

Oleksandr Desyatnyk

**WYZNACZANIE STRUKTUR I MOMENTÓW
DIPOLOWYCH CZĄSTECZEK METODĄ
SPEKTROSKOPII ROTACYJNEJ**

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

Warszawa, maj 2005

Składam serdeczne podziękowanie Zbigniewowi Kisielowi, mojemu promotorowi, za cierpliwość, cenne wskazówki naukowe i praktyczne oraz czas poświęcony na liczne dyskusje.

Jestem wdzięczny tym wszystkim, którzy pomogli mi w wykonywaniu pracy, a w szczególności Ewie Białkowskiej-Jaworskiej za wkład w doprowadzeniu tej pracy do jej ostatecznego kształtu, Lechowi Pszczółkowskiemu, Jerzemu Kosarzewskiemu, Beacie Agnieszce Pietrewicz.

Dziękuję moim najbliższym za zrozumienie i życzliwość.

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

Streszczenie

Podstawowym celem niniejszej pracy było wykorzystanie wysokiej czułości i rozdzielczości współczesnej spektroskopii rotacyjnej w celu wyznaczenia dokładnych struktur oraz dokonania precyzyjnego pomiaru elektrycznych momentów dipolowych badanych cząsteczek. W pracy przedstawiono wyniki pomiarów widm rotacyjnych dla jednopierścieniowych cząsteczek aromatycznych anizolu i benzaldehydu, dwupierścieniowych cząsteczek aromatycznych – chinoliny i izochinoliny oraz kamfory, która jest cząsteczką o strukturze klatkowej. Pomiarzy były przeprowadzane na wewnętrznym spektrometrze mikrofalowym FTMW w zakresie częstotliwości od 2 do 18,5 GHz przy wykorzystaniu próbek w postaci naddźwiękowej wiązki molekularnej.

Dla anizolu, benzaldehydu i kamfory oprócz widm rotacyjnych odmiany macierzystej zmierzono także widma rzadkich odmian izotopowych ^{13}C oraz ^{18}O z wykorzystaniem jedynie próbki o naturalnej zawartości izotopowej. Zastosowanie nowej metody pasowania umożliwiło wyznaczenie dokładnych geometrii tych cząsteczek. W anizolu na podstawie uzyskanej geometrii udało się potwierdzić wyniki obliczeń *ab initio* o występowaniu w nim naprzemiennej zmiany długości wiązań C-C w pierścieniu fenylowym spowodowanej przez podstawienie metoksyłowe.

Innowacyjny układ elektrod starkowskich umieszczonych w spektrometrze FTMW pozwolił na zmierzenie momentów dipolowych wszystkich badanych cząsteczek. W przypadku kamfory udało się wyznaczyć wszystkie trzy składowe momentu dipolowego, $|\mu_a|=2,9934(23)$ D, $|\mu_b|=0,7298(6)$ D, $|\mu_c|=0,0804(7)$ D. We wszystkich przypadkach stwierdzono iż heteroatom zawarty w cząsteczce ma dominujący wpływ na orientację momentu dipolowego. W anizolu, benzaldehydzie i kamforze stwierdzono, że wektor momentu dipolowego jest bardzo bliski do kierunku polaryzacji wiązania C-O, a w chinolinie i izochinolinie do dwusiecznej CNC. Dla każdej badanej cząsteczki eksperymentalnie wyznaczone stałe spektroskopowe oraz parametry molekularne porównywano z wynikami obliczeń *ab initio*.

Podczas pomiarów słabych linii rzadkich izotopomerów po raz pierwszy użyto jako gazu nośnego mieszanę 30%Ar/70%He i stwierdzono jej wysoką skuteczność. Użycie tego typu mieszanki pozwala na zwiększenie intensywności obserwowanych linii 2-5 razy bez istotnego wzrostu rozszczępienia dopplerowskiego. Oczekiwane jest iż wynik może znaleźć dość szerokie praktyczne zastosowanie.

Lista publikacji

Publikacje w czasopismach

1. O. Desyatnyk, L. Pszczółkowski, S. Thorwirth, T. M. Krygowski, Z. Kisiel, "The rotational spectra, electric dipole moments and molecular structures of anisole and benzaldehyde", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1708-1715 (2005).
2. Z. Kisiel, O. Desyatnyk, L. Pszczółkowski, S.B. Charnley, and P. Ehrenfreund, "Rotational spectra of quinoline and of isoquinoline: spectroscopic constants and electric dipole moments", *J. Mol. Spectrosc.* **217**, 115-122, (2003).
3. Z. Kisiel, O. Desyatnyk, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, "The structure and electric dipole moment of camphor determined by rotational spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 820-826 (2003).
4. O. Desyatnyk, J. Kosarzewski and Z. Kisiel, "Observation and Properties of the van der Waals Dimer Ar...HCCCN Produced in Electrical Discharge", *Acta Phys. Pol. A.* **104**, 415-424 (2003).
5. I. Medvedev, M. Winnewisser, F. C. De Lucia, E. Herbst, Y. Enyi, L. P. Leong, R. P. A. Bettens, E. Białkowska-Jaworska, O. Desyatnyk, L. Pszczółkowski, Z. Kisiel, "The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of the trans-trans conformer of diethyl ether (C₂H₅OC₂H₅)", *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **148**, 593-597 (2003).
6. Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, O. Desyatnyk, L. Pszczółkowski, I. Struniewicz, J. Sadlej, "Structure and properties of the weakly bound trimer (H₂O)₂HBr observed by rotational spectroscopy", *J. Chem. Phys.* **119**, 5907-5917 (2003).
7. 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 ^tBuX, X =F, Cl, Br, I, CN, and NC", *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 113-120 (2001).

Doniesienia konferencyjne

1. Z. Kisiel, O. Desyatnyk, L. Pszczółkowski, "Molecular structures of medium sized molecules from rotational spectroscopy", w "XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy. Book of abstracts", (M. Handke, M. Hasik, C. Paluszkiwicz, red.), Oral Session O1-17, str. 40, Akapit, Kraków, 2004, ISBN 83-89541-21-1.
2. B. A. Pietrewicz, O. Desyatnyk, Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, "Determination of the pyramidal geometry of $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HBr}$ by rotational spectroscopy", w "XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy. Book of abstracts", (M. Handke, M. Hasik, C. Paluszkiwicz, red.), Poster Session P6-12, str. 331, Akapit, Kraków, 2004, ISBN 83-89541-21-1.
3. Z. Kisiel, Lech Pszczółkowski, Ewa Białkowska-Jaworska, Oleksandr Desyatnyk, Maciej J. Nowak, "The observation and properties of $(\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}) \cdots \text{Ar}$ ", w "59th Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy", Oral Session WH10, str. 178, Columbus, Ohio, 2004.
4. 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. Zelinger, red.), Poster Session H34, str. 170, ICT Press, Prague, 2002, ISBN 80-7080-490-4.
5. L. Pszczółkowski, O. Desyatnyk, Z. Kisiel, "MM-wave and FTMW Rotational spectra of quinoline and of isoquinoline", 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 J59, str. , ICT Press, Prague, 2002, ISBN 80-7080-490-4.
6. O. Desyatnyk and Z. Kisiel, "OCS calibration data for rotational spectrometers", w "The Seventeenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Programme and Abstracts" (W. L. Weerts, red.), Poster Session N34, str. 326 , Katholieke Universiteit, Nijmegen, 2001, ISBN 90-37305881.

Spis treści

Streszczenie	ii
1 Wstęp	1
1.1 Cel i zakres badań	4
2 Podstawy teoretyczne	6
2.1 Hamiltonian rotacyjny	7
2.1.1 Opis klasyczny	7
2.1.2 Opis kwantowo-mechaniczny	8
2.1.3 Cząsteczka typu bąka asymetrycznego	11
2.2 Rozszczepienie kwadrupolowe	15
2.3 Efekt Starka	17
2.4 Geometria molekuł	20
2.4.1 Geometria r_s	21
2.4.2 Geometria r_0	24
2.4.3 Geometria r_m	25
3 Fourierowski spektrometr mikrofalowy	28
3.1 Opis ogólny	28
3.2 Dysza z wyładowaniem elektrycznym	32
3.3 Wpływ gazu nośnego na intensywność linii	34
3.4 Pomiar efektu Starka	37
4 Anizol i benzaldehyd	42
4.1 Eksperyment	43
4.2 Widmo rotacyjne	45

4.3	Geometria molekuł	48
4.4	Elektryczny moment dipolowy	52
4.5	Podsumowanie	54
5	Chinolina i izochinolina	56
5.1	Warunki eksperymentalne	57
5.2	Widmo rotacyjne	58
5.3	Stałe rozszczepienia kwadrupolowego	59
5.4	Elektryczny moment dipolowy	62
5.5	Geometria cząsteczek	63
5.6	Podsumowanie	65
6	Kamfora	66
6.1	Warunki eksperymentalne	67
6.2	Analiza widma rotacyjnego	68
6.3	Struktura kamfory	72
6.4	Elektryczny moment dipolowy	75
6.5	Wnioski	79
7	Podsumowanie	81
	Bibliografia	84
	A Tabele zmierzonych częstotliwości	92
	Spis tabel	106
	Spis rysunków	107

Rozdział 1

Wstęp

Struktura molekularna i elektryczny moment dipolowy cząsteczek należą do podstawowych właściwości, których poznanie umożliwia zrozumienie budowy otaczającej nas materii. Jedną z najbardziej skutecznych metod służących do określenia tych właściwości jest spektroskopia rotacyjna. Współczesne mikrofalowe spektrometry fourierowskie z naddźwiękową wiązką molekularną (ang. cavity Fourier-transform microwave spectrometer, FTMW) osiągają bardzo wysoką czułość. Pozwala to na obserwację widm nie tylko podstawowego izotopomeru, ale też naturalnie występujących odmian izotopowych wynikających z podstawienia większości ciężkich atomów w badanych cząsteczkach. Spektrometry FTMW cechuje także bardzo wysoka precyzja pomiaru, gdyż częstotliwość przejść rotacyjnych mierzona jest z dokładnością subdopplerowską. Oprócz geometrii i momentu dipolowego cząsteczki, spektroskopia rotacyjna pozwala na wyznaczenie innych istotnych właściwości molekularnych, takich jak gradient pola elektrycznego na wybranych atomach, czy stałe odkształcenia siłą odśrodkową, które z kolei dostarczają informacji o polu siłowym.

Rodzaje badanych układów molekularnych

Na podstawie bieżącej literatury można stwierdzić, że różnorodność układów molekularnych badanych metodą spektroskopii rotacyjnej jest bardzo duża. Za pomocą tej metody mierzone są widma rotacyjne nie tylko cząsteczek, ale również kompleksów molekularnych, jonów i rodników. Stały rozwój prac aparaturowych pozwala na badania coraz większej grupy indywidualnych chemicznych. Wysoka zdolność rozdzielcza i czułość eksperymentu z wykorzystaniem wnękowych spektrometrów FTMW umożliwia analizę subtelnych efektów, których obserwacja w widmie rotacyjnym za pomocą innych typów spektrometrów byłaby niemożliwa. Przykładem tego jest analiza widma trójchloroetyleny [1] i całkowite rozdzielenie struktury nadsubtelnej wynikającej z obecności trzech nierównoważnych atomów chloru w cząsteczce. Standardowe warunki stosowane do badania cząsteczek umożliwiają także pomiar widm kompleksów międzymolekularnych związanych siłami van der Waalsa lub wiązaniem wodorowym. Badania kompleksów przeżyły intensywny rozwój w ostatnim dwudziestolecu [2], pozwalając na obserwację nie tylko dimerów, lecz także coraz

to większych klasterów. Ostatnio w IFPAN zaobserwowano i zbadano też między innymi trimery Ar_2HBr [3], $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$ [4], $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HBr}$ [5]. Dwa ostatnie kompleksy są bardzo interesujące, między innymi, z punktu widzenia dysocjacji jonowej [6, 7], a prace zmierzają do odpowiedzi na pytanie, ile cząsteczek wody potrzebnych jest do uzyskania stabilnej zjonizowanej struktury kwasu. Poznanie właściwości oddziaływań międzycząsteczkowych jest ważne ze względu na możliwość wyjaśnienia struktury i funkcjonowania makromolekuł biologicznych, jak i wytłumaczenia właściwości cząsteczek przy przejściu od fazy gazowej do fazy skondensowanej. Analiza widma rotacyjnego cząsteczki OCS w dużych klasterach zbudowanych z atomów helu, dostarczyła nowych informacji o nadciekłym stanie materii, a wyniki tych badań zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie Science [8].

Ciągle ulepszanie i modyfikacja podstawowej konstrukcji spektrometru FTMW pozwoliły na znaczne zwiększenie różnorodności badanych układów molekularnych za pomocą spektroskopii rotacyjnej. Coraz częściej do pomiaru stosuje się metody specyficznego przygotowania próbki, takie jak wykorzystanie podgrzewanej dyszy ekspansyjnej, ablacji laserowej i wyładowania elektrycznego.

Używanie podgrzewanej dyszy [9, 10] daje możliwość obserwacji widm cząsteczek o wysokiej temperaturze topnienia. W praktyce z powodów technicznych najczęściej stosowane są temperatury podgrzewania do 200°C , pozwalające na badanie cząsteczek o temperaturze topnienia do około 150°C . Niestety nawet tak stosunkowo niska temperatura niszczy wiele biologicznie istotnych związków organicznych. Obiecującą metodą umożliwiającą ominięcie tego problemu jest wykorzystanie ablacji laserowej [11], podczas której bardzo krótki impuls laserowy zapobiega rozkładowi substancji. Możliwość stosowania ablacji laserowej w spektrometrze FTMW sprawdzono już w kilku grupach badawczych [12, 13, 14]. Suenram [12] używał tej techniki do badania tlenków metali YO, LaO, ZrO, i HfO, a Gerry otrzymał widma rotacyjne wielu nowych cząsteczek oraz kompleksów, na przykład MgS [15], AgCl, ScBr, LaF, ZrO, AuF i AlNC [16]. Ablację laserową wykorzystano także w badaniach związków organicznych [14, 17]. Alonso i współpracownicy [18] stosowali ablację laserową do odparowywania organicznych związków stałych do fazy gazowej, co pozwoliło na obserwacje widm rotacyjnych aminokwasów – alaniny, proliny, ^{15}N -glicyny i szeregu innych biologicznie ważnych cząsteczek.

Inną metodą generacji mniej stabilnych układów molekularnych jest wykorzystanie wyładowania elektrycznego. Pozwala to na obserwację widm rotacyjnych jonów i rodników, które generowane są za pomocą wyładowania elektrycznego w próbce podczas jej ekspansji do naddźwiękowej wiązki molekularnej [19]. Metoda ta daje możliwość obserwacji cząsteczek, jonów i rodników, które są niestabilne i trudne do otrzymania tradycyjnymi metodami syntezy chemicznej. Przykładami takich układów są: rodnik C_{11}H [20] i dwurodniki H_2C_5 , H_2C_6 [21]. Zwiększenie populacji stanów wzbudzonych przy wyładowaniu elektrycznym umożliwia obserwację wysoko wzbudzonych stanów oscylacyjnych w cząsteczkach, na przykład w OCS [22] oraz w kompleksach, takich jak $\text{Ar}\cdots\text{HCl}$ [23]. Za pomocą tej metody udało się zaobserwować kompleksy z cząsteczkami metastabilnymi, jak $\text{D}_3^+\cdots\text{Ar}$ lub $\text{D}_2\text{H}^+\cdots\text{Ar}$ [24]. Wykorzystanie wyładowania elektrycznego w trakcie ekspansji w akrylonitrylu po-

zwoliło także na obserwację widma rotacyjnego kompleksu $\text{Ar} \cdots \text{HCCCN}$ badanego przez autora niniejszej pracy [25].

Wyznaczanie struktur molekularnych

Imponująca dokładność pomiarów momentów bezwładności osiągana w spektrometrach mikrofalowych stawia spektroskopię rotacyjną w rzędzie najlepszych metod służących do badania struktury molekuł. Do wyznaczenia dokładnej trójwymiarowej struktury cząsteczki zawierającej N atomów potrzebna jest znajomość przynajmniej $3N-6$ eksperymentalnych momentów bezwładności. Tak więc otrzymanie pełnej struktury molekularnej wymaga pomiaru odpowiednio dużej liczby podstawionych odmian izotopowych. Dzięki wysokiej czułości współczesnych spektrometrów FTMW możliwa jest obserwacja odmian izotopowych z podstawieniem atomów ^{13}C , ^{18}O , ^{15}N występujących w próbce w naturalnej zawartości [26, 27, 28, 29]. Pozwala to na uniknięcie trudności i kosztów związanych z podstawieniem izotopowym wykonywanym za pomocą syntezy chemicznej.

Oprócz rozwoju metod pomiarowych równie istotny jest rozwój metod analizy otrzymanych wyników eksperymentalnych. Dotychczas najczęściej wyznaczano geometrię podstawieniową r_s , lub geometrię stanu podstawowego r_0 . Każda z tych metod ma swoje wady. Struktura r_0 jest czuła na podstawienie izotopowe, a struktura r_s nie pozwala na dokładne wyznaczenie współrzędnych mniejszych niż $0,15 \text{ \AA}$. W ostatnim czasie dokonano dużego postępu w wyznaczeniu struktury molekularnej za pomocą metod nieliniowego pasowania danych dla wszystkich zmierzonych momentów bezwładności. Najbardziej obiecująca jest nowa metoda wyznaczenia geometrii cząsteczek r_m niedawno zaproponowana przez Watsona [30], ponieważ uwzględnia ona wkłady oscylacyjno–rotacyjne do momentów bezwładności w prosty, lecz bardzo skuteczny sposób. Badania przydatności tej metody do określenia geometrii słabo związanych kompleksów międzymolekularnych [31] pokazały, iż jest to najlepsze narzędzie do wyznaczenia wiarygodnych struktur takich układów.

Wyznaczanie elektrycznych momentów dipolowych

Wszystkie typy spektrometrów do badania widm rotacyjnych pozwalają na wyznaczenie momentu dipolowego poprzez pomiar efektu Starka. Wymagane do tego celu pole elektryczne przykładane jest do próbki w sposób zależny od konstrukcji komórki pomiarowej spektrometru. Wnętkowe spektrometry FTMW w odróżnieniu od tradycyjnych spektrometrów mikrofalowych pozwalają na mierzenie przesunięć starkowskich z wykorzystaniem przejść rotacyjnych o najniższych liczbach kwantowych J . Teoretycznie, im niższa jest liczba kwantowa J , tym większe jest przesunięcie starkowskie, a dokładność subdopplerowska wykonywanych pomiarów pozwala na dokładne wyznaczenie momentu dipolowego nawet przy stosunkowo niskim natężeniu pola elektrycznego i przesunięciach starkowskich około kilku MHz. Jednak realizacja tego typu pomiarów we wnętrzu spektrometrów FTMW wymagała rozwiązania szeregu trudności technicznych i interpretacyjnych. Podstawowy problem

eksperymentalny, który polega na takim przyłożeniu wystarczająco jednorodnego pola elektrycznego, aby nie zakłócić modu mikrofalowego rezonatora konfokalnego, rozwiązano kilkoma sposobami. Niektóre rozwiązania konstrukcyjne są dość proste (na przykład dwie płaskie elektrody umieszczone blisko siebie [32]), inne są znacznie bardziej skomplikowane [33, 34]. Elektrody starkowskie zaprojektowane i zbudowane w IFPAN w Warszawie [35, 36] pozwalają na uzyskanie wystarczająco jednorodnego pola i wyróżniają się łatwością wykonania oraz montowania wewnątrz komory próżniowej.

Ponieważ w tego typu spektrometrach można stosować jedynie dość małe natężenie pola elektrycznego, to poważne trudności napotkano także przy analizie uzyskanych wyników dla cząsteczek zawierających atomy o niezerowym jądrowym momencie kwadrupolowym. W tym przypadku wielkość przesunięcia starkowskiego jest porównywalna z rozszczepieniem kwadrupolowym. Oddziaływanie ze sobą poziomów energetycznych powoduje, że w cząsteczkach tego rodzaju nie występuje już czysty efekt Starka pierwszego lub drugiego rzędu, a składowe starkowskie mogą wykazywać różne zakrzywienia. Problem pasowania wyników pomiarów przesunięć starkowskich dla cząsteczki z jednym jądrem kwadrupolowym został niedawno rozwiązany przez Kisiela, a program służący do opracowania tych wyników nosi nazwę QSTARK [37]. Problem pasowania danych eksperymentalnych dla cząsteczek zawierających dwa lub więcej jąder kwadrupolowych nie został dotychczas rozwiązany. Autor niniejszej pracy ma nadzieję, że szereg uzyskanych a jeszcze nieopublikowanych wyników może się do tego przyczynić.

1.1 Cel i zakres badań

W niniejszej pracy podjęto próbę wyznaczenia dokładnych struktur oraz momentów dipolowych jedno i dwupierścieniowych związków aromatycznych oraz cząsteczki kamfory, która ma strukturę klatkową. Wyniki tych badań mają istotne znaczenie poznawcze, mogą być wykorzystane do teledetekcji tych cząsteczek, na przykład w radioastronomii, oraz wskazują na możliwości wykorzystania spektroskopii rotacyjnej do wyznaczania geometrii większych cząsteczek.

W pierwszej kolejności w rozdziale 2 zostały przedstawione teoretyczne podstawy omawianych zagadnień. W tym rozdziale opisano w skrócony sposób głównie te elementy, które są istotne w pojawiających się dalej zagadnieniach pomiarowych. Najwięcej uwagi poświęcono opisowi metod wyznaczenia struktury molekularnej w fazie gazowej oraz opisowi efektu Starka.

W rozdziale 3 opisano aparaturę pomiarową oraz zastosowane w pracy metody eksperymentalne. Rozdział ten zawiera także opis budowy dyszy pozwalającej na wyładowanie elektryczne przez badaną próbkę, umieszczono w nim również wyniki badań o wpływie gazu nośnego na intensywność obserwowanych linii.

W następnych trzech rozdziałach omówiono zbadane cząsteczki. Rozdział 4 zawiera wyniki dotyczące jednopierścieniowych cząsteczek aromatycznych anizolu i

benzaldehydu. Chinolina i izochinolina zostały opisane w rozdziale 5, a wyniki uzyskane dla cząsteczki kamfory umieszczono w rozdziale 6.

Podsumowanie (rozdział 7) obejmuje najważniejsze wnioski otrzymane w wyniku przeprowadzonych badań. Rozdział ten zawiera także informacje na temat badań przeprowadzonych przez autora, 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 cząsteczek.

Rozdział 2

Podstawy teoretyczne

Celem tego rozdziału jest przedstawienie skróconego opisu zagadnień teoretycznych niezbędnych do interpretacji otrzymanych wyników eksperymentalnych. W pierwszym podrozdziale zebrano podstawowe informacje dotyczące klasycznych i kwantowych metod stosowanych w spektroskopii rotacyjnej do opisu obracającej się cząsteczki. Drugi podrozdział zawiera podstawy teoretyczne opisu struktury nadsubtelnej w widmie rotacyjnym, pojawiającej się w przypadku obecności w cząsteczce atomów o niezerowym elektrycznym momencie kwadrupolowym jądra. Dla wszystkich cząsteczek omówionych w niniejszej pracy oprócz stałych spektroskopowych wyznaczono także ich moment dipolowy i strukturę. Kolejny podrozdział poświęcono na opisanie efektu Starka w widmie rotacyjnym. Efekt ten pozwala na dokładne obliczenie wartości momentu dipolowego molekuł na podstawie zmian w widmie rotacyjnym wynikających z przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego. Klasyczne i współcześnie stosowane metody wyznaczenia geometrii cząsteczek w fazie gazowej przedstawiono w ostatnim podrozdziale.

Szczegółowy opis rozbudowanego aparatu teoretycznego stosowanego w spektroskopii rotacyjnej można znaleźć w obszernej specjalistycznej monografii Gordy'ego i Cooka [38]. Skrócony opis metod pomiarowych stosowanych w spektroskopii rotacyjnej oraz podstaw teoretycznych jest także zawarty w szerzej dostępnej monografii Hollasa [39]. Wcześniejsze etapy rozwoju aparatury pomiarowej i metod teoretycznych można prześledzić w opracowaniach [40]–[45]. Współczesne osiągnięcia spektroskopii rotacyjnej publikowane są w czasopismach naukowych, takich jak *Journal of Molecular Spectroscopy*, *Journal of Chemical Physics* czy *Physical Chemistry Chemical Physics*. Coraz więcej informacji dostępnych jest także w sieci Internet. Na przykład na stronie internetowej PROSPE [46] znajduje się bogaty zbiór programów komputerowych niezbędnych do skutecznej analizy wyników eksperymentalnych. Zamieszczono tam również odsyłacze do adresów internetowych innych grup badawczych zajmujących się spektroskopią rotacyjną oraz do witryn internetowych poświęconych zbliżonej tematyce.

2.1 Hamiltonian rotacyjny

Postać widma rotacyjnego zależy, w pierwszej kolejności, od rozkładu mas, czyli atomów w badanej cząsteczce. Ponadto widma rotacyjne molekuł występują tylko w fazie gazowej i mogą być obserwowane prawie wyłącznie dla cząsteczek mających trwały moment dipolowy.

2.1.1 Opis klasyczny

Punktem wyjścia w klasycznym podejściu do teoretycznej analizy obracającej się cząsteczki jest model sztywnego rotora, tzn. że rotacja i wibracja cząsteczki nie wpływają na jej wymiary. Opisu cząsteczki dokonuje się używając ściśle z nią związanego układu współrzędnych kartezjańskich x , y , z , którego początek jest umieszczony w środku masy rozpatrywanej molekuły. Molekuła traktowana jest jako sztywne połączenie atomów o masie m_i a moment bezwładności takiego układu jest dany przez

$$I = \sum_i m_i r_i^2, \quad (2.1)$$

gdzie r_i jest odległością i -go atomu od środka masy molekuły. Oś z wybierana jest najczęściej w taki sposób, aby jej kierunek pokrywał się z osią symetrii o największej krotności, jeśli cząsteczka taką posiada.

Energię rotacyjną trójwymiarowej cząsteczki najwygodniej jest opisywać posługując się wektorową prędkością kątową ω i tensorem momentu bezwładności \mathbf{I} . Energię kinetyczną obracającej się cząsteczki, analogicznie do energii kinetycznej masy w ruchu liniowym, przedstawia równanie:

$$E_R = \frac{1}{2} \omega \mathbf{I} \omega. \quad (2.2)$$

Tensor momentu bezwładności

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

zawiera składowe dane przez:

$$I_{xx} = \sum_n m_n (y_n^2 + z_n^2), \quad (2.4a)$$

$$I_{yy} = \sum_n m_n (z_n^2 + x_n^2), \quad (2.4b)$$

$$I_{zz} = \sum_n m_n (x_n^2 + y_n^2), \quad (2.4c)$$

$$I_{xy} = I_{yz} = - \sum_n m_n x_n y_n, \quad (2.4d)$$

$$I_{xz} = I_{zx} = - \sum_n m_n x_n z_n, \quad (2.4e)$$

$$I_{yz} = I_{zy} = - \sum_n m_n y_n z_n, \quad (2.4f)$$

gdzie m_n oznacza masę n -tego atomu cząsteczki, x_n, y_n, z_n to współrzędne tego atomu w układzie środka masy, zaś sumowanie przebiega po wszystkich atomach. Diagonalizacja tensora prowadzi do znalezienia takiego układu środka masy, w którym wszystkie elementy pozadiagonalne są równe zero. Układ ten jest nazywany układem głównym a jego osie są oznaczane jako a, b, c . Momenty bezwładności w układzie osi głównych I_a, I_b, I_c zwane są głównymi momentami bezwładności. Energia rotacyjna molekuly w układzie osi głównych ma najprostszą postać i korzystając z (2.2) można ją zapisać w funkcji momentu pędu, $P = \omega I$, jako

$$E_R = \frac{1}{2} \left(\frac{P_a^2}{I_a} + \frac{P_b^2}{I_b} + \frac{P_c^2}{I_c} \right), \quad (2.5)$$

gdzie P_a^2 jest kwadratem składowej momentu pędu wzdłuż osi a itp.

Energia kinetyczna sztywnego rotora może się zmieniać w sposób ciągły, natomiast energia rotacyjna rzeczywistej molekuly podlega kwantyzacji. Zastępując klasyczne składowe całkowitego momentu pędu odpowiadającymi im operatorami kwantowomechanicznymi, dokonuje się przejścia do kwantowego opisu obracającej się cząsteczki.

2.1.2 Opis kwantowo-mechaniczny

Pełny opis kwantowo-mechaniczny, czyli funkcje falowe i energie stanów rotacyjnych, można otrzymać rozwiązując równanie Schrödingera dla obracającego się układu. Hamiltonian rotującej cząsteczki zawiera szereg członów o kolejno zmniejszającym się wkładzie do energii:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_E + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{SR}, \quad (2.6)$$

gdzie

\mathcal{H}_R — hamiltonian rotacyjny;

\mathcal{H}_Q — hamiltonian rozszczepienia kwadrupolowego;

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

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

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

Człony \mathcal{H}_{SS} i \mathcal{H}_{SR} hamiltonianu są istotne tylko w przypadku lekkich cząsteczek i to dla przejść rotacyjnych o najniższych liczbach kwantowych J . Wkład \mathcal{H}_{SS} i \mathcal{H}_{SR} do częstotliwości przejść rotacyjnych zwykle nie przekracza kilku kiloherców. Dla badanych w tej pracy cząsteczek człony te mogły być pominięte.

Klasyfikacja cząsteczek

Postać Hamiltonianu rotacyjnego istotnie zależy od symetrii badanej cząsteczki. Energie stanów rotacyjnych i widma rotacyjne wieloatomowych cząsteczek opisywane są według względnych wartości trzech głównych momentów bezwładności. Z tego powodu w spektroskopii rotacyjnej daną cząsteczkę można przydzielić do jednej z wymienionych niżej grup:

1. Cząsteczka liniowa. Wszystkie atomy w takich cząsteczkach, jak na przykład HCl lub OCS, położone są wzdłuż jednej osi, oznaczonej jako a . Dla takich cząsteczek $I_a=0$ oraz $I_b=I_c$.

2. Bąk symetryczny, czyli przypadek cząsteczki, w której dwa z trzech momentów bezwładności są równe. Bąki symetryczne można podzielić na dwie podstawowe kategorie. Jeśli $I_a < I_b = I_c$, tak jak to ma miejsce w molekułe CH₃F, to taka cząsteczka nazywana jest bąkiem symetrycznym wydłużonym (ang. *prolate symmetric top*). Natomiast przypadek $I_a = I_b < I_c$ jest bąkiem symetrycznym spłaszczonym (ang. *oblate symmetric top*). Przykładem cząsteczki symetrycznej spłaszczonej jest molekuła BCl₃. Istnieje też przypadek szczególny, gdy wszystkie trzy główne momenty bezwładności są równe, i taka cząsteczka nazywana jest bąkiem sferycznym (ang. *spherical top*). Dla spektroskopii rotacyjnej przypadek ten nie jest interesujący, gdyż molekuły typu bąka sferycznego nie mają trwałego momentu dipolowego.

3. Bąk asymetryczny. W takich cząsteczkach wszystkie trzy główne momenty bezwładności różnią się od siebie: $I_a \neq I_b \neq I_c$. Cząsteczki tego typu są najczęściej spotykane a ich widmo rotacyjne jest zwykle dość złożone i najtrudniejsze do opisanania.

Hamiltonian sztywnego rotora

Hamiltonian rotacyjny dla sztywnego rotora w układzie osi głównych momentu bezwładności ma ogólną postać, wynikającą z przekształcenia wyrażenia (2.5) na energię rotacyjną

$$\mathcal{H}_R = A\hat{P}_a^2 + B\hat{P}_b^2 + C\hat{P}_c^2, \quad (2.7)$$

gdzie składowe klasycznego momentu pędu zastąpione są przez odpowiadające im kwantowomechaniczne operatory wyrażone bezwymiarowo (tzn. przyjmując $\hbar = 1$) i które spełniają zależność

$$\hat{P}_a^2 + \hat{P}_b^2 + \hat{P}_c^2 = \hat{P}^2. \quad (2.8)$$

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

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \text{ itd.} \quad (2.9)$$

Momenty bezwładności w spektroskopii rotacyjnej podaje się w jednostkach $\text{u} \cdot \text{Å}^2$, przy czym $1 \text{ u} \cdot \text{Å}^2 = 1,66053873(13) \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$. Jednostką stosowaną dla stałych rotacyjnych jest megaherc (MHz). Korzystając z wartości stałych uniwersalnych CODATA 98 [47] definicję (2.9) można uprościć do postaci:

$$B[\text{MHz}] = \frac{505379,006(56)}{I_b[\text{u} \cdot \text{Å}^2]}. \quad (2.10)$$

Z mechaniki kwantowej wynika, iż tylko operatory związane z kwadratem całkowitego momentu pędu \hat{P}^2 , jego rzutem na wewnętrzną oś rotującej cząsteczki \hat{P}_z i na wydzieloną oś zewnętrzną, \hat{P}_Z posiadają zbiór wartości własnych opisanych przez niezależne liczby kwantowe. Liczby te to, J , K , M dla, kolejno \hat{P}^2 , \hat{P}_z i \hat{P}_Z . Służą one do oznaczenia funkcji falowych rotującej cząsteczki, $\psi_{J,K,M}$. Wartości własne tych operatorów to:

$$\hat{P}^2 \psi_{J,K,M} = J(J+1)\hbar^2 \psi_{J,K,M} \quad (2.11)$$

$$\hat{P}_z \psi_{J,K,M} = K\hbar \psi_{J,K,M} \quad (2.12)$$

$$\hat{P}_Z \psi_{J,K,M} = M\hbar \psi_{J,K,M}. \quad (2.13)$$

Liczba kwantowa J może przyjmować wartości 0, 1, 2, itd. Dla cząsteczek symetrycznych, zarówno spłaszczonej jak i wydłużonej, liczba kwantowa K wyznacza składową momentu pędu wzdłuż osi symetrii cząsteczki. Dla cząsteczki wydłużonej jest to oś a , a dla spłaszczonej oś c . Liczba K jest liczbą całkowitą o wartościach z przedziału od $-J$ do $+J$:

$$K = -J, -(J-1), -(J-2), \dots, 0, \dots, (J-2), (J-1), J.$$

Liczba kwantowa M wyznacza składową całkowitego momentu pędu \hat{P}_Z wzdłuż wyróżnionej osi Z w zewnętrznym układzie współrzędnych (X, Y, Z) . Jeśli cząsteczka nie jest poddana działaniu zewnętrznego pola elektrycznego lub magnetycznego, to energia rotacyjna cząsteczki nie jest zależna od liczby kwantowej M . Prowadzi to do $(2J+1)$ – krotnej degeneracji poziomów energetycznych dla danej pary wartości J , K . Liczba kwantowa M może przyjmować wartości od $-J$ do $+J$ co jeden.

Absorpcja promieniowania związana ze zmianą energii rotacyjnej w cząsteczce symetrycznej następuje tylko wówczas, gdy spełnione są następujące reguły wyboru:

$$\Delta J = +1;$$

$$\Delta K = 0;$$

$$\Delta M = 0.$$

Dla cząsteczki typu bąka symetrycznego energię rotacyjną z dobrą dokładnością opisują wzory:

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (\text{dla b\u0105ka wyd\u0142u\u017conego}),$$

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (\text{dla b\u0105ka sp\u0142aszczonego}),$$

kt\u00f3re wynikaj\u0105 z (2.7), (2.8) i (2.11), (2.12) i wzgl\u0119dnych warto\u015bci moment\u00f3w bezw\u0142adno\u015bci. Wyprowadzenie wy\u017cej podanych wzor\u00f3w mo\u017cna znale\u017bie\u0107 w monografii [38]. Stosuj\u0105c regu\u0142y wyboru mo\u017cna wyznaczy\u0107 cz\u0119stotliwo\u015b\u0107 przej\u015bcia rotacyjnego dla sztywnego rotora symetrycznego

$$\nu(J+1, K \leftarrow J, K) = 2B(J+1). \quad (2.14)$$

Dla ka\u017cdzej warto\u015bci liczby kwantowej J wyr\u00f3nionych jest $2J+1$ r\u00f3\u017cnnych warto\u015bci liczby kwantowej K , ale jest tylko $J+1$ rozr\u00f3\u017bnialnych poziom\u00f3w energetycznych i jedna cz\u0119stotliwo\u015b\u0107 przej\u015bcia rotacyjnego dla danej warto\u015bci J .

Granicznym przypadkiem cz\u0105steczki typu b\u0105ka symetrycznego wyd\u0142u\u017conego jest cz\u0105steczka liniowa. Dla takiej cz\u0105steczki mo\u017cliwa jest tylko warto\u015b\u0107 $K=0$, poniewa\u017c w tym przypadku wszystkie atomy po\u0142o\u017czone s\u0105 wzd\u0142u\u017c osi a i P_z jest r\u00f3wny zeru. Poziomy energetyczne w takiej cz\u0105steczce opisywane s\u0105 tylko dwiema liczbami kwantowymi J i M , a ka\u017cdy poziom dla liczby J jest $(2J+1)$ – krotnie zdegenerowany. Je\u015bli $K=0$, to energia rotacyjna liniowego b\u0105ka symetrycznego dana jest przez:

$$E_J = BJ(J+1). \quad (2.15)$$

Stosuj\u0105c regu\u0142y wyboru $\Delta J = +1$ i $\Delta M = 0$ otrzymuje si\u0119 cz\u0119stotliwo\u015b\u0107 przej\u015bcia rotacyjnego identyczn\u0105 z cz\u0119stotliwo\u015bci\u0105 wynikaj\u0105c\u0105 z r\u00f3wnania (2.14). Tak wi\u0119c przybli\u017cenie sztywnego rotora zar\u00f3wno dla cz\u0105steczki liniowej jak i b\u0105ka symetrycznego wskazuje na to, \u017ce kolejne linie w widmie rotacyjnym znajduj\u0105 si\u0119 w jednakowej od siebie odleg\u0142o\u015bci, kt\u00f3ra wynosi $2B$. Jednak obracaj\u0105c\u0105 si\u0119 cz\u0105steczka nie zachowuje si\u0119 dok\u0142adnie jak sztywny rotor, g\u0142y\u017c deformuje si\u0119 pod w\u0142ywuem si\u0142 od\u015brodkowych, kt\u00f3re s\u0105 proporcjonalne do stopnia wzbudzenia rotacyjnego. Z tego powodu w hamiltonianie rotacyjnym stosuje si\u0119 dodatkowe cz\u0142ony uwzgl\u0119dniaj\u0105ce odkszta\u0142cenia si\u0142\u0105 od\u015brodkow\u0105 [48]. Uwzgl\u0119dnienie tych wk\u0142ad\u00f3w prowadzi do praktycznie stosowanego wyra\u017cenia opisuj\u0105cego cz\u0119stotliwo\u015b\u0107 przej\u015b\u0107 rotora symetrycznego

$$\begin{aligned} \nu = & 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \\ & + H_J(J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] + 4H_{JK}(J+1)^3K^2 + 2H_{KJ}(J+1)K^4. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Parametry D i H s\u0105 sta\u0142ymi odkszta\u0142cenia si\u0142\u0105 od\u015brodkow\u0105 (ang. *centrifugal distortion constants*) zwi\u0105zanymi, odpowiednio, z operatorami momentu p\u0119du czwartego i sz\u00f3stego rz\u0119du. Poniewa\u017c dla ka\u017cdzej liczby J istnieje $J+1$ warto\u015bci K^2 , to dla wy\u017cszych poziom\u00f3w rotacyjnych, $J > 0$, ka\u017cdze przej\u015bcie rotacyjne w takiej cz\u0105steczce, w odr\u00f3\u017cnieniu od cz\u0105steczki liniowej, posiada $J+1$ rozr\u00f3\u017bnialnych sk\u0142adowych.

2.1.3 Cz\u0105steczka typu b\u0105ka asymetrycznego

Wi\u0119kszo\u015b\u0107 wieloatomowych moleku\u0142 nale\u017cy do kategorii rotor\u00f3w asymetrycznych. W takich cz\u0105steczkach wszystkie trzy g\u0142\u00f3wne momenty bezw\u0142adno\u015bci s\u0105 r\u00f3\u017cnej wielko\u015bci. Og\u00f3ln\u0105 post\u0105c hamiltonianu sztywnego rotora asymetrycznego przedstawia

równanie 2.7. W bazie funkcji falowych bąka symetrycznego J, K, M elementy macierzowe tego hamiltonianu tzn. $\psi_{JKM}H\psi_{J'K'M'} = \langle J, K, M | H | J', K', M' \rangle$ nie tworzą już macierzy diagonalnej składającej się z elementów $\langle J, K, M | H | J, K, M \rangle = E_{J,K,M}$, gdyż operatory momentu pędu inne niż \hat{P}^2 , \hat{P}_z i \hat{P}_z mogą posiadać także pozadiagonalne wartości własne. Na przykład operator \hat{P}_x^2 w hamiltonianie sztywnego rotora posiada zarówno elementy diagonalne

$$\langle J, K, M | \hat{P}_x^2 | J, K, M \rangle = J(J+1) - K^2, \quad (2.17)$$

jak i pozadiagonalne

$$\langle J, K, M | \hat{P}_x^2 | J, K, \pm 2, M \rangle = -\frac{1}{4}f_{\pm}(J, K), \quad (2.18)$$

gdzie

$$f_{\pm}(J, K) = [J(J+1) - K(K\pm 1)][J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)]^{1/2}. \quad (2.19)$$

Rozwiązanie analityczne dla takiego przypadku jest możliwe tylko dla najniższych wartości J . Natomiast rozwiązanie numeryczne można uzyskać we wszystkich przypadkach poprzez rozwinięcie funkcji własnych rotora asymetrycznego w postaci liniowej kombinacji funkcji falowych bąka symetrycznego. Wtedy macierz energii ma postać diagonalnie ustawionych podmacierzy o wymiarach $2J+1$. Każda podmacierz odpowiada kolejnej wartości liczby kwantowej J , a jej elementy w reprezentacji I^r (tabela 2.1) mają postać:

$$E_{J,K} = \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] K^2, \quad (2.20)$$

$$E_{J,K\pm 2} = -\frac{1}{4}(B-C)f_{\pm}(J, K), \quad (2.21)$$

Obliczenie wartości własnych, czyli energii, sprowadza się w tym przypadku do znalezienia rozwiązań równania wiekowego dla trójdiagonalnej macierzy hamiltonianu. Dla skrócenia czasu obliczeń, przypisania osi x, y, z do a, b, c dokonuje się w taki sposób, aby otrzymać macierz hamiltonianu o możliwie największych wartościach na głównej diagonalnej w stosunku do wartości elementów pozadiagonalnych. Z tego względu wyróżnia się sześć reprezentacji rotora, zebranych w tabeli 2.1, z których najczęściej wykorzystywane są reprezentacje I^r i III^l .

Stopień asymetrii rotora asymetrycznego opisuje parametr Ray'a

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}, \quad (2.22)$$

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 ($B = C$) i symetrycznego rotora spłaszczonego ($A = B$). Szeroko używanym sposobem oznaczenia przejść rotacyjnych w cząsteczce typu bąka asymetrycznego jest

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

oznaczenie na podstawie diagramu korelacyjnego pomiędzy poziomami energetycznymi rotora symetrycznego wydłużonego i spłaszczonego. Takie oznaczenie nazywane jest oznaczeniem Kinga–Hainera–Crossa i ma postać $J_{K_{-1}K_{+1}}$. Liczba K_{-1} odpowiada liczbie kwantowej K , gdy cząsteczka jest zbliżona do rotora symetrycznego wydłużonego, a K_{+1} odpowiada K , gdy cząsteczka jest zbliżona do rotora symetrycznego spłaszczonego. W bąkach asymetrycznych, tak jak w bąkach symetrycznych, można wyróżnić $2J+1$ składowych momentu pędu, lecz w tym przypadku nie są już one opisane daną liczbą kwantową składowej momentu pędu. Dla cząsteczek typu bąka asymetrycznego liczba kwantowa K nie jest już "dobrą" liczbą kwantową a jej odpowiednikiem jest indeks τ , który może przyjmować wartości $\tau = -J, \dots, 0, \dots, +J$ i numeruje poziomy rotacyjne w kolejności wzrastającej energii. Każdej wartości liczby kwantowej J odpowiada $2J+1$ stanów numerowanych indeksem τ i oznaczanych jako J_τ . Indeksy stosowane w oznaczeniu poziomów rotacyjnych rotora asymetrycznego połączone są przez $\tau = K_{-1} - K_{+1}$, co pozwala na powiązanie pomiędzy oznaczeniami J_τ i $J_{K_{-1}K_{+1}}$.

Złożoność analizy cząsteczki typu bąka asymetrycznego wzrasta przy uwzględnieniu zaburzeń siłą odśrodkową. Pierwsza poprawka zawierająca stałe odkształcenia czwartego rzędu momentu pędu ma postać:

$$\mathcal{H}_D^{(4)} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{P}_\alpha \hat{P}_\beta \hat{P}_\gamma \hat{P}_\delta. \quad (2.23)$$

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 tym przypadku istnieje $3^4 = 81$ różnych stałych, lecz okazuje się [48], że redukują się one do pięciu niezależnych kombinacji liniowych, których wartości mogą być wyznaczone eksperymentalnie. Poszukiwania właściwej redukcji stałych τ , oraz analogicznych stałych wyższego rzędu zajęły teoretykom wiele lat. Dopiero zredukowany hamiltonian typu A zaproponowany przez Watsona [49] pozwolił na poprawny opis większości rotorów asymetrycznych. Druga zaproponowana przez Watsona redukcja oznaczona literą S [50] stosowana jest w rzadkich przypadkach, gdy rotor asymetryczny jest bardzo bliski bąka symetrycznego.

Zredukowany hamiltonian rotacyjny w redukcji A i reprezentacji I^r , opisujący

efekty odkształcenia siłą odśrodkową do szóstego rzędu włącznie ma postać:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_R^{(A)} = & \frac{1}{2} (B^{(A)} + C^{(A)}) \hat{P}^2 + \left[A^{(A)} - \frac{1}{2} (B^{(A)} + C^{(A)}) \right] \hat{P}_a^2 \\
& + \frac{1}{2} (B^{(A)} - C^{(A)}) \left(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2 \right) - \Delta_J \hat{P}^4 - \Delta_{JK} \hat{P}^2 \hat{P}_a^2 - \Delta_K \hat{P}_a^4 \\
& - 2\delta_J \hat{P}^2 \left(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2 \right) - \delta_K \left[\hat{P}_a^2 \left(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2 \right) + \left(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2 \right) \hat{P}_a^2 \right] \\
& + \Phi_J \hat{P}^6 + \Phi_{JK} \hat{P}^4 \hat{P}_a^2 + \Phi_{KJ} \hat{P}^2 \hat{P}_a^4 + \Phi_K \hat{P}_a^6 + 2\phi_J \hat{P}^4 \left(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2 \right) \\
& + \phi_{JK} \hat{P}^2 \left[\hat{P}_a^2 \left(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2 \right) + \left(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2 \right) \hat{P}_a^2 \right] \\
& + \phi_K \left[\hat{P}_a^4 \left(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2 \right) + \left(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2 \right) \hat{P}_a^4 \right]. \tag{2.24}
\end{aligned}$$

Stałe $A^{(A)}$, $B^{(A)}$, $C^{(A)}$ są odpowiednio zdefiniowanymi kombinacjami liniowymi stałych rotacyjnych A , B , C oraz stałych odkształcenia siłą odśrodkową $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (równanie (2.23)). Parametry Δ , δ oznaczają stałe odkształcenia czwartego rzędu (w przypadku redukcji S stosowane są oznaczenia D , d), zaś Φ , ϕ to stałe odkształcenia siłą odśrodkową szóstego rzędu (H , h w redukcji S).

Najważniejszą cechą hamiltonianu (2.24) jest trójdiagonalność jego macierzy energii, co pozwala na stosunkowo proste wyznaczenie rotacyjnych poziomów energetycznych. Elementy macierzowe tego hamiltonianu mają postać:

$$\begin{aligned}
E_{J,K} = & A^{(A)} K^2 + \frac{1}{2} (B^{(A)} + C^{(A)}) [J(J+1) - K^2] - \Delta_J J^2 (J+1)^2 \\
& - \Delta_{JK} J(J+1) K^2 - \Delta_K K^4 + \Phi_J J^3 (J+1)^3 \\
& + \Phi_{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 + \Phi_{KJ} J(J+1) K^4 + \Phi_K K^6, \tag{2.25}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{J,K\pm 2} = & \left\{ \frac{1}{4} (C^{(A)} - B^{(A)}) + \delta_J J(J+1) + \frac{1}{2} \delta_{JK} [K^2 + (K \pm 2)^2] \right. \\
& - \phi_J J^2 (J+1)^2 - \frac{1}{2} \phi_{JK} J(J+1) [K^2 + (K \pm 2)^2] \\
& \left. - \frac{1}{2} \phi_K [K^4 + (K \pm 2)^4] \right\} f_{\pm}(J, K). \tag{2.26}
\end{aligned}$$

Cząsteczka typu bąka asymetrycznego może posiadać niezerowe składowe elektrycznego momentu dipolowego wzdłuż wszystkich trzech osi głównych: μ_a , μ_b , μ_c . Z tego względu przejścia rotacyjne można podzielić na trzy rodzaje, z których każdy rodzaj przejścia charakteryzuje się odpowiednimi regułami wyboru:

$$\begin{aligned}
\text{przejścia typu } a: & \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta K_{-1} = 0, \pm 2, \quad \Delta K_{+1} = \pm 1, \pm 3; \\
\text{przejścia typu } b: & \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta K_{-1} = 1, \pm 3, \quad \Delta K_{+1} = \pm 1, \pm 3; \\
\text{przejścia typu } c: & \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta K_{-1} = 1, \pm 3, \quad \Delta K_{+1} = \pm 0, \pm 2;
\end{aligned}$$

Dla bąków asymetrycznych o niskiej symetrii, gdy $\mu_a \neq \mu_b \neq \mu_c \neq 0$ w widmie rotacyjnym obserwuje się przejścia wszystkich trzech typów. Grupa linii opisywanych

regułą $\Delta J = -1$ jest nazywana gałęzią P , przejścia $\Delta J = 0$ nazywamy przejściami Q a dla $\Delta J = +1$ obserwujemy przejścia typu R . Dla oznaczenia konkretnej grupy linii do nazwy gałęzi przypisywane są odpowiednie indeksy. Na przykład notacja ${}^a R_{0,1}$ odpowiada najsilniejszym przejściom typu a ($\Delta K_{-1} = 0$ i $\Delta K_{+1} = 1$), ${}^b R_{1,1}$ i ${}^b R_{1,-1}$ to najsilniejsze przejścia typu b , a ${}^c R_{1,0}$ to najsilniejsze przejścia typu c . W przypadku przejść typu Q najczęściej obserwowane są linie typu ${}^a Q_{0,1}$, ${}^b Q_{1,-1}$ i ${}^c Q_{1,0}$.

Jeśli cząsteczka typu bąka asymetrycznego jest zbliżona do bąka symetrycznego wydłużonego, to najsilniejsze są przejścia dla $\Delta K_{+1} = 0, \pm 1$. Gdy cząsteczka zbliżona jest do bąka symetrycznego spłaszczonego najbardziej istotne są przejścia dla $\Delta K_{-1} = 0, \pm 1$, chociaż linie o dużej wartości ΔK_{+1} też mogą mieć wyraźnie widoczną intensywność. W przypadku cząsteczki o dużym stopniu asymetrii mogą być obserwowane linie dla których ΔK_{-1} i ΔK_{+1} są większe od 1, jednak takie linie zwykle cechuje mała intensywność.

2.2 Rozszczepienie kwadrupolowe

Struktura nadsubtelna w widmie rotacyjnym powstaje w wyniku magnetycznego lub elektrycznego oddziaływania wewnętrznego pola cząsteczki z odpowiednim momentem jądrowym. Jeśli w molekule występują atomy o spinie jądrowym większym niż $1/2$, czyli ich jądrowy ładunek elektryczny nie jest sferycznie symetryczny, to ich elektryczny jądrowy moment kwadrupolowy Q jest niezerowy. Możliwe jest wtedy oddziaływanie pomiędzy jądrowym elektrycznym momentem kwadrupolowym a gradientem wewnętrznego pola elektrycznego cząsteczki działającego na jądro. Takie oddziaływanie prowadzi do powstania tzw. rozszczepienia kwadrupolowego, obserwowanego w widmie rotacyjnym. Po raz pierwszy rozszczepienie kwadrupolowe w zakresie fal radiowych zarejestrowano w widmach dwuatomowych cząsteczek metodą wiązek molekularnych [51]. Teoretyczne podstawy tego zjawiska opracował Casimir [52]. Hamiltonian opisujący oddziaływanie kwadrupolowe ma postać:

$$\mathcal{H}_Q = \mathbf{Q} : \nabla \mathbf{E}, \quad (2.27)$$

gdzie \mathbf{Q} to tensor kwadrupolowego elektrycznego momentu jądrowego a $\nabla \mathbf{E}$ jest tensorem gradientu wewnętrznego pola elektrycznego. Całkowity moment pędu cząsteczki z jądrem kwadrupolowym \hat{F} jest sumą $\hat{F} = \hat{I} + \hat{J}$ wektora spinowego \hat{I} o wartości $[I(I+1)]^{1/2}\hbar$ i wektora rotacyjnego \hat{J} o wartości $[J(J+1)]^{1/2}\hbar$. Liczba kwantowa I jest związana ze spinowym momentem pędu \hat{I} i jest liczbą całkowitą lub półowkową. Całkowity moment pędu ma wartość

$$P_F = [F(F+1)]^{1/2}\hbar, \quad (2.28)$$

a liczba F przyjmuje wartości

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

Przejścia rotacyjne cząsteczek z jądrem kwadrupolowym podlegają zatem jeszcze jednej, dodatkowej regule wyboru:

$$\Delta F = 0, \pm 1. \quad (2.29)$$

Intensywność przejść struktury kwadrupolowej jest największa wtedy, gdy spełniony jest warunek $\Delta F = \Delta J$. Przejścia typu $\Delta F = 1$ są najsilniejsze a ich intensywność wyraźnie wzrasta ze wzrostem liczby kwantowej J . Z drugiej strony szerokość struktury kwadrupolowej zmniejsza się z rosnącym J i wyraźne rozszczepienie można zaobserwować tylko dla stosunkowo niskich wartości J .

Ze struktury nadsubtelnej obserwowanej w widmie rotacyjnym można wyznaczyć stałe sprzężenia kwadrupolowego χ zdefiniowane jako:

$$\chi_{\alpha\beta} = eQq_{\alpha\beta}. \quad (2.30)$$

Wskaźniki α, β przebiegają przez wszystkie oznaczenia osi wybranego układu współrzędnych, e jest wartością elementarnego ładunku elektrycznego, Q to elektryczny moment kwadrupolowy jądra, zaś $q_{\alpha\beta}$ oznacza gradient pola względem osi α, β zgodnie z definicją $q_{\alpha\beta} = \partial^2 V / \partial \alpha \partial \beta$. W cząsteczkach liniowych lub typu bąka symetrycznego jest wyróżniona tylko jedna oś kartezjańska z , zatem dla takich cząsteczek sprzężenie kwadrupolowe jest całkowicie opisane tylko przez jedną stałą sprzężenia kwadrupolowego χ_{aa} . Z równania Laplace'a $\nabla^2 V = 0$ wynika, że główne stałe jądrowego sprzężenia kwadrupolowego w układzie współrzędnych a, b, c spełniają warunek $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$. To znaczy, że istnieją tylko dwie liniowe kombinacje trzech głównych stałych, które można wyznaczyć eksperymentalnie. Natomiast stałe pozadiagonalne są rzadko mierzone w eksperymencie ze względu na bardzo małą czułość częstotliwości linii rotacyjnych na ich wielkość. W przypadku cząsteczki typu bąka asymetrycznego układ współrzędnych x, y, z zawsze można wybrać tak, żeby wszystkie pozadiagonalne elementy $\chi_{\alpha\beta}$ były równe zeru.

Dla stałych sprzężenia kwadrupolowego wprowadza się parametr asymetrii η . Jeśli jako oś odniesienia zostanie wybrana oś z , to η ma postać:

$$\eta = \frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{\chi_{zz}}, \quad (2.31)$$

Za oś odniesienia zwykle wybiera się oś której orientacja zbliżona jest do osi wyznaczonej przez wiązanie skierowane do atomu o niezerowym momencie kwadrupolowym, a wtedy η ma najmniejszą wartość. Stałe sprzężenia kwadrupolowego w pewnym stopniu niosą też informację strukturalną. Jeśli cząsteczka leży w płaszczyźnie ab to występuje zgodność między osiami c i y . W tym przypadku mając stałe kwadrupolowe można wyznaczyć kąt θ_{za} pomiędzy głównymi osiami momentu bezwładności a głównymi osiami tensora kwadrupolowego [53]

$$\theta_{za} = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{2\chi_{ab}}{\chi_{aa} - \chi_{bb}} \right). \quad (2.32)$$

Kąt θ_{za} jest zwykle porównywalny z wielkością odpowiedniego kąta strukturalnego w cząsteczce, tak jak na przykład w przypadku chinoliny i izochinoliny [54].

Cząsteczka z jednym jądrem kwadrupolowym

Elementy macierzowe hamiltonianu kwadrupolowego są dość złożone, ale mogą być zapisane w stosunkowo prosty sposób wykorzystując metodę nieredukowalnych operatorów tensorowych (ang. *irreducible tensor operator method*) [55]

$$\begin{aligned} \langle J, K, I, F | \mathcal{H}_Q | J', K', I, F \rangle &= (-1)^{J+J'+K+I+F+1} \\ &\times [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} F & I & J \\ 2 & J' & I \end{array} \right\} \frac{\begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -K & -q & K' \end{pmatrix} \chi_{-q}}{\begin{pmatrix} J & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} 4}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

gdzie elementy w nawiasach klamrowych i okrągłych przedstawiają odpowiednio symbole $6j$ i $3j$ a χ_{-q} są składowymi sferycznymi tensora jądrowego sprzężenia kwadrupolowego χ , dla których indeks q przyjmuje wartości $-2, -1, 0, 1, 2$.

$$\begin{aligned} \chi_0 &= \chi_{aa}, \\ \chi_{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{2}{3}} (\chi_{ab} \pm i\chi_{ac}), \\ \chi_{\pm 2} &= \sqrt{\frac{1}{6}} (\chi_{bb} - \chi_{cc} \pm 2i\chi_{bc}), \end{aligned} \quad (2.34)$$

2.3 Efekt Starka

Wpływ przyłożonego pola elektrycznego na kształt widma nazywany jest efektem Starka. Wynika on z oddziaływania elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki z zewnętrznym polem elektrycznym. Hamiltonian efektu Starka można przedstawić w postaci:

$$\mathcal{H}_E = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{E}, \quad (2.35)$$

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. Narzucenie zewnętrznej osi umożliwiającej dodatkowe rzutowanie rotacyjnego momentu pędu cząsteczki prowadzi do zniesienia degeneracji poziomów energetycznych w stosunku do liczby kwantowej M_J . W spektroskopii rotacyjnej efekt Starka jest wykorzystywany do dokładnego wyznaczania wartości momentów dipolowych cząsteczek i kompleksów w fazie gazowej.

Zarówno z teorii jak i z doświadczenia wynika, że istnieją dwie graniczne postaci efektu Starka. Efekt liniowy, czyli bezpośrednio proporcjonalny do wielkości przyłożonego pola elektrycznego występuje w większości przejść rotacyjnych w cząsteczkach liniowych i symetrycznych. Jeśli pole elektryczne skierowane jest wzdłuż osi Z , to całkowity moment pędu \mathbf{J} może przyjmować $2J+1$ kierunków odpowiadających wartościom M_J w zakresie od $-J$ do $+J$. Powoduje to w konsekwencji

istnienie $J+1$ serii wartości $\hat{\mu} \cdot \mathbf{E}$ wykazujących efekt Starka. Efekt pierwszego rzędu ma miejsce w przypadku przejść $K > 0$ rotora symetrycznego, a zmiany częstotliwości linii rotacyjnych są proporcjonalne do E . W typowym dla eksperymentu przypadku, gdy wektor zewnętrznego pola elektrycznego jest równoległy do wektora elektrycznego promieniowania mikrofalowego obserwowane są przejścia o regułach wyboru $\Delta M_J = 0$. Jeśli wektory pól elektrycznych zewnętrznego i mikrofalowego są wzajemnie prostopadłe to $\Delta M_J = \pm 1$. Przesunięcie częstotliwości w stosunku do linii o polu zerowym przy liniowym efekcie Starka można przedstawić w postaci wzoru [56]:

$$\Delta\nu^{(1)}(\Delta M_J = 0) = 2 \left(\frac{\mu\mathcal{E}}{h} \right) \frac{KM_J}{J(J+1)(J+2)}. \quad (2.36)$$

Zwykle stosowane jednostki to ν w MHz, μ w debajach ($1\text{D}=3.33 \times 10^{-30}\text{C m}$) a natężenie pola elektrycznego \mathcal{E} w V/cm. Dla takich jednostek współczynnik $1/h$ w (2.36) jest równy 0,5034. Największe rozszczepienie, otrzymywane przy $K=M_J=J$, jest odwrotnie proporcjonalne do J co pozwala na obserwację liniowego efektu Starka nawet dla dość dużych wartości liczby J .

Podstawienie $K=0$ lub $M_J=0$ do (2.36) sugerowałoby, że przesunięcie starkowskie jest równe zero. Jednak z teorii zaburzeń wynika, że istnieją poprawki drugiego i wyższych rzędów do przesunięcia starkowskiego. Najważniejsza z nich jest poprawka drugiego rzędu, która opisuje kwadratowy efekt Starka, na przykład dla cząsteczki liniowej lub symetrycznej w przypadku gdy $K=0$ lub składowych $M_J = 0$ dla $K > 0$. W takich przypadkach przesunięcie starkowskie dla przejścia $J = 0 \rightarrow 1$ opisane jest przez [56]:

$$\Delta\nu^{(2)} = \frac{8}{15} \frac{\mu^2 \mathcal{E}^2}{h^2 \nu_0} \quad (2.37)$$

a dla $J \neq 0$ przez

$$\Delta\nu^{(2)}(J \rightarrow J+1) = \frac{2\mu^2 \mathcal{E}^2}{h^2 \nu_0} \left[\frac{3M_J^2(8J^2 + 16J + 5) - 4J(J+1)^2(J+2)}{J(J+2)(2J-1)(2J+1)(2J+3)(2J+5)} \right]. \quad (2.38)$$

gdzie ν_0 to częstotliwość przejścia rotacyjnego przy zerowym polu. Dla danej wartości J największe przesunięcie uzyskuje się dla $M_J=J$. Efekt Starka drugiego rzędu charakteryzuje się kwadratową zależnością między częstotliwością linii a natężeniem pola elektrycznego, a wartość $\Delta\nu$ jest odwrotnie proporcjonalna do J^2 . Tak więc, do pomiaru efektu Starka najlepiej jest wybierać przejścia rotacyjne o możliwie najniższych wartościach liczby kwantowej J , w celu uzyskania jak największego przesunięcia składowych starkowskich. Taka strategia pozwala na zwiększenie dokładności otrzymanej wartości momentu dipolowego. Szybkie zmniejszanie się przesunięcia starkowskiego wraz z rosnącymi wartościami J utrudnia wyznaczenie momentu dipolowego i wymaga stosowania większego natężenia przyłożonego pola elektrycznego. Dotyczy to szczególnie ciężkich cząsteczek o małych wartościach μ , ponieważ mogą one nie mieć wystarczająco silnych linii o niskim J . Wielkość obserwowanych przesunięć ilustruje następujący przykład dla cząsteczek typu bąka symetrycznego wydłużonego, do których należą badane przez autora pochodne *tert*-butylu [57].

Zakładając, że stała rotacyjna $A = 4,5 \text{ GHz}$ a $B = 2,7 \text{ GHz}$ oraz $\mu = 1 \text{ D}$, to w wyniku efektu Starka pierwszego rzędu przyłożenie pola elektrycznego o natężeniu 50 V/cm prowadzi do przesunięcia częstotliwości 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 .

Należy zaznaczyć, że ze względu na to, iż efekt Starka drugiego rzędu jest proporcjonalny do \mathcal{E}^2 , a pierwszego rzędu tylko do pierwszej potęgi tej wielkości, to dla dostatecznie dużych pól może się zdarzyć, że nawet dla poziomów opisanych przez (2.36) poprawka kwadratowa będzie większa od poprawki liniowej. Oznacza to, że w miarę wzrostu natężenia pola będziemy obserwować stopniowe przejście od liniowego efektu Starka do kwadratowego.

W przypadku cząsteczek typu bąka asymetrycznego brak jest wyrażeń analitycznych do opisu przesunięcia starkowskiego. Golden i Wilson [58] opracowali przybliżony wzór, opisujący przesunięcia składowych starkowskich w zależności od M_J^2 . Wzór ten dotyczy przypadku niezdegenerowanych poziomów energetycznych a jego parametry wyznaczone są z tablic [58]. W cząsteczkach typu bąka asymetrycznego mogą jednak występować zdegenerowane poziomy energetyczne jak i poziomy bardzo blisko położone. W tym przypadku obserwowany jest tzw. pośredni, mieszany efekt Starka. Do jego analizy stosowano teorię zaburzeń zaproponowaną przez Van Vleck'a [59]. Elementy macierzowe $\mathcal{H}_r + \mathcal{H}_E$, wyznaczone w bazie rotora asymetrycznego można rozdzielić według wielkości na dwie klasy - stosunkowo małe dla poziomów niezdegenerowanych i większe dla poziomów zdegenerowanych. Transformacje macierzy dokonuje się w taki sposób aby człony łączące zdegenerowane bloki można było zaniedbać. Wynikiem transformacji jest macierz, składająca się z diagonalnych podmacierzy odpowiadających poziomom zdegenerowanym. Energia zdegenerowanego poziomu wyznaczana jest przez diagonalizację odpowiedniej podmacierzy. Oddziaływanie dwóch poziomów energetycznych przedstawia wyznacznik

$$\left\| \begin{array}{cc} E_{J_\tau, M_J} - E & \mathcal{E}\xi \\ \mathcal{E}\xi^* & E_{J_{\tau'}, M_J} - E \end{array} \right\| = 0, \quad (2.39)$$

gdzie ξ to odpowiedni pozadiagonalny element, a E_{J_τ, M_J} jest zdegenerowaną energią bez zaburzeń. Ponieważ cząsteczka typu bąka asymetrycznego ma poziomy o różnym stopniu zdegenerowania, to może ona wykazywać całą gamę wariantów efektu Starka od liniowego do kwadratowego.

Dla cząsteczki z jednym jądrem kwadrupolowym liczba kwantowa całkowitego momentu pędu F wynika z dodania rotacyjnego i jądrowego momentu pędu $F=J+I$. Liczbę kwantową M_F , przyjmującą wartości od $-F$ do F co jeden, wprowadzono w celu opisu efektu rotacji operatora całkowitego momentu pędu \hat{F} wokół wyróżnionego zewnętrznego kierunku Z . Absorpcyjne przejścia mikrofalowe następują zgodnie z regułami wyboru

$$\Delta M_F = 0, \pm 1 \quad (2.40)$$

Dla cząsteczki z jądrem kwadrupolowym w zewnętrznym polu elektrycznym wyodrębniono trzy oddzielne przypadki zależnie od wzajemnego stosunku rozszczepienia

Starka \mathcal{H}_E do rozszczepienia kwadrupolowego \mathcal{H}_Q : 1) przypadek słabego pola, gdy $\mathcal{H}_E \ll \mathcal{H}_Q$; 2) przypadek pola pośredniego, gdy $\mathcal{H}_E \sim \mathcal{H}_Q$; 3) przypadek silnego pola, gdy $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{H}_Q$. Dokładne omówienie tych zagadnień podano w monografiach [56, 60]. Najtrudniejszym dla analizy jest przypadek pola pośredniego, ponieważ rozszczepienie starkowskie jest porównywalne z rozszczepieniem kwadrupolowym. Niestety jest to też przypadek najczęściej spotykany w spektroskopii FTMW, gdzie stosowane są stosunkowo małe pola elektryczne. W pełni zadowalający opis tego przypadku dostarczają dopiero metody tensorowe, gdzie elementy macierzowe operatora elektrycznego momentu dipolowego w kwantyzacji J, K, I, F, M_F mają postać [61]:

$$\begin{aligned} \langle J, K, I, F, M_F | \hat{\mu} | J', K', I, F', M'_F \rangle &= (-1)^{K+I+F+F'+M_F+1} \\ & [(2J+1)(2J'+1)(2F+1)(2F'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{Bmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & r & M'_F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -K & q & K' \end{pmatrix} \mu'_q. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Wskaźnik r dotyczy składowej elektrycznego momentu dipolowego związanej z przyłożonym zewnętrznym polem elektrycznym i przyjmuje wartość 0. μ'_q są sferycznymi składowymi trwałego elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki, gdzie $q = -1, 0, +1$. Są one związane ze składowymi kartezjańskimi przez

$$\begin{aligned} \mu'_0 &= \mu_z, \\ \mu'_{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{1}{2}} (\mu_x \pm i\mu_y). \end{aligned} \quad (2.42)$$

Do przewidzenia i analizy danych z pomiarów efektu Starka szeroko stosowany jest program **QSTARK** [37] autorstwa Kisiela. **QSTARK** wykorzystuje równanie (2.41) i dokonuje diagonalizacji macierzy energii hamiltonianu oddzielnie dla każdej wartości stosowanego pola elektrycznego. Program umożliwia pasowanie eksperymentalnych wartości przesunięcia starkowskiego do składowych momentu dipolowego także dla cząsteczek zawierających wyłącznie atomy o zerowym jądrowym momencie kwadrupolowym. Ponadto program ten dostarcza możliwości kalibracji odległości pomiędzy elektrodami starkowskimi.

2.4 Geometria molekuł

Spektroskopia rotacyjna pozwala na wyznaczenie jednej z podstawowych właściwości cząsteczek – ich struktury. Informację o strukturze badanej cząsteczki zawierają momenty bezwładności I_a, I_b, I_c , których wartości są funkcją masy atomów i ich położenia w cząsteczce, co z kolei umożliwia obliczenie z nich odległości międzyatomowych i kątów między wiązaniami. Opisu cząsteczki dokonuje się używając ściśle z nią związanego układu współrzędnych kartezjańskich x, y, z , którego początek jest umieszczony w środku masy rozpatrywanej molekuly.

W celu określenia dokładnej struktury cząsteczki asymetrycznej zawierającej N atomów wymagana jest znajomość przynajmniej $3N-6$ niezależnych wartości stałych rotacyjnych. Jedyny sposób na ich uzyskanie to pomiar izotopowo podstawionych odmian badanej cząsteczki oraz wykorzystane założenia o izotopowej niezmienności struktury. W przypadku wielu cząsteczek wysoka czułość spektroskopii rotacyjnej pozwala na badanie także rzadziej występujących izotopomerów przy naturalnej ich zawartości w próbce. Na przykład przy wystarczająco silnym widmie odmiany podstawowej badanych cząsteczek możliwy jest pomiar izotopomerów zawierających ^{34}S (4,22%), ^{13}C (1,07%), ^{15}N (0,368%), a nawet ^{18}O którego naturalna zawartość wynosi 0,205%. Obserwacja dwóch odmian izotopowych dla chloru i bromu nie sprawia trudności przy populacjach ^{35}Cl (75,529%), ^{37}Cl (24,471%) oraz ^{79}Br (50,537%) i ^{81}Br (49,463%), natomiast podstawienie izotopowe fluoru nie jest możliwe z powodu istnienia tylko jednej stabilnej odmiany izotopowej.

Różne metody wyznaczenia geometrii molekuł oraz stopień uwzględnienia wpływu efektów wibracyjnych pozwalają na wyodrębnienie różnych rodzajów struktur:

r_e – geometria równowagowa (w minimum potencjału). Wyznaczenie eksperymentalne wymaga bardzo dużej ilości informacji, ale jest to także geometria otrzymywana na podstawie obliczeń *ab initio*.

r_0 – geometria w stanie podstawowym otrzymywana bezpośrednio z B_0 lub I_0 .

r_s – geometria podstawieniowa. Do jej uzyskania wykorzystuje się pojedyncze podstawienia izotopowe i równania Kraitchmana [62].

$\langle r \rangle$, r_z lub r^* – geometria odpowiadająca średniej konfiguracji atomów w cząsteczce z uwzględnieniem harmonicznej części efektów oscylacyjno-rotacyjnych.

r_m – geometria uzyskiwana z pasowania momentów bezwładności stanu podstawowego z wykorzystaniem współczynników opisujących ich całkowite wkłady oscylacyjno-rotacyjne.

2.4.1 Geometria r_s

Kraitchman [62] opracował metodę obliczenia położenia atomów w cząsteczce na podstawie zmiany wartości momentów bezwładności w wyniku ich pojedynczego podstawienia izotopowego. Główne momenty bezwładności cząsteczki w odmianie macierzystej oznaczono jako I_x , I_y , I_z , momenty bezwładności cząsteczki izotopowo podstawionej to I'_x , I'_y , I'_z , zaś x_i , y_i , z_i są współrzędnymi środka masy. Założono, że cząsteczka jest sztywna, a odległości między atomami oraz kąty nie ulegają zmianie przy podstawieniu izotopowym. Jeśli masę podstawionego atomu przedstawić w postaci $m+\Delta m$, gdzie m jest masą atomu odmiany macierzystej, to składową momentu bezwładności jednopodstawionej odmiany izotopowej można przedstawić w postaci:

$$I'_{xx} = I_x + \Delta m(y^2 + z^2) - \frac{(\Delta m y)^2}{M + \Delta m} - \frac{(\Delta m z)^2}{M + \Delta m} = I_x + \mu(y^2 + z^2), \quad (2.43)$$

gdzie μ to zredukowana masa cząsteczki o masie M dla odmiany macierzystej zdefiniowana jako:

$$\mu = \frac{M\Delta m}{M + \Delta m}. \quad (2.44)$$

Wyprowadzone przez Kraitichmana równania na położenie podstawionego atomu zależne są od symetrii cząsteczki. Jeśli cząsteczka jest symetryczna, to za oś symetrii można wybrać oś z . Dla każdego atomu znajdującego się na osi symetrii współrzędne x i y są równe zeru.

Cząsteczka typu bąka symetrycznego

Dla odmiany macierzystej takiej cząsteczki $I_x=I_y$, a I_z jest od nich mniejsze dla bąka wydłużonego (ang. *prolate*) lub większe dla bąka spłaszczonego (ang. *oblate*). Jeśli atomy cząsteczki znajdują się na osi z to $|x|=|y|=0$ a

$$|z| = \left[\frac{1}{\mu}(I'_x - I_x) \right]^{1/2} = \left[\frac{1}{\mu}(I'_y - I_y) \right]^{1/2}. \quad (2.45)$$

Wzór ten jest także wykorzystywany w przypadku cząsteczki liniowej, dla której $I_z=0$.

Izotopowe podstawienie atomu znajdującego się poza osią symetrii prowadzi do asymetrii molekuly. W tym przypadku oś z też jest skierowana wzdłuż osi symetrii odmiany macierzystej a orientacja osi x i y wybierana jest w taki sposób, żeby podstawiony atom znajdował się w płaszczyźnie yz . Przy takich założeniach podstawiony atom ma współrzędne $(0,y,z)$. Współrzędne $|y|$ i $|z|$ można wtedy otrzymać za pomocą następujących wzorów:

$$|y| = \left[\frac{\Delta I_z}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta I_y}{I_y - I_z} \right) \right]^{1/2} = \left[\frac{(I'_x - I'_y)(I'_x - I'_z)}{\mu(I'_x - I'_y - I'_z + I_y)} \right]^{1/2}, \quad (2.46)$$

$$|z| = \left[\frac{\Delta I_y}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta I_z}{I_z - I_y} \right) \right]^{1/2} = \left[\frac{(I'_y - I_y)(I'_z - I_y)}{\mu(I'_y + I'_z - I'_x + I_y)} \right]^{1/2}. \quad (2.47)$$

Ponieważ składowej momentu bezwładności I_z nie można często wyznaczyć eksperymentalnie, jest ona eliminowana z wyrażeń po lewej stronie wzorów (2.46) i (2.47) przez wykorzystanie zależności $I_z = I'_y + I'_z - I'_x$ dla cząsteczki symetrycznej co umożliwia podstawienie ΔI_z przez $\Delta I_x - \Delta I_y$.

Płaska cząsteczka asymetryczna

Jeśli cząsteczka jest płaska i asymetryczna to oś z skierowana jest prostopadle do płaszczyzny cząsteczki. Wtedy współrzędna z jest zerowa i spełniony jest warunek:

$$\Delta I_x + \Delta I_y = \Delta I_z \quad (2.48)$$

Przy podstawieniu atomu założono że oś z' jest równoległa do osi z a jego współrzędnymi są $(x, y, 0)$ które dane są przez:

$$|x| = \left[\frac{\Delta I_y}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta I_x}{I_x - I_y} \right) \right]^{1/2} = \left[\frac{(I'_y - I_y)(I'_x - I'_y)}{\mu(I_x - I_y)} \right]^{1/2}, \quad (2.49)$$

$$|y| = \left[\frac{\Delta I_x}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta I_y}{I_y - I_x} \right) \right]^{1/2} = \left[\frac{(I'_x - I_x)(I'_y - I'_x)}{\mu(I_y - I_x)} \right]^{1/2}, \quad (2.50)$$

a $\Delta I_x = I'_x - I_x$ itd.

Cząsteczka typu bąka asymetrycznego

W przypadku dowolnej cząsteczki asymetrycznej wygodniejsze jest wykorzystanie zamiast momentów bezwładności I tzw. momentów planarnych P , zdefiniowanych przez:

$$P_x = \frac{1}{2}(-I_x + I_y + I_z) = \sum m_i x_i^2, \text{ itd.} \quad (2.51)$$

Współrzędne podstawionego atomu można w tym przypadku otrzymać z wyprowadzonych przez Kraitchmana następujących wzorów

$$|x| = \left[\frac{\Delta P_x}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_x - I_y} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_x - I_z} \right) \right]^{1/2} \quad (2.52)$$

$$|y| = \left[\frac{\Delta P_y}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_y - I_z} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_y - I_x} \right) \right]^{1/2} \quad (2.53)$$

$$|z| = \left[\frac{\Delta P_z}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_z - I_x} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_z - I_y} \right) \right]^{1/2}, \quad (2.54)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \Delta P_x &= (1/2)(-\Delta I_x + \Delta I_y + \Delta I_z) \\ \Delta P_y &= (1/2)(-\Delta I_y + \Delta I_z + \Delta I_x) \\ \Delta P_z &= (1/2)(-\Delta I_z + \Delta I_x + \Delta I_y). \end{aligned} \quad (2.55)$$

Metoda podstawieniowa ma swoje ograniczenia. Z równań Kraitchmana wynika, że jeśli wartość współrzędnej atomu jest dość mała, tzn. atom znajduje się blisko środka masy lub jednej z osi współrzędnych, to nie można dokładnie wyznaczyć jego położenia. Metoda r_s daje zadowalające wyniki jeśli współrzędna atomu jest większa niż $0,15\text{\AA}$ [63]. Zaniedbanie w tej metodzie efektów wibracyjnych powoduje dość częste występowania, w przypadku małych współrzędnych atomowych, ujemnych wartości pod pierwiastkiem w takich równaniach jak (2.45)–(2.47) itp. co sugeruje urojoną wartość współrzędnej. Ponadto w celu wyznaczenia pełnej struktury molekularnej trzeba wyznaczyć stałe rotacyjne wszystkich odmian izotopowych badanej

cząsteczki, które wynikają z pojedynczego podstawienia izotopowego każdego atomu. Czasami nie jest to możliwe do wykonania, gdyż wymagana odmiana izotopowa może być za trudna do syntezy, lub atom nie posiada stabilnych odmian izotopowych, jak na przykład atom fluoru. Błąd wyznaczonych współrzędnych można opisać wzorem:

$$\delta z = \frac{\Delta P_a}{2z\mu}. \quad (2.56)$$

Wynika z niego, że błąd nie zależy wprost od masy podstawionego atomu jednak wzrasta przy zmniejszeniu wartości Δm lub współrzędnej z . Jednak błąd ΔP_a powinien odzwierciedlać nie tylko błąd pomiaru lecz także o wiele większy błąd wynikający z efektów oscylacyjnych. Dokonanie pewnych założeń mających na celu ich uwzględnienie prowadzi do stosowanego w praktyce kryterium Costaina [63]:

$$\delta z = 0,0015/|z|, \quad (2.57)$$

które pozwala na oszacowanie realistycznej dokładności wyznaczonych współrzędnych.

Struktura r_s jest bardziej zbliżona do geometrii równowagowej niż do struktury r_0 . Costain wykazał, że dla dwuatomowej cząsteczki spełniony jest warunek:

$$r_s \approx (r_0 + r_e)/2. \quad (2.58)$$

Eksperymentalnie potwierdzono, że dla wieloatomowych cząsteczek wartość r_s w większości wypadków jest mniejsza od wartości r_0 i większa niż r_e , jednak dla dwuatomowej cząsteczki zawsze jest spełniony warunek $r_e < r_s < r_0$.

2.4.2 Geometria r_0

Ponieważ analiza podstawieniowa wymaga pełnego kompletu podstawień izotopowych i jest bardzo czuła na małe wartości współrzędnych kartezyjskich atomów, to często stosowane jest wyznaczenie efektywnej geometrii cząsteczek w stanie podstawowym. Analiza geometrii jest oparta na wyznaczeniu współrzędnych r_0 stanu podstawowego na podstawie założenia

$$I_0^\alpha = I_{\text{rigid}}^\alpha \quad (2.59)$$

Wskaźnik α przebiega przez wszystkie oznaczenia osi głównych momentów bezwładności, I_0^α jest momentem bezwładności stanu podstawowego, a moment bezwładności I_{rigid}^α obliczony jest na podstawie parametrów strukturalnych cząsteczki w przybliżeniu sztywnego rotora. Geometrię wyznacza się z definicji struktury cząsteczki we współrzędnych wewnętrznych tzn. przez określenie długości wiązań, kątów między wiązaniami i kątów dwuściennych. Następnie wartości współrzędnych wewnętrznych otrzymywane są z pasowania metodą najmniejszych kwadratów do eksperymentalnych momentów bezwładności [64].

Geometria r_0 różni się od geometrii r_e . Chociaż przy czysto harmonicznym ruchu wiązanie molekularne oscyluje w stosunku do stanu równowagowego i uśredniona wartość r jest równa długości równowagowej r_e , to uśredniona wartość r^{-2} nie jest już równa r_e^{-2} :

$$r_0 = \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle^{-1/2} \neq r_e \quad (2.60)$$

Ponieważ rzeczywiste oscylacje nie są harmoniczne i wiązanie łatwiej rozciąga się niż ściska, to wartość $\langle r \rangle$ jest większa niż r_e . W przeciwieństwie do struktury r_e długości wiązań nie są jednakowe dla różnych odmian izotopowych, a otrzymane różnice są odwrotnie proporcjonalne do mas podstawionych atomów.

Dla prostych cząsteczek, jeśli jest dostępny pewien nadmiar odmian izotopowych to można otrzymać szereg różnych geometrii r_0 . Na przykład dla liniowej cząsteczki HCN można otrzymać cztery niezależne momenty bezwładności dla odmian $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ i $\text{D}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$. Długości dwóch wiązań występujących w cząsteczce można więc otrzymać na sześć różnych sposobów, wykorzystując do ich wyznaczenia po dwa momenty bezwładności. Średnie wartości r_0 dla wiązań C-H i C-N wyznaczono na 1,0637 Å i 1,1564 Å przy odpowiadających im rozrzutach 0,0055 Å i 0,0013 Å [65]. Im więcej jest dostępnych z eksperymentu niezależnych momentów bezwładności tym większa jest wiarygodność wyznaczonej geometrii r_0 . Stosując metodę najmniejszych kwadratów można dopasować strukturę r_0 jednocześnie do wszystkich eksperymentalnych momentów bezwładności.

Oczywiście pominięcie wkładów oscylacyjnych i odmiennosc geometrii r_0 dla odmian izotopowych wyraźnie obniża dokładność parametrów strukturalnych otrzymanych takim sposobem.

2.4.3 Geometria r_m

Jak już nadmieniono powyżej, obracająca się cząsteczka nie zachowuje się jak sztywny rotor, ponieważ pod wpływem efektów oscylacyjnych zmienia się długość wiązań. W celu uwzględnienia tych oddziaływań główne momenty bezwładności stanu podstawowego można opisać następująco:

$$I_0^\alpha = I_e^\alpha + \epsilon_0^\alpha, \quad (2.61)$$

gdzie człon oscylacyjno-rotacyjny ϵ_0^α jest sumą wkładów pochodzących z harmonicznego i anharmonicznego pola siłowego $(\epsilon_0^\alpha)_{\text{harm}} + (\epsilon_0^\alpha)_{\text{anharm}}$, a I_e^α to równowagowy moment bezwładności. Wkłady poszczególnych drgań normalnych do ϵ_0^α są odwrotnie proporcjonalne do częstotliwości oscylacji, a ponieważ zwykle cząsteczki mają kilka niskoczęstotliwościowych modów oscylacyjnych, to człon ten jest dość duży. Szczególnie wyraźnie problem ten występuje w słabo związanych kompleksach. Część harmoniczna $(\epsilon_0^\alpha)_{\text{harm}}$ jest stosunkowo łatwa do uwzględnienia, gdyż może być obliczona na podstawie harmonicznego pola siłowego cząsteczki. Może to być pole siłowe otrzymane eksperymentalnie lub, częściej, wynik obliczeń *ab initio*. Uwzględnienie

$(\epsilon_0^\alpha)_{\text{harm}}$ w analizie strukturalnej prowadzi do tzw. struktur średnich, r_z lub r^* . Niestety człon anharmoniczny $(\epsilon_0^\alpha)_{\text{anharm}}$ jest o wiele trudniejszy do uwzględnienia, gdyż w tym przypadku wymagana jest znajomość pola siłowego trzeciego rzędu.

Niedawno Watson i współpracownicy [30] zaproponowali nową metodę rozwiązania tego problemu. Jest ona oparta na nowej parametryzacji ϵ_0^α przez wprowadzenie kilku typów ważonych masowo parametrów pasowania. Na podstawie wielu przykładów potwierdzono odtwarzalność parametrów strukturalnych geometrii jakościowo podobnej do równowagowej przy pasowaniu metodą najmniejszych kwadratów tylko stałych rotacyjnych stanu podstawowego. Nowa geometria oznaczona jako $r_m^{(\cdot)}$ nie jest równoważna geometrii r_e [66], jednakże różnice pomiędzy nimi są niewielkie i mieszczą się w granicach błędu obliczenia [30].

Technika ważenia masowego przedstawiona w [30] oparta jest na wcześniej opracowanej przez Watsona [67] metodzie r_m . Później metoda r_m została rozbudowana do metody r_m^ρ przez grupę Harmony [68, 69, 70, 71]. Idea tej metody polega na skalowaniu masowym zmian izotopowych. W najnowszej wersji metody [30] zastosowano do wyznaczenia geometrii pasowanie metodą najmniejszych kwadratów odpowiedniego wyrażenia dla ϵ_0^α z jak najmniejszą liczbą parametrów. Na podstawie obliczeń numerycznych stwierdzono, że w większości przypadków wystarczą jeden lub dwa rodzaje parametrów do otrzymania struktury r_m bardzo bliskiej do r_e . Parametry oznaczone jako c_α i d_α wprowadzono do opisu wkładów ϵ_0^α do momentów bezwładności:

$$I_0^\alpha = I_m^\alpha + c_\alpha (I_m^\alpha)^{1/2} + d_\alpha (m_1 m_2 \cdots m_N / M)^{1/(2N-2)}, \quad (2.62)$$

gdzie I_m^α to moment bezwładności sztywnej cząsteczki obliczony z dopasowanych parametrów strukturalnych. W terminologii wprowadzonej przez autora $r_m^{(1)}$ jest geometrią wyznaczoną tylko przy użyciu współczynnika c_α , a $r_m^{(2)}$ oznacza wykorzystanie c_α i d_α .

Atomy wodoru (także i inne lekkie atomy) powodują anomalie w wyznaczeniu geometrii w związku z dużymi zmianami częstości oscylacyjnych przy podstawieniu izotopowym i związanymi z tym większymi zmianami w wartościach ϵ_0^α te, które mogą być skutecznie opisane przez (2.62). Do opisu ich wkładu wprowadzono trzeci parametr. Poprawka o postaci zbliżonej do podanej po raz pierwszy przez Laurie'go [72], opisuje efektywną długość wiązania XH.

$$r_m^{\text{eff}}(\text{XH}) = r_m(\text{XH}) + \delta_{\text{H}} \left[\frac{M}{m_{\text{H}}(M - m_{\text{H}})} \right]^{1/2}, \quad (2.63)$$

gdzie δ_{H} jest parametrem pasowania. Poprawka ta została wyprowadzona na podstawie potencjału Morse'a dla cząsteczki dwuatomowej. Uwzględnienie w pasowaniu geometrii poprawki Laurie'go symbolizuje litera L, na przykład $r_m^{(1L)}$ lub $r_m^{(2L)}$.

W badaniach wykonanych przez Kisiela [31] dotyczących stosowalności nowej metody r_m do wyznaczenia geometrii kompleksów międzymolekularnych zwrócono uwagę na istnienie pewnej swobody dotyczącej wyboru parametrów pasowania. Ilustruje to przykład cząsteczki HCl, przedstawiony w tabeli 2.2. Długość wiązania r_m

Tabela 2.2: Wyznaczenie długości wiązania dla cząsteczki dwuatomowej.

	B_0/MHz	$B_0(\text{o.} - \text{c.})$	$\epsilon_0^b/\text{u}\text{\AA}^2$	$B_0(\text{o.} - \text{c.})$	$\epsilon_0^b/\text{u}\text{\AA}^2$	$r_0/\text{\AA}$
H^{35}Cl^a	312989,297(20)	-0,040	0,02334	-0,039	0,02328	1,28387
H^{37}Cl	312519,121(20)	0,040	0,02335	0,039	0,02329	1,28386
D^{35}Cl	161656,238(14)	-0,017	0,03254	-0,018	0,03242	1,28124
D^{37}Cl	161183,122(16)	0,017	0,03259	0,018	0,03247	1,28123
			$r_m^{(1)}=1,27456 \text{ \AA}$		$r_m^{(L)}=1,27458 \text{ \AA}$	
			$c_b=0,01850 \text{ u}^{1/2}\text{\AA}$		$\delta_{\text{H}}=0,009192 \text{ u}^{1/2}\text{\AA}$	

^a Stałe rotacyjne odmiany macierzystej pochodzą z pracy [73]. Wyznaczona w niej odległość równowagowa dla HCl to $r_e=1,27460 \text{ \AA}$.

otrzymana przy wykorzystaniu albo c_b albo δ_{H} jest identyczna i odpowiada praktycznie tej samej wartości ϵ_0^b . Jest ona także bardzo bliska wyznaczonej w [73] odległości równowagowej $r_e=1,27460 \text{ \AA}$. Jednak w pierwszym przypadku wynik otrzymano uwzględniając wkład do momentu bezwładności, a w drugim poprawka dotyczy efektu wydłużenia wiązania w wyniku oscylacji. Analityczną równowagę tych wyników dla cząsteczki dwuatomowej łatwo opisać, jednak dla większych cząsteczek i kompleksów jest to prawdopodobnie niemożliwe, ale dostarcza pewnej podpowiedzi w wyborze parametrów. Wykorzystanie kombinacji c_α , i jeśli jest to możliwe także d_α , jest dobrym punktem startowym dla każdej badanej cząsteczki. Wprowadzenie parametru δ_{H} może być skutecznym sposobem uwzględnienia lokalnych wkładów oscylacyjno-rotacyjnych. Jeśli wkład tego typu jest znaczny, to parametr δ_{H} może być bardziej istotny niż c_α dla odtworzenia wartości ϵ_0 .

Należy zaznaczyć, że parametry pasowania c_α , d_α i δ_{H} nie mają dobrze zdefiniowanego sensu fizycznego. Ich zadaniem jest odtworzenie stosunkowo małej części mierzonych momentów bezwładności i ten sam wynik można otrzymać przy różnych wartościach tych parametrów. Negatywną konsekwencją tego zjawiska jest często silne skorelowanie parametrów wykorzystywanych do odtworzenia wartości ϵ_0^α . Wiedza o tym, jak dobrać optymalną kombinację parametrów c , d , δ_{H} jest jeszcze dość uboga.

Metoda pasowania geometrii badanych cząsteczek podana wyżej jest wykorzystywana w programie **STRFIT** autorstwa Kisiela. Program jest ogólnie dostępny w witrynie internetowej PROSPE [37]. **STRFIT** to uniwersalny program do pasowania różnego rodzaju struktur (r_0 , r_z , r_m) bezpośrednio do eksperymentalnych wartości momentów bezwładności metodą najmniejszych kwadratów zaproponowaną przez Schwendemana [64]. Program ten nie narzuca ograniczeń odnośnie liczby pasowanych parametrów strukturalnych, liczbę izotopomerów i typu podstawienia izotopowego.

Rozdział 3

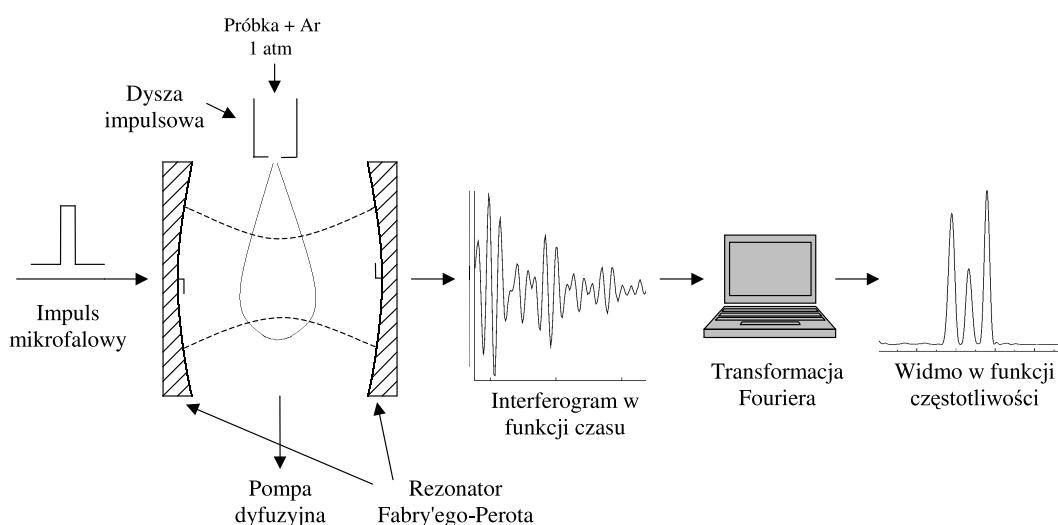
Fourierowski spektrometr mikrofalowy

3.1 Opis ogólny

Wszystkie omawiane w niniejszej rozprawie pomiary widm rotacyjnych zostały wykonane za pomocą wnątkowego fourierowskiego spektrometru mikrofalowego skonstruowanego w laboratorium spektroskopii milimetrowej i submilimetrowej w Instytucie Fizyki PAN [74]. Wnątkowe fourierowskie spektrometry mikrofalowe (FTMW) pojawiły się na początku lat 80-tych i powstały w dużej mierze dzięki pracom wykonanym w zespole Flygare'a [75]. Intensywny rozwój oraz szerokie zastosowanie ich do badania cząsteczek i kompleksów międzymolekularnych nastąpiły w latach 80-tych i 90-tych [34, 76, 77].

Pomiar za pomocą spektrometru polega na połączeniu dwóch istotnych elementów – fourierowskiego eksperymentu mikrofalowego z rezonansową wnątką mikrofalową oraz obserwacji próbki w postaci naddźwiękowej wiązki molekularnej.

Zasada działania spektrometru tego typu przedstawiona schematycznie na rysunku 3.1 oparta jest na pobudzeniu próbki krótkim impulsem promieniowania mikrofalowego i obserwacji w funkcji czasu wynikającej z niego relaksacji molekularnej. Wykonanie na zarejestrowanym sygnale transformacji Fouriera pozwala na otrzymanie widma badanej substancji w domenie częstotliwości. Badana próbka jest rozcieńczona neutralnym gazem nośnym, najczęściej argonem. Typowo stosowane rozcieńczenie to 0,1–2%, a ciśnienie mieszanki gazowej wynosi 0,5–3 atm. Mieszanka podawana jest do komory próżniowej w postaci impulsów gazowych, których ekspansja następuje przez mały otwór ciśnieniowego zaworu elektromagnetycznego. Otwór ma średnicę 0,3–0,5 mm a czas trwania impulsów gazowych wynosi 0,8–1,5 ms natomiast częstotliwość wprowadzania impulsów do komory próżniowej jest w zakresie 1–5 Hz. Najczęściej próbkę umieszcza się w małym zbiorniczku przed dyszą ekspansyjną, przez który przepuszczany jest strumień gazu nośnego. Ciągłe działanie wydajnego układu pompującego usuwa gaz wprowadzany do komory i utrzymuje ciśnienie tła



Rysunek 3.1: Fourierowski spektrometr mikrofalowy z nadźwiękową wiązką molekularną.

na poziomie około 10^{-7} hPa. W spektrometrze IFPAN współdziałają pompa dyfuzyjna o szybkości pompowania 5000 l/s oraz pompa rotacyjna o wydajności 100 m³/h.

Na skutek adiabatycznego rozprężania cząsteczki gazu osiągają bardzo niską temperaturę kinetyczną, a także porównywalnie niską temperaturę rotacyjną. Najniższe zarejestrowane temperatury rotacyjne to 0,2–0,5 K [78]. W zależności od stosowanego gazu nośnego oraz innych parametrów ekspansji typowo uzyskuje się efektywną temperaturę rotacyjną w zakresie 1–30 K [77]. Pozwala to na obserwację widma rotacyjnego o rozdzielczości subdopplerowskiej. Paradoksalnie, zbyt niska temperatura rotacyjna może być przeszkodą, nie pozwalając na obserwację mniej stabilnych konformacji cząsteczek, czy nawet wyżej leżących stanów rotacyjnych.

Dla zwiększenia wydajności zbierania sygnału emitowanego z próbki, nadźwiękowa wiązka molekularna wprowadzana jest do rezonansowej wnęki Fabry'ego-Perota. Rezonator Fabry'ego-Perota ma bardzo dużą dobroć Q rzędu 10^4 , jest stosunkowo łatwy w justowaniu oraz posiada szeroki zakres częstości pracy. Konfokalną wnękę rezonatora tworzą dwa wklęsłe aluminiowe zwierciadła o średnicy 50 cm, promieniu krzywizny 91 cm i wzajemnej odległości około 80 cm. Jedno ze zwierciadeł jest ruchome i pozwala na dostrojenie rezonatora do częstotliwości pobudzenia mikrofalowego zarówno ręcznie jak i przy pomocy sterowanego komputerowo silnika krokowego. Większość ustawień spektrometru, pomiar i rejestracja danych realizowane są za pomocą 32-bitowego programu pomiarowego FTMW napisanego przez Kisiela, a do niedawna 16-bitowego programu FFT8 autorstwa Kisiela i Pszczółkowskiego. Komputerowe sterowanie położenia zwierciadła daje możliwość wykonania automatycznego przeszukiwania wybranego zakresu częstotliwości. Kierunek ekspansji gazu i oś wnęki rezonansowej są wzajemnie prostopadłe (Rys. 3.1), tak jak w oryginalnym spektrometrze Balle'a i Flygare'a [75]. Istnieją też konstrukcje, w których ekspansja następuje równoległe do osi rezonatora [32, 34]. Daje to nieco lepszą czułość i

rozdzielczość kosztem większego rozszczepienia linii poprzez efekt Dopplera. Ponadto do pomiaru efektu Starka orientacja prostopadła jest wygodniejsza z powodów konstrukcyjnych.

Sygnal mikrofalowy jest wprowadzany i odbierany przez umieszczone centralnie w zwierciadłach wymienne anteny typu L, rysunek 3.1. Długość dłuższego ramienia antenek, L_a , jest pomiędzy $\lambda/2$ a $\lambda/4$, gdzie λ to długość fali stosowanego pompującego promieniowania mikrofalowego. Antenki umieszczone są równolegle do płaszczyzny zwierciadeł rezonatora w odległości od $L_a/8$ do $L_a/10$. Dobór długości anten nadawczo–odbiorczych ma bardzo istotne znaczenie. Typowo używane są antenki o długości $L_a = \lambda/4$. Dla pomiaru efektu Starka optymalne są antenki o długości zbliżonej do połowy długości fali stosowanego promieniowania. Na częstotliwościach powyżej 10–12 GHz stosowano też antenki o długościach $\lambda/2$ lub $3\lambda/8$ z powodu zbyt małych wymiarów wymaganych dla antenek $\lambda/4$, które na przykład dla częstotliwości 18 GHz powinny mieć długość zaledwie 4,2 mm.

Parametry pracy części mikrofalowej spektrometru fourierowskiego wynikają z potrzeby uzyskania kompromisowej wartości dobroci rezonatora mikrofalowego. Dobroć powinna być wysoka aby osiągnąć zadowalającą czułość, lecz wystarczająco niska aby zapewnić rozsądną szerokość częstotliwościową okna pomiarowego. Dobroć rezonatora określona jest przez:

$$Q = \frac{\nu_p}{\Delta\nu_p} \quad (3.1)$$

gdzie ν_p - częstotliwość pompowania, $\Delta\nu_p$ - szerokość okna widmowego. Dla rezonatora o dobroci $Q = 10^4$, $\nu_p = 10$ GHz szerokość okna widmowego wynosi 1 MHz. Czas relaksacji rezonatora τ_p dla podanych warunków wynosi 0,16 μs i musi on ponadto spełniać warunek $\tau_p \ll T_2$, gdzie T_2 to czas życia stanów wzbudzonych. Do szerokości okna widmowego jest dopasowana długość monochromatycznego impulsu promieniowania pobudzającego próbkę. Z zasady nieokreśloności Heisenberga dla energii i czasu:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (3.2)$$

wynika, że dla prostokątnego impulsu o długości Δt , $\Delta\omega \Delta t = 2\pi$ gdzie $\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu$. Ponieważ $\Delta\nu = 1/\Delta t$ to dla długości impulsu promieniowania $\Delta t = 1\mu\text{s}$ możliwe jest pobudzenie zakresu częstotliwości $\Delta\nu = 1$ MHz wokół częstotliwości pompującej.

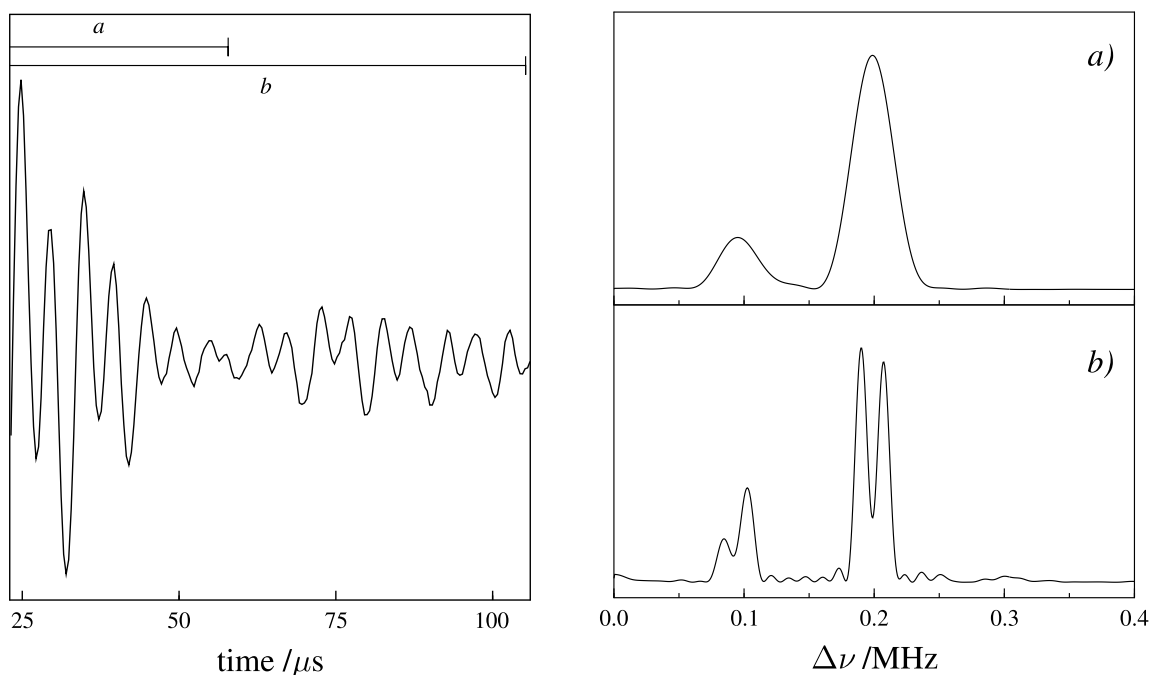
Wiązka molekularna jest poddana działaniu monochromatycznego impulsu promieniowania o częstotliwości ν_p i długości około $1\mu\text{s}$, do której jest dokładnie dostrojona wnęka rezonatora. Jeśli w pobudzonym zakresie znajdują się częstotliwości rezonansowe odpowiadające przejściom rotacyjnym w badanej próbce, to następuje polaryzacja molekuł i absorpcja energii. W wyniku tego następuje relaksacja ze wzbudzonych stanów rotacyjnych, co prowadzi do emisji mierzalnego sygnału molekularnego ν_m . Ponieważ czas życia stanów wzbudzonych wynosi około kilkudziesięciu mikrosekund, sygnał emisyjny jest zbierany w tym zakresie czasowym, lecz z kilku mikrosekundowym opóźnieniem w stosunku do impulsu pobudzającego. Opóźnienie to jest potrzebne w celu eliminacji promieniowania własnego wnęki rezonatora. Sygnał relaksacji molekularnej jest dość słaby, wymagane jest więc zebranie i uśrednie-

nie wielu identycznych widm w celu zwiększenia współczynnika sygnału do szumu. Czas przelotu impulsu gazowego przez rezonator (1–2 ms) jest wielokrotnie dłuższy od czasu relaksacji molekularnej. Umożliwia to wykonanie wielu (typowo dziesięciu) pomiarów mikrofalowych w trakcie przelotu jednego impulsu gazowego przez wnękę. W zależności od warunków danego eksperymentu oraz intensywności obserwowanego sygnału uśrednia się emisję otrzymaną z od 100 do 1000–1500 impulsów gazowych.

Zakres pracy używanego spektrometru wynosi 2–18,5 GHz. Ponieważ częstotliwość mierzonego przejścia rotacyjnego ν_m jest częstotliwością GHz-ową, dokonuje się jej dwustopniowej konwersji. Najpierw częstotliwość ν_m jest mieszana z fazowo–koherentnym sygnałem $\nu_p - \nu_{if}$, gdzie ν_{if} to częstotliwość pośrednia (typowo 20 lub 30 MHz). Następnie otrzymany sygnał $|\nu_p - \nu_m| \pm \nu_{if}$ jest mieszany z częstotliwością pośrednią. W wyniku otrzymujemy sygnał $\Delta = |\nu_p - \nu_m|$, który ma postać interferogramu w funkcji czasu a w spektrometrze IFPAN jest rejestrowany i uśredniany za pomocą szybkiego oscyloskopu cyfrowego. Szerokość okna widmowego dla pojedynczego pomiaru zawiera się w przedziale od $(\nu_p - 0,5)$ do $(\nu_p + 0,5)$ MHz. Powyższa metoda pozwala zmierzyć częstotliwości molekularne z dokładnością 1–2 kHz, jednak pojedynczy pomiar nie pozwala określić czy częstotliwość emitowana przez próbkę jest większa czy mniejsza od częstotliwości pompującej. Pomiar częstotliwości ν_m dokonuje się dla dwóch różnych częstotliwości impulsów pompujących. Realizuje się to poprzez dostrojenie wnęki rezonansowej do częstotliwości ν_m , oraz wykonania dwóch pomiarów za pomocą impulsów mikrofalowych o częstotliwościach $\nu_m + \Delta$ oraz $\nu_m - \Delta$, gdzie Δ to typowo 0,2 MHz. Następnie obydwa wyniki są uśredniane.

Otrzymany interferogram w funkcji czasu mieści w sobie zbiór fal sinusoidalnych różnej długości odpowiadających częstotliwościom emitowanym przez badaną próbkę. Wynikiem transformacji Fouriera jest widmo częstotliwościowe pozwalające na pomiar częstotliwości przejść rotacyjnych. Dość często zarejestrowane przejścia mają postać dubletów, co jest wynikiem efektu Dopplera. Stożkowy kształt ekspansji wiązki molekularnej prowadzi do istnienia dwóch rozróżnialnych populacji cząsteczek o przeciwstawnych składowych wektora translacji wzdłuż osi równoległej do osi rezonatora obserwowanych jako tzw. rozszczepienie Dopplerowskie. Rysunek 3.2 przedstawia zarejestrowany interferogram i odpowiadające mu widmo częstotliwościowe dla dwóch różnych długości wykorzystanych do transformaty Fouriera. Długość interferogramu użytego do transformacji zależy głównie od czasu relaksacji molekuł i intensywności sygnału. Im dłuższy jest interferogram tym większa jest dokładność pomiaru, (Rys.3.2b). Niestety przy słabym sygnale druga paczka falowa może być na poziomie szumu lub w ogóle może być niewidoczna. Ponadto nawet przy silnych sygnałach nie zawsze jest brany do transformaty cały zarejestrowany interferogram. W przypadku złożonego widma lub kształtu linii lepszy wynik daje uwzględnienie jedynie pierwszej paczki falowej, (Rys.3.2a), pozwalające na uproszczenie widma. Transformata jest wykonywana algorytmem FFT (ang. Fast Fourier Transform) z wykorzystaniem ogólnie dostępnych procedur numerycznych [79].

Spektrometry fourierowskie z wiązką molekularną są jednymi z najbardziej wydajnych narzędzi do badania kompleksów molekularnych i struktur nadształtnych w

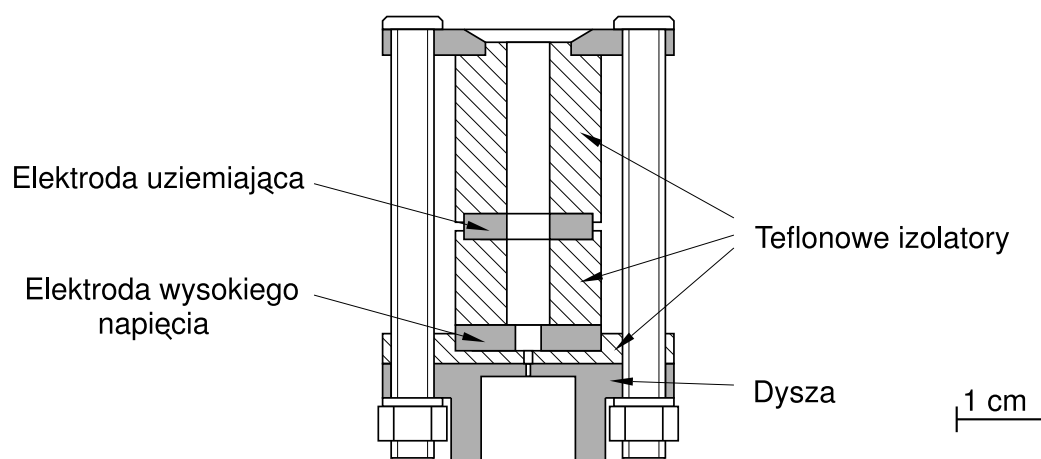


Rysunek 3.2: Interferogram w funkcji czasu i jego transformata Fouriera do domeny częstotliwości wykorzystując do transformaty a) pierwszą paczkę falową b) dwie paczki falowe. W przypadku b) przejścia są dubletami wynikającymi z rozszczepienia Dopplerowskiego. Istnienie dwóch lub więcej paczek falowych jest konsekwencją niskoczęstotliwościowej modulacji interferogramu o częstotliwości rozszczepienia.

widmach rotacyjnych. Szczegółowy opis budowy i działania fourierowskiego spektrometru mikrofalowego skonstruowanego w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie został podany przez Kisiela i in. [74] oraz w pracy doktorskiej B. A. Pietrewicz [80].

3.2 Dysza z wyładowaniem elektrycznym

Autor niniejszej rozprawy wykonał szereg prac związanych ze zwiększeniem możliwości pomiarowych spektrometru mikrofalowego w IFPAN. Jedną z tych prac było zaprojektowanie i wykonanie nowego typu dyszy ekspansyjnej z wyładowaniem elektrycznym. Modyfikacja ta miała na celu umożliwienie badania niestabilnych i metastabilnych cząsteczek powstałych w wyniku syntezy podczas wyładowania elektrycznego w trakcie ekspansji gazu. Konstrukcja dyszki pokazana jest schematycznie na (Rys.3.3), a jej działanie polega na wyładowaniu wysokiego napięcia poprzez próbkę na wstępnym etapie ekspansji gazu do postaci wiązki molekularnej. Prototypem dyszy była konstrukcja zaproponowana przez zespół Thaddeusa [19]. Dysza zaprojektowana w IF PAN, jest zamontowana na standardowym zaworze elektromagnetycznym General Valve Corp. Series 9. Elektrody wykonane są w postaci miedzianych dysków o grubości 3 mm oraz średnicy 1,5 cm i są izolowane teflonowymi cylindrami. Podczas testów stwierdzono, że bardziej efektywna jest dodatnia polaryzacja elektrody



Rysunek 3.3: Dysza z wyładowaniem elektrycznym wykorzystywana we wnękowym spektrometrze FTMW w IFPAN.

wysokiego napięcia, ponieważ w tym wypadku występowały mniejsze zakłócenia w działaniu elektroniki mikrofalowej spektrometru. Zasilacz wysokiego napięcia był podłączony do elektrody poprzez filtr RC, co pozwoliło uzyskać bardziej stabilne wyładowanie.

Szereg testów z dyszą pokazał, że optymalny zakres napięcia wyładowania to 500–900V. Przy mniejszych wartościach wyraźnie spada ilość zsyntetyzowanych cząsteczek, przy większych ich ilość pozostaje bez istotnych zmian, natomiast zwiększają się szумы pomiarowe. Ponieważ podczas wyładowania dość szybko następuje zabrudzenie elektrod oraz teflonowych izolatorów, co zmniejsza wydajność syntezy, dysza została zaprojektowana jako konstrukcja modułowa. Konstrukcja taka pozwala na łatwe czyszczenie oraz ewentualne modyfikacje.

Jedną z cząsteczek wykorzystanych do sprawdzenia wydajności syntezy był akrylonitryl $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$. Podczas wyładowania w trakcie ekspansji akrylonitryl częściowo rozpada się na mniejsze fragmenty. W ciągu bardzo krótkiego czasu powstaje szereg różnych cząsteczek i słabo związanych kompleksów van der Waalsa z gazem nośnym oraz jonów. Podczas eksperymentu zaobserwowano między innymi powstałe w wyniku syntezy cząsteczki HCCCN , HCCNC , HC_5N , HC_7N , HC_9N z rodziny liniowych cyjanopoliynów, oraz kompleksy $\text{Ar}\cdots\text{HCN}$ i $\text{Ar}\cdots\text{HCCCN}$.

Wykorzystując ten typ dyszki udało się wyznaczyć stałe rotacyjne oraz strukturę kompleksu van der Waalsa $\text{Ar}\cdots\text{HCCCN}$ typu T [25], gdzie cyjanoacetylen został zsyntetyzowany w trakcie wyładowania w akrylonitrylu.

Zaletą syntezy cząsteczek podczas wyładowania w trakcie ekspansji gazu jest możliwość obserwacji molekuł trudnych do uzyskania lub niestabilnych. Metoda ta pozwala także na badanie trujących i niebezpiecznych związków bez konieczności bezpośredniego kontaktu z nimi.

Niestety konstrukcja ta nie pozwoliła na zmierzenie efektu Starka zsyntetyzowanych molekuł. Prawdopodobnie jest to wynikiem tego, że podczas wyładowania

powstaje duża ilość jonów oraz wolnych elektronów, co stwarza ładunek przestrzenny ekranujący badaną cząsteczkę od zewnętrznego pola elektrycznego elektrod Starkowskich. W celu neutralizacji ładunku wiązki molekularnej wykonano kilka modyfikacji, takich jak na przykład wprowadzenie dodatkowej elektrody uziemiającej w postaci metalicznej siatki na końcu dyszy, jednak nie dało to wyraźnych efektów.

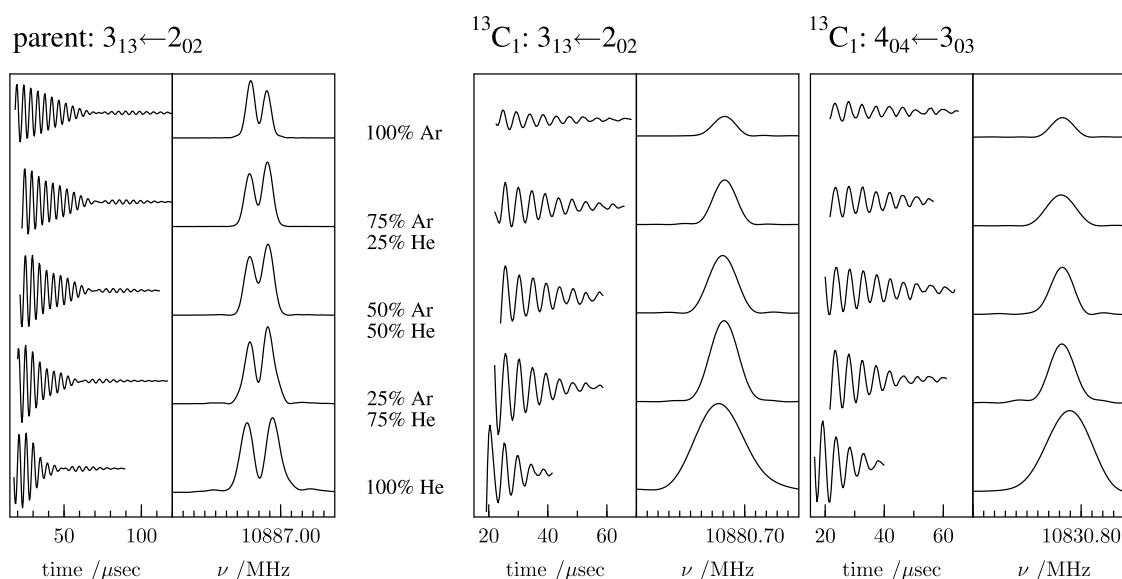
3.3 Wpływ gazu nośnego na intensywność linii

W spektrometrze wnikowym FTMW badana próbka jest rozcieńczana neutralnym gazem nośnym i podawana do komory w postaci naddźwiękowej wiązki molekularnej. Najczęściej wykorzystywanym gazem nośnym jest argon. Rzadziej używane są hel, neon lub krypton. Zastosowanie helu pozwoliło, na przykład, na detekcję izotopomerów $\text{HDO} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$ oraz $\text{HDO} \cdots \text{D}^{35}\text{Cl}$ [81]. Jednak przy wykorzystaniu helu otrzymany interferogram jest wyraźnie krótszy (Rys.3.4), co zmniejsza dokładność pomiaru. Rozszczepienie Dopplera dla helu jest 2–3 razy większe niż w przypadku argonu, co jest konsekwencją o wiele większej prędkości ekspansji. Dla ekspansji do komory próżniowej prędkość v_t wiązki dana jest przez [75]:

$$v_t = [2\gamma kT_0/(\gamma - 1)m]^{1/2}, \quad (3.3)$$

gdzie m jest masą atomu gazu nośnego, a γ to współczynnik Poissona, czyli $\gamma = C_p/C_v$ i dla gazu szlachetnego wynosi on $5/3$. W temperaturze pokojowej, $T_0 = 298$ K, dla helu, neonu, argonu i kryptonu prędkość ta jest odpowiednio równa 1760, 790, 560, 370 m/s. Tak więc w jednakowych warunkach pracy przy wykorzystaniu helu jako gazu nośnego, czas emisji sygnału molekularnego wewnątrz rezonatora jest nawet kilka razy mniejszy niż dla argonu. Przy pomiarze słabych przejść rotacyjnych długość interferogramu czasami jest porównywalna do długości interferogramu tła wnęki rezonansowej. Znacznie utrudnia to pomiar i interpretację otrzymanego widma. Choć pomiar z zastosowaniem helu jako gazu nośnego ma swoje wady, jest on jednak stosowany w przypadku przejść rotacyjnych, których niska intensywność wynika z nadmiernego wychłodzenia próbki. Widma niektórych kompleksów w ogóle nie są widoczne w argonie, jak na przykład w przypadku $\text{HCN} \cdots \text{CO}_2$ [82]. Słabiej związanej liniowej formy tego kompleksu nie udało się zaobserwować w argonie, znaleziono jedynie najbardziej stabilny izomer typu T tego kompleksu. W helu natomiast udało się zarejestrować obydwie formy.

Badania wpływu gazu nośnego na intensywność przejść rotacyjnych oraz ich kształt przeprowadzono w pracach [83, 84, 85]. Wynika z nich, że neon w porównaniu z argonem daje większą intensywność sygnału molekularnego przy podobnej długości interferogramu i wielkości rozszczepienia Dopplera. W praktyce jest on znacznie rzadziej wykorzystywany, głównie z powodów dość wysokich kosztów. Alternatywą do czystego neonu jest tańszy "first run" neon (70%Ne/30%He). Zbadano także działanie domieszek argonu i kryptonu przy wykorzystaniu jako gazu nośnego helu oraz neonu [82, 86].



Rysunek 3.4: Efekt zwiększenia intensywności przejść rotacyjnych odmiany macierzystej oraz izotopomeru $^{13}\text{C}_1$ anizolu przy wykorzystaniu jako gazu nośnego mieszanki Ar/He.

Na fourierowskim spektrometrze molekularnym w IF PAN przetestowano inny rodzaj mieszanki gazów nośnych mianowicie Ar/He. Bezpośrednim celem tej pracy była identyfikacja linii rotacyjnych odmiany izotopowej ^{18}O anizolu, której nie udało się wstępnie zaobserwować stosując czysty argon lub hel. Należy zauważyć, że znając już dokładnie częstotliwości przejść rotacyjnych odmiany ^{18}O udało się je zidentyfikować także i w czystym argonie. Niepowodzenie wcześniejszych poszukiwań można wyjaśnić tym, że przy krótszym uśrednieniu stosowanym w trakcie skanowania sygnał ten jest na granicy szumu. Jego obserwacja jest dodatkowo utrudniona, gdyż nawet minimalne tło wnęki rezonansowej może sprawić że będzie on niewidoczny.

Rysunek 3.4 przedstawia wyniki uzyskane dla przejścia rotacyjnego odmiany macierzystej anizolu i dla dwóch linii izotopomeru $^{13}\text{C}_1$. Widzimy wyraźną korzyść ze stosowania mieszanki argonu z helem, gdyż następuje zwiększenie intensywności linii w porównaniu z czystym argonem, a długość interferogramu i rozszczenie Dopplerowskie nie ulegają istotnej zmianie.

Po uwieńczonym sukcesem zastosowaniu mieszanki Ar/He w przypadku anizolu przeprowadzono badanie wpływu tej mieszanki na intensywność sygnału molekularnego innych cząsteczek. Do badania wykorzystane były także takie związki jak benzaldehyd, fluorobenzen, metanol, etanol, akrylonitryl, cyjanek *tert*-butylu i izopren. Ustawienia aparaturowe były optymalizowane indywidualnie dla każdej cząsteczki. Jako gazu nośnego użyto trzech mieszanek Ar/He o różnych składach oraz czysty Ar i He przy jednakowych warunkach eksperymentu. Za każdym razem argon i hel były mieszane w odpowiednich proporcjach w zbiorniku buforowym o pojemności 1,3 ℓ . Po dokonaniu pomiaru mieszanka ta była odpompowywana, gdyż następowało jej

Tabela 3.1: Wybrane przejścia rotacyjne zmierzone z wykorzystaniem mieszanki Ar/He.

	Izotopomer	Przejście	Częstotliwość/MHz	k_z^a	Ref. ^b
Anizol	Macierzysty	$3_{13} \leftarrow 2_{02}$	10886,9795	1,3	^c
	Macierzysty	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	10332,9496	1,4	
	$^{13}\text{C}_1$	$3_{13} \leftarrow 2_{02}$	10880,6812	5,1	
	$^{13}\text{C}_1$	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	10830,7820	3,0	
Fluorobenzen	Macierzysty	$5_{14} \leftarrow 5_{15}$	11645,7423	4,1	[87]
	$^{13}\text{C}_3$	$3_{13} \leftarrow 4_{14}$	15366,6796	4,8	
	$^{13}\text{C}_4$	$3_{13} \leftarrow 4_{14}$	15304,5285	2,8	
Akrylonitryl	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}^{15}\text{N}$	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	9206,7060	2,8	[88]
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^{13}\text{CN}$	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	9443,2017	2,1	
Cyjanek t-Butylu	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{13}\text{CN}$	$2_0 \leftarrow 1_0$	10928,8170	3,2	[89]

^a Współczynnik k_z dla anizolu dotyczy mieszanki 25%Ar/75%He, a dla pozostałych cząsteczek dotyczy mieszanki 30%Ar/70%He.

^b Źródło stałych spektroskopowych.

^c Niniejsza praca.

zanieczyszczenie poprzez dyfuzję próbki z pojemniczka przed dyszką. Następny pomiar wykonywano po przedmuchiowaniu rurek prowadzących do dyszy nową mieszanką.

W celu oszacowania wzrostu intensywności wprowadzono współczynnik $k_z = I_m/I_{\text{Ar}}$, gdzie I_{Ar} – intensywność sygnału molekularnego przy wykorzystaniu czystego argonu, I_m jest intensywnością przy stosowaniu mieszanki o optymalnym składzie. W przypadku anizolu była to mieszanka 25%Ar/75%He, a dla pozostałych cząsteczek za optymalną uznano mieszanę o składzie 30%Ar/70%He. Przy takim stosunku argonu do helu interferogram ma jeszcze długość porównywalną do długości w czystym argonie.

Tabela 3.1 przedstawia wyniki uzyskane przy zastosowaniu mieszanki Ar/He dla czterech różnych cząsteczek. Zbadano wpływ mieszanki na przejścia rotacyjne w odmianach podstawowych oraz izotopomerach ^{13}C i ^{15}N w próbce o naturalnym rozkładzie izotopowym. Badania przeprowadzono zarówno dla przejść typu *a* jak i typu *b*. Dla każdej z tych linii odnotowano zwiększenie intensywności, a w przypadku odmiany izotopowej $^{13}\text{C}_1$ przejścia $3_{13} \leftarrow 2_{02}$ anizolu wzrost ten był nawet pięciokrotny. Rozszczepienie Dopplera zarejestrowanych linii jest porównywalne z rozszczepieniem w czystym argonie. Stosunkowo niski współczynnik $k_z=1,3-1,4$ dla odmiany macierzystej anizolu jest wynikiem ograniczeń aparaturowych, gdyż obser-

wowana w tym przypadku bardzo duża intensywność sygnału emisyjnego powoduje nasycenie toru detekcyjnego.

Stosowanie mieszanki Ar/He nie zawsze jest skuteczne, gdyż dla etanolu, metanolu oraz izoprenu nie zaobserwowano znacznego zwiększenia intensywności linii. Odnotowano jedynie systematyczne skrócenie interferogramu i odpowiadające mu poszerzenie profilu linii. Na intensywność sygnału ma wpływ zarówno liczba kompleksów tworzących się z badaną cząsteczką w wiązce molekularnej, jak też relaksacja wewnątrzcząsteczkowa z wyżej leżących stanów oscylacyjnych i ewentualnych innych konformerów.

Mieszanka Ar/He może być tanim zamiennikiem neonu, jednak wiedza dla jakiego typu związków molekularnych jest ona skuteczna jest jeszcze niewątpliwie dość fragmentaryczna.

3.4 Pomiar efektu Starka

Praktycznie wszystkie typy spektrometrów rotacyjnych pozwalają na pomiar jednej z podstawowych właściwości molekularnych - momentu dipolowego. Wykorzystując efekt Starka, można wyznaczyć tę wielkość dla izolowanych cząsteczek lub kompleksów. W przypadku wnikowego spektrometru typu FTMW napotkano dwie trudności podczas budowy aparatury do pomiaru efektu Starka. Dotyczyły one uzyskania jednorodnego zewnętrznego pola elektrycznego oraz wystarczająco silnego natężenia tego pola, a wynikają one ze specyfiki budowy spektrometru. Zwykle jednorodne pole elektryczne o wysokim natężeniu uzyskuje się za pomocą płasko-równoległych elektrod, dla których odległość międzyelektrodowa jest o wiele mniejsza niż ich wymiary. W spektrometrze FTMW próbka jest pobudzana promieniowaniem mikrofalowym w postaci rozległego przestrzennie modu gaussowskiego rezonatora Fabry'ego-Perota, a także sama próbka ma postać stożka ekspansji naddźwiękowej o dużym kącie rozwarcia. Elektrody powinny być więc tak skonstruowane i umieszczone w stosunku do rezonatora aby nie zakłócać ani przebiegu wiązki ani modu mikrofalowego. Wymiary elektrod ograniczone są także wymiarami komory próżniowej, a w wyniku powyższych ograniczeń odległość pomiędzy nimi jest porównywalna do ich długości. Powoduje to dużą niejednorodność pola, zwłaszcza na granicach płyt. Elektrody nie mogą też być zbyt duże gdyż możliwe jest wtedy wyładowanie wysokiego napięcia między elektrodami a komorą.

W tradycyjnych spektrometrach rotacyjnych oraz spektrometrach FTMW pole elektryczne do pomiaru efektu Starka przykładane jest zwykle za pomocą dwóch równoległych elektrod w postaci metalowych płyt [90, 91]. Ich płaszczyzny są równoległe do osi rezonatora mikrofalowego. W zależności od orientacji anten w zwierciadłach rezonatora mikrofalowego można uzyskać wzajemnie równoległą lub prostopadłą orientację wektorów pola promieniowania mikrofalowego i pola przyłożonego przez elektrody starkowskie. Pozwala to na pomiar przejść opisanych regułą wyboru $\Delta M = 0$ w pierwszym przypadku, i $\Delta M = \pm 1$ w drugim. Łatwość zmiany orienta-

cji wektora pola promieniowania mikrofalowego jest jedną z zalet takiej konstrukcji. Jedną z udokumentowanych w literaturze prób poprawienia jednorodności pola było wykonanie jak najdłuższych płyt i umieszczenie ich jak najbliżej siebie [32]. Jednak nie można tu przekroczyć pewnej odległości granicznej. Profil wiązki mikrofalowej konfokalnego rezonatora ma postać [75]:

$$W^2(y) = W_0^2[1 + (2yc/2\pi\nu_p W_0^2)^2] \quad (3.4)$$

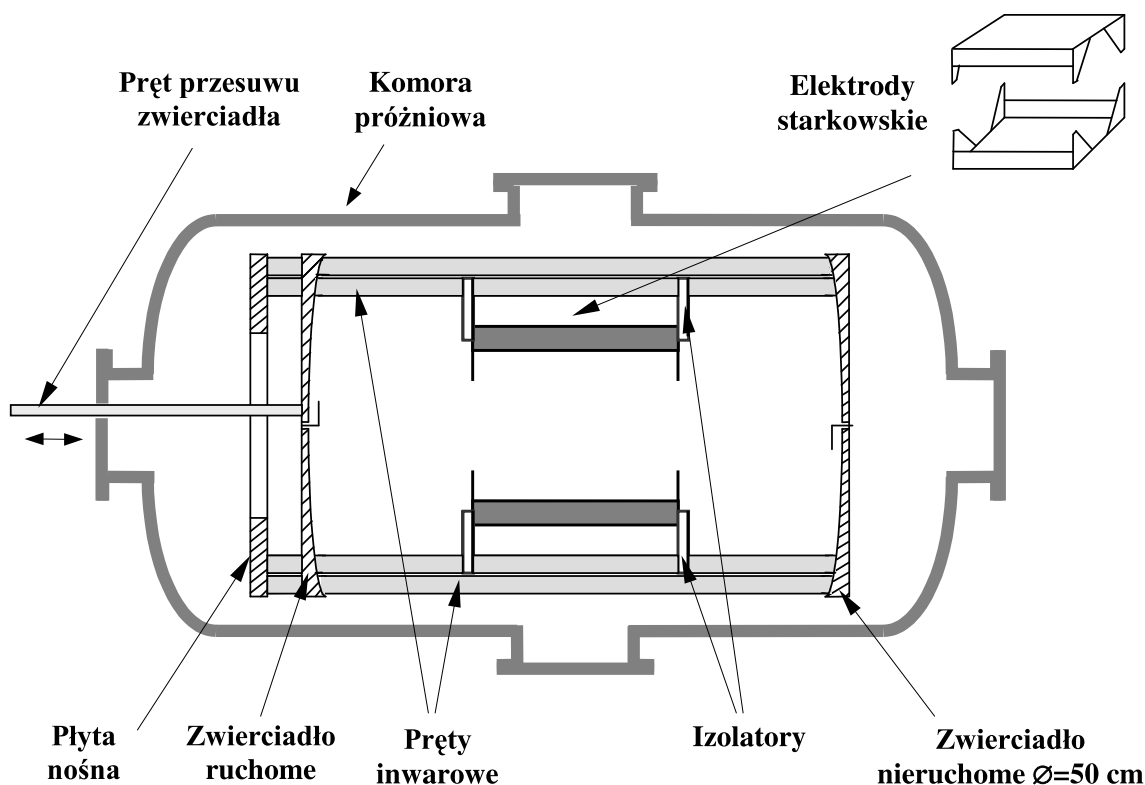
gdzie

$$W_0^2 = (c/2\pi\nu_p)\sqrt{d(2R_0 - d)}, \quad (3.5)$$

d jest odległością między zwierciadłami, a R_0 promieniem ich krzywizny. Oś y układu współrzędnych leży wzdłuż osi rezonatora. $W(y)$ jest odległością od osi rezonatora przy której natężenie pola spada do poziomu $1/e$ wartości dla $x=z=0$. Przewężenie wiązki mikrofalowej W_0 zdefiniowane jest jako $W_0=W(y=0)$ i znajduje się ono na środku rezonatora. Średnica wiązki mikrofalowej w środku rezonatora osiąga maksimum gdy $d=R$. Im niższa jest częstotliwość pompowania tym szerszy jest profil wiązki. W przypadku spektrometru o promieniu krzywizny zwierciadeł $R_0 = 91$ cm i częstotliwości pompowania 3 GHz średnica wiązki $2W_0$ jest równa 24 cm, a dla częstotliwości 10 GHz średnica zmniejsza się do $2W_0=13,2$ cm. Odległość między elektrodami nie powinna więc być mniejsza niż $2W_0$ dla dolnej granicy pracy spektrometru. Na podstawie tego założenia wyznaczono minimalną odległość międzyelektrodową stosowaną w pracy [32].

Zespół Gutowskiego [33] poprawił jednorodność pola między elektrodami starkowskimi dzięki wykonaniu ich w postaci klatkopodobnego modułu. Jest to konstrukcja składająca się z dwóch kwadratowych ram z pleksiglasu połączonych aluminiowymi prętami. Elektrodami są tu cztery płaszczyzny utworzone z 11 miedzianych drutów naciągniętych między przeciwległymi stronami ram. Każdy drut jest połączony z sąsiednim przez opornik $5\text{ M}\Omega$, a druty skrajne podłączone są do aluminiowych prętów przez taki sam opornik. Przykładając napięcie do przeciwległych poziomych lub pionowych elektrod można zmieniać orientację pola elektrycznego. Daje to możliwość mierzenia przejść starkowskich opisanych regułami wyboru $\Delta M_F = 0$ oraz $\Delta M_F = \pm 1$ bez zmiany orientacji antenek. Opisana konstrukcja stwarza dość jednorodne pole elektryczne, jednak też ma swoje wady, z których podstawową wydaje się być złożoność i prawdopodobnie delikatność tej konstrukcji.

W spektrometrach FTMW typu COBRA [34] (ang. Coaxially Oriented Beam-Resonator Arrangement) o równoległej orientacji wiązki molekularnej i osi rezonatora wykorzystanie płaskich elektrod jest utrudnione. Ponieważ nie można umieścić elektrody bardzo blisko zwierciadeł z powodu możliwych wyładowań wysokiego napięcia, w rezonatorze istnieje obszar, w którym wiązka molekularna porusza się bez oddziaływania z polem elektrod starkowskich. Prowadzi to także do obserwacji częstotliwości przejść w polu zerowym. Do uzyskania jednorodnego zewnętrznego pola elektrycznego w tego typu spektrometrach zastosowano elektrody w postaci kompletu pierścieni umieszczonych na obwodzie rezonatora mikrofalowego i połączonych szeregowo opornikami [92]. Pierwsza i ostatnia elektroda podłączone są przez



Rysunek 3.5: Elektrody starkowskie wewnątrz komory próżniowej spektrometru FTMW w IFPAN. Średnica komory próżniowej wynosi 60 cm. Osiem prętów inwarowych przykręcono do płyty końcowej i nieruchomego zwierciadła. Zwierciadło ruchome pozwala na strojenie wnęki rezonansowej do określonej częstotliwości i porusza się na łożyskowanych wózkach po czterech prętach. Jest ono uruchamiane przy pomocy pręta przesuwanego silnikiem znajdującym się na zewnątrz komory próżniowej.

oporniki z sąsiadującymi z nimi zwierciadłami. Wysokie napięcie przykładano do zwierciadła przeciwnego do dyszy ekspansyjnej. Pozwala to na otrzymanie pola elektrycznego o wysokiej jednorodności wzdłuż osi rezonatora mikrofalowego. Jego jednorodność stopniowo spada ze zwiększeniem odległości od osi rezonatora. Takie rozwiązanie nie pozwala jednak na mierzenie najprostszyc w interpretacji składowych starkowskich przejść rotacyjnych typu $\Delta M = 0$, a przykładanie wysokiego napięcia do zwierciadeł komplikuje konstrukcję spektrometru.

W Instytucie Fizyki PAN wykorzystano do pomiaru efektu Starka innego rodzaju, nowatorski układ przedstawiony na rysunku 3.5, a skonstruowany na bazie dwóch płaskich wzajemnie równoległych aluminiowych elektrod o wymiarach 28x28 cm i wzajemnej odległości około 27 cm. Został on szczegółowo opisany w pracach [35, 36, 80]. Dla poprawienia jednorodności przyłożonego pola płyty poddano modyfikacjom wykonanym na podstawie trójwymiarowych numerycznych obliczeń linii pola elektrycznego w komorze próżniowej spektrometru [35]. Modyfikacje mają po-

stać ogniskujących płytek korekcyjnych, których zadaniem jest zapobieganie "wyciekaniu" pola elektrycznego pomiędzy elektrod. Krawędzie elektrod prostopadłe do kierunku ekspansji wiązki molekularnej uzupełniono bocznymi paskami o wysokości 3,5 cm. Na krawędziach prostopadłych do osi rezonatora w celu zmniejszenia zakłóceń modu mikrofalowego elementy korekcyjne mają kształt trójkątów o wysokości i szerokości 8 cm. Górną elektrodę zawieszono na przewodnicach ruchomego zwierciadła przy pomocy izolowanych haków, a dolną oparto na dnie komory na izolowanych podpórkach. Odległość pomiędzy krawędziami tego układu a ściankami komory próżniowej wynosi około 15 cm. Rozwiązanie, w którym elektrody nie są połączone ze sobą uznano za najlepsze po szeregu nieudanych próbach rozdzielania elektrod słupkami wykonanymi z teflonu, ceramiki i kwarcu. Na każdym z tych materiałów gromadził się ładunek elektryczny zakłócający jednorodność pola elektrycznego. Napięcie elektryczne przykładano do elektrod w sposób symetrycznie przeciwstawny, tzn. dla napięcia pomiarowego V do jednej z elektrod przykładano napięcie $+V/2$ a do drugiej $-V/2$. Taka modyfikacja wyraźnie poprawiła jednorodność pola elektrycznego. Natężenie pola elektrycznego otrzymane z warunku V/d , gdzie d jest odległością międzyelektrodową i natężenie pola otrzymane z kalibracji spektroskopowej wykazują zgodność na poziomie 0,4-1%. W przypadku zwykłych płyt odchyłka ta wynosi około 5-7% [90, 91]. Do kalibracji odległości między elektrodami używano cząsteczek CH_3CN i CH_3I , których moment dipolowy znany jest z dużą dokładnością [93, 94]. Maksymalne przesunięcie starkowskie składowych nadsubtelnych przejścia $J=1\leftarrow 0$ cyjanku metylu i jodku metylu dla typowo stosowanych wielkości pola elektrycznego przekracza 5 MHz. Jest ono kilkakrotnie większe od otrzymywanego dla najczęściej stosowanej do kalibracji cząsteczki OCS. Wykorzystanie dwóch różnych cząsteczek o dużym przesunięciu starkowskim linii znacznie poprawia dokładność i pewność kalibracji.

Elektrody starkowskie wykonane są w postaci oddzielnych części, których wymiary pozwalają na łatwe ich montowanie wewnątrz komory próżniowej przez otwór mocowania dyszy naddźwiękowej oraz górny port inspekcyjny o średnicy 15 cm. Usunięcie elektrod jest konieczne przy pomiarach na częstotliwościach poniżej 8 GHz ponieważ stwierdzono, że zakłócają one mod mikrofalowy rezonatora. Chociaż profil modu mikrofalowego otrzymany ze wzoru (3.4) jest węższy od odległości między elektrodami w praktyce obserwowano zauważalne zmniejszenie czułości na częstotliwościach pracy już poniżej 8 GHz. Wynika to z warunku na wydajność pracy rezonatora mikrofalowego. Zwierciadła konfokalnej wnęki mikrofalowej rezonatora Fabry'ego-Pérotta projektowane są na podstawie warunku Fresnela:

$$\frac{r^2}{R\lambda} = 1 \quad (3.6)$$

gdzie r jest połową średnicy zwierciadeł. Spełnienie tego warunku zapewnia wysoką dobroć rezonatora ponieważ wtedy zatrzymuje on co najmniej 95% promieniowania mikrofalowego. Natężenie pola elektrycznego modu zanika proporcjonalnie do współczynnika $\exp[-(\rho/W(y))^2]$, gdzie $\rho^2 = x^2 + z^2$. Przy zmniejszeniu częstotliwości pracy poniżej dolnej granicy wyznaczonej przez wzór (3.6) dobroć rezonatora szybko się zmniejsza a razem z nią także i czułość spektrometru. Dla spektrometru o dolnej

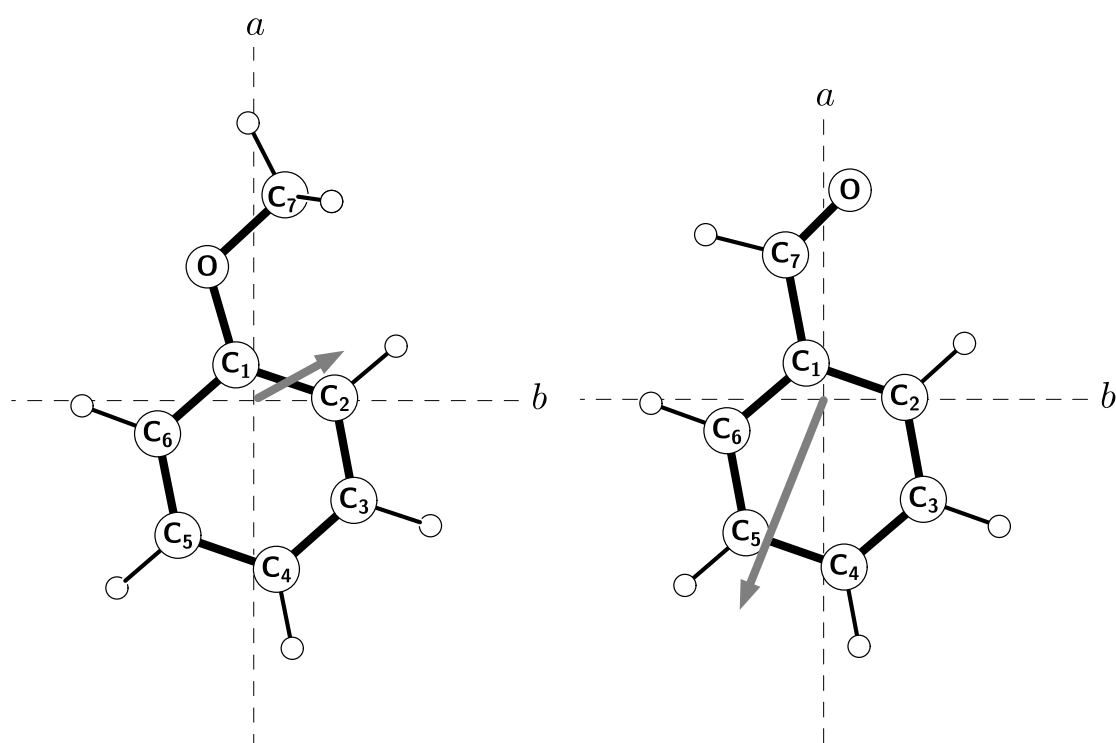
granicy pracy 4,5 GHz na częstotliwości 2 GHz już 17% modu znajduje się poza obszarem rezonatora a czułość spada ponad dziesięciokrotnie, co stwierdzono w trakcie badania kompleksu $N_2 \cdots HBr$ [95]. Przy zamontowanych elektrodach o odstępnie 27 cm, czyli $\rho(y = 0) \approx 13,5$ cm, straty przekraczają 5% już przy częstotliwości 7,5 GHz a przy 5 GHz osiągają 16%.

Rozdział 4

Anizol i benzaldehyd

Anizol i benzaldehyd, (Rys.4.1), są pojedynczo podstawionymi pochodnymi benzenu o asymetrycznym podstawniku. Obydwe cząsteczki składają się z pierścienia fenylowego, do którego dołączona jest grupa aldehydowa w przypadku benzaldehydu i metoksylova w anizolu. Benzaldehyd jest najprostszym aldehydem aromatycznym i, tak jak anizol, jest szeroko stosowany w przemyśle, między innymi w przemyśle perfumeryjnym. Obydwe cząsteczki zasługują na uwagę zarówno ze względu na poznanie i zrozumienie ich podstawowych własności molekularnych, jak również ze względu na ich przydatności do kalibracji obliczeń *ab initio*.

Jednym z powodów zainteresowania tymi cząsteczkami jest naprzemienna zmiana długości wiązań C-C w pierścieniu benzynowym spowodowana przez podstawienie grupy aldehydowej lub metoksylowej. Zjawisko to zostało nazwane efektem AGIBA (ang. Angular-Group Induced Bond Alternation) [96, 97], a wynika ono z nierównocennego ważenia dwóch możliwych geometrii kanonicznych, które służą do opisu struktury jednopierścieniowych cząsteczek aromatycznych. Efekt AGIBA pojawia się w przypadku dołączenia asymetrycznych podstawników do pierścienia aromatycznego. Występujące różnice w długości wiązań C-C w pierścieniu są na poziomie 0,01Å. Choć efekt ten jest dobrze poznany na podstawie obliczeń *ab initio*, to jednak mała wartość zmiany długości utrudnia jego potwierdzenie eksperymentalne. Wysoka czułość i rozdzielczość współczesnej spektroskopii rotacyjnej może być w tym pomocna, gdyż spektrometry FTMW z naddźwiękową wiązką molekularną pozwalają na otrzymanie widm rotacyjnych rzadkich jednopodstawionych odmian izotopowych wielu cząsteczek przy wykorzystaniu próbki jedynie o naturalnym składzie izotopowym. Na podstawie otrzymanych wyników eksperymentalnych można, za pomocą pasowania metodą najmniejszych kwadratów, otrzymać bardzo dokładną geometrię cząsteczki. Możliwości spektroskopii rotacyjnej w wyznaczeniu geometrii dużych skomplikowanych cząsteczek przedstawia przykład kamfory [28]. Z obliczeń teoretycznych wielkości efektu AGIBA dla przypadku pojedynczego podstawienia w pierścieniu benzynowym wynika, że anizol i benzaldehyd mogą dostarczyć przydatnych informacji o tym efekcie. Dla obydwu molekuł można wyznaczyć szkielet ciężkich atomów za pomocą spektroskopii rotacyjnej, gdyż naturalna zawartość ^{13}C (1,1%) i ^{18}O (0,2%) jest wystarczająca do obserwacji jednopodstawionych odmian



Rysunek 4.1: Geometria anizolu (po lewej) i benzaldehydu (po prawej) oraz orientacja momentów dipolowych w tych cząsteczkach.

izotopowych [28].

Małe cząsteczki aromatyczne takie jak anizol i benzaldehyd mogą być także interesujące ze względów radioastronomicznych, ponieważ dotychczas nie zidentyfikowano jeszcze w przestrzeni międzygwiazdowej związków zawierających pierścienie aromatyczne [98]. Możliwość znalezienia tych cząsteczek sugeruje hipoteza PAH (ang. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH), według której oczekuje się że węglowodory aromatyczne występują w dużych ilościach w kosmicznych obłokach molekularnych [99, 100]. Poprzednie badania metodą spektroskopii rotacyjnej anizolu [101] i benzaldehydu [102] nie dostarczyły niezbędnych informacji do prowadzenia badań radioastronomicznych. Uzyskane w tych pracach wyniki ograniczone były do próbek mierzonych w temperaturze pokojowej w zakresie częstości do 40 GHz. Stałe spektroskopowe wyznaczono tylko dla odmian macierzystych na poziomie niewiele odbiegającym od przybliżenia sztywnego rotora. W niniejszej pracy wykonano dokładne badania widm rotacyjnych anizolu i benzaldehydu w zakresie fal milimetrowych oraz w zakresie fal centymetrowych z dokładnością subdopplerowską.

4.1 Eksperyment

Widma rotacyjne anizolu i benzaldehydu były zaobserwowane za pomocą trzech różnych spektrometrów. Większość niskoczęstotliwościowych przejść rotacyjnych oby-

dwu cząsteczek w macierzystych odmianach izotopowych oraz wszystkie przejścia w odmianach podstawionych zostały zmierzone przez autora z wykorzystaniem wewnętrznego spektrometru FTMW w IFPAN w Warszawie. Jako gazu nośnego użyto czystego Ar oraz mieszanki Ar/He o ciśnieniu 1,2 atm. Mieszanka gazu nośnego i badanej próbki była impulsowo wprowadzana do komory próżniowej z częstotliwością około 3 Hz, w kierunku prostopadłym do osi rezonatora Fabry’ego-Perota. Na tym samym spektrometrze przeprowadzono pomiar efektu Starka w celu wyznaczenia momentów dipolowych anizolu i benzaldehydu. Część przejść rotacyjnych została zmierzona przez Svena Thorwirtha w Centrum Astrofizyki Harvard University [103] na spektrometrze FTMW, który pozwala na pomiary z dokładnością subdopplerowską do 41 GHz. W tym przypadku próbkę rozciągano Ne pod ciśnieniem 3,5 atm. Mieszanke wprowadzano do komory próżniowej z częstotliwością impulsów 6 Hz w kierunku równoległym do osi rezonatora Fabry’ego-Perota spektrometru. W obydwu spektrometrach zawartość badanej próbki w gazie nośnym nie przekraczała 1%.

Widma rotacyjne dla wyższych wartości wzbudzenia rotacyjnego w zakresie 170–330 GHz otrzymane zostały przez Lecha Pszczółkowskiego za pomocą szeroko–prze-strajalnego spektrometru MMW w IF PAN opisanego w [104, 105]. Widmo rotacyjne w zakresie fal milimetrowych było zarejestrowane w temperaturze pokojowej i ciśnieniu par próbki 20–30 mTorr.

W celu zwiększenia czułości spektrometru FTMW w IFPAN w Warszawie do obserwacji słabych linii rzadkich izotopomerów po raz pierwszy użyto jako gazu nośnego mieszanki argonu i helu (rozdział 3.3). Wpływ rodzaju gazu nośnego na intensywność linii oraz ich kształt w spektrometrze FTMW z naddźwiękową wiązką molekularną jest znany i takie badania niejednokrotnie były przeprowadzane [83, 84, 86]. Przy wyborze gazu nośnego szukano kompromisu między intensywnością sygnału i wielkością rozszczepienia dopplerowskiego. Przy zastosowaniu argonu uzyskuje się dość małe rozszczepienie Dopplera jednak intensywność sygnału molekularnego jest zwykle znacznie mniejsza niż dla helu. Z drugiej strony He jest lżejszy i posiada większą prędkość ekspansji co powoduje występowanie dużego rozszczepienia Dopplera. Ponadto uzyskany interferogram jest nawet kilkakrotnie krótszy, w wyniku czego dokładność zmierzonej częstotliwości linii jest wyraźnie mniejsza niż dla argonu. Z tych powodów Ne, aczkolwiek drogi, uważany był za optymalny gaz nośny. Podczas obserwacji jednopodstawionych odmian izotopowych anizolu i benzaldehydu o naturalnej zawartości ^{13}C i ^{18}O stwierdzono, że stosowanie mieszanki gazu nośnego o składzie 3:1 He:Ar kilkakrotnie zwiększa intensywność obserwowanych linii. Jednak w odróżnieniu od czystego He rozszczepienie Dopplera pozostawało prawie niezmienione w stosunku do przypadku kiedy użyto czystego Ar. Przydatność stosowania tego typu mieszanki stwierdzono także dla szeregu innych cząsteczek (rozdział 3.3).

Tabela 4.1: Wyznaczone stałe spektroskopowe stanu podstawowego dla benzaldehydu i anizolu.

		Benzaldehyd	Anizol
A	(MHz)	5234,364365(54) ^a	5028,84414(19)
B	(MHz)	1564,274377(22)	1569,364308(68)
C	(MHz)	1204,681915(16)	1205,825614(41)
Δ_J	(kHz)	0,0685649(35)	0,0603743(39)
Δ_{JK}	(kHz)	0,162745(28)	0,041045(33)
Δ_K	(kHz)	0,73945(16)	0,783354(67)
δ_J	(kHz)	0,0179591(14)	0,0159437(18)
δ_K	(kHz)	0,28928(11)	0,179228(90)
Δ_i^b	(uÅ ²)	-0,113490(7)	-3,40940(2)
Δ_q^c	(MHz ²)	0,00445(8)	-0,00261(7)
N_{lines}		387	154
σ_{fit}	(kHz)	68,3	39,7
σ_w^d		0,755	0,799

^aBłąd standardowy w jednostkach ostatnich podanych cyfr.

^bDefekt planarny, $\Delta_i = I_c - I_a - I_b$.

^cDefekt czwartego rzędu, $\Delta_q = 4C\Delta_J - (B - C)\Delta_{JK} - 2(2A + B + C)\delta_J + 2(B - C)\delta_K$, Ref.[107].

^dBłąd ważony obliczony przy założeniu, że dokładność pomiaru częstotliwości dla spektrometru FTMW wynosi 2 kHz, a dla spektrometru MMW 50 kHz. W pasowaniu wykorzystano także linie z pracy [102] o dokładności pomiarowej 100 i 200 kHz.

4.2 Widmo rotacyjne

W pierwszej kolejności otrzymano widmo rotacyjne w zakresie fal milimetrycznych za pomocą spektrometru MMW, rozpoczynając poszukiwania na podstawie opublikowanych danych z zakresu fal centymetrycznych [101, 102]. Następnie przeprowadzono pomiar widm anizolu i benzaldehydu z dokładnością subdopplerowską na spektrometrze FTMW. W benzaldehydzie składowa momentu dipolowego μ_a jest prawie trzykrotnie większa od składowej μ_b , co prowadzi do znacznie większej intensywności przejść typu a niż typu b . W anizolu różnica składowych μ_a i μ_b wynosi około 30% a intensywność linii obydwu rodzajów przejść jest porównywalna. Dla obydwu cząsteczek zmierzono przejścia rotacyjne typu $^aR_{0,1}$ i typu $^bR_{1,1}$ w zakresie od 7 do 18,3 GHz. W przypadku benzaldehydu udało się także zaobserwować sześć niskoczęstotliwościowych przejść typu $^bQ_{1,-1}$.

Tabela 4.2: Wyznaczone stałe rotacyjne stanu podstawowego siedmiu jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz odmiany izotopowej ^{18}O anizolu.

	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$
<i>A</i>	5026,2317(22)	4971,1629(14)	4941,3969(17)	5024,4815(17)
<i>B</i>	1568,32278(45)	1569,39700(30)	1560,67171(36)	1544,89401(33)
<i>C</i>	1205,06281(20)	1202,50059(13)	1195,63019(16)	1191,08283(14)
N_{lines}	6	6	6	6
σ_{fit}	1,3	0,8	1,0	1,1
<hr/>				
	$^{13}\text{C}_5$	$^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_7$	^{18}O
<i>A</i>	4978,7261(27)	4947,3917(27)	5020,6029(27)	4992,9008(27)
<i>B</i>	1553,66117(54)	1568,44249(56)	1533,15630(53)	1539,14705(61)
<i>C</i>	1193,67365(24)	1200,53919(25)	1183,87944(24)	1185,89783(30)
N_{lines}	6	6	6	6
σ_{fit}	1,5	1,6	1,6	1,2

Tabela 4.3: Wyznaczone stałe rotacyjne stanu podstawowego siedmiu jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz odmiany izotopowej ^{18}O benzaldehydu.

	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$
<i>A</i>	(MHz) 5231,8257(11)	5170,794(17)	5140,865(10)	5230,851(16)
<i>B</i>	(MHz) 1563,207463(11)	1564,31515(18)	1555,48660(14)	1540,23125(15)
<i>C</i>	(MHz) 1203,917994(10)	1201,30492(17)	1194,48168(13)	1190,19317(14)
N_{lines}	6	6	7	6
σ_{fit}	(kHz) 0,08	1,4	1,2	1,1
<hr/>				
	$^{13}\text{C}_5$	$^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_7$	^{18}O
<i>A</i>	(MHz) 5176,494(11)	5145,957(14)	5221,040(12)	5222,119(19)
<i>B</i>	(MHz) 1549,04664(17)	1563,49755(15)	1546,32114(15)	1492,77449(27)
<i>C</i>	(MHz) 1192,58320(14)	1199,47636(14)	1193,31513(15)	1161,22145(22)
N_{lines}	6	6	7	7
σ_{fit}	(kHz) 1,2	1,1	1,3	1,7

Stałe rotacyjne obydwu cząsteczek otrzymano z pasowania danych spektroskopowych hamiltonianem Watsona w redukcji A i reprezentacji I^r [106], a wyniki przedstawiono w tabeli 4.1. W pasowaniu oprócz danych spektroskopowych otrzymanych w Instytucie Fizyki w Warszawie i w Harvardzie wykorzystano także linie z pracy [102]. To, że benzaldehyd jest cząsteczką płaską a anizol niepłaską jest wyraźnie widoczne w wartościach defektu planarnego, natomiast nie ma wyraźnych różnic w wielkości defektu czwartego rzędu. Wartość defektu czwartego rzędu dla anizolu i benzaldehydu jest porównywalna z wartością $0,00381 \text{ MHz}^2$ we fluorobenzenie [108].

Uzyskane dokładne stałe rotacyjne odmian macierzystych anizolu i benzaldehydu pozwoliły na zmierzenie widm rotacyjnych jednopodstawionych odmian izotopowych w próbkach o naturalnym składzie izotopowym. Tak samo jak w przypadku kamfory [28] odmian izotopowych szukano w kolejności rosnącej odległości podstawionego atomu od środka masy cząsteczki. Przewidzenie widm wykonano na podstawie obliczeń *ab initio* geometrii anizolu i benzaldehydu w bazie MP2/6-31G(d,p) programem PC-GAMESS [109], który jest wersją pakietu GAMESS [110] zoptymalizowaną do pracy na komputerach typu PC. W celu zwiększenia jakości przewidzenia obliczone geometrie skalowano współczynnikiem dobranym dla jak najdokładniejszego odtworzenia eksperymentalnych stałych rotacyjnych odmiany macierzystej. Ponadto poszukiwania jednopodstawionej odmiany izotopowej ^{18}O , której widmo rotacyjne jest pięciokrotnie słabsze niż odmiany ^{13}C , rozpoczęto dopiero po wstępnym dopasowaniu geometrii na podstawie danych zmierzonych już izotopomerów ^{13}C . Poddano także szczegółowej analizie liczbę i typ przejść rotacyjnych pozwalających na wiarygodne wyznaczenie wszystkich trzech stałych rotacyjnych przy małej liczbie zmierzonych przejść. Dla każdej odmiany zmierzono po 6-7 przejść typu a oraz typu b . Wszystkie zmierzone częstotliwości odmian izotopowych znajdują się w tabelach A.1 i A.2 w dodatku A. Wyznaczone stałe rotacyjne zebrano w tabeli 4.2 dla anizolu i w tabeli 4.3 dla benzaldehydu. We wszystkich przypadkach wartości stałych uwzględniających odkształcenie siłą odśrodkową założono w oparciu o wartości uzyskane dla odmiany macierzystej. Odchylenie częstotliwości przejść rotacyjnych obliczonych i zmierzonych w eksperymencie jest w granicach błędu pomiarowego spektrometru. Anomalnie duża dokładność stałych rotacyjnych odmiany $^{13}\text{C}_1$ w benzaldehydzie jest konsekwencją małej ilości przejść wykorzystanych w pasowaniu, co nie spełnia warunków stosowania analizy statystycznej.

4.3 Geometria molekuł

Do wyznaczenia geometrii podstawieniowej r_s anizolu i benzaldehydu wykorzystano stałe rotacyjne odmiany macierzystej (tabela 4.1) oraz jednopodstawionych odmian izotopowych (tabele 4.2 i 4.3). W przypadku benzaldehydu wykorzystano także stałe spektroskopowe ze struktury, w której proton grupy aldehydowej przy atomie węgla C_7 [102] podstawiono deuterem. Współrzędne atomów obydwu cząsteczek wyznaczone za pomocą równań Kraitchmana [62, 111] przedstawione są w tabeli 4.4. Błąd wyznaczenia współrzędnych, $\delta z = 0,0015/|z| \text{ \AA}$, oszacowano na podstawie kryterium

Tabela 4.4: Tabela współrzędnych podstawieniowych (w Å) wyznaczonych dla anizolu i benzaldehydu.

Anizol	a	δa	b	δb	R^a
C ₁	0,4638	0,0032	-0,2294	0,0065	0,5170(50)
C ₂	0,0819 <i>i</i>		1,0831	0,0014	1,0799(24)
C ₃	-1,3379	0,0011	1,3431	0,0011	1,8960(14)
C ₄	-2,2649	0,0007	0,2997	0,0050	2,2846(11)
C ₅	-1,8055	0,0008	-1,0162	0,0015	2,0718(13)
C ₆	-0,4347	0,0035	-1,2908	0,0012	1,3623(19)
C ₇	2,7651	0,0005	0,4143	0,0036	2,7959(9)
O	1,7898	0,0000	-0,6151	0,0024	1,8924(14)
Benzaldehyd	a	δa	b	δb	R
C ₁	0,4710	0,0032	-0,2172	0,0069	0,5181(50)
C ₂	0,0918 <i>i</i>		1,0928	0,0014	1,0891(24)
C ₃	-1,3499	0,0011	1,3345	0,0011	1,8983(14)
C ₄	-2,2522	0,0007	0,2583	0,0058	2,2668(12)
C ₅	-1,7833	0,0008	-1,0494	0,0014	2,0692(13)
C ₆	-0,4004	0,0038	-1,2923	0,0012	1,3532(19)
C ₇	1,9416	0,0008	-0,5020	0,0030	2,0053(13)
O	2,8034	0,0005	0,3507	0,0043	2,8252(9)
D	2,2167	0,0007	-1,5784	0,0011	2,7197(10)

^aOdstęłość podstawionego atomu od środka masy cząsteczki macierzystej.

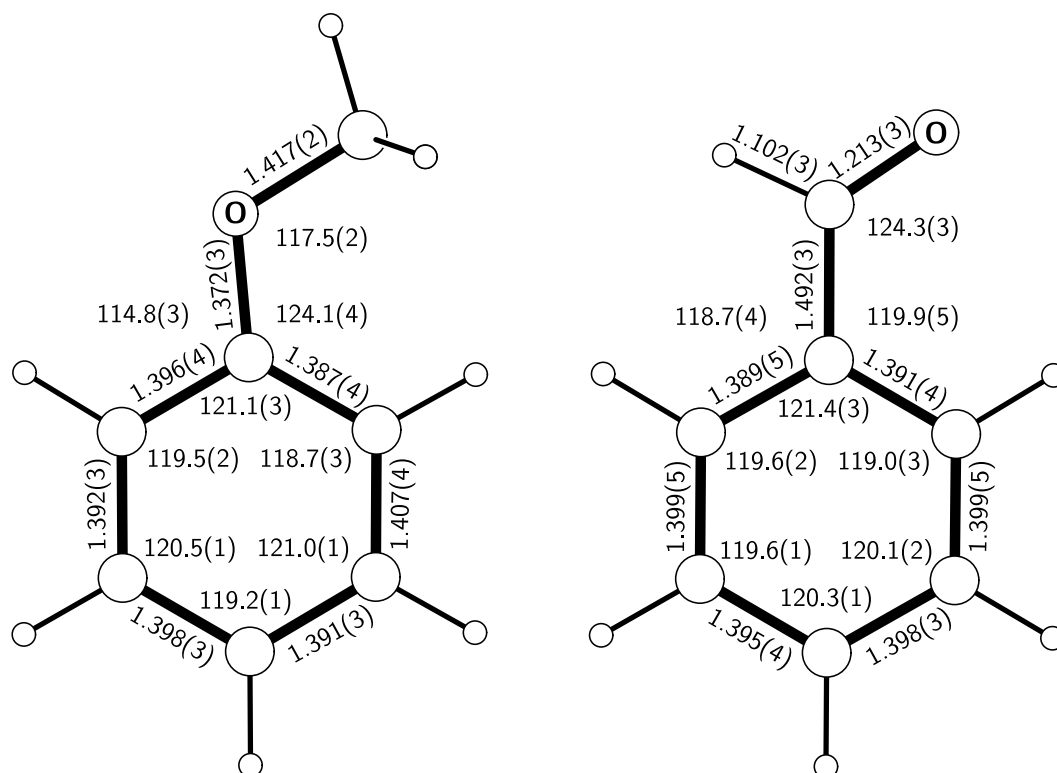
Costaina [63], które uwzględnia wpływ efektów oscylacyjno-rotacyjnych. Obliczoną strukturę r_s podano w tabeli 4.5, chociaż metoda podstawieniowa nie pozwoliła na wyznaczenie wszystkich parametrów strukturalnych badanych cząsteczek. Atom C₂ w obydwu cząsteczkach znajduje się na tyle blisko osi b , że jego współrzędna a okazuje się liczbą urojoną (rozdział 2.4) a jej wartość wynosi 0,082*i* dla anizolu i 0,092*i* dla benzaldehydu. Nie pozwala to na wyznaczenie długości wiązań C₁C₂ i C₂C₃ oraz kątów strukturalnych zawierających atom C₂. Ponadto podstawienie ¹³C w pierścieniu benzynowym powoduje niewielką rotację pierścienia w stosunku do osi głównych, co prowadzi do zmniejszenia i tak dość małych wartości współrzędnych niektórych atomów. Dotyczy to głównie atomów C₁ i C₄, których małe wartości współrzędnych a i b dla C₁ i b dla C₄ powodują zmniejszenie dokładności wielu parametrów strukturalnych.

Zwykle pasowanie wszystkich dostępnych stałych spektroskopowych do parametrów strukturalnych metodą najmniejszych kwadratów pozwala na wyznaczenie geo-

Tabela 4.5: Porównanie parametrów strukturalnych (w Å i stopniach) dla anizolu i benzaldehydu.

	Anizol			Benzaldehyd			
	r_s	$r_m^{(1)}$	$ab\ initio^a$	r_g^b	r_s	$r_m^{(1)}$	$ab\ initio^a$
$r(C_1C_2)$	–	1,387(4)	1,399	1,398(5)	–	1,391(4)	1,401
$r(C_1C_6)$	1,391(6)	1,396(4)	1,401	1,398	1,384(6)	1,390(5)	1,399
$r(C_2C_3)$	–	1,407(4)	1,399	1,390(8)	–	1,399(5)	1,392
$r(C_5C_6)$	1,398(4)	1,392(3)	1,390	1,390	1,404(4)	1,399(4)	1,395
$r(C_3C_4)^c$	1,396(4)	1,391(3)	1,392	1,397(12)	1,404(5)	1,398(3)	1,400
$r(C_4C_5)$	1,394(5)	1,398(3)	1,399	1,397	1,389(6)	1,395(4)	1,396
$r(C_1O)$	1,381(4)	1,372(3)	1,372				
$r(C_7O)$	1,418(3)	1,417(2)	1,422	1,212(3)	1,212(4)	1,213(3)	1,227
$r(C_1C_7)$				1,479(4)	1,498(4)	1,492(3)	1,480
$r(C_7H)$				1,109(19)	1,111(3)	1,102(3)	1,106
$\angle(C_6C_1C_2)$	–	121,1(3)	120,1	119,9(7)	–	121,4(3)	120,3
$\angle(C_1C_2C_3)$	–	118,7(3)	119,2	120,2(10)	–	119,0(4)	119,6
$\angle(C_1C_6C_5)$	118,9(6)	119,5(2)	120,0	120,2	119,1(6)	119,6(2)	119,9
$\angle(C_2C_3C_4)$	–	121,0(1)	121,0	119,5(6)	–	120,1(2)	120,1
$\angle(C_4C_5C_6)$	120,6(6)	120,5(1)	120,4	119,5	119,7(6)	119,6(1)	119,8
$\angle(C_3C_4C_5)$	119,1(5)	119,2(1)	119,3	120,7(5)	120,3(5)	120,3(1)	120,2
$\angle(C_6C_1O)$	114,0(5)	114,8(3)	115,1				
$\angle(C_1OC_7)$	117,2(4)	117,5(3)	116,6				
$\angle(C_6C_1C_7)$					118,1(6)	118,7(4)	119,7
$\angle(C_1C_7O)$				123,6(4)	124,4(5)	124,3(3)	124,3
$\angle(C_1C_7H)$					115,3(5)	115,2(3)	115,0
$c_\alpha^c / (u^{1/2}\text{Å})$		0,0219(3)				0,0157(3)	
$\sigma_{fit}^d /$		0,0036				0,0040	

^aObliczono na poziomie MP2/6-31G(d,p).^bGeometria otrzymana na podstawie dyfrakcji elektronowej, Ref.[112]. Założono, że pierścień benzenowy jest symetryczny względnie osi C₁C₄.^cPasowanie wykonane przy założeniu $c_a=c_b=c_c$.^dBłąd standardowy pasowania 27 momentów bezwładności dla anizolu, i 30 momentów bezwładności dla benzaldehydu.



Rysunek 4.2: Geometria $r_m^{(1)}$ dla anizolu (po lewej) i benzaldehydu (po prawej).

metrii r_0 i rozwiązanie tego typu problemu. Jednak w bieżącym przypadku nie udało się otrzymać zadowalającego wyniku, gdyż błąd wyznaczenia parametrów geometrii r_0 okazał się większy niż dla geometrii r_s . Do wyznaczenia geometrii cząsteczek wykorzystano więc nową wersję metody r_m zaproponowaną niedawno przez Watsona i współpracowników [30] pozwalającą na wyznaczenie tzw. geometrii $r_m^{(1)}$. Taka geometria jest wynikiem pasowania momentów bezwładności stanu podstawowego z wykorzystaniem współczynników opisujących ich całkowite wkłady oscylacyjno-rotacyjne i jest ona jakościowo podobna do geometrii równowagowej r_e . Do pasowania eksperymentalnych danych użyto programu **STRFIT** [37].

Wyniki pasowania geometrii $r_m^{(1)}$ podano w tabeli 4.5 i przedstawiono graficznie na rysunku 4.2. Dla porównania, w tabeli 4.5 zestawiono także parametry strukturalne geometrii r_s , parametry otrzymane na podstawie obliczeń *ab initio* oraz geometrię uzyskaną metodą elektronowej dyfrakcji rentgenowskiej dla benzaldehydu [112]. Z wyjątkiem protonu grupy aldehydowej w benzaldehydzie stałe spektroskopowe otrzymano tylko dla odmian zawierających jedno podstawienie izotopowe ciężkiego atomu ¹³C lub ¹⁸O. Przyjęto więc założenia dotyczące parametrów strukturalnych związanych z atomami wodoru. Wszystkie kąty $\angle(\text{HCC})$ założono na podstawie wartości otrzymanych z obliczenia *ab-initio* na poziomie MP2/6-31G(d,p) przeprowadzonego z wykorzystaniem programu PC-GAMESS [109]. Długość wiązania $r(\text{CH})$ założono na wartości otrzymanej na podstawie wzoru $r(\text{MP2}) + [r(\text{MP2}) - r(\text{HF})]/4$ dla wyników obliczeń *ab initio* MP2 i Hartree Focka z wykorzystaniem bazy 6-31G(d,p).

Słuszność takiego przybliżenia potwierdzają porównania wyników eksperymentalnych z obliczeniami *ab initio* [113]. Dla takich długości wiązań $r(\text{CH})$, parametr δ_{H} w modelu $r_m^{(1)}$ założono na podstawie wyników dla cząsteczek dwuatomowych [30], jako średnią wartość równą $0,01 \text{ \AA}$. Do wyznaczenia geometrii płaskiego szkieletu obydwu cząsteczek składającego się z 8 atomów trzeba określić 13 niezależnych parametrów, a w przypadku benzaldehydu potrzebne są jeszcze 2 dodatkowe parametry służące do lokalizacji protonu grupy aldehydowej. Z eksperymentu otrzymano 27 momentów bezwładności dla anizolu i 30 dla benzaldehydu. Taka liczba danych okazała się jednak niewystarczająca do uzyskania stabilnego numerycznie pasowania z wykorzystaniem trzech różnych stałych c_α w modelu geometrii $r_m^{(1)}$. Z tego powodu wprowadzono ostatecznie już założenie dotyczące równości tych stałych, tzn. $c_a = c_b = c_c$. Założenie to wynika z obserwacji iż w wielu pasowaniach wykonanych przez Watsona i współpracowników [30] wielkości parametrów c_α są porównywalne.

Jakość pasowania geometrii $r_m^{(1)}$ dla obydwu cząsteczek jest bardzo dobra, gdyż dopasowane parametry pozwalają na odtworzenie eksperymentalnych stałych rotacyjnych z dokładnością 0.1 MHz . Dokładność wyznaczenia długości wiązań, a szczególnie kątów, jest znacznie większa niż dla geometrii r_s oraz geometrii otrzymanej z dyfrakcji elektronowej w przypadku benzaldehydu. Zgodność geometrii $r_m^{(1)}$ i obliczeń *ab initio* jest też dość dobra, a niektóre niezgodności łatwo wyjaśnić. Wartości eksperymentalne r_g , r_s i $r_m^{(1)}$ dla długości wiązania $r(\text{C}=\text{O})$ są zgodne między sobą natomiast są zauważalnie mniejsze niż wartość obliczona. Jednak taki wynik jest często obserwowany [113]. Uzyskana eksperymentalnie długość wiązania $r(\text{C}_1\text{C}_7)$ w benzaldehydzie jest większa od długości obliczonej teoretycznie, co może wynikać także z mniejszej dokładności w obliczeniach *ab initio* rozkładu gęstości elektronowej na atomie C_7 . Zagadnienie naprzemiennej zmienności długości wiązań $\text{C}-\text{C}$ w pierścieniu benzenowym nie jest łatwe do analizy, ponieważ wielkość błędu eksperymentalnego stanowi około połowy maksymalnej różnicy długości sąsiednich wiązań. Dla ułatwienia analizy tabeli 4.5 geometrię $r_m^{(1)}$ obydwu cząsteczek przedstawiono także na rysunku 4.2. W przypadku anizolu wyraźnie widzimy alternację długości wiązań – $r(\text{C}_1\text{C}_6) > r(\text{C}_1\text{C}_2)$, $r(\text{C}_2\text{C}_3) > r(\text{C}_5\text{C}_6)$ i $r(\text{C}_4\text{C}_5) > r(\text{C}_3\text{C}_4)$, co dobrze zgadza się z wynikami otrzymanymi z obliczeń *ab initio*. Natomiast dla benzaldehydu długości sąsiednich wiązań CC są praktycznie takie same w granicach błędu pomiarowego, co oznacza, że grupa aldehydowa powoduje znacznie słabszy efekt AGIBA niż grupa metoksylova. Należy zaznaczyć, że geometria otrzymana z obliczeń *ab initio* także wskazuje na znacznie mniejsze różnice w długościach sąsiednich wiązań CC dla benzaldehydu.

4.4 Elektryczny moment dipolowy

Dokładny pomiar momentu dipolowego anizolu i benzaldehydu przeprowadzono na podstawie pomiaru efektu Starka z wykorzystaniem spektrometru FTMW. W przypadku anizolu zmierzono cztery składowe starkowskie należące do dwóch różnych przejść rotacyjnych, przejścia $3_{13} \leftarrow 2_{02}$ typu *b* i przejścia $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ typu *a*. Moment

Tabela 4.6: Zestawienie zmierzonych i obliczonych elektrycznych momentów dipolowych dla anizolu i benzaldehydu.

		Benzaldehyd				Anizol			
		zmierzony	HF ^a	MP2 ^a	B3LYP ^a	zmierzony	HF	MP2	B3LYP
$ \mu_a $	(D)	2,9061(22) ^b	3,15	2,81	3.09	0,6937(12)	0,60	0,65	0,76
$ \mu_b $	(D)	1,1883(10)	1,45	1,14	1.11	1,0547(8)	1,51	1,15	1,08
μ_{tot}	(D)	3,1397(24)	3,47	3,03	3.28	1,2623(14)	1,63	1,32	1,32
N_t, N_s^c		3;36				2;28			
σ_{fit}	(kHz)	1,96				0,93			

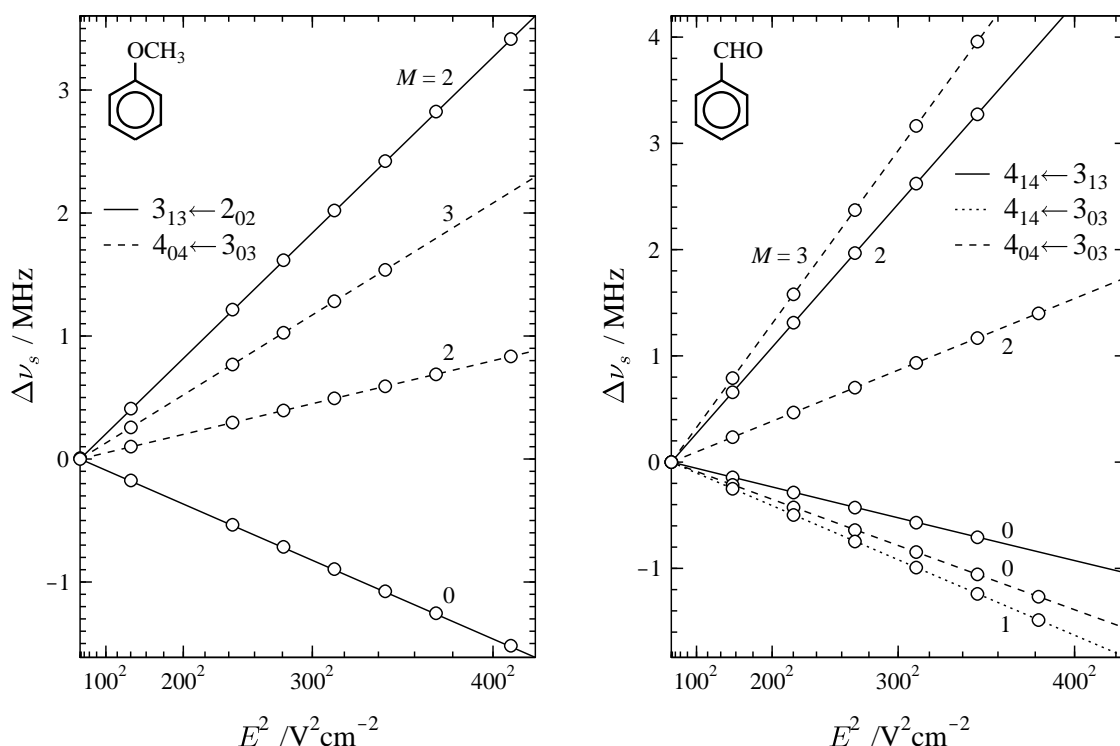
^aDla bazy 6-31G(d,p).

^bBłąd standardowy pasowania dla obydwu cząsteczek zwiększony o konserwatywnie oszacowany błąd w kalibracji stosowanego pola elektrycznego.

^cLiczba różnych zbadanych przejść rotacyjnych N_t , i ogólna liczba pasowanych składowych Starka N_s .

dipolowy benzaldehydu wyznaczono na podstawie pomiaru przesunięcia starkowskiego sześciu składowych dla trzech przejść rotacyjnych $4_{14} \leftarrow 3_{13}$, $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ i $4_{14} \leftarrow 3_{03}$. Dane eksperymentalne pasowano przy pomocy programu **QSTARK** [37], a otrzymane wartości eksperymentalne oraz z obliczeń *ab initio* podano w tabeli 4.6. Błąd pasowania danych eksperymentalnych jest porównywalny z nominalną dokładnością 2 kHz spektrometru FTMW. Rysunek 4.3 przedstawia graficznie przesunięcie składowych starkowskich w funkcji kwadratu natężenia przyłożonego pola elektrycznego dla anizolu i benzaldehydu. W przypadku obydwu cząsteczek wszystkie składowe wykazują czysty efekt Starka drugiego rzędu. Zmierzone składowe starkowskie podano w dodatku A w tabeli A.3. Moment dipolowy anizolu i benzaldehydu zmierzono z dokładnością 0,1%. Najbardziej istotny wkład do błędów wyznaczonych wartości wynika z niepewności w kalibracji stosowanego pola elektrycznego.

Orientację i względną wielkość eksperymentalnego momentu dipolowego badanych cząsteczek przedstawia rysunek 4.1, gdzie kierunek momentu dipolowego oznaczono na podstawie obliczeń *ab initio*. Jak widać z rysunku 4.1 orientacja momentów dipolowych w anizolu i benzaldehydzie jest bardzo bliska do kierunku polaryzacji wiązania C-O w tych cząsteczkach. Tabela 4.6 przedstawia porównanie wartości eksperymentalnych z wynikami obliczeń *ab initio* w bazie 6-31G(d,p) na poziomach MP2, HF i B3LYP. Znana wcześniejsza wartość momentu dipolowego benzaldehydu 3,21(4) D [114] zmierzona w fazie gazowej zgadza się z wartością 3,140(2) D z bieżącej pracy na poziomie 2σ . Natomiast wartości momentu dipolowego 2,73 – 2,99 D zmierzone w fazie ciekłej [115] są znacznie mniejsze niż w przypadku izolowanej cząsteczki. Znana z literatury wartość momentu dipolowego dla anizolu 1,38(7)D [116], uzyskana w fazie gazowej, też jest zgodna z wartością otrzymaną w bieżącej pracy na poziomie 2σ . Jednakże w niniejszej pracy dokładność wyznaczenia momentów dipolowych obydwu badanych cząsteczek poprawiono o ponad rząd wielkości.



Rysunek 4.3: Wybrane składowe starkowskie dla przejść rotacyjnych typu *a* i typu *b* dla anizolu (po lewej) i benzaldehydu (po prawej).

4.5 Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na dokładne przewidzenie widma rotacyjnego anizolu i benzaldehydu aż do zakresu fal submilimetrowych. Oprócz stałych spektroskopowych wyznaczono także dla obydwu cząsteczek dokładne wartości momentu dipolowego. Wyznaczenie stałych rotacyjnych jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C i ^{18}O pozwoliło na otrzymanie bardziej wiarygodnej geometrii badanych cząsteczek. Niestety uzyskany poziom dokładności jest jeszcze za niski do dokładniejszej analizy zagadnienia przemienności długości wiązań C-C w pierścieniu benzynowym. Jednak przedstawione wyniki potwierdzają obecność efektu AGIBA w anizolu. Stwierdzono też, że w benzaldehydzie efekt ten jest o wiele mniejszy i jest na poziomie poniżej błędów wyznaczenia parametrów strukturalnych. Jedną z możliwości zmniejszenia wpływu tego typu błędu na otrzymane wyniki jest obliczenie średniej wartości odpowiednich długości wiązań. Jeśli b_1 odpowiada średniej wartości długości wiązań $\text{C}_1\text{-C}_2$, $\text{C}_3\text{-C}_4$, $\text{C}_5\text{-C}_6$, a b_2 średniej wartości $\text{C}_2\text{-C}_3$, $\text{C}_4\text{-C}_5$, $\text{C}_1\text{-C}_6$, to dla anizolu otrzymujemy $b_1=1,390 \text{ \AA}$, $b_2=1,400 \text{ \AA}$, a dla benzaldehydu $b_1=1,396 \text{ \AA}$, $b_2=1,395 \text{ \AA}$. Takie wartości dobrze zgadzają się z wynikami obliczeń *ab initio* [96, 97] dotyczącymi wielkości efektu AGIBA w obydwu cząsteczkach. Poprzednie badania eksperymentalne tego efektu wykonano dla jednopodstawionych pochodnych benzenu na podstawie analizy statystycznej danych uzyskanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej [116].

Podczas poszukiwań i obserwacji bardzo słabych widm jednopodstawionych odmian ^{18}O przy wykorzystaniu próbki o naturalnej zawartości izotopowej przeprowadzono także badania wpływu gazu nośnego na intensywność linii. Na podstawie uzyskanych wyników dla powyższych oraz szeregu innych cząsteczek (rozdział 3.3), stwierdzono że mieszanka gazu nośnego 3:1 He:Ar stanowi alternatywę dla neonu a jej zaletą jest niski koszt eksploatacji. Jest to wynik który może znaleźć dość szerokie praktyczne zastosowanie.

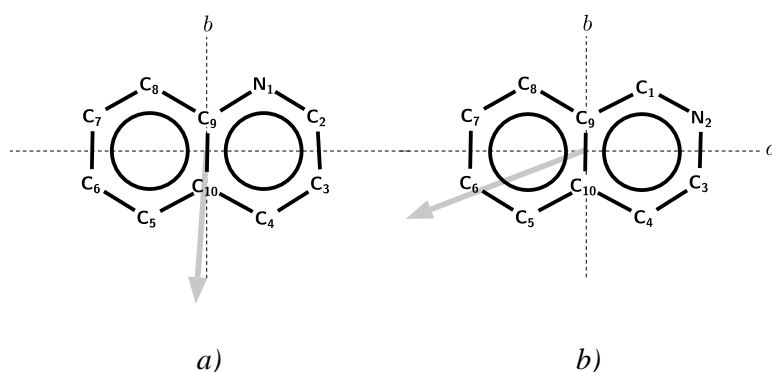
Rozdział 5

Chinolina i izochinolina

Chinolina i izochinolina (C_9H_7N) przedstawione na rysunku 5.1 są związkami heterocyklicznymi zawierającymi atom azotu, zbudowanymi z pierścienia benzenowego skondensowanego z pierścieniem pirydynowym. W temperaturze pokojowej mają postać oleistej cieczy. Chinolina i izochinolina znajdują zastosowanie w przemyśle, głównie do produkcji barwników i leków. Pierwsze wnikliwe badania widm oscylacyjnych tych cząsteczek wykonano w końcu lat 60-tych [117]. W niniejszej pracy po raz pierwszy przeprowadzono badanie tych substancji metodą spektroskopii rotacyjnej. Celem ich był dokładny pomiar szeregu podstawowych właściwości molekularnych badanych cząsteczek, a także poszerzenie bazy danych laboratoryjnych służących do poszukiwania i identyfikacji molekuł występujących w przestrzeni międzygwiazdowej.

Dotychczas w obłokach materii międzygwiazdowej odkryto około 130 różnych cząsteczek dzięki obserwacji ich widm rotacyjnych za pomocą radioastronomii fal centymetrowych i milimetrycznych [98]. Większość tych molekuł składa się z niewielu atomów, a wśród nich jedynie kilka zbudowanych jest z ośmiu lub więcej atomów. Największą ze znalezionych molekuł jest cyjanopoliacetylen $HC_{11}N$ zawierający 13 atomów. Wśród znalezionych molekuł jest dość mało cząsteczek pierścieniowych podczas, gdy małe pierścieniowe cząsteczki aromatyczne są podstawowymi składnikami związków biologicznych. Jednymi z większych organicznych molekuł, które występują w kosmosie są policykliczne węglowodory aromatyczne (PAH) [99, 118]. Ich obecność dotychczas stwierdzono w meteorytach [119] oraz w pyłe kosmicznym [120]. Jeżeli cząsteczki typu PAH rzeczywiście występują w kosmosie to można by oczekiwać, że proste pierścienie heterocykliczne, na przykład zawierające atom azotu, powinny być obserwowane w obłokach międzygwiazdowych.

Prawie wszystkie dotychczasowe poszukiwania w przestrzeni międzygwiazdowej pierścieni organicznych dały negatywny wynik [121]. Zaobserwowano jedynie nieliczne linie nie wykluczające występowania 2H-aziriny i azirydiny [122] zbudowanych z pierścieni trójatomowych oraz pirymidyny [123] posiadającej pierścień sześciatomowy. Obecne badania zostały wykonane w celu rozszerzenia zakresu takich poszukiwań także na cząsteczki dwupierścieniowe. Ponadto przeprowadzone w niniejszej



Rysunek 5.1: Geometria chinoliny (a) i izochinoliny (b). Strzałkami zaznaczono orientację elektrycznego momentu dipolowego.

pracy wszechstronne badania widma rotacyjnego chinoliny i izochinoliny pozwoliły na uzyskanie nowych dokładnych informacji o szeregu istotnych właściwościach molekularnych tych cząsteczek.

5.1 Warunki eksperymentalne

Widma rotacyjne obydwu cząsteczek badano przy użyciu dwóch spektrometrów w laboratorium Fal Milimetrowych i Submilimetrowych w IFPAN: spektrometru **FTMW** oraz spektrometru fal milimetrowych **MMW**. Udział autora dotyczył wszystkich pomiarów i analizy wyników otrzymanych za pomocą spektrometru **FTMW**, natomiast pomiary **MMW** zostały wykonane przez Lecha Pszczółkowskiego. Spektrometr **FTMW** umożliwił pomiar przejść rotacyjnych dla najniższych wartości liczby kwantowej J . Na tym spektrometrze wykonano także pomiary elektrycznego momentu dipolowego oraz struktury nadsubtelnej w widmie rotacyjnym. Pomiary cząsteczek przeprowadzono przepuszczając argon jako gaz nośny nad ciekłą próbką. Ciśnienie argonu utrzymywano na poziomie 1 atm. Dla uzyskania odpowiedniej koncentracji próbki w gazie nośnym zbiorniczek ze stali nierdzewnej zawierający próbkę podgrzewano do temperatury 50-70°C. W takich warunkach obserwowano dostatecznie silny sygnał molekularny. Mieszanka gazu nośnego i badanej próbki była wprowadzana impulsowo do komory próżniowej z częstotliwością impulsów 3 Hz. Każdy impuls gazowy był sondowany przez okres 1 ms za pomocą sekwencji jedenastu kolejnych impulsów mikrofalowych.

Widma rotacyjne chinoliny i izochinoliny dla wyższych wartości liczby kwantowej J otrzymane zostały za pomocą szeroko–przestrajalnego spektrometru **MMW** w

Tabela 5.1: Stałe spektroskopowe dla chinoliny i izochinoliny wyznaczone na podstawie pasowania do zmierzonych częstości przejść rotacyjnych hamiltonianu Watsona w redukcji A i reprezentacji I' .

		Chinolina	Izochinolina
A	(MHz)	3145,533013(79) ^a	3199,00020(30)
B	(MHz)	1271,577972(74)	1237,931586(74)
C	(MHz)	905,739406(44)	892,753595(48)
Δ_J	(Hz)	19,1103(32)	18,8548(29)
Δ_{JK}	(Hz)	47,0313(98)	47,004(12)
Δ_K	(Hz)	161,461(19)	157,20(24)
δ_J	(Hz)	5,6621(15)	5,4543(17)
δ_K	(Hz)	60,622(24)	61,465(37)
Δ_i^b	(u Å ²)	-0,134059(36)	-0,137857(42)
Δ_q^c	(MHz ²)	0,000488(22)	0,000503(28)
N_{lines}^d		262,	272,
σ_{fit}	(kHz)	28,9	25,4
σ_w		0,967	0,850

^aBłąd standardowy w jednostkach ostatnich podanych cyfr.

^bDefekt planarny, $\Delta_i = I_c - I_a - I_b$.

^cDefekt czwartego rzędu, $\Delta_q = 4C\Delta_J - (B - C)\Delta_{JK} - 2(2A + B + C)\delta_J + 2(B - C)\delta_K$.

^dLiczba pasowanych przejść rotacyjnych.

IF PAN opisanego w [104, 105]. Widmo rotacyjne w zakresie fal milimetrych było zarejestrowane na statycznych próbkach w temperaturze pokojowej o ciśnieniu par 15–30 mTorr.

5.2 Widmo rotacyjne

Widma rotacyjne chinoliny i izochinoliny przewidziano na podstawie stałych rotacyjnych i momentów dipolowych uzyskanych z obliczeń *ab initio* na poziomie HF/6-31G** oraz MP2/6-31G**. Obliczenia wykonano wykorzystując program PC-GAMESS [110], który jest modyfikacją pakietu GAMESS dla komputerów klasy PC. Z obliczeń wynika, że orientacja momentów dipolowych w cząsteczkach istotnie się różni (Rys. 5.1). W chinolinie kąt między wektorem momentu dipolowego a osią a jest równy 94,09° natomiast w izocholinie wynosi on 22,55°. Z tego powodu ich widma rotacyjne są różne, gdyż w chinolinie dominują przejścia typu μ_b , a w izo-

chinolinie intensywniejsze są przejścia typu μ_a . Analizę widma rotacyjnego obydwu cząsteczek wykonano za pomocą spektrometru **MMW**. Zmierzone na nim około 250 przejść rotacyjnych dla każdej z cząsteczek w zakresie od 164 do 234 MHz. Stałe spektroskopowe chinoliny i izochinoliny przedstawione w tabeli 5.1 otrzymano z pasowania hamiltonianu Watsona w redukcji A i reprezentacji I' [124].

Na podstawie uzyskanych dokładnych stałych spektroskopowych wykonano pomiary składowych nadsubtelnych. Z powodu obecności jądra atomu azotu ^{14}N o spinie $I=1$, w każdej z cząsteczek wszystkie niskoczęstotliwościowe przejścia rotacyjne zmierzone za pomocą spektrometru **FTMW** wykazują bogatą strukturę nadsubtelną. Dla danej liczby kwantowej J widmo ma postać wyraźnie oddzielonych gęstych multipletów linii. Każdy multiplet posiada własną skomplikowaną strukturę o szerokości około 3–4 MHz. Chociaż wartość składowej momentu dipolowego μ_a dla chinoliny jest dość niska, (Tab. 5.3), to wysoka czułość spektrometru **FTMW** pozwoliła na zmierzenia także częstotliwości przejść rotacyjnych typu a . Wyniki pomiarów składowych nadsubtelnych dla chinoliny i izochinoliny umieszczono w dodatku A w tabelach A.4 i A.5.

Szeroki zakres liczb kwantowych dla zarejestrowanych przejść rotacyjnych, wynikający z połączenia wyników uzyskanych na dwóch różnych spektrometrach, pozwolił na wyznaczenie wartości stałych spektroskopowych czwartego rzędu. Defekt planarny dla obydwu molekuł jest ujemny i porównywalny z $\Delta_i = -0,1113(12)\text{u}\text{Å}^2$ w dwupierścieniowej cząsteczce indolu zbudowanej ze skondensowanych pierścieni benzenowego i pirolowego [125]. Defekt planarny dla chinoliny i izochinoliny jest mały i ujemny, ale jego wartość bezwzględna jest większa niż dla cząsteczek zawierających jeden pierścień aromatyczny jak na przykład dla pirymidyny, gdzie $\Delta_i = 0,03496(2)\text{u}\text{Å}^2$ [126].

Dokładność otrzymanych stałych odkształcenia czwartego rzędu pozwoliła na oszacowanie także wartości defektu czwartego rzędu Δ_q który, tak jak Δ_i , jest miarą odchyłki rzeczywistych stałych spektroskopowych od stałych dla idealnie płaskiej cząsteczki, dla której $\Delta_q = 0$. Wartości Δ_q dla chinoliny i izochinoliny są bardzo małe i są one znacznie mniejsze niż dla szeregu cząsteczek porównywanych w pracy [127]. Są one też mniejsze niż $\Delta_q = 0,0185(54)\text{MHz}^2$ w przypadku pirymidyny oraz $\Delta_q = 0,00391(22)\text{MHz}^2$ dla trichloroetyleny [128] co świadczy o tym, że geometria chinoliny oraz izochinoliny bardzo mało różni się od geometrii płaskiej.

5.3 Stałe rozszczepienia kwadrupolowego

Cząsteczki chinoliny oraz izochinoliny zawierają po jednym atomie azotu. Ponieważ najczęściej występująca odmiana izotopowa azotu ^{14}N ma spin $I=1$, to poprzez gradient wewnętrznego pola elektrycznego cząsteczki następuje oddziaływanie między jądrowym elektrycznym momentem kwadrupolowym jądra azotu a rotacyjnym momentem pędu. W wyniku tego oddziaływania powstaje struktura nadsubtelna przejść rotacyjnych cząsteczek. Zarówno dla chinoliny jak i izochinoliny każde przej-

Tabela 5.2: Eksperymentalne i obliczone stałe rozszczepienia kwadrupolowego dla ^{14}N w chinolinie i izochinolinie.

		Chinolina		Izochinolina	
		obs.	calc. ^a	obs.	calc. ^a
χ_{aa}	(MHz)	1,4629(10)	1,69	-3,5114(15)	-3,51
χ_{bb}	(MHz)	-4,6841(11)	-4,84	0,1304(19)	0,11
χ_{cc}	(MHz)	3,2213(11)	3,14	3,3810(19)	3,39
χ_{ab}	(MHz)	[0,35] ^b	0,35	2,81(42)	2,87
σ_{fit}	(kHz)	1,31		1,45	
$N_{\text{trans}}^{\text{c}}$		17,54		19,58	
χ_{zz}	(MHz)		-4,86	-5,04(25)	-5,09
θ_{za}	(deg)		93,17	28,5(20)	28,26
$\theta_{\text{str}}^{\text{d}}$	(deg)		90,34		29,89

^aZ obliczenia MP2/6-31G**, gradient pola przeskalowany współczynnikiem 1,125 wyznaczonym z danych dla pirymidyny, Ref.[126].

^bWartość założona.

^cLiczba zmierzonych przejść rotacyjnych i ogólna liczba pasowanych składowych nadsubtelnych.

^dKąt pomiędzy dwusieczną $\angle(\text{CNC})$ i prawą stroną osi a na (Rys.5.1).

ście rotacyjne zarejestrowane spektrometrem wnąkowym **FTMW** z rozdzielczością subdopplerowską składa się z multipletu linii wynikającego z rozszczepienia kwadrupolowego związanego z obecnością jądra azotu. Dla chinoliny zmierzono 54 składowe nadsubtelne siedemnastu przejść rotacyjnych. Najniższym zarejestrowanym przejściem było przejście $2_{12} \leftarrow 1_{01}$ o częstotliwości 5,8 GHz. Dla izochinoliny zmierzono 58 składowych dwudziestu przejść rotacyjnych zaczynając od przejścia $3_{22} \leftarrow 2_{21}$ przy częstotliwości 6,4 GHz. Wyniki pomiarów składowych nadsubtelnych podano w dodatku A w tabelach A.4 i A.5. Składowe nadsubtelne zostały wykorzystane do wyznaczenia stałych sprzężenia kwadrupolowego zestawionych w tabeli 5.2. Pasowanie wykonano za pomocą programu Picketta **SPFIT** [129]. W pasowaniu wykorzystano hamiltonian złożony z części rotacyjnej, uwzględniającej efekty odkształcenia siłą odśrodkową, oraz części kwadrupolowej związanej z elektrycznym momentem kwadrupolowym jądra azotu. Wszystkie stałe spektroskopowe części rotacyjnej hamiltonianu założono zgodnie z wartościami przedstawionych w tabeli 5.1. Dokładność pasowania jest w granicach dokładności pomiarowej spektrometru **FTMW**, której nominalna wartość jest równa 2 kHz.

Eksperymentalnie mierzalne są tylko dwie kombinacje liniowe trzech głównych stałych jądrowego sprzężenia kwadrupolowego. Zwykle parametrami pasowania są $3/2\chi_{aa}$ i $1/4\chi_{bb} - \chi_{cc}$, a stała χ_{cc} otrzymana jest z zależności $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$. Z tabeli

Tabela 5.3: Zmierzony i obliczony elektryczny moment dipolowy dla chinoliny i izochinoliny.

		Chinolina		Izochinolina	
		obs.	calc. ^a	obs.	calc. ^a
μ_a	(D)	0,14355(19)	0,216	2,3602(21)	2,456
μ_b	(D)	2,0146(17)	2,012	0,9051(14)	1,018
μ_{tot}	(D)	2,0197(17)	2,023	2,5277(20)	2,658
σ_{fit}	(kHz)	2,21		2,12	
N^b		67,		51,	

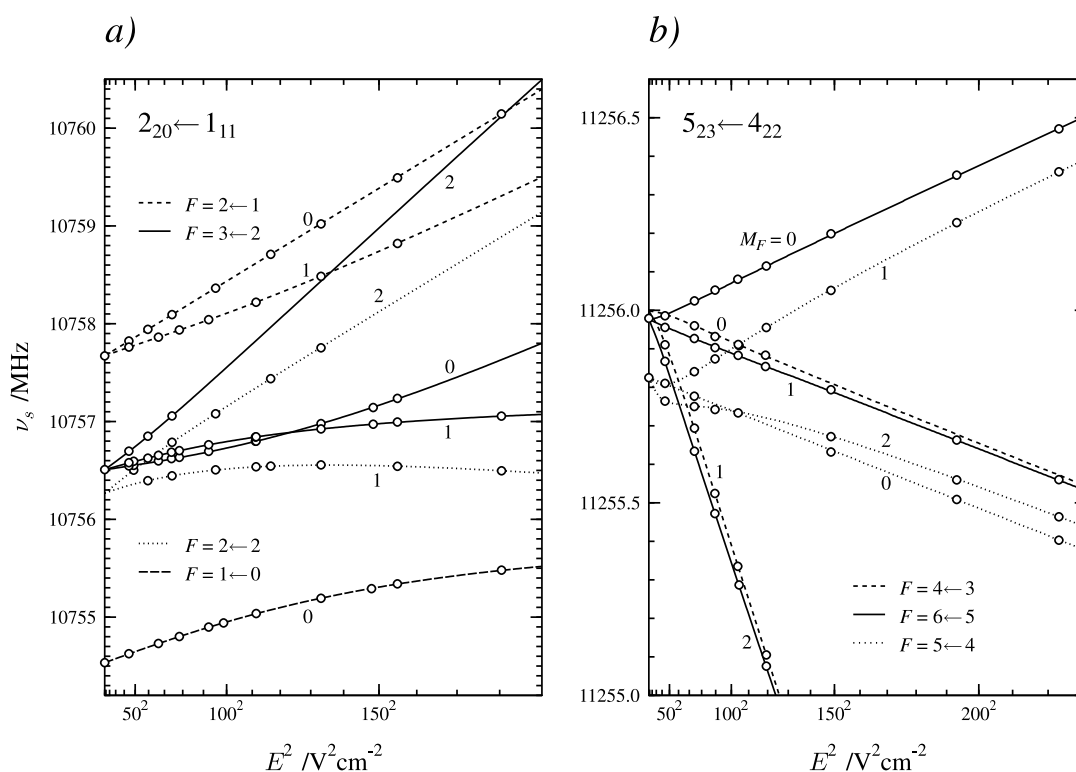
^aZ obliczeń *ab-initio* na poziomie MP2/6-31G**.

^bLiczba pasowanych składowych Starka.

5.2 widać, że diagonalne stałe tensora rozszczepienia kwadrupolowego dopasowano z wysoką dokładnością. Stałe pozadiagonalne χ_{ab} , χ_{ac} i χ_{bc} są stosunkowo rzadko mierzone w eksperymencie z powodu bardzo małej czułości częstotliwości na ich wielkość. W przypadku badanych cząsteczek, które są płaskie i leżą w płaszczyźnie *ab* jedynie stała χ_{ab} może być niezerowa. Dla izochinoliny udało się dopasować $\chi_{ab}=2,81(42)$ MHz, aczkolwiek dokładność wyznaczenia jest w tym przypadku stosunkowo niska. Niestety dla chinoliny nie było to możliwe, wartość χ_{aa} założono na podstawie obliczeń *ab initio* na poziomie MP2/6-31G**. Eksperymentalne wartości składowych tensora χ dość dokładnie zgadzają się z otrzymanymi z obliczeń gradientu pola *ab initio* (Tab.5.2). Dla obydwu cząsteczek otrzymano też kąty θ_{za} i θ_{str} . Kąt θ_{za} jest kątem rotacji między głównymi osiami tensora kwadrupolowego a głównymi osiami momentu bezwładności. Płaszczyzny *ab* i *zx* tych tensorów pokrywają się i kąt ten zdefiniowany jest następująco [53]:

$$\theta_{za} = \frac{1}{2} \text{tg}^{-1} \left(\frac{2\chi_{ab}}{\chi_{aa} - \chi_{bb}} \right). \quad (5.1)$$

W przypadku atomów kwadrupolowych związanych tylko z jednym innym atomem otaczającym je gęstość elektronowa jest w przybliżeniu cylindrycznie symetryczna wzdłuż osi wiązania. Z tego powodu oś *z* tensora kwadrupolowego jest zbliżona do kierunku tego wiązania. Gdy atom kwadrupolowy jest związany z dwoma sąsiednimi atomami to oś *z* będzie, w pierwszym przybliżeniu, zbliżona do dwusiecznej kąta pomiędzy tymi wiązaniami. Wielkość takiego kąta strukturalnego, θ_{str} dla chinoliny i izochinoliny wyznaczono z geometrii otrzymanej z obliczeń *ab initio*. Jest to kąt między dwusieczną CNC i osią *a* tensora momentu bezwładności. Dla obydwu cząsteczek występuje dość dobra zgodność kąta strukturalnego i kąta osi *z* dla tensora kwadrupolowego (Tab.5.2).



Rysunek 5.2: Składowe starkowskie dla przejścia rotacyjnego $2_{20} \leftarrow 1_{11}$ chinoliny (a) i dla przejścia $5_{23} \leftarrow 4_{22}$ izochinoliny (b). Liniami zaznaczono przebieg rozszczepień przewidziany programem **QSTARK**, zaś kółka wskazują wartości otrzymane eksperymentalnie. Obok każdej składowej starkowskiej podano odpowiadającą jej wartość liczby kwantowej M_F .

5.4 Elektryczny moment dipolowy

Wyniki pomiarów efektu Starka dla wybranych przejść rotacyjnych chinoliny i izochinoliny przedstawiono na rysunku 5.2 oraz w tabeli 5.3. Istotnym ograniczeniem układu elektrod stosowanego w spektrometrze FTMW jest możliwość uzyskania jedynie stosunkowo małego natężenia pola elektrycznego o wartościach nieprzekraczających 500 V/cm. Do pomiaru wybrano więc takie przejścia rotacyjne, które miały wystarczającą intensywność i dla których wstępne obliczenia wykonane za pomocą programu **QSTARK** [37] wykazały duże przesunięcia starkowskie. Na tej podstawie zdecydowano się na pomiar przejścia $2_{20} \leftarrow 1_{11}$ dla chinoliny i przejścia $5_{23} \leftarrow 4_{22}$ dla izochinoliny. Intensywność przejścia rotacyjnego $2_{20} \leftarrow 1_{11}$ chinoliny pozwoliła na zmierzenie składowych starkowskich do wartości napięcia 4850 V, co odpowiada natężeniu pola 180 V/cm. W przypadku izochinoliny pomiar dla przejścia $5_{23} \leftarrow 4_{22}$ wykonano przykładając napięcia do 6000 V (220 V/cm). Ponieważ moment dipolowy obydwu cząsteczek jest większy niż 2 D, to nawet stosunkowo niskie zastosowane natężenia pola były wystarczające do uzyskania znacznych przesunięć starkowskich, na przykład dla chinoliny największe przesunięcie starkowskie stanowiło 2,48 MHz.

Użycie pola elektrycznego o stosunkowo niskim natężeniu prowadzi do tego, że

Tabela 5.4: Zmierzone i obliczone stałe rotacyjne A , B , C (MHz) dla chinoliny i izochinoliny.

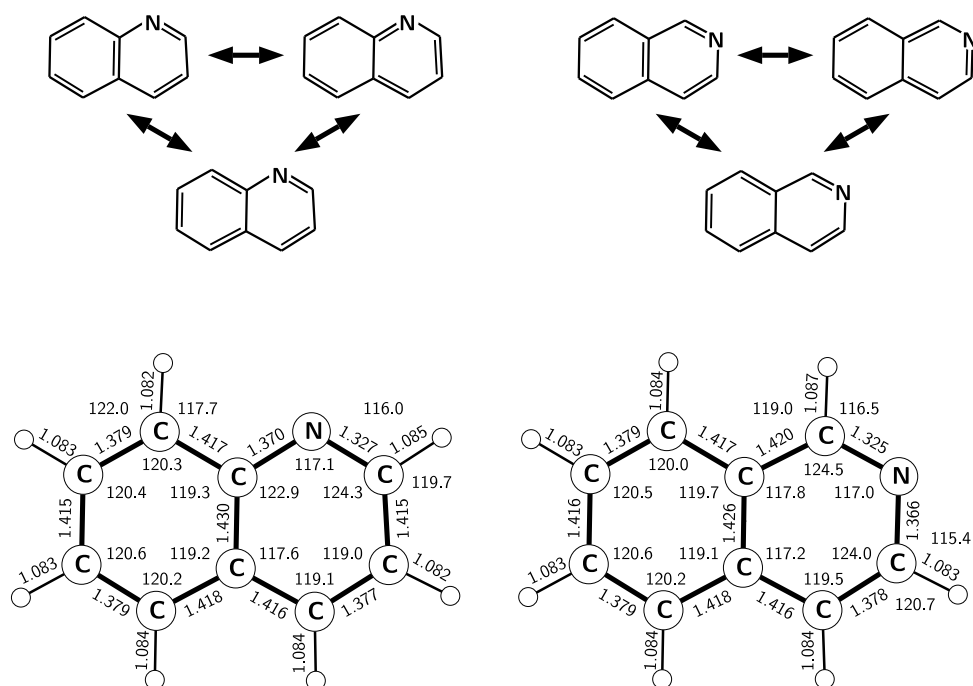
	Chinolina		Izochinolina	
	obs.	calc. ^a	obs.	calc. ^a
A	3145,533013(79)	3140	3199,00020(30)	3197
B	1271,577972(74)	1271	1237,931586(74)	1237
C	905,739406(44)	905	892,753595(48)	892

^aObliczone na poziomie MP2/6-31G**.

rozszczenia Starkowskie są porównywalne z rozszczeniami kwadrupolowymi atomu ^{14}N , czego konsekwencje są wyraźnie widoczne na rysunku 5.2. Tylko niektóre składowe wykazują kwadratowy efekt Starka, tzn. liniową zależność w funkcji kwadratu pola. Dla reszty linii obserwuje się przebiegi o różnych kształtach, łącznie z przecinaniem się różnych składowych tego samego przejścia rotacyjnego. W takich przypadkach proste metody analizy zawodzą. Do wyznaczenia momentów dipolowych wykorzystano program **QSTARK**, który pozwala na analizę danych z pomiaru efektu Starka przeprowadzonych dla tzw. zakresu pola pośredniego [130, 131] w układach zawierających jądro o niezerowym momencie kwadrupolowym. Do pasowania dwóch składowych μ_a i μ_b momentu dipolowego badanych cząsteczek wykorzystano stałe rotacyjne i stałe rozszczenia kwadrupolowe ustalone zgodnie z wartościami podanymi w tabelach 5.1 i 5.2. W wyniku pasowania 67 zmierzonych przesunięć Starkowskich dla chinoliny otrzymano moment dipolowy o wartości $\mu_{\text{tot}}=2,0197(17)$. W przypadku izochinoliny zmierzono 51 wartości przesunięcia Starkowskiego i wyznaczono moment dipolowy równy $\mu_{\text{tot}}=2,5277(20)$. Odchylenie standardowe pasowania jest w granicach dokładności spektrometru. Zestawienie pasowanych częstości zamieszczono w dodatku A w tabeli A.6 dla chinoliny i w tabeli A.7 dla izochinoliny. Poziom ufności wyznaczenia momentu dipolowego podany w tabeli 5.3 uwzględnia także oszacowany z nadmiarem poziom ufności kalibracji pola przyłożonego do elektrod Starkowskich. Wyznaczone doświadczalnie oraz obliczone wartości momentów dipolowych dla obydwu cząsteczek podano w tabeli 5.3. Widoczna jest dość dobra zgodność między eksperymentem i obliczeniem, która jest na poziomie 0,1 D, aczkolwiek dla bardzo małej składowej μ_a w chinolinie nawet dość mała różnica na tym poziomie jest równa 50% zmierzonej wartości.

5.5 Geometria cząsteczek

Geometrię chinoliny oraz izochinoliny otrzymano z obliczeń *ab initio*. Prawidłowość odtworzenia rzeczywistej geometrii badanych cząsteczek można ocenić na podstawie porównania obliczonych stałych rotacyjnych z wartościami otrzymanymi eksperymentalnie, tabela 5.4. Bardzo dobra zgodność obliczonych i eksperymentalnych



Rysunek 5.3: Geometrie chinoliny (po lewej) oraz izochinoliny (po prawej) wyznaczone z obliczeń *ab initio* na poziomie MP2/6-31G**. Dla każdej cząsteczki przedstawiono trzy główne struktury rezonansowe.

stałych A , B , C sugeruje, że obliczona geometria jest wiernym odzwierciedleniem faktycznej geometrii chinoliny i izochinoliny.

Obliczone struktury tych cząsteczek przedstawia rysunek 5.3. Obecność atomu azotu w obydwu cząsteczkach powoduje utworzenie krótszych wiązań z sąsiadującymi atomami węgla, co prowadzi do wyraźnego zniekształcenia pierścienia zawierającego heteroatom, podczas gdy pierścień benzenowy nie wykazuje poważniejszych odchyłeń. Widoczną regularność długości następujących po sobie wiązań C-C w pierścieniach chinoliny i izochinoliny można, podobnie jak w naftalenie, opisać za pomocą trzech równoważnych geometrii rezonansowych [132]. W modelu tym obserwowana struktura jest średnią z trzech struktur rezonansowych, co pozwala na wyjaśnienie, na przykład, dlaczego dla izochinoliny krótsze są wiązania C_3C_4 , C_5C_6 i C_7C_8 . W dwóch z trzech geometrii rezonansowych są one wiązaniami podwójnymi. Natomiast dłuższe wiązania takie jak C_4C_{10} , $C_{10}C_5$, C_6C_7 , C_8C_9 , C_9C_{10} i C_9C_1 są podwójne tylko w jednej z trzech geometrii. Analogiczny argument pozwala zrozumieć względne długości dwóch wiązań CN w każdej z cząsteczek.

5.6 Podsumowanie

W przedstawionej pracy zarejestrowano widma rotacyjne chinoliny i izochinoliny w podstawowym stanie oscylacyjnym i przeprowadzono ich wnikliwą analizę. Wyznaczono dokładne wartości stałych spektroskopowych w Hamiltonianie rotacyjnym oraz zmierzono momenty dipolowe obydwu cząsteczek. Różna orientacja momentów dipolowych w chinolinie i izochinolinie powoduje występowanie istotnych różnic w ich widmach rotacyjnych. Stwierdzono też, że geometria stanu podstawowego otrzymana z obliczeń *ab initio* na poziomie MP2/6-31G** jest prawdopodobnie dość bliska geometrii eksperymentalnej. Zmierzenie dużej liczby składowych nadsztywnych pozwoliło na wyznaczenie stałych rozszczepienia kwadrupolowego.

Dokładność otrzymanych stałych spektroskopowych jest wystarczająca dla wykorzystania ich do potrzeb radioastronomii. Intensywność przejść rotacyjnych o wysokich liczbach kwantowych J wyraźnie spada przy zmniejszeniu temperatury i profil absorpcyjny widma przesuwa się w kierunku niskich wartości J . W przypadku chinoliny dominujące są przejścia typu bR i przy 200 K maksimum intensywności widma rotacyjnego występuje przy częstotliwości około 281 GHz. Przy obniżeniu temperatury do 50 K częstotliwość maksimum intensywności jest o połowę niższa i znajduje się w okolicy 143 GHz. Dla izochinoliny silniejsze są przejścia typu aR . Dla temperatury 50 K maksimum ich intensywności leży w pobliżu 76 GHz, czyli o 30% niżej niż dla chinoliny. Z obliczeń *ab initio* wynika, że chinolina jest bardziej stabilna niż izochinolina, a różnica energii między nimi wynosi ok 5 kJ/mol. Tak więc chinolina jest bardziej obiecującą cząsteczką w poszukiwaniach radioastronomicznych.

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki badań nad cząsteczkami chinoliny i izochinoliny zostały opublikowane [133].

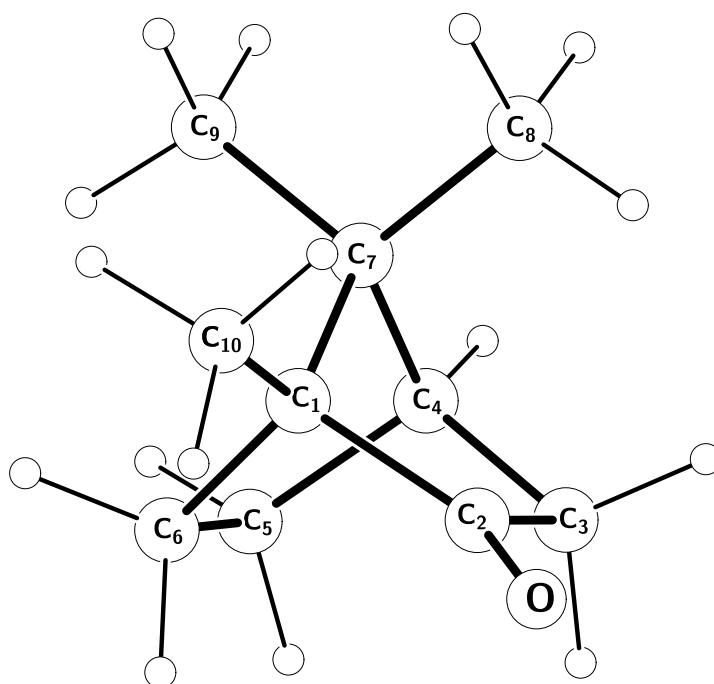
Rozdział 6

Kamfora

Kamfora ($C_{10}H_{16}O$, 1,7,7-trimetylobicyklo[2.2.1]-heptan-2-on) jest znaną bicykliczną cząsteczką z grupy terpenów o strukturze przedstawionej na rysunku 6.1. Znajduje ona szerokie zastosowanie w medycynie i przemyśle. Substancja ta ma postać płatków lub przezroczystej masy o temperaturze topnienia $178,5^{\circ}C$ i temperaturze wrzenia $209^{\circ}C$. Łatwo sublimuje a ciśnienie jej par w temperaturze pokojowej wynosi 650 mTorr . Kamfora jest trudno rozpuszczalna w wodzie i alkoholu, za to dobrze rozpuszcza się w eterze i benzenie, ma charakterystyczny zapach. Kamforę naturalną otrzymuje się z drzewa kamforowego (rosnącego w południowych Chinach i Japonii – kamfora japońska) natomiast kamforę syntetyczną - z pinenu, głównego składnika terpentyny. Naturalna kamfora jest prawoskrętnym izomerem optycznym. Kamforę stosuje się w lecznictwie (m.in. do pobudzania czynności serca i dezynfekcji), do wyrobu celulozoidu, prochu bezdymnego, lakierów, insektycydów, proszku do zębów oraz w pirotechnice.

Molekuła kamfory jest na tyle duża, że dotychczas uważało się, iż wyznaczenie jej struktury możliwe jest jedynie metodami krystalografii rentgenowskiej. Geometria molekuly kamfory w fazie krystalicznej została niedawno wyznaczona metodą dyfrakcji rentgenowskiej [134, 135] z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Niektóre cząsteczki z rodziny terpenów były badane metodą spektroskopii rotacyjnej [136], jednak ich widmo w dużej mierze nie zostało zinterpretowane. Zmierzane widma o niskiej rozdzielczości pozwoliły jedynie na wyznaczenie wartości stałej rotacyjnej $B+C$ i wielkości jednego kąta strukturalnego.

Pochodne węglowodorów nie zawierające atomów o niezerowym momencie kwadrupolowym są zwykle dość łatwe do badania za pomocą spektroskopii rotacyjnej. Nie wykazują one struktury nadsubtelnej w widmie rotacyjnym, co zwiększa intensywność obserwowanych widm. Wykorzystując fuorierowski spektrometr mikrofalowy o wysokiej czułości można zaobserwować również widma odmian izotopowych ^{13}C a nawet ^{18}O w próbce o naturalnym rozkładzie izotopowym. Na podstawie kompletu stałych rotacyjnych dla odmiany macierzystej i dla każdej jednopodstawionej odmiany izotopowej ciężkich atomów badanej cząsteczki, współczesne metody analizy strukturalnej dają możliwość dokł adnego wyznaczenia struktury szkieletu



Rysunek 6.1: Geometria kamfory oraz numeracja atomów węgla.

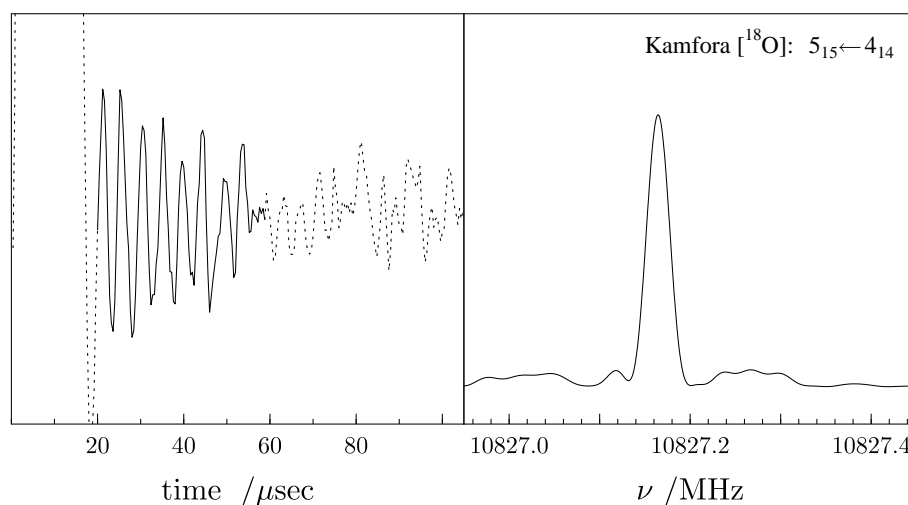
ciężkich atomów. W przeprowadzonych badaniach oprócz otrzymania dokładnych informacji o właściwościach molekularnych kamfory, sprawdzono też aktualne możliwości współczesnej spektroskopii rotacyjnej w badaniach tak dużych i posiadających skomplikowaną budowę cząsteczek.

6.1 Warunki eksperymentalne

Widmo rotacyjne kamfory otrzymano wykorzystując dwa różne spektrometry dostępne w IF PAN w Warszawie. Widmo rotacyjne w zakresie 6,7 – 18,5 GHz zmierzono za pomocą spektrometru wnikowego FTMW. Próbkę umieszczono w zbiorniczku ze stali nierdzewnej połączonym z dyszą ekspansyjną. Nad zbiorniczkiem przepuszczano Ar o ciśnieniu 1,2 atm. W celu uzyskania odpowiedniej koncentracji próbki zbiorniczek podgrzewano do 50°C. W takich warunkach koncentracja kamfory w gazie nośnym wynosiła około 0,1–0,2%. Aby wyeliminować ewentualną kondensację badanej substancji oprócz zbiorniczka z próbką podgrzewano również rurki prowadzące do dyszy oraz samą dyszę.

Widmo kamfory w zakresie milimetrym zostało zarejestrowane przez Lecha Pszczółkowskiego za pomocą szeroko–przestrajalnego spektrometru MMW w IF PAN [104, 105] w temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu par próbki 30–50 mTorr.

Elektryczny moment dipolowy zmierzono na spektrometrze FTMW wykorzystując zestaw elektrod opisany w rozdziale 3.4. Kalibracja przyłożonego pola elek-



Rysunek 6.2: Interferogram w funkcji czasu (po lewej) i widmo otrzymane po transformacji Fouriera (po prawej) przejścia rotacyjnego $5_{15} \leftarrow 4_{14}$ odmiany izotopowej ^{18}O kamfory zmierzone w próbce o naturalnym rozkładzie izotopowym. Interferogram uśredniano przez 10 minut przy częstotliwości ekspansji 3 Hz i próbkowaniu każdego impulsu gazowego dziesięcioma impulsami mikrofalowymi. Do transformacji Fouriera wykorzystano część interferogramu zaznaczonego linią ciągłą.

trycznego została przeprowadzona na podstawie pomiarów przesunięć starkowskich dla CH_3I i CH_3CN . Wyznaczona efektywna odległość między elektrodami wyniosła $d=26,93(2)$ cm.

Analizy danych z pomiarów efektu Starka dokonano za pomocą programu komputerowego QSTARK [37].

6.2 Analiza widma rotacyjnego

Pierwsze obserwacje i wstępną analizę widma rotacyjnego kamfory wykonano za pomocą spektrometru **FTMW**. Widmo rotacyjne kamfory wykazuje bardzo szeroką gamę przejść, gdyż wszystkie trzy składowe elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki, μ_a , μ_b i μ_c są niezerowe. Przejść rotacyjnych poszukiwano na podstawie stałych rotacyjnych i momentu dipolowego otrzymanych wcześniej metodami *ab initio*. Obliczenia przeprowadzono na poziomie MP2/6-31G** używając programu GAMESS [110] w wersji PC-GAMESS [109]. Z obliczeń wynika, że z trzech składowych momentu dipolowego największa jest składowa μ_a . Składowa μ_b ma wyraźnie mniejszą wartość, natomiast μ_c jest na poziomie jednej dziesiątej debaja.

Zgodnie z oczekiwaniami wynikającymi z obliczeń *ab initio* pierwszymi znalezionymi przejściami były przejścia rotacyjne typu $^aR_{0,1}$ odmiany macierzystej. Współ-

Tabela 6.1: Stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego odmiany macierzystej oraz odmiany izotopowej ^{18}O kamfory.

		odmiana macierzysta	^{18}O
A	(MHz)	1446,968977(72) ^a	1446,2534(60)
B	(MHz)	1183,367110(47)	1148,66676(26)
C	(MHz)	1097,101031(33)	1067,25809(17)
Δ_J	(kHz)	0,0334804(61)	b
Δ_{JK}	(kHz)	0,083681(68)	b
Δ_K	(kHz)	-0,06558(44)	b
δ_J	(kHz)	0,0028637(29)	b
δ_K	(kHz)	0,024858(63)	b
N_{lines}		237	6
σ_{fit}	(kHz)	39,3	1,4

^aBłąd standardowy w jednostkach ostatnich podanych cyfr.

^bWartości założone, równe wartościom w odmianie macierzystej.

czynnik asymetrii κ dla kamfory wynosi $\kappa = -0,507$, tak więc cząsteczka ta jest bąkiem asymetrycznym o symetrii wydłużonej. Dla takiej symetrii charakterystyczne jest utworzenie wyraźnie oddzielonej grupy przejść dla każdej wartości liczby kwantowej J . Przejścia typu ${}^aR_{0,1}$ zmierzono od wartości $J'' = 2$ do 7 i dla $K_{-1} \leq 5$. Następnie znaleziono przejścia typu bR i wyznaczono wiarygodne stałe rotacyjne, co pomogło w odnalezieniu przejść typu ${}^cR_{1,0}$.

Do wyznaczenia dokładnych stałych odkształcenia siłą odśrodkową wykorzystano przejścia o wysokiej liczbie kwantowej J , zarejestrowane na spektrometrze **MMW**. Zmierzono 169 linii stanu podstawowego typu μ_a dla $J'' = 74, \dots, 100$ i $K_{-1} = 0, \dots, 50$ w zakresie 173–222 GHz.

Stałe spektroskopowe otrzymane dla odmiany macierzystej kamfory podane są w tabeli 6.1. Wybrane częstotliwości przejść rotacyjnych dla stanu podstawowego odmiany macierzystej, zmierzone na spektrometrach **FTMW** i **MMW**, oraz ich odchylenie od wartości obliczonych podano w tabeli 6.2. Częstotliwości obliczone dla zmierzonych przejść otrzymano ze stałych spektroskopowych wynikających z pasowania hamiltonianu Watsona w redukcji A i reprezentacji I^r [106] wykorzystując program **ASFIT** [37].

W celu znalezienia odmian izotopowych ^{13}C wykorzystano geometrię kamfory otrzymaną z obliczenia *ab initio* przeskalowaną tak, by jak najdokładniej odtworzyć stałe spektroskopowe odmiany macierzystej. Na podstawie takiej struktury otrzy-

Tabela 6.2: Wybrane zmierzone częstotliwości przejść rotacyjnych (obs.) w MHz i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi (o.-c.) dla stanu podstawowego odmiany macierzystej kamfory.

	obs.	o.-c.		obs.	o.-c.
FTMW: Przejścia typu ${}^aR_{0,1}$			MMW: przejścia ${}^aR_{0,1}$ o rosnących K_{-1}		
$5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$	11128,703	0,000	$90_{0,90} \leftarrow 89_{0,89}$	197570,468	-0,010
$5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$	11162,935	-0,001	$88_{2,86} \leftarrow 87_{2,85}$	193880,360	-0,044
$5_{2,4} \leftarrow 4_{2,3}$	11362,617	-0,001	$89_{4,85} \leftarrow 88_{4,84}$	196765,378	0,010
$5_{3,3} \leftarrow 4_{3,2}$	11443,138	0,000	$93_{6,87} \leftarrow 92_{6,86}$	206224,723	0,024
$5_{3,2} \leftarrow 4_{3,1}$	11488,682	-0,001	$87_{8,79} \leftarrow 86_{8,78}$	193773,201	-0,030
$5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$	11514,459	-0,001	$92_{10,82} \leftarrow 91_{10,81}$	205427,188	0,025
$5_{2,3} \leftarrow 4_{2,2}$	11599,937	-0,002	$90_{12,79} \leftarrow 89_{12,78}$	201395,880	0,025
Przejścia typu ${}^bR_{1,1}$ i ${}^bR_{-1,1}$			$89_{14,75} \leftarrow 88_{14,74}$	200264,964	-0,027
			$91_{16,75} \leftarrow 90_{16,74}$	205359,880	0,027
			$87_{18,69} \leftarrow 86_{18,68}$	197335,540	0,029
$5_{0,5} \leftarrow 4_{1,4}$	11096,337	0,000	$91_{20,71} \leftarrow 90_{20,70}$	206828,780	0,019
$5_{1,5} \leftarrow 4_{0,4}$	11195,302	0,000	$90_{22,68} \leftarrow 89_{22,67}$	205416,994	-0,017
$5_{2,4} \leftarrow 4_{1,3}$	11893,772	0,001	$90_{24,67} \leftarrow 89_{24,66}$	205820,108	0,018
$5_{3,3} \leftarrow 4_{2,2}$	12799,976	0,000	$92_{26,67} \leftarrow 91_{26,66}$	211014,642	0,007
$5_{3,2} \leftarrow 4_{2,3}$	13092,830	0,000	$96_{28,69} \leftarrow 95_{28,68}$	220579,477	0,046
$5_{4,2} \leftarrow 4_{3,1}$	13546,874	-0,002	$96_{28,68} \leftarrow 95_{28,67}$	221091,209	-0,023
$5_{4,1} \leftarrow 4_{3,2}$	13565,521	0,002	$96_{29,68} \leftarrow 95_{29,67}$	221054,277	0,022
$5_{5,1} \leftarrow 4_{4,0}$	14165,703	0,004	$96_{29,67} \leftarrow 95_{29,66}$	221723,856	-0,044
Przejścia typu ${}^cR_{1,0}$			Przejścia dla danego J przy wysokim K_{-1}		
$5_{2,3} \leftarrow 4_{1,3}$	12362,091	0,002	$76_{31,46} \leftarrow 75_{31,45}$	175020,931	0,039
$5_{3,3} \leftarrow 4_{2,3}$	13030,972	-0,002	$76_{33,44} \leftarrow 75_{33,43}$	174796,444	-0,010
$5_{4,2} \leftarrow 4_{3,2}$	13563,188	0,000	$76_{36,40} \leftarrow 75_{36,39}$	174552,600	0,053
$5_{4,1} \leftarrow 4_{3,1}$	13549,209	0,002	$76_{39,37} \leftarrow 75_{39,36}$	174375,092	-0,031
			$76_{41,35} \leftarrow 75_{41,34}$	174280,857	-0,065
			$76_{44,32} \leftarrow 75_{44,31}$	174164,936	-0,044
			$76_{47,29} \leftarrow 75_{47,28}$	174071,384	-0,060
			$76_{50,26} \leftarrow 75_{50,25}$	173994,312	0,015

Tabela 6.3: Wyznaczone stałe spektroskopowe dla dziesięciu jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C kamfory.

	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$	$^{13}\text{C}_5$
<i>A</i>	(MHz) 1444,7021(23)	1446,6975(28)	1435,8584(8)	1439,4471(15)	1431,9187(42)
<i>B</i>	(MHz) 1182,39433(14)	1177,98788(15)	1178,83913(5)	1180,99896(10)	1179,95190(30)
<i>C</i>	(MHz) 1096,42637(8)	1092,57079(10)	1091,70696(3)	1092,42314(5)	1088,51886(14)
N_{lines}	6	7	6	6	6
σ_{fit}	(kHz) 0,6	0,9	0,2	0,5	1,3
	$^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_7$	$^{13}\text{C}_8$	$^{13}\text{C}_9$	$^{13}\text{C}_{10}$
<i>A</i>	(MHz) 1434,5741(20)	1445,8530(32)	1429,7548(32)	1445,2040(30)	1427,7085(48)
<i>B</i>	(MHz) 1176,06982(11)	1180,46592(14)	1173,91628(18)	1168,66524(16)	1179,44550(36)
<i>C</i>	(MHz) 1096,21741(6)	1094,81120(14)	1092,45253(10)	1083,55456(10)	1087,85860(16)
N_{lines}	6	7	6	6	6
σ_{fit}	(kHz) 0,5	1,3	0,9	0,8	1,5

mano wartości stałych A, B, C dla 10 jednopodstawionych izotopomerów ^{13}C oraz odmiany ^{18}O a następnie wykonano przewidzenie widm. Poszukiwania przejść rotacyjnych konkretnych izotopomerów prowadzono w kolejności rosnącej odległości podstawianego atomu od środka masy molekuly kamfory. Im mniejsza jest odległość atomu ^{13}C od środka masy tym mniejszy jest błąd przewidzenia. Dla najbliższych położonych odmian odchyłka zaobserwowanych częstości od przewidzianych była w granicach 0,3–0,6 MHz, a dla najdalszych 2–3 MHz.

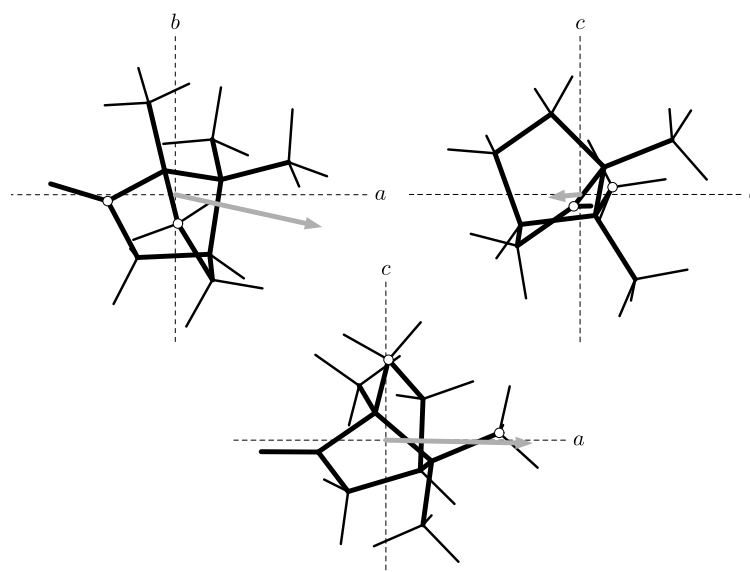
Po zmierzeniu wszystkich jednopodstawionych izotopomerów węgla przeprowadzono wstępne dopasowanie geometrii kamfory. W wyniku tego otrzymano wystarczająco wiarygodne przewidzenie widma odmiany ^{18}O , co pozwoliło na szybką jego identyfikację. Współczynnik S/N dla odmiany macierzystej był około 1000:1, a sygnały izotopomerów ^{13}C (naturalna populacja $^{13}\text{C}=1,07\%$) obserwowano na poziomie S/N od 4:1 do 10:1. Chociaż populacja naturalnego ^{18}O jest około 0,205% i współczynnik S/N jest bardzo mały, to po dokładnym ustawieniu warunków pomiarowych pod kątem badanego przejścia udało się zarejestrować wyraźny sygnał, patrz Rys. 6.2. Tabele 6.1 i 6.3 zawierają zestawienie stałych spektroskopowych wyznaczonych dla wszystkich zmierzonych odmian izotopowych kamfory. Lista zmierzonych linii dla 10 izotopomerów ^{13}C oraz izotopomeru ^{18}O została podana w tabeli 6.4.

6.3 Struktura kamfory

Mając do dyspozycji stałe spektroskopowe odmiany macierzystej oraz stałe dla wszystkich jednopodstawionych odmian izotopowych można wyznaczyć tzw. geometrię podstawieniową r_s szkieletu cząsteczki utworzonego przez ciężkie atomy. Wykorzystując równania Kraitchmana [62] otrzymano współrzędne przedstawione w tabeli 6.5. Wpływ efektów oscylacyjno-rotacyjnych prowadzi czasami do dość wysokich błędów w tego rodzaju geometrii dotyczących, w szczególności, atomów o małych wartościach współrzędnych głównych. Przyjmuje się, że rzeczywisty poziom ufności współrzędnej z dla geometrii r_s określony jest przez kryterium Costaina [63] $\delta z = 0,0015/|z| \text{Å}$. Jak widać z tabeli 6.5 atomy C_2 , C_6 i C_9 mają bardzo małą wartość jednej ze współrzędnych, co ilustruje też rysunek 6.3. Nie uzyskano jednak współrzędnych urojonych spotykanych także w takich przypadkach. Pozwala to bezpośrednio otrzymać długości wiązań oraz kąty pomiędzy wiązaniami struktury r_s przedstawione w tabeli 6.6. Parametry te są już średnio bardziej dokładne niż uzyskane z dyfrakcji rentgenowskiej [135], chociaż dla niektórych z nich dokładność jest obniżona z powodu niezbyt dużej wiarygodności wyznaczenia bardzo małych współrzędnych.

Przeprowadzono także dopasowanie geometrii kamfory metodą najmniejszych kwadratów. Tą metodą wyznaczono dwie różne geometrie – geometrię r_0 czyli geometrię stanu podstawowego oraz geometrię $r_m^{(1)}$ [30].

Wyniki przedstawiono w tabeli 6.6. W przeciwieństwie do geometrii r_s , w tym przypadku trzeba wprowadzać założenia dotyczące wiązań CH. Kąty $\angle(\text{HCC})$ zo-



Rysunek 6.3: Rzuty molekuly kamfory na trzy płaszczyzny głównych momentów bezwładności. Kółkami zaznaczono atomy o najmniejszych wartościach współrzędnych kartezyjańskich: C₆, C₂ i C₉ z kolejno przyporządkowanymi najmniejszymi współrzędnymi *a*, *b*, i *c*. Strzałkami zaznaczono orientację elektrycznego momentu dipolowego.

stały wzięte z obliczeń *ab initio* na poziomie MP2/6-31G**. W przypadku długości wiązania $r(\text{CH})$ zbadano dwa warianty: poprzez skalowanie geometrii MP2/6-31G** do najdokładniejszego odtworzenia stałych spektroskopowych odmiany macierzystej oraz na podstawie wyników pracy [113]. Systematyczne porównanie danych spektroskopowych i wyników obliczeń *ab initio* [113] wskazuje, że realistyczne przewidzenie odległości $r(\text{CH})$ na podstawie obliczeń w bazie 6-31G** daje wzór $r_{(\text{MP2})} + [r_{(\text{MP2})} - r_{(\text{HF})}] / 4$. W obydwu przypadkach otrzymano praktycznie identyczne wyniki. Do wyznaczenia geometrii szkieletu molekuly kamfory, składającego się z $n=11$ ciężkich atomów potrzeba przynajmniej $3n-6=27$ momentów bezwładności. Z eksperymentu otrzymano 36 różnych momentów bezwładności co stanowi nawet pewien nadmiar danych, aczkolwiek liczba stopni swobody nie jest zbyt duża. W konsekwencji przy pasowaniu takiej liczba parametrów występowały dość wysokie korelacje pomiędzy nimi, co istotnie pogarszało dokładność wyników. Wprowadzono więc dwa dodatkowe założenia wynikające z obliczeń *ab initio*. Po pierwsze, założono płaską geometrię dla atomu C₂. Zgadza się to z obliczonymi w bazach MP2/6-31G** oraz HF/6-31G** wielkościami kąta między płaszczyznami C₁C₂O i C₃C₂O, który wynosi odpowiednio 0,25° oraz 0,42°. W drugim założeniu przyjęto, że obydwa kąty C–C=O są równe. Procedurę pasowania wykonano programem **STRFIT**, niedawno zmodyfikowanym przez jego autora [137] do pasowania także kilku typów geometrii r_m zaproponowanych przez Watsona i współpracowników [30]. Program jest dostępny w witrynie internetowej **PROSPE** [37]. Długości i kąty wiązań dopasowane

Tabela 6.5: Współrzędne r_s oraz odległości od środka masy $R(\text{Å})$ dla atomów węgla i atomu tlenu molekuly kamfory.

	a^a	b	c	R	R_{calc}^b
C ₁	0,2081(72)	-0,4886(31)	-0,5579(27)	0,770(3)	0,789
C ₂	1,3792(11)	0,1140(133)	0,2322(65)	1,403(2)	1,404
C ₃	0,7683(20)	1,2789(12)	1,0461(14)	1,822(1)	1,825
C ₄	-0,7018(21)	1,2121(12)	0,6106(25)	1,528(2)	1,532
C ₅	-0,7575(20)	1,7345(9)	-0,8374(18)	2,070(1)	2,069
C ₆	-0,0417(361)	0,5844(26)	-1,6389(9)	1,741(2)	1,743
C ₇	-0,9339(16)	-0,3041(50)	0,4246(36)	1,070(3)	1,082
C ₈	-0,7570(20)	-1,1233(14)	1,7270(9)	2,195(1)	2,193
C ₉	-2,3110(7)	-0,6600(23)	-0,1460(104)	2,408(1)	2,409
C ₁₀	0,5428(28)	-1,8732(8)	-1,1115(14)	2,245(1)	2,245
O	2,5419(6)	-0,2113(72)	0,2337(65)	2,561(1)	2,573

^aZnaki przypisano na podstawie obliczenia geometrii w bazie MP2/6-31G**.

^bZ geometrii MP2/6-31G**, przeskalowanej współczynnikiem 1,00213 dla najlepszego odwzorowania eksperymentalnych stałych rotacyjnych.

metodą najmniejszych kwadratów przedstawiono w tabeli 6.6, w której możliwe jest porównanie ich z danymi otrzymanymi innymi metodami.

Kąty i długości wiązań otrzymane dla geometrii r_0 i $r_m^{(1)}$ są obarczone wyraźnie mniejszymi błędami niż dla analogicznych wartości r_s . Największa poprawa dokładności widoczna jest dla parametrów, które związane są z atomami o małych współrzędnych kartezjańskich, na przykład $r(\text{C}_5\text{C}_6)$, $r(\text{C}_2\text{C}_3)$, $\angle(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6)$, $\angle(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_7)$, $\angle(\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6)$.

Zgodność geometrii eksperymentalnej wyznaczonej z analizy widm rotacyjnych z wynikami obliczeń *ab initio* jest dość dobra. Dla długości wiązania $r(\text{CC})$ obserwowana jest następująca zależność: dane eksperymentalne $> \text{HF}/6-31\text{G}^{**} > \text{MP2}/6-31\text{G}^{**}$. Wyjątki od niej są dość rzadkie. Na przykład eksperymentalna wielkość $r(\text{C}_1\text{C}_7)$ jest wyraźnie mniejsza niż obliczona, w szczególności dla geometrii r_s i $r_m^{(1)}$. Co prawda należy ona do parametrów wyznaczonych z mniejszą dokładnością, jednak zgodność między wielkościami r_s i $r_m^{(1)}$ sugeruje, że może to być rzeczywistą właściwością geometrii kamfory.

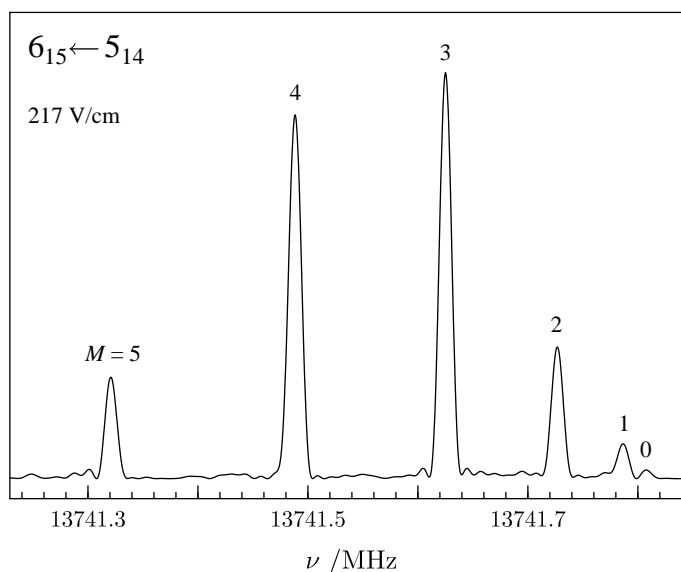
6.4 Elektryczny moment dipolowy

Do przewidzenia rozszczepień starkowskich i przypisania liczb kwantowych M do zmierzonych składowych użyto programu **QSTARK** [37]. Rozpatrywany problem

Tabela 6.6: Porównanie parametrów strukturalnych (długość wiązania /Å i kąt/°) wyznaczonych dla molekuly kamfory.

	Dyfrakcja	Spektroskopia rotacyjna			<i>ab initio</i> ^a	
	rentgenowska Ref.[135]	r_s	r_0^b	$r_m^{(1)c}$	HF	MP2
$r(C_1C_2)$	1,55(2)	1,536(9)	1,537(10)	1,538(7)	1,526	1,524
$r(C_1C_6)$	1,55(2)	1,543(7)	1,557(6)	1,549(4)	1,556	1,553
$r(C_1C_7)$	1,56(1)	1,518(6)	1,543(8)	1,524(7)	1,561	1,554
$r(C_1C_{10})$	1,53(1)	1,528(4)	1,522(4)	1,524(3)	1,517	1,510
$r(C_2C_3)$	1,53(1)	1,547(11)	1,530(3)	1,528(3)	1,528	1,533
$r(C_2O)$	1,20(1)	1,207(4)	1,212(2)	1,213(1)	1,189	1,223
$r(C_3C_4)$	1,54(1)	1,535(3)	1,545(5)	1,533(5)	1,538	1,535
$r(C_4C_5)$	1,56(1)	1,540(3)	1,547(4)	1,541(4)	1,541	1,539
$r(C_4C_7)$	1,52(1)	1,545(5)	1,555(8)	1,548(5)	1,557	1,553
$r(C_5C_6)$	1,57(1)	1,574(17)	1,564(6)	1,563(3)	1,554	1,552
$r(C_7C_8)$	1,56(1)	1,549(4)	1,542(6)	1,544(4)	1,538	1,530
$r(C_7C_9)$	1,58(1)	1,533(5)	1,534(5)	1,532(3)	1,535	1,527
$\angle(C_2C_1C_6)$	103,(2)	102,2(14)	102,6(6)	102,3(4)	103,3	103,3
$\angle(C_2C_1C_7)$	100,(1)	101,1(5)	100,6(3)	100,7(3)	100,3	100,3
$\angle(C_2C_1C_{10})$	113,(1)	112,0(9)	113,6(6)	113,1(4)	114,0	113,9
$\angle(C_6C_1C_7)$	104,(1)	104,3(10)	103,0(6)	103,6(5)	102,2	102,1
$\angle(C_6C_1C_{10})$	114,(2)	114,3(7)	114,8(3)	114,5(2)	115,0	115,3
$\angle(C_7C_1C_{10})$	120,(2)	120,6(6)	119,9(6)	120,3(4)	119,8	119,6
$\angle(C_1C_2C_3)$	105,(1)	105,4(7)	105,8(2)	105,9(2)	106,7	106,7
$\angle(C_1C_2O)$	126,(2)	129,0(11)	126,8(1) ^d	127,0(1) ^d	126,9	126,6
$\angle(C_3C_2O)$	129,(2)	125,6(11)	126,8(1) ^d	127,0(1) ^d	126,4	126,6
$\angle(C_2C_3C_4)$	102,(1)	101,3(6)	101,6(1)	101,5(1)	101,6	101,4
$\angle(C_3C_4C_5)$	108,(1)	106,7(3)	106,5(3)	106,6(2)	106,6	106,5
$\angle(C_3C_4C_7)$	103,(1)	102,8(4)	102,6(2)	102,7(2)	102,7	102,7
$\angle(C_5C_4C_7)$	102,(1)	102,4(4)	102,4(3)	102,4(2)	102,8	102,6
$\angle(C_4C_5C_6)$	102,(1)	102,4(10)	102,6(1)	102,5(1)	102,7	102,8
$\angle(C_1C_6C_5)$	103,(1)	103,0(9)	103,8(3)	103,4(2)	104,3	104,3
$\angle(C_1C_7C_4)$	94,(1)	94,8(4)	94,5(4)	94,6(2)	93,8	94,2
$\angle(C_1C_7C_8)$	113,(1)	113,2(5)	113,2(4)	113,1(3)	113,6	113,0
$\angle(C_1C_7C_9)$	110,(2)	114,0(7)	114,1(6)	114,0(5)	114,7	114,2
$\angle(C_4C_7C_8)$	117,(2)	113,6(4)	113,7(5)	113,7(3)	113,9	113,8
$\angle(C_4C_7C_9)$	115,(1)	114,1(5)	113,7(5)	113,9(3)	113,7	113,5
$\angle(C_8C_7C_9)$	106,(1)	107,0(6)	107,5(3)	107,3(2)	107,0	107,9
$\sigma_{\text{fit}} / (\text{u } \text{Å}^2)$			0,00660	0,00401		

^aDla bazy 6-31G**.^bWynik pasowania metodą najmniejszych kwadratów 25 parametrów strukturalnych do 36 momentów bezwładności.^cWynik pasowania metodą najmniejszych kwadratów 25 parametrów strukturalnych i trzech parametrów modelu $r_m^{(1)}$: $c_a=0,086(27)$, $c_b=0,133(29)$, $c_c=0,119(28)$ u^{1/2}Å.^dWartości otrzymane z założeniem $\angle(C_1C_2O)=\angle(C_3C_2O)$, oraz płaskiej geometrii na atomie C₂.



Rysunek 6.4: Przejście rotacyjne $6_{15} \leftarrow 5_{14}$ przy przyłożonym polu elektrycznym o natężeniu 217 V/cm. Widoczne są wszystkie starkowskie składowe typu $\Delta M = 0$ przesunięte w stosunku do częstotliwości tej linii równej 13741,9028 MHz przy zerowym polu elektrycznym. Względna intensywność starkowskich składowych odzwierciedla kształt modu mikrofalowego rezonatora.

umożliwił przetestowanie programu dla przypadku pasowania trzech niezerowych składowych momentu dipolowego. W celu wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego kamfory zmierzono 20 składowych starkowskich spełniających regułę wyboru $\Delta M=0$ dla dziewięciu różnych przejść typu μ_a , a także dla trzech przejść typu μ_b . Przy maksymalnej wartości natężenia pola elektrycznego $E_{\max}=390$ V/cm uzyskano przesunięcia linii do około 3 MHz. Na rysunku 6.4 przedstawiono przejście rotacyjne $6_{15} \leftarrow 5_{14}$ zarejestrowane przy przyłożonym polu elektrycznym o natężeniu 217 V/cm. Częstotliwość tego przejścia przy zerowym polu elektrycznym wynosi 13714,9028 MHz. Przyłożenie pola elektrycznego powoduje rozdzielenie wszystkich sześciu możliwych w tym przypadku składowych $\Delta M=0$. Wybrane wyniki pomiarów przedstawione są graficznie na rysunku 6.5. Większość składowych wykazuje czysty efekt Starka drugiego rzędu, jednak przebieg niektórych składowych odbiega od liniowego w funkcji E^2 z powodu oddziaływania pomiędzy poziomami energetycznymi, co jest widoczne, na przykład, dla $M=4$ i $M=5$ na rysunku 6.5.

Zebranie bardzo bogatego materiału doświadczalnego pozwoliło na dokładne wyznaczenie nie tylko składowych μ_a i μ_b , lecz także bardzo małej składowej μ_c . Wartości składowych otrzymano z pasowania uzyskanych wyników programem **QSTARK**. W pasowaniu użyte zostały stałe Hamiltonianu rotacyjnego założone zgodnie z wartościami podanymi w tabeli 6.1. Parametrami pasowania były trzy składowe μ_a , μ_b , μ_c , a ostatecznie otrzymane wartości momentów dipolowych to $|\mu_a|=2,9934(23)$ D, $|\mu_b|=0,7298(6)$ D, $|\mu_c|=0,0804(7)$ D. Błąd wyznaczenia tych wielkości w wyniku przede wszystkim z niepewności w kalibracji stosowanego pola elektrycznego, któ-

Tabela 6.7: Porównanie zmierzonego momentu dipolowego dla molekuly kamfory z obliczonych metodą *ab initio*.

		Zmierzone	Obliczone	
			HF/6-31G**	MP2/6-31G**
μ_a	(D)	$\pm 2,9934(23)$	3,22	2,74
μ_b	(D)	$\pm 0,7298(6)$	-0,87	-0,66
μ_c	(D)	$\pm 0,0804(7)$	-0,12	-0,08
μ_{tot}	(D)	3,0821(22)	3,38	2,82
N_t, N_s^a		12,110		
σ_{fit}	(kHz)	2,65		

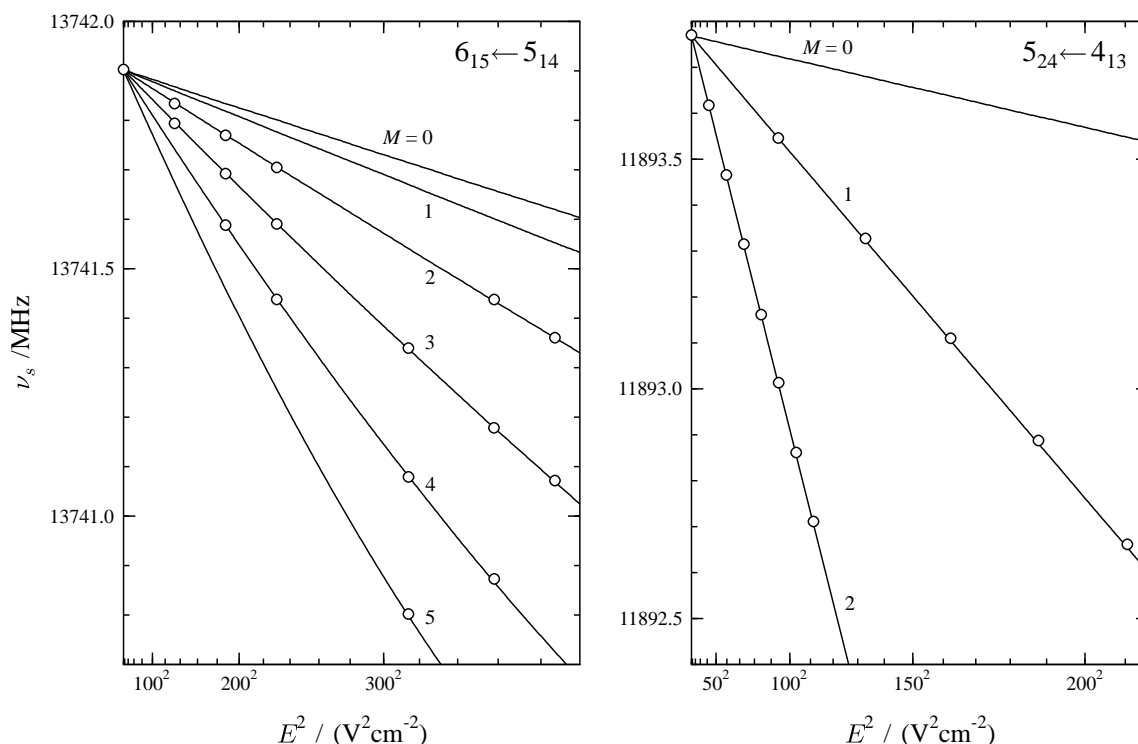
^aLiczba różnych zbadanych przejść rotacyjnych i ogólna liczba pasowanych składowych Starka odpowiednio.

rą oszacowano z dużym nadmiarem. Zmierzone częstości składowych starkowskich umieszczono w dodatku A.

W tabeli 6.7 zestawiono doświadczalne i teoretyczne wyniki wyznaczenia trwałego momentu dipolowego kamfory. Porównanie wyników obliczeń na dwóch różnych poziomach z wartościami doświadczalnymi jest zadowalające. Dla obliczeń *ab initio* na poziomie MP2/6-31G** wartości teoretyczne są mniejsze niż doświadczalne, a w przypadku HF/6-31G** większe. Wielkość odchylenia w obu przypadkach jest porównywalna.

Orientację momentu dipolowego przedstawiono na rysunku 6.3, w którym bezwzględnym wartościom eksperymentalnym przypisano znaki na podstawie obliczeń *ab initio*. Widoczne jest, że moment dipolowy kamfory zorientowany jest równolegle do grupy karbonylowej. Kąt między wektorem momentu dipolowego i osią *a* jest równy $13,8^\circ$, podczas gdy kąt między wiązaniem C=O i osią *a* wynosi $16,8^\circ$. Kierunek całkowitego momentu dipolowego zgadza się także z oczekiwaną polaryzacją $C^{\delta+}O^{\delta-}$ grupy karbonylowej. Moment wiązania grupy C=O oszacowano na 2,4 D [138], z czego można wnioskować, że grupa karbonylowa ma decydujący wkład do całkowitego momentu dipolowego kamfory.

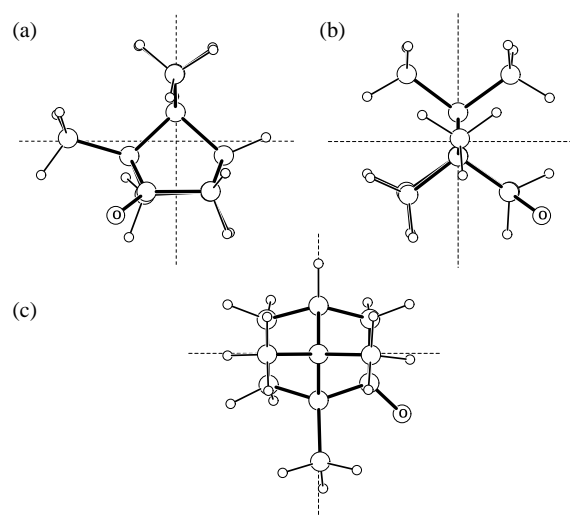
Znane z literatury wartości momentu dipolowego kamfory 3,02 D [139] i od 2,90 D do 3,10 D [140] zostały zmierzone w ciekłym roztworze w niepolarnym rozpuszczalniku. Wykazują one umiarkowaną zgodność z otrzymaną w niniejszej pracy wartością dla fazy gazowej równą $\mu_{\text{tot}}=3,082(2)$ D. Wszystkie te wartości są jednak znacznie większe od wartości 1,34 D podanej w znanym podręczniku chemii fizycznej [141] otrzymanej dla fazy plastycznej. Moment "podręcznikowy" jest też mniejszy od innych wcześniej opublikowanych wartości dla fazy stałej – 2,2–2,82 D [140].



Rysunek 6.5: Wybrane składowe starkowskie dla przejść rotacyjnych typu *a* (po lewej) i typu *b* (po prawej) w stanie podstawowym kamfory. Większość składowych wykazuje kwadratowy efekt Starka, chociaż dla przejścia $6_{15} \leftarrow 5_{14}$ składowe o wyższych wartościach M wykazują zauważalne nieliniowości.

6.5 Wnioski

Przedstawione wyniki ilustrują możliwości spektroskopii rotacyjnej w badaniach tak dużych i skomplikowanych molekuł jak kamfora. Wysoka czułość spektrometru fourierowskiego z naddźwiękową wiązką molekularną pozwoliła na rejestrację widma rotacyjnego nie tylko podstawowej odmiany izotopowej, lecz także jednopodstawionych odmian ^{13}C oraz odmiany ^{18}O , przy czym pomiary wykonane zostały wyłącznie na próbce o naturalnym rozkładzie izotopowym. Dzięki zgromadzeniu bogatego materiału doświadczalnego dla 12 odmian izotopowych udało się wyznaczyć strukturę kamfory, w fazie gazowej, o wyraźnie większej dokładności niż struktury uzyskane metodami rentgenowskimi. Otrzymano trzy różne geometrie kamfory: r_s , r_0 i $r_m^{(1)}$. Z ich porównania wynika, że wpływ efektów oscylacyjno–rotacyjnych nie jest na tyle duży, aby istotnie wpływać na wyznaczone parametry strukturalne. Najbardziej dokładną i prawdopodobnie najlepiej odtwarzającą rzeczywistą strukturę molekuly kamfory jest geometria $r_m^{(1)}$, uzyskana z pasowania momentów bezwładności z wykorzystaniem współczynników opisujących ich wkłady oscylacyjno-rotacyjne.



Rysunek 6.6: Trzy rzuty geometrii $r_m^{(1)}$ kamfory wykazujące zniekształcenia symetrii C_{2v} 7,7-dimetylobicyklo[2.2.1]heptanu na skutek obecności dodatkowej grupy metylowej przy atomie C_1 i grupy ketonowej. (a) rzut na płaszczyznę $C_1C_7C_4$, (b) i (c) rzuty na płaszczyzny prostopadłe do $C_1C_7C_4$.

Przeprowadzono porównanie danych strukturalnych otrzymanych ze spektroskopii rotacyjnej z wynikami innych metod eksperymentalnych oraz obliczeń *ab initio*. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej wyznaczono dwie struktury: strukturę (RS) – kamfory [134] i (R) – kamfory [135]. Nie są one identyczne, jednak różnice w wielkościach parametrów strukturalnych leżą w zakresie 2σ . Największa niezgodność parametrów strukturalnych otrzymanych metodą spektroskopii rotacyjnej i metodą rentgenowską występuje dla dwóch grup metylowych przyłączonych do atomu węgla C_7 , patrz tabela 6.6. Wartości $r(C_7C_9)$, $\angle(C_1C_7C_9)$ i $\angle(C_4C_7C_8)$ zmierzone dla fazy gazowej i obliczone metodą *ab initio* wykazują dobrą zgodność, jednak znacznie różnią się od wartości otrzymanych metodą dyfrakcji. Druga zauważalna niezgodność dotyczy długości wiązań $r(C_1C_7)$ i $r(C_4C_7)$.

Obecność grupy metylowej przy atomie węgla C_1 oraz grupy karbonylowej wprowadza niewielkie zniekształcenia w stosunku do symetrii C_{2v} cząsteczki 7,7-dimetylobicyklo[2.2.1]heptanu, macierzystej dla kamfory i posiadającej taką samą strukturę szkieletu węglowego, rysunek 6.6. Grupy metylowe zawierające atomy C_{10} i C_8 są pochylone w kierunku grupy karbonylowej a niewielka zmiana kształtu powoduje nierównoległość wiązań $r(C_2C_3)$ i $r(C_5C_6)$.

Na podstawie wyników otrzymanych dla kamfory można stwierdzić, że fourierowska spektroskopia rotacyjna może być konkurencyjną metodą w stosunku do badań rentgenowskich nawet dla tak dużych cząsteczek, które zbudowane są z kilkudziesięciu atomów.

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki badań nad molekułą kamfory zostały opublikowane [28].

Rozdział 7

Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dla trzech rodzajów cząsteczek. Omówiono wyniki analizy widm rotacyjnych dla jednopierścieniowych cząsteczek aromatycznych anizolu ($C_6H_5OCH_3$) i benzaldehydu (C_6H_5CHO), dwupierścieniowych cząsteczek aromatycznych – chinoliny i izochinoliny (C_9H_7N) oraz cząsteczki o strukturze klatkowej - kamfory ($C_{10}H_{16}O$). Do badań niskoczęstotliwościowych przejść rotacyjnych wykorzystano wnątkowy fourierowski spektrometr mikrofalowy, w którym pomiary wykonywane były na próbkach w postaci naddźwiękowej wiązki molekularnej. Do wyznaczenia dokładnych stałych rotacyjnych wykorzystano także częstotliwości przejść rotacyjnych w zakresie fal milimetrowych o wysokiej liczbie kwantowej J . Zmierzone one zostały przez Lecha Pszczółkowskiego za pomocą szeroko–przestrajalnego spektrometru MMW w IF PAN. Dla wszystkich badanych cząsteczek wyznaczono dokładną wartość elektrycznego momentu dipolowego, na podstawie pomiaru efektu Starka, za pomocą innowacyjnego układu elektrod starckowskich umieszczonych w spektrometrze FTMW.

W przypadku anizolu i benzaldehydu otrzymano widma rotacyjne odmiany macierzystej oraz siedmiu naturalnie występujących rzadkich jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C i ^{18}O . Wyznaczone stałe rotacyjne pozwoliły na uzyskanie dotychczas najbardziej precyzyjnej geometrii obydwu cząsteczek w fazie gazowej. Analiza geometrii anizolu i benzaldehydu potwierdziła wyniki obliczeń *ab initio* przewidujących występowanie w tego typu cząsteczkach naprzemiennej zmiany długości wiązań C-C w pierścieniu benzenowym (efekt AGIBA) spowodowanej przez podstawienie grupy aldehydowej lub metoksyłowej. Stwierdzono, że grupa aldehydowa powoduje znacznie słabszy efekt AGIBA niż grupa metoksyłowa. Na podstawie pomiarów efektu Starka wyznaczono elektryczny moment dipolowy, który dla anizolu wynosi $\mu=1.2623(14)$ D, a dla benzaldehydu $\mu=3.1397(24)$ D. W cząsteczkach tych stwierdzono, że kierunek wektora momentu dipolowego jest bardzo bliski do kierunku polaryzacji wiązania C-O. Podczas pomiarów izotopomerów o małej zawartości w próbce wykonano badanie wpływu używanego gazu nośnego na intensywność obserwowanych linii. Przeprowadzono serię pomiarów znanych odmian izotopowych stosując mieszanke argonu i helu o różnym składzie. Okazało się, że użycie mieszanki 30%Ar/70%He powoduje nawet pięciokrotny wzrost intensywności rejestrowanych

linii. Główną zaletą tego typu mieszanki w porównaniu z czystym helem, który też powoduje porównywalny wzrost intensywności, jest brak istotnego wzrostu rozszczępienia dopplerowskiego. Mieszanka ta może być tanią alternatywą dla neonu, który uważany jest za optymalny gaz nośny. Podczas eksperymentu stwierdzono także, że nowa mieszanka nie jest jednakowo skuteczna dla wszystkich związków, jednak wiedza na ten temat jest jeszcze dość wybiórcza i wymaga dalszego uzupełnienia.

Drugim rodzajem omawianych cząsteczek były związki dwupierścieniowe, chinolina i izochinolina. Jednym z głównych powodów zainteresowania tymi cząsteczkami było uzyskanie dokładnych stałych rotacyjnych, które umożliwiłyby poszukiwanie tych substancji w przestrzeni międzygwiazdowej. Pierścieniowe cząsteczki aromatyczne są podstawowymi składnikami związków biologicznych, a dotychczas nie udało się uzyskać ich jednoznacznej identyfikacji w przestrzeni międzygwiazdowej. Wszechstronne badania widm rotacyjnych przeprowadzone w niniejszej pracy pozwoliły na uzyskanie nowych, dokładnych informacji o szeregu istotnych własnościach molekularnych chinoliny i izochinoliny. Cząsteczki te wykazują bogate widmo rotacyjne dla najniższych wartości liczby kwantowej J wynikające z obecności jądra azotu o niezerowym elektrycznym momencie kwadrupolowym. Zmierzenie po około 50 składowych nadsubtelnych dla każdej cząsteczki pozwoliło na wyznaczenie stałych rozszczępienia kwadrupolowego. W przypadku izochinoliny udało się także dopasować pozadiagonalną stałą rozszczępienia kwadrupolowego χ_{ab} , która wynosi 2,81(42) MHz. Geometrię stanu podstawowego chinoliny i izochinoliny otrzymano jedynie na podstawie obliczeń *ab initio*. Przeprowadzone porównania obliczonych stałych rotacyjnych z wartościami otrzymanymi eksperymentalnie wskazują, że geometrie obliczone są wiarygodnym przybliżeniem do rzeczywistej geometrii chinoliny i izochinoliny. Dla każdej cząsteczki zmierzono moment dipolowy. Stwierdzono, że atom azotu zawarty w tych cząsteczkach ma dominujący wpływ na orientację momentu dipolowego a kierunek jego wektora jest bardzo bliski do kierunku dwusiecznej CNC.

Ilustracją możliwości współczesnej spektroskopii rotacyjnej do wyznaczenia geometrii dużych i złożonych cząsteczek jest przykład kamfory. W tym przypadku zmierzono widma rotacyjne odmiany podstawowej, wszystkich dziesięciu jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C i odmiany izotopowej ^{18}O . Uzyskany komplet stałych rotacyjnych pozwolił na wyznaczenie geometrii r_s i r_0 kamfory w fazie gazowej. W celu uwzględnienia wkładów oscylacyjno-rotacyjnych do pasowania momentów bezwładności użyto także współczesnej metody wyznaczenia geometrii $r_m^{(1)}$, która okazała się najbardziej dokładna. Eksperymentalne dane strukturalne porównano z wynikami obliczeń *ab initio* oraz z geometrią wyznaczoną metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Z porównania wynika, że otrzymana geometria $r_m^{(1)}$ wyznaczona jest z większą dokładnością niż struktury uzyskane metodami rentgenowskimi. Z przeprowadzonych pomiarów efektu Starka określono wszystkie trzy składowe momentu dipolowego kamfory, których wartości wynoszą: $|\mu_a|=2,9934(23)$ D, $|\mu_b|=0,7298(6)$ D, $|\mu_c|=0,0804(7)$ D. Wartości eksperymentalne porównano z wynikami obliczeń *ab initio* na poziomach HF/6-31G** i MP2/6-31G**. Z porównania wynika, że na poziomie MP2/6-31G** wartości teoretyczne są mniejsze niż doświadczalne, w przy-

padku HF/6-31G** są większe, a wielkość odchylenia w obu przypadkach jest porównywalna. Kierunek wektora całkowitego momentu dipolowego w kamforze dobrze zgadza się z kierunkiem polaryzacji grupy C-O a różnica między kierunkami wektora momentu dipolowego i osi a wynosi jedynie 3° .

W niniejszej pracy nie ujęto szeregu innych wyników uzyskanych z przy współudziale autora, między innymi dla cyklicznego trimeru $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HBr}$ [5], pomiarów momentów dipolowych dla pochodnych cząsteczek *tert*-butylu [36] i badań kompleksu $\text{Ar}\cdots\text{HCCCN}$ [25]. Największy indywidualny wkład autora niniejszej pracy dotyczy wyników otrzymanych dla kompleksu van der Waalsa $\text{Ar}\cdots\text{HCCCN}$. Kompleks ten zaobserwowano podczas eksperymentów z dyszą pozwalającą na wyładowanie elektryczne poprzez próbkę w trakcie ekspansji do wiązki naddźwiękowej. Cyjanoacetylen w tym przypadku został zsyntetyzowany *in situ* z akrylonitrylu w trakcie wyładowania. Zmierzenie widma rotacyjnego tego kompleksu pozwoliło na wyznaczenie stałych rotacyjnych oraz struktury kompleksu, która jest typu T. Nie udało się natomiast wyznaczyć momentu dipolowego. Prawdopodobną przyczyną niepowodzenia był ładunek przestrzenny ekranujący badaną cząsteczkę od zewnętrznego pola elektrycznego elektrod starkowskich. Ładunek ten może pochodzić od jonów i wolnych elektronów, które powstają w trakcie wyładowania.

Autor ma nadzieję, że przedstawione w niniejszej pracy wyniki eksperymentalne stanowią istotny wkład do wiedzy o wyznaczaniu geometrii i momentów dipolowych większych cząsteczek metodą spektroskopii rotacyjnej i będą pomocne w badaniach nad bardziej złożonymi układami.

Bibliografia

- [1] Z.Kisiel, E.Białkowska-Jaworska, and L.Pszczółkowski, *J. Chem. Phys.* **109**, 10263-10272 (1998).
- [2] S. E. Novick, Bibliography of Rotational Spectra of Weakly Bound Complexes, (2005). Witryna internetowa
<http://www.wesleyan.edu/chem/faculty/novick/vdw.html>.
- [3] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *J. Chem. Phys.* **117**, 8248-8255 (2002).
- [4] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, A. Milet, C. Struniewicz, R. Moszynski, J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **112**, 5767-5776 (2000).
- [5] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, O. Desyatnyk, L. Pszczółkowski, I. Struniewicz, J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **119**, 5907-5917 (2003).
- [6] J. P. Devlin, N. Uras, J. Sadlej, V. Buch, *Nature* **417**, 269-271 (2002).
- [7] A. Milet, C. Struniewicz, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **115**, 349-356 (2001).
- [8] J. Tang, Y. Xu, A. R. W. McKellar, W. Jäger, *Science* **297**, 2030-2033 (2002).
- [9] R. D. Suenram, F. J. Lovas, D. F. Plusquellic, A. Lessari, Y. Kawashima, O. Jensen, A. C. Samuels, *J. Mol. Spectrosc.* **211**, 110-118 (2002).
- [10] A. Welzel, W. Stahl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5109-5112 (1999).
- [11] R. J. Levis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 483-518 (1994).
- [12] R. D. Suenram, F. J. Lovas, G. Fraser, K. Matsumura, *J. Chem. Phys.* **92**, 4724-4733 (1990).
- [13] Y. Oshima, Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 95-100 (1993).
- [14] U. Kretschmer, D. Consalvo, A. Knaack, W. Schade, W. Stahl, H. Dreizler, *Mol. Phys.* **87**, 1159-1168 (1996).
- [15] K. A. Walker, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 178-183 (1997).

- [16] Witryna internetowa prof. M. C. L. Gerry,
<http://www.chem.ubc.ca/personnel/faculty/gerry/> .
- [17] F. J. Lovas, Y. Kawashima, J. U. Grabow, R. D. Suenram, G. T. Fraser, E. Hirota, *Astrophys. J. Lett.* **445**, L201-L204 (1995).
- [18] A. Lesarri, S. Mata, J. C. López, J. L. Alonso, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 4799-4804 (2003).
- [19] M. J. Travers, W. Chen, J. U. Grabow, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 12-16 (1998).
- [20] M. C. McCarthy, M. J. Travers, P. Kalmus, C.A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 252-256 (1997).
- [21] M. C. McCarthy, M. J. Travers, A. Kovacs, W. Chen, S. E. Novick, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Science* **275**, 518-520 (1997).
- [22] J. U. Grabow, N. Heineking, W. Stahl, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **46**, 914-916 (1991).
- [23] J. W. Bevan, A. C. Legon, C. A. Rego, J. Roach, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 347-354 (1992).
- [24] Y. Ohshima, Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 635-640 (1992).
- [25] O. Desyatnyk, J. Kosarzewski Z. Kisiel, *Acta Phys. Pol. A* **104**, 415-424 (2003).
- [26] Z. Kisiel, P. W. Fowler, A. C. Legon, P. Dixneuf, *J. Chem. Soc.* **92**, 907-911 (1996).
- [27] A. C. Legon, J. Tizard, and Z. Kisiel, *J. Mol. Struct.* **612**, 83-91 (2002).
- [28] Z. Kisiel, O. Desyatnyk, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 820-826 (2003).
- [29] S. Wörmke, K. Brendel, U. Andresen, H. Mäder, *Mol. Phys* **102**, 1625-1640 (2004).
- [30] J. K. G. Watson, A. Roytburg, W. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc.* **196**, 102-119 (1999).
- [31] Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.* **218**, 58-67 (2003).
- [32] D. Consalvo, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3136-3141 (1998).
- [33] T. Emilsson, H. S. Gutowsky, G. de Oliveira, C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* **112**, 1287-1294 (2000).
- [34] Jens-Uwe Grabow, W. Stahl, H. Dreizler *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 4072-4084 (1996).

- [35] Z. Kisiel, J. Kosarzewski, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 523-530 (2000).
- [36] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, O. Desyatnyk, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 113-120 (2001).
- [37] Z. Kisiel, PROSPE–Programs for ROTational SPEctroscopy, <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>.
- [38] W. Gordy, R. L. Cook, “Microwave Molecular Spectra”, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [39] J. M. Hollas, “High Resolution Spectroscopy“, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [40] W. Gordy, W. V. Smith, R. F. Trambarulo, “Microwave Spectroscopy”, John Wiley & Sons, New York, 1953.
- [41] H. W. P. Strandberg, “Microwave Spectroscopy”, Methuen, London, 1954.
- [42] C. H. Townes, A. L. Schawlow, “Microwave Spectroscopy”, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [43] T. M. Sugden, C. N. Kenney, “Microwave Spectroscopy of Gases”, Van Nostrand, London, 1965.
- [44] J. E. Wollrab, “Rotational Spectra and Molecular Structure”, Academic Press, New York, 1967.
- [45] H. W. Kroto, “Molecular Rotation Spectra”, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [46] 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.
- [47] 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>.
- [48] W. Gordy, R. L. Cook, “Microwave Molecular Spectra”, John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 227-293.
- [49] 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.
- [50] Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 318-327 (1993).
- [51] J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey, J. R. Zacharias *Phys. Rev.* **57**, 677 (1940).

- [52] H. B. G. Casimir, On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons, Haarlem, 1936.
- [53] K. W. Hillig, E. R. Bittner, R. L. Kuczkowski, W. Lewis-Bevon, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 369-379 (1988).
- [54] Z. Kisiel, O. Desyatnyk, L. Pszczółkowski, S. B. Charnley, P. Ehrenfreund *J. Mol. Spectrosc.* **217**, 115-122 (2003).
- [55] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 803-840.
- [56] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 451-504.
- [57] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, O. Desyatnyk, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 113-120 (2001).
- [58] S. Golden, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **16**, 669 (1948).
- [59] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **33**, 467 (1929).
- [60] H. W. Kroto, "Molecular Rotation Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1975, str. 164-178.
- [61] H. P. Benz, A. Bauder, Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 156-164 (1966).
- [62] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **21**, 17 (1953).
- [63] C.C. Costain, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **2**, 157 (1966).
- [64] 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.
- [65] J. W. Simmons, W. E. Anderson, W. Gordy, *Phys. Rev.* **77**, 77 (1950); **86**, 1055 (1952).
- [66] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 16-24 (2001).
- [67] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 479-502 (1973).
- [68] M. D. Harmony, W. H. Taylor, *J. Mol. Spectrosc.* **118**, 163-173 (1986).
- [69] M. D. Harmony, R. J. Berry, W. H. Taylor, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 324-336 (1988).
- [70] R. J. Berry, M. D. Harmony, *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 176-194 (1988).
- [71] R. J. Berry, M. D. Harmony, *Struct. Chem.* **1**, 49-59 (1989).
- [72] V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **28**, 704-706 (1958).

- [73] F. C. De Lucia, P. Helminger, W. Gordy, *Phys. Rev. A*, **3**, 1849-1857 (1971).
- [74] Z. Kisiel, J. Kosarzewski, L. Pszczólkowski, *Acta Phys. Pol. A* **92**, 507-516 (1997).
- [75] T. J. Balle, W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 33-45 (1981).
- [76] A. C. Legon, *Rev. Phys. Chem.* **34**, 275-300 (1983).
- [77] A. Bauder, *Low Temperature Mol. Spectrosc.* 271-289 (1996).
- [78] R. Jost, "The Cooling of Internal Degrees of Freedom of Polyatomic Molecules in Supersonic Free Jets", w "Low Temperature Molecular Spectroscopy" (R. Fausto, red.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, str. 249-270.
- [79] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, "Numerical Recipes: The Art of Scientific Programming", Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [80] B. A. Pietrewicz, Rozprawa doktorska, Instytut Fizyki PAN, 2003.
- [81] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, P. W. Fowler, A. C. Legon, E. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6970-6978 (2000).
- [82] R. S. Ruoff, T. D. Klots, T. Emilsson, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **93**, 3142-3150 (1990).
- [83] E. J. Campbell, F. J. Lovas, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2173-2178 (1998).
- [84] F. J. Lovas, R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.* **87**, 2010-2020 (1987).
- [85] R. D. Suenram, J. U. Grabow, A. Zuban, I. Leonov, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 2127-2135 (1999).
- [86] T. Emilsson, T. C. Germann, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **96**, 8830-8839 (1992).
- [87] L. Nygaard, I. Bojesen, T. Pedersen, J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Structure*, **2**, 209-215 (1968).
- [88] J. M. Colmont, G. Wlodarczak, D. Priem, H. S. P. Müller, E. H. Tien, R. J. Richards, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 330-344 (1997).
- [89] L. J. Nugent, D. E. Mann, D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **36**, 965 (1962).
- [90] L. H. Coudert, F. J. Lovas, R. D. Suenram, J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **87**, 6290-6299 (1987).
- [91] M. Canagaratna, M. E. Ott, K. R. Leopold, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 63-68 (1997).

- [92] M. Schnell, D. Banser, Jens-Uwe Grabow, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2111-2115 (2004).
- [93] J. Gadhi, A. Lahrouni, J. Legrand, J. Demaison, *J. Chim. Phys. PCB* **92**, 1984-1992 (1995).
- [94] J. Gadhi, G. Wlodarczak, J. Legrand, J. Demaison, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 401-404 (1989).
- [95] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, *Acta Phys. Pol. A* **101**, 231-242 (2002).
- [96] T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, S. T. Howard, L. Z. Stolarczyk, *Tetrahedron* **53**, 13027-13036, (1997).
- [97] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Synlett* **7**, 922-936, (2003).
- [98] H. A. Wootten, The 123 reported interstellar and circumstellar molecules, available at <http://www.cv.nrao.edu/~awootten/allmols.html>.
- [99] L. J. Allamandola, G. G. M. Tielens, J. R. Barker, *Astrophys. J. Suppl.* **71**, 733-775 (1989).
- [100] H. S. P. Müller, S. Thorwirth, D. A. Roth, G. Winnewisser, *The Cologne Database for Molecular Spectroscopy*, <http://www.cdms.de>, Molecules in Space Section.
- [101] M. Onda, A. Toda, S. Mori, I. Yamaguchi, *J. Mol. Struct.* **144**, 47-51 (1986).
- [102] R. K. Kakar, E. A. Rinehart, C. R. Quade, T. Kojima, *J. Chem. Phys.* **52**, 3803-3813 (1970).
- [103] M. C. McCarthy, M. J. Travers, A. Kovács, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **113**, 105-120 (1997).
- [104] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 240-250 (1996).
- [105] Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 48-55 (1997).
- [106] J. K. G. Watson, in *Vibrational Spectra and Structure*, ed. J. R. Durig, Elsevier, Amsterdam, vol. 6, p.1 (1977).
- [107] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 123-133 (1977).
- [108] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **232**, (2005), w druku.
- [109] Alex A. Granovsky, PC-GAMESS program, available at <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

- [110] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, 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).
- [111] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley & Sons, New York, 1984, str. 647-717.
- [112] K. B. Borisenko, C. W. Bock, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.* **100**, 7426-7434 (1996).
- [113] S. Bell in *Vibrational Spectra and Structure*, ed. J. R. Durig, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Vol. 24, p.253 (2000).
- [114] Y. Kawashima, K. Kozima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2879 (1974).
- [115] A.L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W.H.Freeman and Company, San Francisco, p.240, (1963).
- [116] T. M. Krygowski, R. Anulewicz, P. C. Hiberty, *J. Org. Chem.* **61**, 8533-8535, (1996).
- [117] S. C. Wait, Jr. and J. C. McEnerney, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 56-77 (1970).
- [118] J. L. Puget and A.Léger, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **27**, 161-198 (1989).
- [119] J. H. Hahn, R. Zenobi, J. F. Bada, R. N. Zare, *Science* **239**, 1523-1525 (1988).
- [120] S. J. Clemett, C. R. Maechling, R. N. Zare, P. D. Swan, R. M. Walker, *Science* **262**, 721-725 (1993).
- [121] P. C. Myers, , P. Thaddeus, , R. A. Linke, *Astrophys. J.* **241**, 155-157 (1980).
- [122] S. B. Charnley , P. Ehrenfreund, Y-J. Kuan, *Spectrochim. Acta A* **57**, 685-704 (2001).
- [123] Y-J. Kuan, C-H. Yan, S. B. Charnley, Z. Kisiel, P. Ehrenfreund, H.C. Huang, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **345** *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 345, 650-656 (2003).
- [124] J. K. G. Watson in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 6, pp. 1-89, Elsevier, New York/Amsterdam, 1977.
- [125] R. D. Suenram, F. J. Lovas, and G. T. Fraser, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 472-480 (1988).
- [126] Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, J. C. López, J. L. Alonso, A. Maris, W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 332-339 (1999).
- [127] Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, *Z. Naturforsch. A* **50**, 347-351 (1995).
- [128] Z. Kisiel and L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **178**, 125-137 (1996).

- [129] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 371-377 (1991).
- [130] W. Gordy and R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", Chapter X, Wiley, New York, 1984.
- [131] Z. Kisiel, J. Kosarzewski, B.A. Pietrewicz, and L. Pszczółkowski, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 523-530 (2000).
- [132] J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure", Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1968.
- [133] Z. Kisiel, O. Desyatnyk, L. Pszczółkowski, S.B. Charnley, and P. Ehrenfreund, *J. Mol. Spectrosc.* **217**, 115-122, (2003).
- [134] A. J. Mora and A. N. Fitch, *J. Solid State Chem.* **134**, 211-214 (1997).
- [135] M. Brunelli, A. N. Fitch and A.J. Mora, *J. Solid State Chem.* **163**, 253-258 (2002).
- [136] Z. Kisiel and A.C. Legon, *J. Amer. Chem. Soc.*
- [137] Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.* **218**, 58-67 (2003).
- [138] C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.* **4**, 209 (1937).
- [139] J. Crossley, W.F. Hassell and S. Walker, *Canad. J. Chem.* **46**, 2181-2185 (1968).
- [140] A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1963, p.373.
- [141] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th Edition, Oxford University Press, pp.656-657 (1998).

Dodatek A

Tabele zmierzonych częstotliwości

W tabelach niniejszego dodatku zostały zebrane częstotliwości przejść rotacyjnych, składowych struktury nadsubtelnej oraz przesunięć Starkowskich zmierzone dla omówionych cząsteczek. 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 zmierzone częstotliwości przejść rotacyjnych siedmiu jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz odmiany izotopowej ^{18}O dla anizolu.

Tabela A.2 zawiera zmierzone częstotliwości przejść rotacyjnych siedmiu jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz odmiany izotopowej ^{18}O dla benzaldehydu.

Tabela A.3 zawiera częstotliwości składowych Starkowskich zmierzonych dla anizolu i benzaldehydu.

Tabela A.4 zawiera częstotliwości składowych nadsubtelnych stanu podstawowego dla izochinoliny.

Tabela A.5 zawiera częstotliwości składowych nadsubtelnych stanu podstawowego dla chinoliny.

Tabela A.6 zawiera częstotliwości składowych Starkowskich zmierzonych dla chinoliny.

Tabela A.7 zawiera częstotliwości składowych Starkowskich zmierzonych dla izochinoliny.

Tabela A.8 zawiera częstotliwości składowych Starkowskich zmierzonych dla kamfory.

Tabela A.1: Zmierzone częstotliwości przejść rotacyjnych jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz ^{18}O dla anizolu: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).

	$^{13}\text{C}_1$		$^{13}\text{C}_2$		$^{13}\text{C}_3$		$^{13}\text{C}_4$	
	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	10830,7806	0,4	10815,9382	-0,9	10754,6579	-0,5	10188,3256	-0,6
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	10880,6805	-0,7	10811,3795	0,0	10748,1459	0,8	10695,2972	-0,9
$3_{13} \leftarrow 2_{02}$	11210,8645	1,0	11248,6423	0,9	11186,8848	0,0	10813,1407	0,1
$5_{05} \leftarrow 4_{14}$	12984,4481	1,3	12908,4415	0,6	12833,0858	-1,3	11003,5150	-0,7
$4_{14} \leftarrow 3_{03}$	14180,1652	-1,1	14205,4110	-0,4	14126,5658	0,3	13945,8011	1,3
$6_{06} \leftarrow 5_{15}$	15006,2622	-0,6	14925,1076	-0,2	14838,1446	0,7	14894,6293	0,2
	$^{13}\text{C}_5$		$^{13}\text{C}_6$		$^{13}\text{C}_7$		^{18}O	
	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	10728,8312	1,3	10801,2425	-1,4	10626,0223	2,3	10145,5483	-0,9
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	10777,7742	-0,1	10777,4340	-0,4	10775,2314	-0,6	10650,6656	1,7
$3_{13} \leftarrow 2_{02}$	11105,8849	1,3	11252,1420	1,1	10900,7071	-1,1	10755,9582	-0,9
$5_{05} \leftarrow 4_{14}$	12861,5481	-0,4	12870,2747	1,8	12845,9398	-0,4	10969,4554	-0,1
$4_{14} \leftarrow 3_{03}$	14047,1295	-1,8	14201,8051	-0,4	13828,4912	0,0	12828,4180	0,5
$6_{06} \leftarrow 5_{15}$	14864,1549	0,3	14883,3620	-0,7	14833,8478	-0,1	13897,7040	-0,3

Tabela A.2: Zmierzone częstotliwości przejść rotacyjnych jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz ^{18}O dla benzaldehydu: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).

	$^{13}\text{C}_1$		$^{13}\text{C}_2$		$^{13}\text{C}_3$		$^{13}\text{C}_4$	
	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	10207,0399	0,2	10302,8168	0,0	10287,6934	-0,6	10229,3531	0,5
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	10722,8232	1,1	10824,3830	0,1	10809,7067	-1,7	10748,4216	-2,0
$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	11175,3236	-1,2					11231,0619	-0,1
$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	11612,8160	0,9	11733,3779	0,0	11732,7160	0,9	11666,3871	0,3
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	12720,0129	0,7	12838,4319	0,0	12818,2265	0,7	12745,5170	0,0
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	13244,6188	-1,6	13366,5205	-0,1	13343,2909	0,9	13267,5796	1,0
$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	14463,3376	0,2	14611,9694	0,0	14608,9044	-0,5	14526,2893	0,2

	$^{13}\text{C}_5$		$^{13}\text{C}_6$		$^{13}\text{C}_7$		^{18}O	
	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	10274,5385	-1,2	10177,0198	-1,4	10206,7155	-0,2	9913,0113	-0,2
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	10796,2694	0,9	10690,6294	0,3	10723,5845	1,8	10409,5806	0,1
$4_{23} \leftarrow 3_{22}$							10599,5062	0,9
$4_{22} \leftarrow 3_{21}$					11189,9086	-0,1	10805,8645	1,5
$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	11723,4585	0,6	11571,1254	-0,3			11234,1555	-2,0
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	12801,3579	0,8	12683,2066	1,2	12718,5137	0,0	12357,0344	-1,5
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	13324,9137	-0,4	13207,1440	-0,3	13241,4216	-0,9	12870,9060	1,3
$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	14596,5836	-0,6	14412,3860	0,3	14477,9552	-0,2		

Tabela A.3: Częstotliwości składowych starkowskich dla anizolu i benzaldehydu: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).

	U^a (V)	E^b (V/cm)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
Anizol						
$3_{13} \leftarrow 2_{02}$			$M = 0$		$M = 2$	
	0,0	0,0	10886,9794	-0,1		
	3778,5	140,3	10886,7981	-1,1	10887,3821	0,3
	6544,6	243,0	10886,4376	-1,2	10888,1871	0,9
	7560,2	280,7	10886,2580	-0,1	10888,5887	-0,9
	8452,8	313,8	10886,0774	-0,4	10888,9929	0,7
	9259,7	343,8	10885,8968	-0,8	10889,3946	0,0
	10000,9	371,3	10885,7185	0,7	10889,7972	0,7
11002,1	408,5	10885,4543	1,3	10890,3868	-1,5	
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$			$M = 2$		$M = 3$	
	0,0	0,0	10837,7224	-0,2		
	3778,5	140,3	10837,8233	2,3	10837,97940	0,5
	6544,6	243,0	10838,0188	1,1	10838,49080	-0,3
	7560,2	280,7	10838,1169	0,6	10838,74900	0,9
	8452,8	313,8	10838,2157	0,9	10839,00510	0,7
	9259,7	343,8	10838,3136	0,4	10839,26010	-0,5
	10000,9	371,3	10838,4107	-0,7		
11002,1	408,5	10838,5566	0,4			
Benzaldehyd						
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$			$M = 0$		$M = 2$	
	0,0	0,0	10309,4756	-0,2		
	4197,6	155,8	10309,3320	-1,5	10310,1330	0,7
	5930,8	220,2	10309,1895	-2,8	10310,7878	2,0
	7268,8	269,9	10309,0475	-3,3	10311,4429	0,2
	8394,6	311,7	10308,9057	-4,3	10312,0968	-1,2
	9384,7	348,4	10308,7680	-2,1	10312,7489	-2,9
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$			$M = 0$		$M = 2$	
	0,0	0,0	10831,4035	0,1		
	4197,6	155,8	10831,1888	-1,9	10831,6384	1,5
	5930,8	220,2	10830,9770	-2,5	10831,8703	0,6
	7268,8	269,9	10830,7636	-4,0	10832,1043	0,3
	8394,8	311,7	10830,5569	0,2	10832,3373	-0,7
	9384,7	348,4	10830,3469	0,2	10832,5709	-0,7
	10279,1	381,6	10830,1364	-0,9	10832,8032	-2,0

	U (V)	E (V/cm)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$			$M = 3$			
	4197,6	155,8	10832,1943	-0,5		
	5930,8	220,2	10832,9829	-0,6		
	7268,8	269,9	10833,7755	-1,5		
	8394,8	311,7	10834,5677	-1,9		
	9384,7	348,4	10835,3613	0,8		
$4_{14} \leftarrow 3_{03}$			$M = 1$			
	0,0	0,0	13190,3210	0,4		
	4197,6	155,8	13190,0700	-2,1		
	5930,8	220,2	13189,8232	-1,7		
	7268,8	269,9	13189,5738	-2,9		
	8394,6	311,7	13189,3285	-0,7		
	9384,7	348,4	13189,0807	-1,9		
	10279,1	381,6	13188,8344	-2,2		

^aRóżnica napięć pomiędzy elektrodami starkowskimi.

^bNatężenie pola elektrycznego obliczone dla efektywnej odległości między elektrodami $d = 26,92(2)$ cm.

Tabela A.4: Częstotliwości składowych nadsubtelnych stanu podstawowego dla izochinoliny: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi (o.-c.).

J', K'_{-1}, K'_{+1} $\leftarrow J'', K''_{-1}, K''_{+1}$	F', F''	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	J', K'_{-1}, K'_{+1} $\leftarrow J'', K''_{-1}, K''_{+1}$	F', F''	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
3,2,2 \leftarrow 2,2,1	3,2	6391,1739	1,1	2,2,0 \leftarrow 1,1,1	1,1	10875,6347	-4,8
	4,3	6392,3034	1,0		1,2	10875,6831	4,6
	2,1	6392,9288	-1,6		1,0	10875,7339	-2,0
3,2,1 \leftarrow 2,2,0	3,2	6554,0833	-0,6	5,1,4 \leftarrow 4,1,3	3,2	10876,3455	0,1
	4,3	6555,1015	-1,1		2,1	10877,5054	-2,1
4,1,4 \leftarrow 3,1,3	4,3	7757,6001	1,1	6,1,6 \leftarrow 5,1,5	2,2	10877,5471	0,5
	3,2	7757,6961	-0,3		5,4	11299,2970	0,6
	5,4	7757,7819	0,6		4,3	11299,4285	1,5
4,0,4 \leftarrow 3,0,3	4,3	8137,9483	0,0	6,0,6 \leftarrow 5,0,5	6,5	11299,4285	-0,3
	3,2	8138,0201	0,6		6,5	11492,2680	-0,3
	5,4	8138,1049	-0,2		5,4	11492,3139	0,2
	3,3	8139,8444	-1,9		7,6	11492,3592	-0,2
4,2,3 \leftarrow 2,2,3	4,3	8489,8384	0,0	6,2,5 \leftarrow 5,2,4	6,5	11722,8793	1,7
	5,4	8490,3343	-0,5		5,4	11722,9641	-0,2
	3,2	8490,4612	-0,6		7,6	11723,0013	0,1
4,3,2 \leftarrow 3,3,1	4,3	8596,6388	-0,8	7,1,7 \leftarrow 6,1,6	6,5	12598,3146	-0,7
	5,4	8597,6540	2,3		7,6	12598,5040	4,3
	3,2	8598,0487	-0,7		5,4	12598,5040	-1,8
4,3,1 \leftarrow 3,3,0	4,3	8615,5022	1,3	6,1,5 \leftarrow 5,1,4	7,6	13324,2708	0,8
	5,4	8616,5030	2,3		6,5	13324,3098	1,4
5,1,5 \leftarrow 4,1,4	5,4	9638,0676	0,7	3,2,1 \leftarrow 2,1,2	8,7	13324,3433	0,2
	4,3	9638,1259	1,0		6,5	13397,5366	1,3
	6,5	9638,1884	0,0		5,4	13397,6613	0,6
5,0,5 \leftarrow 4,0,4	5,4	9956,7203	1,0	6,2,4 \leftarrow 5,2,3	7,6	13397,6613	-1,3
	4,3	9956,8142	-1,0		2,1	13514,3358	-4,5
	6,5	9956,8662	0,1		4,3	13515,0080	0,1
5,3,3 \leftarrow 4,3,2	5,4	10766,0418	-1,1	6,2,4 \leftarrow 5,2,3	3,2	13516,2772	0,3
	6,5	10766,5647	1,5		6,5	13652,4525	2,0
	4,3	10766,6963	1,1		7,6	13652,5291	-0,2
5,3,2 \leftarrow 4,3,1	5,4	10830,6879	0,0		5,4	13652,5291	-1,4
	6,5	10831,1787	-0,1				
	4,3	10831,3034	-1,4				

Tabela A.5: Częstotliwości składowych nadsubtelnych stanu podstawowego dla chinoliny: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi (o.-c.).

J', K'_{-1}, K'_{+1} $\leftarrow J'', K''_{-1}, K''_{+1}$	F', F''	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	J', K'_{-1}, K'_{+1} $\leftarrow J'', K''_{-1}, K''_{+1}$	F', F''	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
2,1,2 \leftarrow 1,0,1	2,1	5861,5803	0,2	5,3,3 \leftarrow 5,2,4	4,4	10672,8774	0,7
	2,2	5862,0178	-1,0		6,6	10672,9019	0,5
	3,2	5863,0551	1,1		5,5	10673,0166	-3,1
2,2,1 \leftarrow 2,1,2	1,0	5864,2876	-0,6	2,2,0 \leftarrow 1,1,1	1,1	10758,0457	-1,5
	2,3	6718,7809	-0,8		1,0	10754,5338	-0,2
	1,1	6718,9360	-1,1		3,2	10756,5084	0,9
	3,3	6719,2491	-2,5		2,1	10757,6713	-0,1
3,2,2 \leftarrow 3,1,3	2,2	6719,8159	-1,0	6,0,6 \leftarrow 5,1,5	2,2	10756,2655	-0,8
	4,4	7296,0656	-2,6		5,4	11393,0424	2,5
	3,3	7296,4263	-0,9		7,6	11393,0995	0,8
4,3,1 \leftarrow 4,2,2	3,3	7297,4491	-0,1	3,2,2 \leftarrow 2,1,1	6,5	11393,2053	2,1
	4,4	9786,1208	0,5		3,2	12152,6446	-0,3
	5,5	9787,1636	1,5		4,3	12154,1500	2,0
3,3,0 \leftarrow 3,2,1	3,3	10078,9763	-3,2	6,1,6 \leftarrow 5,0,5	2,1	12154,9821	-0,5
	4,4	10080,0708	-2,6		6,5	12164,9575	0,6
	2,2	10080,4550	-1,2		7,6	12165,4417	0,0
3,3,1 \leftarrow 3,2,2	3,3	10312,4933	-1,7	7,0,7 \leftarrow 6,1,6	5,4	12165,4968	1,8
	4,4	10313,0392	0,5		6,5	13375,6350	-0,6
	2,2	10313,2285	-1,9		3,2,1 \leftarrow 2,1,2	2,1	13487,3501
2,2,1 \leftarrow 1,1,0	2,1	10341,1651	0,6	4,2,3 \leftarrow 3,1,2	4,3	13488,1245	0,9
	1,1	10341,8951	-0,8		3,2	13489,7264	0,2
	2,2	10342,1298	-0,7		4,3	13775,9852	0,5
	3,2	10342,6015	1,2		5,4	13777,4446	1,8
	1,0	10344,3105	-0,7		3,2	13777,9664	-0,4
4,3,2 \leftarrow 4,2,3	4,4	10436,7116	0,1				
	5,5	10436,8660	1,1				
	3,3	10436,9052	1,1				
5,1,5 \leftarrow 4,0,4	5,4	10588,6608	1,2				
	6,5	10589,3868	0,7				
	4,3	10589,5152	0,4				

Tabela A.6: Częstotliwości składowych starkowskich dla chinoliny: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).

	U^a (V)	E^b (V/cm)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
$2_{20} \leftarrow 1_{11}, F = 1 \leftarrow 0:$						
			$M_F = 0$			
	0,0	0,0	10754,5343	0,2		
	1199,4	44,5	10754,6258	2,0		
	1787,6	66,3	10754,7304	1,0		
	2107,1	78,2	10754,8015	0,5		
	2486,8	92,3	10754,8984	2,4		
	2659,1	98,7	10754,9405	-1,0		
	3001,9	111,4	10755,0366	1,6		
	3587,2	133,2	10755,1926	-1,0		
	3984,2	147,9	10755,2911	-3,1		
	4172,9	154,9	10755,3401	1,3		
	4858,8	180,4	10755,4804	1,0		
$2_{20} \leftarrow 1_{11}, F = 2 \leftarrow 2:$						
			$M_F = 1$		$M_F = 2$	
	1313,5	48,7			10756,5026	-0,5
	1602,2	59,4	10756,3952	-0,5		
	2001,1	74,3	10756,4449	-0,1	10756,7877	2,1
	2568,6	95,3	10756,5060	1,0	10757,0793	-1,1
	3142,6	116,6	10756,5442	0,4	10757,4380	1,2
	3000,6	111,4	10756,5373	0,7		
	3587,2	133,2	10756,5566	1,4	10757,7536	-2,7
	4173,3	154,9	10756,5422	-2,3		
	4858,8	180,4	10756,4963	-1,6		
$2_{20} \leftarrow 1_{11}, F = 3 \leftarrow 2:$						
			$M_F = 0$		$M_F = 1$	
	0,0	0,0	10756,5084	0,9		
	1313,5	48,7	10756,5516	-0,4	10756,5938	4,1
	1993,0	74,0	10756,6209	4,3	10756,6863	2,2
	3996,6	148,4	10757,1430	-2,7	10756,9725	-1,6
	2994,5	111,1	10756,7986	2,0	10756,8413	-0,3
	1199,4	44,5	10756,5462	1,7	10756,5789	2,3
	1787,6	66,3	10756,5972	3,9	10756,6543	1,1
	2107,1	78,2	10756,6336	2,5	10756,7025	0,6
	2486,8	92,3	10756,6950	5,6	10756,7625	0,2
	3000,6	111,4	10756,7987	0,6	10756,8438	1,2
	3587,2	133,2	10756,9788	1,1	10756,9243	-0,5
	4172,9	154,9	10757,2365	6,3	10756,9950	1,7
	4858,0	180,3			10757,0555	-1,0

U (V)	E (V/cm)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
$2_{20} \leftarrow 1_{11}, F = 3 \leftarrow 2:$		$M_F = 2$			
1199,4	44,5	10756,6970	4,1		
1602,2	59,4	10756,8499	1,8		
2000,9	74,3	10757,0572	0,9		
$2_{20} \leftarrow 1_{11}, F = 2 \leftarrow 1:$		$M_F = 0$		$M_F = 1$	
0,0	0,0	10757,6713	-0,1		
1199,4	44,5	10757,8235	0,7	10757,7612	2,0
1602,2	59,4	10757,9424	0,9		
1787,6	66,3			10757,8627	0,7
2000,9	74,3	10758,0932	0,7		
2107,1	78,2			10757,9364	1,5
2486,8	92,3			10758,0416	1,6
2568,6	95,3	10758,3634	-1,5		
3000,6	111,4			10758,2197	-0,1
3142,6	116,6	10758,7096	0,8		
3587,2	133,2	10759,0207	-1,4	10758,4845	-1,9
4173,6	154,9	10759,4919	-6,2	10758,8209	-2,1
4858,0	180,3	10760,1455	2,3		

^aRóżnica napięć pomiędzy elektrodami Starkowskimi.

^bNatężenie pola elektrycznego obliczone dla efektywnej odległości między elektrodami $d = 26,92(2)$ cm.

Tabela A.7: Częstotliwości składowych Starkowskich dla izochinoliny: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).

	U^a (V)	E^b (V/cm)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
$5_{23} \leftarrow 4_{22}, F = 5 \leftarrow 4:$			$M_F = 0$		$M_F = 1$	
	0,0	0,0	11255,8250	0,0		
	1191,5	44,2	11255,8102	1,9		
	1999,1	74,2	11255,7769	-1,1	11255,8406	1,1
	2412,3	89,5			11255,8737	1,3
	2801,5	104,0	11255,7335	0,5		
	2816,7	104,5			11255,9084	-3,1
	3213,6	119,3			11255,9552	-0,0
	4001,4	148,5	11255,6320	-5,5	11256,0516	-1,5
	5202,7	193,1	11255,5087	0,1	11256,2276	0,6
	6004,2	222,9	11255,4030	-1,1	11256,3596	-0,0
$5_{23} \leftarrow 4_{22}, F = 5 \leftarrow 4:$			$M_F = 2$			
	1191,5	44,2	11255,7641	0,1		
	1999,1	74,2	11255,7501	-1,1		
	2412,1	89,5	11255,7423	-3,2		
	4001,4	148,5	11255,6719	-1,3		
	5202,7	193,1	11255,5595	-2,1		
	6004,2	222,9	11255,4637	-0,4		
$5_{23} \leftarrow 4_{22}, F = 6 \leftarrow 5:$			$M_F = 0$		$M_F = 1$	
	0,0	0,0	11255,9791	2,3		
	1191,5	44,2	11255,9857	-2,2	11255,9556	-1,5
	1999,1	74,2			11255,9267	0,9
	2001,7	74,3	11256,0244	1,3		
	2412,3	89,5	11256,0524	2,9	11255,9030	-1,8
	2796,1	103,8	11256,0806	2,1		
	2801,5	104,0			11255,8829	0,9
	3202,5	118,9			11255,8540	-0,7
	3213,6	119,3	11256,1149	0,2		
	4001,4	148,5	11256,1987	3,4	11255,7936	4,2
	5202,7	193,1	11256,3509	2,1	11255,6630	0,6
	6004,2	222,9	11256,4711	-1,0	11255,5601	1,4

	U (V)	E (V/cm)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)	obs. (MHz)	o.-c. (kHz)
$5_{23} \leftarrow 4_{22}, F = 6 \leftarrow 5:$						
			$M_F = 2$			
	1191,5	44,2	11255,8674	1,9		
	2001,7	74,3	11255,6340	0,5		
	2409,2	89,4	11255,4721	-0,8		
	2816,7	104,5	11255,2867	2,5		
	3213,8	119,3	11255,0759	2,5		
$5_{23} \leftarrow 4_{22}, F = 4 \leftarrow 3:$						
			$M_F = 0$		$M_F = 1$	
	1191,5	44,2			11255,9104	-3,2
	2001,7	74,3	11255,9598	0,2	11255,6939	3,2
	2409,2	89,4			11255,5243	-0,3
	2412,3	89,5	11255,9318	-4,8		
	2796,1	103,8			11255,3351	-2,5
	2803,2	104,0	11255,9111	0,2		
	3202,5	118,9	11255,8833	2,4		
	3213,8	119,3			11255,1050	-0,6

^aRóżnica napięć pomiędzy elektrodami Starkowskimi.

^bNatężenie pola elektrycznego obliczone dla efektywnej odległości między elektrodami $d = 26,92(2)$ cm.

Tabela A.8: Częstotliwości składowych starkowskich dla kamfory: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).

	M	U^a (V)	$E^b/$ (V/cm)	obs. (MHz)	o.-c. (MHz)
$4_{23} \leftarrow 3_{12}$		0,0	0,0	9781,80900	0,0001
	1	945,7	35,1	9781,65700	-0,0020
	1	1336,4	49,6	9781,50850	-0,0013
	1	1636,5	60,8	9781,36230	0,0016
	1	1888,4	70,1	9781,21250	0,0002
	1	2113,5	78,5	9781,06010	-0,0017
	$5_{33} \leftarrow 4_{22}$		0,0	0,0	12799,97630
1		568,5	21,1	12799,78300	-0,0009
1		798,8	29,6	12799,60060	0,0034
1		982,2	36,4	12799,40570	0,0015
$5_{24} \leftarrow 4_{13}$		0,0	0,0	11893,77040	-0,0005
	1	2529,7	94,0	11893,54610	-0,0042
	1	3581,8	133,1	11893,32750	-0,0013
	1	4370,9	162,4	11893,11020	-0,0026
	1	5057,8	187,9	11892,88760	-0,0023
	1	5668,5	210,6	11892,66160	-0,0031
	1	6196,2	230,2	11892,44880	-0,0008
		1131,0	42,0	11893,61740	-0,0029
	2	1603,9	59,6	11893,46570	-0,0025
	2	1965,8	73,0	11893,31510	-0,0013
	2	2267,4	84,2	11893,16170	-0,0047
	2	2535,6	94,2	11893,01350	-0,0017
	2	2778,8	103,2	11892,86150	-0,0020
	2	2998,9	111,4	11892,71130	-0,0031
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$		0,0	0,0	8975,68320
2		2530,5	94,0	8975,89860	0,0016
2		3582,4	133,1	8976,11580	0,0022
2		4371,6	162,4	8976,32710	0,0000
2		5060,7	188,0	8976,55080	0,0006
2		6203,3	230,5	8976,99990	0,0016
2		7161,4	266,1	8977,45420	0,0016
2		8000,4	297,3	8977,91100	-0,0015
3		2530,5	94,0	8976,26330	0,0001
3		3582,4	133,1	8976,85790	0,0029
3		4371,6	162,4	8977,44040	-0,0017
3		5060,7	188,0	8978,06580	0,0057

	M	U (V)	E (V/cm)	obs. (MHz)	o.-c. (MHz)
$4_{13} \leftarrow 3_{12}$		0,0	0,0	9250,6545	-0,0017
	1	2530,5	94,0	9250,4016	-0,0007
	1	3577,0	132,9	9250,1510	0,0018
	2	2530,5	94,0	9249,7778	0,0010
	2	3577,0	132,9	9248,9072	0,0022
	2	4383,1	162,8	9248,0423	0,0065
$5_{24} \leftarrow 4_{23}$		0,0	0,0	11362,6176	-0,0007
	1	2530,1	94,0	11363,2146	0,0010
	1	3577,0	132,9	11363,7990	-0,0041
	1	4383,1	162,8	11364,3873	-0,0029
	1	5061,5	188,0	11364,9663	-0,0055
	1	5660,9	210,3	11365,5538	0,0032
$5_{14} \leftarrow 4_{13}$		0,0	0,0	11514,4590	-0,0010
	2	2527,3	93,9	11514,2993	-0,0026
	2	3583,8	133,1	11514,1404	-0,0022
	2	4381,0	162,8	11513,9855	-0,0009
	2	5064,9	188,2	11513,8264	-0,0014
	2	5664,7	210,5	11513,6699	-0,0004
	2	6200,5	230,4	11513,5144	-0,0007
	2	6702,0	249,0	11513,3568	-0,0008
	3	2527,3	93,9	11514,1369	-0,0017
	3	3583,8	133,1	11513,8160	-0,0000
	3	4381,0	162,8	11513,4986	-0,0022
	3	5064,9	188,2	11513,1811	-0,0013
	3	5664,7	210,5	11512,8679	0,0004
	3	6200,5	230,4	11512,5566	-0,0019
3	6702,0	249,0	11512,2448	-0,0016	
$5_{23} \leftarrow 4_{22}$		0,0	0,0	11599,9381	-0,0013
	1	2527,3	93,9	11599,3343	0,0012
	1	3583,8	133,1	11598,7261	0,0011
	1	4381,0	162,8	11598,1326	0,0011
	1	5064,9	188,2	11597,5342	0,0018
	1	5664,7	210,5	11596,9462	0,0060
$6_{15} \leftarrow 5_{14}$		0,0	0,0	13741,9028	-0,0001
	2	3577,9	132,9	13741,8340	-0,0036
	2	5059,8	188,0	13741,7698	-0,0029
	2	6199,9	230,3	13741,7048	-0,0032
	2	9643,3	358,3	13741,4378	0,0010
	2	10403,5	386,6	13741,3606	-0,0016

	M	U (V)	E (V/cm)	obs. (MHz)	o.-c. (MHz)	
$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	3	3577,9	132,9	13741,7939	-0,0041	
	3	5059,8	188,0	13741,6923	-0,0026	
	3	6199,9	230,3	13741,5906	-0,0026	
	3	8454,3	314,1	13741,3396	-0,0000	
	3	9640,2	358,2	13741,1784	-0,0029	
	3	10403,5	386,6	13741,0718	0,0002	
	4	5059,8	188,0	13741,5882	-0,0012	
	4	6199,9	230,3	13741,4380	-0,0025	
	4	8455,7	314,2	13741,0792	-0,0038	
	4	9643,7	358,3	13740,8730	0,0016	
	4	10403,6	386,6	13740,7334	0,0017	
	5	8454,3	314,1	13740,8020	-0,0022	
	5	9643,3	358,3	13740,5621	0,0006	
	5	10403,6	386,6	13740,4170	0,0010	
	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$		0,0	0,0	13929,0504	0,0031
		1	2530,2	94,0	13928,9216	-0,0026
		1	3577,9	132,9	13928,8002	-0,0011
		1	4379,7	162,7	13928,6786	-0,0004
1		5059,8	188,0	13928,5562	0,0002	
1		5661,4	210,3	13928,4324	-0,0000	
1		6199,9	230,3	13928,3115	0,0013	
2		5661,4	210,3	13926,7285	0,0027	
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$		0,0	0	11162,9355	0,0001	
	2	2529,5	93	11162,9942	0,0024	
	2	3577,0	132	11163,0538	0,0053	
	2	4383,1	162	11163,1116	0,0059	
	2	5061,5	188	11163,1598	-0,0033	
	2	5662,6	210	11163,2183	-0,0029	
	3	2529,5	93	11163,1134	0,0052	
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$		0,0	0	11128,7038	-0,0000	
	2	2531,2	94	11128,9120	0,0032	
	2	3580,5	133	11129,1177	0,0041	
	2	4378,7	162	11129,3198	0,0038	
	2	5061,5	188	11129,5245	0,0035	
	2	5662,6	210	11129,7247	-0,0009	

^aRóżnica napięć pomiędzy elektrodami starkowskimi.

^bNatężenie pola elektrycznego obliczone dla efektywnej odległości między elektrodami $d = 26,93(2)$ 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.	13
2.2	Wyznaczenie długości wiązania dla cząsteczki dwuatomowej.	27
3.1	Wybrane przejścia rotacyjne zmierzone z wykorzystaniem mieszanki Ar/He.	36
4.1	Wyznaczone stałe spektroskopowe stanu podstawowego dla benzaldehydu i anizolu.	45
4.2	Wyznaczone stałe rotacyjne stanu podstawowego siedmiu jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz odmiany izotopowej ^{18}O anizolu.	46
4.3	Wyznaczone stałe rotacyjne stanu podstawowego siedmiu jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz odmiany izotopowej ^{18}O benzaldehydu.	47
4.4	Tabela współrzędnych podstawieniowych (w Å) wyznaczonych dla anizolu i benzaldehydu.	49
4.5	Porównanie parametrów strukturalnych (w Å i stopniach) dla anizolu i benzaldehydu.	50
4.6	Zestawienie zmierzonych i obliczonych elektrycznych momentów dipolowych dla anizolu i benzaldehydu.	53
5.1	Stałe spektroskopowe dla chinoliny i izochinoliny wyznaczone na podstawie pasowania do zmierzonych częstości przejść rotacyjnych hamiltonianu Watsona w redukcji A i reprezentacji I^r	58
5.2	Eksperymentalne i obliczone stałe rozszczepienia kwadrupolowego dla ^{14}N w chinolinie i izochinolinie.	60
5.3	Zmierzony i obliczony elektryczny moment dipolowy dla chinoliny i izochinoliny.	61

5.4	Zmierzone i obliczone stałe rotacyjne A, B, C (MHz) dla chinoliny i izochinoliny.	63
6.1	Stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego odmiany macierzystej oraz odmiany izotopowej ^{18}O kamfory.	69
6.2	Wybrane zmierzone częstotliwości przejść rotacyjnych (obs.) w MHz i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi (o.-c.) dla stanu podstawowego odmiany macierzystej kamfory.	70
6.3	Wyznaczone stałe spektroskopowe dla dziesięciu jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C kamfory.	71
6.4	Częstotliwości zmierzone (obs.) w MHz i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a przewidzianymi (o.-c.), w kHz, dla 10 izotopomerów ^{13}C oraz izotopomeru ^{18}O kamfory.	73
6.5	Współrzędne r_s oraz odległości od środka masy $R(\text{Å})$ dla atomów węgla i atomu tlenu molekuly kamfory.	75
6.6	Porównanie parametrów strukturalnych (długość wiązania /Å i kąt/°) wyznaczonych dla molekuly kamfory.	76
6.7	Porównanie zmierzonego momentu dipolowego dla molekuly kamfory z obliczonych metodą <i>ab initio</i>	78
A.1	Zmierzone częstotliwości przejść rotacyjnych jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz ^{18}O dla anizolu: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).	93
A.2	Zmierzone częstotliwości przejść rotacyjnych jednopodstawionych odmian izotopowych ^{13}C oraz ^{18}O dla benzaldehydu: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).	94
A.3	Częstotliwości składowych starkowskich dla anizolu i benzaldehydu: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).	95
A.4	Częstotliwości składowych nadsubtelnych stanu podstawowego dla izochinoliny: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi (o.-c.).	97
A.5	Częstotliwości składowych nadsubtelnych stanu podstawowego dla chinoliny: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi (o.-c.).	98
A.6	Częstotliwości składowych starkowskich dla chinoliny: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.).	99

- A.7 Częstotliwości składowych starkowskich dla izochinoliny: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.). 101
- A.8 Częstotliwości składowych starkowskich dla kamfory: wartości zmierzone (obs.) i różnice między częstotliwościami zmierzonymi a obliczonymi z dopasowanych stałych (o.-c.). 103

Spis rysunków

3.1	Fourierowski spektrometr mikrofalowy z naddźwiękową wiązką molekularną.	29
3.2	Interferogram w funkcji czasu i jego transformata Fouriera do domeny częstotliwości wykorzystując do transformaty a) pierwszą paczkę falową b) dwie paczki falowe. W przypadku b) przejścia są dubletami wynikającymi z rozszczepienia Dopplerowskiego. Istnienie dwóch lub więcej paczek falowych jest konsekwencją niskoczęstotliwościowej modulacji interferogramu o częstotliwości rozszczepienia.	32
3.3	Dysza z wyładowaniem elektrycznym wykorzystywana we wnękowym spektrometrze FTMW w IFPAN.	33
3.4	Efekt zwiększenia intensywności przejść rotacyjnych odmiany macierzystej oraz izotopomeru $^{13}\text{C}_1$ anizolu przy wykorzystaniu jako gazu nośnego mieszanki Ar/He.	35
3.5	Elektrody starkowskie wewnątrz komory próżniowej spektrometru FTMW w IFPAN. Średnica komory próżniowej wynosi 60 cm. Osiem prętów inwarowych przykręcono do płyty końcowej i nieruchomego zwierciadła. Zwierciadło ruchome pozwala na strojenie wnęki rezonansowej do określonej częstotliwości i porusza się na łożyskowanych wózkach po czterech prętach. Jest ono uruchamiane przy pomocy pręta przesuwanego silnikiem znajdującym się na zewnątrz komory próżniowej.	39
4.1	Geometria anizolu (po lewej) i benzaldehydu (po prawej) oraz orientacja momentów dipolowych w tych cząsteczkach.	43
4.2	Geometria $r_m^{(1)}$ dla anizolu (po lewej) i benzaldehydu (po prawej).	51
4.3	Wybrane składowe starkowskie dla przejść rotacyjnych typu a i typu b dla anizolu (po lewej) i benzaldehydu (po prawej).	54
5.1	Geometria chinoliny (a) i izochinoliny (b). Strzałkami zaznaczono orientację elektrycznego momentu dipolowego.	57

- 5.2 Składowe starkowskie dla przejścia rotacyjnego $2_{20} \leftarrow 1_{11}$ chinoliny (a) i dla przejścia $5_{23} \leftarrow 4_{22}$ izochinoliny (b). Liniami zaznaczono przebieg rozszczepień przewidziany programem **QSTARK**, zaś kółka wskazują wartości otrzymane eksperymentalne. Obok każdej składowej starkowskiej podano odpowiadającą jej wartości liczby kwantowej M_F 62
- 5.3 Geometrie chinoliny (po lewej) oraz izochinoliny (po prawej) wyznaczone z obliczeń *ab initio* na poziomie MP2/6-31G**. Dla każdej cząsteczki przedstawiono trzy główne struktury rezonansowe. 64
- 6.1 Geometria kamfory oraz numeracja atomów węgla. 67
- 6.2 Interferogram w funkcji czasu (po lewej) i widmo otrzymane po transformacji Fouriera (po prawej) przejścia rotacyjnego $5_{15} \leftarrow 4_{14}$ odmiany izotopowej ^{18}O kamfory zmierzone w próbce o naturalnym rozkładzie izotopowym. Interferogram uśredniano przez 10 minut przy częstotliwości ekspansji 3 Hz i próbkowaniu każdego impulsu gazowego dziesięcioma impulsami mikrofalowymi. Do transformacji Fouriera wykorzystano część interferogramu zaznaczonego linią ciągłą. 68
- 6.3 Rzuty molekuly kamfory na trzy płaszczyzny głównych momentów bezwładności. Kółkami zaznaczono atomy o najmniejszych wartościach współrzędnych kartezjańskich: C_6 , C_2 i C_9 z kolejno przyporządkowanymi najmniejszymi współrzędnymi a , b , i c . Strzałkami zaznaczono orientację elektrycznego momentu dipolowego. 74
- 6.4 Przejście rotacyjne $6_{15} \leftarrow 5_{14}$ przy przyłożonym polu elektrycznym o natężeniu 217 V/cm. Widoczne są wszystkie starkowskie składowe typu $\Delta M = 0$ przesunięte w stosunku do częstotliwości tej linii równej 13741,9028 MHz przy zerowym polu elektrycznym. Względna intensywność starkowskich składowych odzwierciedla kształt modu mikrofalowego rezonatora. 77
- 6.5 Wybrane składowe starkowskie dla przejść rotacyjnych typu a (po lewej) i typu b (po prawej) w stanie podstawowym kamfory. Większość składowych wykazuje kwadratowy efekt Starka, chociaż dla przejścia $6_{15} \leftarrow 5_{14}$ składowe o wyższych wartościach M wykazują zauważalne nieliniowości. 79
- 6.6 Trzy rzuty geometrii $r_m^{(1)}$ kamfory wykazujące zniekształcenia symetrii C_{2v} 7,7-dimetylobicyklo[2.2.1]heptanu na skutek obecności dodatkowej grupy metylowej przy atomie C_1 i grupy ketonowej. (a) rzut na płaszczyznę $C_1C_7C_4$, (b) i (c) rzuty na płaszczyzny prostopadłe do $C_1C_7C_4$ 80