

طیف‌سنجی استارک (جذبی - الکترونی) و کاربردهای آن در شناسایی نانومواد

رومینا یوسفی، علیرضا بدیعی*

تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی

چکیده

در سال‌های اخیر، پژوهشگران علوم متفاوت برای شناسایی مواد و ویژگی‌های آن‌ها به دنبال به‌کارگیری روش‌های نوینی هستند که در آن‌ها گونه مورد مطالعه بدون جدا شدن از محیط واکنش، در محیط واقعی بررسی شود. میدان الکتریکی یکی از مهمترین عوامل موثر بر ساختار و ایجاد تغییر بر روی مواد در محیط واقعی است. میدان الکتریکی در محیط مورد بررسی بر روی تمام فرایندها و انتقالاتی که شامل حرکت بار الکتریکی هستند، تاثیرگذار است. طیف‌سنجی جذبی - الکترونی (طیف‌سنجی استارک)، روشی است که در آن طیف جذبی گونه در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی بررسی می‌شود. حضور میدان الکتریکی تغییراتی را در ممان دوقطبی ایجاد می‌کند، که در ارتباط با نحوه نزدیک شدن اجزا متفاوت در محیط واکنش، نوع برهم‌کنش‌ها و نحوه تاثیر آن‌ها بر یکدیگر، اطلاعات فراوانی را بدست می‌دهد. با بررسی این اطلاعات می‌توان فرایندهای انجام شده در یک محیط طبیعی را پیش‌بینی کرد. همچنین، از این روش برای مدل‌سازی واکنش‌های درون مولکولی نیز بهره جست. از کاربردهای مهم این روش طیف‌سنجی می‌توان به بررسی ویژگی‌های بسپارها، پروتئین‌ها، نانوذرات و نقاط کوانتومی، و طراحی ادوات نوری اشاره کرد.

واژه‌های کلیدی: طیف‌سنجی استارک، میدان الکتریکی، خطوط طیفی، نانوذرات، نقاط کوانتومی، بسپارها

ایمیل نویسنده مسئول: abadiei@khayam.ut.ac.ir

مطالعه تاثیر بار بر روی گونه‌ها در حضور میدان الکتریکی
مورد

۱- مقدمه

روش‌های متفاوت طیف‌بینی، بر مبنای برهم‌کنش نمونه و بخشی از امواج الکترومغناطیسی شکل می‌گیرند. هربخش از امواج الکترومغناطیسی که از ناحیه رایویی آغاز و تا اشعه‌های کیهانی امتداد پیدا می‌کند، برهم‌کنش‌های متفاوتی با نمونه خواهد داشت. به عنوان مثال برهم‌کنش‌های امواج فرابنفش با نمونه سبب انتقالات الکترونی می‌شود که با بررسی این برهم‌کنش‌ها روش طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی شکل می‌گیرد و این در حالیست که در طیف‌سنجی فروسرخ، انتقالات ارتعاشی نمونه در اثر تابش ناحیه فروسرخ مورد بررسی قرار می‌گیرد.

باتوجه به ویژگی‌های گوناگون روش‌های طیف‌سنجی، وجود روشی که قادر باشد در یک محیط شیمیایی حقیقی و بدون جداسازی به بررسی ویژگی گونه‌ها بپردازد، بسیار ضروری است. میدان الکتریکی یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر رفتار الکتریکی نمونه است که توسط محیط شیمیاییواکنش بر سیستم مورد مطالعه اعمال می‌شود. میدان الکتریکی تمام گونه‌هایی که شامل انتقال و یا گردش بار هستند را، به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد و سبب تغییر رفتار الکتریکی آن‌ها می‌شود. طیف‌سنجی جذبی - الکترونی به‌عنوان روشی مکمل در کنار دیگر روش‌های طیف‌سنجی برای بررسی این تغییرات و

استفاده قرار می‌گیرد. در این مقاله که به صورت مروری جمع‌آوری شده‌است، ابتدا به معرفی طیف سنجی استارک و مفاهیم پایه‌ای که براساس آن‌ها این روش شکل گرفته‌است، پرداخته شده و سپس به کاربردهایی از این روش اشاره شده‌است [۱].

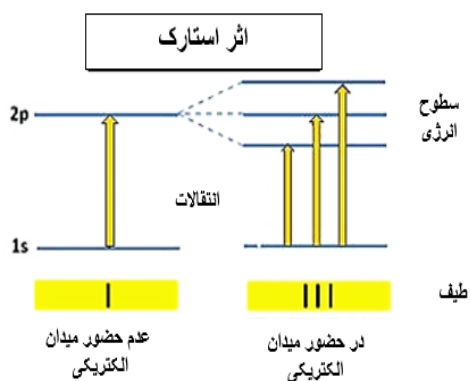
۲- معرفی پدیده استارک

یوهانس استارک فیزیکدان آلمانی که به سبب کشف پدیده استارک جایزه نوبل فیزیک سال ۱۹۱۹ را از آن خود کرد؛ با الهام از اثر زیمن که به بررسی شکافتگی خطوط طیفی در حضور میدان مغناطیسی می‌پرداخت (شکل ۱)، رفتار پرتو کاتدی حاصل از لوله‌ی توخالی هلیوم را در میدان الکتریکی مورد بررسی قرار داد و مشاهده کرد در حضور میدان پرتو کاتدی دچار انحراف می‌شود. این بررسی برای پرتو کاتدی هیدروژن نیز پاسخ مشابهی دربرداشت [۲-۴] و خطوط طیفی آن را به پنج سطح مجزا تقسیم کرد و استارک توانست سری بالمر اتم هیدروژن را مشاهده کند (شکل ۲). براساس بررسی‌های استارک، میدان

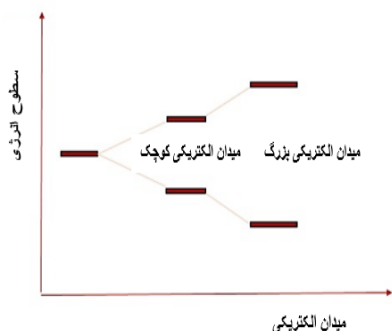
این شکافتگی‌ها در هیدروژن و در تمام اتم‌های هیدروژن مانند He^+ و Li^{2+} و Be^{3+} (...) به یک اندازه و طبق الگویی مشخص اتفاق می‌افتد و با اتصال ترازهای پرانرژی به هم، خطی صاف با شیب ثابت ایجاد می‌شود که تاییدی بر الگوی ثابت شکافتگی در اثر اعمال میدان در این گونه اتم‌ها است. این پدیده در اتصال خطوط کم‌انرژی هم تکرار می‌شود با این تفاوت که اندازه شیب خط بدست آمده ثابت است، در حالیکه علامت آن نسبت به حالت خطوط پرانرژی، منفی است. نام این پدیده اثر استارک خطی (اثر درجه اول) است. طبق الگوی متقارن مشاهده شده، n تراز با اعمال میدان الکتریکی به $2n-1$ تراز جدید شکافته می‌شوند و انرژی هر سطح با استفاده از رابطه ۱ قابل محاسبه است. در این رابطه n انرژی هر سطح و E_n تراز انرژی است.

$$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2}$$

(رابطه ۱)

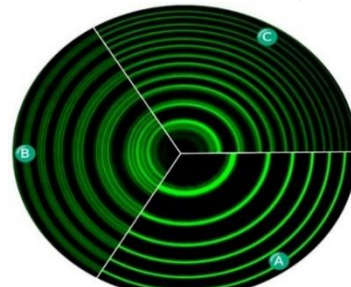


شکل ۳- با اعمال میدان الکتریکی سطوح انرژی شکافته می‌شوند و در طیف خطی آن‌ها تعداد خطوط قابل مشاهده نسبت به حالتی که میدان اعمال نشده است، افزایش می‌یابد.

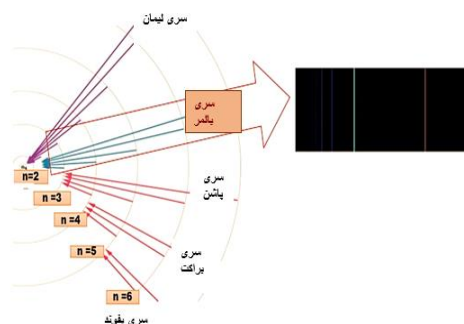


شکل ۴- شکافتگی خطوط طیفی در حضور میدان‌های ضعیف و قوی.

الکتریکی نیز مانند میدان مغناطیسی، سبب شکافتگی ترازهای انرژی سیستم‌های دارای ممان دو قطبی با خاصیت قطبش‌پذیری می‌شود [5].



شکل ۱- شکافتگی خطوط طیفی در اثر حضور میدان مغناطیسی

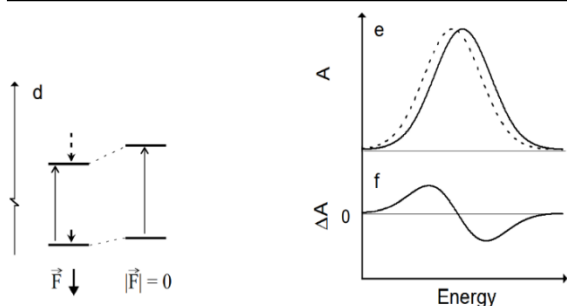


شکل ۲- سری بالمر اتم هیدروژن-راست، و انتقالاتی که منجر به ایجاد سری بالمر می‌شوند- چپ. این خطوط با لامپ کاتدی هیدروژن مشاهده شده است.

با اعمال میدان الکتریکی خطوط طیفی گونه‌هایی با خاصیت قطبش‌پذیری، به ترازهای پرانرژی‌تر و کم انرژی‌تر شکافته می‌شوند. مقدار این شکافتگی‌ها به قدرت میدان الکتریکی اعمال شده وابسته است (شکل ۳). با قرارگرفتن یک گونه‌ی قطبش پذیر در میدان الکتریکی، بخش مثبت‌تر آن به سمت آند و بخش منفی‌تر به سمت کاتد هدایت می‌شود. بدین ترتیب ابر الکترونی مولکول‌های دارای ممان دو قطبی در میدان الکتریکی دچار آشفتگی و شکافتگی می‌شود که با افزایش قدرت میدان این پدیده نیز تشدید شده و باعث پهن‌شدگی پیک‌های جذبی و یا جابجایی آن‌ها می‌شود. به این گونه شکافتگی‌ها که در اثر اعمال میدان الکتریکی در اتم‌ها یا مولکول‌های دارای ممان دو قطبی اتفاق می‌افتد، اثر استارک می‌گویند. مقدار شکافتگی ایجاد شده ناشی از پهن شدن پیک‌های جذبی و یا جابجایی آن‌ها، اطلاعات گسترده‌ای در مورد ویژگی‌های الکتریکی نمونه بدست می‌دهد [۶ و ۷].

۲-۱- انواع اثر استارک

یوهانس استارک، در بررسی ترازهای انرژی اتم هیدروژن در میدان الکتریکی، دریافت که ترازهای شکافته شده در مرحله اول، مجدداً در اثر اعمال میدان قوی‌تر دچار شکافتگی می‌شوند و ترازهای جدیدی از انرژی را ایجاد می‌کنند (شکل ۴).



۲-۲- طیف‌سنجی استارک

ترازهای گونه قطبش‌پذیر با قرارگرفتن در میدان الکتریکی شکافته می‌شوند و تعداد انتقالات گوناگون در آن‌ها افزایش پیدا می‌کند. این پدیده سبب پهن شدن پیک جذبی می‌شود که در عدم حضور میدان الکتریکی و بدون شکافتگی ترازها قابل مشاهده بوده‌است. با بررسی و محاسبات تغییراتی که در حضور میدان در پیک‌های جذبی یا نشری نمونه ایجاد می‌شود، می‌توان به ویژگی‌های الکتریکی و تغییر رفتار گونه‌ها در حضور میدان پی برد. بر این اساس طیف‌سنجی استارک شکل می‌گیرد که با آن می‌توان تغییرات پهنای پیک، تغییر شکل پیک و جابجایی‌های پیک جذبی را در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی بررسی کرد [۴].

آنچه که سبب ایجاد شکافتگی در فرایند استارک می‌شود، تغییر در ممان دوقطبی یک سیستم قطبش‌پذیر است. برای بدست آوردن طیف استارک، جذب نمونه در عدم حضور میدان الکتریکی ($A(F \neq 0)$) را از جذب آن در حضور میدان الکتریکی ($A(F=0)$) کسر می‌کنیم (رابطه ۲). در این حالت طیف بدست آمده همان طیف استارک خواهد بود که به صورت (ΔA) بر حسب طول موج بدست می‌آید [۹].

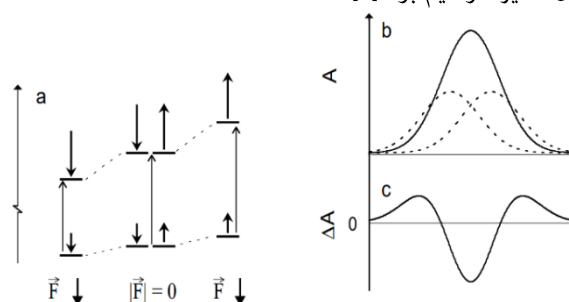
$$\Delta A = A(F \neq 0) - A(F = 0)$$

(رابطه ۲)

دو پارامتر بسیار مهم در انتقالات جذب یا نشر که اساس طیف‌سنجی استارک نیز هستند، $\Delta\mu$ ، تغییرات ممان دوقطبی، که بوسیله آن می‌توان مقدار انتقال باری که طی فرایند مورد مطالعه اتفاق می‌افتد را بدست آورد و $\Delta\alpha$ ، تغییرات در مقدار قطبش‌پذیری بین حالت اولیه و ثانویه، که می‌توان آن را مقیاسی برای سنجش ویژگی‌های الکترونی یک کروموفور که در یک محیط با ماتریکس پیچیده در حال انجام واکنش است، در نظر گرفت. در حالتی کلی‌تر می‌توان پارامترهای $\Delta\mu$ و $\Delta\alpha$ را بعنوان مقدار حساسیت یک انتقال به میدان الکتریکی اعمال شده در نظر گرفت [۱۰].

اما در اتم‌هایی با تعداد الکترون بیشتر از اتم‌های هیدروژن مانند، نوع دیگری از اثر استارک به نام اثر استارک درجه دوم مشاهده می‌شود. مقدار شکافتگی در این پدیده در مقایسه با اثر استارک خطی بسیار کوچک است و الگوی متقارنی برای وقوع شکافتگی‌ها وجود ندارد. اگر گونه‌ای با انرژی اولیه E تحت تاثیر میدانی به بزرگی E قرار بگیرد، شکافتگی‌ای به اندازه ΔE برای آن ایجاد می‌شود که در اثر استارک خطی این مقدار متناسب است با E و در اثر استارک غیرخطی متناسب با E^2 است [۸]. (شکل ۵)

در نوع دیگری از دسته‌بندی، اثر استارک به دو زیرگروه کلاسیک و غیرکلاسیک تقسیم‌بندی می‌شود. در اثر استارک کلاسیک انتقالاتی که در ترازهای ارتعاشی و الکترونی رخ می‌دهند سبب جابجایی‌هایی در طیف جذبی یا نشری نمونه می‌شوند، در حالیکه تغییری در شکل پیک مشاهده نمی‌شود. آشفتگی‌های میدان که با گونه‌ها در پدیده استارک کلاسیک ایجاد می‌شوند عامل تغییر شکل پیک‌ها هستند. این تغییرات در مقایسه با پهنای و شدت پیک‌ها اندک و قابل چشم‌پوشی هستند. در اثر استارک غیرکلاسیک به دلیل جابجایی بارهای الکتریکی در فضایی قابل توجه مانند آنچه در واکنش‌های انتقال بار رخ می‌دهد، علاوه بر انتقال پیک‌ها به طول موج‌های متفاوت، شاهد تغییر شکل آن‌ها نیز خواهیم بود [۱].



شکل ۵- نمای شماتیک تاثیر میدان الکتریکی بر شکل طیف جذبی.

A- برهمکنش میدان الکتریکی خارجی با دو زیرگروه هم‌جهت و خلاف‌جهت با میدان. B- طیف جذبی حاصل از سیستم خطوط طیفی تفسیر شده در بخش a در عدم حضور (—) و در حضور (----) میدان الکتریکی. C- طیف استارک گونه که حاصل تفریق جذب در حضور میدان از جذب در عدم حضور میدان است. d- نمای شماتیک برهمکنش میدان الکتریکی خارجی با سیستمی که دارای اختلاف پلاریزته ای برابر با $\Delta\alpha$ ، بین حالات پایه و حالات برانگیخته می‌باشد. E- طیف جذبی پهن‌شده سیستم توصیف شده در بخش d بدون حضور میدان الکتریکی (—) و با حضور میدان الکتریکی (----). F- طیف استارک گونه توصیف شده که فرمی از مشتق اول معادله تغییرات جذب دارد.

$$m(F) = m + A \cdot F + F \cdot B \cdot F.$$

(رابطه ۹)

$$\Delta\alpha_m = \left(\frac{m \cdot \Delta\alpha \cdot m}{|m^2|} \right)$$

(رابطه ۱۰)

در خطوط طیفی با انتقالات ساده جهت‌گیری‌های رندوم پارامتر $\Delta\mu$ که مرتبط با میدان اعمال‌شده است، در انرژی انتقالات توزیع می‌شود و این پدیده سبب پهن‌شدگی طیف‌های جذبی می‌شود.

تغییرات قطبیدگی مولکول، $\Delta\alpha$ ، نیز با میدان الکتریکی برهم‌کنش می‌کند و تعداد ممان دوقطبی‌های هم‌جهت با میدان را افزایش می‌دهد. به دلیل اینکه جهت‌گیری‌های ممان دوقطبی کاملاً در ارتباط با میدان است، جابجایی‌های آن به طول موج‌های بلندتر یا کوتاه‌تر به پارامتر $\Delta\alpha$ مرتبط می‌شود. لازم به ذکر است که روابط بیان شده، برای محاسبات طیف‌بینی استارک نانومواد نیز قابل استفاده هستند و تنها تفاوت‌هایی جزئی در مقدار پهن‌شدگی پیک‌ها و محل ظهور آن‌ها نسبت به همان مواد در ابعاد بزرگتر مشاهده می‌شود. شیف‌های جزئی پیک‌ها به مقادیر انرژی بزرگتر و یا کوچکتر در نانومواد نسبت به مواد در ابعاد بزرگتر و توده‌ای، پدیده‌ای است که در اثر شدت یافتن برهم‌کنش‌های نانومواد با میدان الکتریکی پهن‌شده القایی رخ داده و سبب بروز اثر استارک غیرخطی از درجه سوم بسیار قوی‌تری نسبت به مواد در ابعاد بزرگتر از نانو می‌شود. این پدیده سبب ایجاد تغییراتی جزئی در قطبیدگی (پلاریته) نانومواد نسبت به مواد در ابعاد بزرگتر می‌شود که در نهایت به صورت جابجایی‌هایی جزئی در پیک‌ها مشاهده می‌شود. در نتیجه با توجه جابجایی‌های بسیار کوچک طیف استارک در حالت نانو نسبت به مقادیر تخمین‌زده‌شده و مورد انتظار، روابط اشاره‌شده برای محاسبات طیف‌سنجی استارک نانومواد نیز مناسب و قابل استفاده هستند. نانومواد مدل‌های بسیار مناسبی برای مطالعه تأثیر میدان الکتریکی خارجی بر تغییرات ممان دوقطبی و تأثیر آن بر پهن‌شدگی خطوط هستند. همچنین، اینکه می‌توان از این مواد در محاسبات مربوط به سطوح نیم‌رسانا استفاده کرد که در تطابق کامل با مقادیر تئوری خواهد بود. مطالعه پدیده استارک بر روی نانومواد که تغییرات ممان دوقطبی آن‌ها در میدان الکتریکی بصورت تغییراتی در ویژگی نورتایی آن‌ها ظاهر می‌شود، سبب معرفی ابزاری با ویژگی تابشگری تحت کنترل میدان الکتریکی خواهد شد که ویژگی و مقادیر بدست آمده برای این مواد با استفاده از روابط ذکر شده در تطابق با مقادیر تئوری تخمینی خواهد بود.

۲-۳- محاسبات پهن‌شدگی‌ها و انتقالات در طیف‌سنجی استارک
برای محاسبه انتقالات پیک‌های جذبی به طول موج‌های کوتاه‌تر یا بلندتر، در فرکانس انتقالی و ممان دوقطبی انتقال در میدان الکتریکی‌ای با اندازه ثابت از رابطه ۳ و ۴ به کمک بسط تیلور استفاده می‌کنیم.

$$\Delta g(F) = -\frac{1}{hc} \left(\Delta\mu \cdot F + \frac{F \cdot \Delta\alpha \cdot F}{2} + \frac{\Delta\beta \cdot F}{6} + \dots \right)$$

(رابطه ۳)

$$M(F) = M + A \cdot F + F \cdot B \cdot F + \dots$$

(رابطه ۴)

در این روابط h ثابت پلانک، c سرعت نور، $\Delta\mu$ تغییرات ممان دوقطبی و $\Delta\alpha$ تغییرات پلاریته گونه است که با استفاده از یک ماتریس محاسبه می‌شود. $\Delta\beta$ نیز عددی بسیار کوچک است که بعنوان تغییرات فوق-قطبیده در نظر گرفته می‌شود. در تمامی موارد تغییرات صورت‌گرفته در مقادیر مرتبط با تغییرات حالت پایه و حالت برانگیخته‌ی تراز انرژی هستند. مقادیر A و B نیز به ترتیب انتقالات قطبیده و فوق-قطبیده هستند. از طرفی تغییرات صورت‌گرفته در جذب یک نمونه در اثر اعمال یک میدان الکتریکی ثابت نیز از رابطه ۵ بدست می‌آید که در آن مقادیر A_x و B_x و C_x به ترتیب با روابط ۶ و ۷ و ۸ به‌دست می‌آیند [۶ و ۱۱].

$$\Delta A(\theta) = F^2 \left\{ A_x A(\theta) + \frac{B_x}{15hc} \theta \frac{d}{d\theta} \left(\frac{A(\theta)}{\theta} \right) + \frac{C_x}{30h^2c^2} \theta^2 \frac{d^2}{d\theta^2} \left(\frac{A(\theta)}{\theta} \right) \right\}$$

(رابطه ۵)

$$A_x = \frac{1}{30|m|^2} \sum [10A^2 + (3\cos^2 X - 1)(3A_{ii}A_{jj} + A_{ij}^2)] + \frac{1}{15|m|^2} \sum [10m_i B_{ij} + (3\cos^2 X - 1)(4m_i B_{ij})]$$

(رابطه ۶)

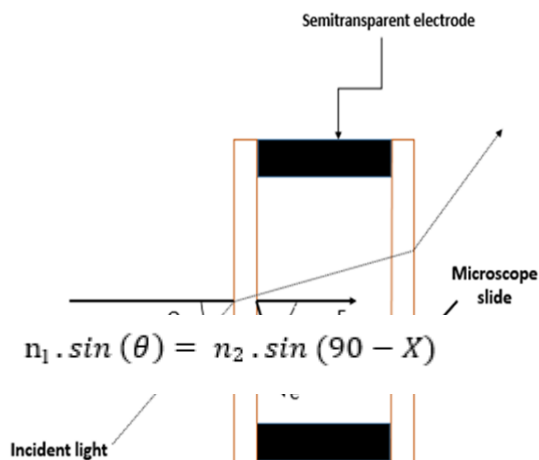
$$C_x = |\Delta\mu|^2 \cdot [5 + (3\cos^2 X - 1)(3\cos^2 \tau - 1)]$$

(رابطه ۷)

در این روابط همانطور که پیش‌تر اشاره شد، پارامترهای A و B به ترتیب قطبیدگی-جابجایی و فوق-قطبیدگی جابجایی هستند. m نیز تأثیر میدان الکتریکی و پیدایش پارامتر ممان-جابجایی را بیان می‌کند که مقادیر آن از رابطه ۹ قابل محاسبه هستند. X زاویه بین میدان خارجی اعمال‌شده و نور پلاریزه‌ی تأیید شده است. پارامتر τ نیز زاویه بین m و $\Delta\mu$ است.

$\Delta\alpha$ نیز تغییرات قطبیدگی انتقالات سیستم را در طی فرایند بیان می‌کند و مقادیر مربوط به آن از رابطه ۱۰ قابل محاسبه است. اندیس‌های i و j نیز برای تعیین جهت‌های بردار مولکول در راستای محورهای x و y و z به‌کار می‌رود تا عملگرها و تئسورهای مربوط به هر جهت را محدود به همان بخش کند.

۳- دستگاهوری



شکل ۱۰- نمای طرحواره سل مورد استفاده برای روش شیشه‌های ثابت

۴- کاربردها

کاربردهای گسترده‌ی طیف‌سنجی استارک زمانی آشکار می‌شوند که با روش‌های متفاوت طیف‌سنجی نوری با وضوح بالا همراه شوند. در این حالت تصاویری با جزئیات بسیار بالا حاصل می‌شود، که با بررسی آن‌ها می‌توان اطلاعات زیادی در ارتباط با شیوه نزدیک شدن گونه‌ها به هم در طی انجام یک واکنش و نحوه تغییرات ممان دوقطبی در آن‌ها که در نهایت منجر به ایجاد اتصالات گوناگون میان آن‌ها می‌شود، بدست آورد. از مهمترین مزیت‌های این روش، کاربرد آن در شناسایی رفتار گونه‌هایی است که قادر به جداسازی آن‌ها از محیط انجام واکنش نمی‌باشیم. برای مثال این روش می‌تواند مشکل بررسی رنگسازهای نوری را که در محیط‌های شیمیایی از جمله شیشه، پروتئین، غشا و بسپارها در واکنش شرکت می‌کنند و جداسازی‌شان به جهت مطالعه امری دشوار یا حتی غیرممکن است را برطرف کند.

از دیگر کاربردهای این طیف‌سنجی می‌توان به بررسی طیف‌های نانوذرات پرداخت که با استفاده از آن قادر به شناسایی ویژگی‌های نانوذرات، طول عمر نورتابی فوتولومینسانس، بررسی نوارهای هدایت، بررسی ویژگی‌های الکترونیکی ساختارهای نانو و بررسی مولکول‌های جذب‌شده بر روی سطح آن‌ها خواهیم بود.

به عنوان مثال، نانوذرات کادمیم سلناید که در حالت ورقه‌ای ذراتی دو بعدی هستند؛ دارای خاصیت نورتابی فوتولومینسانس هستند. اگر این نانوذرات در معرض میدان الکتریکی قرار بگیرند، خاصیت نورتابی فوتولومینسانس آن‌ها در حدود ۲۸ درصد افزایش می‌یابد. در نتیجه خاصیت فوتولومینسانس نانوذرات کادمیم سلناید با یک میدان الکتریکی قابل کنترل است. حالا اگر مقدار جابجایی‌ها یا تغییر شکل پیک‌های فوتولومینسانس با تغییرات پیک جذبی که با طیف‌سنجی استارک مورد بررسی قرار می‌گیرد، همراه شود. با محاسبه ممان

برای بدست آوردن طیف‌های جذبی استارک، روش‌های گوناگونی وجود دارد که یکی از متداولترین آن‌ها، روش شیشه-ثابت است. در این روش از سل‌هایی با ساختارهای ویژه استفاده می‌شود. (شکل ۶) در این سل‌ها الکترودهای نیمه شفاف نشانده شده بر جداره داخلی پنجره‌ها به ولتاژ بالا متصل می‌شوند. سپس، نور از یک منبع مناسب که در ناحیه‌ی مرئی از لامپ‌های تنگستن-هالوژن و در ناحیه فرابنفش از لامپ‌های زنون بدست می‌آید، ساطع شده و پس از عبور از یک تکفام‌کننده روی نمونه متمرکز می‌شود. با عبور بخشی از نور تابیده شده و جذب بخشی دیگر، طیف‌های جذبی حاصل می‌شود. مناسب‌ترین نوع آشکارساز در این سیستم فوتودیودهای سیلیکونی هستند که نسبت به انواع دیگر، آشکارسازها نویزهای بسیار کمتری در ناحیه طول موجی ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر دارند و نسبت سیگنال به نویز آن‌ها با یک فوتومالتی‌پلایر قابل افزایش است.

برای آماده‌سازی نمونه در این روش، فیلم بسپاری نمونه را در حالیکه بخشی از حلال آن تبخیر شده‌است، بین دو پنجره الکتروده بصورت ساندویچی قرار می‌دهیم. همانطور که در شکل ۷ نمایش داده شده‌است، زاویه X ، زاویه بین میدان خارجی اعمال شده و نور پلاریزه تابیده شده است.

با در دست داشتن مقادیر زاویه خارجی θ و پارامترهای n_1 و n_2 که بر ترتیب ضریب شکست پرتو ورودی و ضریب شکست محیط هستند.

با به کارگیری قانون شل می‌توان مقادیر زاویه X را محاسبه کرد. لازم به ذکر است که مقادیر این زاویه با چرخش نمونه حول محور عمودی قابل تغییر است [۶].

قانون شل:

برای نگهداری نمونه‌ها در این روش لازم است که آن‌ها را در محفظه‌ای دوجداره که شامل نیتروژن مایع بدون حباب است، غوطه‌ور کرد. اگر نیتروژن دارای حباب باشد، با دمیدن گاز هلیوم بر سطح آن می‌توان مقدار حباب‌ها را به حداقل رساند تا در فرایند ساختن فیلم بسپاری و ساندویچی کردن آن بین دو الکتروده حباب گیرافتاده سبب ایجاد خطا نشود.

می‌توان از طیف‌سنجی استارک در طراحی ابزار الکترونیکی و بهبود کارکرد آن‌ها نیز استفاده کرد [۱۴].

طیف‌سنجی استارک در زمینه‌های متفاوت بعنوان روشی مکمل برای شناسایی ویژگی‌های مواد مورد استفاده است. برای مثال امروزه بسپارهای نوری با ساختار غیرخطی به دلیل دسترسی و آماده‌سازی آسان، کارایی بالا و خاصیت نوری-الکترونی مناسب، برای فیلم‌های نازک با ساختار لایه‌ای و دارای مساحت سطح بالا، کاربرد گسترده‌ای در ساخت وسایل الکترونیکی پیدا کرده‌اند. برای شناسایی ویژگی‌های این نوع بسپارها می‌توان از تغییرات قطبش‌پذیری عوامل الحاقی که به ساختار بسپار اضافه می‌شوند، بهره‌جست. گاهی در ساختار یک بسپار گونه‌ای رنگساز (کروموفور) متصل می‌شود که با بررسی اثر میدان الکتریکی روی آن و تغییراتی که در محیط ماتریکسی بسپار در حال وقوع است، می‌توان ویژگی‌های بسیاری از بسپارها یا کروموفور مربوطه را شناسایی و بررسی کرد که به منظور این شناسایی اغلب از طیف‌سنجی جذبی-الکترونی استفاده می‌شود [۱۵]. به عنوان مثال، کومارین که یک کروموفور شناخته شده است و خاصیت فوئورسنتی بالایی دارد، ترکیبی است قطبش‌پذیر که با قرار گرفتن در یک میدان الکتریکی اندازه ممان دوقطبی آن افزایش می‌یابد. با لحاق این کروموفور به گونه‌های بسیاری با قطبیت متفاوت و بررسی تغییرات اندازه ممان دوقطبی آن در حضور میدان می‌توان پارامترهای $\Delta\alpha$ و $\Delta\mu$ را در محیط‌های ماتریکسی متفاوت بسپاری بدست آورد و مشاهده کرد که چگونه قطبیت و دیگر ویژگی‌های بسپاری می‌تواند در این پارامترها تأثیرگذار بوده و آن‌ها را تغییر دهد. از بررسی مقادیر این پارامترها در حلال‌های بسپاری گوناگون و تأثیرات آن‌ها بر روی رنگسازها می‌توان به ویژگی‌های بسپاری که به عنوان ماتریکس واکنش مورد استفاده قرار گرفته است، پی‌برد [۱۶ و ۱۸].

۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله، پدیده استارک و روابط حاکم بر آن، اساس طیف‌سنجی استارک و برخی از کاربردهای آن در حوزه‌های متفاوت از جمله: نانوشیمی، نانوموادبسپاری و بیوشیمی بررسی شد. باتوجه به روابط ارائه شده در این تحقیق می‌توان پهن‌شدگی‌های طیف‌سنجی استارک را محاسبه کرد و براساس انتقالات و پهن‌شدگی‌های محاسبه شده، به ویژگی‌های متفاوت میدان الکتریکی اعمال شده و ویژگی‌های الکتریکی نمونه‌های مورد بررسی پی‌برد. این روش برای بررسی اثر متقابل سیستم‌های زیستی یا بسپارها با گونه‌های باردار بسیار مناسب است و برای نمونه‌هایی که امکان جداسازی گونه‌های باردار از ماتریکس وجود ندارد و گونه‌های باردار در ماتریکس گیرافتاده‌اند، قابل استفاده است. از طریق این نوع طیف‌سنجی می‌توان نحوه نزدیک شدن اجزا به هم در طی یک واکنش را پیش‌بینی کرد و از این کاربرد در طراحی واکنش‌های گوناگون استفاده کرد. طیف‌سنجی استارک روشی غیرتخریبی است، به

دوقطبی این ذرات در شعاع اکسیتون و تغییرات آن در حضور میدان الکتریکی، می‌توان شدت نورتابی که وابسته به تغییر قدرت میدان است و همچنین، طول عمر خاصیت نورتابی فوتولومینسانس را بدست آورد. از این ویژگی می‌توان در طراحی سیستم‌های نورتابی که نیاز به کنترل شدت تابش متناسب با هدف و کاربرد مورد نظر هستند بهره‌جست. در این صورت با کنترل اندازه میدان خارجی به راحتی قادر به تنظیم شدت تابش خواهیم بود [۱۲].

یکی دیگر از کاربردهای طیف‌سنجی استارک در نانوشیمی بررسی نوار هدایت نانوذراتی است که مولکولی روی سطح آن‌ها جذب شده باشد. طیف‌سنجی‌های جذبی نشان می‌دهند که با جذب مولکول‌های گوناگون بر روی سطح نانوذرات، ویژگی الکترونیکی آن‌ها به شدت دستخوش تغییراتی می‌شوند. ساختار و ویژگی‌های الکتریکی مولکول‌هایی که بر روی سطح نانوذرات نیم‌سانا جذب می‌شوند به شدت وابسته به فرایند انتقال الکترون بین مولکول‌های جذب شده و نانوذرات هستند. جفت شدن الکترونی قوی بین این مولکول‌ها و سطح نانوذرات باعث می‌شود انتقالات شدیدی در پیک جذبی آن‌ها نسبت به حالتی که بر سطح نانوذرات جذب انجام نشده است، رخ بدهد. یکی از بهترین مثال‌ها برای این‌گونه سیستم‌ها جذب مولکول‌های کتکول بر سطح نانوذرات تیتانیوم اکساید است. کتکول جذب شده بر روی سطح تیتانیوم اکساید نور را در طی فرایند انتقال بار جذب می‌کند. علت وقوع این پدیده انتقال الکترون به سطح الکترونی غیر مستقر در باند هدایت است. اتصال مولکول‌های کتکول بر سطح نانوذرات تیتانیوم اکساید سبب افزایش اندازه نوار هدایت به مقدار ۱۲۰ نانومتر می‌شوند. به دلیل اینکه طیف‌سنجی استارک حساسیت بسیار بالایی به ساختار نوار هدایت دارد، می‌توان با این روش به خوبی تغییرات باند را مشاهده و مورد بررسی قرارداد و همچنین برای مشاهده توزیع مجدد الکترون‌ها بین سطوح از آن استفاده کرد [۱۳].

در اثر اعمال میدان‌های الکتریکی متفاوت انتقالات شدیدی در اندازهی بندگپ فیلم‌های نازک تهیه شده از نقاط کوانتومی مشاهده می‌شود. بررسی این انتقالات با طیف‌های جذبی، به خصوص روش‌هایی مانند طیف‌سنجی الکترون-جذبی که به اندازه بندگپ نیز حساس است، اطلاعات بسیار زیادی در ارتباط با تأثیر میدان الکتریکی بر سطوح الکترونی به ما می‌دهد و از داده‌های بدست آمده می‌توان برای ساخت وسایل الکترونی با ویژگی بهتر، اندازه کوچکتر و کارکرد سریع‌تر نسبت به نمونه‌های پیشین استفاده کرد. میدان‌های الکتریکی قوی بندگپ‌های سیستم‌های هسته-پوسته نقاط کوانتومی کادمیم سلناید و کادمیم سولفید را به شدت تغییر می‌دهند. در این حالت بر اساس ویژگی‌های میدان اعمال شده و طیف‌های جذبی بدست آمده در مقایسه با حالت عادی، مشاهده شده است که طیف جذبی از محدوده مرئی به ناحیه فروسرخ جابه‌جا می‌شود. براساس اینگونه مشاهدات انجام شده و ویژگی‌های میدان‌های اعمال شده و تأثیرات آن‌ها بر بندگپ‌ها

[14] B. C. Pein et al., "Terahertz-Driven Stark Spectroscopy of CdSe and CdSe-CdS Core-Shell Quantum Dots," *Nano Lett.*, 19, 8125–8131, (2019).

[15] M. I. Barnik, L. M. Blinov, T. Weyrauch, S. P. Palto, A. A. Tevosov, and W. Haase, "Stark Spectroscopy as a Tool for the Characterization of Poled Polymers for Nonlinear Optics," 288–303, (1995).

[16] L. M. Blinov, M. I. Barnik, T. Weyrauch, S. P. Palto, A. A. Tevosov, and W. Haase, "Photoassisted poling of polymer materials studied by Stark spectroscopy (electroabsorption) technique," *Chem. Phys. Lett.*, 231, 246–252, (1994).

[17] F. Schindler, J. M. Lupton, and J. Feldmann, "Spontaneous switching of permanent dipoles in single conjugated polymer molecules," *Chem. Phys. Lett.*, 428, 405–410, (2006).

[18] C. E. Felder, J. Prilusky, I. Silman, and J. L. Sussman, "A server and database for dipole moments of proteins," *Nucleic Acids Res.*, 35, SUPPL.2, (2007).

همین دلیل برای نمونه‌های حساس زیستی، پروتئین‌ها و زیست بسیارها مناسب است.

۶- منابع

[1] R. A. Marcus, "CENTENNIAL FEATURE ARTICLE," *J. Phys. Chem*, 100, 14598–14608, (2009).

[2] "Stark spectroscopy." <https://www.tue.nl> (accessed Feb. 14, (2021).

[3] W. Voigt, "Über das elektrische Analogon des Zeemaneffectes," *Ann. Phys.*, 309, 197–208, (1901).

[4] D. M. Neumark, "CENTENNIAL FEATURE ARTICLE," *J. Phys. Chem. A*, 112, 13287–13301, (2008).

[5] A. J. Kox, "The discovery of the Stark effect and its early theoretical explanations," *Ann. Phys.*, 525, A63–A66, (2013).

[6] G. U. Bublitz and S. G. Boxer, "Stark Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Materials Science," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, 213–242, (1997).

[7] P. S. Epstein, "The Stark effect from the point of view of Schroedinger's quantum theory," *Phys. Rev.*, 28, 695–710, (1926).

[8] P. S. Epstein, "Zur Theorie des Starkeffektes," *Ann. Phys.*, 355, 489–520, (1916).

[9] S. D. Fried and S. G. Boxer, "Measuring electric fields and noncovalent interactions using the vibrational stark effect," *Acc. Chem. Res.*, 48, 998–1006, (2015).

[10] S. S. Andrews and S. G. Boxer, "Vibrational Stark effects of nitriles II. Physical origins of Stark effects from experiment and perturbation models," *J. Phys. Chem. A*, 106, 469–477, (2002).

[11] P. Kamat, "Centennial Feature Article," *J. Phys. Chem*, 100, 18737–18753, (2008).

[12] R. Scott et al., "Time-Resolved Stark Spectroscopy in CdSe Nanoplatelets: Exciton Binding Energy, Polarizability, and Field-Dependent Radiative Rates," *Nano Lett.*, 16, 6576–6583, (2016).

[13] A. Nawrocka, A. Zdyb, and S. Krawczyk, "Stark spectroscopy of charge-transfer transitions in catechol-sensitized TiO₂ nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, 475, 272–276, (2009).



Stark (electron- absorption) spectroscopy and applications in nanomaterials characterization: A Review

Romina yousefi, Alireza badiei*

School of chemistry. College of science. University of Tehran. Tehran. Iran.

Abstract:

In the past few years, scientists are looking for new methods to characterize materials and identify their features in a natural media without any separation. The electric field is one of the most important parameters which affects the structure and changes all systems, including electron movement. The electric field affects all processes and transitions in systems that include electric charge. Electron-absorption (Stark) spectroscopy is a method to obtain absorption spectra that are investigated in the presence and absence of electric field. The electric field makes changes in samples' dipole moment. These changes give much information about how different components approach each other and react, the type of interactions, and how they affect one another. We can predict the occurred processes in the reaction media with this type of information and use them in intermolecular interaction modeling. These spectroscopy methods most essential usages are in the characterization and identifying the properties of polymers, proteins, nanoparticles, quantum dots, and optical devices' design.

Keywords: stark spectroscopy, electric field, polymers, nanoparticles, quantum dots.