

STARKŮV JEV V MIKROVLNNÉ SPEKTROSKOPII

J. Koubek¹, L. Nová Stráteská^{1,a}, P. Kania^{1,b}, L. Kolesníková¹ a Š. Urban^{1,2}

¹ Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha,
Technická 5, 166 28 Praha 6

² Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

^a Katedra fyzikálnej chémie liečiv, Farmaceutická fakulta, Univerzita Komenského,
Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovensko

^b I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zùlpicher Str. 77, D-50937 Köln, Německo
Číselný suprasekript označuje pracoviště v období experimentálního a numerického zpracování této studie (léto 2006), abecední suprasekript uvádí současné působiště — došlo-li ke změně.

E-mail: jindrichkoubek@gmail.com

Úvod

Ve spektroskopii se využívají dva prostředky k sejmutí prostorové degenerace energetických hladin - v atomové spektroskopii nalézá uplatnění především Zeemanův jev, v molekulové spektroskopii především jev Starkův^{1,2,3}. Princip obou zmíněných jevů je analogický. Ve spektrech se zcela charakteristicky vzhledem k příslušným kvantovým číslům zobrazují jednotlivé komponenty rozštěpené linie^{4,5}. Měřením frekvencí rozštěpených linií lze následně zjistit velikost dipólového momentu^{6,7}. Znalost dipólového momentu je klíčová pro kvantitativní spektrální analýzu⁸ a uplatňuje se např. v metodách detekce plynů v atmosféře. Právě Starkova spektroskopie patří k nejpřesnějším metodám určení hodnot dipólových momentů pro daný vibrační a rotační stav^{9,10}. Cílem této práce bylo testování modulu pro Starkovu mikrovlnnou spektroskopii na molekule acetonitrilu s výhledem na stanovování dipólových momentů např. atmosférických plynných polutantů.

Jestliže se působí vnějším homogenním elektrickým o intenzitě E ve směru osy Z laboratorního souřadnicového systému, pak moment hybnosti může v prostoru zaujmout $2J+1$ orientací vůči této ose podle kvantového čísla M . Kvantové číslo M nabývá $2J+1$ celočíselných hodnot od $-J$ do J , kde J je kvantové číslo příslušející operátoru kvadrátu celkového momentu hybnosti. Jestliže elektrický dipólový moment μ má složku orientovanou ve směru momentu

hybnosti, tak se původně degenerovaná energetická hladina rozštěpí na $2J+1$ odlišných složek μE . Dochází ke Starkově jevu. V případě, kdy molekula nemá permanentní dipólový moment, ale může nabýt indukovaného dipólového momentu, tak se významně uplatňují až kvadratické členy $(\mu E)^2$. Původní energetická hladina se pak štěpí na $J+1$ hladin.

Starkovy energie jsou zpravidla nízké v porovnání s rotačními energiemi. Teoretický popis Starkova (stejně jako Zeemanova) jevu proto vychází z aplikace poruchové teorie, jejíž závěry co do výběrových pravidel, energetických hladin, frekvenčních posunů a intenzity Starkových komponent následují. U třídy molekul typu symetrického setrvačnicku (acetonitril) dochází ke Starkově jevu prvního řádu pro $K \neq 0$. Odpovídající energie hladin (prvního řádu) nabývají hodnot podle vzorců: $E_{JKM}^{(1)} = -\frac{\mu E K M}{J(J+1)}$ a $E_{000}^{(1)} = 0$. K je kvantové číslo, které nabývá hodnot od $-J$ do J ; jeho absolutní hodnota se označuje jako k . Přítomnost jaderného spinu I vede k jaderné spin-rotační interakci, která dává vznik hyperjemné struktury. Zavádí se proto kvantové číslo F nabývající hodnot od $|J-I|$ do $J+I$.

V následujícím bude probráno působení Starkova jevu v prvním řádu na absorpční přechod typu $J+1 \leftarrow J$ bez významné spin-rotační interakce. Při **paralelní** orientaci elektrického vektoru mikrovlnného záření a Starkova elektrického pole E platí následující výběrová pravidla: $\Delta K = 0$, $\Delta M = 0$. Za těchto podmínek dochází k frekvenčním posunům vůči původní neperturované linii

o frekvenci ν_0 podle vzorce: $\Delta \nu_{(\Delta M=0)} = \left(\frac{\mu E}{h} \right) \frac{2KM}{J(J+1)(J+2)}$. Pro relativní intenzitu složek

pro rovnoběžné uspořádání platí: $I_{M(\Delta M=0)} \approx (J+1)^2 - M^2$. Při **kolmé** orientaci platí následující

vztahy: $\Delta K = 0$, $\Delta M = \pm 1$, $\Delta \nu_{(\Delta M=\pm 1)} = \left(\frac{\mu E}{h} \right) \frac{K(2M \mp J)}{J(J+1)(J+2)}$,

$I_{M(M+1 \leftarrow M)} \approx (J+M+1)(J+M+2)$ a $I_{M(M-1 \leftarrow M)} \approx (J-M)(J-M+1)$.

Ze znalosti frekvenčních posunů komponent rotačních linií a hodnoty intenzity vkládaného elektrického pole lze následně určit hodnotu dipólového momentu: $\mu = f(\Delta \nu_{\Delta M}, E, J, K, M)$.

Míra intenzity absorpce záření (absorbance A) je přímo úměrná kvadrátu tranzitního dipólového momentu:

$A = \frac{2 \ln(10) \pi^2 \mu_{10}^2}{3 \epsilon_0 h c} \nu \cdot g(\nu - \nu_{10})(N_0 - N_1) l$, kde $g(\nu - \nu_{10})$ je profilová funkce, ϵ_0 je

permitivita vakua, N_0 (N_1) je počet molekul v základním (excitovaném) stavu v 1 m^3 a l je optická dráha.

Experimentální část

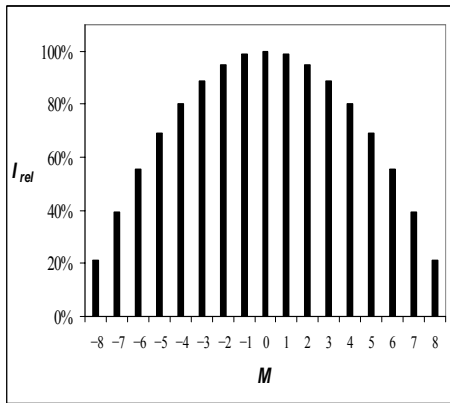
Pro studium působení Starkova jevu na molekuly v plynné fázi byla během léta 2006 sestavena kyveta, která se stala novým modulem pražského mikrovlnného spektrometru s vysokým rozlišením. Zdrojem záření spektrometru je mikrovlnný generátor HP 83650 B (Agilent Technologies), ve kterém se generuje záření polovodičovými Gunnovými diodami. Zdroj poskytuje záření v rozsahu 0,01 – 50 GHz s frekvenčním rozlišením 1 Hz. Přesnost a správnost frekvence generovaného záření odpovídá použitému frekvenčnímu standardu PRS10. Tento rubidiový frekvenční standard je možné stabilizovat dalším fázovým závěsem na externí césiový frekvenční standard (prostřednictvím GPS). Pro měření molekulových spekter v oblasti frekvencí nad 50 GHz je pracovní oblast spektrometru rozšířena prostřednictvím frekvenčních násobičů (doublery, triplery, ...) a speciálních zesilovačů až do oblasti 400 GHz. Záření prošlé kyvetou detegují polovodičové detektory (Schottkyho diody), jejichž signál je veden na fázově citlivý zesilovač 7265 DSP (Perkin Elmer). Dopplerovým jevem limitovaný experiment umožňuje měření s přesností až na 1 kHz.

Součástí Starkova modulu jsou elektrody, kyveta, zdroj napětí, měřící obvod a multimetr. Elektrody z kvalitní nerezové oceli o rozměrech $150 \text{ cm} \times 8 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ jsou vzdáleny na 1 cm pravidelně rozmístěnými křemennými hranoly a umístěny ve skleněné kyvetě (Kavalier) s optickou délkou 150 cm. Stabilizovaný zdroj vysokého napětí (Statron 4209) generuje napětí o velikosti až 3 kV. Elektrické pole mezi elektrodami v evakuované kyvetě (velikost tlaku zkoumaného plynu se pohybuje v μbarech) může dosáhnout intenzity až 3 kV/cm. Odpovídající vstupní napětí je měřeno na předřadník (9:1) napojeným multimetrem (Agilent 34401A).

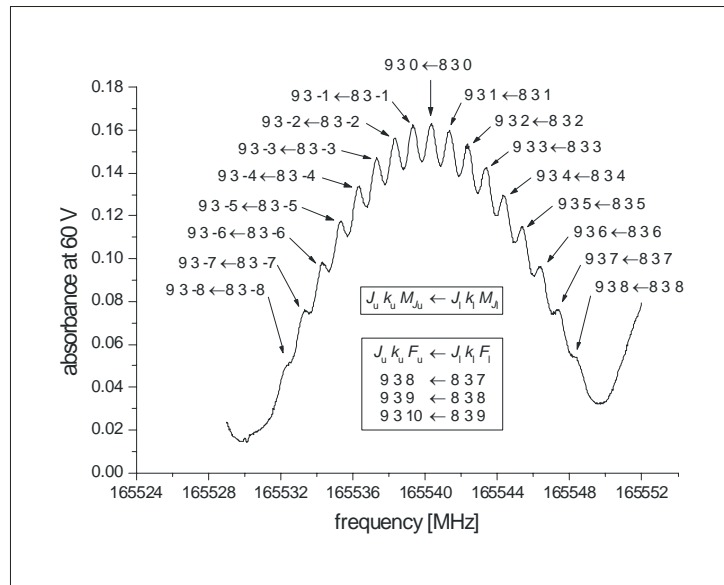
Výsledky a diskuse

Funkčnost prvního Starkova mikrovlnného spektrometru v ČR byla testována na molekule acetonitrilu. Byl sledován přechod $10_3(8\ 9\ 10) \leftarrow 9_3(8\ 9\ 10)$ pro paralelní uspořádání a přechod $10_4(8\ 9\ 10) \leftarrow 9_4(8\ 9\ 10)$ pro kolmé uspořádání. (Absorpční rotační přechod se zapisuje kvantovými čísly: $J_u k_u F_u \leftarrow J_l k_l F_l$, kde subskript u a l označuje horní a dolní hladinu.)

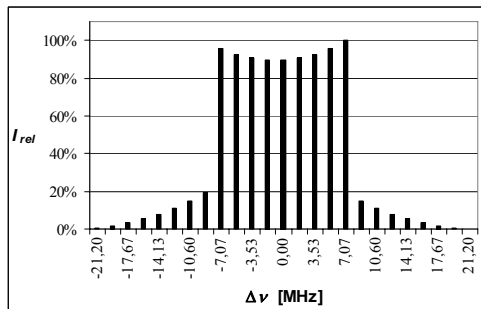
Při paralelním uspořádání byly očekávány specifické posuny od polohy výchozí linie (165540,3 MHz) a relativní distribuce intenzit komponent tak, jak je znázorněno na obr. 1.



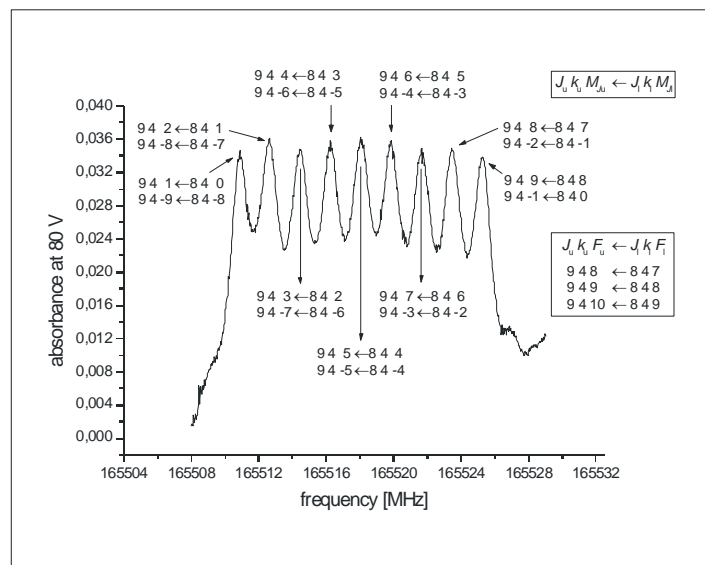
Obr. 1: Vypočtená distribuce intenzit, přechod $J: 9 \leftarrow 8$, $k = 3$, $\Delta M = 0$, $E = 60$ V/cm



Obr. 2: Naměřené spektrum, podélné Starkovy komponenty, přechod $J: 9 \leftarrow 8$, $k = 3$, $\Delta M = 0$, $E = 60$ V/cm



Obr. 3: Vypočtená distribuce intenzit, přechod $J: 9 \leftarrow 8$, $k = 4$, $\Delta M = \pm 1$, $E = 80$ V/cm



Obr. 4: Naměřené spektrum, kolmé Starkovy komponenty, přechod $J: 9 \leftarrow 8$, $k = 4$, $\Delta M = \pm 1$, $E = 80$ V/cm

Při kolmém uspořádání byly očekávány charakteristické posuny od polohy neperturované linie (165518,2 MHz) a relativní distribuce intenzit v poněkud komplikovanější formě. V tomto uspořádání dochází k dělení jak komponent skupiny $\Delta M = -1$, tak komponent skupiny $\Delta M = +1$. Dle výpočtů nedochází k rozštěpení na 34 linií neboť devět komponent z jedné skupiny se posune stejně jako devět složek ze skupiny druhé, a tvoří tak páry. Jedna nepárová komponenta

má navíc přesně nulovou pravděpodobnost přechodu. Proto Starkovský vzor vykazuje 24 linií. Na základě výpočtu relativní intenzity linií vycházející z rovnoměrného příspěvku složek obou skupin bylo očekáváno především zobrazení devíti majoritních ($I_{rel} > 80 \%$) linií (obr. 3).

Sledované Starkovské komponenty odpovídají predikovanému průběhu v paralelním i v kolmém uspořádání, jak ukazují obr. 2 a obr. 4.

Závěr

První český modul pro Starkovu rotační spektroskopii byl v rámci této studie testován na vybraných rotačních přechodech acetonitrilu v základním vibračním stavu. Shoda mezi predikovanými a pozorovanými vlastnostmi systému je příslibem plně kompetitivního uplatnění pražského mikrovlnného spektrometru s vysokým rozlišením pro určování dipólového momentu molekul v daném vibračním a rotačním stavu.

Poděkování

Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou Akademie věd ČR (grant #IET400400410) a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím výzkumného záměru MSM6046137307 a centra základního výzkumu LC06071.

Literatura

1. Stark J.: Annalen der Physik 43, 965 (1914).
2. Lo Surdo A.: Rendiconti R. Accad. Lincei 22, 664 (1913).
3. Gordy W., Smith W. V., Trambarulo R. F.: Microwave spectroscopy. Dover Publications, NY 1966.
4. Townes C. H., Schawlow A. L.: Microwave spectroscopy. Dover Publications, NY 1975.
5. Kroto H. W.: Molecular rotation spectra. Dover Phoenix Editions, NY 2003.
6. Debye P., Manneback C.: Nature 119, 83 (1927).
7. Shulman R. G., Townes C. H.: Phys. Rev. 77, 500 (1950).
8. Bernath P. F.: Spectra of atoms and molecules. Oxford University Press, NY 1995.
9. Carocci S., Di Lieto A., Minguzzi P., Tonelli M.: J. Mol. Spectrosc. 144(2), 429 (1990).
10. Gadhi J., Lahrouni A., Legrand J., Demaison J.: J. Chim. Phys. 92, 1984 (1995).