

Beata Agnieszka Pietrewicz

SPEKTROSKOPIA ROTACYJNA WYBRANYCH
CZĄSTECZEK I KOMPLEKSÓW
MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W
NADDŹWIĘKOWEJ WIĄZCE MOLEKULARNEJ

Rozprawa doktorska
napisana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk
pod kierunkiem doc. dra hab. Zbigniewa Kisiela

Warszawa, maj 2003

*Mojemu mężowi, Jurkowi,
za zrozumienie i miłość*

Dziękuję Zbigniewowi Kisielowi, mojemu promotorowi, za wspaniałą opiekę naukową podczas studiów doktoranckich, a w szczególności za cierpliwość i spokój wykazane w ostatnich miesiącach podczas pisania tej pracy.

Dziękuję również:

Ewie Białkowskiej-Jaworskiej za wszelkie pomocne uwagi dotyczące powstającego tekstu,

Lechowi Pszczółkowskiemu za wykonane pomiary zapewniające ciągłość przeprowadzonych eksperymentów spektroskopowych,

Saszy Desyatnykowi za udział w gromadzeniu danych pomiarowych,

Jerzemu Kosarzewskiemu za rozwiązywanie wszelkich technicznych problemów.

Dziękuję całemu zespołowi Laboratorium Spektroskopii Milimetrowej i Submilimetrowej na czele z zacnym Kierownikiem i wszystkim koleżankom i kolegom za wspólnie przepracowany czas i niezwykłą atmosferę.

Dziękuję Międzynarodowym Studiom Doktoranckim przy Instytucie Fizyki PAN za stypendium doktoranckie oraz Komitetowi Badań Naukowych za finansową pomoc w postaci grantu promotorskiego.

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki pomiarów widm rotacyjnych i ich analizę dla dwóch kompleksów międzycząsteczkowych, $N_2 \cdots HBr$ i $H_2O \cdots HCl$, oraz wyniki pomiarów elektrycznego momentu dipolowego dla sześciu pochodnych cząsteczki *tert*-butylu, $(CH_3)_3CX$, i czterech halogenopochodnych adamantanu, $1-XC_{10}H_{15}$. Pomiary przeprowadzono na próbkach w postaci naddźwiękowej wiązki molekularnej przy użyciu wewnętrznego spektrometru mikrofalowego wykorzystującego transformację Fouriera (FTMW). Elektryczny moment dipolowy wyznaczono za pomocą nowo skonstruowanego układu elektrod do pomiaru efektu Starka.

Dla dimeru van der Waalsa pomiędzy cząsteczkami N_2 i HBr zmierzono po raz pierwszy widma rotacyjne dwóch odmian izotopowych zawierających $^{14}N_2$, tj. $^{14}N_2 \cdots H^{79}Br$ i $^{14}N_2 \cdots H^{81}Br$. W zakresie częstotliwości 2 – 8 GHz zaobserwowano trzy najniższe przejścia rotacyjne o bogatej strukturze nadsztywnej wynikającej z oddziaływania pomiędzy trzema nierównoważnymi jądrami o niezerowym elektrycznym momencie kwadrupolowym. Stałe spektroskopowe oraz otrzymane z analizy modelem dwuatomowym parametry molekularne porównano z wynikami obliczeń *ab initio*, jak również z wynikami literaturowymi dla innych odmian izotopowych kompleksu $N_2 \cdots HBr$ oraz dimerów zawierających cząsteczkę N_2 . Wyznaczono także stałą sprzężenia kwadrupolowego jądra azotu w swobodnej molekułe N_2 , $\chi(N) = -5,3(1)$ MHz.

Dla kompleksu $H_2O \cdots HCl$ z wiązaniem wodorowym zmierzono widma rotacyjne 14 odmian izotopowych, co pozwoliło na przeprowadzenie wnikliwej analizy właściwości tego dimeru. W wyniku tej analizy stwierdzono, że rozpatrywany układ międzycząsteczkowy w podstawowym stanie oscylacyjnym wykazuje geometrię piramidalną o kącie wychylenia pozapłaszczyznowego cząsteczki wody $\phi_0 = 34,7(4)^\circ$ i odległości między ciężkimi atomami $r_0(O \cdots Cl) = 3,2273(3)$ Å. Obliczenia na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ doprowadziły do wyznaczenia krzywej potencjału o podwójnym minimum, opisującej oddziaływania międzycząsteczkowe w badanym dimerze. Eksperymentalna wartość kąta ϕ_0 jest zgodna z wynikiem otrzymanym z obliczeń *ab initio*, $\phi = 35,2^\circ$. Na podstawie pomiarów efektu Starka wyznaczono elektryczny moment dipolowy układu, $\mu = 3,437(4)$ D, oraz określono jego przyrost na skutek kompleksacji, $\Delta\mu = 0,81$ D. Otrzymane wyniki zostały porównane z analogicznymi dla kompleksu $H_2O \cdots HF$.

Z przeprowadzonych pomiarów efektu Starka wyznaczono elektryczny moment dipolowy dla czterech halogenopochodnych *tert*-butylu: fluorku, chlorku, bromku i jodku, oraz cyjanku i izocyjanku *tert*-butylu. Otrzymane wartości wynoszą odpowiednio dla $(CH_3)_3CF$, $(CH_3)_3CCl$, $(CH_3)_3CBr$ i $(CH_3)_3CI$: 1,9562(15), 2,1817(16), 2,2574(17) i 2,2122(17) D, oraz dla $(CH_3)_3CCN$ i $(CH_3)_3CNC$: 4,0129(30) i 4,0640(31) D. Wartości eksperymentalne porównano z wynikami obliczeń *ab initio* na poziomie MP2/6-311G** oraz z analogicznymi wynikami dla pochodnych metylowych.

Lista publikacji

Publikacje w czasopismach

1. Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, "The observation and characterization by rotational spectroscopy of the weakly bound trimer Ar_2HBr ", *J. Chem. Phys.* **117**, 8248-8255 (2002).
2. Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, "Rotational spectrum of the most abundant isotopomers of the van der Waals dimer $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ ", *Acta Phys. Pol. A* **101**, 231-242 (2002).
3. Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, O. Desyatnyk, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, "The gas-phase electric dipole moments of the symmetric top tertiary butyl molecules ${}^t\text{BuX}$, $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$, and NC ", *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 113-120 (2001).
4. Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, "The experimental electric dipole moments of the Ar_nHX van der Waals clusters", *Chem. Phys. Lett.* **333**, 381-386 (2001).
5. Z. Kisiel, J. Kosarzewski, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, "Electric dipole moments of the cyclic trimers $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$ and $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HBr}$ from Stark effects in their rotational spectra", *Chem. Phys. Lett.* **325**, 523-530 (2000).
6. Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, P. W. Fowler, A. C. Legon, E. Steiner, "Rotational spectra of the less common isotopomers, electric dipole moment and the double minimum inversion potential of $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ ", *J. Phys. Chem. A* **104**, 6970-6978 (2000).

Doniesienia konferencyjne

1. B. A. Pietrewicz, Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, O. Desyatnyk "Detailed characterization of the weakly bound dimer $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HBr}$ ", w "Book of Abstracts of the 17th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy" (O. Bludský, P. Pracna, V. Špirko, Š. Urban, Z. Zelingler, red.), Poster Session H34, str. 170, ICT Press, Prague, 2002, ISBN 80-7080-490-4.

2. Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, "The observation and properties of the weakly bound trimer Ar_2HBr ", *w* "Book of Abstracts of the 17th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy" (O. Bludský, P. Pracna, V. Špirko, Š. Urban, Z. Zelinger, red.), Poster Session H33, str. 169, ICT Press, Prague, 2002, ISBN 80-7080-490-4.
3. Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, "Rotational spectra and electric dipole moments of adamantyl halides", *w* "The Seventeenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Programme and Abstracts" (W. L. Meerts, red.), Poster Session B20, str. 66, Katholieke Universiteit Nijmegen, Nijmegen, 2001, ISBN 90-37305881.
4. Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, "Assignment and analysis of complex rotational spectra", NATO Advanced Research Workshop on Spectroscopy from Space, Poster Session, Bratysława, 2000.
5. Z. Kisiel, J. Kosarzewski, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, "Improved electric dipole moment measurements with a cavity FTMW spectrometer: dipole moments of $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$, $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl})\cdots\text{Ar}$ and $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$ ", *w* "Book of Abstracts of the 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy" (O. Bludský, P. Pracna, V. Špirko, Š. Urban, red.), Poster Session H47, str. 173, ICT Press, Prague, 2000, ISBN 80-7080-389-4.
6. Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, I. Wańkiewicz, J. Sadlej, "Rotational spectrum, geometry and electric dipole moment of the cyclic intermolecular trimer $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HBr}$ ", *w* "Book of Abstracts of the 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy" (O. Bludský, P. Pracna, V. Špirko, and Š. Urban, red.), Poster Session H42, str. 168, ICT Press, Prague, 2000, ISBN 80-7080-389-4.

Spis treści

Streszczenie	i
Lista publikacji	iii
1 Wstęp	1
1.1 Spektroskopia rotacyjna	2
1.2 Kompleksy międzycząsteczkowe	4
1.3 Cel i zakres badań	5
2 Podstawy teoretyczne	7
2.1 Hamiltonian rotacyjny \mathcal{H}_R	8
2.1.1 Układy współrzędnych	8
2.1.2 Klasyfikacja rotorów	10
2.1.3 Operatory i elementy macierzowe	12
2.1.4 Rotor liniowy	13
2.1.5 Rotor symetryczny wydłużony	15
2.1.6 Rotor asymetryczny	16
2.2 Hamiltonian kwadrupolowy \mathcal{H}_Q	19
2.2.1 Bąk symetryczny z jednym jądrem kwadrupolowym	21
2.2.2 Bąk asymetryczny z jednym jądrem kwadrupolowym	21
2.2.3 Bąk liniowy z trzema jądrami kwadrupolowymi	23
2.3 Hamiltonian sprzężenia spin–spin \mathcal{H}_{SS}	23
2.4 Hamiltonian sprzężenia spin–rotacja \mathcal{H}_{SR}	25
2.5 Hamiltonian rozszczepienia Starka \mathcal{H}_E	26
2.6 Obliczenia <i>ab initio</i>	28
3 Metody pomiarowe	30
3.1 Spektrometr FTMW	30
3.1.1 Wiązka molekularna	32
3.1.2 Fourierowski eksperyment mikrofalowy	34
3.2 Pomiar efektu Starka	36
3.3 Programy komputerowe	43
3.3.1 Programy pomiarowe	43
3.3.2 Programy do analizy danych	44

4	$N_2 \cdots HBr$	46
4.1	Eksperyment	47
4.2	Wyniki	48
4.3	Wnioski	53
4.3.1	Własności $N_2 \cdots HBr$	53
4.3.2	Stała χ_{aa} dla izolowanej cząsteczki N_2	58
5	$H_2O \cdots HCl$	60
5.1	Warunki eksperymentalne	62
5.2	Widmo rotacyjne i wstępna analiza	63
5.3	Potencjał o podwójnym minimum	71
5.4	Struktura piramidalna kompleksu	74
5.5	Elektryczny moment dipolowy	78
5.6	Podsumowanie	82
6	Wyznaczanie momentu dipolowego	83
6.1	Pochodne <i>tert</i> -butylu	83
6.1.1	$(CH_3)_3CF$	84
6.1.2	$(CH_3)_3CCl$	87
6.1.3	$(CH_3)_3CBr$	89
6.1.4	$(CH_3)_3CI$	89
6.1.5	$(CH_3)_3CC \equiv N$	90
6.1.6	$(CH_3)_3CNC$	90
6.1.7	Wnioski	92
6.2	Halogenopochodne adamantanu	95
7	Podsumowanie	98
	Bibliografia	102
A	Tabele zmierzonych częstotliwości	112
	Spis tabel	122
	Spis rysunków	125

Rozdział 1

Wstęp

Spektroskopia molekularna jest dziedziną nauki zajmującą się badaniem oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią na poziomie cząsteczkowym. W wyniku kwantyzacji stanów energetycznych molekuly absorbują lub emitują promieniowanie o ściśle określonych częstotliwościach. Pomiar promieniowania pochłoniętego lub wyemitowanego przez układ pozwala określić wiele jego właściwości molekularnych, jak np. wielkość badanego układu, geometrię, wewnętrzną dynamikę czy specyficzne własności elektryczne (elektryczny moment dipolowy, gradient pola elektrycznego).

Klasyfikacji spektroskopii molekularnej można dokonać na podstawie rodzaju poziomów energetycznych (elektronowych, oscylacyjnych, rotacyjnych) biorących udział w obserwowanym procesie absorpcji lub emisji promieniowania. Stosując takie kryterium wyróżnia się spektroskopię elektronową, oscylacyjną i rotacyjną. Widma elektronowe, charakteryzujące się częstotliwościami przejść w zakresie widzialnym i ultrafiolecie, są wynikiem zmiany konfiguracji elektronowej na skutek absorpcji lub emisji promieniowania. Widma oscylacyjne, obserwowane w zakresie podczerwieni, są konsekwencją zmian wzajemnych położenia atomów lub cząsteczek. Zmiany te są uwarunkowane drganiami wiązań lub kątów pomiędzy wiązaniami w pojedynczych molekułach lub układach wielocząsteczkowych. Widma rotacyjne, o częstotliwościach przejść z zakresu od radiowego do dalekiej podczerwieni, wynikają ze zmian w energii ruchu obrotowego całego układu. Podział ten jest oczywiście umowny, gdyż w rzeczywistości można obserwować widma nie tylko jednego rodzaju. Typowym przykładem są przejścia oscylacyjno-rotacyjne, pozwalające na obserwację zjawisk związanych zarówno z ruchem obrotowym cząsteczki jak i jej wewnętrznymi drganiami, czy też przejścia wibronowe, obserwowane pomiędzy stanami układu opisanymi różnymi liczbami kwantowymi elektronowymi, oscylacyjnymi i rotacyjnymi.

Odrębnym i niezmiernie istotnym zagadnieniem jest rozwój technik eksperymentalnych wykorzystywanych w spektroskopii molekularnej. Dzięki udoskonaleniu metod pomiarowych wzrasta rozdzielczość stosowanych spektrometrów i dokładność otrzymywanych wyników. Rozwijane są także nowe metody generowania próbek: badane substancje formowane są w różnego rodzaju wiązki

molekularne, stosuje się ablację laserową czy wyładowania elektryczne powodujące powstawanie wielu nowych, często nietrwałych układów cząsteczkowych. Umożliwia to wyznaczanie właściwości molekularnych badanych układów, dotąd niedostępnych z powodu trudności w ich otrzymaniu czy też związanych z niską rozdzielczością rejestrowanych widm.

Istnieje wiele monografii omawiających mniej lub bardziej szczegółowo wybrane działy spektroskopii molekularnej [1]–[6]. W niniejszej pracy wykorzystano spektroskopię rotacyjną, której omówienie można znaleźć w specjalistycznych monografiach [7]–[13]. Największe znaczenie ma obszerna publikacja Gordy’ego i Cooka [7], zawierająca najbardziej aktualny przegląd teorii i metod stosowanych w spektroskopii rotacyjnej. Szereg starszych opracowań [8]–[13] zawiera również cenny przegląd rozwoju zastosowań i konstrukcji aparatury pomiarowej.

1.1 Spektroskopia rotacyjna

Promieniowanie elektromagnetyczne wykorzystywane w spektroskopii rotacyjnej obejmuje zakres od fal radiowych do dalekiej podczerwieni. Otrzymane widmo — w zależności od stosowanej metody pomiarowej — może zawierać przejścia rotacyjne w podstawowym lub wzbudzonych stanach oscylacyjnych, a czasami także przejścia oscylacyjno–rotacyjne. W temperaturze pokojowej maksymalną intensywność widm obserwuje się w zakresie fal milimetrowych. Współcześnie najbardziej skuteczną metodą obserwacji przejść rotacyjnych w tych warunkach jest zastosowanie szerokopasmowych spektrometrów milimetrowych (ang. *broadband millimetre wave spectrometer*, MMW). Źródłem promieniowania w tych spektrometrach są lampy z falą wsteczną (ang. *backward wave oscillator*, BWO), zaś próbką są najczęściej pary badanej substancji o ciśnieniu 10 – 30 mTorr [14].

Rozwój odpowiednich technik eksperymentalnych, w których badana próbka przemieszcza się w postaci wiązki molekularnej przez obszar pola promieniowania mikrofalowego, pozwolił na obserwację widm rotacyjnych i oscylacyjno–rotacyjnych o wysokiej rozdzielczości. Wysoki stopień schłodzenia próbki (do ok. 1 K) powoduje, iż w tych warunkach największą intensywność widma rotacyjnego otrzymuje się w zakresie fal centymetrowych. Jedną z pierwszych stosowanych technik tego rodzaju była metoda elektrycznego rezonansu w wiązce molekularnej (ang. *molecular beam electric resonance*, MBER), pozwalająca na rejestrację widm w zakresie radiowym i mikrofalowym [15]. Inną metodą, zastosowaną w niniejszej pracy, jest fourierowska spektroskopia mikrofalowa (ang. *Fourier-transform microwave spectroscopy*, FTMW), w której mierzona próbka w postaci wiązki molekularnej przechodzi przez rezonator mikrofalowy Fabry’ego–Pérot’a. Szybki rozwój tej metody, zapoczątkowany pracami Flygare’a i współpracowników na początku lat 80-tych [16]–[18], zaowocował uzyskaniem widm rotacyjnych wielu układów cząsteczkowych. Analiza takich widm rotacyjnych, w których częstotliwości przejść mierzone są w warunkach

subdopplerowskich z dokładnością 1 – 2 kHz, doprowadziła do uzyskania nieosiągalnych dotąd doświadczalnie własności molekularnych badanych układów. Szczególnie cennym zastosowaniem metod wykorzystujących próbkę w postaci wiązki molekularnej są badania nad tworzeniem kompleksów międzycząsteczkowych. Dzięki wychłodzeniu próbki na skutek ekspansji w postaci naddźwiękowej wiązki stały się możliwe uzyskanie i obserwacja spektroskopowa nawet bardzo słabo związanych układów tego rodzaju.

W zakresie fal milimetrowych ograniczenia aparaturowe nie pozwalają na stosowanie metody wiązki molekularnej z detekcją fourierowską. Z powodzeniem stosuje się w tym przypadku metodę swobodnej wiązki modulowanej starkowsko (ang. *free-jet, Stark-modulation technique*), opracowaną przez Browna [19], a rozwiniętą m.in. przez Favero i Caminati'ego [20]. Inną metodą jest spektroskopia optothermalnego rezonansu elektrycznego (ang. *electric-resonance optothermal spectroscopy, EROS*), początkowo stosowana wyłącznie do obserwacji widm o wysokiej rozdzielczości w zakresie podczerwieni [21]. Fraser i in. przetestowali jej wykorzystanie w badaniach kompleksów międzycząsteczkowych do obserwacji widm rotacyjnych powstających w wysokich częstotliwościach [22].

Komplementarne do pomiarów rotacyjnych są pomiary widm oscylacyjno-rotacyjnych, przeprowadzane także w naddźwiękowej wiązce molekularnej. Ich przegląd można znaleźć np. w pracy [23].

Na podstawie wyznaczonych z analizy widm rotacyjnych stałych spektroskopowych można określić szereg podstawowych właściwości molekularnych. Stałe rotacyjne służą do określenia symetrii i geometrii badanego układu, co w przypadku kompleksów dostarcza istotnych informacji o naturze oddziaływań międzymolekularnych. Ze stałych odkształcenia siłą odśrodkową wnioskuje się o wewnątrz- i międzycząsteczkowym polu siłowym. Dodatkowo informacje o dynamice międzycząsteczkowej w kompleksach uzyskuje się z analizy stałych sprzężenia kwadrupolowego oraz stałych sprzężenia typu spin-spin i spin-rotacja. Dzięki wzrostowi dokładności pomiarowej można na przykład wyznaczyć pozadiagonalne elementy tensora rozszczepienia kwadrupolowego χ w układach zaliczanych do bąków asymetrycznych. W konsekwencji stały się dostępne szczegóły dotyczące orientacji przestrzennej wiązania skierowanego do atomu z niezerowym elektrycznym momentem kwadrupolowym. Na podstawie stałych rozszczepienia kwadrupolowego można też wnioskować o rozkładzie gęstości elektronowej wokół tego wiązania. Możliwe do wykonania są także pomiary efektu Starka, które prowadzą do wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego swobodnych cząsteczek lub kompleksów. Odpowiednia analiza wyników pozwala oszacować zmiany w elektrycznym momencie dipolowym pojawiające się na skutek kompleksacji molekuł, a będące wynikiem ich wzajemnego oddziaływania.

Wyniki eksperymentalne wyznaczone z tak dużą dokładnością stanowią również doskonały punkt odniesienia dla pręźnie rozwijających się metod obliczeniowych *ab initio*.

1.2 Kompleksy międzycząsteczkowe

Wykorzystanie w spektroskopii rotacyjnej metod pomiarowych, w których próbka występuje w postaci wiązki molekularnej, umożliwiło rozwój badań nad kompleksami międzymolekularnymi. Poznanie własności oddziaływania międzycząsteczkowego jest istotne na przykład dla wyjaśnienia struktury i funkcjonowania biologicznych makromolekuł [24]. Powstawanie małych, kilkucząsteczkowych klastrów w fazie gazowej jest punktem wyjścia do tworzenia się większych układów, stanowiących wstępny etap w procesie kondensacji gazów. Określenie właściwości kompleksów międzycząsteczkowych może być pomocne w wyjaśnieniu zjawisk rządzących zachowaniem się molekuł w układach gazowych (efekty poszerzeniowe) lub w fazie ciekłej.

Analiza wkładu poszczególnych członów energetycznych do całkowitej energii oddziaływania międzycząsteczkowego pozwala na klasyfikację kompleksów. W tym przypadku na energię oddziaływania międzymolekularnego składają się przede wszystkim dalekozasięgowe człony przyciągające: elektrostatyczny, indukowany i dyspersyjny, równoważone przez silnie odpychający człon wymiany [25].

Energia elektrostatyczna jest wynikiem oddziaływania pomiędzy stałymi ładunkami, jakie posiadają tworzące kompleks cząsteczki. Jest ona zależna jedynie od rozkładu ładunku elektrycznego w swobodnej cząsteczce. Odpowiednie rozwinięcie multipolowe opisuje kolejne wkłady do energii elektrostatycznej związane z oddziaływaniem ładunek–ładunek, ładunek–dipol, dipol–dipol, itd. Dla układów elektrycznie obojętnych w fazie gazowej dominują oddziaływania pomiędzy dipolami oraz kwadrupolami, zależne od $R^{-3} - R^{-5}$, gdzie R jest odległością międzyjądrową dla atomów lub odległością między środkami mas cząsteczek rozważanych w przybliżeniu dwuatomowym. Wkład elektrostatyczny do całkowitej energii oddziaływania może być przyciągający (–) albo odpychający (+), w minimum potencjału oddziaływania jest on ujemny. Jeśli energia elektrostatyczna w dwucząsteczkowym układzie zawierającym molekułę typu X–H stanowi największy składnik w całkowitej energii oddziaływania międzycząsteczkowego oraz atom wodoru jest ustawiony pomiędzy dwoma cząsteczkami, to taki kompleks określa się jako dimer z wiązaniem wodorowym.

Człon indukowany w całkowitej energii wiązania jest wynikiem oddziaływania indukowanego momentu elektrycznego każdej z molekuł z całkowitym polem elektrycznym wynikającym z rozkładu ładunków pozostałych cząsteczek. Oddziaływanie indukowane zależy od polaryzowalności molekuły i natężenia pola elektrycznego wytworzonego przez sąsiednie cząsteczki. W wyniku tego oddziaływania na każdej z cząsteczek pojawiają się indukowane dipole elektryczne. W pierwszym przybliżeniu energia indukowana zależy od R^{-4} . Ponieważ energia ta jest wynikiem naturalnego zniekształcenia rozkładu ładunku w swobodnej cząsteczce w odpowiedzi na pole elektryczne wytworzone przez otoczenie, w podstawowym stanie elektronowym układu stanowi ona zawsze człon ujemny.

Energia dyspersyjna jest konsekwencją kwantowomechanicznej natury elek-

tronów i opisuje korelacje fluktuacji położeń elektronów należących do cząstek tworzących kompleks. Gdyby elektron traktować jako klasyczną cząstkę o znanym położeniu, to do jego opisu energetycznego byłaby stosowana tylko energia elektrostatyczna. W związku z kwantową naturą elektronów w całkowitej energii oddziaływania układu pojawia się człon dyspersyjny. W pierwszym przybliżeniu jest on proporcjonalny do R^{-6} i przyciągający (-). Dominacja tego członu klasyfikuje dany układ do grupy kompleksów van der Waalsa.

Wiązanie wodorowe, czyli oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru związanym z elektrodjemnym atomem X a elektrodjemnym atomem R lub grupą atomów, schematycznie oznaczane $X-H \cdots R$, od dawna jest przedmiotem zainteresowań fizyków, chemików i biologów ze względu na swoje unikalne właściwości [16]–[18], [23]–[27]. Energie typowych wiązań wodorowych wynoszą ok. 10 – 50 kJ/mol. Dzięki temu wiązanie wodorowe jest tworem pośrednim pomiędzy klasycznym wiązaniem chemicznym o energii dysocjacji około kilkuset kJ/mol, a słabszym od niego wiązaniem van der Waalsa (1 – 10 kJ/mol). Szczególnym przypadkiem kompleksów z wiązaniem wodorowym są klasterzy złożone z cząsteczek wody, gdyż woda stanowi podstawowe środowisko wszelkich procesów biochemicznych zachodzących w żywych organizmach. Małe, kilkucząsteczkowe układy zawierające wiązanie wodorowe stanowią ważną grupę badaną metodami *ab initio* m.in. pod kątem problemu przeniesienia ładunku i dysocjacji jonowej [28, 29]. Spektroskopia rotacyjna, charakteryzująca się bardzo wysoką zdolnością rozdzielczą, daje możliwość konfrontacji wyników teoretycznych z doświadczalnymi.

Układy van der Waalsa stanowią drugą grupę intensywnie badanych kompleksów międzycząsteczkowych [16]–[18], [23, 30, 31]. Znacznie słabsze od wiązania wodorowego oddziaływanie van der Waalsa jest odpowiedzialne za kondensację gazów do fazy ciekłej. Bardziej wnikliwe badania klasterów van der Waalsa stały się możliwe dopiero w warunkach ekspansji próbki w postaci nadźwiękowej wiązki molekularnej. Pomiar widm rotacyjnych tego typu układów pozwalają na określenie siły wiązania pomiędzy cząsteczkami tworzącymi badany układ oraz na analizę bogatej dynamiki międzymolekularnej.

1.3 Cel i zakres badań

Podstawowym celem niniejszej pracy jest zbadanie nowych kompleksów międzycząsteczkowych metodą spektroskopii rotacyjnej i wyznaczenie ich fundamentalnych własności molekularnych. Synteza wyników otrzymanych z tego rodzaju badań pozwala na poznanie reguł rządzących tworzeniem kompleksów międzymolekularnych i określenie ich właściwości fizykochemicznych. Prace te są częścią szerokiego nurtu badań nad układami międzycząsteczkowymi i dostarczają m.in. punktu odniesienia dla obliczeń *ab initio*.

W pierwszej kolejności w rozdziale 2 zostały przedstawione teoretyczne podstawy omawianych zagadnień. Opisano w skrótowy sposób stosowane w analizie metody mechaniki kwantowej z uwzględnieniem tylko tych elementów,

które są istotne w pojawiających się dalej zagadnieniach pomiarowych. Najważniejszą część tego rozdziału stanowi opis członów hamiltonianu stosowanego do modelowania badanych układów. Uzupełnieniem i ważną metodą oceny wyników ekperymentalnych są obliczenia *ab initio*, którym został poświęcony podrozdział 2.6.

W rozdziale 3 opisano aparaturę pomiarową oraz zastosowane w pracy metody eksperymentalne. Jednocześnie rozdział ten zawiera przegląd programów komputerowych stanowiących obecnie nieodłączną część prowadzonych doświadczeń oraz analizy uzyskanych wyników.

W następnych trzech rozdziałach omówiono zbadane kompleksy i cząsteczki. Rozdział 4 zawiera informacje na temat pomiarów i analizy wyników dla kompleksu van der Waalsa $N_2 \cdots HBr$. Dimer $H_2O \cdots HCl$, połączony wiązaniem wodorowym, został opisany w rozdziale 5. Pomiary efektu Starka, prowadzące do wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego, dla pochodnych cząsteczek *tert*-butylu i adamantanu zaprezentowano w rozdziale 6.

Podsumowanie (rozdział 7) obejmuje najważniejsze wnioski otrzymane w wyniku przeprowadzonych badań. Rozdział ten zawiera także informacje na temat badań przeprowadzonych przez autorkę, a nieujętych w niniejszej pracy. Wskazuje również możliwości dalszego rozwoju prac w tej dziedzinie.

Uzupełnieniem prezentowanych wyników są bibliografia oraz dodatek A. W bibliografii zawarto najważniejsze pozycje literaturowe w kolejności cytowania ich w tekście. Dodatek A zawiera zestawienie częstotliwości przejść rotacyjnych oraz składowych starkowskich zmierzonych dla omawianych kompleksów międzycząsteczkowych.

Rozdział 2

Podstawy teoretyczne

Badania w dziedzinie spektroskopii rotacyjnej są nierozłącznie związane z wykorzystaniem rozbudowanego aparatu teoretycznego w celu dopasowania i interpretacji otrzymanych wyników doświadczalnych.

Wyczerpujący opis zagadnień teoretycznych można znaleźć w bogatej literaturze przedmiotu. Współczesne metody stosowane w dziedzinie spektroskopii rotacyjnej opisane są w obszernej monografii autorstwa Gordy'ego i Cooka [7]. Starsze opracowania [8]–[13] zawierają cenne informacje o wcześniejszych etapach rozwoju metod i aparatury. Uzupełnieniem monografii są źródłowe artykuły w czasopismach naukowych przedstawiające obecne osiągnięcia zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne. Na uwagę zasługują również internetowe źródła informacji związane z grupami badawczymi zajmującymi się tą dziedziną nauki [32].

Nie jest celem tego rozdziału prezentacja szczegółowego opisu teoretycznego szeroko pojętej spektroskopii rotacyjnej. Przedstawione w nim zagadnienia ograniczono do najbardziej istotnych ze względu na ich wykorzystanie w przeprowadzonej pracy doświadczalnej. W podrozdziale 2.1 znajdują się podstawowe informacje dotyczące stosowanych w spektroskopii rotacyjnej klasycznych metod opisu obracającej się cząsteczki, przejścia do kwantowego traktowania takiego układu i omówienie hamiltonianu rotacyjnego dla wybranych typów rotorów.¹ Kolejne podrozdziały (2.2–2.5) poświęcone są innym członom hamiltonianu opisującego układ rotującej cząsteczki, którego ogólną postać można przedstawić jako:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{SR} + \mathcal{H}_E. \quad (2.1)$$

Poszczególne składniki w równaniu (2.1) oznaczają odpowiednio:

\mathcal{H}_R — hamiltonian rotacyjny;

\mathcal{H}_Q — hamiltonian rozszczepienia kwadrupolowego;

¹Konsekwentnie w całej pracy używane jest określenie ‘rotor’, zamiennie z ‘bąk’, dla oznaczenia obracającego się układu molekularnego, wg nazewnictwa stosowanego w polskojęzycznej monografii [2].

\mathcal{H}_{SS} — hamiltonian oddziaływania typu spin–spin;

\mathcal{H}_{SR} — hamiltonian oddziaływania typu spin–rotacja;

\mathcal{H}_E — hamiltonian rozszczepienia zewnętrznym polem elektrycznym (efekt Starka).

Ostatni podrozdział 2.6 jest poświęcony metodom obliczeń *ab initio* zastosowanym do omawianych w dalszych rozdziałach układów cząsteczkowych.

2.1 Hamiltonian rotacyjny \mathcal{H}_R

Punktem wyjścia do teoretycznego opisu rotacji molekuł są klasyczne pojęcia całkowitego momentu pędu cząsteczki i energii kinetycznej związanej z ruchem obrotowym. Cząsteczka jest traktowana jako sztywny układ o niezmiennych odległościach pomiędzy atomami wchodzącymi w jej skład. Opisu cząsteczki dokonuje się używając przede wszystkim układu współrzędnych kartezjańskich ściśle związanego z cząsteczką (ang. *molecule-fixed*), którego początek jest umieszczony w środku masy rozpatrywanej molekuly. Analogiczny opis jest stosowany również, gdy rozpatrywany układ składa się z więcej niż jednej cząsteczki, traktowanych całościowo jako jeden sztywny rotor.

2.1.1 Układy współrzędnych

Układ współrzędnych środka masy cząsteczki, oznaczany małymi literami x, y, z , jest dowolnie wybranym prostokątnym układem współrzędnych o początku w środku masy cząsteczki. Oś z wybierana jest najczęściej w taki sposób, aby jej kierunek pokrywał się z osią symetrii o największej krotności, jeśli cząsteczka taką posiada. Całkowita energia kinetyczna molekuly może być zapisana jako suma dwóch niezależnych składników: energii kinetycznej ruchu postępowego (translacji) środka masy oraz energii kinetycznej ruchu obrotowego (rotacji) wokół środka masy.

Energia kinetyczna rotacji cząsteczki z prędkością kątową ω jest opisana równaniem

$$\begin{aligned} E_R &= \frac{1}{2} \omega \cdot \mathbf{I} \cdot \omega \\ &= \frac{1}{2} (I_{xx} \omega_x^2 + I_{yy} \omega_y^2 + I_{zz} \omega_z^2 + 2I_{xy} \omega_x \omega_y + 2I_{xz} \omega_x \omega_z + 2I_{yz} \omega_y \omega_z), \end{aligned} \quad (2.2)$$

w którym \mathbf{I} oznacza tensor momentu bezwładności cząsteczki względem osi

układu x, y, z . Składowe tensora bezwładności mają postać:

$$\begin{aligned}
 I_{xx} &= \sum_n m_n (y_n^2 + z_n^2), \\
 I_{yy} &= \sum_n m_n (z_n^2 + x_n^2), \\
 I_{zz} &= \sum_n m_n (x_n^2 + y_n^2), \\
 I_{xy} = I_{yz} &= -\sum_n m_n x_n y_n, \\
 I_{zx} = I_{xz} &= -\sum_n m_n x_n z_n, \\
 I_{yz} = I_{zy} &= -\sum_n m_n y_n z_n,
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

gdzie m_n oznacza masę a x_n, y_n, z_n odpowiednie współrzędne w układzie środka masy dla n -tego atomu cząsteczki, zaś sumowanie przebiega po wszystkich atomach.

Tensor momentu bezwładności cząsteczki można zdiagonalizować. Wówczas jego pozadiagonalne elementy I_{xy}, I_{zx}, I_{yz} znikają, a diagonalne, zwane głównymi momentami bezwładności, oznaczają się jako I_x, I_y, I_z . Energia rotacyjna molekuly (2.2) przy założeniu braku zewnętrznego zaburzenia przyjmuje postać:

$$E_R = \frac{1}{2} \left(\frac{P_x^2}{I_x} + \frac{P_y^2}{I_y} + \frac{P_z^2}{I_z} \right), \tag{2.4}$$

zaś dla kwadratów składowych momentu pędu jest spełniony warunek

$$P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = \text{constant}. \tag{2.5}$$

Układ osi głównych tensora momentu bezwładności jest konsekwencją diagonalizacji tego tensora. Osie tego układu przypisuje się do osi x, y, z tak, aby spełniona była nierówność

$$I_a \leq I_b \leq I_c. \tag{2.6}$$

W zależności od sposobu zamiany oznaczeń x, y, z na a, b, c wyróżnia się sześć reprezentacji rotora, zebranych w tabeli 2.1. Na przykład cząsteczka, której momenty bezwładności w układzie środka masy spełniają zależność $I_z \leq I_x \leq I_y$, opisywana jest reprezentacją I^r , a zamiana na współrzędne osi głównych momentu bezwładności przebiega według schematu $z \leftrightarrow a, x \leftrightarrow b, y \leftrightarrow c$. Wybór odpowiedniej reprezentacji ma istotne znaczenie ze względu na przyspieszenie obliczeń oraz właściwą interpretację fizyczną wartości dopasowanych stałych. Wyboru reprezentacji dokonuje się tak, aby otrzymać macierz hamiltonianu o możliwie największych wartościach na głównej diagonalnej w stosunku do wartości pozadiagonalnych, co pozwala na znaczne skrócenie czasu obliczeń.

Tabela 2.1: Reprezentacje odpowiadające możliwym odwzorowaniom osi x, y, z układu współrzędnych środka masy na osie a, b, c układu współrzędnych osi głównych tensora bezwładności.

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Tabela 2.2: Klasyfikacja cząsteczek w oparciu o wartości momentów bezwładności osi głównych a, b, c .

liniowa (ang. <i>linear</i>)	$0 = I_a < I_b = I_c$
symetryczna wydłużona (ang. <i>prolate symmetric-top</i>)	$I_a < I_b = I_c$
symetryczna spłaszczona (ang. <i>oblate symmetric-top</i>)	$I_a = I_b < I_c$
sferyczna (ang. <i>spherical-top</i>)	$I_a = I_b = I_c = I$
asymetryczna (ang. <i>asymmetric-top</i>)	$I_a \neq I_b \neq I_c$
asymetryczna wydłużona (ang. <i>prolate asymmetric-top</i>)	$I_a \neq I_b \approx I_c$
asymetryczna spłaszczona (ang. <i>oblate asymmetric-top</i>)	$I_a \approx I_b \neq I_c$

Najczęściej wykorzystywane w spektroskopii rotacyjnej reprezentacje to I^r dla rotorów wydłużonych oraz III^l dla rotorów spłaszczonych.

W szczególnym przypadku, jakim jest oddziaływanie rotora z zewnętrznym polem elektrycznym lub magnetycznym, stosowany jest również **zewnętrzny układ współrzędnych** (ang. *space-fixed*). Oznacza się go dużymi literami X, Y, Z , a związany jest ze statycznie traktowanym otoczeniem, w którym znajduje się rozpatrywana cząsteczka.

2.1.2 Klasyfikacja rotorów

W spektroskopii rotacyjnej molekuly klasyfikuje się biorąc pod uwagę elementy symetrii oraz względne wartości głównych momentów bezwładności I_a, I_b, I_c . W tabeli 2.2 zestawione zostały typy rotorów na podstawie wartości głównych momentów bezwładności. Dzięki takiemu podziałowi cząsteczki zgrupowane są od najprostszycych, tj. charakteryzujących się najwyższym stopniem symetrii, do najbardziej skomplikowanych przestrzennie, często nie posiadających żadnych elementów symetrii.

Jeśli dwa z trzech głównych momentów bezwładności mają tę samą wartość, to cząsteczkę zalicza się do grupy bąków symetrycznych spłaszczonych albo wydłużonych, w zależności od względnych wartości głównych momentów bezwładności. Granicznym przypadkiem bąka symetrycznie wydłużonego jest cząsteczka liniowa, czyli taka, której wszystkie atomy położone są wzdłuż jednej osi, oznaczanej jako a .

Tabela 2.3: Współczynniki zamiany najczęściej stosowanych jednostek energii wg stałych uniwersalnych CODATA 98 [33].

	kJ/mol	cm ⁻¹	GHz	au (hartree)
1 kJ/mol=	1	83,5934728(93)	2506,06927(28)	380,879887(42)·10 ⁻⁶
1 cm ⁻¹ =	11,9626565(13)·10 ⁻³	1	29,9792458	4556,33525(50)·10 ⁻⁹
1 GHz=	399,031269(44)·10 ⁻⁶	33,35641·10 ⁻³	1	151,982985(17)·10 ⁻⁹
1 au=	2625,49963(29)	219474,631(24)	6579683,92(73)	1

Szczególnym przypadkiem rotora symetrycznego jest bąk sferyczny, którego wszystkie trzy główne składowe momentu bezwładności są jednakowe. Z punktu widzenia spektroskopii rotacyjnej tego typu molekuly są mało interesujące, gdyż najczęściej posiadają zerowy elektryczny moment dipolowy, co uniemożliwia obserwację widma rotacyjnego.

Gdy wszystkie trzy główne momenty bezwładności różnią się od siebie, cząsteczka jest traktowana jako bąk asymetryczny. Często przypadek ten można przybliżyć bąkiem symetrycznym, jeśli tylko wartości dwóch głównych momentów bezwładności są sobie dostatecznie bliskie. Stopień asymetrii rotora asymetrycznego opisuje parametr asymetrii Ray'a

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}, \quad (2.7)$$

którego wartości zawierają się w przedziale $-1 \leq \kappa \leq +1$, a dwie graniczne wartości $\kappa = -1$ i $\kappa = +1$ odpowiadają przypadkom symetrycznego rotora wydłużonego i spłaszczonego.

A , B , C oznaczają stałe rotacyjne związane z głównymi momentami bezwładności cząsteczki relacją

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \text{ itd.} \quad (2.8)$$

Moment bezwładności w spektroskopii rotacyjnej podaje się w jednostkach $\text{u} \cdot \text{\AA}^2$, przy czym $1 \text{ u} \cdot \text{\AA}^2 = 1,66053873(13) \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$. Jednostką stosowaną dla stałych rotacyjnych jest megaherc (MHz). Korzystając z wartości stałych uniwersalnych CODATA 98 [33] definicję (2.8) można uprościć do postaci:

$$B[\text{MHz}] = \frac{505379,006(56)}{I_b[\text{u} \cdot \text{\AA}^2]}. \quad (2.9)$$

Konsekwentnie w dalszej części pracy, o ile nie jest to zaznaczone, stałe rotacyjne i inne stałe występujące jako parametry hamiltonianu oraz częstotliwości przejść rotacyjnych wyrażone są w megahercach. Podobnie wartości energii rotacyjnych podane są najczęściej w tych jednostkach, tj. w MHz. W tabeli 2.3 zostały zebrane współczynniki zamiany pomiędzy najczęściej wykorzystywanymi jednostkami energii w spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjno-rotacyjnej.

2.1.3 Operatory i elementy macierzowe

Przejdźcie od klasycznego do kwantowego opisu rotacji dokonuje się poprzez zastąpienie klasycznych wielkości fizycznych odpowiadającymi im operatorami kwantowomechanicznymi.

Trzy operatory, tj. operator kwadratu całkowitego momentu pędu cząsteczki \hat{P}^2 , operator składowy momentu pędu wzdłuż wyróżnionej osi układu środka masy cząsteczki \hat{P}_z oraz operator składowy momentu pędu wzdłuż wyróżnionej osi w układzie zewnętrznym \hat{P}_Z , komutują między sobą, czyli posiadają podobny zbiór funkcji własnych, oznaczany liczbami kwantowymi J, K, M . Elementy macierzowe tych operatorów w notacji Diraca mają postać:

$$\langle J, K, M | \hat{P}^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 J(J+1), \quad (2.10)$$

$$\langle J, K, M | \hat{P}_z | J, K, M \rangle = \hbar K, \quad (2.11)$$

$$\langle J, K, M | \hat{P}_Z | J, K, M \rangle = \hbar M. \quad (2.12)$$

Liczby kwantowe J, K, M stanowią podstawę kwantyzacji w spektroskopii rotacyjnej i przyjmują odpowiednio wartości:

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

$$K = -J, -(J-1), -(J-2), \dots, (J-2), (J-1), J,$$

$$M = -J, -(J-1), -(J-2), \dots, (J-2), (J-1), J.$$

Jeśli cząsteczka nie jest poddana działaniu zewnętrznego momentu sił, to energia rotacyjna jest niezależna od liczby kwantowej M . Prowadzi to do $(2J+1)$ -krotnej degeneracji poziomów energetycznych J, K . Właściwość ta jest zgodna z wynikiem klasycznej obserwacji, to jest z niezależnością energii rotacyjnej molekuly od kierunku w przestrzeni wektora momentu pędu w przypadku braku zewnętrznego zaburzenia układu.

Elementy macierzowe kwadratów operatorów $\hat{P}, \hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z$ w bazie funkcji falowych J, K, M zostały zebrane w tabeli 2.4. Wykorzystane są w dalszej części przy opisie wartości własnych hamiltonianu rotacyjnego.

Hamiltonian rotacyjny dla sztywnego rotora w układzie osi głównych momentu bezwładności ma ogólną postać:

$$\mathcal{H}_R = A\hat{P}_a^2 + B\hat{P}_b^2 + C\hat{P}_c^2, \quad (2.13)$$

gdzie stałe rotacyjne A, B, C zdefiniowane są zgodnie z równaniem (2.8), zaś operatory składowe kwadratów momentu pędu są wyrażone bezwymiarowo (tj. przyjmując $\hbar = 1$) i spełniają zależność (patrz równanie (2.5))

$$\hat{P}_a^2 + \hat{P}_b^2 + \hat{P}_c^2 = \hat{P}^2. \quad (2.14)$$

Uwzględnienie symetrii cząsteczki pozwala na takie przekształcenie hamiltonianu (2.13), aby jak najprościej uzyskać niezerowe elementy macierzowe, z których wynikają wartości energii przejść rotacyjnych. W paragrafach 2.1.4–2.1.6 przedstawiony jest krótki opis hamiltonianów rotacyjnych dla trzech rotorów ujętych w tabeli 2.2: liniowego, symetrycznego wydłużonego i asymetrycznego, z uwzględnieniem efektów odkształcenia siłą odśrodkową.

Tabela 2.4: Niezerowe elementy macierzowe kwadratów operatorów momentu pędu w reprezentacji J, K, M .

$\langle J, K, M \hat{P}^2 J, K, M \rangle$	$= \hbar^2 J(J+1)$
$\langle J, K, M \hat{P}_x^2 J, K, M \rangle$	$= \hbar^2/2 [J(J+1) - K^2]$
$\langle J, K, M \hat{P}_x^2 J, K \pm 2, M \rangle$	$= -\hbar^2/4 f_{\pm}(J, K)$
$\langle J, K, M \hat{P}_y^2 J, K, M \rangle$	$= \langle J, K, M \hat{P}_x^2 J, K, M \rangle$
$\langle J, K, M \hat{P}_y^2 J, K \pm 2, M \rangle$	$= -\langle J, K, M \hat{P}_x^2 J, K \pm 2, M \rangle$
$\langle J, K, M \hat{P}_z^2 J, K, M \rangle$	$= \hbar^2 K^2$
$f_{\pm}(J, K)$	$= [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}$ $\times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2}$

2.1.4 Rotor liniowy

Cząsteczkę liniową charakteryzują główne momenty bezwładności spełniające zależność $I_a = 0, I_b = I_c$. Hamiltonian rotacyjny (2.13) można przekształcić dla niezaburzonej cząsteczki liniowej do postaci:

$$\mathcal{H}_R = B\hat{P}^2. \quad (2.15)$$

Korzystając z elementów macierzowych operatora \hat{P}^2 otrzymuje się wyrażenie na energię rotacyjną liniowego bąka symetrycznego, numerowaną liczbą kwantową J

$$E_J = BJ(J+1). \quad (2.16)$$

Absorpcja promieniowania odpowiada przejściu cząsteczki ze stanu opisanego liczbą kwantową J do stanu $J+1$, co zapisuje się w postaci reguły wyboru przejścia elektrycznego dipolowego $J+1 \leftarrow J$, czyli $\Delta J = +1$. Częstotliwość przejścia rotacyjnego wynosi wówczas

$$\nu = 2B(J+1). \quad (2.17)$$

Z równania (2.17) wynika, że widmo liniowej sztywnej cząsteczki składa się z równomiernie rozłożonych linii, odległych kolejno od siebie o $2B$.

Obracająca się cząsteczka nie zachowuje się dokładnie jak sztywny rotor. Pod wpływem sił odśrodkowych zmienia się długość wiązań w cząsteczce. W związku z tym w hamiltonianie (2.13) uwzględnia się dodatkowe człony odpowiedzialne za odkształcenia tego typu. Pierwsza poprawka hamiltonianu zawiera stałe odkształcenia czwartego rzędu, druga poprawka — stałe odkształcenia szóstego rzędu, itd. Rząd stałych odkształcenia odnosi się do największej potęgi, w jakiej występuje operator momentu pędu. W ogólnej postaci hamiltonian uwzględniający zaburzenia siłą odśrodkową zapisywany jest jako:

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_{rigid} + \mathcal{H}_D^{(4)} + \mathcal{H}_D^{(6)} + \dots, \quad (2.18)$$

gdzie \mathcal{H}_{rigid} oznacza hamiltonian rotora sztywnego (2.13), zaś pozostałe składniki są poprawkami kolejnych rzędów ze względu na siłę odśrodkową. Pierwsza poprawka jest zdefiniowana następująco:

$$\mathcal{H}_D^{(4)} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{P}_\alpha \hat{P}_\beta \hat{P}_\gamma \hat{P}_\delta. \quad (2.19)$$

Wskaźniki sumowania $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ przebiegają przez wszystkie oznaczenia osi głównych momentu bezwładności a, b, c , zaś parametry $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ oznaczają stałe odkształcenia siłą odśrodkową. W ogólnym przypadku rotora asymetrycznego, dzięki zastosowaniu odpowiednich własności symetrii, 3^n różnych stałych występujących w poprawce danego rzędu redukuje się do maksymalnie $n + 1$ nowych stałych odkształcenia siłą odśrodkową, będących liniowymi kombinacjami pierwotnych stałych, przy czym n jest najwyższą potęgą operatora momentu pędu. W przypadku poprawki czwartego rzędu 81 parametrów $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ w pierwszej kolejności redukuje się do 24, a następnie do pięciu niezależnych liniowych kombinacji tych parametrów opisywanych odpowiednimi stałymi odkształcenia siłą odśrodkową.

Kolejne poprawki do hamiltonianu definiuje się analogicznie jak poprawkę czwartego rzędu (2.19).

Dla rotora liniowego tylko jedna stała odkształcenia siłą odśrodkową czwartego rzędu oraz jedna analogiczna stała szóstego rzędu są niezerowe. W tym przypadku energia poziomów rotacyjnych z uwzględnieniem zaburzenia do szóstego rzędu włącznie przyjmuje postać:

$$E_J = BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2 + H_J J^3(J+1)^3. \quad (2.20)$$

Parametry D_J i H_J są stałymi odkształcenia siłą odśrodkową (ang. *centrifugal distortion constants*) odpowiednio czwartego i szóstego rzędu wynikającymi z elastyczności wiązań w cząsteczce. Stała D_J opisana jest przez stałe siłowe kwadratowego pola potencjału cząsteczki, natomiast H_J — przez stałe do trzeciego rzędu.

Wartość stałej D_J jest rzędu 10^{-5} lub mniej w stosunku do wartości stałej B i jest zwykle dodatnia. Wynika to z własności prostych potencjałów anharmonicznych i ujemnego znaku przed D_J w równaniu (2.20). Na przykład w dimerze $N_2 \cdots HBr$ $B \approx 1200$ MHz, zaś $D_J \approx 5$ kHz. Eksperymentalnie zauważalny wpływ stałej D_J na położenie poziomu energetycznego ujawnia się dopiero przy dostatecznie dużych wartościach liczby kwantowej J i powoduje zacieśnianie poziomów w porównaniu do rozstawienia poziomów niezaburzonego rotora.

Wpływ stałej H_J ($H_J \ll D_J$) na wartość energii rotacyjnej dla wartości J obserwowanych w eksperymencie w przypadku stabilnych cząsteczek jest znikomy. Wzrasta on w przypadku kompleksów, jednakże stała ta ma najczęściej znaczenie efektywne. Oznacza to w praktyce, że uwzględnienie H_J jako parametru w hamiltonianie może poprawić jakość dopasowania stosowanego modelu do zmierzonych częstotliwości przejść rotacyjnych, ale wartość stałej

wyznaczonej w ten sposób może być niezgodna z wartością wynikającą ze wzoru typu (2.19).

Korzystając z reguły wyboru $J + 1 \leftarrow J$ uzyskuje się z równania (2.20) częstotliwości absorpcyjnych przejść rotacyjnych dla liniowej cząsteczki w postaci:

$$\nu = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 + H_J(J + 1)^3 [(J + 2)^3 - J^3]. \quad (2.21)$$

Teoria dotycząca liniowego rotora została zastosowana do opisu dwucząsteczkowego kompleksu typu van der Waalsa, $N_2 \cdots HBr$ (patrz rozdział 4).

2.1.5 Rotor symetryczny wydłużony

Cząsteczka zaliczona do grupy rotorów symetrycznych charakteryzuje się dwoma jednakowymi głównymi momentami bezwładności. Jeśli zachodzi związek $I_a < I_b = I_c$, to molekula jest zakwalifikowana do grupy rotorów symetrycznych wydłużonych. Wykorzystując zależność (2.14) hamiltonian (2.13) dla niezaburzonego układu przyjmuje postać:

$$\mathcal{H}_r = B\hat{P}^2 + (A - B)\hat{P}_a^2, \quad (2.22)$$

gdzie w przypadku zastosowania reprezentacji I^r operator \hat{P}_a^2 odpowiada operatorowi \hat{P}_z^2 . W przypadku rotora symetrycznego spłaszczonego, dla którego stosuje się reprezentację III^l , współczynnik $(A - B)$ w hamiltonianie (2.22) należy zastąpić współczynnikiem $(C - B)$, a operator \hat{P}_a^2 operatorem \hat{P}_c^2 .

Energię rotacyjną sztywnego bąka symetrycznego wydłużonego w bazie funkcji falowych J, K, M opisuje wyrażenie

$$E_{J,K} = BJ(J + 1) + (A - B)K^2. \quad (2.23)$$

Bazę funkcji falowych oznaczonych liczbami kwantowymi J, K, M określa się jako bazę rotora symetrycznego. Dla każdej wartości liczby kwantowej J wyróżnionych jest $2J + 1$ różnych wartości liczby kwantowej K , ale rozróżnialnych poziomów energetycznych jest tylko $J + 1$, gdyż z równania (2.23) wynika, że $E_{J,K} = E_{J,-K}$.

Przejścia rotacyjne w przypadku rotora symetrycznego podlegają następującym regułom wyboru:

$$\Delta J = +1, \quad \Delta K = 0. \quad (2.24)$$

Zastosowanie równania (2.24) do obliczenia częstotliwości przejść rotacyjnych dla sztywnego rotora symetrycznego prowadzi do równania identycznego z (2.17), opisującego częstotliwości przejść niezaburzonego rotora liniowego. Podobnie jak dla sztywnej liniowej cząsteczki, widmo molekuly symetrycznej wynikające z równań (2.23) i (2.24) składa się z pojedynczych, wzajemnie odległych o $2B$ linii.

Uwzględnienie odkształcenia siłą odśrodkową na poziomie do szóstego rzędu operatora momentu pędu prowadzi do wyrażenia na energię bąka symetrycznego

$$\begin{aligned} E_{J,K} = & BJ(J+1) + (A-B)K^2 \\ & - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \\ & + H_J J^3(J+1)^3 + H_{JK} J^2(J+1)^2 K^2 + H_{KJ} J(J+1)K^4 + H_K K^6. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Stosując reguły wyboru (2.24), tj. $J+1 \leftarrow J$ oraz $K \leftarrow K$, otrzymuje się praktycznie stosowane wyrażenie na częstotliwości przejść rotora symetrycznego

$$\begin{aligned} \nu = & 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \\ & + H_J(J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] + 4H_{JK}(J+1)^3 K^2 + 2H_{KJ}(J+1)K^4. \end{aligned} \quad (2.26)$$

W tym przypadku dla danej wartości J otrzymuje się w widmie rotacyjnym $J+1$ linii rozszczepionych pod wpływem odkształceń siłą odśrodkową. Rozstawienie tych linii jest dużo mniejsze (rzędu MHz) w porównaniu do odległości pomiędzy liniami dla kolejnych wartości liczby J (rzędu GHz) i wzrasta wraz ze zwiększaniem liczb kwantowych J i K .

Przykładem symetrycznych bąków wydłużonych są cząsteczki halogenków *tert*-butylu, cyjanku i izocyjanku *tert*-butylu oraz halogenopochodnych adamantanu omówione w rozdziale 6.

2.1.6 Rotor asymetryczny

Ogólną postać hamiltonianu niezaburzonego bąka asymetrycznego przedstawia równanie (2.13). W bazie funkcji falowych rotora symetrycznego J, K, M elementy macierzowe tego hamiltonianu nie tworzą już macierzy diagonalnej. Stosując reprezentację I^r i korzystając z elementów macierzowych kwadratów operatorów momentu pędu zebranych w tabeli 2.4 otrzymują one postać:

$$E_{J,K} = \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] K^2, \quad (2.27)$$

$$E_{J,K\pm 2} = -\frac{1}{4}(B-C)f_{\pm}(J,K). \quad (2.28)$$

Ogólnie macierz energii ma formę diagonalnie ustawionych podmacierzy odpowiadających kolejnym wartościom J i mających wymiar $2J+1$. Każda z podmacierzy opisana liczbą kwantową J posiada trzy diagonale o elementach typu $E_{K,K-2}$, $E_{K,K}$, $E_{K,K+2}$, których wartości opisane są równaniami (2.27) i (2.28). Obliczenie wartości własnych, czyli energii, sprowadza się w tym przypadku do znalezienia rozwiązań równania wiekowego dla macierzy hamiltonianu. Dla dostatecznie małych wartości J możliwe są rozwiązania analityczne, jednakże współcześnie stosuje się prawie wyłącznie metody numeryczne.

Ponieważ macierz energii nie jest diagonalna dla liczby kwantowej K , więc K nie jest już “dobrą” liczbą kwantową do opisu energii rotora asymetrycznego i zostaje zastąpiona nową liczbą, oznaczaną τ . Baza nieznanymi funkcji falowych rotora asymetrycznego J, τ, M jest kombinacją liniową znanych funkcji falowych bąka symetrycznego J, K, M . Zdiagonalizowanie macierzy energii określonej w bazie J, K, M umożliwia wyznaczenie nieznanymi funkcji J, τ, M oraz znalezienie wartości własnych hamiltonianu, czyli poziomów energetycznych sztywnej cząsteczki asymetrycznej, oznaczanych przez $E_{J\tau}$. Nowa liczba kwantowa τ , podobnie jak K , przyjmuje wartości $-J, -(J-1), \dots, 0, \dots, (J-1)$, J i numeruje poziomy rotacyjne w kolejności wzrastającej energii. Równorzędnym sposobem oznaczania poziomów energetycznych rotora asymetrycznego jest notacja Kinga–Hainera–Crossa, $J_{K_{-1}K_{+1}}$. Liczby K_{-1} i K_{+1} odpowiadają kwantowej liczbie K w przypadkach odpowiednio rotora asymetrycznego zbliżonego do symetrycznego wydłużonego ($\kappa \approx -1$) i spłaszczonego ($\kappa \approx +1$). Pomiedzy liczbami J, K_{-1}, K_{+1} zachodzą zależności: $J = K_{-1} + K_{+1}$ lub $J = K_{-1} + K_{+1} + 1$. Korzystając z tej notacji liczbę kwantową τ definiuje się jako $\tau = K_{-1} - K_{+1}$.

Asymetryczna cząsteczka może posiadać niezerowe elektryczne momenty dipolowe wzdłuż wszystkich trzech osi głównych: μ_a, μ_b, μ_c . W przypadku rotora asymetrycznego wydłużonego najczęściej dominującą składową jest μ_a . Najważniejsze reguły wyboru dla przejść dipolowych typu a w przypadku absorpcji promieniowania są następujące:

$$\Delta J = +1, \quad \Delta K_{-1} = 0, \quad \Delta K_{+1} = +1; \quad (2.29)$$

$$\Delta J = 0, \quad \Delta K_{-1} = 0, \quad \Delta K_{+1} = -1. \quad (2.30)$$

Grupa linii opisanych przejściami (2.29) jest nazwana gałęzią ${}^aR_{0,+1}$, natomiast grupa (2.30) — gałęzią ${}^aQ_{0,-1}$. W ogólnym przypadku rozkład linii w widmie cząsteczki asymetrycznej jest skomplikowany. W sytuacji, gdy $\kappa \approx -1$, można oczekiwać rozkładu porównywalnego z rozstawieniem linii rotora symetrycznego wydłużonego. Odległość $2B$ pomiędzy liniami sąsiednich J zostaje zastąpiona odległością $B + C$, a dla każdego J obserwuje się $2J + 1$ linii wynikających z asymetrii cząsteczki. Grupy linii dla kolejnych wartości liczby J położone są centralnie wokół częstotliwości $(J + 1)(B + C)$.

Złożoność problemu wzrasta, gdy w hamiltonianie rotacyjnym zostaną uwzględnione efekty odkształcenia siłą odśrodkową. Do opisu tej sytuacji stosowany jest zaproponowany przez Watsona [34] zredukowany hamiltonian typu A . Redukcja A pozwala na poprawny opis większości rozpatrywanych w spektroskopii rotorów asymetrycznych. W pojedynczych przypadkach, kiedy asymetryczny rotor jest bardzo bliski bąka symetrycznego ($|\kappa| \rightarrow 1$), zastosowanie hamiltonianu w redukcji A nie pozwala na uzyskanie zadowalającego dopasowania do wyników eksperymentalnych. Wówczas stosowana jest redukcja typu S , opisana na przykład w publikacji [35]. Przypadek taki jest jednak dość specyficzny i nie występuje w niniejszej pracy.

Zredukowany hamiltonian rotacyjny w redukcji A i reprezentacji Γ^r , opisujący efekty odkształcenia siłą odśrodkową do szóstego rzędu włącznie ma

postać:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_R^{(A)} &= \frac{1}{2} (B^{(A)} + C^{(A)}) \hat{P}^2 + \left[A^{(A)} - \frac{1}{2} (B^{(A)} + C^{(A)}) \right] \hat{P}_a^2 \\
&+ \frac{1}{2} (B^{(A)} - C^{(A)}) (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) - \Delta_J \hat{P}^4 - \Delta_{JK} \hat{P}^2 \hat{P}_a^2 - \Delta_K \hat{P}_a^4 \\
&- 2\delta_J \hat{P}^2 (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) - \delta_K \left[\hat{P}_a^2 (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) + (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) \hat{P}_a^2 \right] \\
&+ \Phi_J \hat{P}^6 + \Phi_{JK} \hat{P}^4 \hat{P}_a^2 + \Phi_{KJ} \hat{P}^2 \hat{P}_a^4 + \Phi_K \hat{P}_a^6 + 2\phi_J \hat{P}^4 (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) \\
&+ \phi_{JK} \hat{P}^2 \left[\hat{P}_a^2 (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) + (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) \hat{P}_a^2 \right] \\
&+ \phi_K \left[\hat{P}_a^4 (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) + (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) \hat{P}_a^4 \right]. \tag{2.31}
\end{aligned}$$

Stałe $A^{(A)}$, $B^{(A)}$, $C^{(A)}$ są odpowiednio zdefiniowanymi kombinacjami liniowymi stałych rotacyjnych A , B , C (równanie (2.8)) oraz stałych odkształcenia siłą odśrodkową $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (równanie (2.19)). Parametry Δ , δ oznaczają stałe odkształcenia czwartego rzędu (w przypadku redukcji S oznaczane przez D , d), zaś Φ , ϕ — stałe odkształcenia szóstego rzędu (H , h w redukcji S).

Najważniejszą cechą hamiltonianu (2.31) jest trójdiagonalność jego macierzy energii, co pozwala na stosunkowo proste wyznaczenie rotacyjnych poziomów energetycznych. Elementy macierzowe tego hamiltonianu mają postać:

$$\begin{aligned}
E_{J,K} &= A^{(A)} K^2 + \frac{1}{2} (B^{(A)} + C^{(A)}) [J(J+1) - K^2] - \Delta_J J^2 (J+1)^2 \\
&- \Delta_{JK} J(J+1) K^2 - \Delta_K K^4 + \Phi_J J^3 (J+1)^3 \\
&+ \Phi_{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 + \Phi_{KJ} J(J+1) K^4 + \Phi_K K^6, \tag{2.32}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{J,K\pm 2} &= \left\{ \frac{1}{4} (C^{(A)} - B^{(A)}) + \delta_J J(J+1) + \frac{1}{2} \delta_{JK} [K^2 + (K \pm 2)^2] \right. \\
&- \phi_J J^2 (J+1)^2 - \frac{1}{2} \phi_{JK} J(J+1) [K^2 + (K \pm 2)^2] \\
&\left. - \frac{1}{2} \phi_K [K^4 + (K \pm 2)^4] \right\} f_{\pm}(J, K). \tag{2.33}
\end{aligned}$$

Zastosowanie transformacji symetrii Wanga [36, 37] upraszcza problem diagonalizacji macierzy energii hamiltonianu o wymiarze $2J+1$ do diagonalizacji czterech o wiele mniejszych, o wymiarze około $J/2$, podmacierzy oznaczonych parzystymi (ang. *even*) i nieparzystymi (ang. *odd*) wartościami liczby kwantowej K : $\mathbf{E}^+(\kappa)$, $\mathbf{E}^-(\kappa)$, $\mathbf{O}^+(\kappa)$, $\mathbf{O}^-(\kappa)$. W przypadku dużych wartości liczby J ma to bardzo istotne znaczenie z punktu widzenia szybkości działania odpowiednich programów komputerowych. Numeryczne rozwiązanie polega na dopasowaniu parametrów hamiltonianu (2.31) do zaobserwowanych doświadczalnie wartości częstotliwości przejść rotacyjnych i tym samym obliczeniu wartości stałych rotacyjnych. Pasowania parametrów hamiltonianu do wyników eksperymentu dokonuje się metodą najmniejszych kwadratów opisaną szczegółowo w pracy [38].

Przykładem rotorów asymetrycznych wydłużonych są kompleksy $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ (rozdział 5) i $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HBr}$.

2.2 Hamiltonian kwadrupolowy \mathcal{H}_Q

Widmo rotacyjne cząsteczki wzbogaca się o dodatkową strukturę w przypadku obecności w molekułe jądra o niezerowym elektrycznym momencie kwadrupolowym. Jeżeli rozpatrywany układ molekularny zawiera przynajmniej jedno takie jądro, to należy uwzględnić oddziaływanie pomiędzy jądrowym elektrycznym momentem kwadrupolowym a gradientem wewnętrznego pola elektrycznego działającego na jądro, a wynikającego z obecności najbliższych temu jądro elektronów i sąsiednich jąder atomowych. Hamiltonian \mathcal{H}_Q opisujący ten układ ma postać:

$$\mathcal{H}_Q = \mathbf{Q} : \nabla \mathbf{E}, \quad (2.34)$$

gdzie \mathbf{Q} oznacza tensor kwadrupolowego elektrycznego momentu jądrowego, zaś $\nabla \mathbf{E}$ — tensor gradientu wewnętrznego pola elektrycznego. Zespół liczb kwantowych hamiltonianu kwadrupolowego powiększa się o liczbę kwantową I związaną z operatorem spinowego momentu pędu i liczbę F odpowiadającą operatorowi sprzężenia całkowitego momentu pędu ze spinowym momentem pędu według schematu $\hat{F} = \hat{J} + \hat{I}$. Liczba I jest wartością spinowego momentu jądrowego (całkowitą albo połówkową), a liczba F podlega następującej kwantyzacji:

$$F = J + I, J + I - 1, J + I - 2, \dots, |J - I|.$$

Wartości własne operatorów \hat{I} , \hat{F} spełniają równania analogiczne do (2.10)

$$\langle I, M_I | \hat{I}^2 | I, M_I \rangle = \hbar^2 I(I + 1), \quad (2.35)$$

$$\langle F, M_F | \hat{F}^2 | F, M_F \rangle = \hbar^2 F(F + 1). \quad (2.36)$$

Ogólnie obowiązujące reguły wyboru absorpcyjnych przejść spektralnych zostają rozszerzone o dodatkową, dotyczącą liczby kwantowej F

$$\Delta F = 0, \pm 1. \quad (2.37)$$

Tabelaryczne wartości względnych intensywności przejść rotacyjnych uwzględniające strukturę subtelną widma zebrane zostały w dodatku I monografii Gordy'ego i Cooka [39]. Dla najczęściej mierzonych przejść rotacyjnych typu R ($\Delta J = +1$) linie $F + 1 \leftarrow F$ są najsilniejsze, natomiast linie $F - 1 \leftarrow F$ są zwykle słabo mierzalne z powodu zbyt małej intensywności.

W hamiltonianie kwadrupolowym \mathcal{H}_Q pojawia się nowa stała — stała sprzężenia kwadrupolowego $\chi_{\alpha\beta}$, zdefiniowana jako:

$$\chi_{\alpha\beta} = eQq_{\alpha\beta}. \quad (2.38)$$

Wskaźniki α, β przebiegają przez wszystkie oznaczenia osi wybranego układu współrzędnych (np. osi układu głównych składowych momentu bezwładności a, b, c), e oznacza wartość elementarnego ładunku elektrycznego, Q — elektryczny moment kwadrupolowy jądra, zaś $q_{\alpha\beta}$ — gradient pola względem

osi α, β według definicji $q_{\alpha\beta} = \partial^2 V / \partial \alpha \partial \beta$. W ogólnym przypadku stała sprzężenia kwadrupolowego χ jest tensorem posiadającym diagonalne i pozadiagonalne elementy.

Korzystając z wartości gradientów pola dla danego układu molekularnego otrzymanych w obliczeniach *ab initio* można oszacować wartości składowych tensora sprzężenia kwadrupolowego. Dokładniejsze omówienie tego zagadnienia znajduje się w podrozdziale 2.6 poświęconym obliczeniom teoretycznym.

Eksperymentalnie mierzalne są dwie liniowe kombinacje trzech głównych stałych jądrowego sprzężenia kwadrupolowego $\chi_{aa}, \chi_{bb}, \chi_{cc}$, gdyż stałe te wiążą zależność $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$. Stałe pozadiagonalne $\chi_{ab}, \chi_{ac}, \chi_{bc}$ są stosunkowo rzadko mierzone w eksperymencie z powodu bardzo małej czułości częstotliwości linii rotacyjnych na ich wielkość.

Podobnie jak dla tensora bezwładności, tak też dla tensora kwadrupolowego można wyróżnić układ osi głównych tego tensora, oznaczany przez x, y, z , w którym wszystkie pozadiagonalne stałe sprzężenia kwadrupolowego $\chi_{\alpha\beta}$ są zerowe. Transformacja składowych tensora kwadrupolowego z układu osi głównych momentu bezwładności a, b, c do układu osi głównych tensora sprzężenia kwadrupolowego x, y, z zachodzi przy wykorzystaniu znajomości kątów $\theta_{\alpha\beta}$ pomiędzy osiami obu układów według następujących wzorów:

$$\begin{aligned}\chi_{aa} &= \chi_{xx} \cos^2 \theta_{xa} + \chi_{yy} \cos^2 \theta_{ya} + \chi_{zz} \cos^2 \theta_{za}, \\ \chi_{bb} &= \chi_{xx} \cos^2 \theta_{xb} + \chi_{yy} \cos^2 \theta_{yb} + \chi_{zz} \cos^2 \theta_{zb}, \\ \chi_{cc} &= \chi_{xx} \cos^2 \theta_{xc} + \chi_{yy} \cos^2 \theta_{yc} + \chi_{zz} \cos^2 \theta_{zc}, \\ \chi_{ab} &= \chi_{xx} \cos \theta_{xa} \cos \theta_{xb} + \chi_{yy} \cos \theta_{ya} \cos \theta_{yb} + \chi_{zz} \cos \theta_{za} \cos \theta_{zb}, \\ \chi_{ac} &= \chi_{xx} \cos \theta_{xa} \cos \theta_{xc} + \chi_{yy} \cos \theta_{ya} \cos \theta_{yc} + \chi_{zz} \cos \theta_{za} \cos \theta_{zc}, \\ \chi_{bc} &= \chi_{xx} \cos \theta_{xb} \cos \theta_{xc} + \chi_{yy} \cos \theta_{yb} \cos \theta_{yc} + \chi_{zz} \cos \theta_{zb} \cos \theta_{zc}.\end{aligned}\tag{2.39}$$

Analiza widma rotacyjnego pozwala w wielu przypadkach na określenie wartości kątów $\theta_{\alpha\beta}$, których kosinusy są elementami wektorów własnych otrzymanych w wyniku diagonalizacji tensora kwadrupolowego w układzie osi głównych momentu bezwładności. Odpowiednie przekształcenie wzorów (2.39) i wykorzystanie informacji uzyskanych z doświadczeń prowadzi do obliczenia głównych wartości tensora sprzężenia kwadrupolowego. W często spotykanym przypadku zgodności pomiędzy osiami c i y (cząsteczka w płaszczyźnie ab) transformacja według równań (2.39) pomiędzy głównymi osiami tensora kwadrupolowego a głównymi osiami momentu bezwładności jest równoważna rotacji o kąt θ_{za} o wartości [40]

$$\theta_{za} = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{2\chi_{ab}}{\chi_{aa} - \chi_{bb}} \right).\tag{2.40}$$

Dla stałych sprzężenia kwadrupolowego wprowadza się parametr asymetrii, który w układzie współrzędnych x, y, z osi głównych tensora kwadrupolowego ma postać:

$$\eta = \frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{\chi_{zz}},\tag{2.41}$$

przy czym orientacja osi z jest zbliżona do osi wyznaczonej przez wiązanie skierowane do atomu z niezerowym momentem kwadrupolowym. Dla cylindrycznego rozkładu gęstości elektronowej wokół osi takiego wiązania $\eta = 0$. Istotne odchyłki wartości parametru η od zera dostarczają cennych informacji o odkształceniach w stosunku do cylindrycznego rozkładu gęstości elektronowej.

2.2.1 Bąk symetryczny z jednym jądrem kwadrupolowym

Przypadek bąka symetrycznego z jednym jądrem o niezerowym elektrycznym momencie kwadrupolowym, leżącym na głównej osi symetrii cząsteczki z jest opisany stosunkowo prostym wzorem na energię rozszczepienia poziomu energetycznego J, I, F

$$E_Q = \chi_{zz} \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] Y(J, I, F). \quad (2.42)$$

Wartości funkcji $Y(J, I, F)$, zdefiniowanej jako:

$$Y(J, I, F) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2(2J-1)(2J+3)I(2I-1)}, \quad (2.43)$$

gdzie:

$$C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1), \quad (2.44)$$

dla najczęściej spotykanych wartości spinu jądrowego ($I = 1/2, 1, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$) zostały podane w tabelach dodatku I monografii Gordy'ego i Cooka [39].

Częstotliwości przejść rotacyjnych wynikające z zastosowania odpowiednich reguł wyboru pomiędzy poziomami energetycznymi można zapisać w postaci:

$$\nu = \nu_0 + \chi_{zz} \left\{ \left[\frac{3K^2}{(J+1)(J+2)} - 1 \right] Y(J+1, I, F') - \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] Y(J, I, F'') \right\}, \quad (2.45)$$

gdzie ν_0 oznacza częstotliwość obserwowanego przejścia rotacyjnego w przypadku braku jądrowego sprzężenia kwadrupolowego.

2.2.2 Bąk asymetryczny z jednym jądrem kwadrupolowym

Ogólny przypadek cząsteczki asymetrycznej z jednym jądrem kwadrupolowym opisany został w pracy [41]. Elementy macierzowe hamiltonianu kwadrupolowego są dość złożone, ale mogą być zapisane w stosunkowo prosty sposób poprzez wykorzystanie metody nieredukowalnych operatorów tensorowych (ang.

irreducible tensor operator method) [42]

$$\begin{aligned} \langle J, K, I, F | \mathcal{H}_Q | J', K', I, F \rangle &= (-1)^{J+J'+K+I+F+1} \\ &\times [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} F & I & J \\ 2 & J' & I \end{array} \right\} \frac{\begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -K & -q & K' \end{pmatrix} \chi_{-q}}{\begin{pmatrix} J & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} 4}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

gdzie elementy w nawiasach klamrowych i okrągłych przedstawiają odpowiednio symbole $6j$ i $3j$, χ_{-q} są składowymi sferycznymi tensora jądrowego sprzężenia kwadrupolowego χ , dla których indeks q przyjmuje wartości $-2, -1, 0, 1, 2$. Z równania (2.46) wynika diagonalno-blokowa postać macierzy hamiltonianu, składająca się z izolowanych bloków o różnych wartościach liczby F . W przeciwieństwie do hamiltonianu czysto rotacyjnego istnieją w tym przypadku elementy macierzowe łączące różne wartości liczb J . Energie poziomów rotacyjnych z uwzględnieniem wpływu elektrycznego jądrowego momentu kwadrupolowego otrzymuje się poprzez numeryczną diagonalizację czasem dość dużych macierzy tego typu.

Składowe sferycznego tensora sprzężenia kwadrupolowego w osiach głównych tensora momentu bezwładności w reprezentacji I^r mają postać:

$$\begin{aligned} \chi_0 &= \chi_{aa}, \\ \chi_{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{2}{3}} (\chi_{ab} \pm i\chi_{ac}), \\ \chi_{\pm 2} &= \sqrt{\frac{1}{6}} (\chi_{bb} - \chi_{cc} \pm 2i\chi_{bc}), \end{aligned} \quad (2.47)$$

przy czym $\chi_{ab} = \chi_{ba}$ itd., gdyż tensor χ we współrzędnych kartezjańskich jest symetryczny.

Obecność dwóch lub więcej jąder z niezerowym elektrycznym momentem kwadrupolowym w cząsteczce powoduje znaczne skomplikowanie struktury nadsubtelnej. Wynika to głównie z faktu, że sprzężenie każdego z jąder kwadrupolowych wnosi zakłócenia do osi rotacji i tym samym zmienia średnią wartość gradientu pola elektrycznego, który oddziałuje z pozostałymi jądrami. Sytuacja upraszcza się nieco, jeśli jedno z jąder posiada znacznie większą stałą sprzężenia kwadrupolowego w stosunku do pozostałych lub wartości tych stałych są ze sobą porównywalne. Pozwala to wówczas na zastosowanie takiego schematu sprzęgania spinów jądrowych, który jest optymalny dla obliczeń numerycznych i ułatwia zrozumienie struktury nadsubtelnej.

Współcześnie stosowane rozwiązanie problemu sprzężenia kwadrupolowego w przypadku rotora asymetrycznego o dwóch jądrach z niezerowym elektrycznym momentem kwadrupolowym zostało podane m.in. w pracy [43]. Jeśli efekty spinowe obu jąder I_α, I_β są porównywalne, to stosowana jest kwantyzacja typu I, F według następujących reguł sprzęgania operatorów jądrowych:

$$\begin{aligned} \hat{I}_\alpha + \hat{I}_\beta &= \hat{I}, \\ \hat{I} + \hat{J} &= \hat{F}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Algorytm postępowania w przypadku dowolnej liczby jąder n o niezerowym momencie kwadrupolowym w bąku asymetrycznym został podany przez Thaddeusa i in. w pracy [44].

2.2.3 Bąk liniowy z trzema jądrami kwadrupolowymi

Przypadek bąka liniowego z trzema jądrami kwadrupolowymi występuje dla dimeru $N_2 \cdots HBr$ (rozdział 4). Obecność jądra bromu o dużej wartości stałej sprzężenia kwadrupolowego w stosunku do dwóch jednakowych jąder azotu ^{14}N pozwoliła na zastosowanie schematu F_1, I, F sprzęgania operatorów, analogicznie jak w przypadku kompleksu $N_2 \cdots HCl$ [45, 46]. Trzy nadształne operatory kwantowe zdefiniowane są jako:

$$\begin{aligned} \hat{I}_\alpha + \hat{J} &= \hat{F}_1, \\ \hat{I}_{\beta(1)} + \hat{I}_{\beta(2)} &= \hat{I}, \\ \hat{F}_1 + \hat{I} &= \hat{F}, \end{aligned} \quad (2.49)$$

gdzie I_α oznacza spin jądra bromu, zaś $I_{\beta(1)}, I_{\beta(2)}$ — spiny jąder azotu. Zaletą tego schematu jest równoważność liczby kwantowej F z liczbą F_1 prowadząca do schematu I, F sprzęgania jednego jądra kwadrupolowego w przypadku zaniedbania wpływu jąder azotu ^{14}N bądź obecności w układzie dwóch jąder azotu ^{15}N o zerowym momencie kwadrupolowym.

Elementy macierzowe dla tego i innych przypadków sprzęgania dowolnej liczby jąder kwadrupolowych otrzymuje się adaptując model z pracy [44] podany dla rotora asymetrycznego.

Wielkość rozszczepienia kwadrupolowego w widmie zależy od wartości stałej sprzężenia kwadrupolowego jądra. Na przykład w kompleksie $N_2 \cdots HBr$ dla jądra azotu rozszczepienia linii w widmie są poniżej 10 MHz przy wartości stałej rozszczepienia kwadrupolowego wynoszącej dla tego jądra kilka megaherców. W tym samym układzie molekularnym dla jądra bromu o stałej kwadrupolowej w przybliżeniu 300 MHz rozszczepienie linii wynosi około 100 MHz.

2.3 Hamiltonian sprzężenia spin–spin \mathcal{H}_{SS}

W przypadku cząsteczek zawierających przynajmniej dwa jądra o niezerowych spinach jądrowych w hamiltonianie opisującym ten układ uwzględnia się oddziaływanie pomiędzy tymi spinami. W klasycznym podejściu jest to oddziaływanie pomiędzy dwoma jądrowymi dipolami magnetycznymi, którego efektem jest próba ustawienia spinów jądrowych wzdłuż kierunku wewnętrznej osi międzyjądrowej. Hamiltonian sprzężenia spin–spin zdefiniowany jest jako:

$$\mathcal{H}_{SS} = \hat{I}_\alpha \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{I}_\beta, \quad (2.50)$$

gdzie indeksy α, β odnoszą się do rozpatrywanych jąder posiadających spin I . \mathbf{D} jest tensorem sprzężenia spin–spin o elementach w postaci:

$$D_{ij} = \frac{g_\alpha g_\beta \mu_N^2 (r^2 \delta_{ij} - 3r_i r_j)}{r^5}, \quad (2.51)$$

gdzie g_α, g_β są bezwymiarowymi jądrowymi współczynnikami g dla odpowiednich jąder, $\mu_N = e\hbar/(2m_p)$ oznacza magneton jądrowy o wartości $\mu_N = 5,05078317(20) \times 10^{-27}$ J/T [33], r — wzajemną odległość między jądrami, zaś $i, j = x, y, z$. Współczynnik g dla jądra α ma postać $g_\alpha = \mu_\alpha/(\mu_N I_\alpha)$, gdzie μ_α jest jądrowym magnetycznym momentem dipolowym, a I_α — spinem jądra. Wartości magnetycznego momentu dipolowego dla wybranych jąder w jednostkach magnetonu jądrowego (μ_α/μ_N) są dostępne w dodatku E monografii Gordy’ego i Cooka [47].

Znając geometrię rozpatrywanej cząsteczki można oszacować wartości głównych składowych tensora \mathbf{D} sprzężenia spin–spin, wynoszące zazwyczaj kilka kiloherców. Na przykład dla dwóch jąder w dowolnej cząsteczce liniowej wzór (2.51) przyjmuje uproszczoną postać:

$$D_{zz}[\text{kHz}] = -7,70002 \frac{g_\alpha g_\beta}{r^3[\text{Å}^3]}, \quad (2.52)$$

gdzie r oznacza wzajemną odległość między jądrami α i β .

Elementy macierzowe hamiltonianu (2.50) obliczone przez Reada i Flygare’a [48] dla kwantyzacji I, F dwóch spinów jądrowych I_α, I_β (równania (2.48)) mają postać:

$$\begin{aligned} & \langle J, K, I_\alpha, I_\beta, I, F | \mathcal{H}_{SS} | J', K', I_\alpha, I_\beta, I', F \rangle = \\ & (-1)^{K+I'+F} [30 (2J+1) (2J'+1) (2I_\alpha+1) (I_\alpha+1) I_\alpha \\ & \quad \times (2I_\beta+1) (I_\beta+1) I_\beta (2I+1) (2I'+1)]^{1/2} \\ & \times \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -k & -q & k' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I & I' & 2 \\ J' & J & F \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_\alpha & I_\alpha & 1 \\ I_\beta & I_\beta & 1 \\ I & I' & 2 \end{Bmatrix} \frac{D_{-q}}{2}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

gdzie sześciokładnikowe elementy w nawiasach okrągłych i klamrowych przedstawiają odpowiednio symbole $3j$ i $6j$, dziewięcioskładnikowy element w nawiasach klamrowych jest symbolem $9j$, D_{-q} są sferycznymi składowymi tensora sprzężenia spin–spin, dla których indeks q przyjmuje wartości $-2, -1, 0, 1, 2$, i które dają się wyrazić jako:

$$\begin{aligned} D_0 &= D_{aa}, \\ D_{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{2}{3}} (D_{ab} \pm iD_{ac}), \\ D_{\pm 2} &= \sqrt{\frac{1}{6}} (D_{bb} - D_{cc} \pm 2iD_{bc}). \end{aligned} \quad (2.54)$$

D_{aa}, D_{bb} , itd. są elementami kartezjańskiego tensora sprzężenia spin–spin w osiach głównych momentu bezwładności w reprezentacji I' , którego postać jest analogiczna do postaci tensora sprzężenia kwadrupolowego (2.47).

W widmie rotacyjnym wpływ hamiltonianu opisującego oddziaływanie spin–spin jest zauważalny tylko w przypadku subdopplerowskich przejść rotacyjnych

o najniższych wartościach liczby J . Wielkość tego efektu rzadko przekracza 10 kHz, ale jest on zauważalny przy dokładności pomiarowej 1 – 2 kHz.

Problem uwzględniania oddziaływań spin–spin występuje jednak nawet w sytuacji pozornie prostej struktury nadsubtelnej takiego dimeru jak na przykład $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ (rozdział 5), w którym tylko atom chloru posiada niezerowy moment kwadrupolowy. W tym przypadku niezerowe spiny jądrowe trzech atomów wodoru powodują pojawienie się dodatkowych, bardzo drobnych rozszczepień wynikających z efektów typu spin–spin.

2.4 Hamiltonian sprzężenia spin–rotacja \mathcal{H}_{SR}

Zjawisko sprzężenia typu spin–rotacja jest efektem oddziaływania pomiędzy magnetycznym momentem dipolowym atomu a słabym polem magnetycznym wytwarzanym przez rotującą cząsteczkę. Hamiltonian tego sprzężenia zdefiniowany jest w następujący sposób:

$$\mathcal{H}_{SR} = \hat{I} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{F}} \cdot \hat{J}, \quad (2.55)$$

gdzie $\mathbf{M}_{\mathbf{F}}$ jest tensorem sprzężenia typu spin–rotacja. W ogólnym przypadku tensor ten jest sumą części elektronowej i jądrowej, przy czym część elektronowa zależy także od stanów elektronowych wyższych niż podstawowy. Szczegółowy opis, łącznie z przykładem teoretycznego oszacowania wielkości diagonalnych elementów tensora $\mathbf{M}_{\mathbf{F}}$ można znaleźć w literaturze [48, 49].

Na uwagę zasługuje fakt, że w pracy Reada i Flygare’a [48] hamiltonian (2.55) został zdefiniowany z przeciwnym znakiem. Konsekwencją tego są przeciwne wartości składowych tensora $\mathbf{M}_{\mathbf{F}}$ występujące w cytowanej pracy w stosunku do wartości występujących w wielu innych publikacjach (np. w katalogu Landolta–Börnsteina [49]).

Dla układu molekularnego z jednym jądrem o niezerowym spinie jądrowym I elementy macierzowe hamiltonianu (2.55) sprzężenia spin–rotacja w bazie podmacierzy F , w zapisie wykorzystującym symbole $3j$ i $6j$ przyjmują postać:

$$\begin{aligned} \langle J, K, I, F | \mathcal{H}_{SR} | J', K', I, F \rangle &= (-1)^{J+I+F+1} \\ &\times [(2J+1)(J+1)J(2I+1)(I+1)I]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ I & J' & 1 \end{Bmatrix} \\ &\times \left[(-1)^{J'+K} [30(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ J' & J & J \end{Bmatrix} \right. \\ &\left. \times \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -K & -q & K \end{pmatrix} \frac{M_{-q}}{2} + \frac{\text{Tr}(M_{\mathbf{F}})}{3} \delta_{JJ'} \delta_{KK'} \right]. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Elementy sferyczne M_{-q} tensora sprzężenia spin–rotacja w układzie współrzed-

nych osi głównych tensora bezwładności opisane są równaniami:

$$\begin{aligned} M_0 &= M_{aa} - \frac{\text{Tr}(M_F)}{3}, \\ M_{\pm 1} &= 0, \\ M_{\pm 2} &= \sqrt{\frac{1}{6}}(M_{bb} - M_{cc}), \end{aligned} \tag{2.57}$$

w których $\text{Tr}(M_F)$ oznacza ślad tensora sprzężenia spin–rotacja, $\text{Tr}(M_F) = M_{aa} + M_{bb} + M_{cc}$.

Uwzględnienie w ogólnym hamiltonianie części \mathcal{H}_{SR} znacznie poprawia jakość dopasowania wyników doświadczalnych. Podobnie jak w przypadku hamiltonianu sprzężenia spin–spin, wkład oddziaływania spin–rotacja do częstości przejść rotacyjnych jest na poziomie kilku kiloherców i jego wpływ jest zauważalny praktycznie tylko w widmie rotacyjnym próbki w wiązce molekularnej.

2.5 Hamiltonian rozszczepienia Starka \mathcal{H}_E

Efekt Starka jest konsekwencją oddziaływania elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki z zewnętrznym polem elektrycznym. Zjawisko to jest wykorzystywane w spektroskopii mikrofalowej przede wszystkim do dokładnego wyznaczenia wartości elektrycznego momentu dipolowego układu w fazie gazowej. W ogólnej postaci hamiltonian efektu Starka można zapisać jako:

$$\mathcal{H}_E = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{E}, \tag{2.58}$$

gdzie $\hat{\mu}$ oznacza operator elektrycznego momentu dipolowego związany z wewnętrznym układem osi cząsteczki x, y, z , a \mathbf{E} jest wektorem pola elektrycznego przyjmującym wybrany kierunek Z w przestrzeni.

Energię rozszczepienia zewnętrznym polem elektrycznym można określić stosując teorię zaburzeń. Wynikiem tego jest identyfikacja dwóch granicznych rodzajów efektu Starka — liniowego i kwadratowego (pierwszego i drugiego rzędu). Liniowy efekt Starka ma miejsce w przypadku przejść $K > 0$ rotora symetrycznego, a zmiany częstości linii rotacyjnych są proporcjonalne do wielkości natężenia zastosowanego pola elektrycznego. Kwadratowy efekt Starka występuje w pozostałych przypadkach i charakteryzuje się kwadratową zależnością pomiędzy częstością linii a natężeniem pola elektrycznego. Wielkość obserwowanych przesunięć ilustruje następujący przykład dla bąka symetrycznego o stałych rotacyjnych $A = 4,5$ GHz i $B = 2,7$ GHz oraz elektrycznym momencie dipolowym $\mu = 1$ D. W wyniku efektu Starka pierwszego rzędu przyłożenie pola elektrycznego o natężeniu 50 V/cm prowadzi do przesunięcia częstości linii rotacyjnych $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 1$ o około 5 MHz lub więcej. Efekt drugiego rzędu o porównywalnym przesunięciu linii $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 0$ wymaga zastosowania pola o wartości w przybliżeniu 700 V/cm.

W przypadku bąka z jednym jądrem kwadrupolowym efektem rotacji operatora całkowitego momentu pędu \hat{F} wokół wyróżnionego zewnętrznego kierunku Z jest nowa liczba kwantowa M_F , przyjmująca wartości od $-F$ do F co jeden. Absorpcyjne przejścia mikrofalowe następują zgodnie z regułami wyboru

$$\Delta M_F = 0, \pm 1 \quad (2.59)$$

dla liczby M_F . Przejścia typu $\Delta M_F = 0$, oznaczane jako składowe π , obserwuje się wówczas, gdy wektor zewnętrznego pola elektrycznego jest równoległy do kierunku pola elektrycznego promieniowania mikrofalowego stosowanego w eksperymencie. W przypadku przejść $\Delta M_F = \pm 1$, oznaczanych jako składowe σ , wektory pól elektrycznych zewnętrznego i mikrofalowego są wzajemnie prostopadłe. Z powodów aparaturowych, a także z powodu prostszego widma najczęściej wykorzystywane w pomiarach efektu Starka są przejścia typu $\Delta M_F = 0$.

Znalezienie charakterystycznych energii hamiltonianu układu z jądrem kwadrupolowym w zewnętrznym polu elektrycznym wymaga rozpatrzenia trzech przypadków. Pierwszy z nich, zwany przypadkiem słabego pola, ma miejsce, jeśli rozszczepienie starkowskie jest dużo mniejsze w porównaniu z rozszczepieniem kwadrupolowym, $\mathcal{H}_E \ll \mathcal{H}_Q$. W przypadku porównywalnych efektów, $\mathcal{H}_E \sim \mathcal{H}_Q$, używa się określenia przypadek pola pośredniego. Trzeci przypadek, silnego pola, zachodzi, gdy efekty starkowskie są istotnie większe od wpływów kwadrupolowych, $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{H}_Q$. Przypadki słabego i silnego pola są prostsze w analizie niż przypadek pola pośredniego i występują one w większości rozpatrywanych w literaturze układów. Wystarczające wówczas jest zastosowanie odpowiedniego schematu sprzęgania liczb kwantowych i teorii zaburzeń. Dokładniejsze omówienie tych zagadnień, prowadzące do znalezienia wartości własnych hamiltonianu w powyższych przypadkach można prześledzić np. w monografiach [50, 51].

Dla przypadku pola pośredniego rozszczepienie starkowskie jest porównywalne z rozszczepieniem kwadrupolowym. Elementy macierzowe operatora elektrycznego momentu dipolowego w kwantyzacji J, K, I, F, M_F , podane przez Benza i in. [41], mają postać:

$$\begin{aligned} \langle J, K, I, F, M_F | \hat{\mu} | J', K', I, F', M'_F \rangle &= (-1)^{K+I+F+F'+M_F+1} \\ &[(2J+1)(2J'+1)(2F+1)(2F'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{Bmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & r & M'_F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -K & q & K' \end{pmatrix} \mu'_q. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Wskaźnik r dotyczy składowej elektrycznego momentu dipolowego związanej z przyłożonym zewnętrznym polem elektrycznym i przyjmuje wartość 0. μ'_q , gdzie $q = -1, 0, +1$, są sferycznymi składowymi stałego elektrycznego momentu

dipolowego cząsteczki, opisanymi równaniami:

$$\begin{aligned}\mu'_0 &= \mu_z, \\ \mu'_{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{1}{2}} (\mu_x \pm i\mu_y).\end{aligned}\tag{2.61}$$

Omawiane w przedstawionej pracy cząsteczki i układy międzymolekularne zaliczają się do przypadków pola pośredniego, znacznie bardziej skomplikowanych w pomiarach i analizie niż przypadki pola słabego i silnego.

2.6 Obliczenia *ab initio*

Ważnym elementem dopełniającym wyniki doświadczalne są obliczenia *ab initio*. Dzięki nim uzyskuje się informacje o strukturze przestrzennej kompleksu, energii oddziaływania międzycząsteczkowego, elementach składowych elektrycznego momentu dipolowego i gradientów pola dla jąder o niezerowym elektrycznym momencie kwadrupolowym. Przeprowadzenie odpowiednich obliczeń pozwala również na teoretyczne wyznaczenie krzywej potencjału oddziaływania międzymolekularnego z określeniem położenia kolejnych stanów wibracyjnych. Powyższe wielkości porównane z wynikami uzyskanymi z danych eksperymentalnych ułatwiają zrozumienie i interpretację efektów przeprowadzonego doświadczenia spektroskopowego. W wielu przypadkach wstępne przeprowadzenie analizy opartej na znajomości wyników teoretycznych i doświadczalnych układów molekularnych jest punktem startu do nowych pomiarów jeszcze nie badanych kompleksów lub cząsteczek. Tak było na przykład w przypadku badanego przez autorkę trimeru $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HBr}$, którego odmiana podstawowa została znaleziona w oparciu o wcześniej zbadany analogiczny kompleks z chlorowodorem, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$ [52, 53].

Do przeprowadzenia obliczeń wykorzystanych w niniejszej pracy został użyty program PC-GAMESS [54, 55]. Energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami tworzącymi układ międzycząsteczkowy była liczona metodą supermolekularną, w której energię oddziaływania definiuje się jako różnicę pomiędzy energią całego kompleksu a sumą energii cząsteczek tworzących ten kompleks. Wykorzystanie tej metody wiąże się z koniecznością uwzględnienia poprawki wynikającej z efektów superpozycji stosowanej bazy (ang. *basis set superposition error*, BSSE). Rozpatrywany kompleks i monomery wchodzące w jego skład nie są traktowane jednakowo, gdyż przy zastosowaniu tej samej nominalnej bazy własności kompleksu i monomerów są liczone dla rozwinięć funkcji falowych o różnych długościach. Zastosowanie techniki opracowanej przez Boya i Bernardi'ego [56] (ang. *counterpoise procedure*, CP), polegającej na obliczeniu energii monomerów w bazie użytej dla kompleksu eliminuje efekt BSSE.

Istotnym składnikiem całkowitej wartości energii oddziaływania kompleksów jest energia dyspersyjna, związana z korelacją elektronów należących do oddziałujących cząsteczek. Zastosowany w obliczeniach rachunek zaburzeń

Møllera–Plesseta drugiego rzędu (MP2) jest najprostszą i jednocześnie wystarczająco wiarygodną metodą uwzględnienia wpływu energii korelacji elektronowej w monomerach i w kompleksie.

Wybór bazy funkcji falowych stosowanych w obliczeniu *ab initio* stanowi kompromis pomiędzy wielkością tej bazy wpływającą na jakość obliczeń a długością ich trwania. W niniejszej pracy została wykorzystana baza funkcji falowych aug-cc-pVDZ (ang. *augmented correlation consistent polarized valence double-zeta*) [57, 58], która została zoptymalizowana pod kątem skuteczności w odtwarzaniu efektów korelacyjnych. Zastosowany poziom obliczeń MP2/aug-cc-pVDZ pozwala na przewidzenie własności kompleksu i jego monomerów z dokładnością umożliwiającą ich wykorzystanie przy analizie wyników eksperymentalnych.

Wartości odnoszące się do geometrii układu, jego energii, składowych elektrycznego momentu dipolowego i gradientów pola elektrycznego otrzymane w wyniku optymalizacyjnych obliczeń *ab initio* dotyczą globalnego minimum, czyli pozycji równowagowej układu. Różnią się one od tych otrzymanych z wyników pomiarów, które najczęściej dotyczą podstawowego stanu oscylacyjnego i są obarczone uśrednieniem po funkcji falowej stanu podstawowego. Dla słabo związanych kompleksów uśrednienie to jest zwykle nietrywialne z powodu silnej anharmoniczności potencjału oddziaływania międzymolekularnego, o czym należy pamiętać przy porównywaniu wyników obliczeń *ab initio* z danymi eksperymentalnymi.

Obliczone gradienty pola elektrycznego $q_{\alpha\alpha} = \partial^2 V / \partial \alpha^2$ posłużyły do porównania teoretycznych wartości stałych rozszczepienia kwadrupolowego $\chi_{\alpha\alpha}$ z wynikami doświadczalnymi. W tym celu równanie (2.38), definiujące stałą sprzężenia kwadrupolowego, można przekształcić [59] do postaci:

$$\chi_{\alpha\alpha}[\text{MHz}] = -234,9647 \cdot Q[\text{barn}] \cdot \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2}[\text{au}], \quad (2.62)$$

w której elektryczny moment kwadrupolowy jądra wyrażony jest w barnach, $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$. Wartości elektrycznego momentu kwadrupolowego dla różnych jąder zebrane zostały w dodatku E monografii Gordy’ego i Cooka [47]. Do przeprowadzonych w kolejnych częściach pracy obliczeń użyto wybranych dokładniejszych wartości z późniejszych opracowań, $Q(^{35}\text{Cl}) = -0,0816 \text{ barn}$ i $Q(^{79}\text{Br}) = 0,2989 \text{ barn}$ [60] oraz $Q(^{14}\text{N}) = 0,0205 \text{ barn}$ [61].

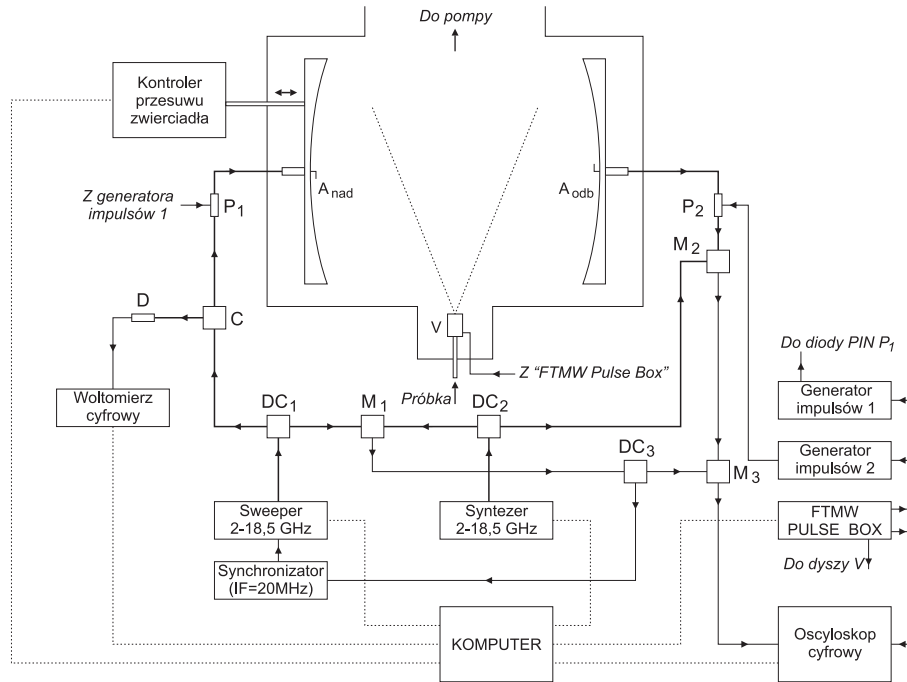
Rozdział 3

Metody pomiarowe

Niniejszy rozdział zawiera podstawowe informacje o wykorzystanej w tej pracy aparaturze pomiarowej i programach komputerowych. Wszystkie pomiary przeprowadzono w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie za pomocą węgłowego fourierowskiego spektrometru mikrofalowego (ang. *Fourier-transform microwave spectrometer*, FTMW) na próbkach w postaci naddźwiękowej wiązki molekularnej. Elektryczny moment dipolowy wyznaczono z pomiarów efektu Starka stosując układ elektrod o nowatorskiej konstrukcji pozwalający na przyłożenie jednorodnego pola elektrycznego do badanej próbki. Wyniki opracowano korzystając z ogólnodostępnego pakietu programów Picketta SPFIT/SPCAT [62, 63] oraz wybranych programów, autorstwa Kisiela i Pszczółkowskiego, dostępnych w witrynie internetowej PROSPE [32].

3.1 Spektrometr FTMW

Fourierowski spektrometr mikrofalowy w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie, którego uproszczony schemat przedstawia rysunek 3.1, jest wzorowany na pionierskim układzie opracowanym przez Balle'a i Flygare'a [64]. Pomiary wykonuje się na próbkach w postaci naddźwiękowej wiązki molekularnej stosując czułą metodę, jaką jest impulsowy fourierowski eksperyment mikrofalowy wykorzystujący rezonansową wnękę Fabry'ego-Pérota. Impulsowy charakter pomiaru mikrofalowego umożliwia również generowanie naddźwiękowej wiązki molekularnej w postaci krótkich impulsów gazowych. Prowadzi to do znacznych oszczędności w zużyciu próbki oraz pozwala na zastosowanie tańszych i wygodniejszych w eksploatacji pomp próżniowych w porównaniu z wcześniejszymi rozwiązaniami. Kierunek ekspansji gazu i oś mikrofalowego rezonatora w omawianym spektrometrze są wzajemnie prostopadłe. Jeśli częstotliwość promieniowania, wynikająca z krótkiego impulsu mikrofalowego, odpowiada częstotliwości rezonansowej pomiędzy dwoma poziomami rotacyjnymi badanego układu cząsteczkowego, to następuje polaryzacja molekuł i absorpcja energii. Konsekwencją uzyskanej inwersji populacji poziomów rotacyjnych jest relaksacja molekuł z wyższego stanu energetycznego do niższego, czego efektem jest emisyjny sygnał molekularny. Odpowiedni układ detekcyjny zbiera sygnał emi-



Rysunek 3.1: Schemat spektrometru FTMW w Instytucie Fizyki PAN. Pogrubionymi liniami ciągłymi zaznaczono trakt mikrofalowy. Pozostałe elementy mikrofalowe: P_1 , P_2 —diody PIN Narda SP-213DHS80 DC_1 , DC_2 —sprzęgacze kierunkowe Narda 4203-10; M_1 , M_2 —mieszacze Miteq DB0218LW2; C —cyrkulator, jeden z trzech w zależności od częstotliwości pracy: Microwave International F7117-04FFF (2 – 4 GHz), Teledyne Microwave C-4S63U-50 (4 – 8 GHz) albo C-7S83U-40 (7,6 – 18 GHz); D —detektor HP-8472B. Zaznaczone elementy RF: M_3 —mieszacz RF Mini-Circuits ZP-10514; DC_3 —sprzęgacz kierunkowy Mini-Circuits ZFDC-10-1. Linie kropkowane oznaczają magistralę GP-IB.

syjny w funkcji czasu. Stosowane oprogramowanie zapewnia możliwość uśrednienia dowolnej liczby sygnałów emisyjnych w celu osiągnięcia optymalnego stosunku sygnału do szumu.

W spektrometrze można wyróżnić dwa niezależne, jednocześnie pracujące podsystemy, związane z pełnionymi przez nie podczas pomiarów funkcjami. Jednym z nich jest układ wytwarzania wiązki molekularnej w postaci nadźwiękowego impulsu gazowego. Drugim jest układ mikrofalowy zapewniający pobudzenie próbki i detekcję emitowanego przez nią promieniowania. Synchronizację pracy całego spektrometru kontroluje program komputerowy FFT9.

Poniżej omówiono budowę i działanie spektrometru. Szczegółowe informacje techniczne dotyczące aparatury zostały podane przez Kisiela i in. [65].

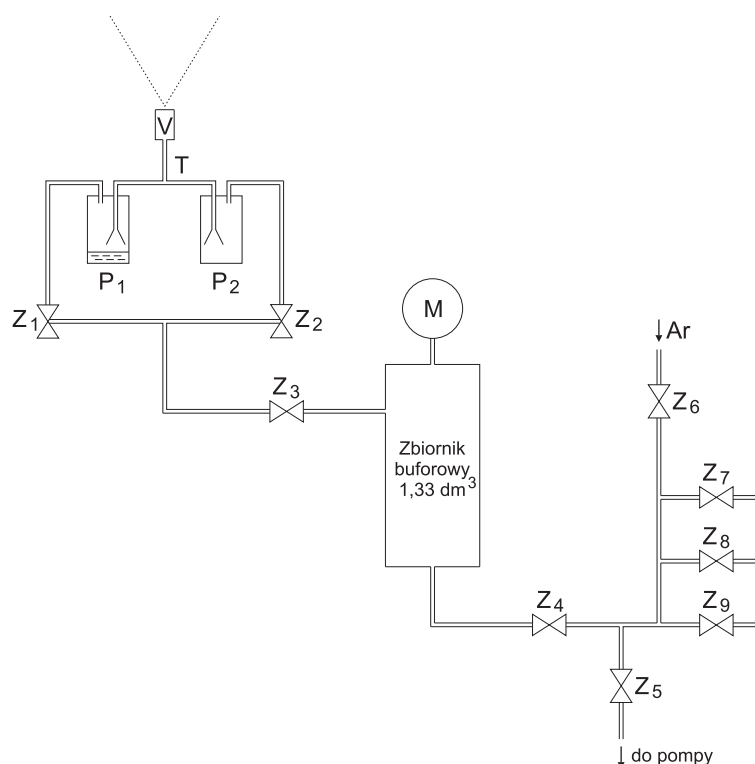
3.1.1 Wiązka molekularna

Największym elementem składowym spektrometru jest komora próżniowa w kształcie poziomego walca o długości około 1 m i średnicy 60 cm. Komora jest połączona zaworem o średnicy 40 cm z pompą dyfuzyjną o wydajności 5000 l/s, za którą znajduje się pompa rotacyjna o szybkości pompowania 100 m³/h. Komora próżniowa jest zaopatrzona w dużą klapę próżniową, przez którą umieszczony został w środku moduł rezonatora mikrofalowego. Ciśnienie w komorze jest utrzymywane na poziomie 10⁻⁷ hPa. Próbką badanego związku jest rozcieńczona neutralnym gazem nośnym i podawana do komory próżniowej w postaci impulsów gazowych rozprężających się stożkowo w kierunku prostopadłym do osi rezonatora mikrofalowego. Ekspansja następuje przez mały otwór ciśnieniowego zaworu elektromagnetycznego **V** typu General Valve Corp. Series 9, zwany dalej dyszą ekspansyjną. W zależności od rodzaju badanej substancji rozprężanie gazu następuje od ciśnienia 0,5 – 4 atm przed dyszą ekspansyjną do około 10⁻⁴ hPa w komorze próżniowej. Dzięki temu cząsteczki gazu osiągają na skutek adiabatycznego rozprężania bardzo niską temperaturę kinetyczną (w układzie odniesienia poruszającym się wraz z próbką), a także porównywalnie niską temperaturę rotacyjną. Jeśli stosowanym gazem nośnym jest argon, to efektywna temperatura rotacyjna gazu w wiązce molekularnej wynosi w przybliżeniu 1 K. Pozwala to na obserwację widma rotacyjnego o rozdzielczości subdopplerowskiej.

Zastosowany podwójny sposób rozprężania gazu do komory próżniowej (najpierw przez otwór o średnicy 0,35 mm, następnie przez dyszę 0,5 mm) wydłuża czas ekspansji pojedynczego impulsu gazowego. Typowy czas trwania impulsów gazowych badanych substancji wynosił 0,8 – 1,5 ms. Ciągłe działanie pomp dyfuzyjnej i rotacyjnej pozwala na usuwanie dość znacznych ilości gazu wprowadzanego do komory próżniowej i zapewnia powtarzalną jakość naddźwiękowej wiązki molekularnej z każdego impulsu gazowego wytworzonego przez dyszę. Typowa częstotliwość wprowadzania impulsów gazowych do komory próżniowej to około 3 Hz.

Próbka jest dostarczana do dyszy przez odpowiedni układ, którego schemat przedstawiono na rysunku 3.2. Badana substancja może być przygotowana na kilka różnych sposobów, w zależności od wymagań przeprowadzanego eksperymentu. Jedną z możliwości jest sporządzenie gazowej mieszanki w zbiorniku buforowym o pojemności 1,33 l, do którego można doprowadzić używane w eksperymencie gazy przyłączając pojemniki z nimi do linii ograniczonych zaworami **Z₇–Z₉** (rysunek 3.2). Zawartość badanej substancji lub składników ją tworzących w przypadku kompleksów międzycząsteczkowych nie przekracza 1% objętości gazu nośnego. Podstawowym stosowanym gazem nośnym jest argon, doprowadzony do układu podawania próbki przez zawór **Z₆**. W szczególnych przypadkach, jak to było na przykład przy pomiarach HDO...HCl (podrozdział 5.1), można zastosować hel zamiast argonu w celu podwyższenia efektywnej temperatury ekspansji próbki do komory próżniowej.

Gaz ze zbiornika buforowego jest prowadzony dwukanałowo przez zawo-



Rysunek 3.2: Schemat układu podawania próbki w spektrometrze FTMW. Zbiornik buforowy o pojemności $1,33 \text{ dm}^3$, ograniczony zaworami Z_3 i Z_4 , zaopatrzony jest w manometr M o zakresie ciśnień od $-0,1$ do $0,3 \text{ MPa}$ w stosunku do ciśnienia atmosferycznego. Z_5 zamyka dojście do pompy rotacyjnej. Przez zawór Z_6 doprowadzany jest argon, a przez Z_7 , Z_8 , Z_9 można wprowadzać do układu dodatkowe gazowe substancje. Otwarcie zaworów Z_1 i Z_2 reguluje się strumienie gazu przepływające nad zbiorniczkami P_1 i P_2 , w których można umieszczać próbki w postaci ciekłej lub stałej. Połączenie obu strumieni następuje w trójniku T , skąd gaz przechodzi do dyszy ekspansyjnej V i jest rozprężany impulsowo do komory próżniowej.

ry Z_1 i Z_2 w kierunku dyszy ekspansyjnej. Oba strumienie przepływają nad dodatkowymi zbiorniczkami P_1 , P_2 , w których można umieszczać do 3 cm^3 badanej substancji w przypadku, gdy występuje ona w fazie ciekłej albo stałej. Zależnie od potrzeb i rodzaju stosowanych związków chemicznych wykorzystuje się zbiorniczki wykonane ze stali nierdzewnej albo z teflonu. Ilość przepływającego danym kanałem gazu jest regulowana stopniem otwarcia zaworów Z_1 , Z_2 . Oba kanały łączą się w trójniku T umieszczonym ok. 10 cm przed dyszą ekspansyjną.

Jeśli mieszanekę gazu nośnego i składników potrzebnych do utworzenia badanego kompleksu sporządzono w zbiorniku buforowym, to kieruje się ją bezpośrednio do dyszy nad pustymi zbiorniczkami P_1 , P_2 . Metodę tę zastosowano w badaniach dimeru $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ (rozdział 4). Wykorzystanie próbki w fazie ciekłej (np. stężony kwas solny w badaniach $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$, rozdział 5) wyma-

ga umieszczenia jej w jednym ze zbiorniczków. W przypadku kwasu solnego ciśnienie par nad cieczą w temperaturze pokojowej było wystarczające, aby obserwować tworzenie się kompleksów międzymolekularnych. W sytuacji, gdy próbka jest mniej lotna lub w fazie stałej, stosuje się system kontrolowanego podgrzewania elementów układu podawania próbki (zbiorniczków \mathbf{P}_1 , \mathbf{P}_2 , rurek doprowadzających i dyszy \mathbf{V}) do temperatury warunkującej odpowiednie ciśnienie par badanej substancji. W taki sposób otrzymano na przykład widma halogenowych pochodnych adamantanu.

Zbiornik buforowy współpracuje z osobną pompą rotacyjną, która umożliwia odpompowanie całego układu połączeń aż do dyszy ekspansyjnej. Stosunkowo łatwy demontaż poszczególnych elementów układu podawania próbki pozwala na wykonywanie prac konserwacyjnych, szczególnie koniecznych w przypadku badań prowadzonych z substancjami silnie reaktywnymi, jak na przykład gazowy HCl czy HBr.

3.1.2 Fourierowski eksperyment mikrofalowy

Wprowadzany impulsowo do komory próżniowej gaz jest poddany działaniu promieniowania mikrofalowego wewnątrz konfokalnej wnęki mikrofalowej Fabry'ego-Pérot. Wnękę tworzą dwa wklęsłe aluminiowe zwierciadła umieszczone we wzajemnej odległości ok. 80 cm w komorze próżniowej w postaci modułu rozpartego na ośmiu prętach inwarowych o średnicy 2 cm każdy. Średnica zwierciadeł wynosi $2r = 50$ cm, zaś promień krzywizny $R = 91$ cm, co daje na podstawie warunku Fresnela

$$\frac{r^2}{R\lambda} = 1 \quad (3.1)$$

teoretyczną dolną granicę osiąganą przez spektrometr częstotliwości bez istotnej straty czułości około 4,5 GHz. Jedno z lusterek rezonatora jest ruchome. Pozwala to na strojenie wnęki rezonansowej do określonej częstotliwości poprzez śledzenie odbitego od rezonatora sygnału docierającego do odpowiednio umieszczonego detektora mikrofalowego \mathbf{D} (rysunek 3.1). Możliwe jest strojenie ręczne za pomocą odpowiedniego pokrętkła bądź automatyczne, wykorzystujące komputerowo sterowany mechanizm przesuwu zwierciadła. Promieniowanie mikrofalowe jest wprowadzane i odbierane poprzez umieszczone centralnie w zwierciadłach rezonatora anteny typu L, \mathbf{A}_{nad} i \mathbf{A}_{odb} . Anteny można w prosty sposób wymieniać dobierając ich rozmiar do zakresu pracy spektrometru. Wraz z cyrkulatorem strojenia wnęki \mathbf{C} są one jedynymi elementami wymienianymi w trakcie pracy spektrometru w całym zakresie częstotliwości 2 – 18,5 GHz.

Sygnał mikrofalowy jest formowany i prowadzony wyłącznie szerokopasmowym torem mikrofalowym wykonanym w technologii współosiowej (koaksjalnej) linii transmisyjnej. Dwa źródła mikrofal: szerokopasmowy generator mikrofalowy (sweeper) HP-8620C/HP-86290C oraz syntezer HP-8672A, są ze sobą sprzężone za pomocą synchronizatora HP-8709A i pozwalają na pracę spektrometru w zakresie częstotliwości 2 – 18,5 GHz. Zadaniem sweepera jest wytwarzanie sygnału w postaci krótkich impulsów mikrofalowych wzbudzających

badaną próbkę, formowanych przez diodę PIN \mathbf{P}_1 (rysunek 3.1). Promieniowanie wytwarzane przez syntezer stanowi wzorzec częstotliwości stabilizujący pracę sweepera i jest równocześnie wykorzystane do detekcji promieniowania emitowanego przez wzbudzone cząsteczki poprzez odpowiednie zmieszanie mieszaczem \mathbf{M}_2 .

W trakcie ekspansji pojedynczego impulsu gazowego generator impulsów 1 wyzwała wiele impulsów mikrofalowych, które przez diodę PIN \mathbf{P}_1 i antenę nadawczą \mathbf{A}_{nad} (rysunek 3.1) wzbudzają badane cząsteczki. Użycie więcej niż jednego impulsu mikrofalowego do próbkowania pojedynczego impulsu gazowego jest możliwe, gdyż czas relaksacji pobudzonych molekuł jest wyraźnie krótszy od czasu trwania impulsu gazowego. Kontrolę ilości impulsów mikrofalowych przypadających na jeden impuls gazowy zapewnia sterownik własnej konstrukcji, nazwany "FTMW pulse box". Pozwala on na ustawienie maksymalnie 99 impulsów mikrofalowych działających na pojedynczy impuls gazowy. Ilość ta zależy ściśle od warunków ekspansji gazu w przeprowadzonym doświadczeniu i czasu, w jakim wiązka molekularna przebiega przez obszar rezonatora mikrofalowego. Typowo w ciągu około 1 ms trwania pojedynczego impulsu gazowego jest on próbkowany 8 – 12 impulsami mikrofalowymi. W zależności od warunków danego eksperymentu i intensywności obserwowanego sygnału odpowiedni uśrednia się go dla 100 – 1000 impulsów gazowych. Należy pamiętać, iż widmo otrzymane z np. 500 impulsów gazowych przy próbkowaniu pojedynczego impulsu gazowego 10 impulsami mikrofalowymi, jest w efekcie wynikiem uśrednienia 5000 indywidualnych interferogramów emisji molekularnej na skutek pobudzenia mikrofalowego.

Wstępne zbieranie sygnału emisyjnego i uśrednianie go dla kolejnych impulsów gazowych następuje w cyfrowym oscyloskopie LeCroy 9310A. Otrzymany dla odpowiedniej w danym przypadku ilości uśrednień wieloimpulsowy sygnał jest przesyłany po zakończeniu pomiaru przez magistralę GP-IB do komputera. W komputerze następuje złożenie sygnału pochodzącego od kolejnych impulsów mikrofalowych w jeden interferogram w funkcji czasu. Kolejnym krokiem jest wykonanie na uśrednionym interferogramie transformacji Fouriera algorytmem FFT (ang. *Fast Fourier Transform*), w wyniku czego otrzymuje się widmo badanej substancji w domenie częstotliwości. Czynności te są wykonywane przez program FFT9 sterujący pracą spektrometru, a także pozwalający na zapisanie na dysku otrzymanego widma.

Wynikiem pojedynczego pomiaru są częstotliwości ν_m przejść molekularnych o wartościach mniejszych i większych od częstotliwości ν_p pompujących impulsów mikrofalowych. Z powodów konstrukcyjnych układ detekcji nie różni znak różnicy częstotliwości $\Delta\nu = \nu_m - \nu_p$. Prowadzi to do nakładania się linii o $-0,5 < \Delta\nu < 0,5$ MHz i dodatkowo wymaga określenia znaku $\Delta\nu$ dla każdej mierzonej częstotliwości.

Wartość otrzymanej częstotliwości przejścia rotacyjnego jest efektem uśrednienia wyników dwóch pomiarów. Optymalną intensywność sygnału molekularnego rejestruje się, gdy różnica $\Delta\nu$ mieści się w zakresie 0,2 – 0,3 MHz. Pomiaru konkretnej częstotliwości ν_m dokonuje się dla dwóch częstotliwości

impulsów pompujących: większej oraz mniejszej o określoną wartość $\Delta\nu$ od mierzonej częstotliwości. Technicznie realizuje się to w ten sposób, że wnękę rezonansową dostraja się do częstotliwości ν_m , zaś impulsy mikrofalowe mają częstotliwość $\nu_m \pm \Delta\nu$.

W porównaniu z oryginalną wersją spektrometru Balle'a–Flygare'a opisany układ w IF PAN zawiera szereg modyfikacji ułatwiających pracę oraz poprawiających jego czułość. Najważniejszą z nich jest zastąpienie falowodowego układu mikrofalowego układem zbudowanym wyłącznie z mikrofalowych elementów koaksjalnych. Pozwala to na pracę w pełnym zakresie działania spektrometru bez konieczności przebudowy toru mikrofalowego. Jedynymi wymienianymi w trakcie pracy elementami są anteny, \mathbf{A}_{nad} i \mathbf{A}_{odb} , oraz cyrkulator \mathbf{C} .

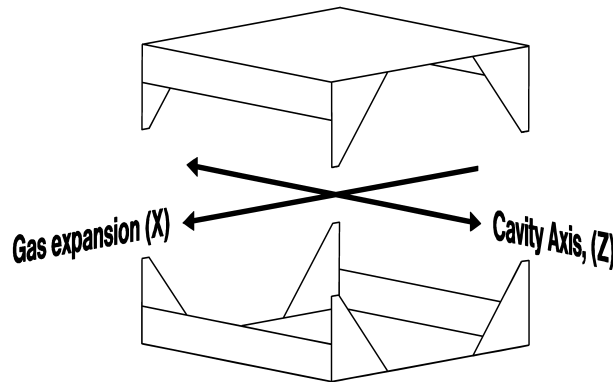
Innym istotnym usprawnieniem jest wykorzystanie uniwersalnego oscyloskopu cyfrowego do uśredniania molekularnego sygnału emisyjnego.

Nieodzowną częścią omawianego urządzenia jest komputerowy system kontroli pracy spektrometru oraz przetwarzania i archiwizacji danych. Zastosowanie komputerowego sterowania położeniem jednego ze zwierciadeł rezonatora umożliwia automatyczne przeszukiwanie w wybranym zakresie częstotliwości. Funkcja ta jest bardzo pomocna w początkowych pomiarach nowych układów molekularnych, gdy nieznane są jeszcze dokładne częstotliwości przejść rotacyjnych i wstępnych pomiarów dokonuje się na podstawie różnego rodzaju przewidywań. Są one najczęściej bardzo mało dokładne w stosunku do szerokości okna widmowego spektrometru, co narzuca konieczność przeszukiwania jakiegoś zakresu częstotliwości. Wykonuje się to automatycznie, przemieszczając krok po kroku wybrany obszar częstotliwości w poszukiwaniu rzeczywistych wzbudzeń rezonansowych badanej próbki. Typowo stosuje się przeszukiwanie wybranego obszaru częstotliwości z krokiem 0,3 – 0,5 MHz, gdyż szerokość okna widmowego dla pojedynczego pomiaru z częstotliwością mikrofal ν_p zawiera się w przedziale od $(\nu_p - 0,5)$ do $(\nu_p + 0,5)$ MHz.

3.2 Pomiar efektu Starka

Wyznaczanie elektrycznego momentu dipolowego stało się możliwe dzięki skonstruowaniu odpowiedniego układu elektrod do pomiarów efektu Starka (zwanymi dalej elektrodami starkowskimi). Układ ten, szczegółowo opisany w pracach [66] i [67], charakteryzuje się nowatorską konstrukcją w porównaniu do wcześniej stosowanych rozwiązań. Podstawowym ograniczeniem aparaturowym dotyczącym pomiarów starkowskich we wnękowych spektrometrach z nadźwiękową wiązką molekularną było uzyskanie jednorodnego pola elektrycznego w sposób niezakłócający przebiegu wiązki gazowej ani modu mikrofalowego w rezonatorze. W przedstawionym rozwiązaniu udało się pokonać te techniczne niedogodności.

Wewnątrz komory próżniowej umieszczono dwa równoległe moduły elektrod zbudowane z płyt aluminiowych o wymiarach 28×28 cm. Wzajemna od-

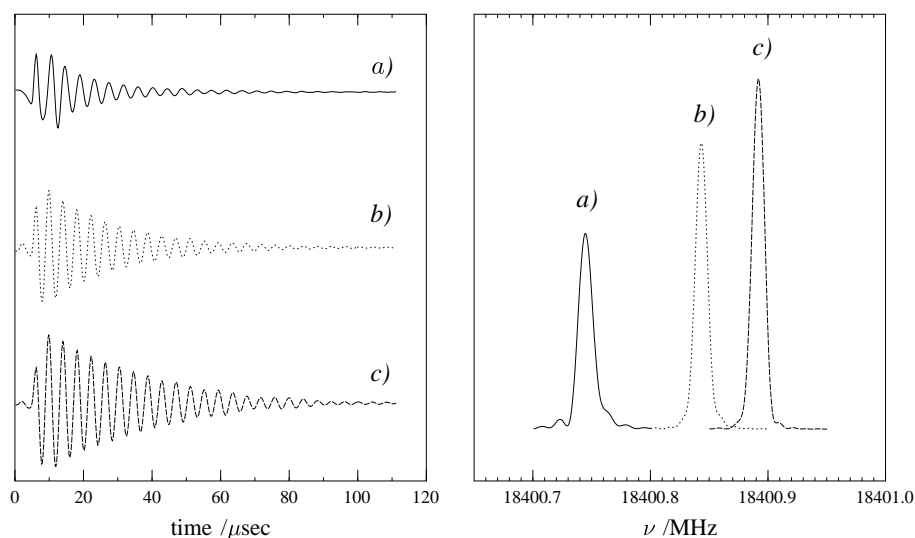


Rysunek 3.3: Elektrody użyte w pomiarach efektu Starka. Oś X oznacza kierunek ekspansji gazu z dyszy do komory próżniowej, oś Z —oś rezonatora mikrofalowego. Oś Y , zgodna z kierunkiem przyłożonego pola elektrycznego, przechodzi przez środki dwóch płaskich, wzajemnie równoległych elektrod.

ległość między tymi płytami wynosi około 27 cm. Geometria elektrod, przedstawiona na rysunku 3.3, została zoptymalizowana dzięki przeprowadzonym trójwymiarowym numerycznym obliczeniom pola elektrycznego. Ich wynikiem było uzupełnienie obydwu płyt aluminiowych dodatkowymi bocznymi i narożnymi elementami poprawiającymi jednorodność pola elektrycznego w obszarze pomiędzy nimi [66]. Kształt elektrod istotnie wpływa na efektywną wartość pola elektrycznego, co pokazano na rysunku 3.4. Przedstawia on widma składowej $J = 1 \leftarrow 0$, $F = 0 \leftarrow 1$, $M_F = 0$ cyjanku metylu, o częstotliwości $\nu_0 = 18399,8924$ MHz przy zerowym polu, zarejestrowane dla trzech różnych geometrii elektrod. Napięcie i odległość między elektrodami we wszystkich trzech przypadkach były jednakowe, $U = 3126$ V, $d = 27,6$ cm. Uzyskane widma różnią się intensywnością i długością interferogramów, jak również wartością starkowskiego przesunięcia częstotliwości. Różnice te są konsekwencją różnego stopnia niejednorodności pola elektrycznego związanych z zastosowaniem elektrod o różnych kształtach.

Początkowo elektrody były rozdzielone słupkami wykonanymi z odpowiedniego izolatora. Jednak w trakcie wstępnych pomiarów momentu dipolowego dimeru $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ [68] okazało się, że na materiale izolacyjnym gromadzi się ładunek elektryczny, co wnosi obserwowalne zakłócenia do jednorodności pola elektrycznego pomiędzy elektrodami. Efekty te próbowano zminimalizować poprzez dobór materiału, z którego wykonano słupki. Niestety dla wszystkich trzech zastosowanych materiałów: teflonu, ceramiki i kwarcu, zaobserwowano efekt gromadzenia się ładunku elektrycznego, największy dla słupków teflonowych. Zrezygnowano więc ze słupków, a elektrody zamocowano wewnątrz komory próżniowej w inny sposób: górna elektroda została zawieszona na przewodnicach ruchomego zwierciadła, a dolna oparta o dno komory. Odpowiednie rozwiązania mechaniczne zapewniają powtarzalność ustawienia elektrod i ich równoległość po każdorazowym demontażu.

Pole elektryczne jest wytwarzane przez przyłożenie do elektrod symetrycz-



Rysunek 3.4: Interferogramy i ich transformacje Fouriera dla składowej Starkowskiej CH_3CN $J = 1 \leftarrow 0$, $F = 0 \leftarrow 1$, $M_F = 0$ przesuniętej od $\nu_0 = 18399,8924$ MHz wskutek przyłożonego pola elektrycznego. Widma zostały zarejestrowane dla identycznych odległości między elektrodami $d = 27,6$ cm i różnicy napięć $U = 3126$ V przy użyciu: (a) płaskich, wzajemnie równoległych płyt o wymiarach 28×28 cm, (b) równoległych płyt zaopatrzonych w boczne elementy o wymiarach $28 \times 3,5$ cm, umieszczonych prostopadłe do kierunku ekspansji gazu, (c) równoległych płyt z bocznymi elementami i dodatkowymi bocznymi narożnikami o kształcie zbliżonym do równoramiennej trójkąta prostokątnego z przyprostokątną równą 8 cm, prostopadłymi do osi promieniowania mikrofalowego. Wartości efektywnego natężenia pola wynoszą odpowiednio 105,6, 111,1 i 113,6 V/cm w porównaniu do 113,3 V/cm otrzymanego z warunku U/d .

nie przeciwnych napięć. Najczęściej stosowanym sposobem kalibracji odległości pomiędzy elektrodami Starkowskimi jest wykorzystanie odpowiedniego przejścia rotacyjnego w cząsteczce OCS. W zakresie częstotliwości 2 – 18,5 GHz używanego spektrometru jedynym dostępnym jest przejście $J = 1 \leftarrow 0$. W przypadku przeprowadzonych w niniejszej pracy pomiarów jest to mało skuteczna metoda, ponieważ przy stosowanych natężeniach pola elektrycznego o wartościach mniejszych od 500 V/cm przesunięcie Starkowskie linii OCS wynosi maksymalnie 1,4 MHz. W związku z tym zastosowano nowy sposób kalibracji odległości międzyelektrodowej wykorzystując pomiary przesunięć Starkowskich linii dwóch innych cząsteczek o elektrycznych momentach dipolowych znanych z dużą dokładnością, tj. CH_3CN , $\mu = 3,92197(13)$ D [69] oraz CH_3I , $\mu = 1,6406(4)$ D [70]. W tabeli 3.1 przedstawiono stałe spektroskopowe tych molekuł używane do kalibracji odległości pomiędzy elektrodami, dostępne z literatury. Pomiary kalibracyjne wykonuje się na składowych nadsubtelnych liniach rotacyjnych $J = 1 \leftarrow 0$ mierząc maksymalne przesunięcia Starkowskie 5,5 MHz w cząsteczce CH_3CN dla pola 315 V/cm oraz 4,5 MHz w CH_3I dla

Tabela 3.1: Stałe spektroskopowe CH₃CN i CH₃I użyte w kalibracjach odległości między elektrodami starkowskimi.

	CH ₃ CN ^a	CH ₃ I ^b
A /MHz	158099,06(7) ^{c,d}	[155094,63] ^e
$B = C$ /MHz	9198,899299(80)	7501,275744(26)
D_J /kHz	3,8048(15)	6,307543(87)
D_{JK} /kHz	177,417(5)	98,7688(24)
D_K /kHz	2832,(4) ^c	[2689,14] ^d
H_J /Hz	-0,0140(56)	-0,003452(13)
H_{JK} /Hz	1,071(19)	0,05847(27)
H_{KJ} /Hz	6,006(52)	4,617(17)
χ_{aa} /MHz	-4,22534(73)	-1934,1395(23)
M_{aa} /kHz	[0,7] ^e	17,383(51)
$M_{bb} = M_{cc}$ /kHz	1,85(19)	17,420(16)
μ_a /D	3,92197(13) ^f	1,6406(4) ^g

^aBoucher i in. [71]. ^bGray i Butcher [72].^cBłąd standardowy w jednostkach ostatnich podanych cyfr.^dAnttila i in. [73]. ^eWartość założona.^fGadhi i in. [69]. ^gGadhi i in. [70].

pola 460 V/cm. W tabelach 3.2 i 3.3 przedstawiono przykładowe wyniki pomiarów kalibracyjnych, uznawane za wzorcowe. Otrzymane w obu przypadkach efektywne odległości między elektrodami są wzajemnie zgodne i wynoszą $d(\text{CH}_3\text{CN}) = 26,9641(13)$ cm oraz $d(\text{CH}_3\text{I}) = 26,9683(25)$ cm, podczas gdy rzeczywista odległość między elektrodami wynosiła 27,05(5) cm.

Najczęściej mierzonymi przejściami starkowskimi są przejścia opisane regułą wyboru $\Delta M_F = 0$, otrzymywane w przypadku wzajemnie równoległej orientacji wektorów pól elektrycznych: przyłożonego przez elektrody starkowskie i promieniowania mikrofalowego. W spektrometrze wnękowym równoległą orientację uzyskuje się ustawiając anteny mikrofalowego rezonatora spektrometru równoległe do kierunku przyłożonego pola elektrycznego (wzdłuż osi Y , rysunek 3.3) [67]. Prostopadła orientacja pomiędzy antenami a kierunkiem przyłożonego pola elektrycznego umożliwia obserwację przejść $\Delta M_F = \pm 1$. Czasami niewielka niedokładność w równoległym ustawieniu anten może spowodować jednoczesne pojawienie się przejść typu $\Delta M_F = 0$ i $\Delta M_F = \pm 1$. Istotne znaczenie ma również dobór długości anten nadawczo–odbiorczych. W przypadku spektrometru FTMW widma o optymalnej intensywności i kształcie uzyskiwane są przy zastosowaniu anten o długości pomiędzy $\lambda/4$ a $\lambda/2$, gdzie λ oznacza długość fali stosowanego promieniowania mikrofalowego. Optymalne sprzężenie z modem mikrofalowym rezonatora i selektywne wzbudzenia spełniające warunek albo $\Delta M_F = 0$ albo $\Delta M_F = \pm 1$ otrzymuje się stosując anteny

Tabela 3.2: Częstotliwości starkowskie zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla CH_3CN .

U^a	E^b	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
$J = 1 \leftarrow 0, F = 1 \leftarrow 1:$		$M_F = 1$		$M_F = 0$	
0,0	0,00	18396,7240	-1,2		
3801,6	140,99	18398,0772	-2,0		
5381,4	199,58	18399,1758	-3,5	18398,6931	-0,8
6584,6	244,20	18400,2035	-1,3	18399,6741	1,7
7601,3	281,90	18401,2071	-3,0	18400,6551 ^c	4,3
8501,8	315,30	18402,2098	-1,1	18401,6399 ^d	1,7
$J = 1 \leftarrow 0, F = 2 \leftarrow 1:$		$M_F = 1$		$M_F = 0$	
0,0	0,00	18397,9928	-3,7		
3799,8	140,92	18399,8703	0,8	18399,6106	1,1
5381,4	199,58	18402,0087	-3,3	18400,8726	-2,1
6585,5	244,23	18404,2012	-2,8	18401,9722 ^e	-0,1
7601,3	281,90	18406,4120	-5,8	18403,0154	1,6
8500,9	315,27	18408,6569	4,5	18404,0374 ^f	1,7
$J = 1 \leftarrow 0, F = 0 \leftarrow 1:$		$M_F = 0$			
0,0	0,00	18399,8919	-0,5		
3799,8	140,92	18401,5055	0,9		
5381,4	199,58	18403,4798	-2,8		
6585,5	244,23	18405,5990	-3,1		
7601,3	281,90	18407,7810	1,9		
8500,9	315,27	18409,9955	3,4		

^aRóżnica napięć, w V, pomiędzy elektrodami starkowskimi.

^bNatężenie pola elektrycznego, w V/cm, obliczone dla efektywnej odległości między elektrodami $d = 26,9641(13)$ cm.

^c $U = 7599,7$ V, $E = 281,84$ V/cm. ^d $U = 8502,3$ V, $E = 315,32$ V/cm.

^e $U = 6584,6$ V, $E = 244,20$ V/cm. ^f $U = 8501,8$ V, $E = 315,30$ V/cm.

Tabela 3.3: Częstotliwości starkowskie zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla CH₃I.

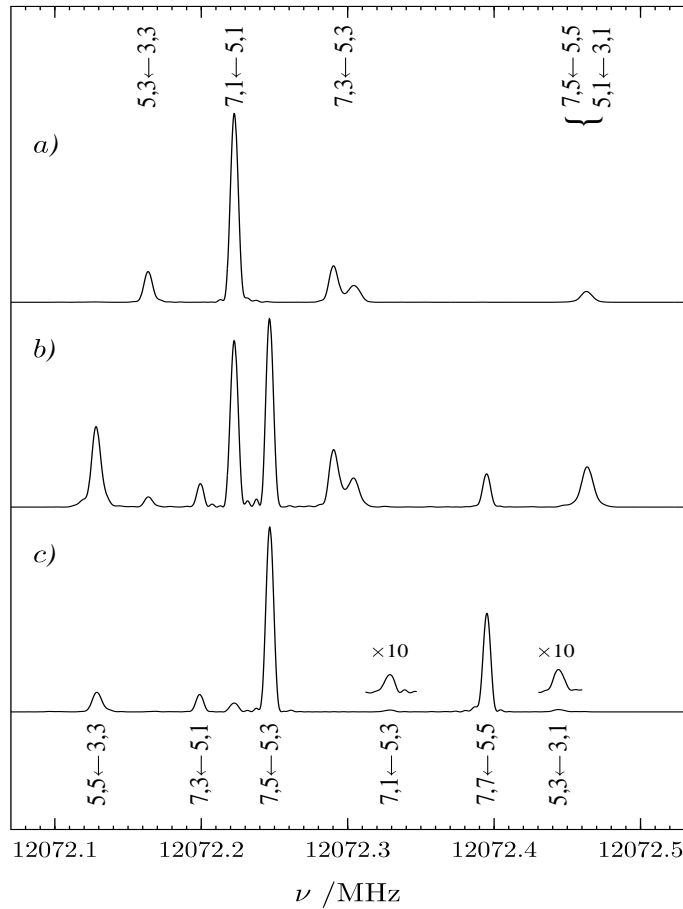
U^a	E^b	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
$J = 1 \leftarrow 0, F = 5/2 \leftarrow 5/2:$		$M_F = 5/2$		$M_F = 3/2$	
0,0	0,00	14694,9335	3,7		
6199,0	229,86	14696,0456	-0,9	14695,6854	3,1
8770,3	325,21	14697,1637	-0,7	14696,4383 ^c	2,3
10745,4	398,45	14698,2820	-1,2	14697,1895	0,1
12405,5	460,00	14699,3921	-6,0	14697,9396 ^d	-0,4
$J = 1 \leftarrow 0, F = 5/2 \leftarrow 7/2:$		$M_F = 5/2$			
0,0	0,00	15100,7500	3,6		
6199,0	229,86	15101,5292	2,3		
8769,8	325,19	15102,3118	2,8		
10745,4	398,45	15103,0923	-0,8		
12403,7	459,94	15103,8726	-1,6		
		$M_F = 3/2$		$M_F = 1/2$	
6199,0	229,86	15101,6443	2,2	15101,7018	2,3
8770,3	325,21	15102,5403	1,6	15102,6546	1,9
10745,4	398,45	15103,4386	2,4	15103,6068	0,8
12403,7	459,94	15104,3274	-2,1	15104,5513 ^e	-2,2
$J = 1 \leftarrow 0, F = 5/2 \leftarrow 3/2:$		$M_F = 3/2$		$M_F = 1/2$	
0,0	0,00	15275,8949	1,7		
6199,0	229,86	15276,6360	2,9	15276,7192	1,9
8769,8	325,19	15277,3776	2,9	15277,5474	3,6
10745,4	398,45	15278,1195	0,9	15278,3742	1,0
12401,4	459,85	15278,8600	1,2	15279,2001	1,2

^aRóżnica napięć, w V, pomiędzy elektrodami starkowskimi.

^bNatężenie pola elektrycznego, w V/cm, obliczone dla efektywnej odległości między elektrodami $d = 26,9683(25)$ cm.

^c $U = 8771,6$ V, $E = 325,26$ V/cm. ^d $U = 12404,5$ V, $E = 459,97$ V/cm.

^e $U = 12402,7$ V, $E = 459,90$ V/cm.



Rysunek 3.5: Składowe $\Delta M_F = 0$ i $\Delta M_F = \pm 1$ w widmie CH_3CCl zarejestrowane dla przyłożonego pola o natężeniu 93 V/cm . Widma (a) i (c) otrzymano dla odpowiednio równoległego i prostopadłego względem pola elektrycznego ustawienia anten $L = 12 \text{ mm}$. Widmo (b) zarejestrowano dla konfiguracji równoległej krótszych anten, $L = 8 \text{ mm}$. Składowe na rysunku opisane są przez $2F'$, $2M'_F \leftarrow 2F''$, $2M''_F$.

o długości zbliżonej do połowy długości fali stosowanego promieniowania, $\lambda/2$.

Oba te przypadki ($\Delta M_F = 0$ oraz $\Delta M_F = \pm 1$) ilustruje rysunek 3.5 (a) i (c). Przedstawione są na nim składowe starkowskie zmierzone dla chlorku *tert*-butylu w polu elektrycznym o natężeniu 93 V/cm przy użyciu anten o długości 12 mm , które w tym przypadku spełniają warunek $L \approx \lambda/2$. W trakcie pomiarów momentu dipolowego $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ stwierdzono, że zastosowanie anten krótszych niż $\lambda/2$ prowadzi do niekontrolowanego pojawiania się jednocześnie składowych $\Delta M_F = 0$ i $\Delta M_F = \pm 1$, co ilustruje rysunek 3.5 (b). Widmo to uzyskano stosując anteny o długości $L = 8 \text{ mm}$ ustawione równoległe do kierunku pola elektrycznego. Podobne widmo otrzymano zmieniając ustawienie anten na prostopadłe do pola elektrycznego. Przyczyną takiego zachowania jest fakt, że podstawowy mod mikrofalowy rezonatora jest złożony z dwóch wzajemnie prostopadłych zdegenerowanych składowych. W normalnych warunkach tylko

ta z nich, dla której wektor pola elektrycznego jest równoległy do osi wyznaczonej przez anteny, zostaje wzbudzona. Jednakże z powodu nieuniknionych nieznaczących odstępstw fizycznego rezonatora od idealnego, o symetrii osiowej, druga składowa zostaje również wzbudzona, czego efektem jest pojawienie się w widmie obu składowych starkowskich $\Delta M_F = 0$ i $\Delta M_F = \pm 1$.

Odległość pomiędzy elektrodami w komorze próżniowej jest na tyle duża, że obecność samych elektrod nie zakłóca modu mikrofalowego rezonatora FTMW. Pozwala to jednak na stosowanie jedynie dość małych pól elektrycznych, gdyż na przykład przyłożenie stosunkowo dużego jak na warunki przeprowadzanego eksperymentu napięcia pomiędzy elektrodami $U = 10000$ V odpowiada natężeniu pola elektrycznego około 370 V/cm. W przypadku układów zawierających jądra o niezerowym momencie kwadrupolowym konsekwencją stosowania małych pól elektrycznych jest obserwacja rozszczepień starkowskich porównywalnych z rozszczepieniami kwadrupolowymi. Jest to zakres tzw. pola pośredniego (podrozdział 2.5), w którym analiza wyników jest trudna. Do opracowania tych wyników powstał specjalny program (QSTARK), opisany w następnym podrozdziale.

3.3 Programy komputerowe

Prowadzenie badań w dziedzinie spektroskopii rotacyjnej jest związane z intensywnym wykorzystaniem metod komputerowych. Umożliwiają one zarówno przeprowadzanie pomiarów, jak też późniejsze przetwarzanie otrzymanych wyników spektroskopowych w celu uzyskania informacji o własnościach badanych cząsteczek czy kompleksów molekularnych.

Omówione poniżej w skróty sposoby programy komputerowe zastosowano w pomiarach i analizie wyników przeprowadzonych w niniejszej pracy. Z wyjątkiem pakietu SPFIT/SPCAT autorstwa Picketta [62, 63], użyte programy zostały napisane przez Kisiela i Pszczołkowskiego w języku FORTRAN. Wszystkie te programy są ogólnodostępne w witrynie internetowej PROSPE [32], gdzie można znaleźć ich dokładny opis wraz z przykładami zastosowania i kodami źródłowymi.

3.3.1 Programy pomiarowe

FFT9 — program pomiarowy, sterujący pracą spektrometru FTMW oraz częściowo analizujący otrzymane wyniki. Pozwala na automatyzację procesu wyboru warunków mikrofalowych eksperymentu (ustawianie częstotliwości pomiarowej, strojenie wnęki), jak również automatyczne przemieszczanie wybranego obszaru częstotliwości w poszukiwaniu linii emisyjnych nowo badanych układów molekularnych. Moduł analizy FFT sygnału emitowanego przez próbkę jest zbudowany na bazie standardowo wykorzystywanych narzędzi numerycznych [74]. Umożliwia on szybkie określenie częstotliwości zmierzonych przejść rotacyjnych oraz zastosowanie odpowiednich filtrów usuwających różnego ro-

dzaju efekty aparaturowe, jak to pokazano na rysunku 1 w pracy [75]. Odpowiednia opcja programu zapisuje dane pomiarowe na dysku w postaci pliku zawierającego podstawowe informacje o pomiarze oraz interferogram w domenie czasowej uśrednionego sygnału emisyjnego próbki.

FILMAN — służy do archiwizacji w postaci skompresowanego pliku wielu pojedynczych widm zapisanych w trakcie pomiarów spektrometrem FTMW.

VIEWM — pozwala na przeglądanie zarejestrowanych widm zarówno w postaci indywidualnych plików, jak też archiwów utworzonych programem FILMAN. Program umożliwia wykonanie wielu użytecznych czynności podczas analizy pojedynczych wyników (np. przeprowadzenie transformacji Fouriera zapisanego interferogramu, określenie częstotliwości linii widmowych, filtrację widma, itp.).

3.3.2 Programy do analizy danych

SPFIT/SPCAT — pakiet programów napisany przez Picketta [62, 63], którego główną zaletą jest bardzo rozbudowana możliwość konstruowania hamiltonianu i doboru opisujących go stałych spektroskopowych w zależności od rozpatrywanego problemu badawczego. Program SPFIT służy zarówno do pasowania tych stałych do zmierzonych w eksperymencie mikrofalowym przejść rotacyjnych, jak również do przewidzenia częstotliwości przejść rotacyjnych przy założonych wartościach stałych spektroskopowych. Programem SPCAT można przewidzieć pełne widmo w wybranym zakresie częstotliwości w oparciu o pasowanie dokonane programem SPFIT. Oprócz kompletnej dokumentacji pakietu dostępnej w witrynie internetowej [63] dodatkowe praktyczne informacje o tych programach są zawarte w pliku CRIB.HTM umieszczonym w witrynie [32] oraz w witrynie zespołu prof. Winnewissera z Kolonii [76].

ASCP — program służący do wizualizacji w postaci wykresów “patyczkowych” wyników przewidzenia widma m.in. programem SPCAT. Szczegółowe omówienie jego możliwości zostało przedstawione w pracach [59] i [77].

PISORT — sortuje linie otrzymane programem SPCAT do postaci wykorzystywanej przez ASCP.

PIFORM — przetwarza niezbyt czytelne wyniki pasowania programem SPFIT do postaci stosowanej w artykułach naukowych (określa błąd standardowy dopasowanych wartości, drukuje czytelną macierz korelacji, wartości i ich błędy przedstawia w standardowej notacji x.xxxx(xx)).

QDIAG — diagonalizuje macierz tensora sprzężenia kwadrupolowego, jednocześnie oblicza główne składowe z ich błędami standardowymi, tworzy macierz kosinusów kierunkowych, przelicza wartości stałych kwadrupolowych otrzymane w wyniku pasowania programem SPFIT do standardowo wykorzystywanej postaci.

QPRINC — dokonuje rotacji tensora kwadrupolowego wyrażonego w osiach głównych x, y, z do osi głównych tensora momentu bezwładności a, b, c . Program jest stosowany do przewidywania wartości stałych rozszczepienia kwadrupolowego.

QSTARK — program ten powstał w związku z koniecznością analizy danych z pomiarów efektu Starka przeprowadzonych dla tzw. zakresu pola pośredniego w układach zawierających jądro o niezerowym momencie kwadrupolowym. Rozszczepienia starkowskie w takim przypadku są porównywalne z rozszczepieniami kwadrupolowymi i uproszczone metody analizy tego problemu nie są skuteczne. Program dokonuje diagonalizacji macierzy energii hamiltonianu oddzielnie dla każdej wartości zastosowanego zewnętrznego pola elektrycznego. QSTARK wykorzystuje metodę nieredukowalnych operatorów tensorowych oraz schemat kwantyzacji $J, K_{-1}, K_{+1}, F, M_F$ do opisu elementów macierzowych hamiltonianu kwadrupolowego (podrozdział 2.2) i starkowskiego (podrozdział 2.5) [41, 43, 48]. Program umożliwia pasowanie pomiarów starkowskich, a także przewidzenie rozszczepień w zewnętrznym polu elektrycznym i identyfikację mierzonych linii starkowskich. Standardowo może być stosowany do rozwiązywania następujących problemów: pasowania wartości momentu dipolowego μ , kalibracji odległości d pomiędzy elektrodami starkowskimi oraz przewidzenia przebiegów przesunięć składowych starkowskich.

PMIFST — program oblicza momenty bezwładności, jak również pozwala na trójwymiarową wizualizację i określenie różnego typu parametrów wewnętrznych (odległości międzyatomowych, kątów). Wykorzystuje deklarację struktury geometrycznej układu zarówno we współrzędnych kartezjańskich jak też wewnętrznych. Jest stosowany do sprawdzania wiarygodności struktur otrzymanych z obliczeń *ab initio* lub wynikających z pasowania programem STRFIT.

STRFIT — uniwersalny program do pasowania różnego rodzaju struktur molekularnych (r_0, r_z, r_m) bezpośrednio do eksperymentalnych wartości momentów bezwładności metodą zaproponowaną przez Schwendemana [78]. Jest przydatny do wyznaczania częściowej geometrii badanego układu w ramach przyjętych założeń strukturalnych, jak również do wyznaczania całkowitej geometrii układu na podstawie odpowiednich stałych spektroskopowych. Wyniki uzyskane za jego pomocą można graficznie przedstawić programem PMIFST.

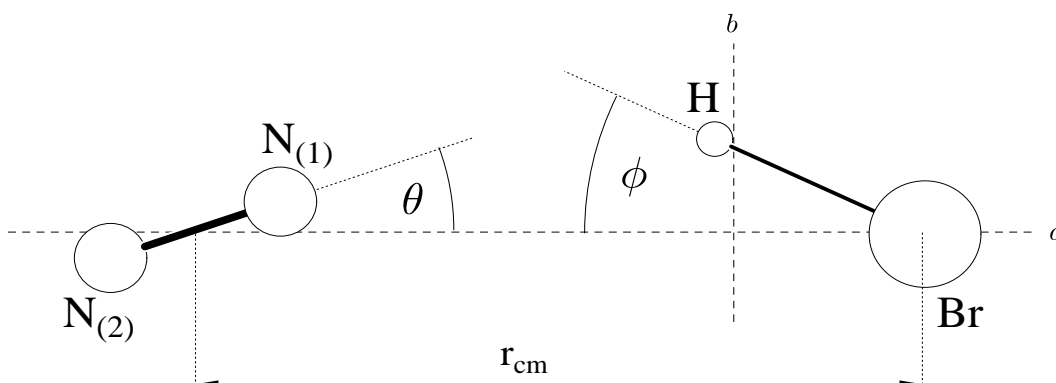
Rozdział 4

$\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$

Dimer $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ należy do grupy kompleksów międzymolekularnych, w których monomery połączone są wiązaniem van der Waalsa. Pierwsze wyniki badań nad tym słabo związanym, efektywnie liniowym układem (rysunek 4.1) zostały opublikowane przez Howarda i Legona w roku 1989 [79]. Przedstawiono jedynie analizę widm rotacyjnych izotopomerów zawierających jedno lub dwa jądra ^{15}N . Był to celowy wybieg ze strony autorów, gdyż struktura nadsubtelna tych widm jest uproszczona z powodu zerowego spinu jądra ^{15}N , w przeciwieństwie do jądra ^{14}N o spinie $I = 1$. Widmo rotacyjne najczęściej występujących w naturalnym rozkładzie izotopomerów $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$, tzn. $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{79}\text{Br}$ i $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{81}\text{Br}$, jest o wiele bardziej złożone w wyniku oddziaływania trzech nierównoważnych jąder atomowych o niezerowych momentach kwadrupolowych. Skuteczna analiza tego rodzaju widm stała się możliwa dopiero współcześnie, po udostępnieniu przez Picketta pakietu programów SPFIT/SPCAT [62, 63], oraz dzięki doświadczeniu uzyskanemu w trakcie analizy zbliżonego problemu, dotyczącego widma $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HCl}$ [46]. W niniejszej pracy przeprowadzono pierwsze pomiary i analizę widm rotacyjnych obydwu macierzystych izotopomerów dimeru $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$.

Jednym z głównych merytorycznych powodów zainteresowania tym układem międzymolekularnym jest obecność jąder kwadrupolowych w obu tworzących kompleks cząsteczkach. Jądra takie stanowią sondę umożliwiającą uzyskanie informacji o wysokoamplitudowych oscylacjach wykonywanych przez cząsteczki wewnątrz kompleksu. Porównanie z wynikami wcześniejszych badań nad dimerami $\text{N}_2 \cdots \text{HF}$ [80], $\text{N}_2 \cdots \text{HCl}$ [46], $\text{N}_2 \cdots \text{HCN}$ [81] oraz $\text{N}_2 \cdots \text{HCCH}$ [82] umożliwia prześledzenie zmian własności kompleksu przy zmianie siły wiązania van der Waalsa. Szczególnie cenna jest możliwość uzyskania informacji o dynamice azotu gdyż — po jej uwzględnieniu — możliwe staje się wyznaczenie dotychczas słabo poznanej stałej rozszczepienia kwadrupolowego dla izolowanej cząsteczki azotu.

Identyfikacja widm odmian $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ była użyteczna również z eksperymentalnego punktu widzenia, gdyż zapobiegła błędnym przypisaniom linii w trakcie poszukiwań kompleksów HBr z wodą, tj. dimeru $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HBr}$ i trimeru $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HBr}$. Ponieważ wykorzystywany w eksperymencie gaz nośny to argon



Rysunek 4.1: Geometria efektywnie liniowego dimeru $N_2 \cdots HBr$. Oba monomery wykonują wysokoamplitudowe oscylacje wokół osi a kompleksu opisane średnimi kątami oscylacji θ dla N_2 i ϕ dla HBr . r_{cm} jest odległością między środkami mas obu monomerów.

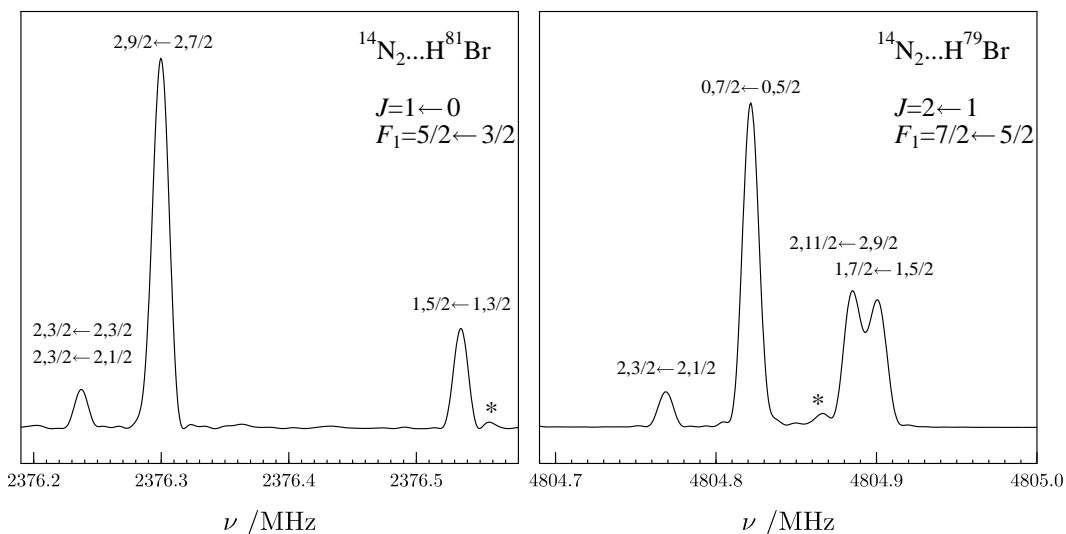
o nominalnej czystości od 99,9% do 99,99%, można w nim oczekiwać spektroskopowo zauważalnych zanieczyszczeń, głównie azotu. Obserwacja w tych warunkach silnych linii kompleksów z azotem jest jak najbardziej możliwa, co stwierdzono w trakcie badań nad $N_2 \cdots HCl$ [46]. Wyeliminowanie znanych linii przejść rotacyjnych przy doświadczeniach nad nowymi układami ma kluczowe znaczenie dla skuteczności poszukiwań. Z tego powodu częstotliwości napotkanych nieznanymi liniami są rutynowo konfrontowane z przewidywaniami dla kilkunastu kompleksów, które mogą być potencjalnie obserwowane w rozpatrywanym zakresie częstotliwości.

4.1 Eksperyment

Do pomiarów fourierowskim spektrometrem mikrofalowym została wykorzystana gazowa próbka sporządzona w zbiorniku buforowym z około 1% bromowodoru oraz 1% azotu rozcieńczonych argonem do ciśnienia 1,1 atm. Mieszanka gazów była wprowadzana pulsacyjnie do komory próżniowej z częstotliwością 3 Hz. Każdy gazowy impuls był sondowany przez ok. 1 ms sekwencją ośmiu kolejnych pomiarowych impulsów mikrofalowych.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano widma rotacyjne dla trzech kolejnych przejść typu aR . Przejścia najniższe, $J = 1 \leftarrow 0$, o częstotliwościach 2,3 – 2,5 GHz stanowią eksperymentalną dolną granicę możliwości pomiarowych stosowanej aparatury. Teoretyczna dolna granica, poniżej której następuje znaczne obniżenie czułości spektrometru FTMW w IF PAN, wynosi około 4,5 GHz (paragraf 3.1.2) [65].

Rysunek 4.2 przedstawia widma dwóch wybranych przejść rotacyjnych uzyskane w standardowych warunkach pomiarowych poprzez uśrednienie sygnału molekularnego pochodzącego od 100 do 500 impulsów gazowych. W obu przypadkach uzyskany sygnał był wystarczający do przeprowadzenia transformacji Fouriera z domeny czasowej w częstotliwościową i wyznaczenia dokładnych



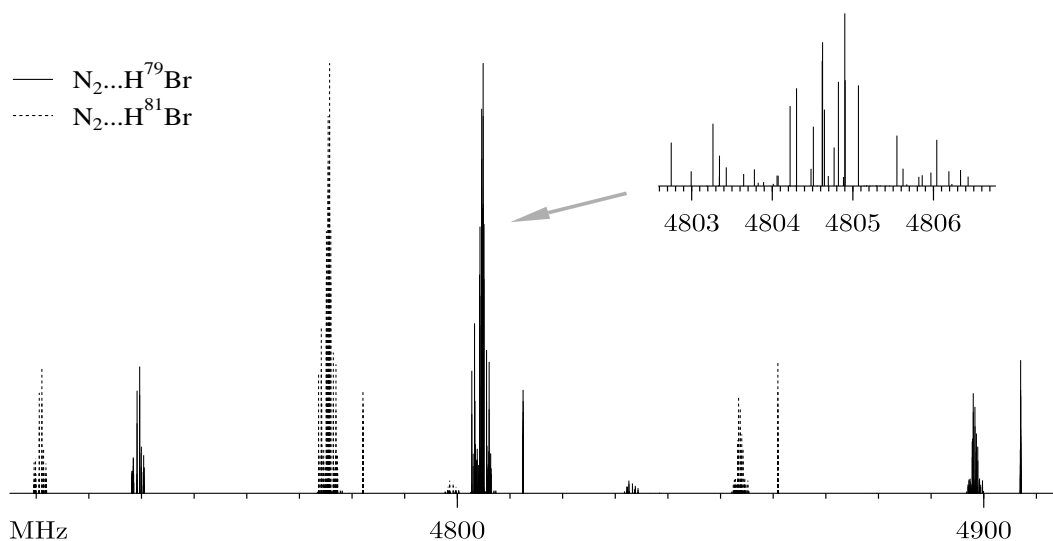
Rysunek 4.2: Przykładowe widma przejść rotacyjnych $J = 1 \leftarrow 0$ i $J = 2 \leftarrow 1$ w $^{14}N_2 \cdots HBr$. Liczby kwantowe umieszczone nad każdą linią to $I', F' \leftarrow I'', F''$. Dwie linie, zaznaczone gwiazdkami, z powodu znacznego zaburzenia obecnością silniejszych sąsiadów nie zostały użyte w pasowaniu.

częstotliwości obserwowanych linii. Oznaczone gwiazdkami dwa bardzo słabe piki zostały zidentyfikowane również jako konkretne przejścia rotacyjne w $N_2 \cdots HBr$. Jednak wyznaczenia ich częstotliwości na poziomie porównywalnym z pozostałymi liniami nie jest możliwe z powodu znacznych zakłóceń kształtów tych linii wywołanych przez sąsiednie linie o znacznie większej intensywności.

Obserwowana w eksperymencie intensywność interferogramu dla przejść $J = 1 \leftarrow 0$ jest około 10 razy mniejsza od intensywności obserwowanych dla przejść $J = 2 \leftarrow 1$. Oszacowany teoretycznie stosunek intensywności tych dwóch przejść rotacyjnych w temperaturze ekspansji gazu 1 K wynosi około 1 : 4. Dodatkowy efekt osłabienia widma o najniższej liczbie J wnoszą czynniki aparaturowe, w głównej mierze malejąca czułość rezonatora mikrofalowego w pobliżu dolnej granicy pracy spektrometru.

4.2 Wyniki

Wstępne przewidzenie widma kompleksu $^{14}N_2 \cdots HBr$ zostało oparte na wynikach uzyskanych dla analogicznych układów międzycząsteczkowych, tj. dimerów $^{14}N_2 \cdots HCl$ [46] oraz $^{15}N_2 \cdots HBr$ [79]. Podstawowym założeniem w takich przypadkach jest przyjęcie, że struktura monomerów — tutaj N_2 i HBr — nie zmienia się podczas kompleksacji. Odpowiednia adaptacja pozostałych parametrów strukturalnych prowadzi do oszacowania wstępnych parametrów nowego kompleksu. Używając programu PMIFST [32] otrzymuje się stałe rotacyjne, które można wykorzystać do przewidzenia struktury nadsubtelnej widma pakietem programów Picketta SPFIT/SPCAT [62, 63]. Graficzne przedstawienie



Rysunek 4.3: Diagram “patyczkowy” ilustrujący główne cechy struktury nadsubtelnej wynikającej z obecności trzech nierównoważnych jąder kwadrupolowych w kompleksie $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$. Pokazano fragment przejścia rotacyjnego $J = 2 \leftarrow 1$ dla obu izotopomerów bromu, składający się z kilku wyraźnie rozdzielonych multipletów linii o rozstawieniu określonym przez dużą stałą rozszczepienia kwadrupolowego jądra bromu. Powiększenie fragmentu widma dla $F_1 = 5/2 \leftarrow 3/2$ i $F_1 = 7/2 \leftarrow 5/2$ odmiany $\text{N}_2 \cdots \text{H}^{79}\text{Br}$ demonstruje drobniejsze rozszczepienie wewnątrz takiego multipletu, spowodowane obecnością dwóch jąder ^{14}N .

w postaci widma “patyczkowego”, umożliwiające porównanie przewidzenia z wynikami doświadczenia, było wykonywane za pomocą programu ASCP [32].

Obecność w rozpatrywanym kompleksie trzech nierównoważnych jąder kwadrupolowych znacznie komplikuje postać widma. Rysunek 4.3 przedstawia fragment widma rotacyjnego kompleksu $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ dla przejść $J = 2 \leftarrow 1$. Dla danej liczby kwantowej J na widmo składają się wyraźnie rozseparowane gęste multiplety linii. Separacja ta, rzędu 100 MHz, jest wynikiem stosunkowo dużej wartości stałej sprzężenia kwadrupolowego jądra bromu. Każdy multiplet posiada własną skomplikowaną strukturę wewnętrzną o szerokości poniżej 10 MHz i o rozszczepieniu wynikającym z obecności dwóch nierównoważnych jąder ^{14}N . Sytuację tę ilustruje powiększony fragment widma w okolicy 4805 MHz. Opisany komplet linii jest podwojony, gdyż obserwuje się widma dwóch izotopów bromu, ^{79}Br i ^{81}Br . Ich naturalne występowanie jest praktycznie jednakowe (50,69(7)% izotopu ^{79}Br i 49,31(7)% izotopu ^{81}Br [83]), stąd intensywności obu kompletów są porównywalne. Stałe rotacyjne tych izotopomerów różnią się o 7,6 MHz, więc grupy linii przesunięte są względem siebie o $2(J'' + 1)\Delta B$, czyli około 30 MHz.

Takie bogactwo przewidzianych linii ma swoje odzwierciedlenie w wynikach przeprowadzonych pomiarów. Określenie częstotliwości poszczególnych przejść spektralnych i przypisanie im odpowiedniego kompletu liczb kwanto-

wych wymagało sporego nakładu pracy. Zmierzono 88 linii dla odmiany ^{79}Br i 92 dla ^{81}Br . Pomiar szerokiej grupy gęsto rozstawionych linii są trudne z powodów aparaturowych. Jednocześnie obserwuje się przejścia o częstotliwościach ν_m mniejszych i większych od częstotliwości ν_p pompujących impulsów mikrofalowych w spektrometrze FTMW. Układ detekcji jest nieczuły na znak różnicy częstotliwości $\Delta\nu = \nu_m - \nu_p$, co prowadzi do nakładania się linii o $-0,5 < \Delta\nu < 0,5$ MHz i dodatkowo wymaga określenia znaku $\Delta\nu$ dla każdej mierzonej częstotliwości.

Kompleks $N_2 \cdots HBr$ jest efektywnie liniowy, w analizie otrzymanych wyników został zastosowany odpowiedni dla tego typu układów hamiltonian, składający się z części rotacyjnej, części kwadrupolowej, uwzględniającej wpływ trzech jąder o niezerowych momentach kwadrupolowych, i części opisującej oddziaływanie spin-rotacja. Momenty pędu zostały sprzężone ze sobą według schematu F_1, I, F opisanego w paragrafie 2.2.3. Użyte liczby kwantowe zdefiniowane są jako $F_1 = J + I(Br)$, $I = I(N_{(1)}) + I(N_{(2)})$, $F = F_1 + I$. O obserwowanych przejściach spektralnych oprócz obowiązującej reguły wyboru na liczbę F (2.37) decyduje także analogiczny warunek na liczbę I , $\Delta I = 0, \pm 1$.

W tabeli 4.1 zostały podane częstotliwości przejść spektralnych wybranych linii zmierzonych w każdym multiplecie oraz ich odchylenia od wartości obliczonych na podstawie pasowania modelu hamiltonianu programem SPFIT. Lista wszystkich zmierzonych linii dla obu izotopomerów z odpowiadającymi im odchyleniami od modelu teoretycznego została umieszczona w tabeli A.1 w dodatku A.

Częstotliwości wyłączone z pasowania są wynikiem zastosowania w programie SPFIT standardowego kryterium 3σ wykluczenia pomiaru, tzn. takiego, którego odchyłka od modelu jest większa od potrójnego błędu standardowego pomiaru. Dla częstotliwości zmierzonych metodą FTMW ogólnie przyjętą wartością błędu pomiaru częstotliwości jest $\sigma = 2$ kHz. W przypadku kompleksu $^{14}N_2 \cdots H^{79}Br$ na 88 zmierzonych różnych częstotliwości z pasowania zostały wyłączone 32, zaś w kompleksie $^{14}N_2 \cdots H^{81}Br$ na 92 zmierzone wykluczono 30.

Niektóre częstotliwości zostały opisane więcej niż jednym kompletem liczb kwantowych. Oznacza to, że zmierzona linia w rzeczywistości jest złożona z różnych przejść spektralnych o częstotliwościach bardzo bliskich sobie, nie dających się rozdzielić metodą FTMW. W tabeli A.1 pojawiają się również sporadycznie przypadki przejść kwantowych $I = 0 \leftarrow 2$ oraz $I = 2 \leftarrow 0$, niezgodnych z regułą wyboru dla liczby I . Wynika to z kłopotów z jednoznacznym przypisaniem wiarygodnych liczb kwantowych w przypadku struktur o bardzo gęstych poziomach energetycznych. Podawane wówczas liczby kwantowe należy traktować wyłącznie jako indeksy wykorzystywane przez program komputerowy (w tym przypadku SPFIT) do jednoznacznej identyfikacji danego poziomu.

Analizując tabelę A.1 w dodatku A można zauważyć, że dla wzrastającej liczby J odchylenie częstotliwości przejść spektralnych obliczonych na podstawie założonego hamiltonianu od zmierzonych w eksperymencie systematycznie wzrasta. W pojedynczych przypadkach przejść rotacyjnych $J = 3 \leftarrow 2$ odchył-

Tabela 4.1: Wybrane zmierzone częstotliwości (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla stanu podstawowego dwóch izotopowych odmian dimeru $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$.

F'_1	I'	F'	\leftarrow	F''_1	I''	F''	$^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{79}\text{Br}$		$^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{81}\text{Br}$	
							obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
$J = 1 \leftarrow 0$										
1/2	2	5/2		3/2	2	7/2	2314,1763	0,2	2313,9438	-2,2
5/2	2	9/2		3/2	2	7/2	2388,5912	2,2	2376,2990	2,6
3/2	2	7/2		3/2	2	7/2	2481,5254	1,4	2453,7633	-0,5
$J = 2 \leftarrow 1$										
1/2	2	5/2		3/2	2	7/2	4645,1566 ^a	-10,1	4642,2858	-0,4
3/2	2	7/2		3/2	2	7/2	4739,6586	0,4	4721,0779	-1,2
7/2	2	11/2		5/2	2	9/2	4804,8942 ^a	-5,7	4775,7298	-2,9
1/2	2	3/2		1/2	2	5/2	4812,4981	-2,0		
5/2	2	9/2		5/2	2	9/2	4898,0071	1,1	4853,4295	-2,3
$J = 3 \leftarrow 2$										
3/2	2	7/2		3/2	2	7/2	7143,2157	1,6	7110,1448	0,6
5/2	2	9/2		5/2	2	9/2	7171,5119	-0,4	7133,4969	0,9
7/2	2	7/2		5/2	2	5/2	7213,3684	-0,2	7168,4634	-0,2
3/2	2	7/2		1/2	2	5/2	7237,7053	-0,4	7188,9371	-0,1
7/2	2	11/2		7/2	2	11/2	7307,3937 ^a	-7,8	7247,0930	2,1

^aCzęstotliwość wykluczona z pasowania.

ka ta dochodzi nawet do około 30 kHz, przy czym częstotliwość obliczona jest zawsze większa od obserwowanej w eksperymencie. Efekt ten jest prawdopodobnie odzwierciedleniem rozbieżności pomiędzy faktycznym wpływem dość płytkiego i wysoce anharmonicznego potencjału międzymolekularnego na rozszczepienie nadsubtelne a możliwością opisaną tego problemu odpowiednimi parametrami pasowania występującymi w standardowej teorii. Znaczny efekt tego typu został zaobserwowany w kompleksie $\text{Ar} \cdots \text{N}_2$ [84, 85] zmuszając autorów do wykonania częściowych efektywnych pasowań dla każdej wartości liczby K oddzielnie. Dimer $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ jest nieco silniej związanym kompleksem niż $\text{Ar} \cdots \text{N}_2$, lecz tego typu odchylenia dają się zaobserwować w warunkach subdopplerowskich przeprowadzonego eksperymentu.

Tabela 4.2 zawiera stałe spektroskopowe dopasowane do zmierzonych częstotliwości, jak również — dla porównania — wartości tych stałych dla dwóch innych, opisanych w pracy [79], izotopomerów $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ zawierających po jednym jądrze ^{14}N . W stałej sprzężenia kwadrupolowego χ_{aa} jądra bromu został uwzględniony wkład odkształceń siłą odśrodkową w postaci rozwinięcia $\chi_{aa}(\text{Br}) = \chi_{aa}(\text{Br}) + \chi_{aa}^J(\text{Br})J(J+1)$. W przeciwieństwie do przypadku $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HCl}$ wyznaczenie niezależnych wartości stałych sprzężenia kwadrupo-

Tabela 4.2: Stałe spektroskopowe i ich błędy^a (w nawiasach) dla czterech izotopomerów $N_2 \cdots HBr$ zawierających jądro ^{14}N .

	$^{14}N_2 H^{81}Br$	$^{14}N_2 H^{79}Br$	$^{14}N^{15}N H^{79}Br$	$^{15}N^{14}N H^{79}Br$
	Praca [79]			
B /MHz	1195,55685(19)	1203,16173(15)	1181,6530(4)	1163,2477(5)
D_J /kHz	4,812(11)	4,865(10)	4,693(15)	4,517(17)
$\chi_{aa}(Br)$ /MHz	311,7525(31)	373,1213(26)	374,056(9)	373,338(13)
$\chi_{aa}^J(Br)^b$ /kHz	2,09(37)	3,41(37)		
$\chi_{aa}(N)^c$ /MHz	-4,3397(13)	-4,3383(11)		
$\chi_{aa}(N_{(1)})$ /MHz				-4,302(7)
$\chi_{aa}(N_{(2)})$ /MHz			-4,403(6)	
$M_{bb}(Br)$ /kHz	-1,21(14)	-1,36(14)	-2,3(4)	-1,9(5)
σ^d /kHz	1,82	1,67		
N^e	62	56		

^aBłąd standardowy w jednostkach ostatnich podanych cyfr.

^bWkład odkształceń siłą odśrodkową do stałej sprzężenia kwadrupolowego zdefiniowanej jako $\chi(Br) = \chi_{aa} + \chi_{aa}^J J(J+1)$.

^c $\chi(N_{(1)}) = \chi(N_{(2)})$, przy kolejności jąder $BrH \cdots N_{(1)}N_{(2)}$.

^dOdchylenie standardowe pasowania częstotliwości.

^eLiczba różnych częstotliwości użytych w pasowaniu.

lowego dla obydwu jąder azotu, $\chi_{aa}(N_{(1)})$, $\chi_{aa}(N_{(2)})$, okazało się niemożliwe. Jest to spowodowane prawie jednostkowym, ujemnym współczynnikiem korelacji łączącym te dwie stałe. W takiej sytuacji często stosowanym wybiegiem jest pasowanie sumy i różnicy tych dwóch stałych. O ile silna korelacja pomiędzy stałymi kwadrupolowymi jąder azotu prowadzi do błędu pasowania różnicy tych dwóch stałych, który jest porównywalny z wielkością samej różnicy, o tyle wartość średnia tych stałych daje się wyznaczyć dość dokładnie. Zaobserwowaną korelację można wyjaśnić w oparciu o dwa czynniki. Pierwszym z nich jest wspomniany wcześniej przypuszczalny znaczny wpływ anharmonicznego potencjału międzycząsteczkowego na sprzężenie kwadrupolowe, którego stosowany model nie uwzględnia w pełnym stopniu. Wnosi to do obserwowanych częstotliwości znaczący szum, nie pozwalający na pasowanie dość subtelnej różnicy pomiędzy stałymi χ_{aa} dla jąder ^{14}N . Drugą przyczyną jest prawdopodobnie dużo większa różnica — niż ma to miejsce w $N_2 \cdots HCl$ — pomiędzy rozszczepieniami spowodowanymi przez jądro atomu fluorowca a rozszczepieniami pochodzącymi od jąder azotu. W związku z tym pojawia się mniej drobnych przypadkowych zakłóceń pomiędzy różnymi poziomami nadsubtelnymi, które zwykle pozwalają na dekorelację stałych sprzężenia o wartościach bardzo zbliżonych do siebie.

Tabela 4.3: Porównanie parametrów strukturalnych uzyskanych z analizy danych spektroskopowych dla czterech izotopomerów dimeru $N_2 \cdots HBr$ zawierających monomery $^{14}N_2$ i $^{15}N_2$.

	$^{14}N_2 H^{79}Br$	$^{14}N_2 H^{81}Br$	$^{15}N_2 H^{79}Br$	$^{15}N_2 H^{81}Br$
$\phi(HBr)^a / \text{deg}$	25,11	25,10	25,00	24,99
$\theta(N_2)^b / \text{deg}$	19,45	19,45	19,37	19,37
$r_{cm} / \text{\AA}$	4,4474	4,4477	4,4477	4,4480
$r(N \cdots Br) / \text{\AA}$	3,9450	3,9449	3,9452	3,9451
$f_\sigma / N \cdot m^{-1}$	1,898	1,895	1,919	1,920
ϵ / cm^{-1}	263,8	263,4	267,0	267,1

^aWielkość wyznaczona ze zmierzonej wartości $\chi_{aa}(Br)$ oraz z obliczonych gradientów pola.

^bWielkość wyznaczona z wartości efektywnej długości wiązania r_s dla skompleksowanego N_2 poprzez podstawienie izotopowe ^{14}N oraz ^{15}N .

4.3 Wnioski

4.3.1 Własności $N_2 \cdots HBr$

Stałe spektroskopowe otrzymane dla dimerów $^{14}N_2 \cdots H^{79}Br$ i $^{14}N_2 \cdots H^{81}Br$ posłużyły do wyznaczenia wielkości charakteryzujących geometrię tych kompleksów, siłę wiązania i wewnętrzną dynamikę tworzących je monomerów. Dane te zostały zebrane w tabeli 4.3.

Podstawowym problemem analizy danych spektroskopowych uzyskanych dla słabo związanych układów cząsteczkowych jest uwzględnienie wpływu dynamiki wewnątrzkompleksowej na wyznaczone własności tego kompleksu. Obie cząsteczki tworzące dimer $N_2 \cdots HBr$ wykonują wysokoamplitudowe drgania wokół wewnętrznej osi momentu bezwładności a , jak to zostało schematycznie przedstawione na rysunku 4.1 za pomocą kątów θ , ϕ odpowiednio dla N_2 i HBr . Konsekwencją tego jest fakt, że mierzone wielkości eksperymentalne, tzn. stałe spektroskopowe podstawowego stanu oscylacyjnego, podlegają uśrednieniu po funkcji falowej tego stanu. Można je więc przybliżyć odpowiednim uśrednieniem parametrów strukturalnych, co zostało przeanalizowane przez Ernesti'ego i Hutsona [86, 87]. Jednym z podstawowych założeń w analizie geometrii bardzo słabo związanych kompleksów jest niezmiennosc długości wiązań w składowych cząsteczkach w stosunku do wartości w stanie podstawowym swobodnych monomerów, $r_0^{N_2}$, r_0^{HBr} . Jednakże uwzględnienie efektów oscylacji wykonywanych przez składowe cząsteczki wprowadza efektywne długości wiązań w monomerach kompleksu, zależne od średniego kąta tych oscylacji: $r_0^{N_2} \cos \theta$ i $r_0^{HBr} \cos \phi$. Wartości r_0 dla swobodnych cząsteczek $^{14}N_2$, $^{15}N_2$, $H^{79}Br$ i $H^{81}Br$ zostały wyznaczone z definicji stałej rotacyj-

Tabela 4.4: Obliczone teoretycznie gradienty pola, w jednostkach atomowych (au), dla liniowych dimerów zawierających N_2 i dla izolowanych monomerów.

	$q_{aa}(X)^a$	$q_{aa}(N_{(1)})$	$q_{aa}(N_{(1)})$
N_2		1,0309	1,0309
HCl	-3,1958		
HBr	-6,1403		
$N_2 \cdots HF$		0,9683	1,0375
$N_2 \cdots HCl$	-3,0700	0,9907	1,0358
$N_2 \cdots HBr$	-5,8971	0,9969	1,0340
$N_2 \cdots HCN$		0,9926	1,0375
$N_2 \cdots HCCH$		0,9953	1,0260

^aX=Cl lub Br w cząsteczce-donorze protonu.

nej B (równanie (2.9)), korzystając z doświadczalnych stałych rotacyjnych $B_0(^{14}N_2) = 59645,93(36)$ i $B_0(^{15}N_2) = 55691,76(27)$ MHz [88], $B_0(H^{79}Br) = 250358,51(15)$ i $B_0(H^{81}Br) = 250280,58(15)$ MHz [89], oraz aktualnych wartości względnych mas atomowych pierwiastków [83]. Uzyskane w ten sposób długości wiązań w izolowanych cząsteczkach wynoszą $r_0(^{14}N_2) = 1,1001 \text{ \AA}$ i $r_0(^{15}N_2) = 1,1000 \text{ \AA}$ oraz $r_0^{HBr} = 1,4243 \text{ \AA}$ dla obu izotopowych odmian HBr.

Kąty wysokoamplitudowych oscylacji θ i ϕ dla jednostek N_2 i HBr wyznaczono dwoma metodami, odmiennymi od dość skomplikowanej procedury iteracyjnej użytej przez Howarda i Legona [79]. Pierwsza metoda opiera się na wykorzystaniu wyników obliczeń *ab initio* gradientów pól elektrycznych wytwarzanych przez jądra kwadrupolowe. Obliczenia przeprowadzono programem PC-GAMESS [54, 55] w bazach Dunninga [57, 58], których zalety zostały opisane w podrozdziale 2.6. Gradienty pola elektrycznego zostały policzone na poziomie MP2/aug-cc-pVTZ wykorzystując geometrię kompleksu zoptymalizowaną w bazie MP2/aug-cc-pVDZ. Zastosowanie tego poziomu obliczeń prowadzi do wyników wystarczająco zgodnych z danymi eksperymentalnymi, co zostało pokazane przy analizie bardziej złożonego trimeru $(H_2O)_2HCl$ [52, 53]. Analiza stałych sprzężenia kwadrupolowego przeprowadzona w pracy [59], dotycząca cząsteczek dichloroetenu i trichloroetenu, wykazała również, że wyniki obliczeń gradientów pola elektrycznego są względnie niezmiennie dla różnych poziomów rachunków *ab initio*.

Gradienty pola obliczone dla dimeru $N_2 \cdots HBr$, jak również kilku innych kompleksów zawierających cząsteczkę azotu i odpowiadających im swobodnych monomerów, są zestawione w tabeli 4.4. Tabela 4.5 zawiera dostępne eksperymentalne wartości stałych sprzężenia kwadrupolowego χ_{aa} dla prezentowanych układów molekularnych.

Aby wykorzystać obliczone gradienty pola do odtworzenia eksperymentalnych stałych kwadrupolowych w kompleksie, $\chi(Br)^{N_2HBr}$ oraz $\chi(N_{(i)})^{N_2HBr}$, należy uwzględnić: efekty oscylacyjne, wnoszony przez bazę do obliczeń *ab initio*

Tabela 4.5: Eksperymentalne wartości stałych sprzężenia kwadrupolowego, w MHz, dla liniowych dimerów zawierających N₂ i dla izolowanych monomerów.

	$\chi_{aa}(X)^a$	$\chi_{aa}(N_{(1)})$	$\chi_{aa}(N_{(1)})$	Źródło ^b
HCl	-67,6189(5) ^c			[90]
HBr	532,3059(2) ^d			[91]
	444,6807(2) ^e			[91]
N ₂ ··· HF		-4,697(2) ^f	-4,978(3) ^f	[80]
N ₂ ··· HCl	-48,1758(14) ^c	-4,440(14)	-4,619(14)	[46]
N ₂ ··· HBr	373,121(3) ^d		-4.3383(11)	[92]
	311,753(3) ^e		-4.3397(13)	[92]
N ₂ ··· HCN		-4,511(15)	-4,737(15)	[81]
N ₂ ··· HCCH		-4,162(2) ^f	-4,229(2) ^f	[82]

^aX=Cl lub Br w cząsteczce-donorze protonu.

^bŹródło literaturowe eksperymentalnych stałych sprzężenia kwadrupolowego χ .

^cDla ³⁵Cl. ^dDla ⁷⁹Br. ^eDla ⁸¹Br. ^fWartości dla izotopomerów ¹⁴N¹⁵N.

gradientów pola systematyczny błąd [93] oraz wpływ drugiej cząsteczki na gradient pola w aktualnie rozważanej molekuale. Zależności spełniające wymienione warunki mają postać:

$$\chi(\text{Br})^{N_2\text{HBr}} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \phi - 1) \chi(\text{Br})^{\text{HBr}} \frac{q_{aa}(\text{Br})^{N_2\text{HBr}}}{q_{aa}(\text{Br})^{\text{HBr}}}, \quad (4.1)$$

$$\chi(N_{(i)})^{N_2\text{HBr}} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \chi(N)^{N_2} \frac{q_{aa}(N_{(i)})^{N_2\text{HBr}}}{q_{aa}(N)^{N_2}}. \quad (4.2)$$

Wielkości $q_{aa} = \partial^2 V / \partial a^2$ są obliczonymi dla odpowiednich jąder wartościami elektrycznego gradientu pola. Równanie (4.1) posłużyło do wyznaczenia średniego kąta ϕ oscylacji jednostki HBr. Wyznaczenie w analogiczny sposób z równania (4.2) kąta θ oscylacji N₂ jest niemożliwe z powodu dość ubogiej i niespójnej wiedzy o eksperymentalnej stałej $\chi(N)$ dla swobodnej cząsteczki azotu. Z analizy wyników pomiarów w wiązce molekularnej uzyskanych dla kompleksów N₂ ··· HCCN i N₂ ··· HCN Legon i Fowler otrzymali wartości odpowiednio $\chi(N) = -5,01(13)$ i $-5,07(8)$ MHz [94]. Natomiast w przypadku kompleksu N₂ ··· Ar Jäger i Gerry uzyskali wynik $\chi(N) = -5,528(27)$ MHz [84]. Dla porównania wartość stałej sprzężenia kwadrupolowego w fazie stałej została określona na $\chi(N) = -5,39(5)$ MHz [95]. Przy rozbieżnościach tego stopnia w wartościach stałej $\chi(N)$ dla swobodnej cząsteczki N₂ nie można wykorzystać równania 4.2 do wyznaczenia kąta oscylacji θ . Zastosowano więc alternatywną metodę, w której wykorzystano pojedyncze podstawienia izotopowe w równaniach Kraitchmana [96, 97] prowadzące do wyznaczenia długości wiązania r_s w molekuale N₂ dimeru, analogicznie do pracy [94]. Długość wiązania w skompleksowanej cząsteczce azotu podlega uśrednieniu na skutek dużej amplitudy oscylacji według zależności $r_s = r_0^{N_2} \cos \theta$, z której wyznaczono kąt θ .

Po wyznaczeniu średnich kątów oscylacji wykonywanych przez cząsteczki składowe $N_2 \cdots HBr$ możliwe stało się określenie kolejnych parametrów strukturalnych umieszczonych w tabeli 4.3, tj. odległości pomiędzy środkami mas monomerów tworzących dimer, r_{cm} , oraz odległości pomiędzy atomem bromu a wewnętrznym atomem azotu (oznaczonym na rysunku 4.1 jako $N_{(1)}$), $r(N \cdots Br)$.

Standardowo wewnętrzną separację monomerów w dimerze opisuje się odległością pomiędzy środkami mas obu jednostek, r_{cm} , której uśrednioną na skutek wewnętrznej dynamiki wartość można wyliczyć wykorzystując momenty bezwładności stanu podstawowego kompleksu

$$I_b = \mu \langle r_{cm}^2 \rangle + \frac{1}{2} I_b^{N_2} (1 + \langle \cos^2 \theta \rangle) + \frac{1}{2} I_b^{HBr} (1 + \langle \cos^2 \phi \rangle). \quad (4.3)$$

I_b , $I_b^{N_2}$ oraz I_b^{HBr} oznaczają momenty bezwładności odpowiednio kompleksu i dwóch składowych monomerów w podstawowym stanie oscylacyjnym, wyznaczone z odpowiednich stałych rotacyjnych B_0 według równania (2.9), μ jest zredukowaną masą kompleksu, zdefiniowaną jako:

$$\mu = \frac{M_{HBr} M_{N_2}}{M_{HBr} + M_{N_2}}, \quad (4.4)$$

zaś w nawiasy kątowe ujęto wartości podlegające uśrednieniu po funkcji falowej stanu podstawowego układu.

Odległość międzyatomowa $r(N \cdots Br)$ wynika z prostej analizy geometrii układu

$$r(N \cdots Br) = \langle r_{cm}^2 \rangle^{1/2} - r_{cm}^N \langle \cos \theta \rangle + r_{cm}^{Br} \langle \cos \phi \rangle, \quad (4.5)$$

gdzie r_{cm}^N i r_{cm}^{Br} opisują odległości atomów $N_{(1)}$ i Br od środków mas ich monomerów (rysunek 4.1).

Dwa ostatnie parametry strukturalne w tabeli 4.3 dotyczą siły wiązania pomiędzy cząsteczkami kompleksu, opisywanej stałą siłową f_σ , oraz głębokości potencjału międzymolekularnego ϵ w przybliżeniu Lennarda–Jonesa.

Stałe siłowe zostały obliczone z zależności podanej przez Millena [98] dla dwucząsteczkowego układu liniowego

$$f_\sigma = \frac{16\pi^2 B_0^3 \mu}{D_J} \left(1 - \frac{B_0}{B_0^{N_2}} - \frac{B_0}{B_0^{HBr}} \right), \quad (4.6)$$

w której B_0 oznacza stałą rotacyjną stanu podstawowego dimeru, $B_0^{N_2}$ i B_0^{HBr} — odpowiednie stałe rotacyjne B_0 dla swobodnych cząsteczek, D_J — stałą odkształcenia siłą odśrodkową czwartego rzędu. Uproszczona postać tego wzoru

$$f_\sigma [\text{N/m}] = 2.6222 \times 10^{-10} \frac{B_0^3 [\text{MHz}^3] \mu [\text{u}]}{D_J [\text{kHz}]} \left(1 - \frac{B_0}{B_0^{N_2}} - \frac{B_0}{B_0^{HBr}} \right) \quad (4.7)$$

pozwała na bezpośrednie stosowanie stałych spektroskopowych w ich naturalnych dla pomiaru jednostkach.

Potencjał Lennarda–Jonesa, opisujący energię oddziaływania międzymolekularnego w przybliżeniu dwuatomowym, jest zdefiniowany jako:

$$V(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_e}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right], \quad (4.8)$$

gdzie ϵ oznacza głębokość potencjału, a r_e odległość równowagową (w minimum potencjału) pomiędzy atomami. Zastępując atomy odpowiednimi dla dimeru cząsteczkami traktowanymi punktowo, uzyskuje się przybliżenie potencjału dla kompleksu. Odpowiednie rozwinięcie w szereg Taylora [99] prowadzi do wyrażenia na głębokość ϵ

$$\epsilon = \frac{f_\sigma r_e}{72}, \quad (4.9)$$

które w postaci uproszczonej do stosowania odpowiednich jednostek przedstawia się następująco:

$$\epsilon[\text{cm}^{-1}] = 503.412 \frac{f_\sigma[\text{N/m}]r_e^2[\text{\AA}^2]}{72}. \quad (4.10)$$

Wartość równowagową r_e można określić za pomocą równania (2.9), w którym stałą rotacyjną B_0 zastępuje się stałą równowagową B_e uzyskaną z rozwiązania równania

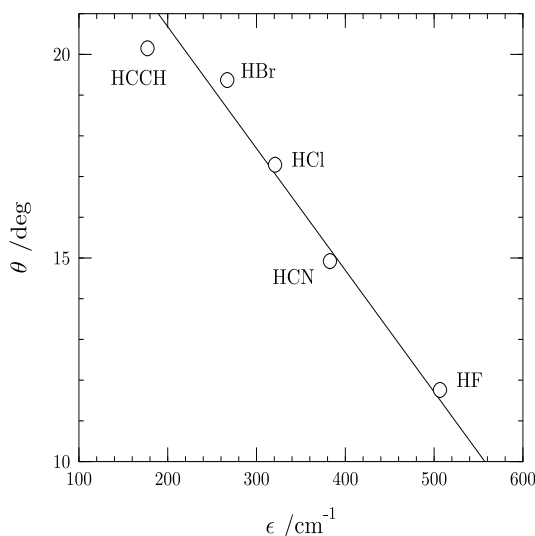
$$B_0 = B_e - 18 \frac{B_e^2}{\nu_\sigma}, \quad (4.11)$$

gdzie ν_σ jest częstotliwością rozciągania wiązania pomiędzy jednostkami układu, odpowiadającą stałej siłowej f_σ

$$\nu_\sigma = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_\sigma}{\mu}}. \quad (4.12)$$

W tabeli 4.3 oprócz parametrów strukturalnych dla zmierzonych kompleksów $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ zostały umieszczone dla porównania wyniki obliczeń dla analogicznych układów z izotopomerem $^{15}\text{N}_2$, otrzymane na podstawie danych eksperymentalnych z pracy [79]. Porównanie to wskazuje na bardzo dużą zgodność parametrów pomiędzy poszczególnymi odmianami izotopowymi, zaś niewielkie różnice dają się racjonalnie wyjaśnić. Na przykład nieco większa wartość stałej siłowej f_σ dla odmian zawierających ^{15}N ma swoje odzwierciedlenie w mniejszych wartościach średnich kątów oscylacji N_2 i HBr dla tych kompleksów, gdyż jako mocniej związane mają przez to bardziej ograniczoną możliwość ruchu. Uzyskane opisanymi powyżej metodami kąty oscylacji są zbliżone do $\theta = 20, 05^\circ$ i $\phi = 25, 45^\circ$ wyznaczonych w pracy [79]. Preferowane są jednakże bieżące wartości, gdyż przy ich uzyskaniu dokonano znacznie mniej założeń niż w cytowanej publikacji.

Istotnym aspektem wyników uzyskanych dla kompleksu z HBr jest fakt, iż stosowane do ich analizy metody są nadal skuteczne, jak to było przy poprzednio badanych lecz w większości silniej związanych kompleksach tego typu. Jest



Rysunek 4.4: Korelacja pomiędzy średnim kątem wysokoamplitudowych oscylacji cząsteczki azotu w liniowych dimerach a głębokością potencjału Lennarda-Jonesa w przybliżeniu dwuatomowym.

to tym bardziej istotne, że w grupie kompleksów azotu z halogenkami wodoru jest to ostatni dimer z pozornym wiązaniem wodorowym, tzn. z kolejnością atomów $N-N \cdots H-X$. Kolejny w tej serii — pomiędzy N_2 i HI — na podstawie obliczeń teoretycznych i przeprowadzonych pomiarów wskazuje raczej na kolejność atomów $N-N \cdots I-H$ dla globalnego minimum [100], co wynika ze zmian we względnej stabilności dwóch rywalizujących ze sobą liniowych form kompleksu. Na tej podstawie można więc oczekiwać, że dla $N_2 \cdots HBr$ anharmoniczność potencjału międzymolekularnego jest większa niż w $N_2 \cdots HCl$. Rysunek 4.4 pokazuje porównanie pomiędzy dwoma niezależnie wyznaczonymi parametrami modelu cząsteczkowego, kątem wysokoamplitudowych oscylacji θ jednostki N_2 a głębokością potencjału Lennarda-Jonesa ϵ , dla kilku liniowych dimerów z N_2 . Im słabsze wiązanie międzymolekularne wyrażone mniejszą wartością ϵ , tym większe są odchyłki od prostej liniowej zależności.

4.3.2 Stała χ_{aa} dla izolowanej cząsteczki N_2

Uzyskane w eksperymencie nowe informacje i zmodyfikowana analiza pozwoliły na próbę wypracowania wartości stałej sprzężenia kwadrupolowego w swobodnej cząsteczce azotu. Wykorzystując wzór (4.2) i uzyskane z podstawienia izotopowego wartości kąta θ wyznaczono wielkości stałej $\chi_{aa}(N)$ dla niezwiązanej cząsteczki N_2 , zebrane w tabeli 4.6. Stałe sprzężenia kwadrupolowego jądra azotu w kompleksie są uśrednieniem po wartościach dla dwóch jąder $N_{(1)}$ i $N_{(2)}$. Otrzymane wartości $\chi_{aa}(N)$ tworzą dwie grupy. Pierwszą z nich, o średniej wartości stałej $-5,31(1)$ MHz, tworzą trzy kompleksy typu $N_2 \cdots HX$, $X=F, Cl, Br$. Drugą grupę stanowią dwa dimery ze stosunkowo wydłużonymi cząsteczkami związanymi z azotem, $N_2 \cdots HCN$ i $N_2 \cdots HCCN$, dla któ-

Tabela 4.6: Wyznaczenie stałej sprzężenia kwadrupolowego $\chi(N)$ dla swobodnej cząsteczki azotu N_2 .

	$\chi_{aa}(N)$ w dimerze ^a /MHz	$\theta(N_2)$ /deg	χ_{aa} w cząsteczce N_2 /MHz
$N_2 \cdots HF$	-4,838	11,84	-5,31
$N_2 \cdots HCl$	-4,530	17,37	-5,32
$N_2 \cdots HBr$	-4,338	19,45	-5,29
$N_2 \cdots HCN$	-4,624	14,92	-5,22
$N_2 \cdots HCCH$	-4,195	20,15	-5,21

^aŚrednia wartość z $\chi_{aa}(N_{(1)})$ i $\chi_{aa}(N_{(2)})$.

rych wartość stałej kwadrupolowej jest zauważalnie mniejsza w porównaniu do pierwszej grupy. Bardziej prawdopodobne jest, że kompleksy zawierające dłuższe molekuly składowe są bardziej podatne na odstępstwa od stosowanego w analizie dwuatomowego przybliżenia. W związku z tym na podstawie wyników podanych w tabeli 4.6 można przyjąć, że stała sprzężenia kwadrupolowego w swobodnej cząsteczce N_2 wynosi $-5,3(1)$ MHz. Jest ona zgodna z wartością dla fazy stałej azotu [95] i jest pośrednia pomiędzy dwoma rozbieżnymi wartościami uzyskanymi we wcześniejszych eksperymentach dla $N_2 \cdots HCN$ i $N_2 \cdots HCCN$ [94] oraz dla $N_2 \cdots Ar$ [84]. Mimo że w ogólnych zarysach bieżąca analiza jest zbliżona do przeprowadzonej przez Legona i Fowlera [94], to wartość $-5,3(1)$ MHz została uzyskana przy mniejszej ilości założeń i poprzez zastosowanie modelu uwzględniającego obliczenia gradientów pola na stosunkowo wysokim poziomie *ab initio*.

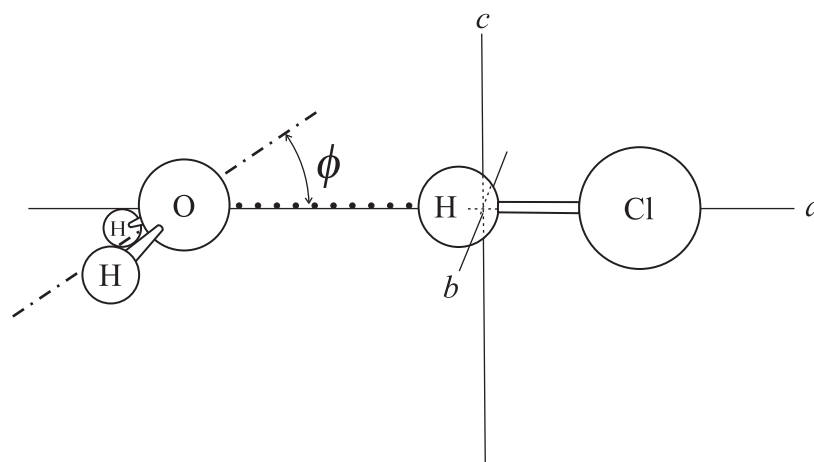
Przedstawione wyniki dotyczące pomiarów metodą FTMW w naddźwiękowej wiązce molekularnej dwóch nowych efektywnie liniowych kompleksów, $^{14}N_2 \cdots H^{79}Br$ i $^{14}N_2 \cdots H^{81}Br$, zostały opublikowane w pracy [92].

Rozdział 5

$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$

Cząsteczki wody występujące w fazie ciekłej oraz roztwory wodne posiadają wyjątkowe właściwości fizykochemiczne wynikające z możliwości jednoczesnego tworzenia czterech wiązań wodorowych przez pojedynczą cząsteczkę. W dwóch z tych wiązań cząsteczka wody jest akceptorem protonów ze względu na obecność dwóch wolnych par elektronowych na atomie tlenu. Własności tego rodzaju wiązania mogą być w sposób modelowy badane w dimerach typu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$, złożonych z cząsteczki wody i cząsteczki halogenowodoru, a będących jednocześnie pierwszym etapem powstawania kwasów halogenowodorowych. Układ pięciu atomów jest na tyle mały, iż można dokonać jego analizy zarówno na drodze eksperymentalnej jak i obliczeniowej. Daje to doskonałą możliwość konfrontacji wyników *ab initio* z odpowiednimi danymi doświadczalnymi. Według empirycznych reguł opisujących preferowane geometrie dimerów połączonych wiązaniem wodorowym [101]–[103] w stanie podstawowym kompleksy typu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$ powinny przyjmować piramidalną geometrię wymuszoną przez przestrzenną orientację dwóch par elektronowych na atomie tlenu. Cząsteczka HX powinna ustawić się wzdłuż osi wyznaczonej przez jedną z takich par elektronowych, z możliwością inwersji pomiędzy dwoma równoważnymi konfiguracjami piramidalnymi.

Pierwszym kompleksem z rodziny $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$ obserwowanym spektroskopowo w fazie gazowej był $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ [104]–[111]. Wiązanie $\text{O} \cdots \text{H}-\text{F}$ jest wystarczająco silne, aby obserwacje tego dimeru przeprowadzać w równowagowej mieszaninie cząsteczek H_2O i HF w fazie gazowej za pomocą konwencjonalnego spektrometru mikrofalowego z modulacją starkowską [105]–[110]. Jednocześnie wystarczająco wysoka temperatura mieszaniny (ok. -40°C) pozwoliła na zaobserwowanie przejść rotacyjnych w nisko leżących wzbudzonych stanach oscylacyjnych. Analiza uzyskanych stałych rotacyjnych oraz elektrycznego momentu dipolowego kompleksu dla stanu podstawowego i pierwszych dwóch stanów wzbudzonych niskoczęstotliwościowego drgania zginającego $\nu_{\beta(\text{o})}$ prostopadle do płaszczyzny σ_h struktury C_{2v} doprowadziła do ilościowego opisu jednowymiarowej funkcji energii potencjalnej $V(\phi)$, której parametrem jest kąt wygięcia pozapłaszczyznowego ϕ zdefiniowany na rysunku 5.1. Stwierdzono, że potencjał $V(\phi)$ posiada dwa minima związane z dwoma równoważnymi po-

Rysunek 5.1: Geometria dimeru $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$.

łożeniami cząsteczki wody (atomy wodoru usytuowane pod płaszczyzną ab , rysunek 5.1, albo nad tą płaszczyzną). Kąt w położeniu równowagowym został oszacowany na $\phi_e = \pm 46(8)^\circ$, a wysokość bariery potencjału dla płaskiej geometrii (wszystkie atomy w płaszczyźnie ab , $\phi = 0$) na $V_0 = 126(70) \text{ cm}^{-1}$. Istotne w tych wynikach było pokazanie, że geometria równowagowa kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$ jest piramidalna, a wielkość kąta ϕ_e równa w przybliżeniu połowie kąta tetraedycznego wynikającego z przyjętych empirycznych założeń. Jednocześnie w wyznaczonym w pracy [107] potencjale inwersyjnym podstawowy stan oscylacyjny znajduje się w pobliżu wierzchołka bariery potencjału. Wobec tego w stanie podstawowym i w wyższych stanach wzbudzonych dimer $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$ jest efektywnie płaski i oscylacyjne funkcje falowe powinny być klasyfikowane według symetrii C_{2v} , a nie C_s . Intensywność obserwowanych przejść rotacyjnych jest zgodna z wagami statystycznymi grupy C_{2v} i dopiero porównanie wyników dla różnych stanów oscylacyjnych i odmian izotopowych pozwoliło na rozróżnienie pomiędzy geometrią kompleksu płaską a efektywnie płaską.

$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$, który jest następnym kompleksem z rodziny $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$, jest na tyle słabo związany, że nie udało się go zaobserwować w równowagowej mieszaninie gazów. W związku z tym pierwsze obserwacje dimeru $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ zostały przeprowadzone przy użyciu techniki naddźwiękowej wiązki molekularnej. Wstępne dane dotyczące widm rotacyjnych stanu podstawowego dwóch izotopomerów $\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ i $\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$, uzyskane na spektrometrze wykorzystującym technikę pulsacyjną podawania próbki i fourierowską spektroskopię mikrofalową, opublikowali Legon i Willoughby w roku 1983 [112]. Ponieważ efektywna temperatura ekspansji gazu w tym doświadczeniu (ok. 1 K) jest na tyle niska, że obserwuje się jedynie stan podstawowy dimeru, nie uzyskano jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, czy $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ jest całkowicie

płaski czy efektywnie płaski w sensie określonym dla dimeru z HF.

W niniejszym rozdziale prezentowane są wyniki przeprowadzonych na szerokiej skali pomiarów w Instytucie Fizyki PAN dla 14 izotopomerów dimeru $H_2O \cdots HCl$. Otrzymano i poddano analizie wszystkie możliwe zdeuteryzowane odmiany zawierające ^{16}O , ^{35}Cl lub ^{37}Cl , oraz dwie odmiany z ^{18}O . Połączenie dużej ilości danych doświadczalnych z wysokiej jakości obliczeniami *ab initio* pozwoliło na niemożliwe wcześniej dla $H_2O \cdots HF$ uzyskanie informacji o potencjale inwersyjnym wyłącznie z danych spektroskopowych dla podstawowego stanu oscylacyjnego. Wyznaczony został również elektryczny moment dipolowy kompleksu, a przeprowadzona analiza danych eksperymentalnych oraz wyników obliczeń *ab initio* umożliwiła oszacowanie wpływu kompleksacji na jego wielkość.

5.1 Warunki eksperymentalne

Kompleks obserwowano spektrometrem wnikowym FTMW w warunkach nadźwiękowej wiązki molekularnej (podrozdział 3.1). Początkowo otrzymano go analogicznie jak w pierwotnej pracy [112], tj. poprzez zmieszanie w zbiorniku buforowym ok. 1% gazowych HCl i H_2O z Ar jako gazem nośnym przy ciśnieniu wyjściowym 1,1 atm i impulsową ekspansję do komory próżniowej. Innym stosowanym sposobem było przepuszczanie mieszaniny gazów HCl/Ar nad zbiorniczkiem z ciekłą wodą. Jednak najbardziej efektywną, kontrolowaną i powtarzalną kompleksację H_2O z HCl otrzymano poprzez powolny przepływ gazowego Ar nad zbiorniczkiem ze stężonym kwasem solnym. Niewielka część argonu ze zbiornika buforowego była przepuszczana nad próbką stężonego kwasu o temperaturze pokojowej, natomiast pozostała, większa część gazu nośnego przepływała bez kontaktu z próbką drugim kanałem. Połączenie obu przepływów następowało w trójkącie przed dyszą ekspansyjną (paragraf 3.1.1). Odmiany zdeuteryzowane otrzymano w podobny sposób z ciekłej próbki odpowiednio skondensowanego chlorowodoru w D_2O , zaś izotopomery z ^{18}O analogicznie używając kwasu otrzymanego z HCl i $H_2^{18}O$. W tych warunkach możliwe okazało się również zaobserwowanie innych multimerów, a mianowicie trimerów $(H_2O)_2HCl$ [52, 66] i $(H_2O \cdots HCl) \cdots Ar$ [113].

Kompleksy typu $H_2O \cdots HX$ wykazują tylko przejścia rotacyjne związane ze składową μ_a momentu dipolowego. W zakresie pracy używanego spektrometru znajdują się i zostały zmierzone cztery przejścia rotacyjne, $1_{01} \leftarrow 0_{00}$, $2_{02} \leftarrow 1_{01}$, $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ i $2_{11} \leftarrow 1_{10}$, o częstotliwościach 6,9 – 15,7 GHz. Każde z tych przejść wykazuje strukturę nadsubtelną wynikającą z obecności atomu chloru w badanym dimerze. W tabelach A.2–A.4 dodatku A zostały podane częstotliwości wszystkich zmierzonych przejść spektralnych w 14 odmianach izotopowych dimeru $H_2O \cdots HCl$. W trakcie pomiarów stwierdzono, że intensywność przejść rotacyjnych dla $K = K_{-1} = 1$, tj. $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ i $2_{11} \leftarrow 1_{10}$, jest znacznie większa niż przejść $K_{-1} = 0$. Wynik taki sugeruje brak istotnych różnic w obsadzeniu poziomów wywołanym wychłodzeniem na skutek rota-

cji oraz obecność jądrowych spinowych wag statystycznych oczekiwanych w przypadku płaskiej lub efektywnie płaskiej geometrii kompleksu. Oszacowane wagi statystyczne opisujące obsadzenie poziomów $K_{-1} = 0 : K_{-1} = 1$ wynoszą 1 : 3 dla $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ i 2 : 1 dla $\text{D}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$. Dwa przejścia typu $K_{-1} = 1$ o dolnych poziomach energetycznych zlokalizowanych około 14 cm^{-1} nad poziomem $K_{-1} = 0$ nie powinny być obserwowane w warunkach temperatury rotacyjnej $T_{\text{rot}} = 1\text{ K}$ naddźwiękowej wiązki molekularnej z powodu ich niewielkiego obsadzenia o $e^{-\Delta E/kT} = 0,000000018$. Jednakże w eksperymencie są one widoczne z powodu zjawiska kondensacji obsadzeń wyższych stanów wzbudzonych o określonej parzystości (ang. *spin parity*) do najniższego stanu o tej samej parzystości [114]. Układ o symetrii C_{2v} , charakteryzujący się obecnością dwóch równoważnych protonów, podlega statystyce Fermiego–Diraca w przypadku kompleksów z H_2O oraz statystyce Bosego–Einsteina dla izotopomerów z D_2O . W związku z tym w dimerach $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ poziomy $K_{-1} = 0$ są najniższymi stanami opisanymi antysymetrycznymi funkcjami spinowymi, zaś poziomy $K_{-1} = 1$ — najniższymi stanami o symetrycznych funkcjach spinowych. Dla kompleksów z D_2O prawdziwa jest zależność odwrotna do powyższej.

Istotna różnica obsadzeń różnych stanów K_{-1} pojawia się dla kompleksu $\text{HDO}\cdots\text{HCl}$, który nie posiada już symetrii C_{2v} i związanych z nią wag statystycznych i efektów kondensacyjnych. Aby móc w tym przypadku obserwować bardzo słabe linie $K_{-1} = 1$ zastosowano hel jako gaz nośny zamiast argonu w celu podwyższenia efektywnej temperatury ekspansji gazu do komory próżniowej. Niestety niewielka intensywność tych linii pozwoliła na ich detekcję tylko dla izotopomerów $\text{HDO}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ (6 linii typu $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ i 5 linii typu $2_{11} \leftarrow 1_{10}$) oraz $\text{HDO}\cdots\text{D}^{35}\text{Cl}$ (po jednej linii z obu grup).

Elektryczny moment dipolowy zmierzono wykorzystując opisany w podrozdziale 3.2 zestaw elektrod, do którego przykładano symetrycznie przeciwne napięcia. Odległość między elektrodami wyznaczono z pomiarów przesunięć Starkowskich dla CH_3I i CH_3CN na $d = 26,895(25)\text{ cm}$. Użyto pola elektrycznego o maksymalnym natężeniu $E = 186,2(2)\text{ V/cm}$, a największe uzyskane przesunięcie linii wynosiło 5,2 MHz. Zestawienie wszystkich zmierzonych przesunięć Starkowskich znajduje się w tabeli A.5 w dodatku A.

5.2 Widmo rotacyjne i wstępna analiza

Każde z czterech zmierzonych przejść rotacyjnych składa się z multipletu linii wynikającego z rozszczepienia kwadrupolowego związanego z obecnością jądra chloru. Dzięki temu określono stałą rozszczepienia kwadrupolowego dla tego jądra w różnych odmianach izotopowych kompleksu. W pasowaniu programem SPFIT zastosowano hamiltonian złożony z części rotacyjnej, uwzględniającej efekty odkształcenia siłą odśrodkową, oraz części kwadrupolowej związanej z niezerowym elektrycznym momentem kwadrupolowym jądra chloru. Stałe spektroskopowe dla wszystkich zmierzonych izotopomerów kompleksu zebrano

w tabelach 5.1–5.3. Dodatkowa analiza rozszczepienia kwadrupolowego spowodowanego obecnością jądra deuteru w $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{D}^{35}\text{Cl}$ umożliwiła wyznaczenie stałej rozszczepienia kwadrupolowego dla tego jądra, której wartość wynosi $\chi_{aa}(\text{D}) = 0,0147(10)$ MHz.

W odmianie podstawowej $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$ zaobserwowano niewielkie, poniżej 10 kHz, rozszczepienia struktury nadsubtelnej atomu chloru, wynikające z obecności trzech jąder wodoru. Dopasowanie uwzględniające wszystkie cztery niezerowe spiny jądrowe (dla atomu chloru i trzech atomów wodoru) poprzez uwzględnienie w hamiltonianie członów opisujących oddziaływanie spin–spin i spin–rotacja, doprowadziło do stwierdzenia, że dominującymi stałymi o znaczeniu fizycznym są stałe sprzężenia spin–spin oraz spin–rotacja dla dwóch protonów w jednostce wody, oznaczonych H_a i H_b . Zakładając wartość stałej sprzężenia spin–spin pomiędzy atomami wodoru w H_2O i HCl na $D_{aa}(\text{H}_a\text{H}) = D_{aa}(\text{H}_b\text{H}) = -11,4$ kHz (wzór (2.52)), dopasowano stałe sprzężenia spin–spin, $D_{aa}(\text{H}_a\text{H}_b) = 36(9)$ kHz, $D_{bb} - D_{cc}(\text{H}_a\text{H}_b) = -104(18)$ kHz, oraz stałe sprzężenia spin–rotacja, $M_{aa}(\text{H}_a) = M_{aa}(\text{H}_b) = -29(3)$ kHz, dla atomów wodoru z H_2O . Otrzymane wartości są zbliżone do stałych w swobodnej cząsteczce wody, $D_{aa}(\text{H}_a\text{H}_b) = 33,8$ kHz, $D_{bb} - D_{cc}(\text{H}_a\text{H}_b) = -102$ kHz (obliczone ze wzoru (2.52)), oraz $M_{aa}(\text{H}_a) = M_{aa}(\text{H}_b) = -30,68(30)$ kHz (uzyskane z wartości eksperymentalnych [49] poprzez odpowiednią transformację osi).

Stałe spektroskopowe (tabele 5.1–5.3) wynikające z analizy widma rotacyjnego zostały w pierwszej kolejności użyte do określenia wielkości charakteryzujących kompleks, tzn. jego geometrii, dynamiki cząsteczki HCl i siły wiązania pomiędzy dwoma cząsteczkami w układzie. Parametry te, otrzymane dla zmierzonych odmian izotopowych kompleksu, są zestawione w tabeli 5.4. Podobnie jak w oryginalnej pracy Legona i Willoughby’ego [112], uzyskano je stosując model płaskiego kompleksu, którego wszystkie atomy położone są w płaszczyźnie ab . Założono przy tym, że geometria molekuł tworzących dimer nie zmieniła się na skutek kompleksacji i jest taka sama jak dla swobodnych cząsteczek. Przyjęte wartości parametrów stanu podstawowego dla niezwiązanych molekuł wynoszą odpowiednio $r_0^{\text{OH}} = 0,9650$ Å, $\theta_0^{\text{HOH}} = 104,78^\circ$ w H_2O [115, 97], oraz $r_0^{\text{HCl}} = 1,2839$ Å w HCl [89].

Odległość $r(\text{O} \cdots \text{Cl})$ została odtworzona programem PMIFST [32] na podstawie otrzymanych z analizy widma rotacyjnego wartości stałych rotacyjnych $B + C$ oraz założonych struktur H_2O i HCl . Zaniedbane zostały w tym przypadku zmiany wnoszone przez izotopowe podstawienia do parametrów r_0 i θ_0 obu struktur cząsteczkowych. Otrzymane w ten sposób odległości obarczone są dodatkowym błędem, spowodowanym pasowaniem odległości międzycząsteczkowej bezpośrednio ze stałych rotacyjnych, które są odwrotnie proporcjonalne do momentu bezwładności zawierającego szukaną wartość $r(\text{O} \cdots \text{Cl})$. Przeprowadzono więc dodatkową, sprawdzającą procedurę pasowania programem STRFIT [32]. Program ten został specjalnie napisany do analizy widm rotacyjnych kompleksów zawierających wiązanie wodorowe [116] i pozwala na pasowanie parametrów strukturalnych bezpośrednio do wartości momentów bezwładności metodą zaproponowaną przez Schwendemana [78]. Wartości od-

Tabela 5.1: Stałe spektroskopowe odmiany $\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ i wszystkich jej izotopomerów otrzymanych w wyniku deuteryzacji.

	$\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$	$\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{D}^{35}\text{Cl}$	$\text{HD}^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$	$\text{HD}^{16}\text{O}\cdots\text{D}^{35}\text{Cl}$	$\text{D}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$	$\text{D}_2^{16}\text{O}\cdots\text{D}^{35}\text{Cl}$
B /MHz	3931,2969(11) ^a	3936,4945(14)	3737,3681(15)	3743,3401(16)	3566,6757(12)	3573,1312(19)
C /MHz	3891,5897(11)	3897,0580(14)	3685,1472(15)	3691,3001(16)	3505,3014(12)	3511,9903(19)
$B + C$ /MHz	7822,8866(16)	7833,5525(20)	7422,5153(21)	7434,6402(23)	7071,9771(17)	7085,1215(27)
$B - C$ /MHz	39,7072(16)	39,4365(20)	52,2209(21)	52,0400(23)	61,3743(17)	61,1409(27)
D_J /kHz	14,48(14)	13,46(18)	13,07(18)	13,05(16)	11,82(15)	11,83(23)
D_{JK} /kHz	1120,71(35)	980,03(47)	644,06(44)	549,05(64)	902,13(36)	815,65(58)
χ_{aa} /MHz	-53,4137(23)	-54,7722(28)	-53,3749(24)	-54,6925(30)	-53,3807(23)	-54,6667(24)
χ_{bb} /MHz	26,3792(31)	27,0400(40)	26,3542(44)		26,3932(39)	27,0252(46)
χ_{cc} /MHz	27,0345(31)	27,7322(40)	27,0207(44)		26,9875(39)	27,6416(46)
η^b	0,01227(8)	0,01264(10)	0,01249(12)		0,01113(10)	0,01127(12)
N^c	4;24	4;20	4;21	4;11	4;22	4;20
σ^d /kHz	2,5	3,0	3,1	2,3	2,6	3,9

^aBłąd standardowy w jednostkach ostatnich podanych cyfr.

^bParametr asymetrii stałych sprzężenia kwadrupolowego zdefiniowany wg równania (2.41) jako $\eta = (\chi_{bb} - \chi_{cc})/\chi_{aa}$.

^cLiczba zmierzonych przejść rotacyjnych oraz całkowita liczba zmierzonych składowych nadsubtelnych.

^dOdchylenie standardowe pasowania częstotliwości.

Tabela 5.2: Stałe spektroskopowe odmiany $H_2^{16}O \cdots H^{37}Cl$ i wszystkich jej izotopomerów otrzymanych w wyniku deuteryzacji.

	$H_2^{16}O \cdots H^{37}Cl$	$H_2^{16}O \cdots D^{37}Cl$	$HD^{16}O \cdots H^{37}Cl$	$HD^{16}O \cdots D^{37}Cl$	$D_2^{16}O \cdots H^{37}Cl$	$D_2^{16}O \cdots D^{37}Cl$
B /MHz	3859,2996(11)	3863,9645(15)			3497,0884(11)	3503,2142(17)
C /MHz	3821,0251(11)	3825,9572(15)			3438,0605(11)	3444,4196(17)
$B + C$ /MHz	7680,3247(16)	7689,9217(21)	7282,9996(30)	7294,2764(24)	6935,1489(16)	6947,6338(24)
$B - C$ /MHz	38,2745(16)	38,0073(21)			59,0279(16)	58,7946(24)
D_J /kHz	14,08(14)	12,78(19)	12,91(21)	12,56(16)	11,31(14)	11,34(21)
D_{JK} /kHz	1072,31(32)	939,24(54)			860,90(36)	778,11(58)
χ_{aa} /MHz	-42,0967(23)	-43,1739(29)	-42,0691(41)	-43,1065(41)	-42,0591(28)	-43,0991(29)
χ_{bb} /MHz	20,7806(31)	21,3062(40)			20,8090(40)	21,3038(47)
χ_{cc} /MHz	21,3162(31)	21,8678(40)			21,2501(40)	21,7954(47)
η	0,01272(10)	0,01301(13)			0,01049(13)	0,01141(15)
N	4;26	4;19	2;8	2;8	4;20	4;18
σ /kHz	2,7	3,1	3,2	2,5	2,3	3,4

Tabela 5.3: Stałe spektroskopowe odmian $\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ i $\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$.

	$\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$	$\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$
B /MHz	3686,5033(15)	3614,3822(13)
C /MHz	3651,6208(15)	3580,8447(13)
$B + C$ /MHz	7338,1241(21)	7195,2269(18)
$B - C$ /MHz	34,8825(21)	33,5375(18)
D_J /kHz	12,82(19)	12,30(16)
D_{JK} /kHz	984,73(44)	939,48(37)
χ_{aa} /MHz	-53,4129(23)	-42,1002(23)
χ_{bb} /MHz	26,3650(26)	20,7813(26)
χ_{cc} /MHz	27,0479(26)	21,3189(26)
η	0,01278(7)	0,01277(9)
N	4;26	4;26
σ /kHz	3,4	2,9

ległości tlen–chlor w odmianach kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$, otrzymane z analizy programami PMIFST oraz STRFIT, okazały się jednakowe na prezentowanym w tabeli 5.4 poziomie dokładności.

Odległość pomiędzy środkami mas jednostek tworzących kompleks wyznaczono dwoma sposobami. Pierwsze podejście jest bardzo uproszczoną metodą określania geometrii dwucząsteczkowych kompleksów, bazującą na modelu dwuatomowym. Układ jest traktowany jako dwa punkty umieszczone w środkach mas składowych molekuł, zaś masy tych punktów odpowiadają masom molekuł. Wykorzystując zmodyfikowany wzór (2.9) w postaci:

$$r_{\text{cm}}^{(\text{diat})}[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{505379,006(56)}{1/2(B+C)[\text{MHz}]\mu[\text{u}]}} \quad (5.1)$$

gdzie μ jest zredukowaną masą kompleksu w przybliżeniu dwuatomowym zdefiniowaną analogicznie jak (4.4), otrzymano wartości $r_{\text{cm}}^{(\text{diat})}$ zebrane w tabeli 5.4.

W drugim podejściu do obliczenia odległości pomiędzy środkami mas cząsteczek wykorzystano prostą zależność geometryczną wynikającą z założenia płaskiej struktury dimeru

$$r_{\text{cm}} = r_0(\text{O}\cdots\text{Cl}) + r_{\text{cm}}^{\text{O}} - r_{\text{cm}}^{\text{Cl}} \quad (5.2)$$

w której r_{cm}^{O} i $r_{\text{cm}}^{\text{Cl}}$ opisują odległości odpowiednio atomów O i Cl od środków mas ich monomerów. Otrzymane w ten sposób wartości r_{cm} są preferowane w

Tabela 5.4: Parametry struktury uzyskane z analizy danych spektroskopowych opartej na płaskim modelu kompleksu dla izotopomerów dimeru $H_2O \cdots HCl$.

	$H_2^{16}O$ $\cdots H^{35}Cl$	$H_2^{16}O$ $\cdots H^{37}Cl$	$HD^{16}O$ $\cdots H^{35}Cl$	$HD^{16}O$ $\cdots H^{37}Cl$	$D_2^{16}O$ $\cdots H^{35}Cl$	$D_2^{16}O$ $\cdots H^{37}Cl$	$H_2^{18}O$ $\cdots H^{35}Cl$	$H_2^{18}O$ $\cdots H^{37}Cl$
$r_0(O \cdots Cl) / \text{Å}$	3,2151	3,2149	3,2095	3,2093	3,2050	3,2049	3,2156	3,2154
$r_{cm}^{(diat)} / \text{Å}$	3,2810	3,2822	3,3084	3,3095	3,3333	3,3342	3,2727	3,2738
$r_{cm} / \text{Å}$	3,2450	3,2468	3,2673	3,2691	3,2875	3,2893	3,2389	3,2406
θ_{av} / deg	21,977	21,979	22,009	22,007	22,004	22,018	21,978	21,975
$f_{\sigma}^{(diat)} / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	13,01	12,88	12,76	12,43	12,62	12,67	12,99	13,01
$f_{\sigma} / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	12,72	12,61	12,45	[12,13] ^a	12,28	12,34	12,73	12,75
	$H_2^{16}O$ $\cdots D^{35}Cl$	$H_2^{16}O$ $\cdots D^{37}Cl$	$HD^{16}O$ $\cdots D^{35}Cl$	$HD^{16}O$ $\cdots D^{37}Cl$	$D_2^{16}O$ $\cdots D^{35}Cl$	$D_2^{16}O$ $\cdots D^{37}Cl$		
$r_0(O \cdots Cl) / \text{Å}$	3,2125	3,2123	3,2066	3,2064	3,2018	3,2017		
$r_{cm}^{(diat)} / \text{Å}$	3,2639	3,2665	3,2902	3,2926	3,3129	3,3163		
$r_{cm} / \text{Å}$	3,2084	3,2119	3,2305	3,2339	3,2503	3,2538		
θ_{av} / deg	20,692	20,687	20,760	20,760	20,782	20,768		
$f_{\sigma}^{(diat)} / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	14,18	14,37	12,96	12,94	12,80	12,82		
$f_{\sigma} / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	13,70	13,89	12,50	[12,49] ^a	12,32	12,35		

^a Wartość obliczona ze wzoru (5.6) przy założeniu $B = C = 1/2(B + C)$.

stosunku do wyników modelu dwuatomowego, jako lepiej odwzorowujące rzeczywistą geometrię kompleksu z powodu mniejszej ilości założeń stosowanych do ich otrzymania.

Stała rozszczepienia kwadrupolowego χ_{aa} dla jądra chloru została wykorzystana do wyznaczenia kąta wysokoamplitudowych oscylacji θ_{av} cząsteczki HCl w kompleksie. Atom chloru w pierwszej kolejności podlega działaniu pola pochodzącego od rozkładu gęstości własnych elektronów oraz pola atomu wodoru, z którym jest związany. Wpływ cząsteczki wody można zaniedbać, gdyż opisany jest on zależnością od $r_0^{-3}(\text{O} \cdots \text{Cl})$. Modelowo przyjmuje się, że cząsteczka HCl rotuje wokół osi łączącej atomy O i Cl, w przybliżeniu zgodnej z osią a kompleksu, pod średnim kątem θ_{av} występującym w zależności [117]

$$\chi^{\text{H}_2\text{OHCl}} = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_{av} - 1)\chi^{\text{HCl}}. \quad (5.3)$$

Wielkości $\chi^{\text{H}_2\text{OHCl}}$ i χ^{HCl} oznaczają stałe kwadrupolowe jądra chloru odpowiednio w kompleksie i swobodnej molekuły. Wartości χ w niezwiązanych cząsteczkach wynoszą: $-67,6189(5)$ MHz dla H^{35}Cl [90], $-67,393375(7)$ MHz dla D^{35}Cl [118], $-53,2944(63)$ MHz dla H^{37}Cl i $-53,1167(63)$ MHz dla D^{37}Cl . Wartości dla cząsteczek z ^{37}Cl zostały obliczone z χ dla cząsteczek z ^{35}Cl poprzez przeskalowanie stosunkiem elektrycznych momentów kwadrupolowych $Q(^{35}\text{Cl})/Q(^{37}\text{Cl}) = 1,26878(15)$ [47].

Prezentowana analiza jest niezmiernie uproszczona i dostarcza jedynie przybliżonego opisu zachowania cząsteczki HCl w kompleksie. Jej wynik jest jednak istotny, gdyż informuje o zachodzących w kompleksie procesach, a jednocześnie jest punktem wyjścia dla bardziej złożonych modeli. Dokładna analiza stałej sprzężenia kwadrupolowego poparta odpowiednimi obliczeniami *ab initio* została zaprezentowana w pracy [68]. Jednym z jej ważniejszych rezultatów jest stwierdzenie, że efektywny średni kąt wysokoamplitudowych oscylacji HCl wynosi tylko około $10 - 12^\circ$. Znaczne zmniejszenie wartości tego kąta w porównaniu z wartościami przedstawionymi w tabeli 5.4 wynika z obecności cząsteczki wody oraz efektów indukowanych przez nią na atomie chloru. Wynik taki oznacza, że kompleks jest znacznie bardziej sztywny, niż wynikałoby to z prezentowanych w tabeli 5.4 wartości $\theta_{av} \approx 20 - 22^\circ$.

Ostatni parametr w tabeli 5.4, stałą siłową dla drgania rozciągającego pomiędzy cząsteczkami tworzącymi dimer, wyznaczono — podobnie jak odległość między środkami mas jednostek kompleksu — z przybliżenia dwuatomowego, $f_\sigma^{(\text{diat})}$, oraz drugą, dokładniejszą metodą, uwzględniającą odstępstwo geometrii od struktury bąka liniowego.

Dla stałej siłowej drgania rozciągającego [98] wykorzystano zmodyfikowany wzór (4.7), zastosowany przy analizie kompleksu $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$,

$$f_\sigma^{(\text{diat})}[\text{N/m}] = 2.6222 \times 10^{-10} \frac{(1/2(B+C))^3 [\text{MHz}^3] \mu[\text{u}]}{D_J[\text{kHz}]}. \quad (5.4)$$

Drugie podejście do problemu stałej siłowej opiera się na odpowiednim rozwinięciu parametrów $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ w poprawce czwartego rzędu do hamiltonianu rota-

cyjnego (równanie (2.19)), zaproponowanym w pracy [119]. W tym przypadku stała siłowa f_σ opisana jest zależnością

$$f_\sigma = \frac{8\pi^3}{\hbar} \frac{(\mu r_{\text{cm}})^2}{D_J} [(B^2 + C^2)^2 + 2(B^4 + C^4)], \quad (5.5)$$

która po uwzględnieniu uproszczeń ułatwiających obliczenia przyjmuje postać zastosowaną w ostatecznych rachunkach:

$$f_\sigma [\text{N/m}] = 6,4858 \times 10^{-17} \frac{\mu^2 [\text{u}^2] r_{\text{cm}}^2 [\text{Å}^2]}{D_J [\text{kHz}]} ((B^2 + C^2)^2 + 2(B^4 + C^4)) [\text{MHz}^4]. \quad (5.6)$$

Podobnie jak w przypadku odległości r_{cm} oczekuje się, że wartości stałej siłowej f_σ uzyskane z drugiego modelu są bardziej wiarygodne.

Zestawienie parametrów otrzymanych dla różnych odmian izotopowych kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ pokazuje, że zastosowanie modelu płaskiego układu prowadzi do dość spójnych wyników dla izotopowych podstawień ciężkich atomów. Pojawiają się jednak dwa różne efekty związane z deuteryzacją cząsteczek HCl i H_2O . Kompleksacja z DCl prowadzi do wyraźnego skrócenia odległości $r_0(\text{O}\cdots\text{Cl})$ o $0,0025 \text{ Å}$, co daje się wytłumaczyć dobrze znanym efektem Ubbelohde [120], wynikającym z niższej energii zerowej nieco silniejszego zdeuteryzowanego wiązania wodorowego. Trochę trudniej jest wyjaśnić zmiany obserwowane w $r_0(\text{O}\cdots\text{Cl})$ wywołane deuteryzacją molekuly wody w szeregu $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HDO} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$. Są one konsekwencją niepłaskiej geometrii stanu podstawowego kompleksu, której dokładniejsza analiza zostanie przedstawiona w podrozdziale 5.4. Kąt oscylacji θ_{av} nieznacznie zmienia się wewnątrz grup kompleksów z HCl i z DCl , zaś pomiędzy tymi grupami wykazuje istotnie różne wartości. Dla izotopomerów zawierających DCl jest on systematycznie mniejszy niż dla odpowiednich odmian z HCl . Wynik ten jest zgodny z oczekiwaniem, że amplituda oscylacji jednostki z chlorem maleje na skutek zwiększenia masy tej jednostki oraz silniejszego wiązania wodorowego $\text{O}\cdots\text{DCl}$ w porównaniu do $\text{O}\cdots\text{HCl}$. Podobnie dają się wyjaśnić zmiany stałej siłowej. Dla kompleksów pomiędzy daną cząsteczką wody a DCl wartości f_σ są większe (silniejsze wiązanie wodorowe spowodowane jego skróceniem na skutek zwiększenia masy) niż dla analogicznych odmian z HCl . Z drugiej strony zmniejszające się wartości f_σ wraz z postępującą deuteryzacją jednostki wody nie mają tak prostego wytłumaczenia.

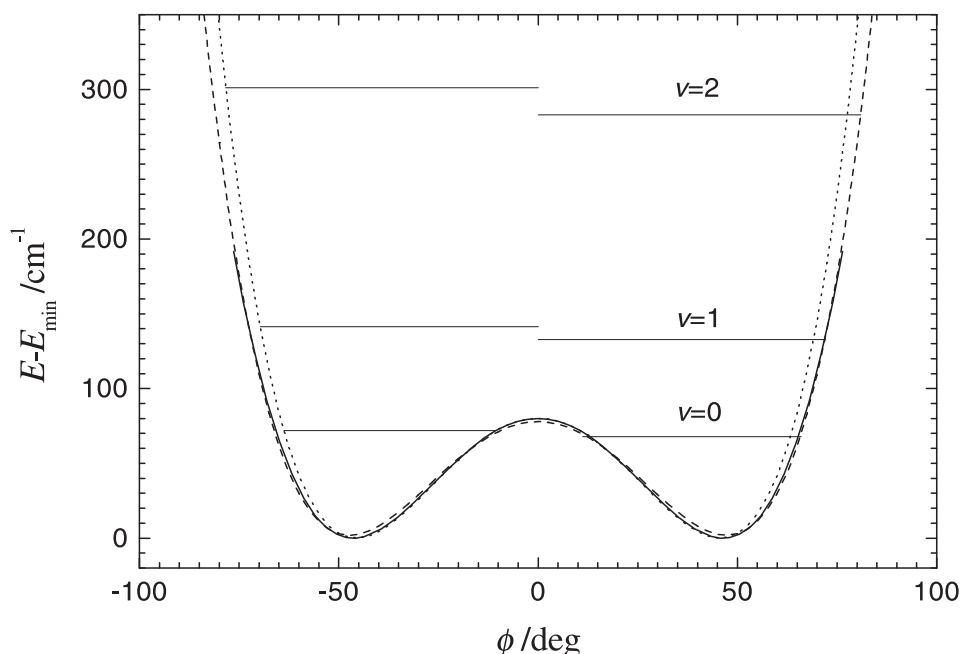
Analizując stałe z tabel 5.1–5.3 można zauważyć, że podczas gdy stała odkształcenia siłą odśrodkową D_J maleje ze wzrostem masy kompleksu, stała D_{JK} zachowuje się zmiennie z postępującą deuteryzacją cząsteczki wody. Na przykład dla serii z H^{35}Cl wartości tej stałej wynoszą $1,1207(4)$, $0,6441(4)$ i $0,9021(4)$ MHz odpowiednio dla kompleksów z H_2^{16}O , HD^{16}O i D_2^{16}O . Zachowanie tego typu jest często przejawem perturbacji, które są specyficzne dla izotopowych podstawień. Z tego powodu zastosowano dodatkowy test oparty na prostym modelu pola siłowego przy założonej płaskiej strukturze kompleksu, skonstruowanym podobnie jak przy analizie widma rotacyjnego dimeru $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$ [121]. Używając tylko dwóch niezależnych stałych siłowych,

$f_\sigma = 12,9 \text{ N/m}$ i $f_\alpha = f_\theta = f_\phi = 2,16 \times 10^{-20} \text{ J/rad}^2$, dla międzycząsteczkowych drgań normalnych kompleksu, otrzymane wartości dla $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$, $\text{HD}^{16}\text{O} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$ i $\text{D}_2^{16}\text{O} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$ wynoszą odpowiednio $D_J = 14,5, 13,0$ i $11,4 \text{ kHz}$ oraz $D_{JK} = 1,121, 0,715$ i $0,866 \text{ MHz}$. Zastosowany model oddaje “zygzakowate” zachowanie stałej D_{JK} . Wynika ono bezpośrednio z wpływu podstawienia izotopowego na liniową kombinację pierwotnych stałych odkształcenia siłą odśrodkową τ w poprawce czwartego rzędu (2.19) do hamiltonianu opisującego układ. Podstawą zachowania stałej spektroskopowej D_{JK} jest znaczny wzrost wartości τ_{aabb} i τ_{aacc} w odmianach kompleksu z HDO w porównaniu do dwóch pozostałych symetrycznych odmian z H_2O i D_2O . Możliwość zastosowania prostego modelu siłowego wynika z faktu, że wartości dwóch rozpatrywanych stałych odkształcenia siłą odśrodkową zależą jedynie od kilku modów oscylacyjnych. D_J w pierwszym przybliżeniu zależy od stałej siłowej międzycząsteczkowego drgania rozciągającego, na którym opiera się zastosowane w analizie przybliżenie dwuatomowe, podczas gdy dla płaskiej geometrii dimerów $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$ stała D_{JK} jest związana z niskoczęstotliwościowymi drganiami zginającymi w płaszczyźnie σ_h geometrii C_{2v} .

5.3 Potencjał o podwójnym minimum

W kompleksie $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ krzywa energii potencjalnej $V(\phi)$ oddziaływania międzycząsteczkowego w funkcji kąta ϕ wychYLENIA jednostki wody poza płaszczyznę ab została wyznaczona wyłącznie w oparciu o zgromadzone dane doświadczalne [107]. Było to możliwe dzięki zaobserwowaniu widma dimeru w kilku stanach oscylacyjnych wyższych niż podstawowy. W przypadku prezentowanego układu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ analiza tego typu nie jest możliwa, gdyż zastosowana w pomiarach technika FTMW pozwala na obserwację tylko podstawowego stanu oscylacyjnego. Jednakże niektóre z obserwowanych wielkości (np. geometria i moment dipolowy stanu podstawowego) wykazują pewną czułość na kształt krzywej potencjału i można je porównać z odpowiednim przewidywaniem dokonany na podstawie krzywej potencjału otrzymanej inną metodą. W przypadku kompleksu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ zastosowano obliczenia *ab initio* do wyznaczenia krzywej potencjału, a sprawdzianem wiarygodności tej metody było porównanie analogicznie otrzymanego potencjału dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ z jego potencjałem doświadczalnym.

Obliczenia zostały przeprowadzone programem PC-GAMESS [54, 55] na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ [57, 58], który — jak pokazano między innymi w pracach [122, 123] — jest wystarczający w przypadku kompleksów międzycząsteczkowych zawierających wodę. Po pełnej optymalizacji prowadzącej do określenia geometrii równowagowej układu obliczono energie oddziaływania międzycząsteczkowego dla ustalonych wartości kąta wygięcia pozapłaszczyznowego $0 < \phi < 90^\circ$. Uzyskane w ten sposób energie zostały skorygowane o błąd wynikający z efektów superpozycji stosowanej bazy (BSSE) metodą Boysa–Bernardi’ego [56]. W rezultacie otrzymano krzywą potencjału zagna-



Rysunek 5.2: Potencjał o podwójnym minimum w funkcji kąta wygięcia pozapłaszczyznowego jednostki H_2O dimeru $H_2O \cdots HCl$, uzyskany z obliczeń *ab initio*. Linia ciągła łączy punkty otrzymane z pełnej optymalizacji układu, z uwzględnieniem poprawki BSSE, dla ustalonego kąta ϕ . Linia kropkowaną zaznaczono wykres funkcji dla potencjału określonego równaniem (5.7) zdefiniowanego przez V_0 i ϕ_{\min} wynikające z obliczenia. Linia przerywaną pokazano wynik numerycznego dopasowania krzywej potencjału do obliczonych punktów.

czoną linią ciągłą na rysunku 5.2. Z przeprowadzonego obliczenia wynika, że potencjał przyjmuje minimalne wartości dla $\phi_{\min} = \pm 45,7^\circ$, wysokość centralnej bariery wynosi $V_0 = 80 \text{ cm}^{-1}$, a oddziaływanie międzymolekularne opisuje energia dysocjacji $D_e = 22,2 \text{ kJ/mol}$. Powyższe parametry są zgodne z podanymi wcześniej w literaturze teoretycznymi wartościami równowagowymi [124, 125]. Obliczenia na tym samym poziomie dla kompleksu z HF wykazują dobrą zgodność z wynikami spektroskopowymi, $\phi_{\min} = \pm 48,5^\circ$, $V_0 = 146 \text{ cm}^{-1}$ i $D_e = 33,6 \text{ kJ/mol}$ z *ab initio*, oraz $\phi_{\min} = \pm 46(8)^\circ$, $V_0 = 126(70) \text{ cm}^{-1}$ [107] i $D_e = 30 \text{ kJ/mol}$ [104] z eksperymentu.

Do porównania teoretycznie uzyskanej krzywej potencjału międzymolekularnego z wynikami eksperymentu potrzebne jest wyznaczenie poziomów energetycznych odpowiadających stanom oscylacyjnym. Następnie wymagane jest określenie wartości oczekiwanych dla wielkości pomiarowych, uśrednionych po funkcji falowej stanu podstawowego, bo taki obserwujemy w przeprowadzonym eksperymencie. W tym celu przybliża się potencjał *ab initio* często stosowanym

w spektroskopii potencjałem o dwóch minimach, zawierającym tylko człony kwadratowy i czwartego rzędu (ang. *quartic-quadratic potential*)

$$V(\phi) = a\phi^4 + b\phi^2, \quad (5.7)$$

o dobrze znanych własnościach [126]. Hamiltonian dla jednowymiarowego oscylatora tego typu ma postać:

$$\mathcal{H}(\phi) = (2\mu)^{-1}\hat{p}_\phi^2 + \hat{V}(\phi), \quad (5.8)$$

gdzie $\hat{p}_\phi = -i\hbar\partial/\partial\phi$, μ jest zredukowaną masą, a $\hat{V}(\phi)$ — potencjałem typu (5.7). Wprowadzenie nowej, bezwymiarowej współrzędnej

$$z = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{1/6} a^{1/6}\phi \quad (5.9)$$

oraz dwóch parametrów

$$A = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)^{2/3} a^{1/3}, \quad (5.10)$$

$$B = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{1/3} a^{-2/3}b, \quad (5.11)$$

pozwała na transformację hamiltonianu (5.8) do postaci zredukowanej:

$$\mathcal{H}(z) = A\left(\hat{p}_z^2 + z^4 + Bz^2\right), \quad (5.12)$$

w której $\hat{p}_z = \partial/\partial z$. Zredukowana forma potencjału (5.7)

$$V(z) = A(z^4 + Bz^2) \quad (5.13)$$

o wysokości centralnej bariery $V_0 = AB^2/4$ i położeniu dwóch minimów $z_{\min}^2 = -B/2$ jest bardzo użyteczna, gdyż istnieją dla niej stabelaryzowane wartości własne E_v oraz wartości oczekiwane $\langle z^2 \rangle_{vv}$ i $\langle z^4 \rangle_{vv}$ [127]. Mając do dyspozycji wartości V_0 i z_{\min} można obliczyć parametry A , B potencjału (5.13). Dla określonej wartości B z tabeli w pracy [127] otrzymuje się wartości własne dla pierwszych pięciu stanów oscylacyjnych, które pomnożone przez wartość parametru A odpowiadają wysokościami poziomów energetycznych w cm^{-1} , liczonym od minimum potencjału.

Krzywa potencjału *ab initio* dla kompleksu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ została przybliżona dwoma sposobami. Pierwszy polegał na obliczeniu postaci funkcji $V(\phi)$ bezpośrednio z wartości ekstremów, tj. z $\phi_{\min} = \pm 45,7^\circ$ i $V_0 = 80 \text{ cm}^{-1}$. Odpowiadające temu parametry zredukowanego potencjału wynoszą $A = 53,47 \text{ cm}^{-1}$, $B = -2,447$ oraz $z = 1,387\phi[\text{rad}]$ umożliwiające konwersję do postaci (5.7). Na rysunku 5.2 krzywą opisaną tymi parametrami wykreślono linią kropkowaną. Energie trzech pierwszych poziomów oscylacyjnych w tym przypadku wynoszą $E_0 = 72 \text{ cm}^{-1}$, $E_1 = 142 \text{ cm}^{-1}$ i $E_2 = 302 \text{ cm}^{-1}$ i są zaznaczone po lewej stronie krzywej potencjału na rysunku 5.2.

Innym sposobem określenia parametrów potencjału było numeryczne dopasowanie analitycznej postaci krzywej do uzyskanych w obliczeniach punktów. Linia przerywana na rysunku 5.2 obrazuje wynik tego podejścia. W tym przypadku parametry potencjału wynoszą $A = 50,16 \text{ cm}^{-1}$, $B = -2,463$ oraz $z = 1,343\phi[\text{rad}]$, co odpowiada wysokości bariery $V_0 = 76 \text{ cm}^{-1}$ i położeniu minimum $\phi_{\text{min}} = 47,3^\circ$. Energie kolejnych poziomów oscylacyjnych mają wartość $E_0 = 68 \text{ cm}^{-1}$, $E_1 = 133 \text{ cm}^{-1}$ i $E_2 = 284 \text{ cm}^{-1}$ i zaznaczono je po prawej stronie krzywej potencjału na rysunku 5.2.

Porównanie obu krzywych wskazuje na dość dobrą zgodność pomiędzy nimi, jednakże preferowane są wyniki uzyskane w drugim podejściu, tzn. parametry numerycznie dopasowane do obliczonych *ab initio* punktów krzywej potencjału. Na podstawie wzajemnego położenia poziomów energetycznych widać wpływ zmiany parametrów potencjału na wartości energii tych poziomów. W obu przypadkach poziom podstawowy jest zlokalizowany około 10 cm^{-1} poniżej wierzchołka centralnej bariery.

Dla molekuly podlegającej inwersji pomiędzy dwoma symetrycznie równoważnymi pozapłaszczyznowymi minimami istotnym problemem jest określenie geometrii w aktualnie obserwowanym stanie kwantowym. Kwantowo-mechaniczne średnie wartości nieparzystych potęg współrzędnej oscylacji w stosowanym potencjale są zerowe, stąd nie można bezpośrednio wyznaczyć $\langle \phi \rangle_{vv}$. Jednakże momenty bezwładności nie zależą od ϕ , ale od $\cos \phi$ określającego przestrzenny rzut bliski temu, który jest wymagany do wyznaczenia pozapłaszczyznowego położenia atomów wodoru w jednostce wody. Kwantowo-mechaniczną średnią po funkcji falowej potencjału o podwójnym minimum w stanie podstawowym, $\langle \cos \phi \rangle_{00}$, można wyznaczyć z rozwinięcia funkcji kosinus w szereg potęgowy

$$\langle \cos \phi \rangle_{vv} = 1 - \frac{1}{2} \langle \phi^2 \rangle_{vv} + \frac{1}{24} \langle \phi^4 \rangle_{vv} - \dots \quad (5.14)$$

Uśrednione wartości $\langle \phi^2 \rangle_{vv}$ i $\langle \phi^4 \rangle_{vv}$ oblicza się z $\langle z^2 \rangle_{vv}$ i $\langle z^4 \rangle_{vv}$ zestawionych w tabeli wartości oczekiwanych w pracy [127]. W ten sposób można wyznaczyć ϕ_0 z wartości $\cos^{-1} \langle \cos \phi \rangle_{00}$, co w przypadku preferowanego potencjału dopasowanego dla $H_2O \cdots HCl$ daje $\phi_0 = 35,2^\circ$. W ogólnym przypadku ϕ_v może wykazywać duże różnice pomiędzy różnymi stanami oscylacyjnymi potencjału inwersyjnego, zależnie od położenia poziomu energetycznego w stosunku do wierzchołka centralnej bariery potencjału. Zmiany w kącie wygięcia pozapłaszczyznowego ϕ_v mogą następować też wskutek izotopowych podstawień w cząsteczkach kompleksu [107], jednakże obliczona różnica w ϕ_0 pomiędzy $H_2O \cdots HCl$ i $D_2O \cdots HCl$ jest mniejsza niż $0,5^\circ$.

5.4 Struktura piramidalna kompleksu

Wykorzystując równania Kraitchmana [96, 97] i zgromadzone dane doświadczalne dla dimeru $H_2O \cdots HCl$ w macierzystej i izotopowych odmianach otrzymanych w wyniku podstawienia kolejno każdego z obu ciężkich atomów O i Cl,

otrzymano odległość podstawieniową pomiędzy tymi atomami $r_s(\text{O}\cdots\text{Cl}) = 3,218(2)$ Å. Wyznaczona odległość $r_s(\text{O}\cdots\text{Cl})$ była identyczna niezależnie od tego, która z odmian $\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ czy $\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$ była traktowana jako odmiana macierzysta. Podana dokładność wyznaczonej wartości wynika z zastosowania kryterium Costaina $\delta z = 0,0015/|z|$ [128].

Ponieważ analiza podstawieniowa odległości międzyatomowych w kompleksach jest bardzo czuła na efekty związane z oscylacyjno-rotacyjnymi wkładami do stałych rotacyjnych, częściej stosowane jest wyznaczanie odległości w stanie podstawowym (r_0) metodą najmniejszych kwadratów. W tabeli 5.5 zostały przedstawione różnice w $r_0(\text{O}\cdots\text{Cl})$ w każdym zbadanym izotopomerze w stosunku do jego odmiany podstawowej, wyznaczone na podstawie dwóch modeli geometrii kompleksu: płaskiego ($\phi_0 = 0$) i piramidalnego ($\phi_0 = \cos^{-1}\langle \cos \phi \rangle_{00} = 35,2^\circ$). Zastosowanie modelu piramidalnego prowadzi do bardzo dobrej zgodności pomiędzy wyznaczonymi wartościami parametru $r_0(\text{O}\cdots\text{Cl})$ wewnątrz każdej z grup izotopomerów z HCl oraz z DCl. Uzyskanie tego wyniku było możliwe dzięki zgromadzeniu bogatego materiału doświadczalnego dla wielu podstawień izotopowych w cząsteczce wody.

W procedurze dopasowania parametrów strukturalnych uwzględniono fakt, że obserwowany kompleks jest bąkiem asymetrycznym znacznie wydłużonym, co wyraża się bliskimi sobie wartościami stałych B i C . Jak wcześniej zaznaczono, stosowane jest dopasowanie parametrów geometrii układu bezpośrednio do momentów bezwładności (podrozdział 5.2). Zbliżone wartości B i C sugerują, iż suma odpowiadających im momentów bezwładności, $I_b + I_c$, jest znacznie większa niż różnica, $I_c - I_b$, wynosząca na przykład dla $\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ tylko $1,312 \text{ u}\cdot\text{Å}^2$. W kilku kompleksach międzycząsteczkowych z wiązaniem wodorowym, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$ [52], metylenocyklopropan-HCl [129] oraz $\text{CF}_2\text{CH}_2\cdots\text{HCl}$ [130], obliczono harmoniczne wkłady oscylacyjno-rotacyjne do momentów bezwładności. Ich wielkość waha się na poziomie $0,5 - 1 \text{ u}\cdot\text{Å}^2$ i jest porównywalna z wartością powyższej różnicy $I_c - I_b$ w $\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$. Zatem wykorzystanie $I_c - I_b$ w analizie strukturalnej kompleksu, będące w efekcie wykorzystaniem oddzielnych wartości I_b , I_c , może prowadzić do znacznych błędów. Argument ten, wzmocniony faktem nieznamomości wkładów anharmonicznych, które mogą być porównywalne z wkładami harmonicznymi, był przyczyną zastosowania w prezentowanej analizie geometrii dimeru $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ tylko liniowej kombinacji $I_b + I_c$ momentów bezwładności. W praktyce oznacza to (na podstawie definicji stałych rotacyjnych (2.8)), że dokonano przybliżenia

$$\frac{\hbar}{\pi(B+C)} = \frac{4I_b I_c}{I_b + I_c} \cong I_b + I_c, \quad (5.15)$$

pozwalającego na użycie stałej rotacyjnej $B + C$, która w przypadku odmian $\text{HD}^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$ i $\text{HD}^{16}\text{O}\cdots\text{D}^{37}\text{Cl}$ jest jedyną dostępną stałą. Podstawą rozpatrywania czułości tej wielkości na uśredniony po funkcji falowej stanu podstawowego kosinus kąta ϕ , $\langle \cos \phi \rangle_{00}$, jest wkład wnoszony w tę wielkość przez

Tabela 5.5: Porównanie odległości $r_0(O \cdots Cl)$, w Å, otrzymanych dla izotopomerów $H_2O \cdots HCl$ przy założeniu geometrii płaskiej i piramidalnej.

	$H_2^{16}O$ $\cdots H^{35}Cl$	$H_2^{16}O$ $\cdots H^{37}Cl$	$HD^{16}O$ $\cdots H^{35}Cl$	$HD^{16}O$ $\cdots H^{37}Cl$	$D_2^{16}O$ $\cdots H^{35}Cl$	$D_2^{16}O$ $\cdots H^{37}Cl$	$H_2^{18}O$ $\cdots H^{35}Cl$	$H_2^{18}O$ $\cdots H^{37}Cl$	średnia
płaska:									
$\phi = 0^\circ$	3,2151	-0,0002 ^a	-0,0056	-0,0058	-0,0101	-0,0102	0,0005	0,0003	
piramidalna:									
$\phi = 35, 2^\circ$	3,2282	-0,0002	-0,0003	-0,0005	-0,0002	-0,0003	-0,0007	-0,0009	3,2280(4)
	$H_2^{16}O$ $\cdots D^{35}Cl$	$H_2^{16}O$ $\cdots D^{37}Cl$	$HD^{16}O$ $\cdots D^{35}Cl$	$HD^{16}O$ $\cdots D^{37}Cl$	$D_2^{16}O$ $\cdots D^{35}Cl$	$D_2^{16}O$ $\cdots D^{37}Cl$			
płaska:									
$\phi = 0^\circ$	3,2125	-0,0002	-0,0059	-0,0061	-0,0107	-0,0108			
piramidalna:									
$\phi = 35, 2^\circ$	3,2256	-0,0001	-0,0006	-0,0007	-0,0008	-0,0009			3,2253(3)

^aRóżnica w stosunku do macierzystego izotopomeru — $H_2^{16}O \cdots H^{35}Cl$ dla odmian z HCl oraz $H_2^{16}O \cdots D^{35}Cl$ dla odmian z DCl .

Tabela 5.6: Parametry struktury kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ wyznaczone z pasowania stałej rotacyjnej $B + C$ oddzielnie dla ośmiu izotopomerów z HCl i sześciu z DCl.

	HCl		DCl	
	płaska	piramidalna	płaska	piramidalna
$r_0(\text{O}\cdots\text{Cl}) / \text{Å}$	3,2111(17)	3,2273(3)	3,2066(2)	3,2264(3)
ϕ / deg	[0,0]	34,7(4)	[0,0]	36,5(3)
$\sigma / \text{u}\cdot\text{Å}^2$	0,77	0,050	0,79	0,024

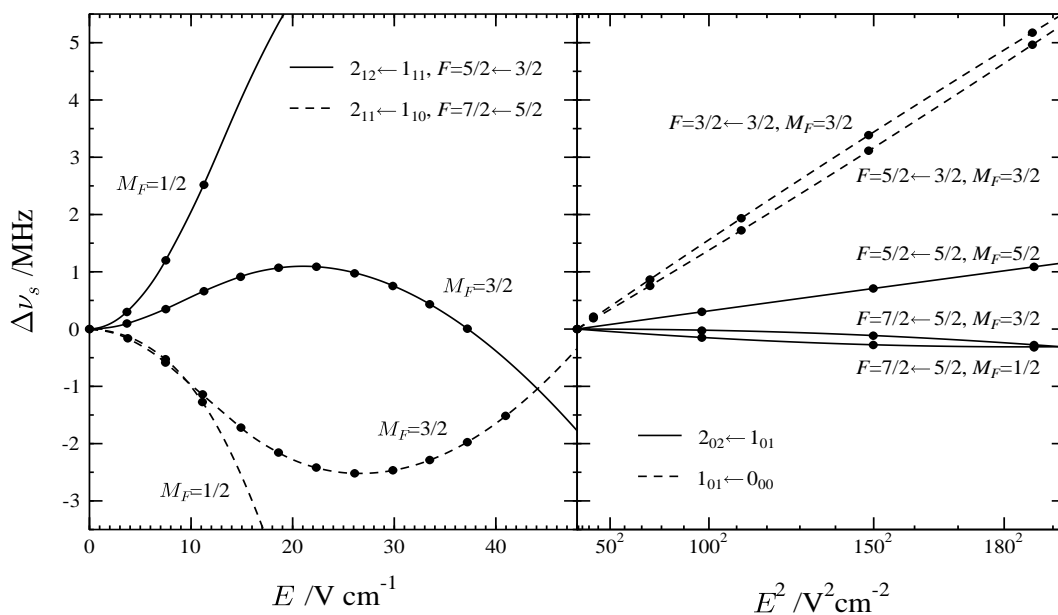
dwa atomy wodoru cząsteczki wody w postaci:

$$\begin{aligned} (I_b + I_c)_\text{H} &= 2m_\text{H}(2a_\text{H}^2 + b_\text{H}^2 + c_\text{H}^2) \\ &\cong 2m_\text{H}(2a_\text{O}^2 + r_{\text{OH}}^2 + 4a_\text{O}r \cos \phi + r^2 \cos^2 \phi). \end{aligned} \quad (5.16)$$

a_H , b_H i c_H są wewnętrznymi współrzędnymi głównymi atomów wodoru cząsteczki wody w kompleksie, a_O jest współrzędną atomu tlenu, zaś $r = r_{\text{OH}} \cos(\theta/2)$, przy czym r_{OH} i θ są wewnętrznymi współrzędnymi cząsteczki wody. Zależne od ϕ człony w równaniu (5.16) wynoszą $8,5 \text{ u}\cdot\text{Å}^2$, podczas gdy odpowiedni wkład do $I_c - I_b$ wynosi jedynie około $0,5 \text{ u}\cdot\text{Å}^2$.

Procedurę pasowania wykonano programem STRFIT [32]. Założono przy tym, że struktury monomerowe nie uległy zmianie na skutek kompleksacji, ale — w przeciwieństwie do wstępnego wyznaczenia geometrii układu w podrozdziale 5.2 — uwzględniono zmiany geometrii stanu podstawowego monomerów pojawiające się w przypadku ich deuteryzacji. Długość wiązania dla stanu podstawowego swobodnej molekuly DCl, $r_0^{\text{DCl}} = 1,2812 \text{ Å}$ [89], jest skrócona o $0,0027 \text{ Å}$ w stosunku do wartości dla HCl. W zdeuteryzowanej cząsteczce wody wiązanie O–D jest skrócone o $0,0019 \text{ Å}$, a kąt $\angle\text{DOD}$ zmniejszony o $0,2^\circ$ [131, 97]. Przyjęto też liniowość wiązania wodorowego $\text{O}\cdots\text{HCl}$, gdyż z obliczeń *ab initio* wynika, że odchyłka od tego założenia nie jest większa niż 2° . Opierając się na wynikach dotyczących odległości pomiędzy ciężkimi atomami otrzymanych dla struktury piramidalnej (tabela 5.5) przeprowadzono pasowanie $r_0(\text{O}\cdots\text{Cl})$ i ϕ do stałych rotacyjnych $B + C$ w dwóch grupach, oddzielnie dla ośmiu odmian z HCl i sześciu odmian z DCl. Jednocześnie przetestowano oba modele, płaski i piramidalny. Uzyskane wyniki oraz błąd pasowania zostały przedstawione w tabeli 5.6.

Zastosowanie niepłaskiego modelu geometrii kompleksu znacznie lepiej odzwierciedla dane eksperymentalne, o czym świadczy odchylenie standardowe pasowania σ , które na przykład dla grupy HCl wynosi $0,77$ i $0,050 \text{ u}\cdot\text{Å}^2$ odpowiednio dla modelu płaskiego i piramidalnego. Uzyskano także dobrą zgodność wartości kąta wygięcia pozapłaszczyznowego cząsteczki wody dla izotopomerów zawierających HCl: $\phi_0 = 34,7(4)^\circ$ — wartość doświadczalna, $\phi = \cos^{-1}\langle \cos \phi \rangle_{00} = 35,2^\circ$ — wartość obliczona z teoretycznej funkcji o podwójnym minimum. Niewielki wzrost ϕ_0 i skrócenie $r_0(\text{O}\cdots\text{Cl})$ dla izotopomerów



Rysunek 5.3: Wybrane składowe starkowskie dimeru $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$. Liniami zaznaczono przewidziany programem QSTARCK przebieg rozszczepień, zaś punkty wskazują zmierzone wartości.

zawierających DCl są zgodne z oczekiwanymi zmianami wynikającymi z efektu Ubbelohde [120].

Z uzyskanych wyników pasowania widać, że użycie modelu niepłaskiej struktury dimeru $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ prowadzi do wydłużenia odległości między ciężkimi atomami w podstawowym stanie oscylacyjnym. W związku z tym wartość $r_0(\text{O} \cdots \text{Cl}) = 3,215 \text{ \AA}$, otrzymana wcześniej przez Legona i Willoughby'ego [112], zostaje zastąpiona przez $r_0(\text{O} \cdots \text{Cl}) = 3,227 \text{ \AA}$. Oczywiście wartość ta zawiera pokaźny wkład oscylacyjno-rotacyjny. Na bazie wyników uzyskanych dla innych kompleksów [52, 129, 130] można oszacować, że harmoniczne poprawki oscylacyjno-rotacyjne do $I_b + I_c$ nie powinny przekraczać $1 \text{ u} \cdot \text{Å}^2$. Wartość tzw. średniego momentu bezwładności, $(I_b + I_c)^*$ [97], niezależna od tego typu poprawek, może być ograniczona warunkiem $(I_b + I_c)^* \leq (I_b + I_c)_0 + 1$. Na tej podstawie analogiczne strukturalne wielkości $r^*(\text{O} \cdots \text{Cl})$ i ϕ^* nie powinny odbiegać od odpowiadających im w stanie podstawowym o więcej niż odpowiednio $0,006 \text{ \AA}$ i $0,5^\circ$.

5.5 Elektryczny moment dipolowy

W związku z symetrią dimeru $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ względem płaszczyzny ac (rysunek 5.1) można oczekiwać tylko niezerowych składowych elektrycznego momentu dipolowego μ_a i μ_c . Użycie w pomiarach stosunkowo małych wartości zewnętrznego pola elektrycznego prowadzi do rozszczepień starkowskich porównywalnych z rozszczepieniami kwadrupolowymi. Konsekwencją tego efektu było prowadzenie pomiarów elektrycznego momentu dipolowego kompleksu

Tabela 5.7: Wyznaczone doświadczalnie elektryczne momenty dipolowe dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$.

	N	σ /kHz	μ /D ^a
$K_{-1} = 0 : 1_{01} \leftarrow 0_{00}$	26	1,9	3,4367(3)
$K_{-1} = 0 : 2_{02} \leftarrow 1_{01}$	20	3,9	3,4424(32)
$K_{-1} = 1 : 2_{11} \leftarrow 1_{01}, 2_{12} \leftarrow 1_{11}$	28	4,6	3,4353(13)
pasowanie globalne	74	3,7	3,4365(5)
wartość ostateczna			$\mu = 3,437(4)$

^aW nawiasach podano błędy standardowe wynikające z pasowania, z wyjątkiem ostatniej wartości, uwzględniającej także błąd kalibracji pola elektrycznego.

$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ w dość trudnym zakresie tzw. pola pośredniego, dla którego proste metody analizy starkowskiej zawodzą. Wykorzystano więc napisany specjalnie do tego typu problemów program komputerowy QSTARK, opisany w podrozdziale 3.3.

W pierwszym etapie prac program QSTARK został użyty do przewidzenia rozszczepień i identyfikacji zmierzonych w funkcji przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego składowych starkowskich rozpatrywanego dimeru. Następnie program wykorzystano do pasowania wartości elektrycznego momentu dipolowego do zebranych wyników pomiarów. Porównanie wyników doświadczenia z obliczeniami dla kilku składowych starkowskich pokazano na rysunku 5.3. Większość linii $K_{-1} = 0$ wykazuje kwadratowy efekt Starka z niewielką odchyłką od liniowej zależności od E^2 , podczas gdy dla $K_{-1} = 1$ obserwuje się przebiegi o różnych kształtach, łącznie z przecinaniem się składowych. Wszystkie te efekty obejmuje pasowanie jednej wartości elektrycznego momentu dipolowego. Jeśli istnieje jakakolwiek zależność między momentem dipolowym a wartością liczby kwantowej J lub K_{-1} , to na podstawie przedstawionych w tabeli 5.7 wyników nie można o niej nic wnioskować. Nie jest także mierzalna wartość składowej μ_c , gdyż w stanie podstawowym kompleksu jest ona uśredniona do zera z powodu ruchów inwersyjnych wykonywanych przez cząsteczkę wody przez płaszczyznę ab . Ostateczna wartość elektrycznego momentu dipolowego $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$, $\mu_{\text{tot}} = \mu_a = 3,437(4)$ D, obarczona jest szacunkowym błędem uwzględniającym znaną niepewność w kalibracji stosowanego pola elektrycznego.

Szczególnie interesującym zagadnieniem jest przyrost momentu dipolowego, $\Delta\mu$, w procesie kompleksacji międzycząsteczkowej. Jest on wynikiem dodatkowej polaryzacji gęstości elektronowej składowych molekuł na skutek ich wzajemnej bliskiej odległości. Należy tu pamiętać o uśrednionej do zera wartości składowej μ_c w stanie podstawowym. W związku z tym całkowity moment dipolowy kompleksu w podstawowym stanie oscylacyjnym jest określony jedynie przez jego składową w kierunku wewnętrznej osi a . Wartość równowagowa

Tabela 5.8: Poprawka do momentu dipolowego (D) wynikająca z efektów kompleksacji dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ i $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$.

	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$		$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$	
	<i>ab initio</i> ^a	obs. ^b	<i>ab initio</i>	obs.
$\mu(\text{HX})$	1,811	1,826526(7)	1,181	1,1085(5)
$\mu(\text{H}_2\text{O})$	1,877	1,85498(9)	1,877	1,85498(9)
$\mu_a(\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX})$	4,195	4,073(7)	3,744	3,437(4)
$\Delta\mu^c$	0,84	0,68 ^d	1,02	0,81

^aWartości obliczone na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ dla pozycji równowagowej monomerów oraz geometrii piramidalnej kompleksu z kątem $\phi = \cos^{-1}\langle \cos \phi \rangle_{00}$.

^bWartości eksperymentalne dla stanu podstawowego HF [132], HCl [90], H_2O [133] i $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ [134].

^cWartość teoretyczna $\Delta\mu = \mu_a - \mu_{\text{HX}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}} \cos \phi$, gdzie μ_a jest składową momentu dipolowego wzdłuż osi *a* obliczoną dla kąta $\phi = \cos^{-1}\langle \cos \phi \rangle_{00}$ wynikającego z równania (5.14); wartość eksperymentalna $\Delta\mu^0 = \mu_{\text{tot}}^0 - \mu_{\text{HX}}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cos \phi_0$, gdzie ϕ_0 jest doświadczalnym kątem geometrii stanu podstawowego.

^dWartość pochodzi z pracy [107], wartość eksperymentalna wg równania (5.18) $\Delta\mu^0 = 0,71 \text{ D}$ dla $\phi_0 = 36,15^\circ$.

μ_c jest jednak różna od zera i wnosi swój wkład do całkowitego momentu dipolowego. Ponieważ układ przyjmuje piramidalną geometrię, przedstawioną na rysunku 5.1, składową μ_a elektrycznego momentu dipolowego można przybliżyć jako:

$$\mu_a = \mu_{\text{HCl}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} \cos \phi + \Delta\mu, \quad (5.17)$$

gdzie μ_{HCl} i $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ oznaczają momenty dipolowe swobodnych monomerów, ϕ jest kątem wygięcia cząsteczki wody w kompleksie poza płaszczyznę *ab*, zaś $\Delta\mu$ — nieznanym przyrostem wartości całkowitego momentu dipolowego. Analogiczna zależność dla podstawowego stanu oscylacyjnego ma postać:

$$\mu_{\text{tot}}^0 = \mu_a^0 = \mu_{\text{HCl}}^0 + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \langle \cos \phi \rangle_{00} + \Delta\mu^0, \quad (5.18)$$

w której poprzez $\langle \cos \phi \rangle_{00}$ uwzględniono wpływ potencjału inwersyjnego na eksperymentalnie mierzalne wielkości.

W tabeli 5.8 zestawiono teoretyczne i doświadczalne wyniki analizy prowadzącej do wyznaczenia indukowanego momentu dipolowego w dimerach $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ i $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$. Prezentowane wartości *ab initio* otrzymano z obliczenia na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ. Dla monomerów są to wartości równowagowe, uzyskane z pełnej optymalizacji. Analogicznie otrzymano wartości równowagowe $\mu_a = 3,896 \text{ D}$ dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ i $\mu_a = 3,445 \text{ D}$ dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$. Nie można jednak bezpośrednio porównać tych wartości μ_a z wartościami eksperymentalnymi, gdyż odpowiadają one kątowi ϕ_e , który jest o około 10° większy od kąta wygięcia pozapłaszczyznowego dla układu w podstawowym

stanie oscylacyjnym. W tej sytuacji wykorzystano wartości teoretyczne kąta $\phi = \cos^{-1}\langle \cos \phi \rangle_{00}$ otrzymane ze wzoru (5.14) w oparciu o obliczone parametry potencjału o podwójnym minimum. Wynoszą one odpowiednio $\phi = 36,7^\circ$ dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ i $35,2^\circ$ dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$. W wyniku optymalizacji danego kompleksu z założonym powyższym kątem ϕ otrzymano wartości składowej $\mu_a = 4,195$ i $3,744$ D odpowiednio dla dimerów z HF i HCl. Wykorzystując wzór (5.17) oraz obliczone w opisany sposób wartości μ_{HX} , $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, ϕ i μ_a uzyskano teoretyczne wartości kompleksacyjnej poprawki do momentu dipolowego $\Delta\mu$ (tabela 5.8).

Równanie (5.18) posłużyło do określenia eksperymentalnej wartości $\Delta\mu^0$ w kompleksie $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$. Przyjęto $\langle \cos \phi \rangle_{00} = \cos \phi_0$, gdzie $\phi_0 = 34,7(4)^\circ$ jest kątem wygięcia pozapłaszczyznowego wody dopasowanym z danych eksperymentalnych dla stanu podstawowego dimeru (tabela 5.6). Doświadczalna wartość $\Delta\mu^0$ dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ pochodzi z analizy wyników przeprowadzonej w pracy [107]. Korzystając z eksperymentalnej funkcji o podwójnym minimum dla dimeru z HF można oszacować, że kąt wygięcia pozapłaszczyznowego cząsteczki H_2O wynosi w tym przypadku $\phi_0 = 34,15^\circ$. Zastosowanie równania (5.18) prowadzi do nieco większej wartości indukowanego momentu dipolowego, $\Delta\mu^0 = 0,71$ D, niż cytowana w tabeli 5.8 wartość $0,68$ D.

Porównanie uzyskanych na drodze obliczeń *ab initio* i analizy wyników doświadczalnych wartości $\Delta\mu$ jest zadowalające. W przypadku obu dimerów wartości teoretyczne są nieco większe niż doświadczalne. Obserwowana różnica byłaby jeszcze mniejsza, gdyby uwzględnić wpływ uśrednienia monomerowej wartości μ_{HX}^0 na skutek wysokoamplitudowych oscylacji ze średnim kątem θ_{av} jednostki HX w kompleksie [135]. Dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ w równaniu (5.18) zamiast μ_{HCl}^0 należałoby użyć wartości $\mu(\text{HCl})\langle \cos \theta_{\text{av}} \rangle_{00}$, gdzie $\mu(\text{HCl})$ oznacza eksperymentalną wartość z tabeli 5.8 momentu dipolowego dla swobodnego HCl w stanie podstawowym. Jednakże średni kąt oscylacji θ_{av} jest względnie mały ($10 - 12^\circ$), co prowadzi do zmniejszenia efektywnej wartości μ_{HCl}^0 maksymalnie o $0,05$ D.

Godnym podkreślenia wynikiem przeprowadzonej analizy elektrycznego momentu dipolowego jest obserwacja, że mimo iż całkowita wartość $\mu_{\text{tot}}^0 = \mu_a^0$ dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ jest mniejsza niż dla dimeru z HF, to przyrost $\Delta\mu^0$ na skutek kompleksacji jest znacząco większy. Odzwierciedlają to zarówno wyniki teoretyczne jak i doświadczalne. Efekt ten jest wynikiem większej polaryzowalności charakteryzującej cząsteczkę HCl w porównaniu do cząsteczki HF. Wielkość $\Delta\mu$ w kompleksie $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ została skonfrontowana z wynikiem prostych obliczeń indukowanego momentu dipolowego na danej cząsteczce, $\mu_{\text{ind}} = \alpha F_z$, gdzie α jest izotropową polaryzowalnością molekuly H_2O albo HCl, a F_z natężeniem pola elektrycznego wytworzonego przez sąsiednią cząsteczkę, obliczonym na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ. Uzyskana całkowita wartość $\Delta\mu = 0,72$ D jest porównywalna z $0,81$ D z tabeli 5.8 i składa się w około 35% z momentu indukowanego w cząsteczce HCl przez cząsteczkę H_2O oraz w 65% z momentu indukowanego w H_2O przez HCl. Mimo że polaryzowalność cząsteczki HCl jest około dwa razy większa od polaryzowalności cząsteczki H_2O , to większy indukowany moment elektryczny powstaje w cząsteczce wody, gdyż pole elek-

tryczne pochodzące od HCl i działające na H_2O jest w przybliżeniu trzykrotnie większe od pola wytworzonego przez H_2O i działającego na HCl.

5.6 Podsumowanie

Dzięki zgromadzeniu bogatego materiału doświadczalnego dla 14 odmian izotopowych kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ można było istotnie pogłębić wiedzę o własnościach molekularnych tego dimeru. Przede wszystkim geometria stanu podstawowego została określona bardziej wnikliwie niż było to możliwe w pracy [112]. Uzyskana z pasowania momentów bezwładności geometria uwzględnia po raz pierwszy wpływ potencjału inwersyjnego. Wielkości doświadczalne oraz wartości teoretyczne stanu podstawowego obliczonego potencjału oddziaływania międzymolekularnego są praktycznie identyczne. Zarówno eksperyment jak i obliczenie prowadzą do piramidalnej struktury kompleksu w stanie podstawowym z jednostką wody wygiętą poza płaszczyznę płaskiej struktury C_{2v} o kąt $\phi_0 \cong 35^\circ$. Taka geometria jest bezpośrednią konsekwencją istnienia dwóch równoważnych położeń równowagowych o kącie wygięcia pozapłaszczyznowego $\phi_e = 47^\circ$, rozdzielonych barierą potencjału o wysokości około 80 cm^{-1} .

Ważnym wynikiem uzyskanym w trakcie analizy omawianego układu jest zaproponowanie pasowania parametrów strukturalnych do stałej rotacyjnej $B + C$, co minimalizuje wpływ efektów oscylacyjno-rotacyjnych na dokładność wyznaczanych parametrów. Możliwość zastosowania tego rodzaju metody wynika ze specyficznych własności kompleksów typu bąka asymetrycznego o bardzo dużej stałej rotacyjnej A i bliskich sobie stałych B i C . Stwierdzono także, że przybliżenie jednowymiarowym potencjałem o podwójnym minimum jest na tyle zgodne z wynikami eksperymentalnymi, iż może być stosowane w wyznaczaniu wielkości spektroskopowych wpływających bezpośrednio na kształt krzywej tego potencjału. Wynik ten ma uniwersalne zastosowanie w badaniach nad układami międzycząsteczkowymi typu $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{RX}$ i został już wykorzystany w analizie widm rotacyjnych dimerów $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{F}_2$ i $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{ClF}$ [136].

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki badań nad izotopowymi odmianami dimeru $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ zostały opublikowane w pracy [68]. Analogiczne pomiary i analiza widma rotacyjnego zostały także przeprowadzone przy udziale autorki dla izotopowych odmian dimeru $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HBr}$ i stanowią materiał przygotowywanej publikacji [137].

Rozdział 6

Wyznaczanie momentu dipolowego

Elektryczny moment dipolowy jest jedną z podstawowych własności molekularnych. Wykorzystanie efektu Starka w spektroskopii rotacyjnej pozwala na wyznaczanie tej wielkości dla izolowanych cząsteczek lub układów cząsteczkowych. Pomiary efektu Starka wykonywano praktycznie na wszystkich typach spektrometrów rotacyjnych, aczkolwiek wyniki uzyskiwane z wykorzystaniem wnekowych spektrometrów FTMW były niezadowalające. Podstawową przyczyną tego faktu była trudność w przyłożeniu wystarczająco jednorodnego zewnętrznego pola elektrycznego do próbki w postaci rozległej przestrzenie naddźwiękowej wiązki molekularnej. Innym ważnym czynnikiem jest możliwość stosowania jedynie dość małych natężeń pola elektrycznego ($< 500 \text{ V/cm}$), co wymusza dla większości badanych układów prowadzenie pomiarów w zakresie tzw. pola pośredniego. Charakteryzuje się on porównywalnymi wielkościami rozszczepień starkowskich i kwadrupolowych (podrozdział 2.5) oraz licznymi lokalnymi zaburzeniami poziomów energetycznych, pojawiającymi się wskutek oddziaływań pomiędzy tymi poziomami. Skonstruowanie opisanego w podrozdziale 3.2 układu elektrod starkowskich do spektrometru FTMW w IF PAN oraz napisanie odpowiedniego programu komputerowego (QSTAR, podrozdział 3.3) pozwoliło na wykonanie precyzyjnych pomiarów elektrycznego momentu dipolowego dla szeregu molekuł i kompleksów międzycząsteczkowych w fazie gazowej, w pełni wykorzystujących subdopplerowską rozdzielczość spektrometru.

6.1 Pochodne *tert*-butylu

Cząsteczki pochodnych *tert*-butylu, $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$, stanowią grupę zaliczoną do bąków symetrycznych wydłużonych. W związku z tym całkowity elektryczny moment dipolowy jest skierowany wzdłuż osi głównej a cząsteczki, $\mu_{\text{tot}} = \mu_a$. W przeprowadzonym doświadczeniu wyznaczono elektryczny moment dipolowy dla czterech halogenopochodnych *tert*-butylu: ${}^t\text{BuF}$, ${}^t\text{BuCl}$, ${}^t\text{BuBr}$ i ${}^t\text{BuI}$, oraz cyjanku, ${}^t\text{BuCN}$, i izocyjanku *tert*-butylu, ${}^t\text{BuNC}$. Najważniejsze informacje na temat pomiarów starkowskich dla tych układów zebrano w tabeli 6.1. Zawiera ona dane dotyczące zmierzonych przejść rotacyjnych, najwięk-

szego natężenia przyłożonego pola elektrycznego, maksymalnego przesunięcia mierzonych częstotliwości, całkowitej liczby pomiarów starkowskich wykorzystanych w pasowaniu wartości momentu dipolowego przeprowadzonym programem QSTAR oraz odchylenia standardowego tego pasowania. W przeprowadzonych pomiarach użyto pola elektrycznego o maksymalnym natężeniu około 450 V/cm. Największe uzyskane przesunięcia starkowskie wynoszą od 2 MHz dla ${}^t\text{BuI}$ do 5,6 MHz dla ${}^t\text{BuCN}$. W większości przypadków zmierzono składowe $\Delta M_F = 0$, zaś w dwóch wykorzystano również składowe $\Delta M_F = \pm 1$. Kalibracja przyłożonego pola elektrycznego została przeprowadzona w standardowy sposób, opisany w podrozdziale 3.2. Użyto do niej cząsteczek CH_3CN i CH_3I , których moment dipolowy jest znany. Ponadto w przypadku składowej $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 1$, $F = 3 \leftarrow 2$, $M_F = 2$ cząsteczki ${}^t\text{BuNC}$ wykazującej zachowanie zgodne z efektem Starka pierwszego rzędu wykonano specjalną kalibrację dla bardzo małych wartości pola elektrycznego, opartą o wyniki pomiarów dla analogicznych przejść $K = 1$ w molekułe ${}^t\text{BuCN}$.

Wszystkie te cząsteczki były już wcześniej badane spektroskopią rotacyjną w zakresie fal centymetrowych lub milimetrowych. W związku z tym możliwe było wykorzystanie dostępnych w literaturze stałych spektroskopowych. Przeprowadzono także na potrzeby bieżącego eksperymentu dodatkowe pomiary niektórych przejść rotacyjnych, pozwalające na wyznaczenie stałych rozszczepienia kwadrupolowego oraz sprzężenia typu spin-rotacja na odpowiednio wysokim poziomie dokładności. Uzyskane w ten sposób stałe spektroskopowe, wykorzystane w pasowaniu wartości elektrycznego momentu dipolowego, zebrano w tabeli 6.2.

Otrzymane wartości elektrycznego momentu dipolowego dla pochodnych *tert*-butylu zestawiono w tabeli 6.3. Cytowane są w niej także dotychczas istniejące w literaturze wartości tej wielkości.

Dokładniejsze omówienie szczegółów eksperymentalnych dla poszczególnych zbadanych molekuł jest prezentowane poniżej.

6.1.1 $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$

Pomiary cząsteczki ${}^t\text{BuF}$ przeprowadzono przepuszczając argon jako gaz nośny nad ciekłą próbką zawierającą równomolowe ilości alkoholu *tert*-butylowego i 40% wodnego roztworu kwasu fluorowodorowego. W takich warunkach obserwowano dostatecznie silny sygnał bez konieczności wykonywania tradycyjnej syntezy chemicznej, którą na przykład stosowano w pracach [144, 145]. W pozostałych pomiarach pochodnych *tert*-butylu wykorzystano zakupione związki chemiczne.

Stałe spektroskopowe dla $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$, podane w tabeli 6.2, uzyskano z ponownego dopasowania programem SPFIT częstotliwości przejść rotacyjnych z pomiarów MMW opublikowanych w pracy [138] oraz dodatkowo zmierzonego w niniejszej pracy przejścia $J = 1 \leftarrow 0$ o częstotliwości 9424, 2931(2) MHz. Na tej linii przeprowadzono pomiary przesunięć starkowskich w zakresie $\Delta\nu_{\text{max}} = 2, 77$ MHz dla obydwu dozwolonych przez reguły wyboru składowych:

Tabela 6.1: Streszczenie podstawowych danych dotyczących przeprowadzonych pomiarów starkowskich dla sześciu pochodnych *tert*-butylu.

	Zmierzone przejścia			ν_0^a /MHz	E_{\max} /V·cm ⁻¹	$\Delta\nu_{\max}$ /MHz	N^b	σ^c /kHz
	J'', K''	$F' \leftarrow F''$	$2M_F$					
^t BuF	0,0		0,2 ← 0	9424,2931	224,4	2,77	18	2,57
^t Bu ³⁵ Cl	1,0	3/2←1/2	1	12054,0418	445,1	3,90	110	2,82
	1,0	5/2←5/2	1,3,5	12055,4716				
	1,0	1/2←1/2	1	12070,8519				
	1,0	5/2←3/2	1,3	12072,3009				
	1,0	7/2←5/2	1,3,5	12072,3009				
^t Bu ⁷⁹ Br	2,0	3/2←1/2	1	12291,2880	445,0	2,39	31	1,76
	2,0	3/2←3/2	1,3	12161,9490				
	2,0	5/2←3/2	1	12290,4360				
	2,0	7/2←5/2	5	12259,3472				
	2,0	7/2←7/2	3,7	12387,5710				
	2,0	9/2←7/2	1,3,5,7	12259,4488				
^t Bu ⁸¹ Br	2,0	3/2←1/2	1	12191,8135	445,3	2,41	44	1,52
	2,0	5/2←3/2	1,3	12191,2165				
	2,0	5/2←5/2	3,5	12115,9629				
	2,0	7/2←5/2	3,5	12165,1655				
	2,0	7/2←7/2	1,3,7	12272,2458				
	2,0	9/2←7/2	1,3,5,7	12165,2402				
^t BuI	2,0	7/2←5/2	1,3,5	9309,2141	372,4	1,97	62	1,65
	2,0	9/2←7/2	1,3,5,7	9400,7881				
	2,0	11/2←9/2	1,3,5,7,9	9384,9352				
^t BuCN	1,0	4/2←2/2	2	10999,6284	236,0	5,57	46	2,51
	1,0	6/2←4/2	0,2,4	10999,7198				
	1,0	2/2←2/2	2	11001,7346				
	1,1	6/2←4/2	0	10999,8697				
	1,1	4/2←4/2	2	10999,8697				
^t BuNC	1,0	6/2←4/2	2 ← 0 2 ← 4 6 ← 4	11728,6851	167,5	3,50	29	3,37
	1,0	4/2←2/2	2	11728,6863 ^d				
	1,0	2/2←0/2	2 ← 0	11728,7277 ^e				
	1,0	4/2←4/2	4 ← 2	11728,7389 ^d				
	0,0	4/2←2/2	0	5864,3396				
	0,0	2/2←2/2	2	5864,3883				
	1,1	6/2←4/2	4 ⁺ ,4 ⁻	11728,6554				
	1,1	6/2←4/2	4 ⁺ ,4 ⁻	11728,6554				
	1,1	6/2←4/2	4 ⁺ ,4 ⁻	11728,6554				

^aCzęstotliwość przy zerowym polu elektrycznym.^bLiczba pasowanych pomiarów starkowskich.^cOdchylenie standardowe pasowania.^dWykluczona z pasowania w zerowym polu elektrycznym.^ePrzewidziana w zerowym polu elektrycznym programem QSTARK.

Tabela 6.2: Stałe spektroskopowe pochodnych *tert*-butylu wykorzystane w analizie przeprowadzonych pomiarów starkowskich.

X=	F ^a	³⁵ Cl ^b	⁷⁹ Br ^c	⁸¹ Br ^c	I ^c	C≡N ^d	NC ^e
<i>B</i> /MHz	4712,14875(32)	3017,71793(19)	2044,23969(5)	2028,37721(5)	1560,59959(2)	2749,90955(25)	2932,174952(83)
<i>D_J</i> /kHz	1,23005(36)	0,52790(50)	0,2952(2)	0,29208(5)	0,19348(3)	0,31878(38)	0,353770(24)
<i>D_{JK}</i> /kHz	0,4627(10)	1,2375(25)	0,8933(6)	0,88085(24)	0,6917(2)	3,8524(24)	4,13769(18)
χ_{aa} /MHz		-67,3155(28)	511,9797(19)	427,7087(17)	1708,2657(24)	-4,2143(9)	0,1563(9)
<i>M_{aa}</i> /kHz					-1,13(26)		
<i>M_{bb}</i> = <i>M_{cc}</i> /kHz		-1,25(32)	-5,23(14)	-5,54(12)	-6,112(66)		

^aStałe dopasowane do pomiarów z pracy [138] połączonych ze zmierzonym w niniejszej pracy przejściem $J = 1 \leftarrow 0$.

^b*B*, *D_J*, *D_{JK}* z pracy [139], stałe nadsubtelne dopasowane do pomiarów FTMW z pracy [140].

^c*B*, *D_J*, *D_{JK}* z pracy [141], pozostałe stałe pasowane do poprzednich i bieżących pomiarów FTMW.

^d*B*, *D_J*, *D_{JK}* z pracy [142], χ_{aa} z pasowania ponownie zmierzonych przejść $J'' = 0, 1, 2$.

^e*B*, *D_J*, *D_{JK}* z pracy [143], χ_{aa} z pasowania pięciu składowych ponownie zmierzonych przejść $J'' = 0, 1$.

Tabela 6.3: Wyznaczone doświadczalnie elektryczne momenty dipolowe (D) dla stanu podstawowego sześciu pochodnych *tert*-butylu.

X = F	³⁵ Cl	Br	I	C≡N	NC
bieżące pomiary					
1,9562(15)	2,1817(16)	2,2574(17) ^a 2,2573(17) ^b	2,2122(17)	4,0129(30)	4,0640(31)
wcześniejsze wyniki					
1,959(5) ^c 2,15 ^g	2,04 ^d	2,17 ^d	2,20 ^d	3,95(5) ^e	4,01(7) ^f

^a(CH₃)₃C⁷⁹Br. ^b(CH₃)₃C⁸¹Br. ^cLide i Mann [144].

^dWartości z pracy [145] z korekcją do fazy gazowej.

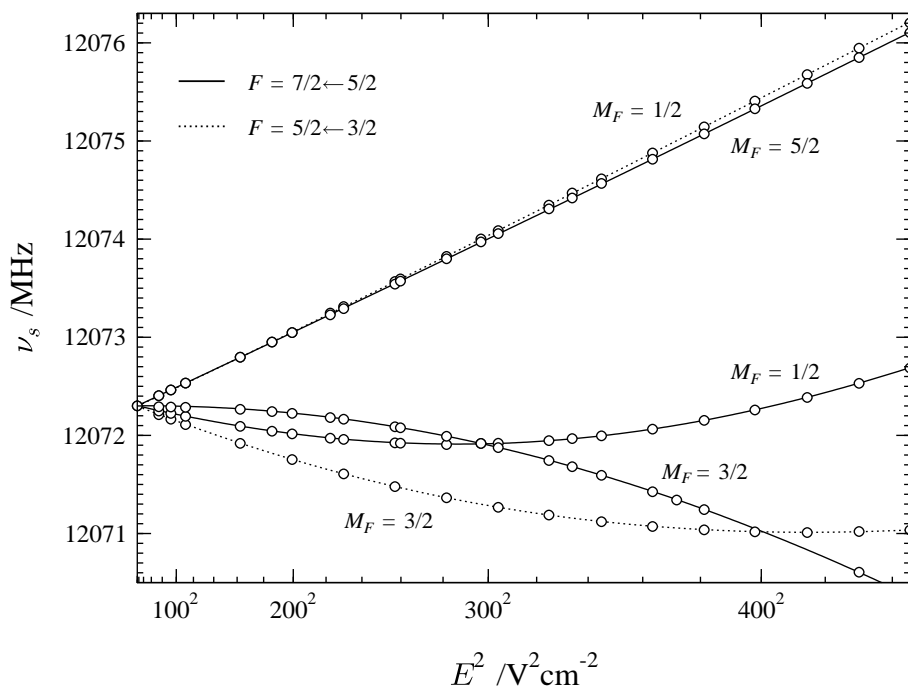
^eNugent i in. [146]. ^fKasten i Dreizler [147]. ^gAndersen i in. [148].

$M = 0 \leftarrow 0$ i $M = 1 \leftarrow 0$. W wyniku pasowania programem QSTARK 18 wartości przesunięć starkowskich otrzymano $\mu = 1,9562(15)$ D przy standardowym odchyleniu pasowania $\sigma = 2,57$ kHz. Wynik ten wykazuje dobrą zgodność z poprzednią wartością momentu dipolowego dla ^tBuF, $\mu = 1,959(5)$ D [144].

6.1.2 (CH₃)₃CCl

W pasowaniu momentu dipolowego cząsteczki (CH₃)₃C³⁵Cl użyte zostały stałe spektroskopowe B , D_J i D_{JK} z pracy [139]. Natomiast stałą rozszczepienia kwadrupolowego jądra chloru, χ_{aa} , i stałą sprzężenia spin-rotacja, $M_{bb} = M_{cc}$, otrzymano z powtórnego dopasowania programem SPFIT pomiarów FTMW z pracy [140] do odpowiednio dobranego hamiltonianu. W celu wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego tej molekuly zmierzono 10 składowych starkowskich o $\Delta M_F = 0$ dla przejścia rotacyjnego $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 0$ (tabela 6.1). Przy maksymalnej wartości natężenia pola elektrycznego $E_{\max} = 445,1$ V/cm uzyskano największe przesunięcie linii o $\Delta\nu_{\max} = 3,9$ MHz. Bogate widmo wynikające z niezerowego momentu kwadrupolowego jądra chloru wykorzystano do przetestowania stosowanej metody pomiarowej poprzez zmierzenie w sumie 110 przesunięć starkowskich. Z pasowania tych wyników programem QSTARK otrzymano dla ^tBu³⁵Cl $\mu = 2,1817(16)$ D przy całkowitym odchyleniu standardowym $\sigma = 2,82$ kHz. Uzyskana wartość elektrycznego momentu dipolowego jest na znacznie wyższym poziomie dokładności niż poprzednia, $\mu = 2,04$ D, wynikająca z korekcji wyników otrzymanych w fazie ciekłej do fazy gazowej [145].

Na rysunku 6.1 pokazano przebieg przewidzianych i zmierzonych składo-



Rysunek 6.1: Wykres zmierzonych (kółka) oraz przewidzianych (linie) składowych starkowskich $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 0$, $F = 7/2 \leftarrow 5/2$ i $F = 5/2 \leftarrow 3/2$ dla cząsteczki ${}^t\text{BuCl}$.

wych starkowskich dla przejść rotacyjnych $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 0$, $F = 7/2 \leftarrow 5/2$ i $F = 5/2 \leftarrow 3/2$. Obie linie przy zerowym polu zewnętrznym mają tę samą częstotliwość $\nu_0 = 12072,3009$ MHz. Zaletą pomiarów przesunięć starkowskich dla takich przejść jest możliwość potwierdzenia ich zdegenerowania przy zerowym polu zewnętrznym na podstawie obserwacji składowych pojawiających się w wyniku efektu Starka. Przyłożenie pola elektrycznego pozwoliło na wyróżnienie pięciu możliwych w tym przypadku składowych o $\Delta M_F = 0$. Przykład ten jest doskonałą ilustracją zachowania przesunięć starkowskich dla przejść rotacyjnych o liczbie kwantowej $K = 0$ w układach z niezerowym momentem kwadrupolowym. Dla dostatecznie dużych wartości natężenia pola elektrycznego przebieg obserwowanych linii powinien być liniowy w funkcji E^2 . Jednak w zakresie pola pośredniego obserwuje się różne kształty odbiegające od oczekiwanego, jak to widać na przykładzie trzech dolnych przebiegów na rysunku 6.1 dla $F'' = 5/2$, $M_F = 1/2$ i $3/2$ oraz $F'' = 3/2$, $M_F = 3/2$. Jedyne dwie górne linie na rysunku 6.1 odzwierciedlają oczekiwany z uproszczonej analizy teoretycznej czysty efekt Starka drugiego rzędu. Gęsto ułożone punkty pomiarowe należą do kilku różnych serii pomiarowych przeprowadzonych w ciągu około dwóch miesięcy. Do wyznaczenia momentu dipolowego badanej cząsteczki wystarczyło użycie wyników tylko jednej takiej serii. Jednak pasowanie wszystkich pokazanych na rysunku 6.1 punktów pomiarowych jest również zadowalające, gdyż odchylenie standardowe dla częstotliwości pasowanych linii wynosi $\sigma = 2,9$ kHz. Stanowi to potwierdzenie zarówno stabilności skonstru-

owanej aparatury, jak też poprawności zastosowanego programu, gdyż złożone zjawiska widoczne na rysunku 6.1 odtworzone są pasowaniem tylko jednego parametru.

W trakcie pomiarów przesunięć Starkowskich dla chlorku *tert*-butylu na skutek efektów aparaturowych związanych z długością oraz ustawieniem anten nadawczo–odbiorczych zaobserwowano jednocześnie oba typy przejść $\Delta M_F = 0$ i $\Delta M_F = \pm 1$. Zjawisko to zostało szczegółowo opisane w części tej pracy poświęconej aparaturze i programom komputerowym (podrozdział 3.2) oraz w pracy [67].

6.1.3 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$

Dzięki porównywalnej intensywności dwóch izotopowych odmian cząsteczki ${}^t\text{BuBr}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{79}\text{Br}$ i $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{81}\text{Br}$, przetestowano w tym przypadku zależność momentu dipolowego od podstawienia izotopowego. Użyte stałe B , D_J i D_{JK} w tabeli 6.2 pochodzą z pracy [141], zaś pozostałe stałe otrzymano z pasowania wcześniejszych i przeprowadzonych w omawianym eksperymencie FTMW pomiarów częstotliwości przejść rotacyjnych. Do wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego zmierzono przesunięcia Starkowskie dla 6 składowych nadsubtelnych przejścia rotacyjnego $J = 3 \leftarrow 2$, $K = 0$, wyszczególnionych w tabeli 6.1.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów Starkowskich wyznaczono identyczną wartość momentu dipolowego dla obu izotopomerów, $\mu({}^t\text{Bu}^{79}\text{Br}) = 2,2574(17)\text{ D}$ oraz $\mu({}^t\text{Bu}^{81}\text{Br}) = 2,2573(17)\text{ D}$. Jednak poprawienie stałych spektroskopowych w stosunku do danych literaturowych poprzez ich ponowne pasowanie do istniejących pomiarów przejść rotacyjnych spowodowało zmianę wartości wyznaczonego momentu dipolowego na poziomie 0,0003 D. Oznacza to, że pomiar momentu dipolowego z dokładnością przekraczającą 0,001 D wymaga uwzględnienia wielu, często niezbyt oczywistych, czynników. Otrzymana dla bromku *tert*-butylu wartość momentu dipolowego dobrze świadczy o jakości opublikowanej ponad 60 lat temu w pracy [145] wartości $\mu = 2,17\text{ D}$.

6.1.4 $(\text{CH}_3)_3\text{CI}$

Stałe spektroskopowe $(\text{CH}_3)_3\text{CI}$ otrzymano w analogiczny sposób jak dla ${}^t\text{BuBr}$ (tabela 6.2). Do wyznaczenia momentu dipolowego użyto także składowych nadsubtelnych przejścia rotacyjnego $J = 3 \leftarrow 2$, $K = 0$, które dla tej cząsteczki z powodu mniejszej wartości stałej rotacyjnej B zlokalizowane są w niższym zakresie częstotliwości 9,3–9,4 GHz. Pomimo większej wartości liczby kwantowej J niż w przypadku dwóch pierwszych halogenopochodnych *tert*-butylu separacja częstotliwości odpowiadających różnym składowym nadsubtelnym jest nadal znaczna, dzięki bardzo dużej wartości stałej rozszczepienia kwadrupolowego χ_{aa} , a przeprowadzenie pomiarów nie nastąpiło większych trudności. Wyznaczona wartość elektrycznego momentu dipolowego $\mu = 2,2122(17)\text{ D}$ jest zgodna z 2,20 D z pracy [145].

6.1.5 $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{N}$

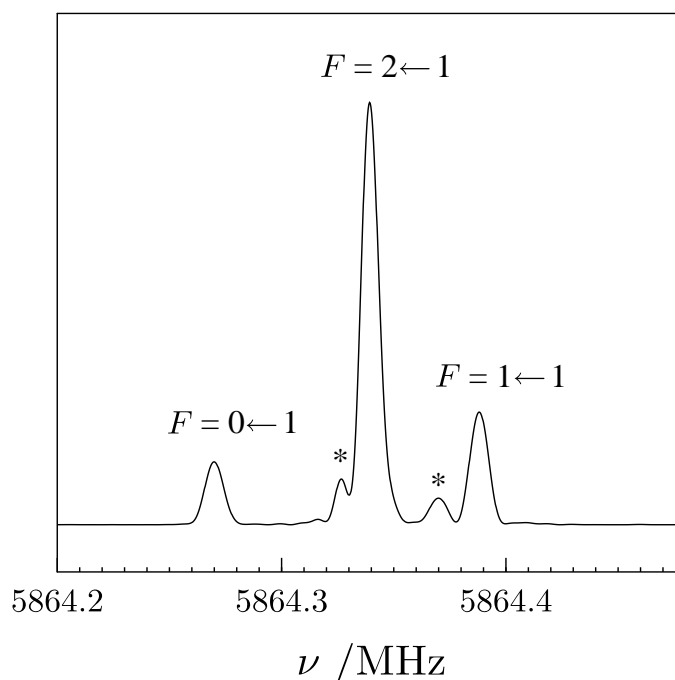
Mimo że widmo ${}^t\text{BuCN}$ dla niskich wartości liczby kwantowej J zostało zmierzone fourierowskim spektrometrem falowodowym [149], na potrzeby niniejszego eksperymentu powtórzono pomiary dla trzech pierwszych przejść rotacyjnych $J'' = 0, 1, 2$ z powodu większej dokładności otrzymywanej za pomocą wnekowego spektrometru FTMW. Stałe rotacyjnej części hamiltonianu (B , D_J i D_{JK}) okazały się zgodne z uzyskanymi z wyników wcześniejszych pomiarów milimetrowych [142]. Dokładność wyznaczenia stałej sprzężenia kwadrupolowego dla jądra azotu wzrosła znacznie, a odchylenie standardowe pasowania χ_{aa} do zmierzonych przy zerowym polu zewnętrznym 25 linii nadsubtelnych wyniosło $\sigma = 1, 2$ kHz.

Pomiary momentu dipolowego przeprowadzono na wolnozmiennych składowych starkowskich przejściach rotacyjnych $J = 2 \leftarrow 1$. W większości były to składowe nadsubtelne dla $K = 0$, ale również dla kilku linii $K = 1$. Otrzymana wartość $\mu = 4, 0129(30)$ D nie odbiega znacząco od wartości literaturowej $3, 95(5)$ D [146]. W związku z zastosowaniem bardziej precyzyjnej metody pomiaru sprawdzono też czy nie istnieje zależność momentu dipolowego od liczby kwantowej K i przeprowadzono oddzielne pasowania. Wyniki $\mu(K = 0) = 4, 0126(30)$ D i $\mu(K = 1) = 4, 0130(30)$ D wskazują, że jeśli zależność tego typu ma miejsce, to jest ona minimalna.

6.1.6 $(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$

Pomiary momentu dipolowego izocyjanku *tert*-butylu okazały się w analizowanej grupie najbardziej złożone z powodu bardzo małej wartości stałej rozszczepienia kwadrupolowego pochodzącej od jądra azotu. Przewidziane składowe starkowskie składają się z trudnych do rozdzielania bliskich sobie grup linii. Dodatkowo w przejściu rotacyjnym $J = 1 \leftarrow 0$ oprócz trzech składowych nadsubtelnych $F = 0 \leftarrow 1$, $2 \leftarrow 1$ i $1 \leftarrow 1$ zaobserwowano dobrze widoczne linie o niewielkiej intensywności, trudne do jednoznacznego zidentyfikowania (rysunek 6.2). Nie obserwowano ich w poprzednio przeprowadzonych eksperymentach z powodu mniejszej zdolności rozdzielczej (np. rysunek 1 w pracy [147], rysunek 1 w pracy [150]). Zmierzone w niniejszym eksperymencie FTMW częstotliwości poszczególnych składowych nadsubtelnych najniższego przejścia rotacyjnego wynoszą 5864, 2705, 5864, 3396 oraz 5864, 3883 MHz. Zmierzone również dwie składowe $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 0$, $F = 1 \leftarrow 1$ i $3 \leftarrow 2$ o częstotliwościach odpowiednio 11728, 6106 i 11728, 6851 MHz, poprzez przesunięcie nakładającej się na nie składowej $K = 1$ przyłożonym polem elektrycznym o natężeniu poniżej 2 V/cm (tabela 6.1). Użycie stałej rotacyjnej i stałych odkształcenia siłą odśrodkową z pomiarów MMW [143] oraz powyższych składowych nadsubtelnych pozwoliło na poprawienie dokładności w wyznaczeniu stałej sprzężenia kwadrupolowego dla jądra azotu.

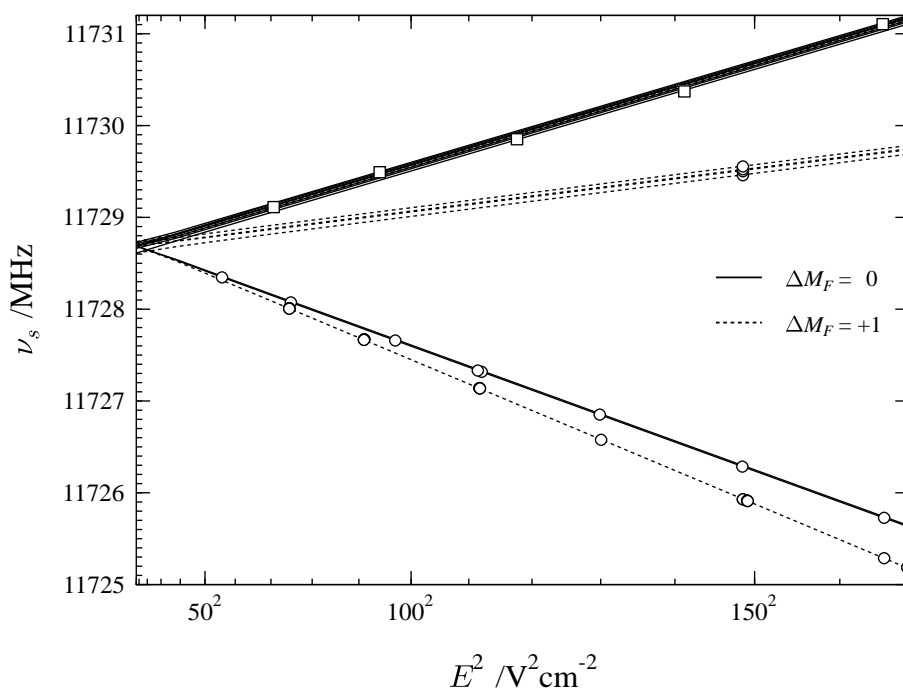
W zaznaczonych na rysunku 6.3 dwóch grupach nakładających się przewidzianych przebiegów najbardziej intensywnych składowych starkowskich dla



Rysunek 6.2: Przejścia rotacyjne $J = 1 \leftarrow 0$ w cząsteczce ${}^t\text{BuNC}$. Oprócz trzech składowych nadsubtelnych stanu podstawowego widoczne są dwie niezidentyfikowane linie, oznaczone gwiazdkami, które są najprawdopodobniej przejściami rotacyjnymi we wzbudzonym stanie oscylacyjnym.

przejścia rotacyjnego $J = 2 \leftarrow 1$ znajdują się linie zarówno dla różnych składowych nadsubtelnych, jak też dla obu wartości K . Przesunięcia starkowskie pomiędzy najsilniejszymi liniami $\Delta M_F = 0$ i $\Delta M_F = +1$ o dodatnim nachyleniu są również niewielkie. Wszystkie wymienione dotychczas czynniki wskazują, że pomiar i analiza elektrycznego momentu dipolowego ${}^t\text{BuNC}$, podobnie jak we wcześniejszej pracy [147], stanowią dość złożony problem badawczy. Biorąc pod uwagę trudności w rozdzieleniu skomplikowanych kształtów linii, skoncentrowano się na dwóch najsilniejszych składowych o najniższych częstotliwościach, wykazujących mierzalną różnicę dla $\Delta M_F = 0$ i $\Delta M_F = +1$. Wyniki pomiarów zaznaczono kółkami na rysunku 6.3. Uzupełnieniem i potwierdzeniem poprawności tych pomiarów były wyniki przesunięć starkowskich uzyskane dla przejść rotacyjnych $J = 1 \leftarrow 0$ na 5864 MHz. Wystarczająco silny sygnał molekularny ${}^t\text{BuNC}$ pozwolił na obserwację przesunięć starkowskich w tym zakresie częstotliwości, mimo wyraźnego tłumienia sygnału mikrofalowego przez elektrody starkowskie już poniżej 10 GHz. Pasowanie elektrycznego momentu dipolowego dało wartość $\mu(K = 0) = 4,0656(31)$ D.

Alternatywnym sposobem wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego w przypadku cząsteczki ${}^t\text{BuNC}$ było zmierzenie przesunięć szybkozmiennej składowej $M_F = 2$ dla przejścia $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 1$, $F = 3 \leftarrow 2$, której zachowanie jest zbliżone do efektu Starka pierwszego rzędu. Analiza wyników w tym przypadku wymagała rozwiązania problemu wiarygodnej kalibracji dla bardzo



Rysunek 6.3: Najbardziej intensywne wolnozmiennie składowe przejścia rotacyjnego $J = 2 \leftarrow 1$ w cząsteczce ${}^t\text{BuNC}$. Kółkami zaznaczono zmierzone wartości, zaś kwadraty pochodzą z pracy [147].

małych wartości przykładanego przez elektrody starkowskie pola elektrycznego, podczas gdy kalibracja efektywnej odległości między nimi wykonana była przy zastosowaniu napięć i pól około 100 razy większych. Rozwiązano to poprzez wykonanie specjalnej kalibracji na podstawie niskonapięciowych pomiarów szybkozmiennej składowej $K = 1$ dla molekuly ${}^t\text{BuCN}$, dla której moment dipolowy wyznaczono wcześniej z pomiarów wysokonapięciowych. Zastosowanie tak skonstruowanej procedury kalibracyjnej do analizy niskonapięciowych pomiarów przesunięć starkowskich dla ${}^t\text{BuNC}$ pozwoliło na dopasowanie wartości momentu dipolowego $\mu(K = 1) = 4,0624(31)$ D, zgodnej z wartością dla $K = 0$. Mimo dopuszczalnej, jednakże trudnej do jednoznacznego stwierdzenia, zależności elektrycznego momentu dipolowego od liczby kwantowej K przyjęto dla izocyjanku *tert*-butylu $\mu = 4,0640(31)$ D jako średnią wartość pomiarów dla $K = 0$ i $K = 1$. Wartość ta jest dobrze zgodna z $4,01(7)$ D [147], zaś dokładność jej wyznaczenia jest znacznie większa i porównywalna z wynikiem otrzymanym dla ${}^t\text{BuCN}$.

6.1.7 Wnioski

Uzyskane wartości elektrycznego momentu dipolowego dla sześciu pochodnych *tert*-butylu reprezentują znaczny postęp w precyzji wyznaczania tej własności molekularnej i mogą stanowić dane wzorcowe dla dalszego rozwoju metod *ab initio*. Wzrost dokładności wiąże się bezpośrednio z zastosowaniem pomiaro-

wego pola elektrycznego o znacznie lepszej jednorodności oraz metody pasowania danych pozbawionej szeregu często stosowanych upraszczających założeń. Indywidualne błędy standardowe wartości momentu dipolowego, wynikające z pasowania, są we wszystkich cząsteczkach 5 do 10 razy mniejsze niż wartości podane w tabeli 6.3. Wynika to z powiększenia odchyień standardowych o założoną na stosunkowo wysokim poziomie niepewność w kalibracji pola elektrycznego. Stąd takie różnice, jak $\mu(^t\text{Bu}^{79}\text{Br}) - \mu(^t\text{Bu}^{81}\text{Br})$ lub $\mu(K=1) - \mu(K=0)$ dla $^t\text{BuCN}$ są dokładniej wyznaczone niż sugerują to standardowe błędy w tabeli 6.3. Wyznaczone w prezentowanej pracy wartości elektrycznego momentu dipolowego nie odbiegają istotnie od wcześniejszych wartości literaturowych, lecz są od nich średnio przynajmniej o rząd wielkości dokładniejsze.

W tabeli 6.4 przedstawiono wyniki pomiarów przeprowadzonych dla pochodnych *tert*-butylu porównane z literaturowymi wartościami elektrycznego momentu dipolowego analogicznych pochodnych metylu oraz z obliczeniami *ab initio* dla obu grup cząsteczek. Otrzymane doświadczalnie momenty dipolowe pochodnych *tert*-butylu są większe niż odpowiadających im pochodnych metylu. W grupie czterech podstawników halogenowych różnice wartości elektrycznego momentu dipolowego pomiędzy pochodną ^tBu a Me tworzą rosnący szereg w kierunku od fluoru do jodu o wartościach 0,098, 0,285, 0,436, 0,572 D. Wartość momentu dipolowego dla CH_3Cl jest większa niż dla CH_3F , a następnie maleje dla bromu i jodu. W halogenopochodnych *tert*-butylu obserwuje się zaś wzrost momentu dipolowego w szeregu $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}$ i nieznaczny ubytek dla I . Zmiany te wynikają bezpośrednio z wzajemnego oddziaływania pól elektrycznych wytwarzanych przez grupy Me i ^tBu oraz atomy fluorowców i indukowania cząstkowych momentów dipolowych zależnych od wartości polaryzowalności, składających się w efekcie na obserwowany całkowity moment dipolowy.

Obliczenia przeprowadzono na poziomie poprawki korelacyjnej MP2 programem PC-GAMESS [54, 55] w bazie 6-311G** [156]. Zarówno zoptymalizowaną geometrię jak i wartości elektrycznego momentu dipolowego otrzymano na tym samym poziomie obliczeń. Zastosowana baza 6-311G** pochodząca z pracy [156] została rozszerzona do atomu jodu [157]. Obliczenia w ogólnym stopniu odtwarzają zachowanie obserwowane dla wyników doświadczenia. Lepszą zgodność pomiędzy eksperymentem a teoretycznym wynikiem uzyskano dla pochodnych metylowych. Wartość obliczona dla $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$ jest mniejsza niż dla CH_3F , co odbiega od wyników doświadczalnych, a dla chlorku i bromku *tert*-butylu otrzymano rozbieżność względnych zmian w stosunku do ekperymentalnego przebiegu wartości. Wyniki te ilustrują poziom niedoskonałości zastosowanej bazy.

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że wartość momentu dipolowego dla izocyjanku *tert*-butylu jest większa niż dla cyjanku, co nie było oczywiste z wcześniejszych danych, $\mu(^t\text{BuCN}) = 3,95(5)$ D oraz $\mu(^t\text{BuNC}) = 4,01(7)$ D (tabela 6.3). Rezultat ten jest odtworzony przez wyniki *ab initio*, ale ze znacznie większą różnicą pomiędzy wartościami teoretycznymi w stosunku do doświadczalnych. Z drugiej strony w opublikowanych wynikach

Tabela 6.4: Porównanie doświadczalnych i obliczonych momentów dipolowych (D) dla pochodnych metylu i *tert*-butylu.

X=	F	³⁵ Cl	⁷⁹ Br	I	C≡N	NC
CH ₃ X						
obs.	1,858660(16) ^a	1,89628(23) ^b	1,82167(33) ^c	1,64062(40) ^d	3,92197(13) ^e	3,88674(2) ^f
					3,92(6) ^g	3,83(6) ^g
calc. ^h	1,865	1,963	1,856	1,776	3,715	4,074
(CH ₃) ₃ CX						
obs.	1,9562(15)	2,1817(16)	2,2574(17)	2,2122(17)	4,0129(30)	4,0640(31)
calc.	1,778	2,152	2,124	2,183	3,775	4,155

^aMarshall i Muentner [151]. ^bWłodarczak i in. [152]. ^cIeki i in. [153]. ^dGadhi i in. [70].

^eGadhi i in. [69]. ^fRömhald [154]. ^gGhosh i in. [155].

^hObliczenia na poziomie MP2/6-311G** dla geometrii zoptymalizowanej na tym samym poziomie.

Tabela 6.5: Porównanie doświadczalnych momentów dipolowych (D) dla halogenopochodnych wodoru, metylu, *tert*-butylu i adamantanu.

R-X	X= F	³⁵ Cl	Br	I
R= H	1,826567(7) ^a	1,1085(5) ^b	0,8271(3) ^{c,d} 0,8274(3) ^{c,f}	0,4477(5) ^e
CH ₃	1,858660(16) ^g	1,89628(23) ^h	1,82167(33) ^{i,d} 1,82179(30) ^{i,f}	1,64062(40) ^j
(CH ₃) ₃ C ^k	1,9562(15)	2,1817(16)	2,2574(17) ^d 2,2573(17) ^f	2,2122(17)
C ₁₀ H ₁₅ ^l	2,3101(17)	2,5983(28)	2,7389(38) ^f	2,7421(43) ^m

^aBass i in. [160]. ^bKaiser [90]. ^cvan Dijk i Dymanus [161].

^dDla izotopomeru z ⁷⁹Br. ^evan Dijk i Dymanus [162]. ^fDla izotopomeru z ⁸¹Br.

^gMarshall i Muentner [151]. ^hWłodarczak i in. [152]. ⁱIeki i in. [153].

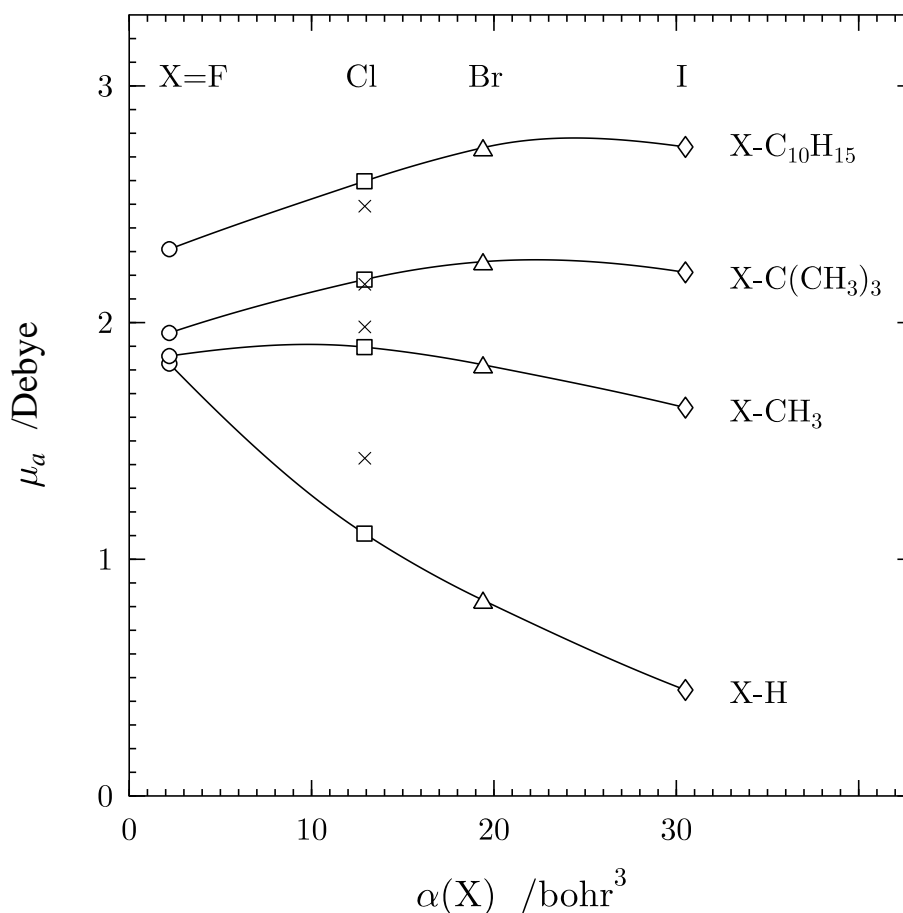
^jGadhi i in. [70]. ^kKisiel i in. [67]. ^lKisiel i in. [159].

^mWartość dla zmierzonych przejść $K = 0$.

eksperymentalnych dla pochodnych metylowych obserwuje się zależność odwrotną ($\mu(\text{MeCN}) > \mu(\text{MeNC})$), co jest sprzeczne z obliczeniem. Wartości momentu dipolowego rozpatrywanych cząsteczek otrzymane na wyższym poziomie obliczenia MP2/aug-cc-pVDZ [58] wynoszą $\mu(\text{CH}_3\text{CN}) = 3,932 \text{ D}$ i $\mu(\text{CH}_3\text{NC}) = 4,124 \text{ D}$. Wartość obliczona na tym poziomie dla cyjanku metylu jest bliższa eksperymentalnej niż wartość w tabeli 6.4, otrzymana na poziomie 6-311G**. Nadal jednak wynik teoretyczny dla izocyjanku metylu jest większy od wartości zarówno teoretycznej dla MeCN, jak i eksperymentalnej dla MeNC. Cytowane w tabeli 6.4 dwie wartości eksperymentalne dla pochodnych metylu są zgodne ze sobą. Jednakże stosunkowo dokładna wartość eksperymentalna 3,88674(2) D dla CH₃NC pochodzi z pracy doktorskiej [154] cytowanej w bazie danych [158], a nie z artykułu opublikowanego w czasopiśmie naukowym. Z drugiej strony trudno całkowicie ufać wynikom obliczenia na prezentowanym w tabeli 6.4 poziomie wzięwszy pod uwagę tak znaczną rozbieżność pomiędzy wartością momentu dipolowego doświadczalną i teoretyczną dla stosunkowo prostej cząsteczki ^tBuF. Jednoznacznym rozwiązaniem tego problemu byłoby ponowne przeprowadzenie pomiarów momentu dipolowego dla izocyjanku metylu.

6.2 Halogenopochodne adamantanu

Badania nad wpływem wzrostu wielkości cząsteczki z podstawnikiem halogenowym na zmianę jej elektrycznego momentu dipolowego rozszerzono o grupę



Rysunek 6.4: Zależność elektrycznego momentu dipolowego od polaryzowalności atomu podstawnika w halogenopochodnych wodoru, metylu, *tert*-butylu i adamantanu. Krzyżyki oznaczają moment dipolowy obliczony na poziomie MP2/6-311G**.

stosunkowo dużych cząsteczek, adamantanów, C₁₀H₁₆, należących — podobnie jak *tert*-butyle — do grupy rotorów symetrycznych wydłużonych. Cząsteczka adamantanu jest znacznie większa od cząsteczki *tert*-butylu i stanowi dopełnienie szeregu pochodnych: wodorowej, metylowej i *tert*-butylowej. Przy współudziale autorki tej pracy wyznaczono moment dipolowy dla czterech halogenopochodnych adamantanu, 1-XC₁₀H₁₅, X=F, ³⁵Cl, ⁸¹Br i I. Szczegóły dotyczące przeprowadzonego eksperymentu i jego wyniki zostaną opublikowane w pracy [159].

W tabeli 6.5 przedstawiono zestawienie elektrycznych momentów dipolowych otrzymanych eksperymentalnie dla czterech grup fluorowcopochodnych: halogenowodorów, pochodnych metylu, *tert*-butylu i adamantanu. Dla danego podstawnika wzrost wielkości cząsteczki odpowiada większej wartości momentu dipolowego.

Na rysunku 6.4 przedstawiono zależność momentu dipolowego w tych czterech rodzinach cząsteczek od polaryzowalności α atomu podstawnika. Najwięk-

sze różnice w danej grupie halogenopochodnych obserwuje się dla cząsteczek najmniejszych, tj. fluorowcowodorów, dla których moment dipolowy cząsteczki istotnie się zmniejsza ze wzrostem wielkości atomu halogenu. Podobne zachowanie wykazuje grupa metylowych pochodnych, z tym że ubytek momentu dipolowego jest znacznie mniejszy niż w przypadku cząsteczek HX. Zależności dla pochodnych *tert*-butylu i adamantanu wykazują zbliżone do siebie przebiegi. W tych grupach ze wzrostem polaryzowalności atomu X moment dipolowy cząsteczki nieznacznie wzrasta. Zjawiska te wskazują na zmiany we wpływie na wartość elektrycznego momentu dipolowego pochodzące od przynajmniej dwóch różnych efektów. Praca mająca za zadanie wyjaśnienie przyczyn obserwowanych zjawisk jest w przygotowaniu [159].

Rozdział 7

Podsumowanie

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań nad dwoma rodzajami układów cząsteczkowych. Omówiono pomiary widm rotacyjnych dla dwóch kompleksów międzycząsteczkowych: dimeru $N_2 \cdots HBr$ powstającego wskutek oddziaływań van der Waalsa oraz dimeru $H_2O \cdots HCl$ połączonego wiązaniem wodorowym. Przeprowadzono także pomiary efektu Starka i na tej podstawie wyznaczono elektryczny moment dipolowy dla szeregu pochodnych cząsteczek *tert*-butylu i adamantanu. Do badań wykorzystano węgkowy fourierowski spektrometr mikrofalowy pracujący na próbkach w postaci naddźwiękowej wiązki molekularnej.

W przypadku kompleksu van der Waalsa tworzonego przez cząsteczki N_2 i HBr otrzymano widma rotacyjne dla dwóch odmian izotopowych zawierających $^{14}N_2$. Analiza bogatego widma, wynikającego z oddziaływania trzech jąder o niezerowych elektrycznych momentach kwadrupolowych, pozwoliła na wyznaczenie stałych spektroskopowych charakteryzujących zastosowany model hamiltonianu. Otrzymane wyniki spektroskopowe wykorzystano do wyznaczenia parametrów molekularnych (geometrii dimeru, siły wiązania i wewnętrznej dynamiki tworzących go cząsteczek) stosując model dwuatomowy dla słabo związanych kompleksów. Stwierdzono spójność między wynikami otrzymanymi z analizy danych doświadczalnych a analogicznymi dla badanych wcześniej izotopowych odmian tego dimeru zawierających cząsteczkę $^{15}N_2$. Ponadto porównano własności dimeru $N_2 \cdots HBr$ i kompleksów z mniejszymi halogenowodorami niż HBr , tj. $N_2 \cdots HF$ i $N_2 \cdots HCl$ oraz z dimerami $N_2 \cdots HCN$ i $N_2 \cdots HCCN$. Ważnym wnioskiem jest potwierdzenie liniowości badanego układu o kolejności atomów $N-N \cdots H-Br$. Ponieważ kolejny kompleks tej serii — pomiędzy N_2 i HI — na podstawie przeprowadzonych badań wykazuje strukturę odwróconą, tzn. $N-N \cdots I-H$, to można oczekiwać, że zbadany układ $N_2 \cdots HBr$ charakteryzuje większa anharmoniczność potencjału molekularnego niż w przypadku kompleksów $N_2 \cdots HCl$ i $N_2 \cdots HF$. Jednakże jest ona najwyraźniej cały czas na takim poziomie, który umożliwia stosowanie w analizie prostych przybliżeń dwuatomowych.

Drugim z badanych kompleksów, $H_2O \cdots HCl$, jest układem połączonym wiązaniem wodorowym. Szczegółowa analiza widm rotacyjnych otrzymanych dla

14 odmian izotopowych tego dimeru pozwoliła na stwierdzenie, że wykazuje on strukturę piramidalną wynikającą z obecności dwóch wolnych par elektronowych na atomie tlenu w cząsteczce wody. W przeprowadzonej analizie zastosowano model płaski oraz piramidalny, przy czym ten drugi odtwarza wyniki eksperymentu na znacznie wyższym poziomie dokładności. Istotną nowością jest próba zminimalizowania wpływu wkładów oscylacyjno-rotacyjnych do momentów bezwładności na dokładność wyznaczanych parametrów strukturalnych. Osiągnięto to przez wykorzystanie w pasowaniu liniowej kombinacji $B + C$ stałych rotacyjnych, dla której wykazano największą niezależność od zakłóceń wynikających z efektów oscylacyjno-rotacyjnych. Otrzymane wyniki doświadczalne wykazują dobrą zgodność z odpowiednimi obliczeniami *ab initio* oraz z analogicznymi wynikami dla pierwszego w tej serii kompleksu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$. Należy pamiętać, iż dane doświadczalne opisują układ w podstawowym stanie oscylacyjnym, zaś wynikiem optymalizacji geometrii metodami *ab initio* są parametry stanu równowagowego. Na przykład wartość eksperymentalna kąta wygięcia pozapłaszczyznowego cząsteczki wody, $\phi_0 = 34,7(4)^\circ$, jest znacząco mniejsza od obliczonej wartości równowagowej, $\phi_e = 45,7^\circ$. Obydwie wartości są jednak zgodne z wartościami wynikającymi z potencjału o podwójnym minimum, który otrzymano wykorzystując wyłącznie dane teoretyczne. Uzyskane na jego podstawie wyniki opisujące stan podstawowy układu (np. $\phi = 35,2^\circ$) dobrze odtwarzają własności dimeru wyznaczone z eksperymentalnych stałych spektroskopowych. Dzięki temu metoda ta mogła być wykorzystana w analizie innych układów międzycząsteczkowych typu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{RX}$ z wiązaniem wodorowym. Mierząc efekt Starka wyznaczono elektryczny moment dipolowy kompleksu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$. Mimo znacząco różnych zachowań obserwowanych składowych starkowskich dla $K = 0$ i $K = 1$ stwierdzono, iż opisuje je ta sama wartość momentu dipolowego. Przeprowadzono także analizę przyrostu momentu dipolowego na skutek kompleksacji. Uzyskana wartość $\Delta\mu$ jest znacząco większa od analogicznej dla kompleksu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, mimo iż wartości samego momentu dipolowego wykazują odwrotną relację dla tych dimerów. Efekt ten jest związany z większą polaryzowalnością cząsteczki HCl w porównaniu z cząsteczką HF .

Znaczący postęp w konstrukcji aparatury pomiarowej i ulepszonych programach komputerowych użytych w analizie umożliwił stosunkowo dokładne wyznaczanie wartości elektrycznego momentu dipolowego także dla cząsteczek. Na podstawie pomiarów przesunięć częstotliwości przejść rotacyjnych pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego (efekt Starka) wyznaczono moment dipolowy dla pochodnych cząsteczek *tert*-butylu oraz adamantanu. W przypadku czterech halogenopochodnych *tert*-butylu: fluorku, chlorku, bromku i jodku, oraz cyjanku i izocyjanku *tert*-butylu otrzymane wartości są zgodne z wcześniejszymi danymi literaturowymi, a przewyższają je poziomem dokładności. Dzięki temu mogą być traktowane jako dane wzorcowe w dalszym rozwoju metod *ab initio*. Dokonano również porównania wyników eksperymentalnych i *ab initio* dla szeregu pochodnych metylu i *tert*-butylu. Są one spójne, choć pojawiające się niewielkie niezgodności pozwoliły zidentyfikować pewną

anomalię dotyczącą eksperymentalnego momentu dipolowego izocyjanku metylu. Wyniki otrzymane dla fluorowcopochodnych adamantanu przedstawiono w skrótowny sposób. Ich dokładna analiza i wyjaśnienie obserwowanych zmian wartości momentu dipolowego ze wzrostem polaryzowalności atomu halogenu zostanie ujęta w przygotowywanej na ten temat publikacji [159].

Kontynuacją badań nad kompleksami typu $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$ z wiązaniem wodorowym są przeprowadzone pomiary nad trzecim w tej serii dimerem, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HBr}$. Wyniki wstępnej analizy zaprezentowano we wrześniu 2002 roku na konferencji “The 17th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy” w Pradze. Już na ich podstawie można stwierdzić, że kompleks wody z bromowodorem wykazuje podobne własności jak kompleksy wody z fluoro- i chlorowodorem. Szczegółowa analiza wyników eksperymentalnych, analogiczna do przeprowadzonej w tej pracy dla $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$, poparta odpowiednimi obliczeniami *ab initio* stanowi treść drugiej przygotowywanej publikacji [137].

W niniejszej pracy nie ujęto również wyników otrzymanych dla cyklicznego trimeru $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HBr}$, zaprezentowanych we wrześniu 2000 roku na konferencji “The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy” w Pradze. Wynika to z faktu, że badania nad tym kompleksem wymagały przeprowadzenia dodatkowych pomiarów widm izotopomerów z podstawieniami ^{18}O i D oraz bardziej złożonych obliczeń teoretycznych. Jednocześnie z pisaniem tej pracy zakończono etap pomiarów i częściowej ich analizy. Temat ten zostanie podjęty w trzeciej przygotowywanej publikacji [163].

W rozdziale 6 świadomie pominięto też wyniki pomiarów efektu Starka dla dwóch grup kompleksów: cyklicznych trimerów $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$ i $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HBr}$, oraz klasterów van der Waalsa Ar_nHX , $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , $n = 2, 3$, opublikowane w pracach [66] i [164]. Decyzja ta motywowana jest skupieniem się w tym rozdziale nad wynikami otrzymanymi w pomiarach cząsteczek, a nie układów wielocząsteczkowych.

W niniejszej pracy nie znalazło się także omówienie wyników pomiarów spektroskopowych dla trimeru Ar_2HBr , opublikowanych w pracy [165]. Przeprowadzono tam wnikliwe porównanie wyników otrzymanych ze standardowej analizy strukturalnej z wynikami otrzymanymi w drodze obliczeń *ab initio*. Wykazało ono szereg niedostatków w stosowanych dotychczas modelach określania odległości międzyatomowych w kompleksach. Nowe podejście do problemu uwzględnienia wkładów oscylacyjno-rotacyjnych do eksperymentalnie mierzonych momentów bezwładności zaproponował ostatnio Watson [166]. Przydatność tej metody w analizie strukturalnej kompleksów międzycząsteczkowych została niedawno przetestowana przez Kisiela [167], który otrzymał szereg obiecujących wyników.

Badanie słabo związanych kompleksów międzycząsteczkowych za pomocą spektroskopii rotacyjnej jest doskonałym sposobem na określenie ich właściwości molekularnych w pobliżu minimum potencjału międzymolekularnego i stanowi podstawowy punkt odniesienia dla prac teoretycznych, dotyczących małych klasterów. Zbliżoną rolę odgrywają także laboratoryjne pomiary widm rotacyjnych cząsteczek, dostarczające dokładnych informacji o własnościach

molekularnych izolowanych cząsteczek. Jednym z ciekawszych zastosowań tych wyników jest ich wykorzystanie podczas poszukiwań cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej.

Przedstawione oraz zasygnalizowane w tej pracy wyniki spektroskopowe dla szeregu małych (dwu- i trójcząsteczkowych) kompleksów międzymolekularnych stanowią ważny wkład do wiedzy o naturze oddziaływania międzymolekularnego i są punktem wyjścia do badań nad bardziej złożonymi układami.

Bibliografia

- [1] G. M. Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, 1962.
- [2] J. Konarski, "Teoretyczne podstawy spektroskopii molekularnej. Spektroskopia stanów wibracyjnych i rotacyjnych.", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1991.
- [3] J. M. Hollas, D. Phillips (red.), "Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics", Chapman & Hall, Glasgow, 1995.
- [4] J. M. Hollas, "High Resolution Spectroscopy", John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [5] Z. Kęcki, "Podstawy spektroskopii molekularnej", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
- [6] J. Sadlej, "Spektroskopia molekularna", Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
- [7] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [8] W. Gordy, W. V. Smith, R. F. Trambarulo, "Microwave Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1953.
- [9] H. W. P. Strandberg, "Microwave Spectroscopy", Methuen, London, 1954.
- [10] C. H. Townes, A. L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, 1955.
- [11] T. M. Sugden, C. N. Kenney, "Microwave Spectroscopy of Gases", Van Nostrand, London, 1965.
- [12] J. E. Wollrab, "Rotational Spectra and Molecular Structure", Academic Press, New York, 1967.
- [13] H. W. Kroto, "Molecular Rotation Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1975.

- [14] Z. Kisiel, "Assignment and Analysis of Complex Rotational Spectra", w "Spectroscopy from Space" (J. Demaison, K. Sarka, E. A. Cohen, red.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001, str. 91-106.
- [15] N. F. Ramsay, "Molecular Beams", Oxford University Press, Oxford, 1956.
- [16] A. C. Legon, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 275-300 (1983) oraz cytowane tam prace.
- [17] F. L. Bettens, R. P. A. Bettens, A. Bauder, "Rotational spectroscopy of weakly bound complexes", w "Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics" (J. M. Hollas, D. Phillips, red.), Chapman & Hall, Glasgow, 1995, str. 1-28 oraz cytowane tam prace.
- [18] A. Bauder, "Pulsed Nozzle Fourier Transform Microwave Spectroscopy of Weakly Bound Molecular Complexes", w "Low Temperature Molecular Spectroscopy" (R. Fausto, red.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, str. 271-289 oraz cytowane tam prace.
- [19] R. D. Brown, *J. Mol. Struct.* **190**, 185-193 (1988).
- [20] S. Melandri, W. Caminati, L. B. Favero, A. Millemaggi, P. G. Favero, *J. Mol. Struct.* **352/353**, 253-258 (1995).
- [21] T. E. Gough, R. E. Miller, G. Scoles, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 338-340 (1977).
- [22] G. T. Fraser, R. D. Suenram, L. H. Coudert, *J. Chem. Phys.* **90**, 6077-6085 (1989); G. T. Fraser, A. S. Pine, *J. Chem. Phys.* **91**, 637-645 (1989); G. T. Fraser, A. S. Pine, *J. Chem. Phys.* **91**, 3319-3326 (1989); G. T. Fraser, R. D. Suenram, L. H. Coudert, R. S. Frye, *J. Mol. Spectrosc.* **137**, 244-247 (1989); R. D. Suenram, G. T. Fraser, F. J. Lovas, *J. Mol. Spectrosc.* **138**, 440-449 (1989); G. T. Fraser, A. S. Pine, W. A. Kreiner, *J. Chem. Phys.* **94**, 7061-7067 (1991).
- [23] J. Arnó, J. W. Bevan, "Infrared spectroscopy in supersonic free jets and molecular beams", w "Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics" (J. M. Hollas, D. Phillips, red.), Chapman & Hall, Glasgow, 1995, str. 29-73 oraz cytowane tam prace.
- [24] "A Discussion on the Physics and Chemistry of Biological Recognition", *Phil. Trans. Roy. Soc. B* **272**, 1-198 (1975).
- [25] A. D. Buckingham, "Basic theory of intermolecular forces: Applications to small molecules", w "Intermolecular Interactions—From Diatomic to Biopolymers" (B. Pullman, red.), Wiley & Sons, New York, 1978, str. 1-68.

- [26] A. C. Legon, *Faraday Discuss.* **97**, 19-33 (1994) oraz cytowane tam prace.
- [27] A. C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2686-2714 (1999) oraz cytowane tam prace.
- [28] J. P. Devlin, N. Uras, J. Sadlej, V. Buch, *Nature* **417**, 269-271 (2002).
- [29] A. Milet, C. Struniewicz, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **115**, 349-356 (2001).
- [30] K. R. Leopold, G. T. Fraser, S. E. Novick, W. Klemperer, *Chem. Rev.* **94**, 1807-1827 (1994) oraz cytowane tam prace.
- [31] A. Bauder, "Structure and Dynamics of Van der Waals Complexes", w "Low Temperature Molecular Spectroscopy" (R. Fausto, red.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, str. 291-309 oraz cytowane tam prace.
- [32] Z. Kisiel, PROSPE—Programs for ROTational SPEctroscopy, <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm> oraz odnośniki do innych stron internetowych umieszczone pod tym adresem.
- [33] P. J. Mohr, B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 1713-1852 (1999); *Rev. Mod. Phys.* **72**, 351-495 (2000); witryna internetowa <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.
- [34] J. K. G. Watson, "Aspects of Quartic and Sextic Centrifugal Effects on Rotational Energy Levels", w "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, red.), Vol. 6, Marcel Dekker, New York, 1977.
- [35] Z. Kisiel, L. Pszczołkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 318-327 (1993).
- [36] S. C. Wang, *Phys. Rev.* **34**, 243-252 (1929).
- [37] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 227-296.
- [38] D. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf, R. N. Zare, "An Introduction to the Least-Squares Fitting of Spectroscopic Data", str. 1-67 w "Molecular Spectroscopy: Modern Research", Vol. 2, Academic Press, 1976.
- [39] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 881-894.
- [40] K. W. Hillig, E. R. Bittner, R. L. Kuczkowski, W. Lewis-Bevon, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 369-379 (1988).
- [41] H. P. Benz, A. Bauder, Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 156-164 (1966).

- [42] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 803-840.
- [43] M. R. Keenan, D. B. Wozniak, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **75**, 631-640 (1981).
- [44] P. Thaddeus, L. C. Krisher, J. H. N. Loubser, *J. Chem. Phys.* **40**, 257-273 (1964).
- [45] R. S. Altman, M. D. Marshall, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **79**, 57-64 (1983).
- [46] Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, P. W. Fowler, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 202-209 (1997).
- [47] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 859-872.
- [48] W. G. Read, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **76**, 2238-2246 (1982).
- [49] Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series II/19c, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992.
- [50] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 451-504.
- [51] H. W. Kroto, "Molecular Rotation Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1975, str. 164-178.
- [52] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, A. Milet, C. Struniewicz, R. Moszynski, J. Sadlej *J. Chem. Phys.* **112**, 5767-5776 (2000).
- [53] A. Milet, C. Struniewicz, R. Moszynski, J. Sadlej, Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, *Chem. Phys.* **271**, 267-282 (2001).
- [54] A. A. Granovsky, witryna internetowa
<http://classic.chem.msu.su/~gran/gamess/index.html>.
- [55] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347-1363 (1993).
- [56] S. F. Boys, F. Bernardi, *Molec. Phys.* **19**, 553-566 (1970).
- [57] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007-1023 (1989).
- [58] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796-6806 (1992).

- [59] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, *J. Chem. Phys.* **109**, 10263-10272 (1998).
- [60] V. Kellö, A. J. Sadlej, *Mol. Phys.* **89**, 127-137 (1996).
- [61] P. L. Cummins, G. P. Bacskay, N. S. Hush, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **86**, 6908-6917 (1987).
- [62] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 371-377 (1991).
- [63] H. M. Pickett, witryna internetowa
<http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/calpgm>.
- [64] T. J. Balle, W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 33-45 (1981).
- [65] Z. Kisiel, J. Kosarzewski, L. Pszczółkowski, *Acta Phys. Pol. A* **92**, 507-516 (1997).
- [66] Z. Kisiel, J. Kosarzewski, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 523-530 (2000).
- [67] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, O. Desyatnyk, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 113-120 (2001).
- [68] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, P. W. Fowler, A. C. Legon, E. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6970-6978 (2000).
- [69] J. Gadhi, A. Lahrouni, J. Legrand, J. Demaison, *J. Chim. Phys. PCB* **92**, 1984-1992 (1995).
- [70] J. Gadhi, G. Włodarczyk, J. Legrand, J. Demaison, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 401-404 (1989).
- [71] D. Boucher, J. Burie, J. Demaison, A. Dubrulla, J. Legrand, B. Segard, *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 290-294 (1977).
- [72] A. J. Gray, R. J. Butcher, *Proc. R. Soc. London A* **445**, 543-560 (1994).
- [73] R. Anttila, V. M. Horneman, M. Koirusaari, R. Paso, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 198-207 (1993).
- [74] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, "Numerical Recipes: The Art of Scientific Programming", Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [75] Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 190-196 (1998).
- [76] H. S. P. Müller, witryna internetowa
<http://www.ph1.uni-koeln.de/vorhersagen/pickett/index.html>.

- [77] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **199**, 5-12 (2000).
- [78] R. H. Schwendeman, "Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural Information", w "Structural Parameters from Rotational Spectra" (D. R. Lide, M. A. Paul, red.), National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1974.
- [79] N. W. Howard, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **90**, 672-678 (1989).
- [80] P. D. Soper, A. C. Legon, W. G. Read, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **76**, 292-300 (1982).
- [81] E. J. Goodwin, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **82**, 4434-4441 (1985).
- [82] A. C. Legon, A. L. Wallwork, P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 175-181 (1991).
- [83] T. B. Coplen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, 701-712 (2001); K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27**, 1275-1287 (1998); G. Audi, A. H. Wapstra, *American Institute of Physics Conference Proceedings* **455**, 30-37 (1998); T. B. Coplen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 1239-1253 (1997); G. Audi, A. H. Wapstra, *Nuclear Physics A* **A595**, 409-480 (1995); <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions/index.html>.
- [84] W. Jäger, M. C. L. Gerry, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 274-279 (1992).
- [85] W. Jäger, M. C. L. Gerry, C. Bissonnette, F. R. W. McCourt, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **97**, 105-118 (1994).
- [86] A. Ernesti, J. M. Hutson, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 257-262 (1994).
- [87] A. Ernesti, J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* **101**, 5438-5440 (1994).
- [88] J. Bendtsen, *J. Raman Spectrosc.* **2**, 133-145 (1974).
- [89] F. C. De Lucia, P. Helminger, W. Gordy, *Phys. Rev. A* **3**, 1849-1857 (1971).
- [90] E. W. Kaiser, *J. Chem. Phys.* **53**, 1686-1703 (1970).
- [91] O. B. Dabbousi, W. L. Meerts, F. H. de Leeuw, A. Dymanus, *Chem. Phys.* **2**, 473-477 (1973).
- [92] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *Acta Phys. Pol. A* **101**, 231-242 (2002).
- [93] A. Halkier, M. Jaszunski, P. Jørgensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4165-4168 (1999).

- [94] A. C. Legon, P. W. Fowler, *Z. Naturforsch.* **47a**, 367-370 (1992).
- [95] T. A. Scott, *Phys. Rep. C* **27**, 89-157 (1976).
- [96] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **21**, 17-24 (1953).
- [97] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 647-724.
- [98] D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **63**, 1477-1479 (1985).
- [99] M. R. Keenan, E. J. Campbell, T. J. Balle, L. W. Buxton, T. K. Minton, P. D. Soper, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **72**, 3070-3080 (1980).
- [100] W. Jabs, A. L. McIntosh, R. R. Lucchese, J. W. Bevan, D. J. Brugh, R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.* **113**, 249-257 (2000).
- [101] A. S. Georgiou, A. C. Legon, D. J. Millen, *Proc. R. Soc. London A* **373**, 511-526 (1980).
- [102] A. S. Georgiou, A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Mol. Struct.* **69**, 69-78 (1980).
- [103] A. C. Legon, D. J. Millen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73**, 71-87 (1982).
- [104] R. K. Thomas, *Proc. R. Soc. London A* **344**, 579-592 (1975).
- [105] J. W. Bevan, A. C. Legon, D. J. Millen, S. C. Rogers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 341-343 (1975).
- [106] J. W. Bevan, Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, S. C. Rogers, *Proc. R. Soc. London A* **372**, 441-451 (1980).
- [107] Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, *Proc. R. Soc. London A* **381**, 419-442 (1982).
- [108] A. C. Legon, D. J. Millen, H. M. North, *Chem. Phys. Lett.* **135**, 303-306 (1987).
- [109] G. Cazzoli, P. G. Favero, D. G. Lister, A. C. Legon, D. J. Millen, Z. Kisiel, *Chem. Phys. Lett.* **117**, 543-549 (1985).
- [110] Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Mol. Struct.* **131**, 201-214 (1985).
- [111] A. C. Legon, L. C. Willoughby, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 333-338 (1982).
- [112] A. C. Legon, L. C. Willoughby, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 449-452 (1983).
- [113] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, M. J. Nowak, L. Pszczółkowski, w przygotowaniu.

- [114] M. Hepp, G. Winnewisser, K. M. T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **146**, 181-187 (1991).
- [115] F. C. De Lucia, P. Helminger, R. L. Cook, W. Gordy, *Phys. Rev. A* **5**, 487-490 (1972).
- [116] Z. Kisiel, P. W. Fowler, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **93**, 3054-3062 (1990).
- [117] S. E. Novick, P. Davies, S. J. Harris, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **59**, 2273-2279 (1973).
- [118] D. W. Johnson, N. F. Ramsey, *J. Chem. Phys.* **67**, 941-947 (1977).
- [119] W. G. Read, E. J. Campbell, G. J. Henderson, *J. Chem. Phys.* **78**, 3501-3508 (1983).
- [120] A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, *Acta Crystallogr.* **8**, 71-83 (1955).
- [121] Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Mol. Struct.* **112**, 1-8 (1984).
- [122] S. S. Xantheas, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **99**, 8774-8792 (1993).
- [123] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **100**, 7523-7534 (1994).
- [124] Z. Latajka, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **87**, 5928-5936 (1987).
- [125] M. J. Packer, D. C. Clary, *J. Phys. Chem.* **99**, 14323-14333 (1995).
- [126] J. Laane, *Appl. Spectrosc.* **24**, 73-80 (1970).
- [127] Z. Kisiel, "Tables of Eigenvalues and Expectation Values of z^2 and z^4 for the Quartic Quadratic Oscillator", str. 273-279 w "An Investigation of the Microwave Spectra of $R_2O \cdots HX$ Type Hydrogen Bonded Dimers in the Gas Phase", Rozprawa doktorska, University College London, 1980.
- [128] C. C. Costain, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **2**, 157-164 (1966).
- [129] Z. Kisiel, P. W. Fowler, and A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **101**, 4635-4643 (1994).
- [130] Z. Kisiel, P. W. Fowler, and A. C. Legon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 3385-3391 (1992).
- [131] J. Bellet, G. Steenbeckeliers, *Compt. Rend. B* **271**, 1208-1211 (1970).
- [132] J. S. Muentner, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **52**, 6033-6037 (1970).
- [133] S. L. Shostak, W. L. Ebenstein, J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **94**, 5875-5882 (1991).
- [134] Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Chem. Phys.* **78**, 2910-2914 (1983).

- [135] J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* **89**, 4550-4557 (1988).
- [136] S. A. Cooke, G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Halloway, Z. Kisiel, A. C. Legon, J. M. A. Thumwood, *Chem. Eur. J.* **7**, 2295-2305 (2001).
- [137] B. A. Pietrewicz, O. Desyatnyk, Z. Kisiel, A. C. Legon, L. Pszczółkowski, w przygotowaniu.
- [138] R. Crane, J. G. Smith, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 229-244 (1983).
- [139] J. H. Carpenter, R. Crane, J. G. Smith, *J. Mol. Spectrosc.* **141**, 91-103 (1990).
- [140] M. C. Ellis, A. C. Legon, C. A. Rego, D. J. Millen, *J. Mol. Struct.* **200**, 353-359 (1989).
- [141] S. Brotherton, A. C. Legon, J. C. Thorn, B. Turner, A. L. Wallwork, J. H. Carpenter, E. Johnson, J. G. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 397-404 (1993).
- [142] Z. Kisiel, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 334-339 (1985).
- [143] G. Cazzoli, G. Cotti, L. Dore, Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 467-473 (1993).
- [144] D. R. Lide, Jr., D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **29**, 914-920 (1958).
- [145] A. Audsley, F. Goss, *J. Chem. Soc.* **1942**, 497-500 (1942).
- [146] L. J. Nugent, D. E. Mann, D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **36**, 965-971 (1962).
- [147] W. Kasten, H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A* **39**, 1003-1004 (1984).
- [148] F. A. Andersen, B. Bak, J. Rastrup-Andersen, *Acta Chem. Scand.* **7**, 643-651 (1953).
- [149] E. Fliege, H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A* **41**, 1307-1310 (1986).
- [150] N. W. Howard, A. C. Legon, C. A. Rego, A. L. Wallwork, *J. Mol. Struct.* **197**, 181-191 (1989).
- [151] M. D. Marshall, J. S. Muentzer, *J. Mol. Spectrosc.* **83**, 279-282 (1980).
- [152] G. Włodarczak, F. Herlemont, J. Demaison, A. Fayt, J. G. Lahaye, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 401-412 (1985).
- [153] M. Ieki, E. Kumamoto, K. Kawaguchi, C. Yamada, T. Tanaka, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **71**, 229-245 (1978).
- [154] M. Römheld, Dissertation, Ulm (1978).

- [155] S. N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **21**, 308-309 (1953).
- [156] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 650-654 (1980).
- [157] Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, witryna internetowa
<http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>.
- [158] Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. II/14a, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1982.
- [159] Z. Kisiel, A. C. Legon, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, J. M. A. Thumwood, w przygotowaniu.
- [160] S. M. Bass, R. L. DeLeon, J. S. Muentzer, *J. Chem. Phys.* **86**, 4305-4312 (1987).
- [161] F. A. van Dijk, A. Dymanus, *Chem. Phys.* **6**, 474-478 (1974).
- [162] F. A. van Dijk, A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 387-389 (1970).
- [163] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, O. Desyatnyk, L. Pszczółkowski, I. Struniewicz, J. Sadlej, w przygotowaniu.
- [164] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *Chem. Phys. Lett.* **333**, 381-386 (2001).
- [165] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *J. Chem. Phys.* **117**, 8248-8255 (2002).
- [166] J. K. G. Watson, A. Roytburg, W. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc.* **196**, 102-119 (1999).
- [167] Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.* **218**, 58-67 (2003).

Dodatek A

Tabele zmierzonych częstotliwości

W tabelach niniejszego dodatku zostały zebrane częstotliwości przejść rotacyjnych i nadsubtelnych oraz przesunięć starkowskich zmierzone dla omówionych kompleksów. Oprócz częstotliwości podane są także wartości różnic pomiędzy częstotliwościami zmierzonymi w eksperymencie mikrofalowym a przewidzianymi na podstawie zastosowanego w danym problemie modelu hamiltonianu.

Tabela A.1 zawiera częstotliwości przejść rotacyjnych zmierzonych dla dwóch macierzystych odmian izotopowych dimeru $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$, tj. dla $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{79}\text{Br}$ i $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{81}\text{Br}$.

Tabela A.2 zawiera częstotliwości przejść rotacyjnych zmierzonych dla dimeru $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$ i jego pięciu odmian zdeuteryzowanych.

Tabela A.3 zawiera częstotliwości przejść rotacyjnych zmierzonych dla dimeru $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{H}^{37}\text{Cl}$ i jego pięciu odmian zdeuteryzowanych.

Tabela A.4 zawiera częstotliwości przejść rotacyjnych zmierzonych dla dwóch odmian dimeru $\text{H}_2^{18}\text{O} \cdots \text{HCl}$, tj. $\text{H}_2^{18}\text{O} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$ i $\text{H}_2^{18}\text{O} \cdots \text{H}^{37}\text{Cl}$.

Tabela A.5 zawiera częstotliwości składowych starkowskich zmierzonych dla dimeru $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$.

Tabela A.1: Częstotliwości zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla stanu podstawowego dwóch izotopowych odmian dimeru $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$.

							$^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{79}\text{Br}$		$^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{81}\text{Br}$	
F'_1	I'	F'	\leftarrow	F''_1	I''	F''	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
$J = 1 \leftarrow 0$										
1/2	2	5/2		3/2	2	7/2	2314,1763	0,2	2313,9438	-2,2
1/2	1	3/2		3/2	1	5/2	2314,2049 ^a	-7,0		
1/2	0	1/2		3/2	0	3/2	2314,2049 ^a	-7,1		
1/2	1	1/2		3/2	1	3/2			2313,9689 ^a	-9,7
1/2	2	5/2		3/2	2	5/2	2314,2049 ^a	-10,4	2313,9689 ^a	-10,1
1/2	2	3/2		3/2	2	5/2	2314,2409	-0,6		
1/2	1	1/2		3/2	1	1/2	2314,2409	-9,6		
1/2	2	3/2		3/2	0	3/2	2314,2409	-8,3		
5/2	2	5/2		3/2	0	3/2	2386,9239	1,5	2374,6259	2,0
5/2	2	5/2		3/2	2	5/2	2386,9239	9,2		
5/2	2	7/2		3/2	2	7/2	2387,4000	0,1	2375,1067	1,2
5/2	2	7/2		3/2	2	5/2	2387,4375	-0,7	2375,1388	0,3
5/2	1	3/2		3/2	1	1/2	2387,5745 ^a	-8,8		
5/2	1	7/2		3/2	1	5/2	2387,9417 ^a	-8,0	2375,6472 ^a	-7,9
5/2	2	3/2		3/2	2	1/2	2388,5315	2,4	2376,2344	-0,1
5/2	2	3/2		3/2	2	3/2	2388,5315	-1,7	2376,2344	-3,5
5/2	2	9/2		3/2	2	7/2	2388,5912	2,2	2376,2990	2,6
5/2	1	5/2		3/2	1	3/2	2388,8274 ^a	-8,9	2376,5365 ^a	-8,0
5/2	1	5/2		3/2	1	5/2	2388,8589	-5,5	2376,5588 ^a	-9,3
5/2	0	5/2		3/2	2	3/2	2388,9833	-0,7	2376,6993	1,3
5/2	0	5/2		3/2	2	5/2	2389,0492	2,1		
5/2	0	5/2		3/2	0	3/2	2389,0492	-5,7		
5/2	2	1/2		3/2	2	1/2	2389,3861	1,3	2377,1042	1,6
3/2	1	3/2		3/2	1	3/2	2481,1622 ^a	-9,5		
3/2	1	3/2		3/2	1	5/2	2481,1860 ^a	-13,7		
3/2	1	3/2		3/2	2	5/2	2481,2137 ^a	-8,8		
3/2	2	7/2		3/2	2	7/2	2481,5254	1,4	2453,7633	-0,5
3/2	2	7/2		3/2	2	5/2	2481,5624	-0,8		
3/2	1	5/2		3/2	1	3/2	2482,0124 ^a	-11,2	2454,2763 ^a	11,4
3/2	1	5/2		3/2	1	5/2	2482,0421 ^a	-9,6	2454,2763 ^a	-12,2

						$^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{79}\text{Br}$		$^{14}\text{N}_2 \cdots \text{H}^{81}\text{Br}$		
F'_1	I'	F'	\leftarrow	F''_1	I''	F''	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
$J = 2 \leftarrow 1$										
1/2	2	5/2		3/2	1	5/2	4644,6569	1,5		
1/2	2	5/2		3/2	2	7/2	4645,1566 ^a	-10,1	4642,2858	-0,4
3/2	1	3/2		3/2	1	5/2			4720,5249 ^a	-17,8
3/2	1	5/2		3/2	1	5/2			4720,5609 ^a	-19,9
3/2	2	7/2		3/2	2	7/2	4739,6586	0,4	4721,0779	-1,2
3/2	2	5/2		3/2	2	7/2			4721,0995	2,2
5/2	2	5/2		3/2	0	3/2	4802,7468	-0,8	4773,6360	0,1
5/2	2	5/2		3/2	2	5/2	4802,9956	0,2	4773,8885	0,5
5/2	2	7/2		3/2	2	5/2	4803,2654	-0,6	4774,1576	-0,5
5/2	1	3/2		3/2	1	1/2			4774,2239 ^a	-17,9
7/2	2	9/2		5/2	2	9/2	4803,4289	-0,8	4774,2608	-0,5
7/2	2	7/2		5/2	2	7/2	4803,7776	-0,01		
5/2	1	7/2		3/2	1	5/2	4804,2079 ^a	-14,6	4775,1068 ^a	-8,9
7/2	2	7/2		5/2	2	5/2	4804,3012	0,1	4775,1324	0,4
7/2	2	5/2		5/2	2	3/2	4804,5100	0,4	4775,3441	0,1
7/2	2	9/2		5/2	2	7/2	4804,6084 ^a	-11,3	4775,4380 ^a	-14,2
7/2	1	9/2		5/2	1	7/2	4804,6084 ^a	-15,5	4775,4560	-0,1
7/2	1	5/2		5/2	1	3/2	4804,6325 ^a	-14,8		
7/2	2	3/2		5/2	2	1/2	4804,7684	1,0		
7/2	0	7/2		5/2	0	5/2	4804,8220	1,3	4775,6476	1,1
7/2	2	11/2		5/2	2	9/2	4804,8942 ^a	-5,7	4775,7298	-2,9
7/2	1	7/2		5/2	1	5/2	4804,8942 ^a	-10,7	4775,7298	-8,4
5/2	2	9/2		3/2	2	7/2	4805,0747	3,7	4775,9692	4,9
5/2	0	5/2		3/2	1	3/2	4805,6241 ^a	-8,0		
5/2	1	5/2		3/2	1	3/2			4776,4233 ^a	-19,3
7/2	2	3/2		5/2	2	3/2			4776,4572	-0,8
5/2	2	3/2		3/2	2	3/2	4805,8623	0,1		
5/2	2	3/2		3/2	2	1/2	4805,9673	-2,9		
5/2	0	5/2		3/2	2	3/2	4806,0426	-0,3	4776,9406	-0,8
7/2	2	5/2		5/2	2	5/2	4806,1910	-0,2	4777,0160	-1,6
5/2	2	1/2		3/2	2	1/2	4806,3391	0,8		
7/2	0	7/2		5/2	2	7/2	4806,4306	0,1		
1/2	2	5/2		1/2	2	3/2	4812,4766 ^a	-11,7		
1/2	1	3/2		1/2	1	3/2	4812,4981	-1,6		
1/2	2	3/2		1/2	2	5/2	4812,4981	-2,0		
5/2	0	5/2		5/2	0	5/2	4897,8056	-1,8	4853,2333	0,1
5/2	1	5/2		5/2	1	5/2	4897,8618 ^a	-22,5	4853,2931 ^a	-18,5
5/2	2	9/2		5/2	2	9/2	4898,0071	1,1	4853,4295	-2,3
5/2	1	7/2		5/2	1	7/2	4898,3058 ^a	-18,6	4853,7307 ^a	-18,4
5/2	2	7/2		5/2	2	7/2	4898,6074	-0,3		
5/2	1	7/2		5/2	2	7/2	4898,8560	-2,8		
5/2	2	3/2		5/2	2	5/2	4899,7618	2,5		

						$^{14}\text{N}_2 \dots \text{H}^{79}\text{Br}$		$^{14}\text{N}_2 \dots \text{H}^{81}\text{Br}$		
F'_1	I'	F'	\leftarrow	F''_1	I''	F''	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
						$J = 3 \leftarrow 2$				
3/2	2	5/2		3/2	2	5/2	7141,9785	1,3		
3/2	0	3/2		3/2	2	5/2			7108,6856	12,5
3/2	0	3/2		3/2	1	5/2			7108,6856	6,9
3/2	0	3/2		3/2	2	3/2			7108,6856	-9,1
3/2	0	3/2		3/2	2	1/2			7108,6856	-17,8
3/2	2	5/2		3/2	2	5/2			7108,9294	15,9
3/2	2	5/2		3/2	0	3/2			7108,9294	11,1
3/2	2	5/2		3/2	2	7/2			7108,9294	-2,3
3/2	2	5/2		3/2	2	3/2			7108,9294	-5,7
3/2	1	5/2		3/2	1	5/2	7142,6564 ^a	-28,7	7109,5882 ^a	-30,3
3/2	1	5/2		3/2	1	3/2	7142,6978 ^a	-27,4		
3/2	2	7/2		3/2	2	5/2	7143,1871	-0,1		
3/2	2	7/2		3/2	1	5/2			7110,1108	-20,9
3/2	2	7/2		3/2	2	7/2	7143,2157	1,6	7110,1448	0,6
3/2	1	3/2		3/2	1	1/2	7143,4794 ^a	-29,7	7110,4146 ^a	-29,8
3/2	1	3/2		3/2	1	5/2	7143,5129 ^a	-29,5	7110,4518 ^a	-24,4
3/2	1	3/2		3/2	1	3/2	7143,5541 ^a	-28,5	7110,4842 ^a	-30,2
3/2	2	3/2		3/2	2	5/2			7110,8803 ^a	1,8
3/2	2	3/2		3/2	0	3/2			7110,8803 ^a	-2,9
3/2	2	3/2		3/2	2	3/2			7110,8803 ^a	-19,8
3/2	2	3/2		3/2	2	1/2			7110,8803 ^a	-28,5
5/2	2	5/2		5/2	2	3/2			7132,0971	-1,7
5/2	2	7/2		5/2	0	5/2			7132,3586	0,6
5/2	2	5/2		5/2	2	5/2			7133,0009	-0,8
5/2	1	7/2		5/2	1	7/2			7133,3050 ^a	-29,3
5/2	2	9/2		5/2	2	9/2	7171,5119	-0,4	7133,4969	0,9
5/2	1	5/2		5/2	1	5/2	7171,5487 ^a	-29,4	7133,5316 ^a	-30,0
5/2	0	5/2		5/2	0	5/2	7171,6206	0,04	7133,6050	-0,7
5/2	2	3/2		5/2	2	5/2	7172,3880	-0,6	7134,3711	-1,4
5/2	0	5/2		5/2	2	7/2	7172,4302	0,9	7134,4140	-0,5
9/2	2	11/2		7/2	2	11/2	7212,6483	-2,1		
9/2	2	9/2		7/2	2	9/2	7213,0970	0,8		
7/2	2	7/2		5/2	2	7/2	7213,0970	-1,0		
7/2	1	5/2		5/2	1	5/2	7213,1715	4,5		
7/2	2	9/2		5/2	2	9/2	7213,1715	-0,04		
9/2	2	7/2		7/2	0	7/2	7213,2073	-1,1		
7/2	2	7/2		5/2	2	5/2	7213,3684	-0,2	7168,4634	-0,2
7/2	2	9/2		5/2	2	7/2			7168,8565	0,3
7/2	1	9/2		5/2	1	7/2			7168,9757 ^a	-27,2

							$^{14}\text{N}_2 \dots \text{H}^{79}\text{Br}$		$^{14}\text{N}_2 \dots \text{H}^{81}\text{Br}$	
F'_1	I'	F''	\leftarrow	F''_1	I''	F''	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
$J = 3 \leftarrow 2$ (cd.)										
9/2	2	9/2		7/2	2	7/2			7169,0106	-0,4
9/2	2	7/2		7/2	2	5/2			7169,0456	-0,3
7/2	2	5/2		5/2	2	3/2			7169,0780	-0,3
9/2	0	9/2		7/2	0	7/2			7169,2527	-3,7
9/2	2	13/2		7/2	2	11/2			7169,2967	1,1
7/2	2	11/2		5/2	2	9/2			7169,3931	1,3
7/2	0	7/2		5/2	0	5/2			7169,4621	0,4
7/2	1	7/2		5/2	1	5/2			7169,4621	-3,9
7/2	0	7/2		5/2	1	5/2			7169,5473	0,2
7/2	2	3/2		5/2	2	3/2	7214,8167	-2,0	7169,9079	-1,9
7/2	2	5/2		5/2	2	5/2			7169,9803	-0,8
7/2	0	7/2		5/2	2	7/2	7215,1759	1,4		
9/2	2	5/2		7/2	2	5/2	7215,2409	-1,1		
9/2	1	9/2		7/2	1	9/2	7215,3638 ^a	-30,1	7170,4388 ^a	-27,9
9/2	2	7/2		7/2	2	7/2			7170,9328	1,3
9/2	0	9/2		7/2	2	9/2	7215,9895	-0,7	7171,0284 ^a	-35,0
5/2	2	5/2		3/2	2	5/2			7187,0102	-2,7
5/2	2	5/2		3/2	2	3/2			7187,0346	0,2
5/2	2	7/2		3/2	2	5/2			7187,4460	-2,1
5/2	2	7/2		3/2	2	7/2			7187,4704	4,1
3/2	0	3/2		1/2	0	1/2			7187,5042	-0,5
3/2	0	3/2		1/2	2	3/2			7187,5042	2,4
5/2	1	7/2		3/2	1	5/2			7187,8402 ^a	-29,0
5/2	2	9/2		3/2	2	7/2			7188,3834	2,2
5/2	1	5/2		3/2	1	5/2			7188,5464 ^a	-25,6
5/2	1	5/2		3/2	1	3/2			7188,5820 ^a	-28,1
5/2	0	5/2		3/2	0	3/2			7188,7022	1,6
3/2	2	7/2		1/2	2	5/2	7237,7053	-0,4	7188,9371	-0,1
3/2	1	3/2		1/2	1	3/2	7238,0222 ^a	-23,1		
3/2	1	3/2		1/2	1	1/2	7238,0222 ^a	-31,9		
7/2	2	3/2		7/2	2	3/2	7307,2646 ^a	-8,6		
7/2	1	7/2		7/2	1	7/2	7307,3130 ^a	-35,7	7247,0134 ^a	-26,0
7/2	0	7/2		7/2	0	7/2	7307,3130 ^a	-39,6	7247,0465	-1,9
7/2	2	11/2		7/2	2	11/2	7307,3937 ^a	-7,8	7247,0930	2,1
7/2	2	5/2		7/2	2	5/2	7307,5570 ^a	6,7		
7/2	1	9/2		7/2	1	9/2	7307,5784 ^a	-28,5	7247,2698 ^a	-26,0
7/2	1	5/2		7/2	1	5/2	7307,6813 ^a	-26,2	7247,3721 ^a	-28,5
7/2	2	9/2		7/2	2	9/2	7307,7484	0,5	7247,4427	1,6
7/2	2	7/2		7/2	2	7/2	7307,9293	1,2	7247,6197	0,2

^aCzęstotliwość wykluczona z pasowania.

Tabela A.2: Częstotliwości zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla stanu podstawowego dimeru $\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ i jego pięciu odmian zdeuteryzowanych.

$2F' \leftarrow 2F''$	$\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$		$\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{D}^{35}\text{Cl}$		$\text{HD}^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$		$\text{HD}^{16}\text{O}\cdots\text{D}^{35}\text{Cl}$		$\text{D}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$		$\text{D}_2^{16}\text{O}\cdots\text{D}^{35}\text{Cl}$	
	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
							$1_{01} \leftarrow 0_{00}$					
3←3	7812,1529	1,0	7822,5483	-2,3	7411,7916	-2,8	7423,6546	-1,5	7061,2604	0,0	7074,1455	-2,3
5←3	7825,5030	0,4	7836,2397	-1,1	7425,1386	3,4	7437,3321	5,9	7074,6040	1,5	7087,8175	6,2
1←3	7836,1884	-1,4	7847,2032	3,4	7435,8142	-0,6	7448,2651	-4,4	7085,2820	-1,5	7098,7457	-4,0
							$2_{12} \leftarrow 1_{11}$					
5←3	15591,0255	-0,6	15612,9704	2,5	14779,7334	4,0			14068,5093	3,1	14095,1314	0,4
3←3	15595,8508	-4,9	15617,9236	1,4	14784,5568	0,1			14073,3268	-0,8		
5←5	15597,6147	-5,2	15619,7259	-1,0	14786,3183	1,4			14075,0999	-3,4		
3←5	15602,4520	2,6										
1←3	15602,6178	-1,3										
7←5	15604,3794	6,8	15626,6554	1,7	14793,0654	-0,5	14817,9577	0,0	14081,8443	0,6	14108,7860	-3,6
3←1	15607,7296	2,7	15630,0858	-5,1	14796,4104	-6,3			14085,2052	0,0	14112,2302	-1,1
1←1	15614,4901	-0,2	15637,0294	0,5	14803,1782	1,3			14091,9578	0,5	14119,1515	4,3
							$2_{02} \leftarrow 1_{01}$					
3←1	15631,9637	2,6	15652,9884	1,9	14831,2724	1,0	14855,1920	-0,9	14130,2251	-1,0	14156,1939	0,7
5←5	15633,0999	-0,9	15654,1581	3,0	14832,4102	0,1	14856,3596	0,1	14131,3665	1,9	14157,3595	0,5
3←5	15642,6484	0,2			14841,9493	-1,7			14140,8995	-7,5	14167,1253	-6,3
1←1	15645,3086	1,7	15666,6709	-0,7	14844,6098	2,6	14868,8583	0,7	14143,5612	-1,6	14169,8533	2,2
5←3	15646,4536	2,1	15667,8477	2,4	14845,7523	1,3	14870,0305	0,9	14144,7135	6,8	14171,0228	0,3
7←5	15646,4536	0,7	15667,8477	1,0	14845,7523	-0,1	14870,0305	-0,6	14144,7135	5,3	14171,0228	-1,3
3←3	15655,9962	-2,7	15677,6301	-5,6	14855,2900	-1,9	14879,8056	-0,7	14154,2504	1,3	14180,7960	0,9
1←3	15669,3428	-1,9			14868,6272	-0,4	14893,4721	1,0	14167,5871	1,2	14194,4557	2,7
							$2_{11} \leftarrow 1_{10}$					
5←3	15670,4245	-2,0	15691,8226	-3,5	14884,1520	-4,9			14191,2448	2,6	14217,4084	8,8
3←3	15675,1378	-1,3	15696,6585	1,7					14195,9568	-0,6	14222,2256	-2,3
5←5	15677,1860	1,9	15698,7539	-4,2	14890,9108	-0,2			14197,9886	0,7	14224,3107	1,9
7←5	15683,7724	-0,6	15705,5149	3,1	14897,5006	7,2	14922,0228	0,0	14204,5794	-0,3	14231,0512	-7,1
3←1	15687,3063	1,1	15709,1347	-2,2	14901,0201	-5,0			14208,0987	-3,8	14234,6630	-4,3
1←1	15693,9056	0,8	15715,9070	5,1	14907,6216	3,0			14214,7073	1,3	14241,4319	2,9

Tabela A.4: Częstotliwości zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla stanu podstawowego $\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ i $\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$.

$2F' \leftarrow 2F''$	$\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$		$\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$	
	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
			$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	
3←3	7327,3987	2,0	7186,7627	0,9
5←3	7340,7465	-0,5	7197,2856	0,6
1←3	7351,4327	-1,5	7205,7065	-1,5
			$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	
5←3	14626,9231	-1,0	14344,8071	-1,3
3←3	14631,7600	3,8	14348,6220	5,4
5←5	14633,5145	0,2	14350,0025	-0,5
3←5	14638,3511	4,8	14353,8147	3,4
1←3	14638,5252	2,0	14353,9491	-0,5
7←5	14640,2646	-5,3	14355,3291	0,4
3←1	14643,6163	-4,8	14357,9639	-4,8
1←1	14650,3886	0,5	14363,2994	-2,2
			$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	
3←1	14662,4936	2,9	14379,5421	3,6
5←5	14663,6308	0,7	14380,4348	-2,6
3←5	14673,1774	-0,6	14387,9625	1,0
1←1	14675,8294	-6,4	14390,0542	-4,2
5←3	14676,9824	2,0	14390,9625	1,9
7←5	14676,9824	0,5	14390,9625	1,0
3←3	14686,5275	-0,8	14398,4845	-0,2
1←3	14699,8766	3,2	14409,0057	1,1
			$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	
5←3	14696,6700	-4,5	14411,8702	-1,5
3←3	14701,3849	0,3	14415,5843	0,3
5←5	14703,4307	-4,6	14417,1971	-3,7
1←3	14707,9818	0,9	14420,7818	-0,8
3←5	14708,1503	4,8	14420,9132	0,1
7←5	14710,0278	7,5	14422,3965	4,4
3←1	14713,5525	-4,3	14425,1726	-5,4
1←1	14720,1531	0,0	14430,3831	6,6

Tabela A.5: Częstotliwości Starkowskie zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$.

U^a	E^b	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
$1_{01} \leftarrow 0_{00}, F = 3/2 \leftarrow 3/2:$		$M_F = 3/2$		$M_F = 1/2$	
0,0	0,00	7812,1529	1,0		
999,2	37,15	7812,3706	0,4	7812,2831	-2,4
1999,1	74,33	7813,0178	-2,4	7812,6838	-1,4
3001,1	111,59	7814,0884	0,8	7813,3486	-1,1
3999,6	148,71	7815,5390	2,6		
4998,4	185,85	7817,3285	-1,1		
$1_{01} \leftarrow 0_{00}, F = 5/2 \leftarrow 3/2:$		$M_F = 3/2$		$M_F = 1/2$	
0,0	0,00	7825,5030	0,4		
999,2	37,15	7825,6903	0,5	7825,7216	1,4
1999,1	74,33	7826,2561	-1,2	7826,3688	0,1
3001,1	111,59	7827,2258	1,5	7827,4373	2,5
3999,6	148,71	7828,6161	3,2	7828,8861	3,6
4999,1	185,87	7830,4663	-1,9	7830,6716	-0,5
$1_{01} \leftarrow 0_{00}, F = 1/2 \leftarrow 3/2:$		$M_F = 1/2$			
0,0	0,00	7836,1884	-1,4		
999,2	37,15	7836,3642	-1,6		
1999,1	74,33	7836,8978	-2,8		
3001,1	111,59	7837,8146	-0,3		
3999,6	148,71	7839,1375	1,3		
4999,1	185,87	7840,9161	-1,7		
$2_{12} \leftarrow 1_{11}, F = 5/2 \leftarrow 3/2:$		$M_F = 3/2$		$M_F = 1/2$	
0,0	0,00	15591,0255	-0,7		
99,2	3,69	15591,1229	1,9	15591,3238	-5,2
202,1	7,51	15591,3735	-5,2	15592,2255	-4,9
303,1	11,27	15591,6863	-2,5	15593,5439	-10,6
400,1	14,88	15591,9381	-3,1		
500,7	18,62	15592,0961	3,0		
600,9	22,34	15592,1135	-0,8		
701,9	26,10	15591,9983	-9,9		
803,1	29,86	15591,7775	-5,7		
900,6	33,49	15591,4583	-3,5		
1000,4	37,20	15591,0320	-0,3		

	U	E	obs.	o.-c.	obs.	o.-c.
$2_{02} \leftarrow 1_{01}, F = 5/2 \leftarrow 5/2:$			$M_F = 5/2$		$M_F = 3/2$	
	0,0	0,00	15633,0999	-1,0		
	2616,0	97,27	15633,4012	0,7	15633,0109	-6,1
	4031,4	149,89	15633,8086	0,1		
	5007,5	186,19	15634,1863	-0,6		
$2_{02} \leftarrow 1_{01}, F = 5/2 \leftarrow 3/2:$			$M_F = 3/2$		$M_F = 1/2$	
	0,0	0,00	15646,4536	2,1		
	2616,0	97,27	15646,1868	-4,4	15646,7951	1,5
	4031,4	149,89	15645,8935	-3,2	15647,2790	5,0
	5007,5	186,19	15645,6858	-2,8		
$2_{02} \leftarrow 1_{01}, F = 7/2 \leftarrow 5/2:$			$M_F = 5/2$			
	0,0	0,00	15646,4536	0,7		
	2616,0	97,27	15646,7951	3,5		
	4031,4	149,89	15647,2613	0,1		
			$M_F = 3/2$		$M_F = 1/2$	
	2616,0	97,27	15646,4260	-8,3	15646,3034	-3,7
	4031,4	149,89	15646,3373	-3,0	15646,1754	-3,8
	5007,5	186,19	15646,1738	-4,6	15646,1332	-9,5
$2_{11} \leftarrow 1_{10}, F = 7/2 \leftarrow 5/2:$			$M_F = 3/2$		$M_F = 1/2$	
	0,0	0,00	15683,7724	-0,6		
	101,4	3,77	15683,6194	4,6		
	201,3	7,48	15683,1958	3,5	15683,2539	2,0
	299,6	11,14	15682,6402	8,3	15682,5070 ^c	3,0
	401,0	14,91	15682,0600	1,8		
	500,4	18,61	15681,6247	1,7		
	600,4	22,32	15681,3629	3,5		
	702,0	26,10	15681,2620	0,6		
	803,2	29,86	15681,3151	2,6		
	900,7	33,49	15681,4942	2,0		
	1000,3	37,19	15681,8060	-1,1		
	1101,6	40,96	15682,2652	3,5		

^aRóżnica napięć, w V, pomiędzy elektrodami starkowskimi.

^bNatężenie pola elektrycznego, w V/cm, obliczone dla efektywnej odległości między elektrodami $d = 26,895$ cm.

^c $U = 299,0$ V, $E = 11,12$ V/cm.

Spis tabel

2.1	Reprezentacje odpowiadające możliwym odwzorowaniom osi x, y, z układu współrzędnych środka masy na osie a, b, c układu współrzędnych osi głównych tensora bezwładności.	10
2.2	Klasyfikacja cząsteczek w oparciu o wartości momentów bezwładności osi głównych a, b, c	10
2.3	Współczynniki zamiany najczęściej stosowanych jednostek energii wg stałych uniwersalnych CODATA 98 [33].	11
2.4	Niezerowe elementy macierzowe kwadratów operatorów momentu pędu w reprezentacji J, K, M	13
3.1	Stałe spektroskopowe CH_3CN i CH_3I użyte w kalibracjach odległości między elektrodami starkowskimi.	39
3.2	Częstotliwości starkowskie zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla CH_3CN	40
3.3	Częstotliwości starkowskie zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla CH_3I	41
4.1	Wybrane zmierzone częstotliwości (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla stanu podstawowego dwóch izotopowych odmian dimeru $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$	51
4.2	Stałe spektroskopowe i ich błędy ^a (w nawiasach) dla czterech izotopomerów $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ zawierających jądro ^{14}N	52
4.3	Porównanie parametrów strukturalnych uzyskanych z analizy danych spektroskopowych dla czterech izotopomerów dimeru $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$ zawierających monomery $^{14}\text{N}_2$ i $^{15}\text{N}_2$	53
4.4	Obliczone teoretycznie gradienty pola, w jednostkach atomowych (au), dla liniowych dimerów zawierających N_2 i dla izolowanych monomerów.	54
4.5	Eksperymentalne wartości stałych sprzężenia kwadrupolowego, w MHz, dla liniowych dimerów zawierających N_2 i dla izolowanych monomerów.	55

4.6	Wyznaczenie stałej sprzężenia kwadrupolowego $\chi(N)$ dla swobodnej cząsteczki azotu N_2	59
5.1	Stałe spektroskopowe odmiany $H_2^{16}O \cdots H^{35}Cl$ i wszystkich jej izotopomerów otrzymanych w wyniku deuteryzacji.	65
5.2	Stałe spektroskopowe odmiany $H_2^{16}O \cdots H^{37}Cl$ i wszystkich jej izotopomerów otrzymanych w wyniku deuteryzacji.	66
5.3	Stałe spektroskopowe odmian $H_2^{18}O \cdots H^{35}Cl$ i $H_2^{18}O \cdots H^{37}Cl$	67
5.4	Parametry struktury uzyskane z analizy danych spektroskopowych opartej na płaskim modelu kompleksu dla izotopomerów dimeru $H_2O \cdots HCl$	68
5.5	Porównanie odległości $r_0(O \cdots Cl)$, w Å, otrzymanych dla izotopomerów $H_2O \cdots HCl$ przy założeniu geometrii płaskiej i piramidalnej.	76
5.6	Parametry struktury kompleksu $H_2O \cdots HCl$ wyznaczone z pasowania stałej rotacyjnej $B + C$ oddzielnie dla ośmiu izotopomerów z HCl i sześciu z DCl	77
5.7	Wyznaczone doświadczalnie elektryczne momenty dipolowe dla $H_2O \cdots HCl$	79
5.8	Poprawka do momentu dipolowego (D) wynikająca z efektów kompleksacji dla $H_2O \cdots HCl$ i $H_2O \cdots HF$	80
6.1	Streszczenie podstawowych danych dotyczących przeprowadzonych pomiarów starkowskich dla sześciu pochodnych <i>tert</i> -butylu.	85
6.2	Stałe spektroskopowe pochodnych <i>tert</i> -butylu wykorzystane w analizie przeprowadzonych pomiarów starkowskich.	86
6.3	Wyznaczone doświadczalnie elektryczne momenty dipolowe (D) dla stanu podstawowego sześciu pochodnych <i>tert</i> -butylu.	87
6.4	Porównanie doświadczalnych i obliczonych momentów dipolowych (D) dla pochodnych metylu i <i>tert</i> -butylu.	94
6.5	Porównanie doświadczalnych momentów dipolowych (D) dla halogenopochodnych wodoru, metylu, <i>tert</i> -butylu i adamantanu.	95
A.1	Częstotliwości zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla stanu podstawowego dwóch izotopowych odmian dimeru $^{14}N_2 \cdots HBr$	113
A.2	Częstotliwości zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla stanu podstawowego dimeru $H_2^{16}O \cdots H^{35}Cl$ i jego pięciu odmian zdeuteryzowanych.	117
A.3	Częstotliwości zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla stanu podstawowego dimeru $H_2^{16}O \cdots H^{37}Cl$ i jego pięciu odmian zdeuteryzowanych.	118

- A.4 Częstotliwości zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla stanu podstawowego $\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ i $\text{H}_2^{18}\text{O}\cdots\text{H}^{37}\text{Cl}$ 119
- A.5 Częstotliwości starkowskie zmierzone (obs.), w MHz, i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla $\text{H}_2^{16}\text{O}\cdots\text{H}^{35}\text{Cl}$ 120

Spis rysunków

3.1	Schemat spektrometru FTMW w Instytucie Fizyki PAN.	31
3.2	Schemat układu podawania próbki w spektrometrze FTMW. . .	33
3.3	Elektrody użyte w pomiarach efektu Starka.	37
3.4	Wpływ geometrii elektrod na intensywność i położenie widma. . .	38
3.5	Składowe $\Delta M_F = 0$ i $\Delta M_F = \pm 1$ zarejestrowane w widmie CH_3CCl	42
4.1	Geometria efektywnie liniowego dimeru $\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$	47
4.2	Przykładowe widma przejść rotacyjnych $J = 1 \leftarrow 0$ i $J = 2 \leftarrow 1$ w $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$	48
4.3	Diagram “patyczkowy” ilustrujący główne cechy struktury nadsubtelnej wynikającej z obecności trzech nierównoważnych jąder kwadрупolowych w kompleksie $^{14}\text{N}_2 \cdots \text{HBr}$	49
4.4	Korelacja pomiędzy średnim kątem wysokoamplitudowych oscylacji cząsteczki azotu w liniowych dimerach a głębokością potencjału Lennarda–Jonesa w przybliżeniu dwuatomowym.	58
5.1	Geometria dimeru $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$	61
5.2	Potencjał o podwójnym minimum w funkcji kąta wygięcia poza płaszczyznowego jednostki H_2O dimeru $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$, uzyskany z obliczeń <i>ab initio</i>	72
5.3	Wybrane składowe starkowskie dimeru $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$	78
6.1	Wykres zmierzonych (kółka) oraz przewidzianych (linie) składowych starkowskich $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 0$, $F = 7/2 \leftarrow 5/2$ i $F = 5/2 \leftarrow 3/2$ dla cząsteczki $^t\text{BuCl}$	88
6.2	Przejścia rotacyjne $J = 1 \leftarrow 0$ w cząsteczce $^t\text{BuNC}$	91
6.3	Najbardziej intensywne wolnozmiennie składowe przejścia rotacyjnego $J = 2 \leftarrow 1$ w cząsteczce $^t\text{BuNC}$	92
6.4	Zależność elektrycznego momentu dipolowego od polaryzowalności atomu podstawnika w halogenopochodnych wodoru, metylu, <i>tert</i> -butylu i adamantanu.	96