

EMISNÍ ROTAČNÍ SPEKTROSKOPIE PLYNŮ V DECIMETROVÉ OBLASTI SPEKTRA JAKO ÚČINNÝ NÁSTROJ KONFORMAČNÍ ANALÝZY SLOŽITÝCH MOLEKUL

PATRIK KANIA^a, TOMÁŠ STUDECKÝ^a, PETR ČERNÝ^b a ŠTĚPÁN URBAN^a

^a Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Katedra elektromagnetického pole, Fakulta elektrotechnická, České vysoké učení technické v Praze, Technická 2, 166 27 Praha 6
stepan.urban@vscht.cz, patrik.kania@vscht.cz

Klíčová slova: Fabryho-Perotův rezonátor, FTMW rotační spektroskopie, vysoce rozlišená spektroskopie v decimetrové oblasti, hyperjemné struktury přechodů, konformační analýza molekul

Obsah

1. Úvod
2. Hustota spektrálních linií a potřeba velmi vysokého rozlišení
3. Saturace absorpčních linií v centimetrové a decimetrové oblasti
4. Přiřazení rotačních absorpčních linií v centimetrové a decimetrové oblasti
5. Emisní rotační spektroskopie
6. FTMW emisní rotační spektroskopie na VŠCHT v Praze
7. Aplikace

1. Úvod

Více než 60 let je rotační spektroskopie účinným nástrojem strukturální, kvalitativní i kvantitativní analýzy zředěných plynů^{1–3}, která vyniká především bezkonkurenčním rozlišením, neobvyklou přesností a atraktivními „remote sensing“ aplikacemi např. v astrofyzice při chemické analýze mezihvězdného prostoru⁴.

Pomocí rotační mikrovlnné spektroskopie byla získána nejpresnější molekulová data pro většinu známých jednoduchých molekul. Pojmem jednoduchá molekula se zde rozumí molekula s jedním minimem na potenciálové hyperploše, s počtem atomů menším než 15 a molekulovou hmotností nižší než 80. Jedná se pouze o přibližnou definici. Příkladem složitější molekuly může být klíčová aminokyselina alanin (molekulová hmotnost 89), která byla nedávno úspěšně studována pomocí nového typu emisní rotační spektroskopie, kdy se podařilo ve spektrech odlišit 4 prostorové konformery a strukturně je v plynné fázi charakterizovat⁵. Většina složitějších molekul však v plynné

fázi dosud studována nebyla, ačkoliv existuje celá řada důvodů, proč takové studie s vysokým rozlišením provádět^{6,7}. To, proč se uplynulých 60 let tyto studie nedařily, má řadu důvodů. Jejich následující přehled umožní pochopit výjimečnost experimentální techniky, která je popisována v tomto článku.

2. Hustota spektrálních linií a potřeba velmi vysokého rozlišení

Složitější molekuly obvykle existují současně v několika 3D konformacích, které se vzájemně odlišují svými rotačními spektry. Hodnoty rotačních konstant jsou u složitějších molekul malé, z čehož vyplývá, že tyto molekuly mají jednak základní rotační přechody v oblasti spektra pod 10 GHz, (tedy v oblasti decimetrových vln, kde pracují mobilní telefony a GP systémy), jednak se vyznačují vysokou hustotou linií, což vede k vysokým nárokům na spektrální rozlišení. Přítomnost několika prostorových konformerů ve vzorku násobí hustotu linií počtem přítomných konformerů, což dále zvyšuje nároky na rozlišení přístroje. Ale komplikacím ještě není konec. Velké molekuly, zejména ty s více minimy na potenciálové hyperploše, mají nízko ležící energetické skeletální vibrační módy (30–100 cm⁻¹), které jsou za běžných laboratorních teplot nezanedbatelně populovány, což znamená, že s každým populovaným stavem se hustota linií znásobuje, protože ve vibračně excitovaných stavech se mění geometrie všech konformerů a tedy i jejich rotační konstanty a rotační spektra. Navíc, v případě molekul, kde jeden nebo více atomů má nenulový spin, dochází k hyperjemnému štěpení hladin, které opět vede ke znásobení hustoty rotačních linií, přičemž je třeba připomenout, že pokud jádro má spin větší než 1/2, pozorujeme vedle magnetických interakcí i jadernou elektrickou kvadrupólovou interakci, která generuje štěpení rotačních hladin obvykle větší, než jsou mezery mezi rotačními přechody těžkých molekul.

Velmi vysoké rozlišení, které taková spektra vyžadují, je podmíněno velmi nízkým tlakem studovaného plynu (cca pod 10 μbar), kdy je potlačeno na minimum kolizní rozšíření spektrálních linií. Spektrální linie mají pak tzv. Dopplerovské rozšíření s pološířkou linie (celá šířka linie v polovině výšky, FWHM) ${}^D\Delta_{\nu_0}$, která za rovnovážných podmínek závisí na hmotnosti molekuly, vyjádřené v atomových hmotnostních jednotkách, na teplotě T (K) a na poloze linie o frekvenci ν_0 . Z Maxwellova-Boltzmannova rozdělení pak dostaneme v první aproximaci jednoduchý vztah pro pološířku^{2,3}

$${}^D\Delta_{\nu_0} = 7,16235 \cdot 10^{-7} \nu_0 [T/M]^{1/2} \quad (1)$$

který ukazuje, jak se s rostoucí hmotností molekuly a s klesající frekvencí zužuje spektrální linie. Je tedy vidět,

že při teplotě 300 K naměříme rozdílné šířky spektrálních linií pro infračervenou oblast a pro oblast decimetrových vln. Například pro linie u 1000 nebo 3300 cm^{-1} nalezneme pro molekulu o molekulové hmotnosti 100 amu dopplerovské šířky 36 MHz ($0,0012 \text{ cm}^{-1}$) nebo 120 MHz ($0,004 \text{ cm}^{-1}$), což představuje tzv. Dopplerovský limit vysoce rozlišené IČ spektroskopie. Takové rozlišení jednoznačně nedovoluje studovat rotační, resp. rotačně hyperjemné struktury těchto těžších molekul v rotačně vibračních spektrech, kdy separace mezi liniemi jsou často menší než 100 kHz. Situace je však podstatně jiná v oblasti centimetrových a decimetrových vln, kde tyto těžké molekuly mají své čistě rotační přechody. Například pro stejnou molekulu (o molekulové váze 100 amu) u 10 GHz má spektrální linie pološířku $^D\Delta_{1/2}$ 12 kHz ($0,000\,000\,4 \text{ cm}^{-1}$) a ta samá linie při teplotě 100 K bude mít pološířku $^D\Delta_{1/2}$ pouze 7 kHz. Zdá se tedy, že centimetrová a decimetrová oblast spektra je ideální pro detailní studie složitějších molekul v plynné fázi, především pokud je třeba rozlišit, případně identifikovat různé 3D konformery. Zůstává pořád otázka, proč se tato oblast mikrovlnné spektroskopie standardně nepoužívá, když proladitelné zdroje i kvalitní detektory jsou už desítky let dostupné.

3. Saturace absorpčních linií v centimetrové a decimetrové oblasti

Nízký tlak plynu potřebný pro velmi vysoké rozlišení však přináší i výrazné ovlivnění relaxačních procesů. Při nedostatku kolizí, relaxaci vzbuzených rotačních stavů zajišťuje téměř výhradně spontánní emise, která podle Planckova zákona klesá s třetí mocninou frekvence přechodů. Opačně platí, že s klesající energií vzbuzené rotační hladiny roste přibližně s třetí mocninou její doba života. Z těchto skutečností vyplývají určité závěry pro absorpční spektroskopii velmi zředěných plynů. To, že chybí kolizní relaxační procesy, znamená, že po absorpci fotonu molekulou zůstává molekula v excitovaném stavu, pokud energie není spontánně vyzářena. Doba života τ_n vzbuzených stavů n je nepřímě úměrná sumě Einsteinových koeficientů spontánní emise A_{nm} na všechny dostupné nižší hladiny m

$$\tau_n = \left(\sum_m A_{nm} \right)^{-1} \quad (2)$$

přičemž už bylo připomenuto, že tyto koeficienty závisí na třetí mocnině frekvence ν_{nm} příslušných přechodů

$$A_{nm} = B_{nm} \cdot 8 \pi h (\nu_{nm})^3 c^{-3} \quad (3)$$

kde h , c a π jsou univerzální konstanty a B_{nm} je Einsteinův koeficient indukované emise. Stručně řečeno, hladina buzená absorpcí u 10 GHz má cca $2,7 \cdot 10^{10}$ násobně delší dobu života než hladina buzená infračerveným zářením u 1000 cm^{-1} ve velmi zředěném plynu.

Takto pomalé relaxační procesy mají za následek, že vzbuzené stavy se nestíhají vracet do stavu blízkému termodynamické rovnováze, kdy hladina s nižší energií E_m má podle Boltzmannova zákona vyšší populaci N_m než hladina s vyšší energií E_n

$$N_n/N_m = \exp[-(E_n - E_m)/kT] \quad (4)$$

Zředěný systém (tedy systém s minimem vzájemných srážek částic) se dostává z termodynamické rovnováhy, populace N_n a N_m odpovídající hladinám přechodu se vyrovnávají a stejně tak se vyrovnávají rychlosti indukované absorpce a indukované emise. Zředěný plyn se pro elektromagnetické vlnění o frekvenci ν_{nm} stává průhledným a odpovídající absorpční přechod zaniká v šumu a je pro zanedbatelnou intenzitu neměřitelným. To znamená, že standardní absorpční vysoce rozlišená mikrovlnná spektroskopie vzorků se zanedbatelným kolizním rozšířením linií ztrácí rychle intenzitu linií, které se cca pod 30 GHz stávají postupně velmi obtížně měřitelnými. Lze tedy konstatovat, že v plynných vzorcích, kde jsou potlačeny kolizní relaxační procesy, pro měření přechodů při těchto nízkých frekvencích je třeba opustit absorpční spektroskopii a uvažovat o možnostech emisní spektroskopie.

4. Přiřazení rotačních absorpčních linií v centimetrové a decimetrové oblasti

Předpokládejme, že rotační spektra složitých těžkých molekul jsou měřitelná s rozlišenými liniemi. Potom se nabízí klíčová otázka, aby tato měření byla vůbec smysluplná, zda tisíce linií jsou běžnými metodami přiřaditelné odpovídajícím kvantovým číslům a zda spektrum je interpretovatelné v termínech kvantové mechaniky a molekulové struktury. V předchozím textu bylo zmíněno, že s rostoucí složitostí a hmotností molekuly se zmenšují rotační konstanty a s nimi se zmenšují intervaly mezi spektrálními liniemi. Vedle toho bylo připomenuto, že složitější molekuly mají obvykle několik prostorových konformerů a navíc zanedbatelné procento molekul je excitováno do nízkoenergetických vzbuzených vibračních stavů. Tyto skutečnosti vedou k závěru, že odlišná rotační spektra různých konformerů a vibračně vzbuzených stavů se překrývají a vytvářejí na první pohled neinterpretovatelný les spektrálních linií, který je navíc znásoben hyperjemným štěpením.

Nicméně nedávné studie^{5–9} ukazují, že přiřazení spektrálních linií je možné, za předpokladu asistence nejpřesnějších metod kvantové chemie, teorie grup a za pomoci měření silně ochlazených vzorků adiabatickou expanzí¹⁰.

Hustota linií je tak vysoká, že predikce frekvencí linií pomocí nejkvalitnějších kvantově-chemických výpočtů nepostačuje k jednoznačnému přiřazení linií ve spektru. Logickou cestou, jak řešit tento problém, je zahájit proces přiřazování kvantových čísel měřením základních $1 \leftarrow 0$ ($J' \leftarrow J''$) rotačních přechodů při extrémně nízkých teplotách, kdy vyšší rotační stavy jsou zanedbatelně populovány. Při nízkých teplotách okolo 50 K, které lze dosáhnout adiabatickou expanzí molekul ze supersonické trysky, jsou potlačeny intenzity linií ve vzbuzených vibračních stavech a stejně tak spektra konformerů, která odpovídají energeticky vyšším minimům na potenciální hyperploše. Takto lze přiřadit nejprve základní $1 \leftarrow 0$ ($J' \leftarrow J''$), pak

$1 \leftarrow 1$ a $2 \leftarrow 1$ ($J' \leftarrow J''$) a postupně další přechody, získávané predikcemi z výpočtu pomocí rotačního hamiltoniánu a rotačních konstant určených ze základních rotačních přechodů.

Tyto základní rotační přechody $1 \leftarrow 0$ ($J' \leftarrow J''$) složitých molekul leží u velmi nízkých frekvencí (obecně pod 25 GHz), kde při požadovaném velmi vysokém rozlišení zcela selhává standardní absorpční spektroskopie, takže potřeba emisní spektroskopie je nezbytná i pro přiřazení spekter.

5. Emisní rotační spektroskopie

Moderní emisní rotační spektroskopie byla vyvinuta teprve v roce 1979, kdy Balle a Flygare^{11–13} navrhli emisní spektrometr, ve kterém je mikrovlnným (dále jen MW z angl. microwave) monochromatickým pulzem vybuzen Fabryho-Perotův rezonátor (interferometr), který pak samovolně vyzařuje získanou energii v čase, jež je heterodynně detegována a tak je zachyceno spektrum v časové doméně. Fourierova analýza časové závislosti vyzařování pak umožňuje získat spektrum ve frekvenční doméně s vysokým frekvenčním rozlišením a při vysoké citlivosti, kterou zajišťoval Fabryho-Perotův rezonátor naladěný na budící frekvenci. Velkou výhodou této FTMW spektroskopie s heterodynní detekcí je možnost využití pulzních molekulových paprsků (synchronizovaných s MW pulzy), které dovolují další zvýšení spektrálního rozlišení pod Dopplerovský limit^{14,15}. Zdokonalení molekulových trysek umožňující supersonické paprsky umožnilo prudké ochlazení molekul, což dramaticky usnadnilo proces interpretace spekter složitých molekul^{8,9,16} (viz předchozí odstavec). Rozvoj této Fabryho-Perotovy FTMW emisní spektroskopie s heterodynní detekcí v první dekádě třetího tisíciletí otevřel cestu ke studiím složitých organických i anorganických molekul v plynné fázi, jejich radikálů a iontů, které dřív nebyly možné. Ačkoliv spektrometry tohoto typu jsou pouze v několika předních světových laboratořích, je tento typ vysoce rozlišené spektroskopie dominantní ve spektrální oblasti pod 30 GHz.

Fabryho-Perotova FTMW emisní spektroskopie s heterodynní detekcí je spektroskopii úzkopásmovou užívající rezonátor s vysokým kvalitativním faktorem Q , který omezuje šířku pásma, ze kterého je získáváno spektrum při jednom nastavení rezonátoru, na 500–1000 kHz. Pro proměření spojitého spektra se musí krok po kroku mechanicky přeladovat rezonátor (viz další kapitola), aby bylo možné získávat postupně další fragmenty vysoce rozlišitelného spektra.

Tato technika měření vyniká výjimečnou citlivostí a vynikajícím rozlišením. Propojení heterodynní detekce s kalibrovanými atomovými hodinami dovoluje i vysoce nadstandardní přesnost a pravdivost naměřených frekvencí (stovky Hz). Nevýhody Fabryho-Perotovy FTMW spektroskopie jsou také zřejmé. Jde především o měření fragmentů spekter, které jsou krok po kroku skládány do spojitého spektra. Proměření intervalu cca 10 GHz je náročné

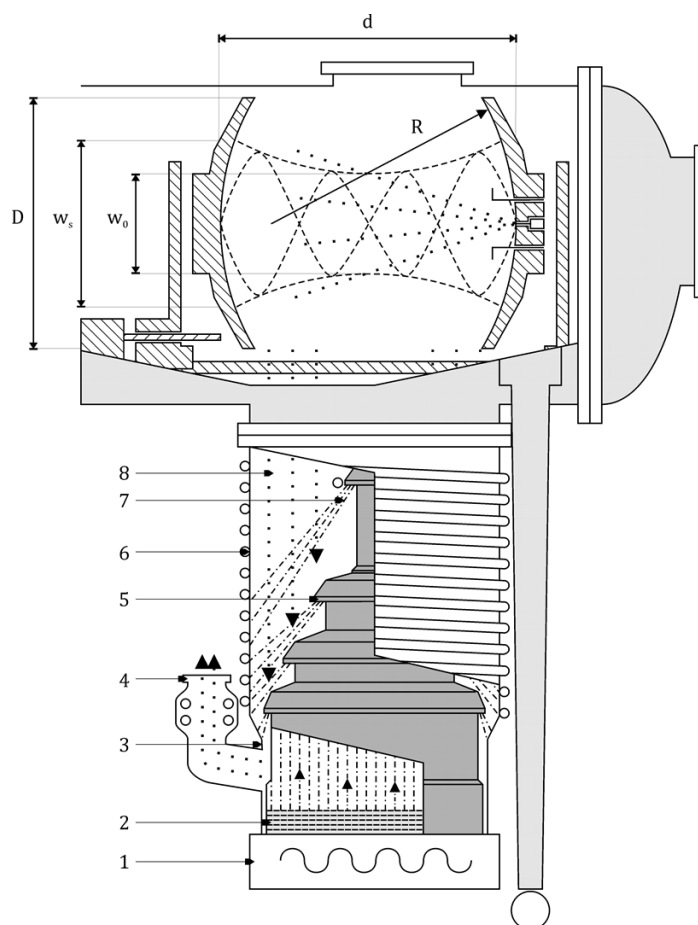
na čas a i při plné automatizaci, která urychluje měření, požaduje 15–50 hodin měření, podle intenzity linií a požadovaného rozlišení spektra.

V této souvislosti je třeba zmínit novou revoluční techniku označovanou jako CP-FTMW (z angl. Chirped Pulse Fourier Transform Microwave) spektroskopie^{17,18}, kdy vzorek je buzen polychromatickým (např. $\Delta\nu \approx 5$ –15 GHz) tzv. rozmlávaným pulzem (chirped pulse). Tato technika, která se rozvíjí od roku 2005, nepoužívá rezonátor, ale citlivost se kompenzuje mnohonásobným opakováním širokopásmového (např. $\Delta\nu \approx 5$ –15 GHz) spektra. CP-FTMW spektroskopie je zhruba 40krát rychlejší¹⁹, ale rozlišovací schopnost a přesnost zaostává za rezonátorovou technikou. Nevýhodou této techniky je i finanční náročnost nezbytné elektroniky.

6. FTMW emisní rotační spektroskopie na VŠCHT v Praze

Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, v oblasti pod 30 GHz je nejpoužívanější technikou emisní mikrovlnná spektroskopie s heterodynní detekcí a s Fourierovou transformací (dále jen FTMW). V Laboratoři molekulové spektroskopie vysokého rozlišení v Praze (Ústav analytické chemie, VŠCHT v Praze) byl spektrometr tohoto typu vybudován a v první polovině roku 2012 uveden do provozu²⁰. Hlavní součástí spektrometru je Fabryho-Perotův rezonátor (viz obr. 1) s kvalitativním faktorem $Q > 10^4$, jenž je tvořen dvěma sférickými zrcadly ze slitiny hliníku (94,8 % Al, 4,5 % Mg a 0,7 % Mn) o stejném poloměru křivosti i jejich průměru $D = R = 400$ mm, z nichž jedno je posuvné tak, aby vzdálenost mezi zrcadly se mohla naladit ($d = 320$ –480 mm) pro vytvoření stojaté vlny při použití monochromatického záření. V nepohyblivém zrcadle jsou umístěny vysílací a přijímací antény pro zavedení mikrovlnného pulzu do rezonátoru a následnou detekci emitovaných fotonů. Antény jsou laditelné za účelem co nejúčinnějšího přenosu mikrovlnné energie do/z rezonátoru. Přístroj používá pro excitaci molekul v rezonátoru krátké pulzy monochromatického mikrovlnného záření. Blokové schéma přístroje je na obr. 2 a princip jeho činnosti je následující:

Primární signál je generován mikrovlnným generátorem (1) firmy Rohde&Schwarz SMF100A, který umožňuje nastavit frekvenci ν v intervalu 2–26 GHz. Pro heterodynní detekci měřeného signálu je vhodné provést zpracování signálu na podstatně nižších frekvencích v tzv. mezifrekvenčním pásmu (v našem případě v okolí frekvence 30 MHz). Proto je signál na výstupu z generátoru frekvenčně posunut o 30 MHz od excitačního signálu. Pomocí zařazeného PIN diodového SPDT prepínače (2) je výstupní signál z generátoru použit buď pro excitaci, nebo pro detekci. V prvním případě je vytvořen mikrovlnný pulz pro polarizaci vzorku, kdy je pomocí směšovače s potlačeným postranním pásmem – SSB modulátorem (4) – upravena frekvence tohoto signálu na frekvenci excitačního signálu ($\nu + 30$ MHz). Pokud není prepínač (2) přepnut na genero-

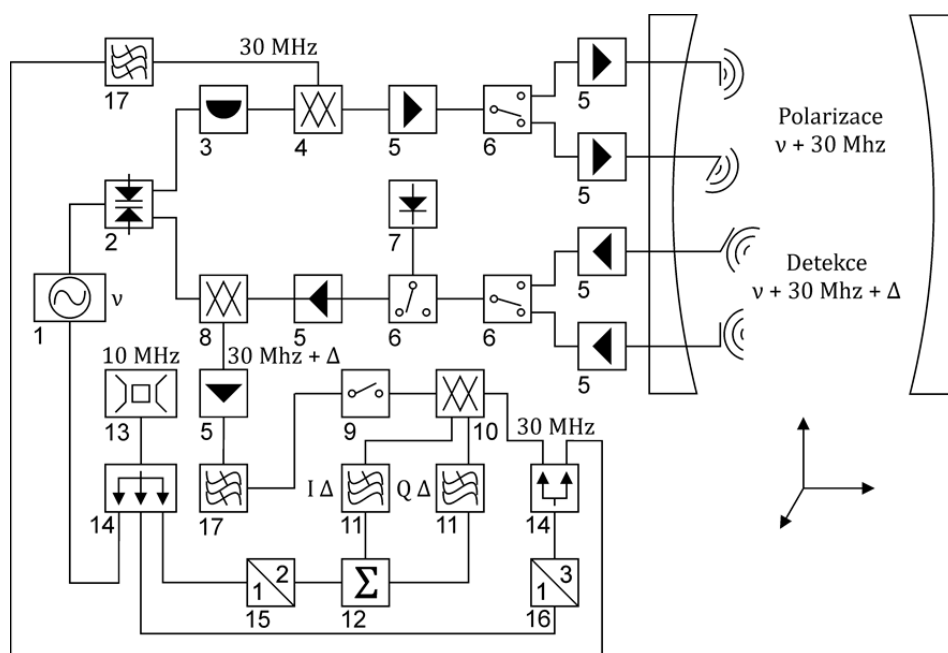


Obr. 1. Válcová kyveta s Fabryho-Perotovým rezonátorem a připojenou olejovou difúzní vývěvou: (1) topné těleso, (2) vařák, (3) plášť, (4) připojení podpůrného čerpacího systému, (5) tryska, (6) chladicí spirála, (7) proud olejových par, (8) čerpané molekuly

vání krátkého budicího impulsu, je signál ze syntezátoru použit pro detekci. Bez techniky posunutí o 30 MHz a zpracování přijímaného signálu v mezifrekvenčním pásmu by byl zapotřebí jeden mikrovlnný frekvenční syntezátor navíc.

Ve druhém případě je výstup signálu z generátoru veden do směšovače (8), kde dochází ke konverzi vysokofrekvenční odezvy vzorku – molekulového signálu – ($\nu + 30 \text{ MHz} + \Delta$) do mezifrekvenčního pásma $30 \text{ MHz} + \Delta$. Protože optimální polarizační podmínky závisejí na maticových elementech tranzitního dipólového momentu molekulárního systému, je výkon mikrovlnného signálu upraven pomocí proměnného zeslabovače (atenuátoru) (3) a zesilovače (5), který rovněž kompenzuje konverzní ztráty SSB modulátoru (4). Pomocí elektromechanického SPDT přepínače (6) je excitační signál veden cestou optimalizovanou buď pro pásmo nižších frekvencí, nebo pro pásmo vyšších frekvencí z celého frekvenčního rozsahu spektrometru. Výkon mikrovlnného signálu z obou cest je do rezonátoru přenášen anténami ve tvaru písmene L. Dél-

ka antény je velmi přibližně rovná hodnotě $\lambda_{\text{max}}/2$, kde vlnová délka λ_{max} odpovídá nejnižší frekvenci ν_{min} pro dané frekvenční pásmo. Celý rozsah spektrometru je rozdělen na dvě frekvenční pásma. Orientace excitační antény určuje polarizaci mikrovlnného pole a následně i polarizaci molekulového systému. Polarizace pro obě frekvenční pásma jsou vzájemně ortogonální, aby nedošlo k odsátí části energie molekulového signálu do nechtěných částí druhého nepoužitého pásma spektrometru a zároveň k nevhodnému ovlivnění molekulového signálu obvodu druhého nepoužitého pásma. Z důvodu usnadnění širokopásmové vazby by excitační i přijímací antény neměly ležet daleko od osy rezonátoru. Vzhledem k přítomnosti trysky v ose rezonátoru je maximální hranicí pro umístění příslušných antén hranice daná nejmenším poloměrem svazku intenzity elektrického pole w_0 vybuzeného uvnitř rezonátoru (obr. 1) příslušejícího frekvenci ν_{max} . Signál přechodné emise (molekulový signál) na výstupu z přijímací antény pak vstupuje do nízkošumového zesilovače (5) a dále pak do elektromechanického SPDT přepí-

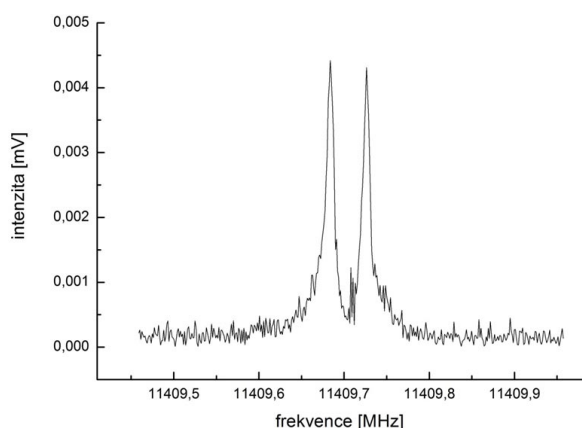


Obr. 2. **Blokové schéma emisního FTMW spektrometru vybudovaného na VŠCHT Praha²⁰**: (1) generátor mikrovlnného signálu, (2) PIN diodový SPDT přepínač generující pulzní signál, (3) atenuátor, (4) směšovač (SSB modulátor), (5) zesilovač, (6) elektromechanický přepínač, (7) diodový detektor, (8) směšovač (IR demodulátor), (9) ochranný přepínač, (10) kvadrurní směšovač (I/Q demodulátor), (11) nízkofrekvenční filtr typu dolní propust, (12) A/D převodník, akvizice dat, analýza dat v PC, (13) rubidiový frekvenční standard (10 MHz) s možností synchronizace na GPS signál, (14) distribuční zesilovač, (15) frekvenční násobič (doubler), (16) frekvenční násobič (tripler), (17) nízkofrekvenční filtr typu pásmová propust. V pravé horní části obrázku jsou naznačena sférická zrcadla rezonátoru se čtyřmi anténami v levém zrcadle, horní dvě jsou vysílací, spodní přijímací (více viz text)

nače, který sbírá signál ze dvou cest optimalizovaných pro dvě frekvenční pásma. V případě ladění rezonátoru na excitační frekvenci $\nu + 30$ MHz vstupuje signál z přepínače (6) do diodového detektoru s Schottkyho diodou (7), kde se vstupní vysokofrekvenční signál převádí na stejnosměrné napětí. Na osciloskopu se poté zaznamenává transmisní křivka, pomocí níž lze optimálně naladit rezonátor na požadovanou frekvenci. Po naladění rezonátoru následuje samotný měřicí cyklus. Po krátkém zpoždění následujícím po excitačním pulzu je molekulový signál přiveden do směšovače s potlačeným jedním postranním pásmem (IR demodulátor) (8), kde dojde ke konverzi mikrovlnného signálu emitovaného molekulami na signál o frekvenci $\Delta + 30$ MHz. Konverzní ztráty jsou částečně kompenzovány nízkoshumovým zesilovačem (5). Ochranný přepínač (9) brání v době trvání excitačního pulzu (a částečně i po jeho skončení) saturaci nízkofrekvenčních filtrů excitačním pulzem nebo jeho doznívajícími částmi. Signál v mezifrekvenčním pásmu je poté opět smísen do základního pásma v kvadrurním demodulátoru (10). Po odfiltrování nechtěných složek směšování v dolnoproputných filtrech (11) dochází k analogově digitálnímu převodu, akvizici dat a konečné analýze dat v počítači.

Aby bylo potlačeno Dopplerovo rozšíření linií (viz rovnice (1)) a tedy zvýšeno rozlišení spektrometru, je vtok do rezonátoru periodicky vstříkovan a tím ochlazován

pomocí solenoidového dávkovacího ventilu a expanzní trysky¹⁰. Toto vstříkování je v současné době v naší laboratoři realizováno paralelně s mikrovlnným pulzem. Výhodou tohoto uspořádání je dlouhá interakční doba mezi molekulami a aplikovaným pulzem a tedy vysoká citlivost experimentu. Nevýhodou je naopak rozštěpení každé měřené linie na dvě komponenty (viz obr. 3) a tak dvojnásobný počet linií v získaných spektrech. Příčinou tohoto štěpení je Dopplerův jev a dvě rozdílné relativní rychlosti mezi polarizujícími fotony a expandovanými molekulami (molekuly jsou expandovány pouze jedním směrem, ale na fotony ve stojaté vlně uvnitř rezonátoru lze pohlížet jako na fotony šířící se ve směru expandovaných molekul i proti nim). Pokud se expanzní tryska místo paralelní orientace umístí kolmo k polarizujícímu mikrovlnnému pulzu, jsou tyto dopplerovské rozštěpy kompletně odstraněny a opět je dosaženo subdopplerovského uspořádání jako tomu bylo v předešlém, paralelním uspořádání. Nevýhodou je o něco nižší citlivost, neboť doba interakce mezi pulzem a molekulami je ve srovnání s paralelním uspořádáním kratší. Perpendikulární orientace expanzní trysky bude realizována na našem spektrometru v roce 2012, kdy bude zároveň FTMW spektrometr dovybaven o Nd:YAG laser pro laserové ablace pevných vzorků a jejich převody do fáze plynné umožňující studium volných rotací molekul. Spektrum na obr. 3 prezentuje linii rotačního přecho-



Obr. 3. Ukázka emisního FTMW spektra $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ spolu s dopplerovskými komponentami

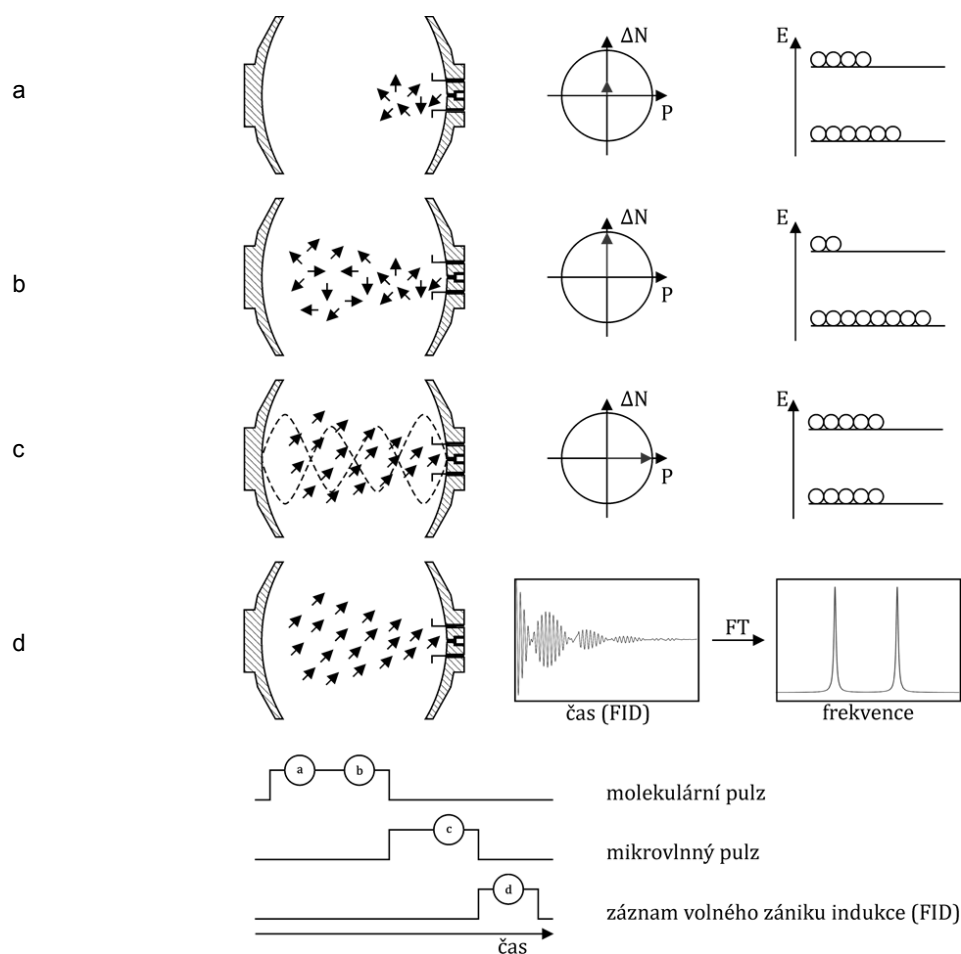
du $1 \leftarrow 0$ izotopologu $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ při frekvenci 11 409,7097 (5) MHz. Ze vzdálenosti dopplerovsky posunutých satelitů 21,6 kHz lze snadno dopočítat střední rychlost molekul v expandujícím paprsku, která vychází 567 m s^{-1} , což je výrazně nadzvuková rychlost. Z pološířky linií 11 kHz se dá odhadnout teplota po ochlazení v supersonické trysce na cca 90 K (cit. ²⁰).

Jelikož je vzorek expandován z počátečního tlaku 1–2 bar do prostředí s průměrným tlakem $< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, dochází k tvorbě molekulového paprsku a zároveň k chlazení vibračních a rotačních molekulových stupňů volnosti. Výsledkem je téměř uniformní rychlostní distribuce expandovaných molekul a tím pádem potlačení Dopplerova rozšíření spektrálních linií. Doprovodné ochlazování molekulových stupňů volnosti představuje rovněž nespornou výhodu, neboť podchlazená spektra výrazně usnadňují kvantově mechanickou interpretaci spekter a přiřazení jednotlivých linií kvantovým číslům. Mimoto je možné tímto ochlazením energeticky stabilizovat a tedy prodlužovat dobu života určitých molekulových systémů (například van der Waalsovských komplexů), které by za normálních podmínek (při laboratorní teplotě) byly termicky nestabilní. Důležitou součástí postaveného spektrometru je tedy vakuový čerpací systém, který musí být schopen evakuovat komoru rezonátoru mezi jednotlivými expanzními pulzy. Množství plynu, které je zapotřebí vyčerpat, záleží na délce a frekvenci pulzů, průměru trysky a objemu čerpaného prostoru. V našem případě je použita výkonná olejová difúzní vývěva a rotační olejová pumpa s čerpací rychlostí 8000 l s^{-1} (u ústí vakuové komory). Tlak v komoře v průběhu měření nepřesahuje hodnotu $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, a to i v případě délky trvání pulzu 1 ms a frekvenci pulzů 20 Hz.

Průběh měření při detekci samovolné molekulové emise fotonů je následující: Prvním krokem při měření je

mechanické naladění pohyblivého zrcadla do pozice, ve které je rezonátor v rezonanci s frekvencí mikrovlnného pulzu. Frekvence mikrovlnného pulzu je volena tak, aby přibližně odpovídala frekvencím předpokládaných rotačních přechodů studované specíe. Jakmile je rezonátor příslušně naladěn, je do kyvetového prostoru tvořeného Fabryho-Perotovým rezonátorem nastříknut vzorek pomocí expanzní trysky (obr. 4a). Jednotlivé molekuly v expandujícím souboru molekul mají charakter dipólů a jsou makroskopicky prozatím v neuspořádaném stavu, tedy výsledná makroskopická polarizace $P = 0$. Na obr. 4 je tato makroskopická polarizace P souboru molekul vyznačena na jednotkových kružnicích. Hodnota $P = 0$ značí stav, kdy jsou jednotlivé dipóly orientovány nahodile a vykazují nulovou makroskopickou polarizaci. Hodnota $P = 1$ pak značí stav, kdy jsou všechny dipóly orientované synchronně s oscilující polarizací mikrovlnného elektrického pole. Na jednotkové kružnici je rovněž znázorněn rozdíl populací ΔN horní a dolní hladiny přechodu. V počáteční fázi expanze (obr. 4a) se soubor molekul vyznačuje malým rozdílem populací a nulovou polarizací. S postupující expanzí vzorku (obr. 4b) dochází k postupnému ochlazování molekulových rotačních stupňů volnosti a zvyšuje se rozdíl populací horního a dolního stavu. Poté interagují molekuly vzorku s mikrovlnným pulzem v délce trvání několika mikrosekund (obr. 4c), který není vlivem pulzního charakteru dokonale monochromatický, ale sestává z mírně rozšířeného pásu frekvencí ($\Delta\nu \approx 500\text{--}1000$ kHz – což je dáno Fourierovo analýzou daného impulsu). Pokud některé frekvence obsažené v mikrovlnném pulzu odpovídají přechodu mezi rotačními stavy molekul, dochází k tzv. přechodné absorpci, kdy se dvouhladinový systém (v čase, který je mnohem kratší v porovnání s relaxačním procesem) dostane ze stavu charakterizovaného rovnovážným rozdílem populací a zanedbatelnou polarizací do stavu vykazujícím makroskopickou polarizaci a nerovnovážný rozdíl populací. Tento nerovnovážný rozdíl populací může být téměř nulový (viz obr. 4c). Jakmile ustane interakce dvouhladinového systému s mikrovlnným pulzem, nastává tzv. přechodná emise, kdy dochází ke spontánní emisi záření (typicky po dobu 100–500 μs) systému molekul (obr. 4d). Díky skutečnosti, že rychlost spontánní emise je přímo úměrná třetí mocnině frekvence záření, detegujeme nejdříve vyšší frekvence emitovaného záření a až poté nižší frekvence. Tímto způsobem obdržíme záznam závislosti odezvy detektoru na čase. Poté jej pomocí Fourierovy transformace převedeme z časové domény na frekvenční spektrum polarizovaných rotačních přechodů. Získané spektrum je vysoce rozlišené zejména díky zanedbatelnému koliznímu a dopplerovskému rozšíření.

Nově vybudovaný emisní spektrometr disponuje vysokou citlivostí umožňující běžně studovat i přirozeně zastoupené minoritní izotopology (viz obr. 3). Brilantní je i rozlišení v řádu stovek hertzů v celé pracovní oblasti spektrometru od 3 do 26 GHz, což v této oblasti gigahertzových rotačních přechodů představuje mocný nástroj při studiu velmi hustých spekter, například již zmiňovaných složitých molekul.



Obr. 4. Vývoj populace rotačních stavů a makroskopické polarizace během expanze studovaného vzorku: (a) expanze vzorku do Fabryho-Perotova rezonátoru, (b) postupné ochlazování rotačních stavů, (c) makroskopická polarizace vzorku mikrovlnným pulzem, (d) detekce spontánní emise

7. Aplikace

Emisní FTMW mikrovlnná spektroskopie se používá především tam, kde selhává absorpční spektroskopie. Již byla zmíněna nízkofrekvenční oblast, kdy se pod 30 GHz při nízkých tlacích plyných vzorků uplatňují saturační efekty, které snižují výkonnost absorpce. Velmi významné aplikace jsou při výzkumu složitějších, především biologicky nebo farmaceuticky významných organických molekul, které obvykle existují v několika prostorových konformerech. Sem patří například aminokyseliny^{5,21}, báze nukleových kyselin²², farmaceuticky účinné látky²³ a podobně. V těchto studiích se uplatňuje adiabatická expanze a výrazné ochlazení vzorku především pro usnadnění kvantově mechanické analýzy rotačních spekter, při identifikaci spektrálních linií pomocí kvantových čísel. Pro analýzu prostorových konformací jsou velmi významná hyperjemná štěpení rotačních hladin, které jsou velmi citlivé na 3D strukturu^{5,21,22}.

Spojení FTMW spektroskopie se supersonickou expanzí umožňuje i studium slabě vázaných molekulových komplexů²⁴. Studium rotačních spekter se tak neomezuje pouze na izolované molekuly, ale i na celou řadu molekulových komplexů, jež přirozeně vede k poznání mezimolekulových interakcí. Tyto studie se rozprostírají od van der Waalsovských komplexů²⁵ a komplexů vázaných vodíkovou vazbou²⁶ k molekulové agregaci a studiu kvantové solvatace²⁷.

Ačkoliv důležité spektroskopické a chemické informace jsou v současné době získávány z mikrovlnné spektroskopie statického plynu, mnohé chemické problémy mohou být řešeny až s pomocí supersonické trysky. Příkladem jsou *in situ* připravené vzorky molekul, jako jsou radikály²⁸, transientní molekuly²⁹, ionty, slabě vázané komplexy molekul a další specie generované pomocí elektrického výboje, laserovou ablací nebo laserovou fotolýzou. Výzkum velkého množství laboratorně připravených specií umožňuje pochopit například fotochemické děje

v atmosféře a rovněž poskytuje potřebná astrochemická data⁴. Jedná se o metodu dálkové detekce plyných specií, tzv. „remote sensing“. V dnešní době se uvažuje o emisní mikrovlnné spektroskopii v souvislosti s forenzní analýzou, pod kterou spadá detekce lidského pachu, hledání drog, výbušnin a zbytků hořlavých látek a v souvislosti s lékařskou diagnostikou.

Autoři děkují Grantové agentuře ČR (granty P206/10/2182 a P206/10/P481) a MŠMT (Program C70, projekt Rozvoj interdisciplinárního studia chemie a elektrotechniky) za finanční podporu, která umožnila financovat stavbu popsaného spektrometru a dovolila spolupráci mezi VŠCHT Praha a FEL, ČVUT.

LITERATURA

1. Townes C. H., Schawlow A. L.: *Microwave Spectroscopy*. Dover Publications, Inc., New York 1975.
2. Gordy W., a Cook R. L.: *Microwave Molecular Spectra*. Wiley, New York 1970.
3. Kroto H. W.: *Molecular Rotation Spectra*. Dover Publications, New York 1992.
4. Yamada K. M. T., Winnewisser G. (ed.): *Interstellar Molecules*. Springer-Verlag, Heidelberg 2011.
5. Blanco S., Lessari A., López J. C., Alonso J. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 126, 11675 (2004).
6. Cummins S. E., Linke R. A., Thaddeus P.: *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 60, 819 (1986).
7. Kuan Y., Charnley S. B., Huang H., Tseng W., Kisiel Z.: *Astrophys. J.* 593, 848 (2003).
8. Fraser G. T., Suenram R. D., Lugez C. L.: *J. Phys. Chem. A* 105, 9859 (2001).
9. Fraser G. T.: *J. Chem. Phys.* 112, 6209 (2000).
10. Scoles G. (ed.): *Atomic and Molecular Beam Methods*. Oxford University Press, New York 1988.
11. Balle T. J., Campbell E. J., Keenan M. R., Flygare W. H.: *J. Chem. Phys.* 71, 2723, (1979).
12. Balle T. J., Campbell E. J., Keenan M. R., Flygare W. H.: *J. Chem. Phys.* 72, 922, (1980).
13. Balle T. J., Flygare W. H.: *Rev. Sci. Instrum.* 52, 33 (1981).
14. Grabow J. U., Stahl W.: *Z. Naturforsch.* 45a, 1043 (1990).
15. Grabow J. U., Stahl W., Dreizler H.: *Rev. Sci. Instrum.* 67, 4072 (1996).
16. Suenram R. D., Plusquellic D. F., Lovas F. J., Hight Walker A. R., Liu Q., Xu L. H., Jensen J. O., Samuels A. C.: *J. Mol. Spectrosc.* 223, 9 (2004).
17. Douglass K. O., Johns J. E., Nair P. M., Brown G. G., Rees F. S. a Pate B. P.: *J. Mol. Spectrosc.* 239, 29 (2006).
18. Douglass K. O., Rees F. S., Suenram R. D., Pate B. H., Leonov I.: *J. Mol. Spectrosc.* 230, 62 (2005).
19. Brown G.G., Dian B.C., Douglass K.O., Geyer S.M., Shipman S.T., Pate S.T.: *Rev. Sci. Instrum.* 79, 053103 (2008).
20. Studecký T.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2012.
21. Lesarri A., Mata S., Cocinero E., Blanco S., López J. C., Alonso J. L.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 4673 (2002).
22. Alonso J. L., Peña I., López J. C., Vaquero V.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 1 (2009)
23. Cabezas C., Alonso J. L., López J. C., Mata S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 1375 (2012).
24. Van Wijngaarden J., Jäger W.: *J. Am. Chem. Soc.* 125, 14631 (2003).
25. Minei A. J., van Wijngaarden J., Novick S. E., Pringle W. C.: *J. Phys. Chem. A* 114(3), 1427 (2010).
26. Rensing C., Maeder H., Temps F.: *J. Mol. Spectrosc.* 251, 224 (2008).
27. Blanco S., López J. C., Lessari A., Alonso J. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 12111 (2006).
28. Zack L. N., Min J., Harris B. J., Flory M. A., Ziurys L. M.: *Chem. Phys. Lett.* 514, 202 (2011).
29. Brunken S., Mueller H. S. P., Menten K. M., McCarthy M. C., Thaddeus P.: *Astrophys. J.* 676, 1367 (2008).

P. Kania^a, T. Studecký^a, P. Černý^b, and Š. Urban^a
^a*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague,* ^b*Department of Electromagnetic Field, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University, Prague):* **Emission Rotational Spectroscopy of Gases in the Decimeter Spectral Region as a Powerful Tool for Conformational Analysis of Complex Molecules**

High resolution FT rotational spectroscopy of gases in the decimeter spectral region with a heterodyne detection system, that uses the Fabry-Perot resonator and supersonic jet for the maximal sensitivity and resolving power, is introduced as a unique tool for the conformational analysis of complex molecules. The paper describes technical specifications of the new FTMW spectrometer recently built up at the Institute of Chemical Technology, Prague.