

# Laserová chemie v létajících nanolaboratořích

Michal Fárník

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, v.v.i. AV ČR, Dolejškova 3, 18223 Praha 8,

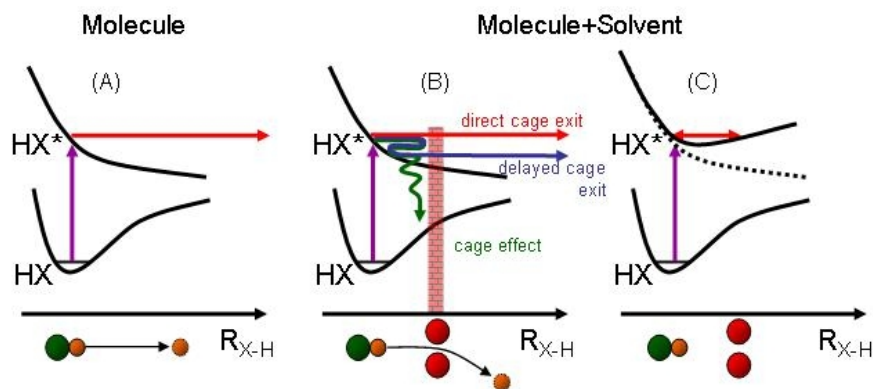
tel.: 2-6605-3267, e-mail: [michal.farnik@jh-inst.cas.cz](mailto:michal.farnik@jh-inst.cas.cz)

## Úvod: Klastry jako létající nanolaboratoře

Klastry jsou soubory atomů či molekul, které nejsou vázány kovalentními vazbami, nýbrž jsou drženy pohromadě slabšími interakcemi, jako jsou např. van der Waalsovské interakce či vodíkové můstky. Za klastry označujeme systémy od několika málo molekul počínaje diméry, triméry atd. až po konglomeráty několika tisíc i více molekul. Jelikož rozměry takovýchto částic se pohybují v řádu desetin až několika nanometrů, jsou také často označovány jako *nanočástice*.

Prvotní motivace ke studiu klastrů je snaha porozumět vlastnostem určité látky *na molekulové úrovni*, tj. na základě vlastností jednotlivých molekul z nichž se látka skládá. Můžeme postupovat tak, že spojujeme molekuly po jedné dohromady, tj. vytváříme klastry a při tom sledujeme, jak se určitá vlastnost vyvíjí v závislosti na velikosti klastru, až dospějeme k vlastnosti makroskopického materiálu.

Ovšem klastry mají i samy o sobě celou řadu unikátních vlastností, které je odlišují jak od izolovaných molekul tak od makroskopických těles. Mezi důležité vlastnosti volných klastrů ve vakuu patří např. velké množství stupňů volnosti, které z nich činí velice efektivní termální lázeň se schopností udržovat si teplotu rychlým odpařováním částic z povrchu, přičemž jejich teplota může dosahovat mimořádně nízkých hodnot. Např. velké heliové klastry,  $10^3$ - $10^6$  atomů, mají vnitřní teplotu 0.4 K. Vložíme-li do nich molekulu, bude v klastru zchlazena na 0.4 K a lze např. měřit rotačně-vibrační spektra dané molekuly při takto nízké teplotě. Klaster tedy může sloužit jako *létající nano-matice* ke spektroskopii molekul. Do klastru lze vložit více molekul a sledovat jejich vzájemné interakce, případně lze na molekulách v klastrech studovat laserem vzbuzené procesy a podobně. Proto někdy hovoříme o volných klastrech jako o *létajících nanolaboratořích*.



**Obr. 1:** Schematicky znázorněný proces disociace volné molekuly A a molekuly solvatované B,C.

V našem případě se zabýváme fotolýzou molekul v klastrech. Fotolýza molekul v makroskopickém prostředí kondenzované fáze je chemicky velmi důležitý proces nicméně náročný na zkoumání. V případě fotolýzy molekuly v plynné fázi je molekula interakcí s fotonem vybuzena do stavu jehož povrch potenciální energie je repulzivní, takže se molekula po něm pohybující a rozpadá na příslušné fragmenty, (obr. 1A). Přítomnost molekul solventu v kondenzované fázi může tento proces ovlivnit různým způsobem: 1) Může docházet ke srážkám fragmentů s molekulami solventu, při nichž fragment ztratí část event. celou svoji kinetickou energii a může být i odražen zpět a rekombinovat na původní molekulu (obr. 1B). 2) Elektronická interakce solventu s disociující molekulou může zcela změnit povrch potenciální energie na němž se disociace odehrává a tím např. uzavřít některé disociační kanály (obr. 1C) či otevřít nové, které jsou izolované molekule v plynné fázi nepřístupné. 3) A konečně fragmenty mohou i nejrůznějším způsobem chemicky reagovat s molekulami solventu za vzniku zcela nových produktů.

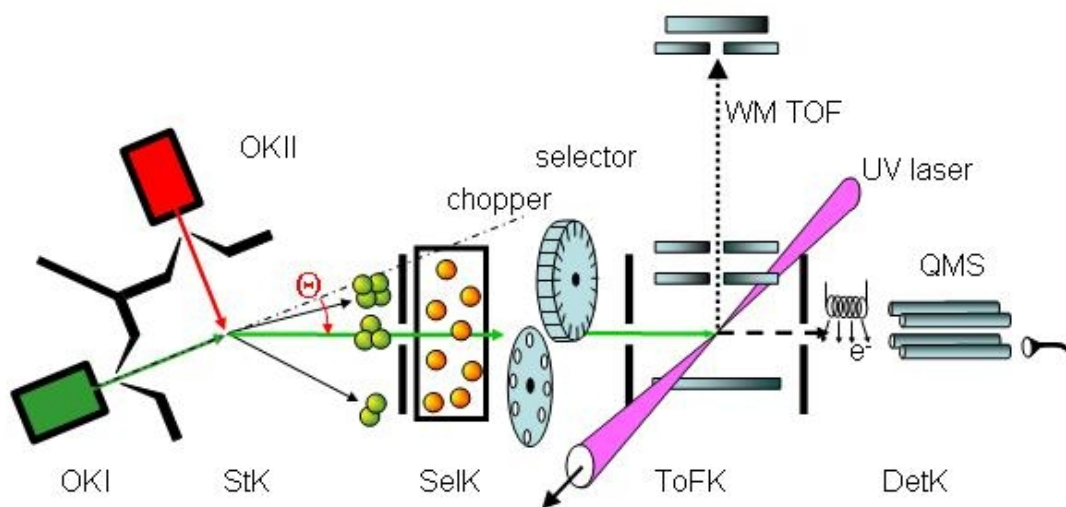
Tak složité procesy lze ovšem velmi těžko studovat v makroskopických látkách, protože bezprostřední

produkty fotolýzy zůstávají většinou ztraceny v makroskopickém vzorku. Tady přicházejí na pomoc klastry. Při fotolýze se totiž klastr konečných rozměrů rozpadá a fragmenty a případné produkty reakcí fragmentů s molekulami solventu klastr opouštějí a lze je detegovat a měřit. V našem experimentu měříme např. kinetickou energii určitého fragmentu fotolýzy, která nám prozradí detaily o studovaném procesu na molekulové úrovni.

Je ovšem třeba ještě zmínit, že volné nanočástice či klastry mají i praktický význam. Jako zásadní příklad významu přírodního *nanoreaktoru* může sloužit role, kterou hrají nanočástice v chemii atmosféry. Objev ozonové díry nad Antarktidou ukázal, že primární úlohu v procesu ničení ozonové vrstvy nehraje chemie plynné fáze, nýbrž heterogenní chemie, při níž dochází k reakcím na povrchu i uvnitř částic stratosférických mraků. V těchto reakcích hrají klíčovou úlohu např. molekuly halogenvodíků (HCl, HBr) adsorbované na ledových částicích. A právě takovými systémy se v naší laboratoři zabýváme: např. fotodisociací molekul halogenvodíků (HBr, HCl) na nanočásticích vody. Dalším příkladem praktického významu klastrů je jejich využití jako zjednodušených modelových systémů pro biologicky relevantní molekuly. Např. na fotolýze molekul pyrolu, imidazolu a pyrazolu studujeme vliv solventu na fotochemii chromoforu důležitého z hlediska UV aktivity řady biomolekul (chlorofyl, báze nukleových kyselin atp.). Naše experimenty tedy přinášejí základní poznatky na molekulové úrovni o procesech relevantních v nejrůznějších oblastech fyzikální chemie až po biologii.

### Popis experimentu

Experiment bude prováděn na zařízení používaném ke studiu klastrů v molekulových paprscích v nové laboratoři v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR. Aparatura byla v lednu 2005 převezena z Max-Planck Institutu v Göttingen, kde byla postavena, k nám do Prahy. Experiment kombinuje metodu molekulových paprsků s laserovými technikami. Je nejen jediný svého druhu v České republice, ale i poměrně unikátní v celosvětovém měřítku.



**Obr. 2:** Schéma experimentální aparatury

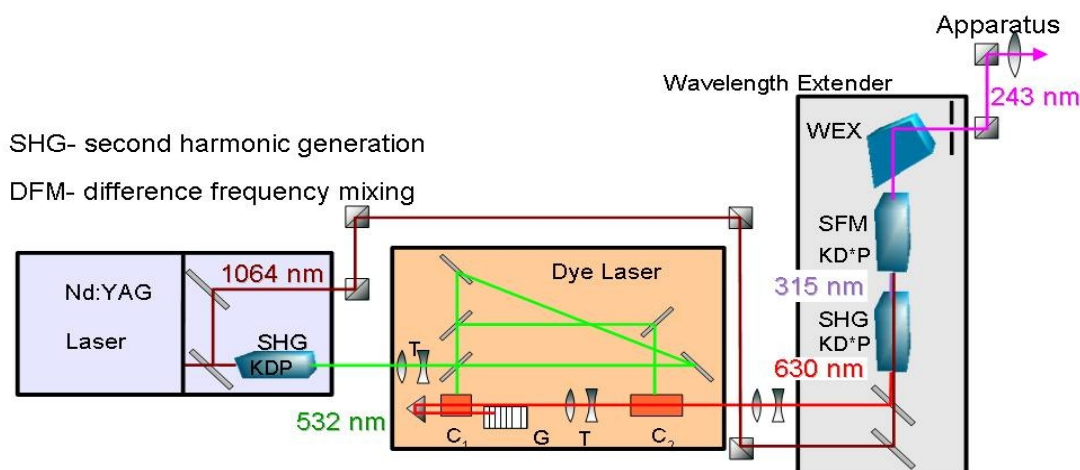
Principiální schéma přístroje je znázorněno na obr. 2. Zdroj klastrů je umístěn ve vakuové komoře OKI. Po průchodu do diferenciálně čerpané komory StK může být paprsek klastrů srážen s molekulovým paprskem ze zdrojové komory OKII. Tento sekundární paprsek lze použít k selekci velikostí neutrálních klastrů deflekční metodou, kterou se zde však nebudeme blíže zabývat. Srážková komora je připojena k následující vakuové komoře SelK flexibilním vlnovcem a lze ji společně s oběma zdrojovými komorami natáčet vůči podélné ose aparatury. V SelK je umístěna “pick-up” komůrka pro dopování klastrů molekulami a “random-chopper” pro měření rozdělení rychlostí molekul podle doby průletu. V následující komoře ToFK mohou klastry interagovat s laserovým zářením a produkty fotolýzy a fotoionizace mohou být analyzovány time-of-flight spektrometrem Wiley-McLarenova typu (WMTOF). V poslední komoře je umístěn kvadrupólový hmotnostní spektrometr (QMS) pro analýzu složení klastrů po ionizaci nárazem elektronu.

## Laserový systém

Pro disociaci klastrů a ionizaci jejich fragmentů po disociaci jsou v naší laboratoři k dispozici dva ultrafialové (UV) pulsní laserové systémy: (1) Excimerový ArF/F<sub>2</sub>-laser pracující na frekvenci 193 nm a (2) laditelný UV systém, který se skládá z vysokovýkonového Nd:YAG laseru, laditelného barvivového laseru a jednotky pro nelineární směšování frekvencí (Wavelength Extender WEX). Principiálně lze směšováním frekvencí v různých nelineárních krystalech jednotky WEX pokrýt rozsah vlnových délek od 217 nm do 400 nm.

Obvykle v našich experimentech provozujeme tento systém naladěný na vlnové délce 243.06 nm pro detekci H-fragmentů procesem 2+1 REMPI („Resonance Enhanced Multiphoton Ionization“). Při tomto procesu vzbudí 2 současně přicházející fotony atom H ze základního stavu 1s do vzbuzeného 2s stavu. Jelikož se jedná o rezonanční proces je k němu potřeba úzkopásmové záření přesně definované vlnové délky. Ve vzbuzeném 2s stavu může H-atom chvíli setrvat než přiletí další foton stejné vlnové délky, který dále vybudí atom do ionizačního kontinua. Díky existenci rezonanční hladiny je takový proces řádově efektivnější než obecná multifotonová ionizace vyžadující současnou interakci mnoha fotonů s atomem.

Zajímavý je způsob, jakým 243 nm připravujeme. Příslušný laserový systém je schématicky načrtnut na obr. 5. Vlnová délka základního modu YAG laseru je 1064 nm. V nelineárním KD\*P krystalu se tato základní frekvence zdvojnásobí (proces SHG: „second harmonic generation“), a druhá harmonická, tj. 532 nm, se oddělí k pumpování barvivového laseru, který naladíme na vlnovou délku 630 nm. V jednotce WEX prochází paprsky dvěma nelineárními KD\*P krystaly: v prvním se vyrobí druhá harmonická frekvence SHG záření barvivového laseru, tj. z 630 nm vyrobíme 315 nm, a ta se pak ve druhém krystalu přičítá k základní frekvenci YAG laseru, tj. k 1064 nm (proces SFM: „sum frequency mixing“). Tím vznikne záření o vlnové délce 243 nm. Tento paprsek je fokusován do bodu, kde molekulový paprsek protíná osu WMTOF spektrometru. Typická energie laserových pulsů je 4 mJ s délkou trvání 5 ns a opakovací frekvencí 10 Hz.



Obr 5: UV laserový systém

Vlnovou délku 243 nm lze použít k fotodisociaci některých molekul (např. HBr) a k následné ionizaci H-fragmentů. Fotodisociační průřez některých molekul (např. HCl) při 243 nm je však velmi malý, a proto je v těchto experimentech třeba použít ArF/F<sub>2</sub>-laser emitující záření o vlnové délce 193 nm s typickou energií 12 mJ po dobu pulsu 20 ns. Časová synchronizace obou laserů je zajištěna řízením spínacích pulsů excimerového laseru pulsy YAG laseru přes časový zpožďovač. Náročným úkolem v těchto experimentech se dvěma lasery je zejména prostorové překrytí laserových svazků fokusovaných do  $\approx 10 \mu\text{m}$  a zároveň jejich překrytí s molekulovým paprskem.

## Cíle přednášky a praktika

V přednášce budou studenti seznámeni s principy měření na aparatuře a také s některými zajímavými výsledky zejména z oblasti atmosférické chemie -fotodisociace vodních klastrů a halogenvodíků na vodních klastrech- a z oblasti biofyziky -fotodisociace pyrolu, imidazolu a pyrazolu v prostředí klastrů. V praktiku pak bude studentům dána možnost bližšího seznámení s touto unikátní experimentální aparaturou a s laserovým systémem.