

Ανάλυση της περιστροφικής – δονητικής κατάστασης του φουλερενίου C₆₀

Η πειραματική μελέτη αφορά φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου του C₆₀

Η υψηλής ανάλυσης φασματοσκοπία, αναδεικνύεται ως ένα χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη των κβαντικών ιδιοτήτων των μορίων. Ένα μόριο σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ισοδύναμο μιας καθαρής κβαντικής κατάστασης στο απόλυτο μηδέν και σε κατάσταση ηρεμίας. Η ακριβής μέτρηση των ενεργειών μετάπτωσης ανάμεσα σε μοριακές ιδιοκαταστάσεις, μας δίνει πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων σε ένα πλέγμα, καθώς και για την πολύπλοκη κατασκευή των μορίων και τις δυναμικές αλληλεπίδρασης.

Μετά την ανακάλυψη του φουλερενίου C₆₀, διαφορετικές φασματοσκοπικές τεχνικές βοήθησαν στη μελέτη του μορίου, ενώ έπαιξαν κεντρικό ρόλο στην αστρονομική του ανίχνευση. Υψηλής ανάλυσης μετρήσεις στην απορρόφηση υπερύθρου μπορούν να απαντήσουν ερωτήματα σχετικά με τη φυσική κατάσταση του C₆₀. Ωστόσο, μέχρι στιγμής δεν έχουν υπάρξει αναφορές σε μετρήσεις περιστροφικής – δονητικής κβαντικής κατάστασης. Τα πειράματα που παρουσιάζονται εδώ, καθιστούν το φουλερένιο το μεγαλύτερο μόριο και το μόνο παράδειγμα εικοσαεδρικής συμμετρίας για το οποίο ένα πλήρες φάσμα εσωτερικής κβαντικής κατάστασης έχει παρατηρηθεί.

Παρότι η περιστροφική – δονητική φασματοσκοπία κβαντικής κατάστασης είναι απλή για μικρά, ελαφρά μόρια, σημαντικές δυσκολίες εμφανίζονται όσον αφορά μεγαλύτερα και βαρύτερα μόρια, όπως το φουλερένιο. Η αύξηση του πλήθους των τρόπων δόνησης και της ροπής αδράνειας για κάθε επιπρόσθετο άτομο, οδηγεί σε σημαντικά μεγαλύτερο κατειλημμένο πλήθος περιστροφικών – δονητικών καταστάσεων σε δεδομένη θερμοκρασία. Ταυτόχρονα, οι καταστάσεις που διεγείρονται από ένα υπέρυθρο φωτόνιο μπορεί να είναι στενά συνδεδεμένες με ένα πλήθος εκφυλισμένων σκοτεινών καταστάσεων υποβάθρου, δημιουργώντας μια σύγχυση, η οποία εντείνεται και με την εύρυνση Doppler. Τέλος, οι χαμηλές πυκνότητες που μπορούν να επιτευχθούν για βαριά στοιχεία στην αέρια φάση, απαιτούν μεγάλη ανιχνευτική ευαισθησία.

Όλες αυτές οι πειραματικές δυσκολίες αντιμετωπίζονται με την προετοιμασία των δειγμάτων σε καταστάσεις χαμηλότερης θερμοκρασίας και ενέργειας, με φως μεγαλύτερου μήκους κύματος. Η μέθοδος της κρουγονικής ψύξης αερίου είναι ιδιαίτερα επιδραστική μέθοδος για μεγάλα, βαριά μόρια. Έχουμε ολοκληρώσει την κατασκευή της διάταξης CE-DFCS που, στο μέσο υπέρυθρο επιτρέπει μετρήσεις με υψηλή ευαισθησία, ανάλυση και ευρυζωνικότητα. Επιπλέον, έχουμε διαμορφώσει τις συνθήκες ψύξης ώστε να είναι εφικτή η προετοιμασία και ανίχνευση ακόμη βαρύτερων μορίων και έχουμε διευρύνει το φασματοσκοπικό εύρος της συσκευής στην περιοχή του μεγάλου μήκους κύματος υπερύθρου. Έχουμε στοχεύσει τη δονητική ταινία των 8.5 μm γιατί είναι ο χαμηλότερης ενέργειας ενεργός τρόπος στο υπέρυθρο που βρίσκεται στην περιοχή μηκών κύματος που έχουμε τη δυνατότητα να μετρήσουμε.

Στη διάταξη του σχήματος 1, δείγματα στερεού C₆₀ στα 950K εξαχνώνονται σε αέρια με εσωτερική ενέργεια 6-8 eV και ένα πλήθος 10²⁶-10³⁰ κατειλημμένων δονητικών κβαντικών καταστάσεων. Αυτά τα θερμά μόρια ρέουν σε ένα κελί όπου συγκρούονται με ψυχρά άτομα αδρανούς αερίου. Εξετάζουμε τα ψυχρά μόρια του αδρανούς αερίου με τη βοήθεια της διάταξης CE-DFCS. Το άπω υπέρυθρο φως, τοποθετημένο στα 8.5 μm παράγεται από γεννήτορα διαφοράς συχνότητας (DFG) .

Οι πρώτες προσπάθειες παρατήρησης απορρόφησης, δοκιμάζοντας ψυχρό αέριο C₆₀ μαζί με χαμηλής πίεσης αδρανές αέριο Ηλίου δεν απέδωσαν. Ωστόσο, όταν στο θάλαμο κενού έρευσε υψηλής πίεσης αδρανές αέριο Ηλίου, εμφανίστηκε συνεχές φάσμα απορρόφησης, όπως φαίνεται

στο σχήμα 2Α. Αποδίδουμε αυτό το φάσμα σε μερικές ψυχρά μόρια C_{60} που παραμένουν επαρκώς θερμά ώστε να καταλαμβάνουν αρκετές δονητικές καταστάσεις. Έτσι αντιληφθήκαμε ότι χρειάζονται, αφενός μεγαλύτερος αριθμός συγκρούσεων, αφετέρου μεγαλύτερη μεταφορά ενέργειας ανά σύγκρουση, ώστε να θερμάνουμε το C_{60} στη θεμελιώδη δονητική του κατάσταση. Έτσι, παράξαμε ένα επαρκώς πυκνό, ψυχρό δείγμα φουλερενίου, αυξάνοντας τη μάζα του αδρανούς αερίου με την αλλαγή από Ήλιο σε Αργό και ρυθμίζοντας προσεκτικά τη ροή του στη διάταξη. Στο σχήμα 2Α φαίνεται το καθαρό δονητικό φάσμα που εμφανίστηκε υπό αυτές τις συνθήκες, με στενά εύρη γραμμών στα 20 MHz. Η κορυφή της απορρόφησης, είναι το 10% της έντασης της δέσμης που πέρασε στην κοιλότητα. Υπολογίζουμε την πυκνότητα του ψυχρού C_{60} σε $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Παρατηρούμε ότι η εμφάνιση και η εξέλιξη ανάμεσα σε στενά και ευρεία σήματα ενισχύεται από το μεγάλο φασματικό εύρος συχνοτήτων, που καλύπτει όλο το πλάτος της παρατηρούμενης δονητικής ταινίας. Η συναγόμενη περιστροφική θερμοκρασία είναι περίπου 150 K, σχεδόν ίση με τη θερμοκρασία κελιού – τοιχώματος των 135 K, αρκετά πάνω από τη θερμοκρασία συμπίκνωσης του Αργού στα 87 K.

Η παρατηρούμενη λεπτή υφή του υπέρυθρου φάσματος μας πληροφορεί για θεμελιώδεις λεπτομέρειες όσον αφορά την κβαντική κατασκευή του φουλερενίου. Ο τελεστής της συνολικής στροφορμής για τις περιστροφές του C_{60} είναι \mathbf{J} . Οι περιστροφικές κβαντικές καταστάσεις που το χαρακτηρίζουν είναι $|J, k, m\rangle$ όπου $J = 0, 1, 2, \dots$ ο κβαντικός αριθμός της συνολικής στροφορμής $k, m = -J, \dots, J$ οι προβολές των κβαντικών αριθμών J_z στο σύστημα αναφοράς του σωματιδίου και του εργαστηρίου αντίστοιχα. Ο τριπλά εκφυλισμένος δονητικός τρόπος της T_{1u} συμμετρίας που δημιουργεί την υπέρυθρη ταινία μπορεί να παρασταθεί ως τρισδιάστατος ιστροπικός αρμονικός ταλαντωτής με δονητικό τελεστή στροφορμής \mathbf{l} . Οι κβαντικές του καταστάσεις είναι $|n, l, k_l\rangle$, όπου n ο συνολικός αριθμός δονούμενων κβάντων, $l = n, n-2, n-4, \dots$, ο κβαντικός αριθμός δονητικής στροφορμής και $k_l = -l, \dots, l$ είναι η l_z προβολή του \mathbf{l} .

Οι ασύζευκτες περιστροφικές – δονητικές κυματοσυναρτήσεις $|J, k, m\rangle |n, l, k_l\rangle$ είναι ταυτόχρονα ιδιοσυναρτήσεις των \mathbf{J}^2, l^2, J_z (αμφοτέρων) και l_z . Ορίζουμε την “πλήρης περιστροφική” στροφορμή ως $\mathbf{R} = \mathbf{J} - \mathbf{l}$. Έτσι προκύπτουν πλήρως συζευγμένες περιστροφικές – δονητικές κυματοσυναρτήσεις $|R, k_R, J, l, n, m\rangle$, όπου R ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής \mathbf{R} και $k_R = -R, \dots, R$ η αντίστοιχη προβολή. Σε αυτή την εργασία, ασχολούμαστε μόνο με τη θεμελιώδη δονητική κατάσταση με $n = l = 0$ και $R = j$ και τη διεγερμένη T_{1u} δονητική κατάσταση με $n = l = 1$ και $R = J, |J+1\rangle, |J-1\rangle$.

Οι ενέργειες των καταστάσεων που παρατηρούμε προσδιορίζονται από τη Χαμιλτονιανή κάθε δονητικής κατάστασης. Για τη θεμελιώδη δονητική κατάσταση, είναι

$$H_{gr} = B'' \mathbf{J}^2 \quad (1)$$

όπου B'' η περιστροφική σταθερά της θεμελιώδους κατάστασης. Οι ιδιοκαταστάσεις χαρακτηρίζονται από ιδιοτιμές ενέργειας

$$E_{gr} = B'' J(J+1) \quad (2)$$

Η ενέργεια είναι ανεξάρτητη από τα k_R και m , οδηγώντας στο συνήθη εκφυλισμό $(2J+1)^2$.

Η χαμηλότερης τάξης Χαμιλτονιανή για διεγερμένη κατάσταση, είναι

$$H_{ex} = v_0 + B' \mathbf{J}^2 - 2B' \zeta (\mathbf{J} \cdot \mathbf{l}) \quad (3)$$

όπου B' η περιστροφική σταθερά της διεγερμένης κατάστασης. Ο όρος που συνδέει τη συνολική στροφορμή με τη δονητική στροφορμή, προκύπτει από την ύπαρξη φαινομένου Coriolis. Η σταθερά ζ καταδεικνύει την ισχύ αυτής της σύζευξης και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δονητικού κανονικού τρόπου. Οι διεγερμένες ιδιοκαταστάσεις χαρακτηρίζονται από ιδιοτιμές ενέργειας

$$E_{ex} = v_0 + B' J(J+1) - B' \zeta [J(J+1) + l(l+1) - R(R+1)] \quad (4)$$

με εκφυλισμό $(2J+1)(2R+1)$. Εφόσον $R = J, |J+1|, |J-1|$, για τις διεγερμένες καταστάσεις έχουμε τρεις περιπτώσεις:

$$\begin{aligned} E_{ex}^{(+)} &= E_J + 2B'\zeta J \text{ για } R = J + 1 \\ E_{ex}^{(0)} &= E_J - 2B'\zeta \text{ για } R = J \\ E_{ex}^{(-)} &= E_J - 2B'\zeta(J+1) \text{ για } R = J - 1 \end{aligned} \quad (5)$$

όπου $E_J = v_0 + B'J(J+1)$

Από φυσική σκοπιά, αυτή η τριπλή διάκριση οφείλεται σε καταστάσεις με τα διανύσματα J και I να βρίσκονται αντιπαράλληλα, κάθετα και παράλληλα, αντίστοιχα.

Για δονητικές – περιστροφικές μεταβάσεις ανάμεσα στη θεμελιώδη και στις T_{1u} καταστάσεις, εφαρμόζεται ο συνήθης κανόνας επιλογής $\Delta J = -1, 0, +1$ και οι επιπρόσθετοι $\Delta R = 0, \Delta k_R = 0$. Οι επιτρεπόμενες μεταπτώσεις φαίνονται στο διάγραμμα 2B. Αυτοί οι κανόνες επιλογής δείχνουν ότι οι συνήθεις μεταβάσεις P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$), R ($\Delta J = +1$), οδηγούν σε αμοιβαία αποκλειόμενες κβαντικές καταστάσεις. Αυτές οι πολλαπλές καταστάσεις συμβολίζονται ως $T_{1u}^{(+)}, T_{1u}^{(0)}, T_{1u}^{(-)}$.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 2B, διαπιστώνουμε ότι ορισμένες τιμές του R δεν εμφανίζονται. Οι πυρήνες του φουλερενίου είναι μποζόνια μηδενικού spin και κάθε μετάθεση του πυρήνα αφήνει την κυματοσυνάρτηση αναλλοίωτη. Έτσι επιβάλλεται η συνθήκη ότι μόνο καταστάσεις με συμμετρία A_g ή A_u στον γεωμετρικό τόπο I_h μπορούν να υπάρχουν. Αυτή η συνθήκη πληρούται μόνο για συγκεκριμένους γραμμικούς συνδυασμούς των k_R για δεδομένη τιμή του R. Στην πραγματικότητα, μόνο ένας τέτοιος γραμμικός συνδυασμός είναι δυνατός για $R = 0, 6, 10, 12, 15, 16, 18, 20$ ως $22, 24$ ως 28 , με τις άλλες τιμές του $R < 30$ να μην έχουν επιτρεπόμενες καταστάσεις.

Λαμβάνοντας υπόψιν τις μηδενικής τάξης ενέργειες, τους κανόνες επιλογής και τη στατιστική spin μαζί, λαμβάνουμε το προβλεπόμενο φάσμα που φαίνεται με μαύρο στο σχήμα 2A. Ποιοτικά οι κλάδοι R και Q, όπως μετρήθηκαν, συμφωνούν με τη θεωρητική πρόβλεψη, ενώ εμφανίζεται ασυμφωνία στον κλάδο P. Στο σχήμα 3 φαίνεται ξεκάθαρα αυτή η συμπεριφορά.

Η ποσοτική ανάλυση του κλάδου R οδηγεί στον προσδιορισμό των φασματοσκοπικών σταθερών. Οι σχέσεις (2) και (5) δίνουν αναμενόμενες συχνότητες μετάβασης

$$\begin{aligned} \nu [R(J)] &= \nu_0 + (2B^* + \Delta B) (1 - 2\zeta) + J [2B^*(1 - \zeta) + \Delta B (2 - \zeta) + J^2 \Delta B] \quad (6) \\ &\text{όπου } B^* = (B' + B'' / 2) \end{aligned}$$

Στο σχήμα 4A φαίνονται οι μετρημένες θέσεις σαν συνάρτηση της χαμηλότερης κατάστασης J, που ακολουθούν την αναμενόμενη, σχεδόν γραμμική εξάρτηση. Στο σχήμα 4B φαίνεται το σφάλμα ανάμεσα στις προβλεπόμενες από την εξ.6 και τις μετρούμενες θέσεις των γραμμών. Οι προσαρμοσμένες φασματοσκοπικές παράμετροι φαίνονται στον πίνακα 1. Οι συχνότητες μετάπτωσης του κλάδου R έχουν αναπαραχθεί καλά, παρά την απλότητα της Χαμιλτονιανής μηδενικής τάξης που δεν περιλαμβάνει φυγόκεντρο διόρθωση και παρά τις μεγάλες τιμές J.

Το φάσμα του φουλερενίου μας παρέχει πληροφορίες για την κατασκευή των μορίων σε κατάσταση απομονωμένου αερίου, μέσα από την περιστροφική του κατασκευή. Παρότι οι μεταπτώσεις που μελετώνται στην ανάλυση μας δεν επιτρέπουν τον ακριβή προσδιορισμό των B'' και ζ , αν υποθέσουμε ένα εύρος του $\zeta = -0.30$ έως -0.45 βασισμένο σε θεωρητικούς υπολογισμούς, μπορούμε να εκτιμήσουμε ένα αντίστοιχο εύρος τιμών του $B'' = 0.0027$ έως 0.0030 cm^{-1} . Δεδομένου ότι ένα σφαιρικό κέλυφος μάζας m και ακτίνας r έχει ροπή αδράνειας, $I = (2/3)mr^2$, προκύπτει αντίστοιχα $r = 3.4$ έως 3.6 \AA .

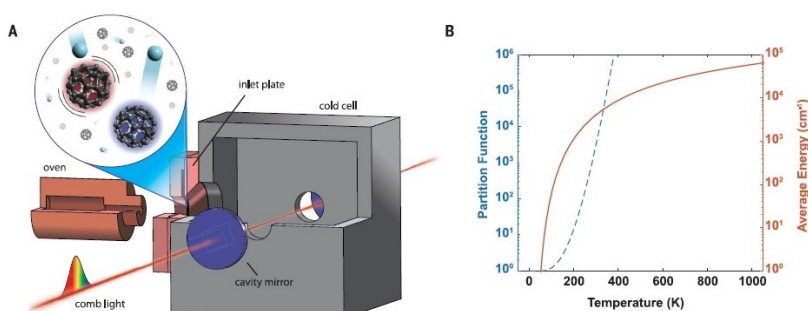
Θα χρειαστεί περαιτέρω ανάλυση για να διαχωρίσουμε τα B'' και ζ και να προσδιορίσουμε πλήρως τις κατασκευαστικές παραμέτρους. Η μετρημένη τιμή του ΔB μας δείχνει πως η ακτίνα

του C_{60} αυξάνεται μόνο κατά 0.005% με τη διέγερση του παρατηρούμενου δονητικού τρόπου, χαρακτηριστικό ενδεικτικό του δεσμού C-C του C_{60} . Τα στενά εύρη γραμμών στο ΥΕ (περίπου 20 MHz) στη διεγερμένη δονητική κατάσταση δείχνει ένα χαμηλότερο όριο για τον IVR χρόνο ζωής κατ' ελάχιστο 8 ns. Αυτή η παρατήρηση είναι συνεπής με την πρόβλεψη η περιστροφική – δονητική σύζευξη να περιορίζεται ουσιαστικά από την υψηλή εικοσαεδρική συμμετρία.

Ο κλάδος Q φαίνεται στο σχήμα 3B. Η υψηλότερη συχνότητα αποδίδεται στον κλάδο Q και στη θεμελιώδη δονητική κατάσταση του $12-C_{60}$. Η φυγόκεντρος παραμόρφωση οδηγεί στην παρατήρηση κορυφής κοντά στο $J=250$. Τα υπόλοιπα στοιχεία του κλάδου Q δεν ταυτοποιούνται πλήρως. Παρότι πιθανότατα αποδίδονται σε μεταπτώσεις της θερμής ταινίας του ισότοπου $12-C_{60}$, πιστεύουμε ότι μάλλον προκύπτει από ένα ισότοπο $12-C_{59}-13-C$.

Τέλος, δύο αντιπροσωπευτικές περιοχές του κλάδου P παρουσιάζονται στο σχήμα 3C. Εδώ, η μηδενικής τάξης προσομοίωση αδυνατεί να συλλάβει είτε τη θέση είτε τον αριθμό των παρατηρούμενων μεταπτώσεων. Αυτή η περίπλοκη λεπτή υφή οφείλεται πιθανότατα σε υψηλής τάξης όρους φυγόκεντρος παραμόρφωσης που δεν περιλαμβάνονται στο προσομοιωμένο φάσμα. Οι μηδενικής τάξης Χαμιλτονιανές [(1) και (3)] περιέχουν μόνο βαθμωτούς όρους που διατηρούν τον $2R+1$ εκφυλισμό στις προβολές του R . Παρότι οι περισσότερες από αυτές τις υποκαταστάσεις απαλείφονται από τη στατιστική πυρηνικού σπιν, ο εκφυλισμός των υπολοίπων υποκαταστάσεων μπορεί να διαλυθεί από μη βαθμωτούς όρους φυγόκεντρος παραμόρφωσης. Αυτοί οι όροι, οδηγούν σε διασπάσεις των παρατηρούμενων μεταπτώσεων. Στη θεμελιώδη κατάσταση, ο χαμηλότερης τάξης τέτοιος όρος τοποθετείται στο J^6 , ενώ σε διεγερμένη κατάσταση μόνο σε J^4 . Λόγω των μεγάλων τιμών J που παρατηρούνται εδώ, τέτοιες επιδράσεις έχουν σημασία.

Τα τρέχοντα πειράματα δείχνουν ένα ενθουσιώδες μέλλον όσον αφορά την έρευνα του φουλερενίου. Είναι δυνατή η εφαρμογή των μεθόδων που χρησιμοποιήσαμε σε ακόμη μεγαλύτερα φουλερένια ή σε καθαρό $13-C_{60}$. Η φασματοσκοπία τέτοιων στόχων είναι το πρώτο βήμα προς την κβαντική προετοιμασία και τον έλεγχο συστημάτων μεγάλων μορίων.

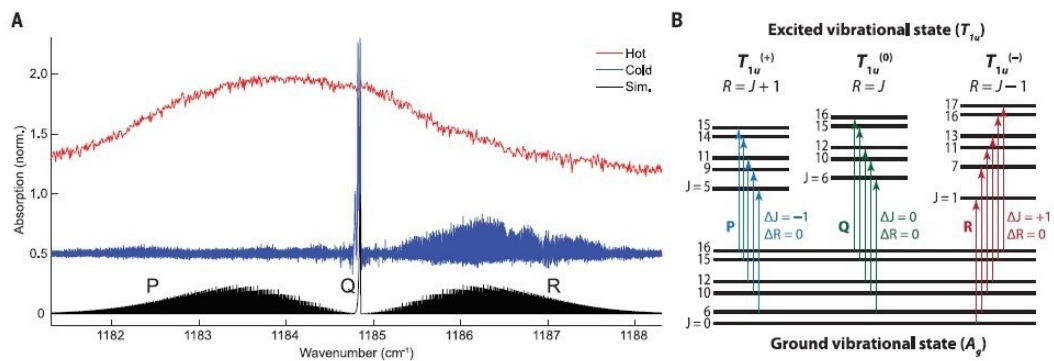


σχήμα 1

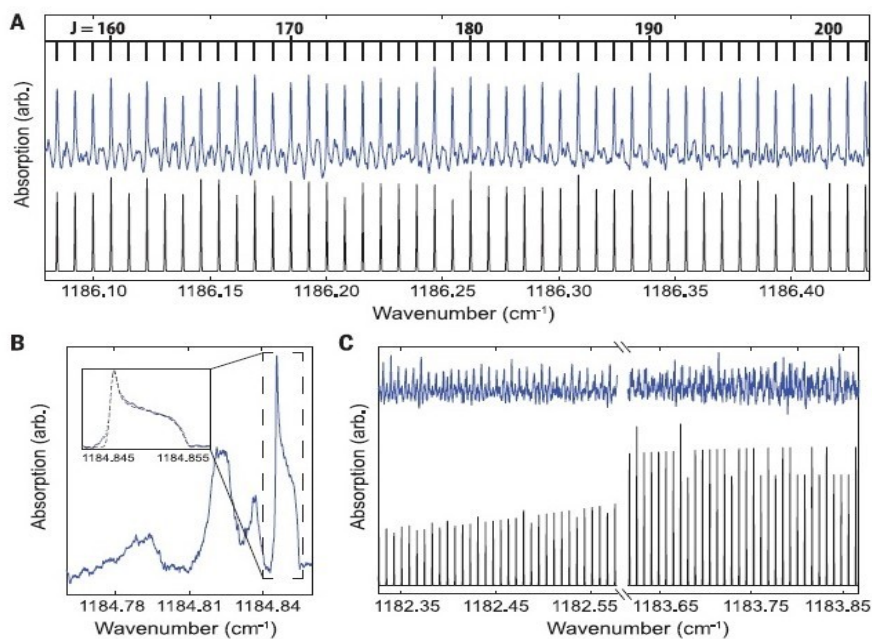
Table 1. Fitted spectroscopic parameters of Eq. 6 for the R branch. The residuals (Fig. 4B) have a small root-mean-square error of $74 \times 10^{-5} cm^{-1}$, slightly larger than the 1σ line-center measurement uncertainty of $2.5 \times 10^{-5} cm^{-1}$.

Parameter	Value (cm^{-1})
$\nu_0 + (2\bar{B} + \Delta B)(1 - 2\zeta)$	1184.86196(3)
$2\bar{B}(1 - \zeta) + \Delta B(2 - \zeta)$	0.0078300(3)
ΔB	$-2.876(6) \times 10^{-7}$

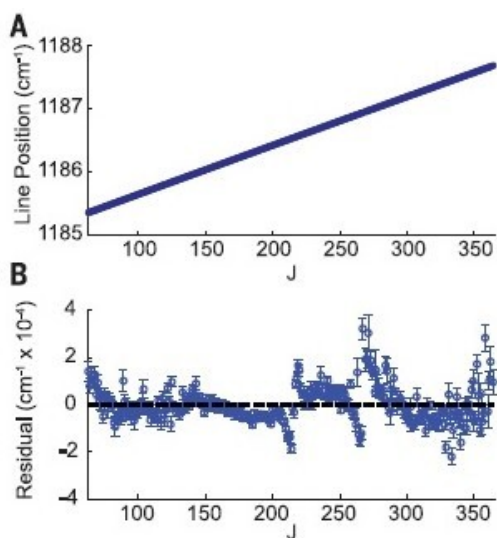
πίνακας 1



σχήμα 2



σχήμα 3



σχήμα 4