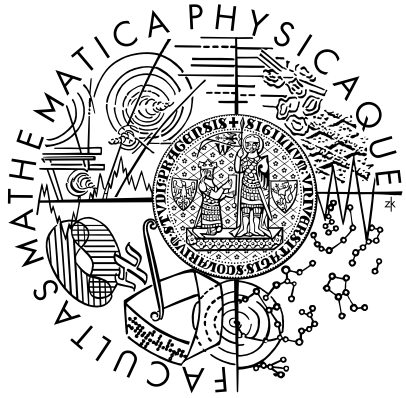
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Václav Profant

Studium volných klastrů a nanočástic v molekulových paprscích

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

Studijní program: chemická fyzika a biofyzika

2008

Poděkování

Především bych chtěl poděkovat Michalu Fárníkovi a Juraji Dianovi za velmi podnětné vedení. Bez jejich cenných rad a podpory bych nebyl schopen tuto práci vytvořit. Bylo mi velkým potěšením, že jsem s nimi mohl pracovat. Michalu Fárníkovi jsem velmi vděčný především za to, že mě uvedl do světa molekulových paprsků a za jeho nadšení a zápal pro tuto problematiku, které přenesl i na mě. Juraji Dianovi děkuji za veškerou pomoc spojenou s vedením diplomové práce a za důvěru v její zdárné dokončení.

Dále bych rád poděkoval Viktorii Poteryi za pomoc i rady při seznamování s aparaturou a při následných měřeních.

Děkuji také Petru Slavíčkovi, který se velkou měrou podílel na interpretacích dosažených výsledků a v souladu s průběhem měření prováděl teoretické výpočty tyto interpretace ověřující.

Můj velký dík také patří Martinu Krulišovi za pomoc, kterou mi poskytl při vytváření programu na konverzi TOF spekter.

V neposlední řadě bych chtěl velmi poděkovat své rodině za veškerou podporu, bez níž by tato práce také nemohla vzniknout.

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury UK v rámci grantu 113-10/257852. Na její podpoře se také podílela Grantová agentura ČR v rámci grantového projektu 203/06/1290 a Speciální program AV ČR "Nanotechnologie pro společnost" v rámci grantu č. KAN 400400651.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 14.8.2008 Václav Profant

Obsah

1 Úvod **6**

2 Cíle **8**

3 Teoretická část **10**
3.1 Molekulové paprsky a klastry 10
3.1.1 Supersonická expanze 11
3.1.2 Vznik klastrů 15
3.2 Fotodisociace 16
3.2.1 (2+1) REMPI 16
3.2.2 Fotodisociace v molekulách versus v klastrech 17
3.3 Studované systémy 19
3.3.1 Pyrrol 20
3.3.2 Imidazol 22
3.3.3 Pyrazol 23

4 Aparatura **24**
4.1 Vakuový systém 24
4.1.1 Čerpání 26
4.1.2 Pseudonáhodný dělič 28
4.1.3 TOF spektrometr 28
4.1.4 Kvadrupólový hmotnostní spektrometr 30
4.2 Laserový systém 31
4.2.1 Laditelný UV systém (217 - 400 nm) 31

5 Rozptylový experiment - pyrrolové klastry **34**
5.1 Experimentální uspořádání 34
5.1.1 Schéma 34
5.1.2 Expanzní podmínky 35
5.2 Analýza dat 37
5.2.1 Newtonův diagram 37
5.2.2 Fragmentační pravděpodobnosti 38

5.2.3 Velikostní rozdělení 39
5.3 Výsledky měření 40
5.4 Diskuse 46
5.5 Závěr 49

6 Fotodisociační experiment - klastry pyrrolu, imidazolu a pyrazolu 50
6.1 Experimentální uspořádání 50
6.1.1 Schéma 50
6.1.2 Expanzní podmínky 51
6.1.3 Měřící módy TOF spektrometru 55
6.2 Analýza dat 57
6.2.1 Konverzní program pro MS 57
6.3 Výsledky měření a diskuse 58
6.3.1 Pyrrol 58
6.3.2 Imidazol 67
6.3.3 Pyrazol 74
6.4 Závěr 79

7 Závěr 81

Literatura 83

Název práce: Studium volných klastrů a nanočástic v molekulových paprscích
Autor: Václav Profant
Katedra (ústav): Katedra chemické fyziky a optiky
Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.
e-mail vedoucího: Juraj.Dian@mff.cuni.cz

Abstrakt: V předložené práci studujeme vlastnosti malých heteroatomových biologicky významných molekul prostřednictvím několika experimentů, které jsou založené na metodě molekulových paprsků. V prvním experimentu je pomocí rozptylu molekulárních paprsků studována struktura a dynamika velikostně selektovaných nabitých klastrů pyrrolu. Malé neutrální klastry Py_n jsou připraveny v Py/He expanzi a větší smíšené Py_nAr_m klastry v expanzi Py/Ar. Výběr neutrálních klastrů různé velikosti se uskutečňuje pomocí rozptylu se sekundárním paprskem He atomů. Na základě měření úhlových a rychlostních rozdělení pro různé hmoty fragmentů byla určena fragmentace pro dimery až tetramery pyrrolu po ionizaci nárazem elektronu o energii 70 eV. V druhém experimentu je studována fotolýza klastrů pyrrolu, imidazolu a pyrrazolu v závislosti na jejich velikosti. Výsledky byly porovnány s fotolýzou izolovaných molekul a pro studované systémy mezi sebou. Klastry byly fotolyzovány laserovým zářením o vlnové délce 243 a 193 nm a byla měřena rozdělení kinetické energie vznikajících vodíkových fotofragmentů. Kromě toho byla měřena i hmotnostní spektra fragmentů po vícefotonové ionizaci na uvedených vlnových délkách. Pozorovali jsme významný vliv klastrového prostředí na fotolytické chování molekul a provedli jeho diskusi.

Klíčová slova: klastry, fotolýza, molekulové paprsky, fragmentace

Title: Cluster Studies in Molecular Beams
Author: Václav Profant
Department: Department of Chemical Physics and Optics
Supervisor: Doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.
Supervisor's e-mail address: Juraj.Dian@mff.cuni.cz

Abstract: In the present work we study properties of clusters of small heteroatomic molecules with biological relevance by several experimental methods based on molecular beams. In the first experiment structure and dynamics of size-selected charged pyrrole clusters have been studied by means of molecular beam scattering experiment. Small neutral Py_n clusters were produced in Py/He expansions and larger mixed Py_nAr_m clusters in Py/Ar expansions, and the scattering experiment with a secondary beam of He atoms was used to select the neutral clusters of different sizes. The complete size-selected fragmentation patterns for the neutral dimer to tetramer after an electron impact ionization at 70 eV from the measurements of the angular and velocity distributions at different fragment masses. In second experiment photolysis of size selected pyrrole, imidazole and pyrazole clusters has been investigated. Comparison with the photolysis of an isolated molecules and between studied systems has been made. Clusters were photolyzed at 243 and 193 nm and the kinetic energy distributions of the H-photofragments have been measured and analyzed. Finally the mass spectra of the fragments after multiphoton ionization have been measured. The significant influence of the cluster environment to the photolytic behavior was observed and discussed.

Keywords: clusters, photolysis, molecular beams, fragmentation

Kapitola 1

Úvod

Pro dosažení pochopení přírodních dějů, které nás obklopují, je nutné, abychom na molekulové úrovni detailně porozuměli chemickým a biochemickým reakcím, které jsou jejich podstatou, a jejich mechanismu.

Mezi nejdůležitější z těchto reakcí patří fotochemické děje. Příkladem uveďme fotosyntézu, proces akumulující sluneční energii a ve svém důsledku umožňující vznik života v současné formě, světlem indukované děje v atmosféře, vedoucí ke vzniku a rozšiřování ozónové díry, či degradaci různých molekul po jejich vystavení UV záření, mající za následky různé efekty od vybělování nátěrů po vznik rakoviny kůže.

A právě studiu fotodisociačních dějů v biologicky relevantních molekulách se budeme věnovat v této práci. Zkoumanými molekulami jsou jednoduché heterocykly pyrrol, imidazol a pyrazol, jejichž deriváty či strukturní analoga mají velký význam i v živých organismech. Z toho důvodu byly fotodisociační procesy těchto molekul zkoumány již dříve. Nicméně většina dřívějších experimentů se orientovala buď na problematiku fotochemie jednotlivých volných molekul nebo na studium těchto procesů v makroskopických vzorcích (kapalinách), které však pro svou složitost nemůže poskytnout porozumění na molekulové úrovni. Naproti tomu se náš výzkum zaměřuje na studium těchto molekul solvatovaných v klastrech. Přítomnost solvantu může významně změnit celou fotochemii sledovaného systému a ovlivnit procesy probíhající ve zkoumané molekule, které my máme možnost sledovat a studovat. A navíc prostředí klastru dané velikosti (od několika až po několik desítek molekul) umožňuje studium těchto procesů opravdu na molekulové úrovni a v závislosti na počtu solvatujících molekul.

Hlavním cílem této práce je tedy studium fotolýzy heterocyklických molekul ve velikostně selektovaných klastrech a získání nových experimentálních informací o fotodynamice těchto systémů, které budou porovnány s teorií.

Vlastní výzkum je prováděn prostřednictvím metody molekulových paprsků. Již obecná technika molekulových paprsků je velmi náročnou experimentální metodou, která není zcela běžná, a studium velikostně selektovaných neutrálních klastrů pomocí

molekulových paprsků je unikátní i v celosvětovém měřítku.

Předkládaná diplomová práce je členěna do sedmi kapitol. První kapitolou je tento úvod a v druhé kapitole jsou zformulovány cíle. Třetí kapitola se věnuje metodě molekulových paprsků, kdy stručně popisuje její historický vývoj a současný stav, fotodisociaci v klastrech a studovaným molekulám. Čtvrtá kapitola je zaměřena na popis experimentálního uspořádání a jsou v ní charakterizovány jednotlivé části aparatury. Ve páté kapitole je podrobně rozebrán rozptylový experiment a v šesté experiment fotodisociační. Obě tyto kapitoly mají podobnou strukturu. Obsahují popis prováděných experimentů, jsou zde rozebrány experimentální podmínky, za nichž měření probíhala, a metodika zpracování naměřených dat. Dále jsou zde prezentovány naměřené výsledky a k nim se vztahující diskuse a vyplývající závěry. V poslední kapitole - závěru - jsou dosažené výsledky shrnuty a porovnány s cíli vytyčenými v druhé kapitole.

Některé dosažené výsledky již byly publikovány ve vysoce impaktovaných zahraničních časopisech. Reprinty těchto prací jsou zařazeny jako přílohy č.1 a 2. Na dalších publikacích se v současné době pracuje.

Kapitola 2

Cíle

Cíle předkládané diplomové práce lze rozdělit do dvou hlavních částí, přičemž se její těžiště nachází v druhé z nich. První přípravná část zahrnuje úpravu stávající aparatury, aby byla umožněna i měření s pevnými substancemi, a vytvoření programu pro vyhodnocování hmotnostních spekter fragmentů klastrů po ionizaci laserem. Druhá část je pak věnována vlastnímu studiu struktury a fotodynamiky klastrů heterocyklických molekul pyrrolu, imidazolu a pyrazolu, interpretaci dosažených výsledků a jejich vzájemnému porovnání.

Hlavní cíle diplomové práce je tedy možno shrnout do následujících bodů:

1. Přípravná část:
    - Upravit expanzní část aparatury tak, aby bylo umožněno vytvářet molekulové paprsky a klastry obsahující molekuly původně pevného vzorku.
    - Vytvořit program umožňující konverzi spekter fragmentů klastrů po fotoionizaci z WM TOF spektrometru z časové do hmotnostní škály.
2. Vlastní experimenty:
    - Studium pyrrolových klastrů v rozptylovém experimentu: Charakterizace jejich složení, velikostního rozdělení a dynamického chování v závislosti na různých expanzních podmínkách prostřednictvím jejich následné ionizace nárazem elektronu a analýzy fragmentů v kvadrupólovém hmotnostním spektrometru.
    - Studium fotodynamického chování a fotoionizace klastrů pyrrolu, imidazolu a pyrazolu: Srovnání těchto procesů probíhajících v molekulách a klastrech, zkoumání případného vlivu solventu na fotodynamiku a disociační procesy. Vzájemné porovnání a interpretace dosažených výsledků pro strukturně blízké molekuly, které se však odlišují specifickým způsobem vytváření vodíkových můstků v klastrech.

Výše formulované cíle orientovaly práci v souladu s cíli grantového projektu GAUK 113-10/257852 "Studium nanočástic v molekulových paprscích" (řešitel Václav Profant), jímž byla tato práce v roce 2007 a 2008 podporována.

Kapitola 3

Teoretická část

3.1 Molekulové paprsky a klastry

Základy techniky molekulových paprsků byly vytvořeny na počátku 20. století. První evidenci o produkci molekulového paprsku podal v roce 1911 L. Dunoyer [1] a ukázal, že uvnitř dostatečně evakuované komory se atomy pohybují po přímých dráhách. Schopnost vytvářet usměrněný paprsek neutrálních atomů/molekul, které se pohybují volně bez vzájemných interakcí daným směrem, se brzy ukázala být velmi vhodným nástrojem pro studium v té době otevřených problémů kinetické teorie plynů, atomové fyziky, dynamiky elementárních srážek a chemických reakcí.

Zvláštní zmínku si zaslouží Otto Stern, který se jako první začal této metodě v roce 1919 věnovat systematicky, vyvinul několik experimentálních technik a aplikoval ji na studium mnoha fundamentálních problémů. Sem spadají tak významné věci jako první experimentální ověření kinetické teorie plynů proměřením maxwelovského rozdělení rychlostí [2], demonstrace kvantování prostorové orientace atomu v magnetickém poli - Stern-Gerlachův experiment [3], důkaz vlnového charakteru těžších částic a ověření rovnice pro de Broglieovu vlnovou délku [4] aj. Za svůj významný přínos pro toto odvětví byl Otto Stern v roce 1943 oceněn Nobelovou cenou dedikovanou "Za přispění k vývoji metody molekulových paprsků a objevení magnetického momentu protonu". V současné době se molekulové paprsky používají v mnoha odvětvích fyziky od výzkumu plasmatu, přes studium elastického a neelastického rozptylu, epitaxi až po výzkum klastrů.

V 50. letech bylo při produkci molekulových paprsků pomocí dynamické expanze plynů pozorována tendence expandujících částic ke kondenzaci. V závislosti na expanzních podmínkách docházelo k formaci atomových a molekulových agregátů různých velikostí, počínaje dimery a trimery a konče mikrokapičkami či mikrokrystaly o několika tisících částicích, které souhrnně nazýváme klastry. V následujících letech pak byly otázky formace klastrů dále studovány a položeny základy techniky klastrových paprsků [5].

Klastry jsou aglomeráty atomů či molekul, které spolu nejsou vázány kovalentními vazbami, ale jsou drženy pohromadě slabšími interakcemi, jako jsou vodíkové můstky nebo van der Waalsovské interakce. Za klastry označujeme systémy od několika málo molekul, počínaje dimery a trimery, až po soubory několika tisíců molekul. Rozměry takovýchto částic se pohybují v řádech desetin až stovek nanometrů a spadají tak také pod označení nanočástice.

Klastry představují tranzitní stav mezi jednotlivými atomy a molekulami a pevnou látkou a jako takové jsou přirozeným objektem studia vývoje vlastností látek v závislosti na počtu částic systému. Fyzikální a chemické vlastnosti jednotlivých limitních stavů bývají často velmi odlišné a klastry proto přirozeně přitahují pozornost, protože umožňují porozumět vlastnostem určité látky na molekulové úrovni. Klastry však mají mnoho unikátních vlastností, které je odlišují jak od izolovaných molekul tak od makroskopických těles, i samy o sobě. Mezi důležité vlastnosti volných klastrů ve vakuu patří např. velké množství stupňů volnosti, které z nich tvoří velmi efektivní termální lázeň se schopností udržovat si teplotu rychlým odpařováním částic z povrchu. Vnitřní teplota těchto klastrů dosahuje mimořádně nízkých hodnot, např. pro velké heliové klastry (o cca 10^3 a více atomech) jde o ~ 0.4 K.

V následujících podkapitolách se věnujeme podrobněji problematice expanze do vakua a podmínkám, za kterých klastry vznikají.

3.1.1 Supersonická expanze

Všeobecné vlastnosti

Použití supersonické (nadzvukové, ultrasonické) expanze v představovaném experimentu je důležitým nástrojem v přípravě molekul a atomů o nízké vnitřní teplotě a má významnou roli při jejich kondenzaci, jakožto procesu přípravy klastrů. Specifickými vlastnostmi ultrasonické expanze jsou dány následující charakteristiky

- nejvyšší částicová hustota
- charakter expanze z hlediska prostorového rozložení
- šířka rychlostního rozdělení
- vytváření klastrů během expanzních srážek

Původ těchto vlastností spočívá v podstatě vzniku supersonického paprsku během expanze plynu do vakua, která se běžně charakterizuje tzv. Kundsenovým číslem K_n vyjadřujícím poměr střední volné dráhy λ částic ve zdroji k průměru trysky d, skrze kterou expanze probíhá

$$K_n = \frac{\lambda}{d}. \tag{3.1}$$

Pro $K_n > 1$ hovoříme o tzv. efuzivním paprsku, který se vyznačuje malou rychlostí paprsku, širokým úhlovým rozdělením a nízkou hustotou částic. Pro Kundsenovo číslo $K_n \ll 1$ mluvíme o tzv. supersonické expanzi, která se vyznačuje velkou hustotou částic, úzkým rozložením rychlostí a malou úhlovou divergencí. V našem experimentu běžně dosahujeme hodnot $K \approx 10^{-7}$.

Supersonické expanze se dosahuje při vysokých tlacích ve zdroji, kdy je střední volná dráha λ mezi molekulami plynu mnohem menší než průměr trysky d. Během expanze tak dochází k mnoha srážkám, které vedou k lokální rovnováze v každém bodě a hovoříme o adiabatické expanzi. Molekuly plynu jsou urychlovány rozdílem tlaků (dostatečné je již $p_b/p_0 < 2$, kde p_b je tlak pozadí ve vakuu a p_0 tlak plynu v trysce) směrem k ústí trysky, kde dosahují lokální rychlosti zvuku. Rychlost expandujících molekul se pak již v podstatě nemění, avšak lokální rychlost zvuku, která závisí na lokální teplotě, spolu s ní prudce klesá, čímž se rychlost paprsku stává supersonickou (nadzvukovou).

V průběhu urychlování částic dochází k přeměně termální energie částic v kinetickou energii směrovaného toku částic u. Ze zákona zachování energie plyne, že součet entalpie na molekulu $h(x)$ a kinetické energie molekuly ve směru pohybu paprsku musí být v každém místě expanze x po opuštění trysky konstantní:

$$h_0 = \frac{m}{2}u(x)^2 + h(x), \tag{3.2}$$

kde h_0 je entalpie molekuly o hmotnosti m ve zdroji.

V případě ideálního plynu je pak entalpie pouze funkcí teploty

$$h_0 - h = \int_T^{T_0} \frac{c_p}{N_a} dT' = \frac{c_p(T_0 - T)}{N_a}, \tag{3.3}$$

kde $N_a = 6.022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ je Avogadrova konstanta, T_0 je teplota zdroje, T je konečná teplota paprsku a c_p je specifické teplo při konstantním tlaku, které se dá vyjádřit jako

$$c_p = N_a k_B \frac{\kappa}{\kappa - 1}, \tag{3.4}$$

kde $k_B = 1.3406 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$ je univerzální plynová konstanta a κ je Poissonova konstanta (pro ideální monoatomární plyn $\kappa = 5/3$).

V průběhu expanze tedy dochází ke zchlazení termálního pohybu molekul, který je dán lokální teplotou paprsku T(x). V krajním případě, tj. pro T=0, dojde během expanze k přeměně veškeré entalpie na kinetickou energii molekul ve směru pohybu paprsku. Z rovnic (3.3) a (3.4) pak pro tento případ vyplývá maximální rychlost paprsku

$$u_\infty = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m} \frac{\kappa}{\kappa - 1}}. \tag{3.5}$$

V reálném případě si molekuly i po ukončení expanze zachovávají určitou termální rychlost α, která odpovídá boltzmanovskému rozdělení při zbytkové lokální teplotě T_z:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T_z}{m}}. \tag{3.6}$$

Výsledné rychlostní rozdělení supersonického molekulového paprsku pak může být popsáno pomocí maxwellovského rozložení kolem rychlosti u

$$f(v)dv = C\frac{v^2}{\alpha^3}exp[-\frac{(u-v)^2}{\alpha^2}], \tag{3.7}$$

kde C má význam normovací konstanty. Tato formule pak dává jako maximum rozdělení rychlost u_e

$$u_e = \frac{u}{2}[1+\sqrt{1+4\frac{\alpha^2}{u}}], \tag{3.8}$$

která odpovídá experimentálně určené rychlosti molekul. Jako míra kvality expanze a tedy i chlazení molekul je používán tzv. rychlostní poměr ("speed ratio") definovaný jako poměr mezi dopřednou rychlostí molekulového paprsku a zbytkovou termální rychlostí molekul

$$S := \frac{u}{\alpha}. \tag{3.9}$$

Výraz pro rychlostní poměr může být dále přepsán s využitím výše uvedené hodnoty maxima rychlostního rozdělení u_e a jeho položířky (FWHM) Δu_e na

$$S = 2\sqrt{\ln 2}\frac{u_e}{\Delta u_e}. \tag{3.10}$$

Rychlostní poměr obvykle nabývá hodnot 10 až 100, což odpovídá termální rychlosti o jeden až dva řády nižší než je dopředná rychlost paprsku. V našich měřeních se rychlostní poměr obvykle pohybuje okolo 30.

Protože se srážkové průřezy pro přenos různých druhů energie značně liší, lze jednotlivé vnitřní módy charakterizovat různými teplotami. Obecně platí, že při expanzi dosahujeme rotační relaxace s velmi nízkými teplotami $T_{rot} \approx 10K$. Vibrační relaxace však vyžaduje typicky více než 10^4 srážek, což je o řád až dva více než průměrný počet srážek během expanze, a příslušný vibrační mód tedy zamrzne, aniž by byla jeho veškerá energie konvertována do rychlosti směrovaného paprsku. Naproti tomu translační teplota T_{tr}, která charakterizuje úzké rychlostní rozdělení kolem u, dosahuje ještě nižších hodnot než T_{rot}. Nízké teploty dosahované expanzí ve spojení s dlouhou interakční dobou mezi molekulami, které se všechny pohybují stejnou rychlostí stejným směrem, pak umožňují následnou kondenzaci molekul a tvorbu klastrů. Chlazení termálního (zejména rotačního) pohybu molekul na teploty řádově 1 až 10K, jakožto efektu doprovázejícího supersonickou expanzi, se také s výhodou využívá ve spektroskopii.

Výše popsaný model popisuje nejjednodušší případ expanze monoatomárního nebo monomolekulárního plynu. Další, v našem experimentu hojně využívaným přístupem pro přípravu paprsku, je seeded beam technika. Molekuly, které se chystáme studovat, se při ní přidávají v nízkých koncentracích (obvykle nižší než 10%) k dobře expandujícímu nosnému plynu. Charakteristiky paprsku při expanzi, jako rychlost a rychlostní poměr, jsou pak převážně dány expanzními parametry ve směsi převažující složky. Typicky se

s výhodou používají lehké atomy vzácných plynů, např. He, Ne, atd. Pro svou malou hmotnost dosahují vysokých rychlostí u a následně vysokých hodnost S a díky své inertnosti s ostatními molekulami nevytváří vazby. Tato metoda je navíc aplikovatelná nejen na expanze plynů, ale také pro přípravu molekulových paprsků a klastrů z kapalin (kdy využíváme např. tlaku nasycených par nebo probublávání kapaliny nosným plynem) a z pevných látek (laserové odpařování z povrchu).

Při expanzi směsi plynů dochází ke změně rychlosti paprsku. Zavedeme-li si střední hmotnost částic v paprsku m_s jako

$$m_s = c.m + (1 - c).m_T, \tag{3.11}$$

kde c je koncentrace těžších částic ve směsi, m je hmotnost těžších částic a m_T je hmotnost částic nosného paprsku, dostaneme pro střední rychlost částic v paprsku vztah

$$u_e(m_s) = \sqrt{\frac{m_T}{m_s}} u_e(m_T), \tag{3.12}$$

kde $u_e(m_T)$ je střední rychlost nosného plynu.

Volba expanzních podmínek

Jeden z důležitých cílů při optimalizaci experimentu se supersonickým molekulovým paprskem je dosažení vysoké intensity signálu. Proto je nutné zamyslet se při volbě expanzních podmínek nad okrajovými podmínkami experimentu. Intenzita paprsku je závislá na tlaku v trysce p_0, průměru trysky d_0 a teplotě trysky T_0

$$I \propto p_0 {d_0}^2 \frac{1}{\sqrt{T_0}}. \tag{3.13}$$

Kromě intenzity paprsku je důležitým faktorem také jeho kvalita charakterizovaná rychlostním poměrem S, který je parametricky závislý na tlaku v trysce p_0 a průměru trysky d_0

$$S \propto (p_0 d_0)^{\epsilon}, \tag{3.14}$$

kde $0.26 \leq \epsilon \leq 0.55$.

Jako přirozené se tedy jeví snaha volit vysoké hodnoty p_0 a d_0, abychom dosáhli vysoké hodnoty S. Avšak jako omezující podmínka se zde uplatňuje omezený výkon pump, a proto se intenzita paprsku (která lineárně závisí na expanzním tlaku a kvadraticky na průměru trysky) běžně omezuje na volbu tlaku při daném malém průměru. Dále je nutné si povšimnout, že díky malému průměru prudce vzrůstá pravděpodobnost ucpání trysky nečistotami a že samotná výroba trysky s průměrem menším než 100 μm se sebou přináší problémy. Typické expanzní tlaky používané v experimentu se pohybují v jednotkách až maximálně desítkách barů a průměry trysek se typicky pohybují v rozmezí od 50 do 70 μm.

Ovšem nejdůležitějším parametrem, podle kterého volíme v našem experimentu expanzní podmínky je tvorba klastrů a jejich velikost a složení, jak bude rozebráno v následující podkapitole.

3.1.2 Vznik klastrů

Parametry a velikostní rozdělení

K tvorbě klastrů dochází během vytváření supersonického paprsku nahromaděním částic v malém objemu a jejich následnou kondenzací. V průběhu následných srážek, které jsou přirozeným statistickým procesem, se utváří velikostní rozdělení klastrů, jehož charakteristická střední velikost $\bar{n}$ se popisuje pomocí lognormálního rozdělení [6]. Změn ve velikostním rozdělení je možné dosáhnout pouze prostřednictvím variací expanzních podmínek jako teploty a tlaku zdrojového plynu, teploty trysky a jejího průměru.

Velmi detailní popis závislostí a souhrnná charakteristika výchozích podmínek byly provedeny při přípravě a měřeních klastrů vzácných plynů, viz [7] a [8]. Na základě výsledků těchto měření byl zaveden semiempirický vztah pro parametr Γ^*, který v sobě kombinuje jednotlivé výchozí podmínky a určuje střední velikosti klastrů

$$\Gamma^* = K_{ch}\frac{p_0[mbar]d_{eq}[\mu m]^{0.85}}{T_0[K]^{2.2875}}, \tag{3.15}$$

kde p_0 je tlak zdrojového plynu, T_0 je teplota zdroje, d_{eq} je ekvivalentní průměr trysky (vysvětleno dole) a K_{ch} parametr charakteristický pro jednotlivé vzácné plyny.

Ekvivalentní průměr trysky d_{eq} byl zaveden proto, aby vztah (3.15) bylo možné použít i pro různé druhy expanzních trysek. Mimo děrových trysek (pinhole) o průměru d_0, pro které platí, že $d_{eq} = d_0$, se totiž často používají i trysky kónické. V jejich případě se ekvivalentní průměr určuje dle vztahu

$$d_{eq} = 0.74\frac{d^*}{tan\beta}, \tag{3.16}$$

kde d^* je minimální průměr kónické trysky a 2β je její úhel otevření (převzato z [8]).

Kónickou trysku používáme i my. Její parametry jsou d^*= 60μm a β= 15°, tj. d_{eq}= 165μm.

Velikost faktoru Γ^* již přímo vypovídá o vytváření klastrů. Pro $\Gamma^* < 200$ se během expanze klastry nevytvářejí, pro $200 < \Gamma^* < 1000$ vznikají klastry o střední velikosti menší než 100 a pro $\Gamma^* > 1000$ dochází k masivnímu vzniku velkých klastrů.

Na základě dalších empirických parametrů se dá dokonce přímo určit střední velikost klastrů vznikající v dané homogenní expanzi dle vzorce

$$\bar{n} = K(\Gamma^*)^{\zeta}, \tag{3.17}$$

avšak platnost tohoto vztahu je omezena jen na velká $\bar{n}$ pohybující se od 50 výše.

Výrazy (3.15) a (3.17) byly také modifikovány pro určení střední velikosti molekulových klastrů - $(H_2O)_n$ a $(NH_3)_n$ - ale i zde jsou použitelné je pro velká $\bar{n}$.

V našem experimentu však připravujeme klastry o malé střední velikosti $\bar{n} \leq 10$ a navíc je vytváříme pomocí seeded beam techniky, přičemž ani v jednom z těchto případů nelze výše uvedené vztahy použít. Proto musíme střední velikost klastrů v paprsku určovat pomocí rozptylového experimentu, kterému je věnována celá kapitola 5.

3.2 Fotodisociace

Jako fotodisociace se označuje fragmentace molekuly (či jiné struktury, např. klastru) po absorpci jednoho či více fotonů. Pokud energie dodaná molekule překročí vazebnou energii nejslabší vazby v molekule, může - pokud se tato energie dostane do správného módu - dojít k porušení této vazby, tj. k disociaci.

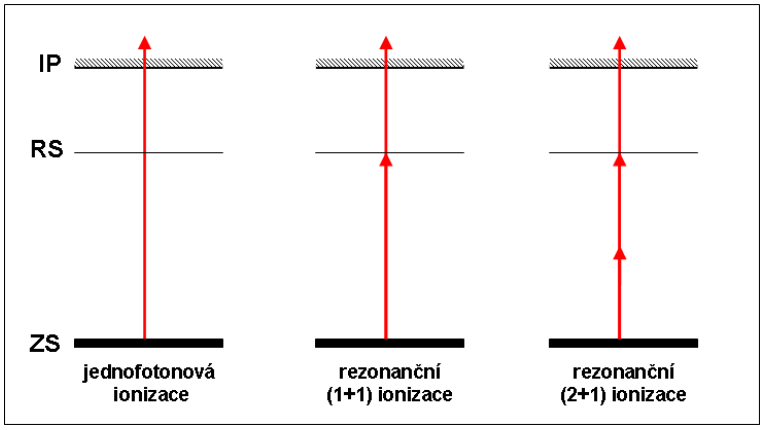
Princip fotodisociace jedné molekuly AB prostřednictvím energie n absorbovaných fotonů o frekvenci ν je schématicky vyjádřen rovnicí (3.18). Energie dodaná fotony způsobí přechod molekuly do vyššího energetického stavu $(AB)^*$, který už není vazebný, a molekula fragmentuje na produkty A a B o vnitřním stavu γ_1 a γ_2.

$$AB + n.h\nu \longrightarrow (AB)^* \longrightarrow A(\gamma_1) + B(\gamma_2). \tag{3.18}$$

Disociace v našem experimentu se provádí pomocí laserových pulsů o vlnové délce 243 a 193 nm (to odpovídá energii fotonů 5.1 a 6.4 eV). Analýza fotodisociačního procesu je pak založena na citlivé ionizaci vodíkových fragmentů prostřednictvím (2+1) REMPI procesu.

3.2.1 (2+1) REMPI

Zkratka REMPI znamená "rezonance-enhanced multiphoton ionization", čili rezonancí zesílená multifotonová ionizace. Celý proces se dá dobře ilustrovat pomocí schématu na OBR 3.1.



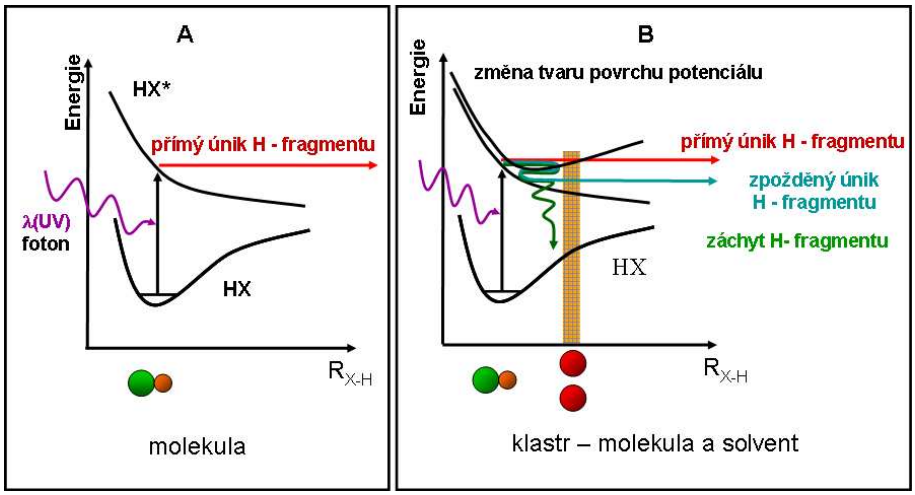
OBR 3.1 Ionizační procesy - vlevo jednofotonová nerezonanční přímá ionizace, uprostřed rezonanční (1+1´) dvojbarevná ionizace, vpravo rezonanční (2+1) jednobarevná ionizace. Značení vlevo znamená - ZS základní stav, RS rezonanční stav, IP ionizační práh.

Přímá jednofotonová ionizace je znázorněna vlevo. Absorbovaný foton má dostatečnou energii na to, aby částice překročila ionizační práh. Uprostřed je zobrazen dvoufotonový (1+1´) rezonanční proces, přičemž energie obou fotonů je různá. První absorbovaný foton uvede částici do rezonančního stavu, který má netriviální dobu života, a druhý foton o vlnové délce dodá dodatečnou energii, aby se dosáhlo ionizačního prahu. Tato metoda je mnohem selektivnější než přímá ionizace, máme-li směs různých částic a přitom chceme ionizovat jen určité z nich. Nemusíme ani používat příliš velké intenzity laserů, protože nepotřebujeme, aby oba fotony přišly ve stejnou chvíli, doba života rezonančního stavu je dostatečná. Nevýhodou je však použití dvou laserů. Tento problém řeší vpravo znázorněná třífotonová (2+1) rezonanční ionizace. Zde je nutná vyšší intenzita laseru, abychom měli zaručenu dvoufotonovou excitaci do rezonančního stavu. Třetí foton pak způsobí samotnou ionizaci.

3.2.2 Fotodisociace v molekulách versus v klastrech

Cílem našeho experimentu je zkoumat fotodisociaci molekul v klastrech, tj. v nějakém prostředí, které simuluje solvent, a zkoumat jeho vliv na disociační procesy. Ukážeme si, že použití klastrů pro takovýto výzkum je velice vhodné. V současné době není problém zkoumat fotolytické procesy volných molekul v plynné fázi. Tento výzkum je plně relevantní s otázkami atmostérické chemie a astrochemie, avšak jeho závěry se nedají plně přenést na fotodisociační chování molekul v kondenzované fázi. Samotná fotolýza v makroskopickém prostředí kondenzované fáze je chemicky velice důležitý proces, avšak jeho zkoumání na molekulové úrovni je velmi problematické. Klastr pak představuje ideální prostředí pro zkoumání změn fotochemie v přítomnosti solventu: Můžeme tak sledovat vliv různého počtu molekul (atomů) solventu na studované procesy. Jde o konečný soubor atomů a molekul o většinou malém celkovém počtu částic, což umožňuje provádět přesné ab initio výpočty a simulace studovaných procesů. A do třetice pro-

středí klastru umožňuje sledovat vyšší počet procesů než makroskopické prostředí, jak je zřejmé z OBR 3.2.



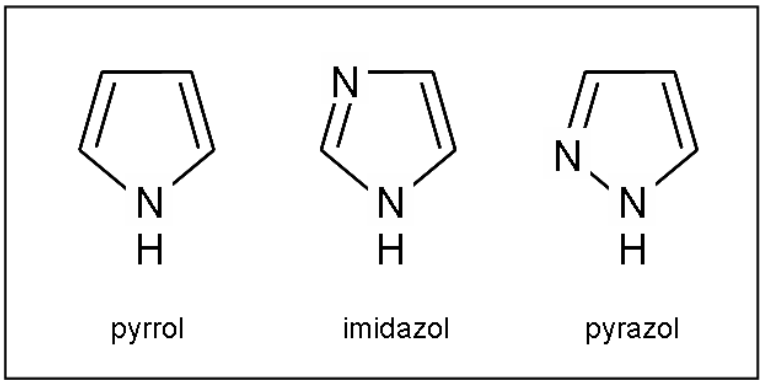
OBR 3.2 Schéma fotodisociačních procesů v molekule (A) a klastru (B). Plochy potencionální energie vynesené podél H-X vazebné koordináty.

Vlevo na OBR 3.2A vidíme schématicky znázorněnou fotodisociaci izolované molekuly. Po absorpci fotonu přejde systém do vyššího energetického stavu, který už není vazebný a molekula se podél H-X vazby rozpadá a vodíkový fragment uniká. Situace na OBR 3.2B je složitější. Nejprve si ji proto popišme z klasického pohledu. Disociovaná molekula je v klastru obklopena dalšími molekulami, které s ní interagují (vazby v klastru) a mohou představovat překážku (v grafu vyznačenou oranžově) podél některé z disociačních koordinát. Po absorpci fotonu tak může dojít hned k několika jevům. Překážka není zcela rigidní, takže stále můžeme pozorovat přímý únik fragmentů. Unikající fragment ale také může část své energie předat okolním molekulám solventu a uniknout s nižší energií, tzv. opožděný únik fragmentu, nebo dokonce všechnu svou energii předat solventu a eventuelně zůstat zachycen na místě. Kromě toho může být odražen a zrekombinovat na původní molekulu a možností jsou i chemické reakce mezi fragmentem a molekulami solventu za vzniku zcela nových produktů.

Realističtější kvantově mechnický pohled na tyto mechanisticky popsané procesy pak spočívá v uvážení elektronické interakce mezi solventem s disociující molekulou, která může ovlivnit tvar povrchu potenciální energie, na němž se disociace odehrává, a tím způsobit otevření či uzavření některých disociačních kanálů.

Tyto složité procesy se ovšem v makroskopických látkách dají studovat jen velmi obtížně, protože bezprostřední produkty fotolýzy v nich zůstávají většinou ztraceny v makroskopickém vzorku.

3.3 Studované systémy



OBR 3.3 Studované molekuly.

Studium molekulárních klastrů v plynné fázi je jednou ze základních technik, které přinášejí informace o detailní povaze mezimolekulárních interakcí [9]. Jedněmi z nejvýznamnějších studovaných systémů jsou pak klastry aromatických molekul, přičemž největší pozornost byla věnována klastrům benzenu. Ty představují modelové systémy pro studium $\pi - \pi$ a $X - H \ldots \pi$ interakcí, které mají velký význam při utváření např. sekundární a terciální struktury proteinů či stackingu bází DNA. Benzenové klastry byly studovány pomocí různých experimentálních i teoretických technik, a to v základním stavu [10], v excitovaném stavu [11] i při ionizaci [12].

Mnohem menší pozornost však byla věnována studiu klastrů heteromolekulárních aromatických klastrů, jako např. pyrrolu C_4H_5N, imidazolu $C_3H_4N_2$, pyrazolu $C_3H_4N_2$, pyrimidinu $C_4H_4N_2$ aj, přestože je jejich biologický význam mnohem větší.

Nyní přejděme k jednotlivým studovaným molekulám, pyrrolu, imidazolu a pyrazolu, které jsou znázorněny na OBR 3.3.

Tabulka 3.A Základní fyzikální vlastnosti Py, Im a Pr

	Pyrrol	Imidazol	Pyrazol
molární hmotnost M (gmol^{-1})	67.09	68.08	68.08
hustota ρ (gcm^3)	0.967 (l)	1.23 (s)	
teplota tání T_t (°C)	-23	89-91	66-70
teplota varu T_v (°C)	129-131	256	168-188

(Uvedené hodnoty platí za standardních podmínek, 25°C, 100 kPa.)

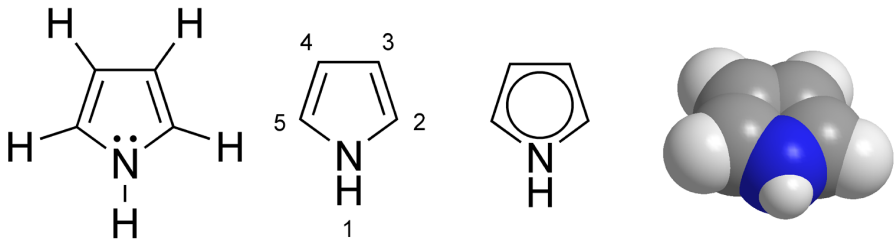
3.3.1 Pyrrol

Základní informace

Pyrrol je heterocyklická aromatická organická sloučenina, pětičlenný kruh o strukturním vzorci C_4H_5N, struktura viz OBR 3.4. Jedná se o bezbarvou kapalinu málo rozpustnou ve vodě. Vyskytuje se v černouhelném dehtu, produktech suché destilace kostí a dalších materiálů obsahujících proteiny. Jeho název je odvozen od schopnosti zbarvovat smrkové dřevo ovlhčené kyselinou chlorovodíkovou ohnivě červeně (pyrros = červený). Průmyslově se vyrábí reakcí furanu s amoniakem za zvýšené teploty v přítomnosti oxidu hlinitého jako katalyzátoru.

Základní fyzikální vlastnosti jsou shrnuty v Tabulce 3.A. Z chemického hlediska je pyrrol méně podstatně zásaditý než primární aminy, což je způsobenou zapojením volného elektronového páru dusíku do aromatické konfigurace. V přítomnosti silné báze tak dochází k deprotonaci dusíku, naopak v prostředí zředěné kyseliny k adici protonu na volný elektronový pár dusíku a porušení aromatického charakteru pyrrolového kruhu a vzniká tak konjugovaný dien. V důsledku toho může dále dojít k radikálové polymeraci iniciované světlem a vzdušným kyslíkem. Proto se pyrrol uchovává v tmavých nádobách.

Pyrrol je základní stavební jednotkou řady přírodních biologicky významných látek, a to především tetrapyrrolových barviv jako chlorofylu, bakteriochlorofylu, fykocyaninu, hemoglobinu, bilirubinu aj. Významné jsou i jeho deriváty. Prolin a hydroxyprolin jsou jako základní aminokyseliny obsaženy v bílkovinách. Indol je pak sám základem řady alkaloidů, hormonů, barviv a také aminokyseliny tryptofanu.



OBR 3.4 Pyrrol - struktura

Předchozí výzkum

Pyrrol byl vzhledem ke svému nespornému významu předmětem již mnoha výzkumů, a to jak pro případ izolované molekuly, tak pro případ klastrů.

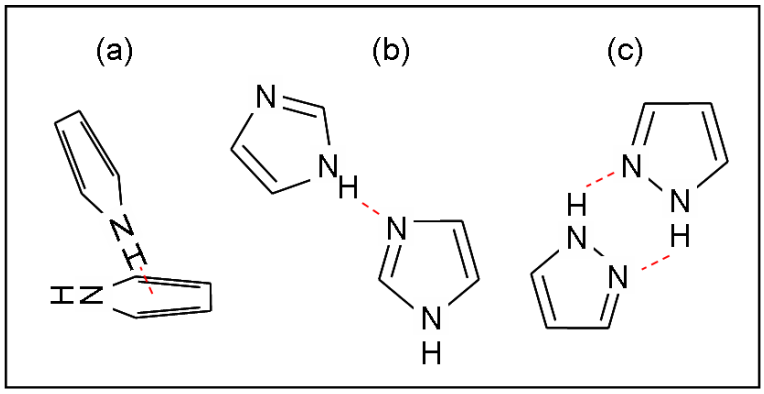
Molekula byla podrobena studiu v excitovaném stavu [13-18] a po ionizaci [19], kdy detailní porozumění procesům navazujícím na UV absorpci či ionizaci přispělo k pochopení mechanismu radiačního a oxidativního poškození.

Dimerní struktury pyrrolu pak byly v základním stavu zkoumány s využitím rotační spektroskopie [20] v kombinaci s ab initio výpočty [21]. Bylo nalezeno jedno energetické minimum odpovídající struktuře podobné písmenu T, kdy spolu jednotlivé molekuly svírají úhel 55.4° (viz OBR 3.5). Interakce mezi nimi je netypická vodíková vazba typu $X - H \ldots \pi$, kdy se vodíkový atom, na němž je v důsledku přítomnosti dusíku o vyšší elektronegativitě snížena elektronová hustota, nekovalentně váže na π elektronový oblak příslušející aromatickému kruhu druhé molekuly. (To je podstatná odlišnost od struktury dimeru benzenu, která se vyznačuje dvěma blízko umístěnými minimy odpovídajícími T-struktuře a paralelní struktuře.) Větší klastry počínaje trimery a tetramery vytvářejí cyklické struktury či řetízky.

V poslední době byly pomocí FTIR spektroskopie ve spojení s výpočty metodou DFT charakterizovány i základní stavy větších pyrrolových klastrů [22].

Studiu pyrrolových klastrů v excitovaném stavu a po inonizaci však do současné doby nebyla věnována pozornost. Jediná relevantní práce k této tématice byla prováděna souběžně s naším výzkumem skupinou *Kitsopoulose* [23].

Značné úsilí bylo v nedávné době vynaloženo na studium fotochemických procesů pyrrolové molekuly, a to jak interpretaci UV absorpčního spektra molekuly v [20] tak fotodynamickému chování po excitaci. *Wei a kol.* [16] a [14] studovali eliminační mechanismus vodíkových fotofragmentů pomocí mapování rychlostí fragmentů. *Ashfold a kol.* [13], [24] získali vibračně rozlišená spektra translační energie fotofragmentů použitím Rydbergovského značení H-atomů po fotodisociaci v rozmezí vlnových délek 193 až 254 nm. Tato skupina také naměřila pyrrolová TOF hmotnostní spektra po multifotonové ionizaci a disociaci [17]. Kromě experimentů byly provedeny i mnohé teoretické výpočty a navrženy disociační modely, např. [18]. (Srovnání výsledků zde uváděných experimentů a našimi je uvedeno v podkapitole 6.3.)



OBR 3.5 Struktura dimeru pyrrolu (a), imidazolu (b) a pyrazolu (c). Vodíkové vazby držící klastry pohromadě jsou vyznačeny červenými přerušovanými linkami.

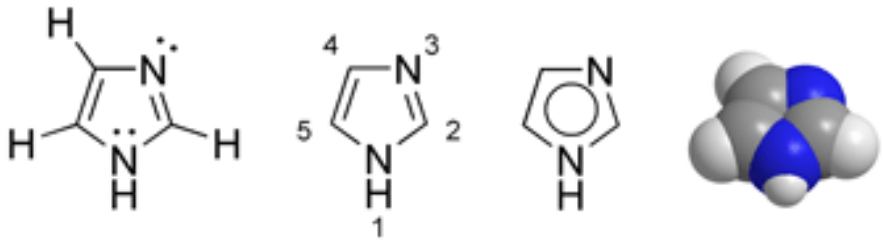
3.3.2 Imidazol

Základní informace

Imidazol je také heterocyklická aromatická organická sloučenina. Jde o strukturní analog pyrrolu, kdy je jeden uhlík nahrazen dusíkem. Jeho strukturní vzorec je $C_3H_4N_2$ (viz OBR 3.6). Jde o bezbarvou krystalickou látku. Imidazol je planární molekula a je dobře rozpustná ve vodě a dalších polárních rozpouštědlech. Syntéza je založena na reakci glyoxalu s formaldehydem v přítomnosti amoniaku.

Fyzikální vlastnosti jsou shrnuty v Tabulce 3.A. Z chemického hlediska se jedná o amfoterní látku (tj. může se chovat jako kyselina i jako báze). Molekuly v imidazolových klastrech jsou vázány pomocí typických vodíkových vazeb, viz OBR 3.5.

Imidazol je součástí mnoha biologicky významných molekul. Mezi ně patří především aminokyselina histidin, kde je imidazol jejím postranním řetězcem. Histidin může být dále dekarboxylován na histamin, což je další běžná biologická sloučenina, která má na svědomí alergické reakce. Imidazol je také používán ve farmacii (léčba hypertenze) a využívá se i jako fungicid.



OBR 3.6 Imidazol - struktura

Předchozí výzkum

Přestože je imidazol molekulou s velkým biologickým významem nebyla zatím jeho studiu věnována přílišná pozornost. Bylo provedeno jen několik málo experimentů, kdy se tato molekula studovala v plynné fázi, a není toho ani příliš mnoho známo o jeho UV absorpci. Z poslední doby pochází pouze jeden článek věnující se translační spektroskopii imidazolových fotofragmentů [25], který mapuje chování molekuly po disociaci laserovým zářením v rozmezí od 210 do 240 nm.

Mimo to byly provedeny i výpočty elektronového spektra neutrálního a protonovaného imidazolu [26]. Stejně jako v případě pyrrolu však nebyla dosud prováděna žádná měření ani výpočty zabývající se fotochemickým chováním imidazolových klastrů.

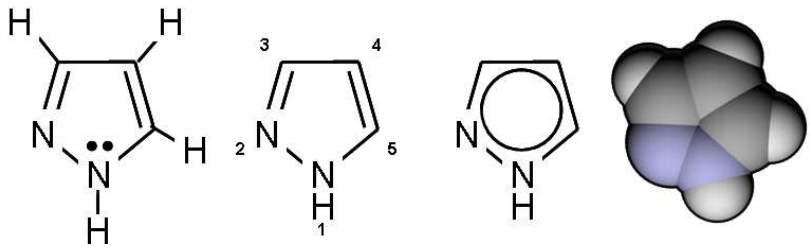
3.3.3 Pyrazol

Základní informace

Poslední studovanou molekulou v našem experimentu byl pyrazol. Stejně jako v případě předešlých dvou se jedná o heterocyklickou sloučeninu, pětičlenný aromatický kruh o strukturním vzorci $C_3H_4N_2$ (viz OBR 3.7). Pyrazol je strukturní izomer imidazolu, pouze dusíkový atom je místo v poloze 3 umístěn v poloze 2. Tato změna mu však umožňuje vytvářet dimery vázané dvojnou vodíkovou vazbou (viz OBR 3.5). Větší klastry vytvářejí buď (podobně jako pyrrol a imidazol) cyklické struktury, nebo řetízky.

Pyrazol je bezbarvá krystalická látka. Je dobře rozpustná ve vodě a dalších polárních rozpouštědlech, další fyzikální vlastnosti jsou v Tabulce 3.A. Vyrábí se reakcí nenasycených aldehydů s hydrazinem s následnou dehydrogenací.

Deriváty pyrazolu mají četné farmakologické efekty, a proto jsou přes svůj vzácný výskyt v přírodě označovány za alkaloidy. S tím se pojí i široké farmaceutické využití - bývají aktivní složkou analgetik, antipyretik, antiarytmik a dalších léčiv.



OBR 3.7 Pyrazol - struktura

Předchozí výzkum

Kromě určení základních termochemických veličin nebyla výzkumu pyrazolu doposud věnována přílišná pozornost. Fotochemické chování molekuly je tak z větší míry neznámé, a my proto vycházíme ze srovnání s fotochemií pyrrolu a imidazolu.

Kapitola 4

Aparatura

Experiment byl prováděn na zařízení používaném k přípravě a studiu klastrů v molekulových paprscích. Aparatura pochází z Max-Planck Institutu für Strömungsforschung v Göttingenu a od roku 2005 je provozována v České republice v laboratoři molekulových paprsků v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR. Experiment spočívá v kombinaci metod molekulových paprsků s laserovými metodami; je jediný svého druhu v ČR a ojedinělý i ve světovém měřítku.

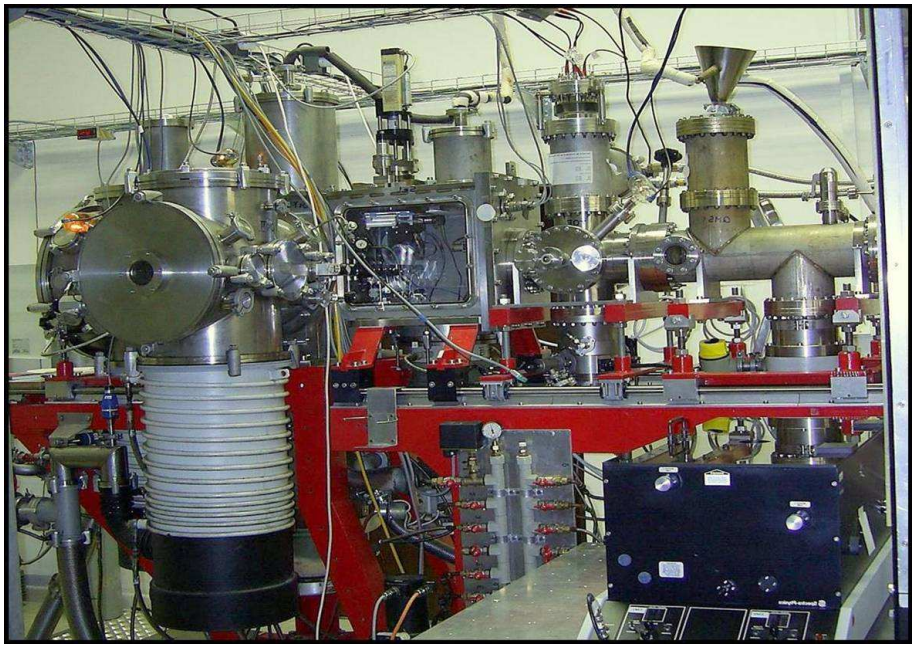
Původní koncepce zařízení spočívala ve vybudování aparatury pro přípravu paprsků klastrů, analýzu jejich velikostního rozdělení a následně přípravu velikostně selektovaných paprsků klastrů [27]. V návaznosti na to byla aparatura rozšířena o TOF spektrometr a laserový systém s cílem provádět na takto charakterizovaných a velikostně rozlišených paprscích fotodisociační experimenty.

Celý měřicí systém se skládá ze dvou hlavních jednotek - vakuového systému pro přípravu a klasifikaci klastrů a jejich fragmentů v molekulových paprscích a laserového systému pro fotodisociaci klastrů zářením vhodné vlnové délky. Současnou podobu aparatury (bez laserového systému) lze vidět na OBR 4.1.

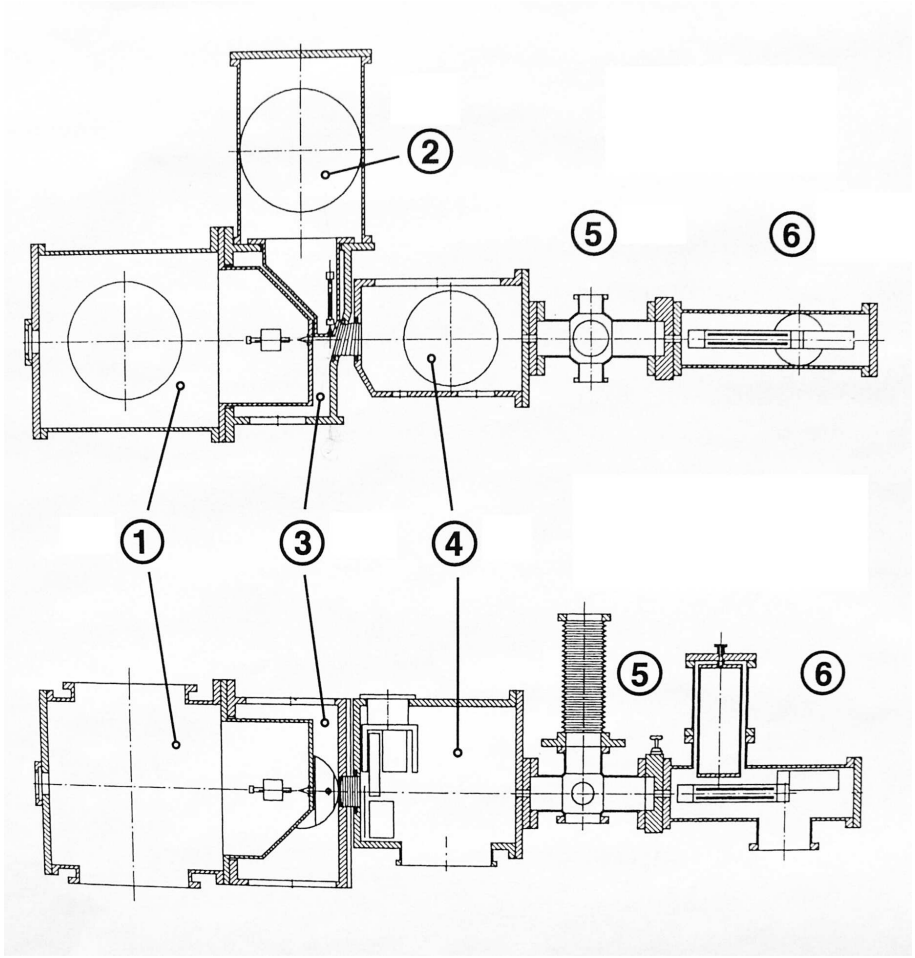
V následující podkapitolách budou jednotlivé části aparatury detailněji popsány.

4.1 Vakuový systém

Základní schéma aparatury je znázorněno na OBR 4.2. Molekulový paprsek obsahující klastry vzniká supersonickou expanzí do vakua v tzv. zdrojové komoře OKI. Odtud pokračuje od diferenciálně čerpané srážkové komory StK, kde může být podroben srážce se sekundárním molekulovým paprskem, který pochází ze zdrojové komory OKII umístěné kolmo k OKI. Srážky paprsků se využívá k selekci velikostí neutrálních klastrů deflekční metodou, která je podrobněji popsána v kapitole 5.



OBR 4.1 Aparatura - fotografie vakuového systému



OBR 4.2 Schéma vakuového systému. Nahoře půdorys, dole nárys. 1 - zdrojová komora OKI, 2 - sekundární zdrojová komora OKII, 3 - srážková komora StK, 4 - selektorová komora SelK, 5 - time-of-flight komora TOFK, 6 - kvadrupólová komora QMSK

Srážková komora je k následující vakuové komoře SelK připojena flexibilním vlnovcem, a protože je společně s oběma zdrojovými komorami umístěna na otočném věnci, lze ji natáčet vůči podélné ose aparatury. V tzv. selektorové komoře SelK je umístěna "pick-up" komůrka pro dopování klastrů jinými molekulami, pseudonáhodný dělič paprsku sloužící k měření rozdělení rychlostí molekul podle doby průletu a rychlostní selektor umožňující vybrat z paprsku pouze klastry mající určitou rychlost.

Následuje tzv. time-of-flight komora TOFK, kde mohou klastry interagovat s laserovým zářením a následné produkty fotolýzy a fotoionizace jsou pak analyzovány time-of-flight spektrometrem Wiley-McLarenova typu (WMTOF). V poslední komoře je umístěn kvadrupólový hmotnostní spektrometr (QMS) sloužící k analýze složení klastrů po jejich ionizaci nárazem elektronu. Nyní se budeme věnovat popisu jednotlivých částí.

4.1.1 Čerpání

Na základě celkové délky aparatury téměř 3 metry je pro následnou detekci částic a po dosažení dostatečné intenzity signálu po rozptylovém experimentu bezpodmínečně nutné, aby byla celá aparatura čerpána do vysokého a ultravysokého vakua. Důležitým kritériem zde je, aby střední volná dráha částic λ_0 byla řádově stejná nebo větší než je celková dráha, kterou částice v aparatuře uletí. Pokud by tomu tak nebylo, docházelo by ke ztrátám a zkreslení signálu v důsledku interakce částic v paprsku s molekulami pozadí, tj. zbytkového plynu obsaženého v aparatuře.

Odhad střední volné dráhy λ_0 je dán dle formule

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma}, \tag{4.1}$$

kde n je objemová hustota částic a $\sigma = 4\pi r^2$ je účinný srážkový průřez (převzato z [28], r je poloměr částic).

Při tlaku v komoře $p \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, což odpovídá hustotě částic $n \leq 2.4 \cdot 10^{16}$ m^{-3}, a při srážkovém průřezu $\sigma = 0.42$ nm^2 (hodnota vypočítaná ze střední volné dráhy Ar při normálních podmínkách, což je $\sim$70 nm) je střední volná dráha ≥ 70 m. Pro klastr o 100 částicích bude tato hodnota stále stále ≥ 3 m.

Aby bylo požadovaných tlaků dosaženo, používá se pro každou z komor dvou až trojstupňový systém čerpání. Přehled všech používaných výměv a běžných jimi dosahovaných tlaků je v Tabulce 4.A.

Ve zdrojové komoře s nejvyšším obsahem expanzního plynu se pomocí kaskády výměv, obsahující rotační výměvu, Rootsovu výměvu a olejovou difúzní výměvu, dosahuje v přítomnosti paprsku tlaků $p \leq 1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Vzhledem ke krátké dráze, kterou paprsek v překonává v této komoře ($\sim$1 cm), jde o dostatečný tlak, pro dosažení dostatečně dlouhé střední volné dráhy. V následných komorách s již menším přítokem plynu, StK a SelK, se běžně dosahuje tlaků $p < 1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Vakuová komora	Předčerpávací výměva 1. stupně	Předčerpávací výměva 2. stupně	Hlavní výměva	Chlazení	Běžný provozní tlak [mbar]
OKI	rotační Edwards E2M 175 175 m^3/h	Rootsova Pfeiffer WKP 1000 1000 m^3/h	difúzní Leybold DI 6000 6000 l/s		$4 \cdot 10^{-4}$
OKII	rotační Edwards E1M 175 175 m^3/h	Rootsova Leybold WS 500 500 m^3/h	difúzní Leybold DI 6000 E 6000 l/s		$2 \cdot 10^{-4}$
StK	rotační v. Alcatel T2033 30 m^3/h		difúzní Varian VHS 6 2700 l/s	vymrazování kapalným N_2	$5 \cdot 10^{-7}$
SelK	rotační v. Alcatel T2033 30 m^3/h		difúzní Varian VHS 6 2700 l/s	vymrazování kapalným N_2	$1 \cdot 10^{-7}$
TOFK	rotační v. Leybold D16B 16 m^3/h		turbomolek. Leybold Turbovac 361 400 l/s	chladící hlava Leybold RGD 1245	$1 \cdot 10^{-9}$
QMSK	rotační v. Edwards E2M 18 18 m^3/h		turbomolek. Balzers TPU 520 500 l/s	vymrazování kapalným N_2	$1 \cdot 10^{-8}$

Tabulka 4.A Popis čerpacích stupňů v jednotlivých komorách aparatury pro přípravu a analýzu molekulových paprsků. U každé výměvy je uveden její typ, výrobce, typové označení a čerpací rychlost. Zároveň je uveden i běžný provozní tlak, za jakého měření probíhají.

Protože při obou detekčních módech (QMS s ionizací nárazem elektronu a TOF spektrometr s laserovou ionizací) hraje přítomné pozadí rušivou roli, byly tyto příslušné komory koncipovány jako ultravysokovakuové ($p \leq 10^{-8}$ mbar). Tohoto rozsahu tlaků je při současné podmínce vysoké čistoty vakua dosahováno pomocí turbomolekulárních výměv. Použití vysokovýkonových difúzních výměv je zde znemožněno, protože s sebou přináší i nevyhnutelnou přítomnost určitého množství uhlovodíků z používaných olejů. Zejména při detekci vodíkových atomů v TOF spektrometru způsobují velké problémy vodíky pocházející z přítomných uhlovodíků z pozadí. Proto je na této komoře použito dodatečné kryochlazení heliem - heliový kryostat Leybold, RGD 1245.

4.1.2 Pseudonáhodný dělič

Měření rychlostního rozdělení částic v paprsku je možné provést pomocí stanovení doby (time-of-flight), za kterou částice prolétnou dráhu známé délky. K tomu se používá metoda měření pomocí pseudonáhodného děliče (pseudorandom chopper), která spočívá v modulaci paprsku pseudonáhodnou sekvencí $C(t)$, se kterou je tok paprsku přerušován [29]. Na detektoru je pak snímán časově rozlišený signál, detektorová funkce $D(t)$, která je konvolucí pseudonáhodné sekvence s rozdělením dob letu částic $F(t)$

$$D(t) = \int C(t-\tau)F(\tau)d\tau. \tag{4.2}$$

Rozdělení dob letu částic $F(t)$ tedy dostaneme dekonvolucí detektorové funkce, což je vlastnost používané pseudonáhodné sekvence $C(t)$, která je tvořena posloupností deltafunkcí.

Technické provedení spočívá v modulaci paprsku pomocí rotujícího kotouče, na němž se nacházejí dvě identické pseudonáhodné sekvence 127 rozšiřujících se výřezů. Typická frekvence otáčení kotouče 492.1 Hz odpovídá časovému rozlišení měření 4μs.

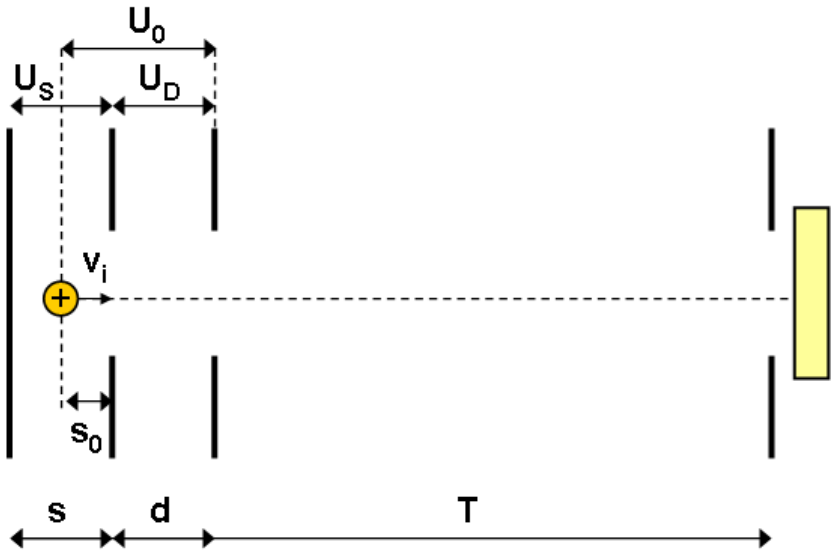
Nejvýznamnější výhodou této metody je její vysoká transmise, která činí 50% a které se dosahuje vysokým počtem výřezů kotouče. Současně se dosahuje i vysokého rozlišení, které je dáno pouze délkou otevření jednotlivých štěrbin.

4.1.3 TOF spektrometr

Používaným TOF spektrometrem je model Wiley-McLarenova typu [30]. Vstupní štěrbiny jsou opatřeny vysokotransmisními niklovými síťkami, které zabezpečují homogenitu extrakčního pole a zabraňují jeho deformaci. Jako iontový detektor slouží mikrokanálová destička (MCP - Multichannel Plate) v Chevronově uspořádání. Zobrazování a ukládání měřených signálů se vzhledem k vysokým frekvencím snímání provádí pomocí digitálního osciloskopu (Tektronix TDS 520, 500 MHz). Startovním signálem měření je náběžná hrana laserového impulsu, která se určuje pomocí rychlé fotodiody. Maximální používané rozlišení spektrometru je 2 ns.

Spektrum naměřené po jednom laserovém pulsu se skládá z pouhých několika stovek jednotlivých událostí a jako takové nám nedává spolehlivou výpověď. Za účelem potlačení statistického šumu se proto každé měření získává jako průměr z několika tisíců měření jednotlivých laserových pulsů (obvykle se jedná o 10000 pulsů, tj. celková doba akumulace signálu jednoho spektra je cca 20 min).

Detekce ve spektrometru probíhá na základě přesného měření časů, ve kterých ionty dosahují detektoru. Celková doba letu iontu t_c se skládá ze tří částí, ve kterých na něj působí různě silná elektrická pole na odlišně dlouhých úsecích dráhy. Situace je naznačena na OBR 4.3 a podrobně popsána např. v [31].



OBR 4.3 Schéma Wiley-McLarenova Time-of-Flight spektrometru.

Označme si tyto části jako extrakční část obsahující pole $E_s = U_s/s$, akcelerační s polem $E_d = U_d/d$ a část volného letu od délce T neobsahující pole žádné. Vznikne-li tedy v prostoru, který je na OBR 4.3 označen $\oplus$, iont o nenulové počáteční rychlost v_i je těmito poli E_s a E_d urychlen a nasměrován do detektoru. Během tohoto procesu je mu předána energie $q_e U_0 = q_e(\frac{s_0}{s} U_s + U_d)$. Po překonání volné dráhy T pak iont dorazí do detektoru v čase

$$t_c = t_s + t_d + t_T, \tag{4.3}$$

kde t_s je doba strávená v extrakčním poli E_s, t_d je doba strávená v akceleračním poli E_d a t_T je doba, kterou potřebuje na překonání T.

To, že se ionizace odehrává v konečném objemu má za důsledek, že energii předanou iontu během urychlujícího procesu $q_e U$, která je závislá na poloze, lze vyjádřit pomocí parametru k jako odchylku od střední energie, tj. $q_e U = k q_e U_0$. Při předpokladu přímočarého stejnosměrného urychlení iontu dává řešení příslušné pohybové rovnice pro doby letu následující hodnoty

$$t_s = \frac{2s}{(2q_e U_0/m)^{1/2}} \frac{U_0}{U_s} \left(k - \frac{U_d}{U_0}\right)^{1/2}, \tag{4.4}$$

$$t_d = \frac{2d}{(2q_e U_0/m)^{1/2}} \frac{U_0}{U_d} \left[k^{1/2} - \left(k - \frac{U_d}{U_0}\right)^{1/2}\right], \tag{4.5}$$

$$t_T = \frac{T}{(2q_e U_0/m)^{1/2}} \left(\frac{1}{k}\right)^{1/2}. \tag{4.6}$$

Po dosazení těchto časů do rovnice (4.3) ji pak lze upravit na následující výraz obsahující na k nezávislé parametry C, A, n a p

$$t(k) = C\Big[Ak^{-1/2} + nAk^{1/2} + (1 - nA)(k - p)^{-1/2}\Big], \tag{4.7}$$

kde $C = \frac{2s}{(2q_eU_0/m)^{1/2}}\frac{U_0}{U_s}$, $A = \frac{T}{2s}\frac{U_s}{U_d}$, $n = \frac{2d}{T}\frac{U_0}{U_d}$, $p = \frac{U_d}{U_0}$.

Naším cílem je, abychom zajistili časovou fokusaci doby příletu iontů, které pocházejí z různých počátečních pozic, do detektoru. Toho dosáhneme odvozením z

$$\left.\frac{\partial t(k)}{\partial k^m}\right|_{k=1} = 0 \qquad pro \qquad m = 1, 2, 3, \ldots \tag{4.8}$$

Odtud vyplývá

$$(1 - nA) = A(2m - 1 - n)(1 - p)^{m-1/2} \qquad pro \qquad m = 1, 2, 3, \ldots \tag{4.9}$$

Řešení prvních m těchto rovnic pak odpovídá fokusaci do m-tého řádu. Pro první řád fokusace dostáváme pro délku volné dráhy vztah

$$T = 2s_0\delta^{3/2}\left(1 - \frac{1}{\delta + \delta^{1/2}}\frac{d}{s_0}\right), \tag{4.10}$$

kde $s_0 = \frac{s}{U_s}(U_0 - U_d)$ je střední dráha v extrakčním poli a $\delta = \frac{U_0}{U_0 - U_d} = 1 + \frac{s}{s_0}\frac{U_d}{U_s}$.

V případě jednostupňového TOF spektrometru (d=0) je pro splnění fokusační podmínky udržovat pevnou délku volné dráhy $T = 2s_0$. Zvýšení rozlišení TOF spektrometru $m/\Delta m = t/(2\Delta t)$, a tedy prodloužení celkový čas t_c délky volné dráhy T, je možné docílit zařazením druhého akceleračního stupně. Požadovaná délka volné dráhy se pak dá docílit vhodným nastavením parametru δ.

4.1.4 Kvadrupólový hmotnostní spektrometr

Jako univerzální detektor pro měření hmotnostních spekter slouží v aparatuře kvadrupólový hmotnostní spektrometr.

Konstrukce tohoto detektoru se skládá ze tří částí:

- **Iontový zdroj** Ionizace atomů, molekul a klastrů se provádí pomocí nárazu elektronem, který pochází z prostorového iontového zdroje (Extranuclear Laboratories). Z ionizačního prostoru jsou pak ionty odtaženy pomocí systému tří iontových čoček fokusovány na vstup kvadrupólového filtru.

- **Kvadrupólový filtr** Na tomto místě je používán komerčně vyráběný systém, který se skládá ze soustavy čtyř kvadrupólových tyčí (Extranuclear Laboratories, model 162-5, délka: 12.7 cm) a frekvenčního a napěťového zdroje (oba také Extranuclear Laboratories). Filtr umožňuje v principu průchod částicím o hmotnosti 1 až ≈1200 amu, což představuje důležitou velikost obzvláště pro studium klastrů.

- **Channeltron** Přítomnost iontů se prokazuje pomocí channeltronu (elektronového násobiče) Galileo Model 4840G. Ten je orientován v off-axis uspořádání a pracuje se zesilovacím faktorem 10^8. Získané signálové pulsy jsou bezprostředně vedeny vně detektorové komory, zesíleny s faktorem 10 a následně předány dále do měřící elektroniky.

Podrobnější informace o tomto druhu spektrometrů lze nalézt např. v [32].

4.2 Laserový systém

Pro disociaci klastrů a následnou ionizaci jejich fragmentů využíváme v naší laboratoři dvou pulsních laserových systémů. Oba pracují na vlnových délkách spadajících do ultrafialové oblasti spektra.

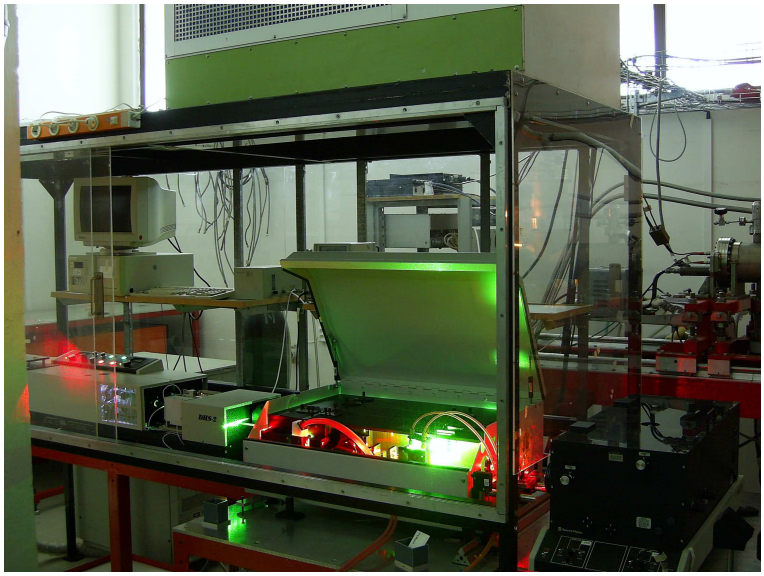
Prvním je excimerový ArF/F_2 laser (Lambda: Compex 102) pracující na pevné frekvenci 193 nm. Používá se k disociaci molekul, které mají vyšší vazebnou energii nebo příliš malý fotodisoiační průřez pro vlnovou délku 243 nm. Generuje pulsy s typickou energií 200 mJ a délkou trvání 20 ns. Opakovací frekvence pulsů je 10 Hz. Emitovaný laserový paprsek je pak pomocí LiF čoček fokusován v TOFK do bodu, kde se protíná osa WMTOF spektrometru a klastrový paprsek.

Druhým je UV laserový systém laditelný v rozmezí vlnových délek od 217 do 400 nm. Obvykle však pracuje na pevné vlnové délce 243.06 nm. Tuto vlnovou délku lze použít pro disociaci některých molekul. Její primární využití ale je (2+1) REMPI proces (popsaný v minulé kapitole) pro detekci H-fragmentů. Dvěma současně přicházejícími fotony je vodík excitován z 1s do 2s stavu, kde může chvíli počkat na třetí foton, který jej vybudí do ionizačního kontinua.

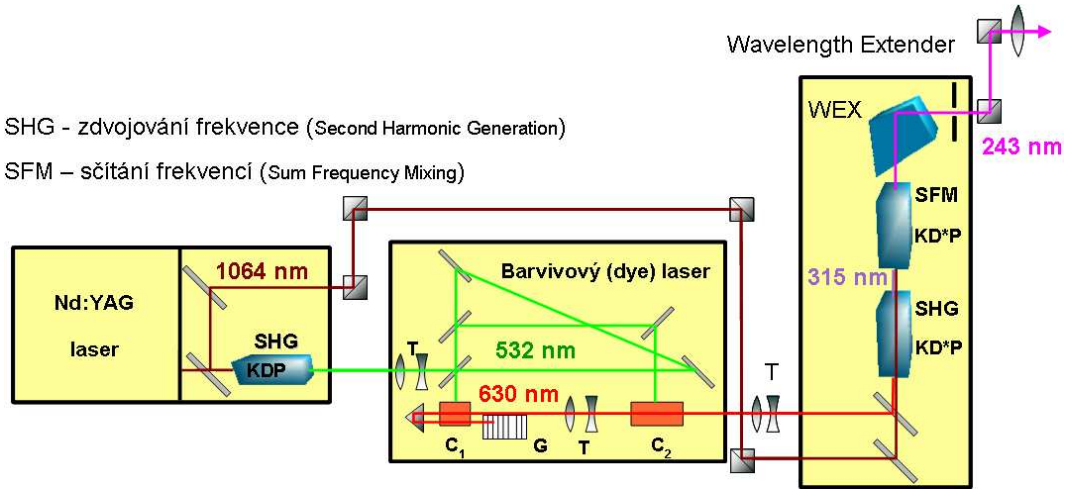
4.2.1 Laditelný UV systém (217 - 400 nm)

Tento laserový systém se skládá z vysokovýkonového Nd:YAG laseru, laditelného barvivového (Dye) laseru a jednotky pro nelineární směšování frekvencí (WEX - Wavelength Extender). Současná podoba tohoto systému je zachycena na OBR 4.4.

Nd:YAG je v současné době nejpoužívanější typ pevnolátkového laseru. Jeho aktivním materiálem je izotropní krystal Yttrium Aluminium Granátu ($Y_3Al_5O_{12}$), který je dopovaný ionty neodymu (Nd^{3+}). V našem experimentálním uspořádání pracuje na své základní frekvenci, tj. záření o vlnové délce 1064 nm.



OBR 4.4 Laditelný UV laserový systém



OBR 4.5 Laditelný UV laserový systém - schéma uspořádání.
KDP (Potassium Dihydrogen Phosphate) a KD*P (Potassium Dideuterium Phosphate) - krystaly pro zdvojování a míšení frekvencí, C_1 a C_2 - kyvety barvivového laseru, T - teleskop

Jak výše zmiňujeme tento laserový systém běžně pracuje na vlnové délce 243 nm. Zajímavý je způsob, jakým tuto vlnovou délku připravujeme. Tento proces je dobře patrný na OBR 4.5. Nd:YAG vytváří záření o vlnové délce 1064 nm. Emitovaný laserový svazek se rozdělí. Jedna část se vede do nelineárního krystalu KD*P (Potassium Dideuterium Phosphate), kde se zvojnásobí její frekvence, čímž získáme zelený paprsek o vlnové délce 532 nm. Ten se použije k pumpování barvivového laseru, který emituje laserové záření o vlnové délce 630 nm. Ve WEXu prochází oba paprsky (630 nm a 1064 nm) dvojicí nelineárních krystalů KD*P. V prvním z nich se vyrobí druhá harmonická

frekvence záření barvivového laseru, tj. 315 nm, a ta se pak v druhém přičte k frekvenci druhého paprsku, který má stále základní vlnovou délku Nd:YAGu. Tím vznikne laserové záření o požadované vlnové délce 243 nm. Paprsek se fokusuje do bodu, kde molekulový paprsek protíná osu WMTOF spektrometru. Typická frekvence laserových pulsů je 4 mJ s délkou trvání 5 ns a hodnota opakovací frekvence je 10 Hz.

Kapitola 5

Rozptylový experiment - pyrrolové klastry

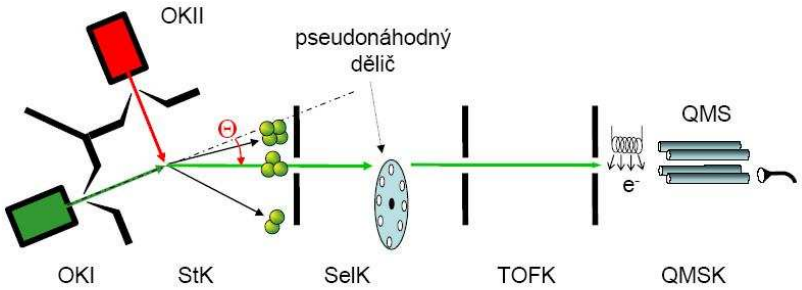
Rozptylový experiment byl prováděn za účelem prozkoumání dynamického chování pyrrolových klastrů po ionizaci nárazem elektronu. Specifičtěji bylo cílem především studium fragmentace klastrů a porozumění charakteru vazby v nabitých klastrových fragmentech. Rovněž byla získána informace o velikostním rozdělení klastrů při daných expanzních podmínkách, která byla dále využita v dalším experimentu, kde byl studován vliv klastru a jeho velikosti na fotodisociaci molekuly pyrrolu (viz následující kapitola).

5.1 Experimentální uspořádání

5.1.1 Schéma

V tomto experimentálním uspořádání není využíváno všech součástí aparatury, a proto lze pro přiblížení použít zjednodušené schéma na OBR 5.1.

Paprsek klastrů je vytvářen v OKI a po průchodu skimrem do StK je rozptylován kolmo orientovaným sekundárním molekulovým paprskem helia. Klastry jsou srážkou rozptýleny pod různými úhly v závislosti na své hmotnosti a geometrii srážky. Principiálně platí, že čím menší (a tedy lehčí) klastr, tím větší rozptylový úhel Θ. Obě komory lze horizontálně natáčet vůči detekční části aparatury, čímž dosáhneme úhlově rozlišeného měření - natočení do daného laboratorního úhlu Θ umožní klastrům rozptýleným do tohoto úhlu pokračovat ve směru osy aparatury do detektoru. Rozptýlený klastrový paprsek prochází v SelK přes pseudonáhodný dělič, pomocí kterého změříme jeho rychlostní rozdělení, a pokračuje do QMSK, kde je ionizován dopadem elektronu o energii 70 eV a fragmenty jsou analyzovány QMS a detekovány násobičem elektronů.



OBR 5.1 Zjednodušené schéma experimentálního uspořádání pro rozptylový experiment.

5.1.2 Expanzní podmínky

Paprsek byl vytvářen supersonickou expanzí pyrrolových par obsažených v nosném plynu skrze kónickou trysku o průměru 60 μm, délce 2 mm a úhlu otevření 30°. Jako nosných plynů bylo použito helia He a argonu Ar. Pyrrol (98% čistota, katalog Aldrich) byl umístěn do rezervoáru vně vakuové komory, který byl termální lázní udržován na konstantní teplotě $T_R = 8°C$. Nad kapalinou se ustanovil tlak nasycených par odpovídající rovnováze. Pyrrolové páry pak byly unášeny nosným plynem do trysky udržované na nepatrně vyšší teplotě $T_N = 9°C$, aby se předešlo kondenzaci pyrrolu v trysce. Sekundární paprsek byl vytvářen expanzí He skrze děrovou trysku o průměru 30 μm při pokojové teplotě a tlaku 30 bar. Přehled veškerých podmínek je zanesen v Tabulce 5.A.

Koncentrace pyrrolových par v expanzním plynu byla určena jako poměr tlaku nasycených par pyrrolu při dané teplotě ku tlaku nosného plynu. Tlak pyrrolových par byl určen dle vztahu

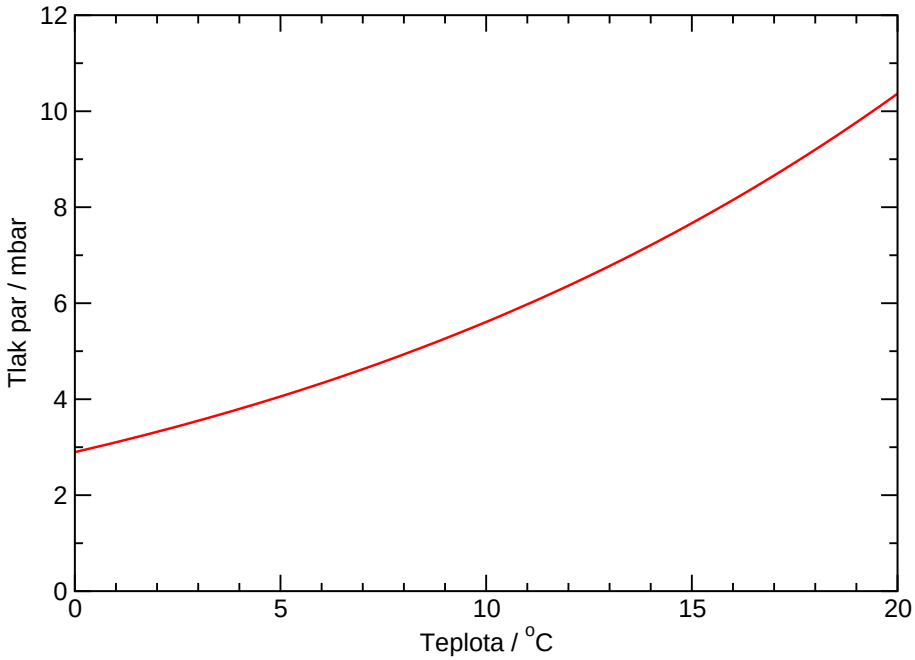
$$p_{pyrrol} = 10^{5.32091 - \frac{2074.447}{T - 9.186}}, \tag{5.1}$$

který byl převzat z [33]. Graf závislosti nasycených par pyrrolu na teplotě je znázorněn na OBR 5.2.

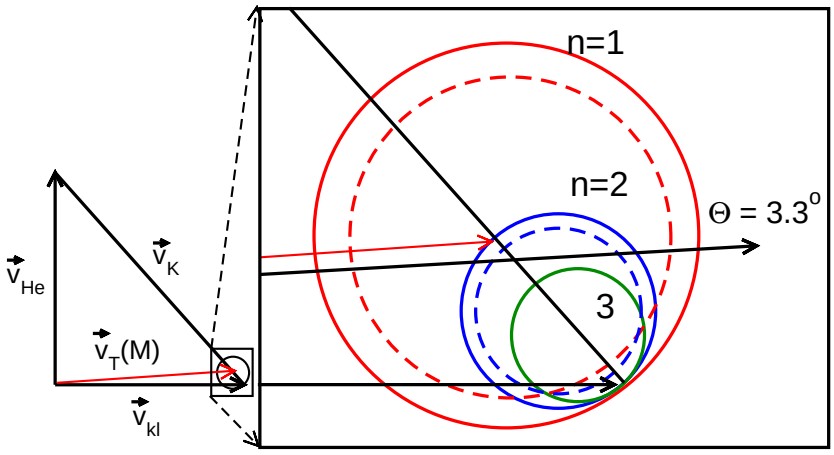
Tabulka 5.A Expanzní podmínky

Parametr	Klastrový paprsek		Sekundární paprsek
expanzní plyn	Py/He	Py/Ar	He
průměr trysky (μm)	60	60	30
úhel otevření (°)	30	30	
expanzní tlak p_0 (bar)	1.5	3.0	30
teplota trysky T_N (°C)	9	9	35
teplota rezervoáru T_R (°C)	8	8	
koncentrace pyrrolu (%)	0.33	0.16	
rychlost klastrů (ms^{-1})	1525	509	1753
rychlostní poměr S	25	29	42
střední velikost klastrů $\bar{n}$	3	12*	

(* Střední velikost klastrů zde značí celkovou velikost ($\bar{m} + \bar{n} = 8 + 4$) klastrů $Ar_m Py_n$ v Ar expanzi)



OBR 5.2 Závislost tlaku nasycených par pyrrolu na teplotě. V experimentu byla teplota rezervoáru s pyrrolem udržována na 8°C, což odpovídá tlaku par pyrrolu 4,93 mbar.



OBR 5.3 Newtonův diagram pro srážku pyrrolových klastrů vytvářených koexpanzí s He s kolmým atomárním paprskem He.

5.2 Analýza dat

5.2.1 Newtonův diagram

Analýzou rozptylového experimentu na základě metody popsané v [34] jsme schopni nalézt jednoznačnou spojitost mezi detekovanými ionty klastrů a jejich neutrálními prekursory. Tato metoda je navíc nezávislá na velikostním rozdělení klastrů v paprsku a fragmentačním procesu v iontovém zdroji. Spočívá ve specifickém kinematickém chování klastrů různé velikosti (a tedy i hmotnosti) během rozptylu. Vzhledem k makroskopické metodě detekce si při jejím popisu vystačíme s klasickým přiblížením, které využívá Newtonova diagramu (viz OBR 5.3).

Ve fázovém rychlostním prostoru přísluší paprsku klastrů rychlost $\vec{v}_{kl}$ a kolmému heliovému paprsku rychlost $\vec{v}_{He}$. Při přechodu do těžišťového systému CM (pyrrolový klastr - molekula He) pak zavedeme vzájemnou kolizní rychlost paprsků $\vec{v}_K$ a rychlost těžiště $\vec{v}_T(M)$, která je závislá na hmotnosti rozptylovaného klastru M. Převodní vztahy jsou

$$\vec{v}_K = \vec{v}_{kl} - \vec{v}_{He} \tag{5.2}$$

a

$$\vec{v}_T(M) = \frac{M \cdot \vec{v}_{kl} + m_{He} \cdot \vec{v}_{He}}{M + m_{He}}. \tag{5.3}$$

Rychlosti paprsků v CM jsou pak dány jako

$$\vec{u}_{kl} = \vec{v}_K \cdot \frac{m_{He}}{M + m_{He}} \tag{5.4}$$

a

$$\vec{u}_{He} = \vec{v}_K \cdot \frac{M}{M + m_{He}}. \tag{5.5}$$

Dokonale elasticky rozptýlené klastry jsou pak ve fázovém prostoru rozmístěny na kružnici o poloměru $|\vec{u}_{kl}|$, jejímž středem je konec vektoru $\vec{v}_T(M)$. Vektor rychlosti těžiště je však závislý na hmotnosti klastru $M(n)$, která se přímo odvíjí od počtu jeho částic n a jejich druhu - pro pyrrolové klastry Py_n se $M(n) = n \cdot M(1)$. Zvýšení n tak má za následek posunutí středu rozptylové kružnice a zmenšení jejího poloměru, jak je ilustrováno na OBR 5.3 pro $n = 2$ a $n = 3$ (modrá a zelená kružnice).

V případě, že rozptyl není dokonale elastický, dochází během srážky ještě k přenosu energie a poloměr rozptylové kružnice se zmenší. Čárkované kružnice na obrázku odpovídají případu, kdy je přenos energie 30% (více k této hodnotě v podkapitole 5.3).

Z toho vyplývá, že při typických experimentálních podmínkách, kdy bereme v úvahu i malý přenos energie během srážek, může být pyrrolový klastr Py_n v laboratorním systému rozptýlen jen do určitého úhlového rozmezí. Tečna k odpovídající rozptylové kružnici z počátečního bodu diagramu tak určuje prahový rozptylový úhel Θ_n v laboratorním systému, do kterého mohou být klastry o velikosti n maximálně rozptylovány. Nastavení detektoru pro detekci z rozptylového úhlu $\Theta > \Theta_n$ tedy implikuje, že se do detekční zóny mohou dostat pouze klastry o počtu částic menším než n. Elastický rozptyl a nastavení vhodného detekčního úhlu proto funguje jako diskriminátor pro klastry vyšší hmotnosti.

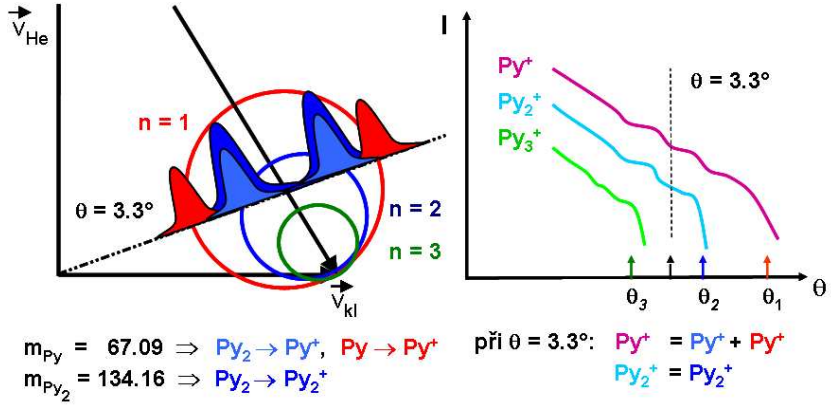
5.2.2 Fragmentační pravděpodobnosti

Neutrální klastry různých velikostí rozptýlené do laboratorního úhlu Θ vstupují do detekční části různými rychlostmi, které získaly během rozptylu (měřeno v laboratorní soustavě). Kdyby se nyní provedla pouze ionizace dopadem elektronu a vzniklé fragmenty se detekovaly na násobiči, ztratili bychom informaci, z jak velkého klastru Py_n sledovaný fragment Py_k^+ pochází. Abychom mohli určit původ ionizovaných fragmentů a vypočítat pravděpodobnosti fragmentace neutrálních klastrů po nárazu elektronu, postupuje se podle metodiky, která je zjednodušeně znázorněna na OBR 6.4. Podrobný popis metody určení fragmentační pravděpodobnosti lze nalézt v [35] a [36].

Pro různé fragmenty klastrů jsou naměřena TOF rychlostní rozdělení částic v paprsku prostřednictvím konvoluce výřezů na pseudonáhodném děliči s paprskem. Kromě toho je proměřeno i celkové úhlové rozdělení fragmentů $S_k(\Theta)$ (viz pravá část OBR 5.4).

Při detekci pod laboratorním úhlem $\Theta > \Theta_m$ se v analyzovaném paprsku nachází klastry o počtu částic 1 až $m - 1$. Provede se série měření TOF rychlostních rozdělení pro fragmenty Py_{m-1}^+ až Py^+. (Je zřejmé, že fragment Py_{m-1}^+ může pocházet pouze z neutrálního klastru Py_{m-1}. Naproti tomu fragment Py_{m-2}^+ může pocházet z ionizace klastru Py_{m-2}, ale může být i fragmentem klastru Py_{m-1}. Fragment Py_{m-3}^+ může pocházet z klastrů Py_{m-1}, Py_{m-2} a Py_{m-3} atd.) Z každého rozdělení se podle známých středních rychlostí (ty se vypočítají z Newtonova diagramu) určí procento fragmentů

X_{nk} velikosti k pocházející z klastrů jednotlivých velikostí n. Celá procedura se opakuje pro různé hodnoty Θ.



OBR 5.4 Při měření pod laboratorním úhlem $\Theta = 3.3°$ přicházejí do detektoru klastry mající čtyři navzájem různé rychlosti (vidíme dva body průniku s rozptylovou kružnicí monomeru a dva s rozptylovou kružnicí dimeru). Reálně je kolem každé této rychlosti ještě gaussovské rozdělení. Při detekci na hmotě fragmentu Py_2^+ naměříme rychlostní rozdělení odpovídající tmavomodrým píkům a jejich integrální intenzita zároveň odpovídá bodu na tyrkysové křivce úhlového rozdělení vlevo. Při detekci na hmotě monomeru, tj. fragmentu Py^+, naměříme rychlostní rozdělení obsahující čtyři píky, kdy dva pocházejí z ionizace monomeru (červené) a dva z ionizace dimeru (světle modré). Jejich integrální intenzita pak odpovídá bodu na fialové křivce úhlového rozdělení.

Z úhlových rozdělení fragmentů $S_k(\Theta)$ určíme integrální intenzity příslušející rychlostním rozdělením fragmentů pro dané úhly Θ a z nich vypočteme absolutní fragmentační intenzity N_{nk}, kde $N_{nk}(\Theta) = S_k(\Theta) \cdot X_{nk}(\Theta)$. Fragmentační pravděpodobnosti f_{nk} se pak již jednoduše určí podle vzorce

$$f_{nk} = \frac{N_{nk}}{\sum_{k=1}^{n} N_{nk}}. \tag{5.6}$$

5.2.3 Velikostní rozdělení

Absolutní fragmentační intenzitu $N_{nk}(\Theta)$, tj. velikost signálu klastrového fragmentu Py_k^+, který pochází z neutrálního klastru Py_n, rozptýleného do laboratorního úhlu Θ, je možno vyjádřit i pomocí vztahu

$$N_{nk}(\Theta) = K\rho_n\sigma_n(\Theta)C_n f_{nk}, \tag{5.7}$$

kde ρ_n je hustota klastrů velikosti n v paprsku, σ_n je diferenciální účinný průřez pro srážku s rozptylujícím paprskem v laboratorním systému, C_n je totální ionizační průřez,

f_{nk} je již dříve zmíněná fragmentační pravděpodobnost a K je konstanta zahrnující charakteristiky nesouvisející s rozptylem.

Integrací vztahu (5.7) od $\Theta = 0°$ do prahového úhlu Θ_n a využitím normalizace diferenciálního účinného průřezu $\sigma_n(\Theta)$, dostaneme pro hustotu ρ_n výraz

$$\rho_n \propto \frac{I_n}{C_n f_{nk}}, \tag{5.8}$$

kde $I_n = \int_0^{\Theta_n} N_{nk}(\Theta) d\Theta$.

Velikost integrálů I_n se určí z naměřených úhlových rozdělení $S_k(\Theta)$

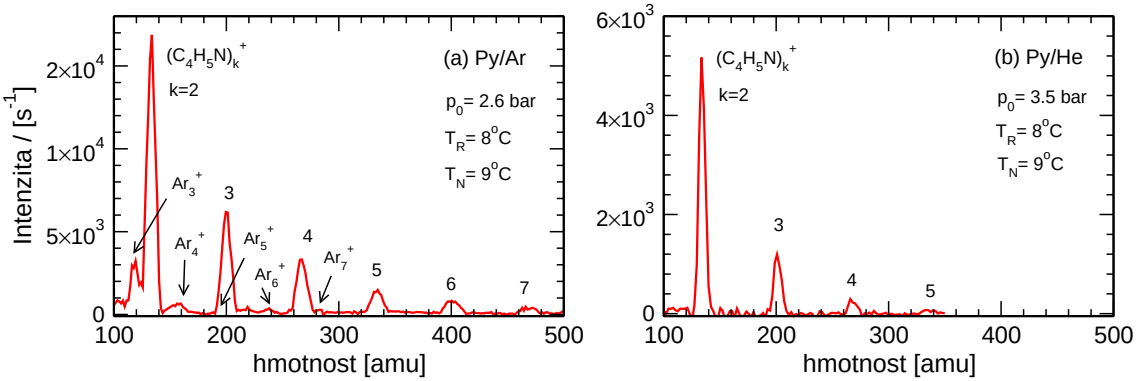
$$S_k(\Theta) = \sum_{n=1}^{n_{max}(\Theta)} N_{nk}(\Theta), \tag{5.9}$$

kde $n_{max}(\Theta)$ značí maximální velikost klastru rozptýleného do úhlu Θ. Relativní příspěvky spekter $S_k(\Theta)$ pocházející z klastrů různých velikostí se získají z TOF spekter rychlostního rozdělení paprsku.

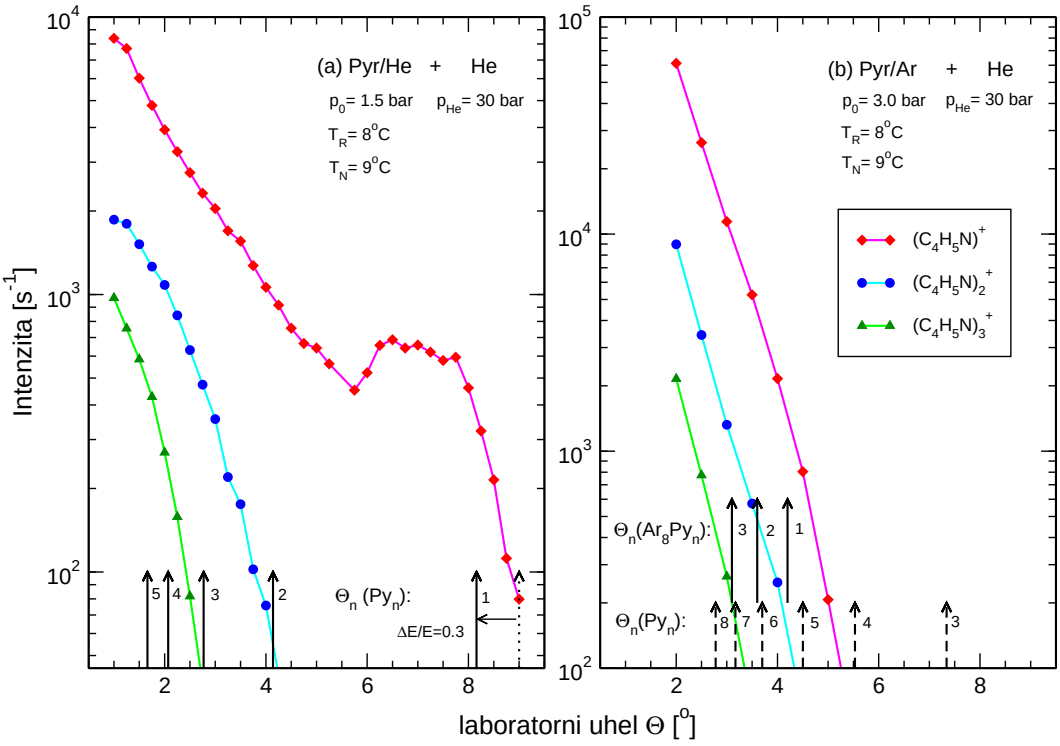
Pro vyhodnocení relativních hustot úměrných hustotám ρ_n neutrálních klastrů velikosti n je ještě potřebná hodnota ionizačního průřezu C_n. Ten je pro větší klastry úměrný $C_n \propto n^{2/3}$. Střední velikost neutrálních klastrů v analyzovaném paprsku pak získáme jednoduchým nafitováním rozdělení hustot.

5.3 Výsledky měření

Na OBR 5.5 jsou zachycena hmotová spektra měřená při koexpanzi par pyrrolu s hnacím plynem, kterým byl v případě (a) argon Ar a v případě (b) helium He. Podmínky, za nichž měření probíhala, jsou vypsány v horní části obrázků a hmotové píky odpovídající fragmentům pyrrolových klastrů Py_k^+ jsou označeny příslušným k. Při koexpanzi s He jsou významně populovány pouze píky odpovídající iontům Py_k^+. Naproti tomu při Py/Ar expanzi pozorujeme kromě větších Py_k^+ fragmentů také slabší signály pocházející z Ar_l^+ klastrových fragmentů, a ačkoli se obě fragmetové posloupnosti místy částečně překrývají, je přítomnost Ar_l^+ iontů nezpochybnitelná. Jejich detekce pak evokuje předpoklad, že během expanze vznikají nejen pyrrolové klastry Py_n, ale i argonové klastry Ar_m, nebo ještě více pravděpodobněji, že pozorujeme fragmenty pocházející ze smíšených pyrrol-argonových klastrů $Py_n Ar_m$.



OBR 5.5 Hmotová spektra klastrových fragmentů Py_k^+ po ionizaci elektronem o $70eV$. Paprsek klastrů byl v případě (a) vytvářen koexpanzí pyrrolových par s Ar, v případě (b) s He. Expanzní podmínky jsou v horní části grafů. Na grafu (a) zřetelně vidíme přítomnost Ar_l^+ fragmentů.



OBR 5.6 Úhlová rozdělení pyrrolových klastrů po rozptylu s paprskem He atomů. Klastry byly vytvářeny expanzí s He (a) a s Ar (b). Rozdělení byla naměřena pro iontové fragmenty hmotnosti monomeru Py^+ (červené body), dimeru Py_2^+(modré body) a trimeru Py_3^+(zelené body). Pro větší názornost jsou experimentální body spojeny v linie. Šipky v dolních částech grafů označují pozice prahových rozptylových úhlů pro neutrální klastry (více v textu).

Na OBR 5.6 jsou znázorněny grafy naměřených úhlových rozdělení $S_k(\Theta)$ pro srážku pyrrolových klastrů s He atomy. Úhlové rozdělení pro klastry vytvářené v Py/He expanzi je vyneseno v levé části (OBR 5.6a). Měření byla provedena pro hmoty iontu monomeru Py^+ (červená), iontu dimeru Py_2^+ (modrá) a iontu trimeru Py_3^+ (zelená). Šipky ve spodní části označují pozice prahových úhlů Θ_n pro neutrální klastry indikovaných velikostí. Hodnoty Θ_n se snadno vypočítají z Newtonova diagramu pomocí jednoduché trigoniometrie ze známých rychlostí neutrálních klastrů v paprsku. Ty určíme měřením s pseudonáhodným děličem. Naměřené rychlosti a vypočítané prahové úhly jsou shrnuty v Tabulce 6.B. Uvažujeme-li dokonale elastickou srážku paprsků, je prahový úhel pro monomer pyrrolu $\Theta_1 = 9.1°$ (viz tečkovaná šipka na OBR 5.6a). Kromě toho je nutné počítat i se samotnou úhlovou divergencí paprsku, jejíž střední šířka se pohybuje kolem $\Delta\Theta \approx 1°$. Lepší shodu s tvarem naměřeného úhlového rozdělení však dostaneme, uvažujeme-li, že je srážka paprsků jen částečně elastická a dochází během ní k přenosu energie. Experimentálním datům pak nejlépe odpovídá hodnota přenosu $\Delta E/E = 0.3$, která je ve velmi dobré shodě i s naměřenými spektry rychlostních rozdělení (více u OBR 5.7). Z rychlostních rozdělení byl určen stejný energetický přenos i pro klastr dimeru. Důsledkem toho je konzistentní posun prahových úhlů odpovídající 30% energetickému přenosu během srážky paprsků (plné šipky na OBR 5.6a). Se zvyšující se velikostí klastru n se navíc posun prahového úhlu způsobený nedokonale elastickou srážkou zmenšuje, opravdu důležité je ho tak uvažovat pouze v případě monomeru a dimeru.

Tabulka 5.B Prahové úhly pro klastry Py_n vzniklé koexpanzí s He

n	v_{kl} $[ms^{-1}]$	m_{kl} $[amu]$	v_T $[ms^{-1}]$	Θ_n [°]	Θ_n^* [°]
1	1561	67	1469.1	9.0	8.2
2	1534	134	1478.3	4.6	4.2
3	1524	201	1478.3	3.1	2.8
4	1514	268	1478.2	2.3	2.1
5	1514	335	1482.4	1.9	1.7

n značí velikost klastru, v_kl rychlost klastru, v_T rychlost těžiště, Θ_n prahový úhel při elastické srážce a Θ_n^* prahový úhel při 30% přenosu energie během srážky

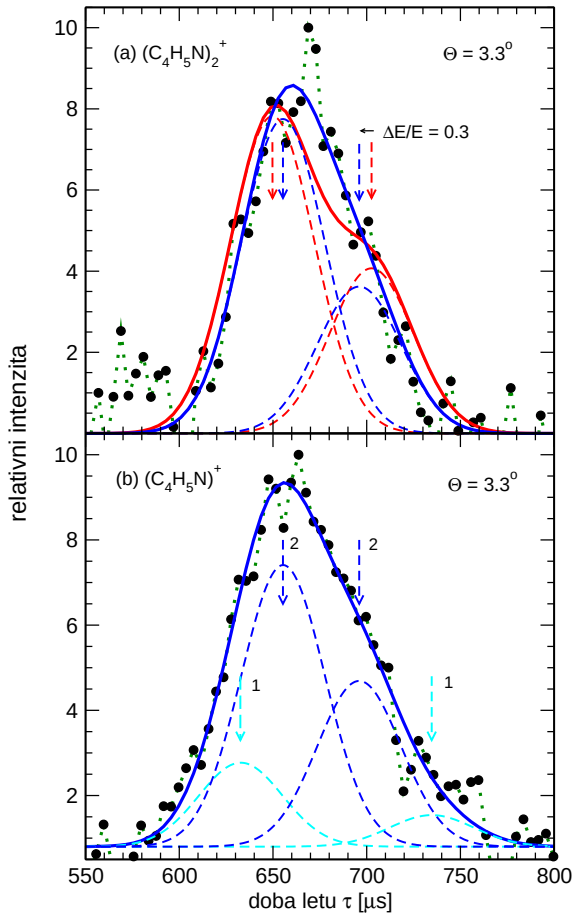
Tabulka 5.C Prahové úhly pro klastry Py_n a Py_nAr_m vzniklé koexpanzí s Ar

n	m	v_{kl} $[ms^{-1}]$	m_{kl} $[amu]$	v_T $[ms^{-1}]$	Θ_n^* $[^\circ]$
1		509	67	490.3	21.7
2		509	134	496.9	11.0
3		509	201	500.2	7.3
4		507	268	500.2	6.5
5		505	335	499.5	4.4
6		505	402	500.3	3.7
7		505	469	501.0	3.2
8		505	536	501.4	2.8
1	8	505	387	504.1	4.2
2	8	505	454	504.8	3.6
3	8	505	521	505.3	3.1

n značí velikost klastru, v_kl rychlost klastru, v_T rychlost těžiště a Θ_n^* prahový úhel při 30% přenosu energie během srážky

Úhlové rozdělení, které přísluší klastrům vytvářeným expanzí s Ar, je znázorněno v pravé části OBR 5.6b. Klastry v paprsku mají ve srovnání s předchozím případem nižší rychlost (viz Tabulku 5.C), takže prahové úhly pro Py_n klastry jsou větší. Úhlová rozdělení vykazují ostrý exponenciální pokles intenzity už u malých rozptylových úhlů (nemůže se jednat o experimentální artefakt, protože dektekovaný signál je řádově větší než u Py/He). Tento fakt svědčí o tom, že rozptylovaný paprsek neobsahuje žádnou významnou frakci monomeru Py, dimeru Py_2, trimeru Py_3 ani tetrameru Py_4, která by byla přímo ionizovaná na Py^+. To je v přímém kontrastu s Py/He expanzí, kde část Py^+ iontového signálu pro úhly $\Theta > \Theta_2$ může pocházet jen z ionizace neutrálního monomeru. Stejně tak nejsou v paprsku zastoupeny ani další malé klastry. Pokud tedy uvažujeme paprsek obsahující pouze homogenní Py_n klastry, může monomerový iontový fragment Py^+ pocházet jen z klastrů velikosti $n \geq 5$ (viz čárkované šipky na OBR 5.6b).

Nejlepší interpretace naměřených dat však dosáhneme, jestliže budeme uvažovat, že během Py/Ar koexpanze vznikají smíšené klastry Py_nAr_m. Ionizací pak dochází k evaporaci argonových molekul z klastru a my pozorujeme zbylé Py_k^+ fragmenty. Prahové úhly pro případ klastrů $PyAr_8$, Py_2Ar_8 a Py_3Ar_8 jsou uvedeny v Tabulce 5.C a vyneseny do OBR 5.6b (plné šipky). Je třeba zmínit, že evidence vzniku smíšených Py_nAr_m klastrů při expanzi Py/Ar pochází i z jiných spektroskopických experimentů, např. [37].



OBR 5.7 TOF spektra rychlostních rozdělení (a) dimeru Py_2^+ a (b) monomeru Py^+ měřená na laboratorním úhlu $\Theta = 3.3°$. Červené křivky na grafu (a) představují fit v pozicích odpovídajících dokonale pružné srážce (červené šipky). Modré křivky značí fit při uvážení energetické ztráty během srážky $\Delta E/E \approx 0.3$. Při fitu fragmentu monomeru v grafu (b) je nutné uvážit i příspěvek pocházející od neutráního monomeru vyznačený pomocí světle modrých čar a křivek.

Aby bylo možné určit z naměřených úhlových rozdělení fragmentační pravděpodobnosti, byla pro různé laboratorní úhly Θ a různé hmoty iontových fragmentů naměřena TOF rychlostní rozdělení. Na OBR 5.7 je znázorněn příklad dvou z nich, kdy (a) přísluší Py_2^+ a (b) Py^+ při úhlu $\Theta = 3.3°$. Tento úhel je větší než prahový úhel trimeru $\Theta_3 = 2.8°$, což znamená, že detekované ionty Py_2^+ na OBR 5.7a pochází pouze z neutrálního dimeru Py_2. Červené šipky na obrázku označují pozice dimerových píků vypočítané z Newtonova diagramu pro dopředu a nazpět dokonale elasticky rozptýlené klastry. Fit (červená křivka) naměřeného rychlostního rozdělení pomocí píků fixovaných na těchto pozicích (červené čárkované křivky) je zřetelně širší než experimentální spektrum a ani dobře nevystihuje jeho tvar. Při uvážení nedokonale elastické srážky spojené se ztrátou kinetické energie se v těžišťové soustavě sníží rychlost rozptýlených klastrů (zmenší se poloměr rozptylové kružnice), což se v laboratorním systému projeví přiblížením pozice píků. Při transformaci 30% srážkové energie do vnitřní excitace pyrrolových klastrů -

tato hodnota odpovídá nejlepšímu fitu (modrá křivka) - vede k posunutí do pozic označených modrými šipkami. Tato hodnota je v konzistenci s hodnotou získanou posunem prahových rozptylových úhlů už diskutovaným dříve.

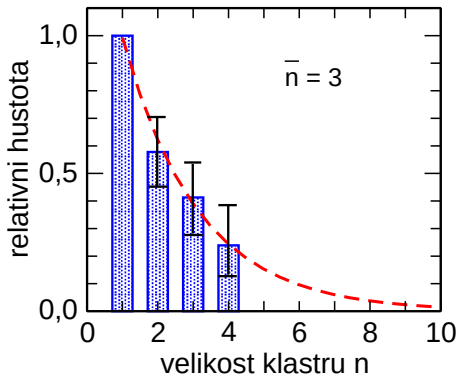
TOF spektrum rychlostního rozdělení iontu Py^+ na OBR 5.7b, bylo fitováno pomocí příspěvků z neutrálního dimeru (tmavě modré čárkované křivky) a monomeru (světle modré čárkované křivky). Pozice píků byly opět určeny z Newtonova diagramu při uvážení 30% přenosu energie.

Celkově byla proměřena TOF spektra na pěti různých úhlech v rozmezí $2.7° \leq \Theta \leq 4.2°$ a byl proveden jejich fit příspěvky pocházejícími od neutrálních monomerů až tetramerů. Jednotlivé fity byl kontrolovány na konzistenci v rámci poloh fitujících píků. Tímto způsobem byl stanoven energetický přenos během nedokonale elastické srážky klastrů na $\Delta E/E = 0.3 \pm 0.1$ a také byly určeny příspěvky X_{nk} pocházející od jednotlivých fragmentů. Postupem popsaným v kapitole 5.2.2 byly určeny fragmentační pravděpodobnosti, které jsou sumarizovány v Tabulce 5.D.

Tabulka 5.D Fragmentační pravděpodobnosti $f_{nk} : Py_n \rightarrow Py_k^+$

n	$k = 1$	2	3	4
2	0.78	0.22		
3	0.73	0.22	0.05	
4	0.62	0.29	0.09	0.00

Z vypočítaných fragmentačních pravděpodobností f_{nk} bylo možné pomocí postupu popsaného v kapitole 5.2.3 určit relativní hustotu neutrálních klastrů velikosti n a následně i střední velikost klastrů v paprsku. Protože se však pohybujeme v oblasti malých klastrů (jak je patrné např. z OBR 5.5a) nepoužili jsme pro výpočet pouze vztah pro ionizační průřez $C_n \propto n^{2/3}$ platný pro velmi velké klastry, kde je ionizační průřez úměrný geometrickému průmětu klastru na plochu, ale udělali jsme i např. horní a dolní odhad relativní hustoty. (Pro horní odhad byla použita hodnota $C_n \propto n$, pro dolní odhad hodnota $C_n = C_1 = konst$). Střední hustota pak byla určena jako průměr takto dosažených hodnot a z jejich rozpětí se vypočítala chyba. Velikostní rozdělení klastrů v paprsku jsou vyneseny na OBR 5.8 a je zde také znázorněný exponenciální fit, pomocí kterého jsme určili střední velikost klastrů v Py/He expanzi na $\bar{n} = 3$. Oprávněnost použití exponenciálního proložení je diskutována např. v [38].



OBR 5.8 Velikostní rozdělení neutrálních klastrů v paprsku určené z rozptylového experimentu. Paprsek klastrů Py_n vytvářený v Py/He expanzi byl rozptylován atomárním paprskem He. Rozdělení bylo nafitováno exponenciální funkcí a střední velikost klastrů určena jako $\bar{n} = 3$.

5.4 Diskuse

Ionizace a fragmentace

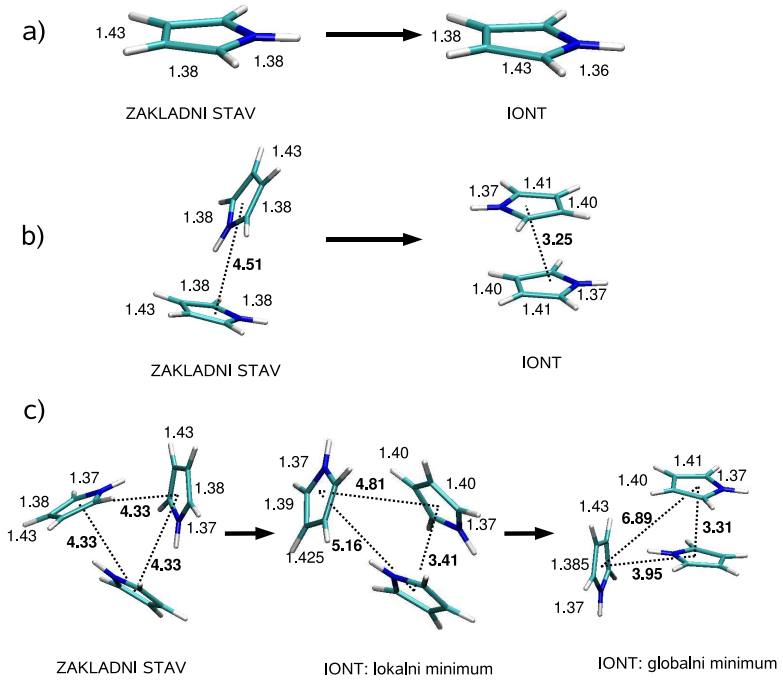
Z OBR 5.5 je zřejmá tendence pyrrolových klastrů fragmentovat celé molekuly C_4H_5N. Tato tendence není mezi molekulárními klastry samořejmostí a je způsobena speciálním typem vazby mezi jednotlivými molekulami klastru, kdy se aminový vodík jednoho Py váže na π elektronový oblak aromatického jádra druhého Py (více viz kapitola 3.3.1). Stejný způsob fragmentace jako u pyrrolu lze například vidět u ionizovaných benzenových klastrů [12]. Naproti tomu jiné klastry vázané vodíkovými můstky jako např. amoniakové [39] nebo metyllaktátové [40] často vytvářejí při ionizaci protonované klastrové fragmenty. Další klastry např. etylenové [41] podléhají po ionizaci intraklastrovým iont-molekulovým reakcím a produkují tak velké množství různých ionizačních fragmentů.

Nyní se podívejme na fragmentační pravděpodobnosti pyrrolových klastrů Py_n pro $n = 1 \ldots 4$, které jsme určili z rozptylového experimentu a které jsou zaneseny v Tabulce 5.D. Provedené vyhodnocení bylo plně velikostně selektivní. Hlavním ionizačním fragmentem klastrů je monomerový iont Py^+. Fragmentovalo na něj 78% neutrálního monomeru Py, 73% trimeru a 62% tetrameru. Dalším významným ionizačním fragmentem, který byl populován více než 20%, je Py_2^+. A pouze méně než 10% neutrálních trimerů a tetramerů fragmetovalo na iont Py_3^+. Rozložení fragmentačních pravděpodobností přitom přímo odráží rozložení energie v molekule po nárazu ionizačního elektronu, který má v našem případě energii 70 eV. Z teoretických výpočtů pro ionizaci Ar klastrů nárazem elektronu [42] vyplývá, že z původních 70 eV ionizujícího elektronu zůstane v klastru po ionizaci v průměru energie 2 eV.

Klasický ionizační model předpokládá, že dopadnuvší elektron primárně ionizuje klastr a fragmentace je až následný sekundární proces způsobený energií, která se uvolní

do systému při přechodu klastru do rovnovážného ionizovaného stavu (viz opět [42]). Z kombinace experimentálně určených fragmentačních pravděpodobností a ab inito výpočtů [43] vyplývá, že v případě klastrů pyrrolu je situace podobná. Disociační energie iontu dimeru pyrrolu je přibližně 1 eV a iontu trimeru cca 0.4 eV (celková vazebná energie trimeru je tedy cca 1.4 eV). Pro větší ionty se pak počítá s disociační energií menší než 0.4 eV. Z Tabulky 5.D plyne, že cca 80% veškerých ionizovaných dimerových klastrů má energii vyšší než 1 eV, která vede k disociaci na monomer, a cca ještě 60% iontů tetramerů má dostatek energie, tj. $\sim$ 1.5 eV, k fragmentaci na monomerový iont. Na druhou stranu pouze několik málo procent ionizovaných klastrů má energii nižší než je disociační energie trimeru ($f_{33} = 0.05$, $f_{43} = 0.09$). Z toho vyplývá, že energie předaná klastru při ionizaci elektronem se bude pohybovat v okolí 1-2 eV. Nulová fragmentační pravděpodobnost neutrálního tetrameru na ionizovaný tetramer je také v souhlasu s teorií, protože základní stav a ionizovaný stav tetrameru jsou značně odlišné, což ústí ve fragmentaci klastru i pro energie v těsné blízkosti ionizačního prahu.

Experimentálně získané fragmentační pravděpodobnosti jsou také ve shodě s ab inito výpočty provedenými v [43]. Ty svědčí o tom, že základem ionizovaných klastrů (ještě nefragmentovaných) je silně vázané dimerové iontové jádro a ostatní pyrrolové molekuly se chovají jako solvatační obal. Tento efekt je dobře zdokumentován na OBR 5.9 (převzat z [43]).



OBR 5.9 Vypočítané struktury monomeru (a), dimeru (b) a trimeru (c) pyrrolu a jejich ionizovaných forem. Geometrická optimalizace byla provedena pomocí DFT metody využitím B3LYP funkcionálu s bází $6-31+g^*$.

Ze 70 eV kinetické energie ionizujícího elektronu je do klastru, jak bylo ukázáno, deponováno pouze malé množství pohybující se v rozmezí okolo 1 eV nad ionizačním prahem. Ionizace klastru nárazem elektronu je tak - v porovnání s jeho původní energií - vůči pozorované struktuře poměrně jemná. Nabízí se otázka, zda pozorovaný způsob fragmentace pyrrolových klastrů nějak významně závisí na energii ionizujícího elektronu. V našem případě se jedná o rozmezí 30 - 100 eV. Tato otázka byla studována pro případ Ar_n klastrů [35] a zjistilo se, že množství energie deponované do klastrů je na energii elektronů (pohybující se v uvedeném rozmezí) víceméně nezávislé. Protože energie předaná do klastrů během ionizace si v případě Py_n i Ar_n dobře odpovídá, očekáváme stejnou tendenci i pro Py_n klastry.

Z analýzy rozptylového experimentu také vyšlo najevo, že během srážek klastrů s atomy He dochází k přenosu energie $\Delta E/E \approx 0.3 \pm 0.1$. Srážková energie při Py/He expanzi je 106 eV (vypočítáno z naměřených rychlostí paprsků v Tabulce 5.B). Odpovídající energetický přenos je poté 32 ± 11 meV. Tato energie je ve srovnání s energií dodanou klastru při ionizaci malá a nemá tedy podstatný vliv na fragmentační proces.

Smíšené klastry Py_nAr_m

Při používaných expanzních podmínkách je nepravděpodobné vytváření smíšených Py_nHe_m klastrů (více v [44]). Smíšené klastry Py_nAr_m však při těchto podmínkách vznikat mohou (viz OBR 5.5a). Absence iontů $(Py_kAr_l)^+$ ve změřeném spektru pak vypovídá o tom, že během ionizace dochází k uvolnění (odpaření) Ar atomů z klastru a my pak detekujeme pouze fragmenty Py_k^+.

Tato interpretace je podložena i naměřeným úhlovým rozdělením na OBR 5.6b, kdy nejlepší shodu mezi vypočítanými prahovými úhly a tvarem úhlových rozdělení získáme při předpokladu, že se rozptylují neutrální klastry o složení Py_nAr_8. Počet Ar atomů v klastru $m = 8$ není jediný možný, naměřeným datům dobře odpovídá celé rozmezí m od 6 do 10. Hodnota $\bar{m} = 8$ je pak myšlena jako střední velikost. Předpokládáme-li, že pyrrolové klastry fragmentují po ionizaci a ztrátě Ar atomů stejným způsobem jako v předchozím diskutovaném případě, můžeme ze srovnání tvarů hmotových spekter na OBR 5.5 odhadnout, že střední počet molekul pyrrolu v Py_nAr_m klastru je $\bar{n} = 4$.

Tyto závěry jsou ve shodě s dříve provedenými experimenty, které studovaly disociaci pyrrolových molekul solvatovaných argonovými atomy [45], i teoretickými výpočty. Energie, kterou je vázán Ar k Py je mnohem slabší než energie Py-Py vazby. Podle [43] jde cca o 42 meV v základním stavu a 64 meV v ionizovaném. Jak už bylo diskutováno, během ionizace je do klastru deponována energie pohybující se okolo 1 eV (to odpovídá celkové vazebné energii Ar_n klastru o $n = 21$). Při ionizaci tedy dojde k uvolnění veškerých Ar atomů a tvorbě homogenních Py_k^+ iontů.

5.5 Závěr

Koexpanzí pyrrolových par s heliem jako nosným plynem byly připraveny malé klastry pyrrolu. Byly podrobeny rozptylu sekundárním paprskem He atomů a následnou ionizací dopadem elektronu o energii $70eV$. Analýzou tohoto experimentu byly určeny fragmentační pravděpodobnosti neutrálních klastrů Py_n velikostí $n = 2 - 4$ na iontové fragmenty Py_k^+ velikostí $k = 1 - 4$.

Všechny pozorované fragmenty se skládaly z celých pyrrolových molekul, což společně s hodnotami fragmentačních pravděpodobností vede k závěru, že během ionizace byla do klastrů deponována energie pohybující se okolo $1eV$ (a určitě menší než $5eV$). Kombinací analýzy pravděpodobností fragmentace a ab initio výpočtů [43] se podařilo určit, že ionizované klastry pyrrolu jsou tvořeny silně vázaným dimerovým iontovým jádrem a další molekuly tvoří solvatační obal tohoto systému. Jako další se také podařilo určit střední velikost Py_n klastrů v paprsku jako $\bar{n} = 3$.

Koexpanzí pyrrolových par s argonem, byly vytvořeny smíšené Py_nAr_m klastry. Z naměřených úhlových rozdělení a hmotových spekter těchto klastrů bylo určeno, že průměrný počet atomů Ar v těchto klastrech je $\bar{m} = 8$. Nepřítomnost smíšených fragmentů $(Py_kAr_l)^+$ ve hmotovém spektru vedla k závěru, že se Ar atomy během ionizace z klastru odpaří. Střední počet pyrrolových molekul v klastrech byl určen jako $\bar{n} = 4$. Celková střední velikost pyrrol-argonových klastrů je tedy $\bar{n} + \bar{m} = 12$.

Kapitola 6

Fotodisociační experiment - klastry pyrrolu, imidazolu a pyrazolu

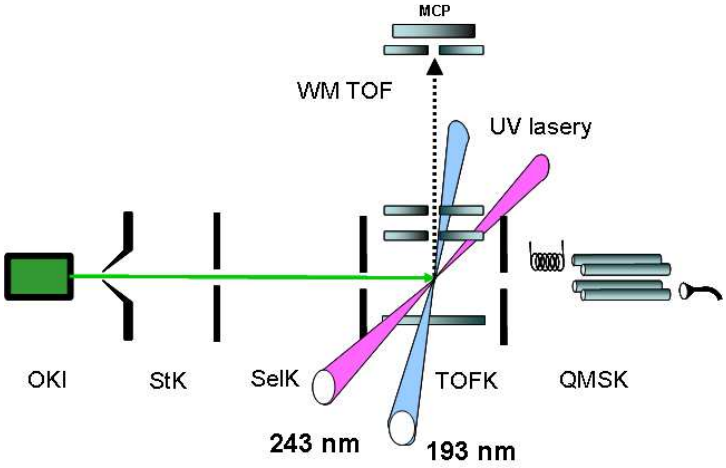
Cílem fotodisociační experimentu bylo prozkoumání fotolýzy Py, Im a Pr klastrů a její porovnání s fotolýzou izolovaných molekul. Zkoumal se zde vliv přítomnosti solventu na fotodisociační proces, a to pro klastry různých velikostí a při použití laserových pulsů různých vlnových délek. Byl zde také studován vliv různého typu vodíkových vazeb, jimiž jsou vázány molekuly v Py, Im a Pr klastrech, na fotochemické procesy.

6.1 Experimentální uspořádání

6.1.1 Schéma

Stejně jako v předešlém experimentu, není ani zde využíváno všech částí aparatury. Zjednodušené schéma pro tento experiment je znázorněno na OBR 6.1.

Paprsek klastrů daného velikostního rozdělení je vytvářen v OKI, prochází skimerem a pokračuje přes diferenciálně čerpané vakuové komory StK a SelK. Dále vstupuje do vysokovakuové TOFK, kde jsou klastry podrobeny fotolýze prostřednictvím UV laserů. Vznikající fragmenty jsou ionizovány laserovým zářením a poté detekovány pomocí kolmo umístěného time-of-flight spektrometru Willeyho-McLarenova typu (WMTOF). Ten může v závislosti na detekčním módu pracovat buď jako klasický hmotnostní spektrometr, nebo může analyzovat rychlostní rozdělení vodíkových fragmentů vznikajících při fotodisociaci molekul v klastru. Pro potlačení signálu pozadí, který pochází ze zbytkového plynu v komoře, je WMTOF obklopen měděným stíněním, které je udržováno na nízké teplotě cca 20 K pomocí héliového kryostatu. Detekce je prováděna pomocí MCP (multichannel plate) detektoru. Jako zdroj laserových pulsů jsou používány dva laserové systémy pracující na 243.07 nm (laserový systém Nd:YAGu) a 193 nm (excimerový laser), které jsou pofrobněji popsané v kapitole 4.2.



OBR 6.1 Zjednodušené schéma experimentálního uspořádání pro fotodisociační experiment.

Geometrie je taková, že klastrový paprsek, 193 nm laserový paprsek a osa WMTOF spektrometru jsou vzájemně kolmé. Laserový paprsek o 243 nm vstupuje do detektorové komory v rovině dané 193 nm laserovým paprskem a klastrovým paprsek, přičemž oba laserové paprsky spolu svírají úhel 17.5°. Časové synchronizace laserových pulsů se dosahuje řízením spínacích pulsů excimerového laseru pomocí Nd:YAG laseru přes časový zpožďovač. Časový úsek, o který disociační puls předchází ionizační, je cca 5 - 20 ns. Justáž časového posunutí byla provedena s ohledem na intenzitu a tvar měřených TOF spekter klastrů halogenvodíků, které byly v tomto experimentálním uspořádání studovány dříve, viz [27] a [46]. Stejným postupem bylo dosaženo prostorového překrytí obou laserových paprsků s bodem průniku klastrového paprsku a osy TOF spektrometru.

6.1.2 Expanzní podmínky

Způsob vytváření klastrového paprsku se v případě pyrrolu nijak nelišil od způsobu popsaného v kapitole 5.1.2. Opět šlo o supersonickou expanzi skrze kónickou trysku o průměru 60 μm, délce 2 mm a úhlu otevření 30°. Nosnými plyny byly helium He a argon Ar.

Pyrrol (98% čistota, katalog Aldrich) byl umístěn do rezervoáru vně vakuové komory, který byl termální lázní udržován na stanovené experimentální teplotě. Tam se ustanovil teplotě odpovídající tlak nasycených par a ty pak byly spolu s hnacím plynem vedeny do trysky. Používané podmínky identické s podmínkami pro rozptylový experiment, protože pro ně známe střední velikost klastrů v paprsku, jsou shrnuty v Tabulce 6.A.

V případě imidazolu a pyrarozolu byla situace komplikovanější. Obě látky jsou při běžných teplotách pevné, a abychom převedli do plynné fáze jejich dostatečné množství, bylo je nutné silně zahřívat. To však nebylo možné dělat v externím rezervoáru, protože

v přívodních trubičkách k trysce docházelo k jejich masivní kondenzaci a celou celou soustavu nebylo technicky možné vyhřívat jako celek. Proto byla vyrobena modifikace a rezervoár s pevnou substancí byl umístěn do vakuové komory přímo za trysku. Schéma úpravy je znázorněno na OBR 6.2 a OBR 6.3. Jako rezervoár byl použit Swagelock filtr ($5\mu m$) a filtrovací kartridge sloužila jako vanička pro pevné vzorky. Podstatnou nevýhodou této úpravy je malý objem rezervoáru, měřená substance poměrně velmi brzy vyprchá a je ji pak nutno doplňovat, což je vždy spojeno s otevřením vakuového systému. V současné době se tak pracuje na novém návrhu. Přesto stávající úprava našim měřením velmi dobře posloužila.

Tabulka 6.A Expanzní podmínky - pyrrol

Parametr	Expanze s He		Expanze s Ar
expanzní tlak p_0 (bar)	1.5	1.0	3.0
teplota trysky T_N $(°C)$	9	30	9
teplota rezervoáru T_R $(°C)$	8	-20	8
koncentrace pyrrolu (%)	0.33	0.065	0.16
střední velikost klastrů $\bar{n}$	3	1	12*

(* Střední velikost klastrů zde značí celkovou velikost ($\bar{m} + \bar{n} = 8 + 4$) klastrů $Ar_m Py_n$ v Ar expanzi)

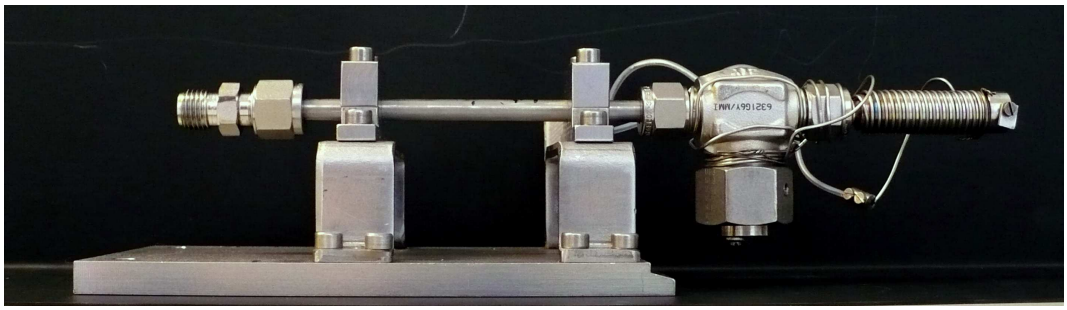
Měření s imidazolem a pyrazolem se prováděla v širším spektru koncentrací plynu v expanzní směsi. Koncentrační změny se prováděly pomocí regulace teploty rezervoáru. Tlak sublimačních par jsme v případě imidazolu určili dle empirického vztahu

$$p_{imidazol} = 10^{13.9979 - \frac{4337.81}{T}} \tag{6.1}$$

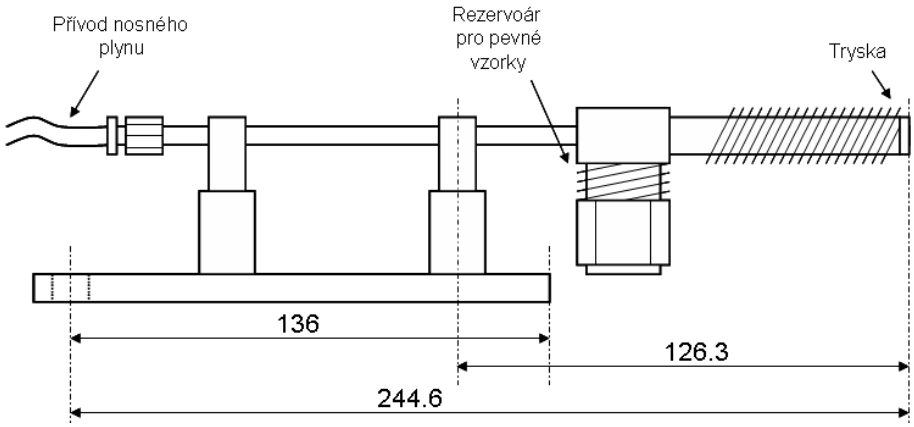
a v případě pyrazolu obdobným vztahem

$$p_{pyrazol} = 10^{14.448 - \frac{3919.02}{T}}. \tag{6.2}$$

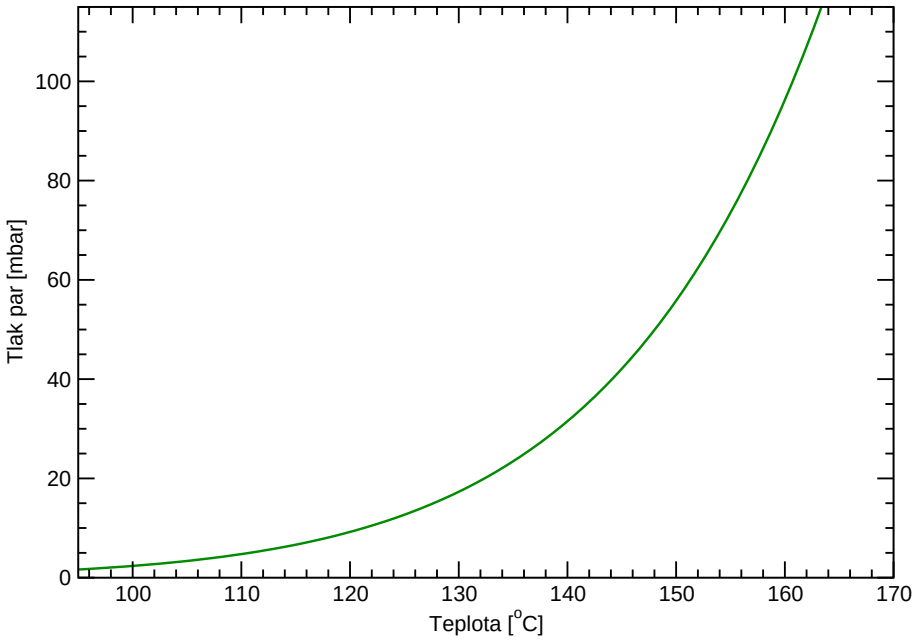
Obě relace jsou převzaty z [47]. Závislosti tlaků na teplotě v rozmezí, které jsme používali v experimentech, jsou znázorněny na OBR 6.4 a 6.5, konkrétní hodnoty používaných teplot a jim odpovídající koncentrace jsou pak v Tabulce 6.B.



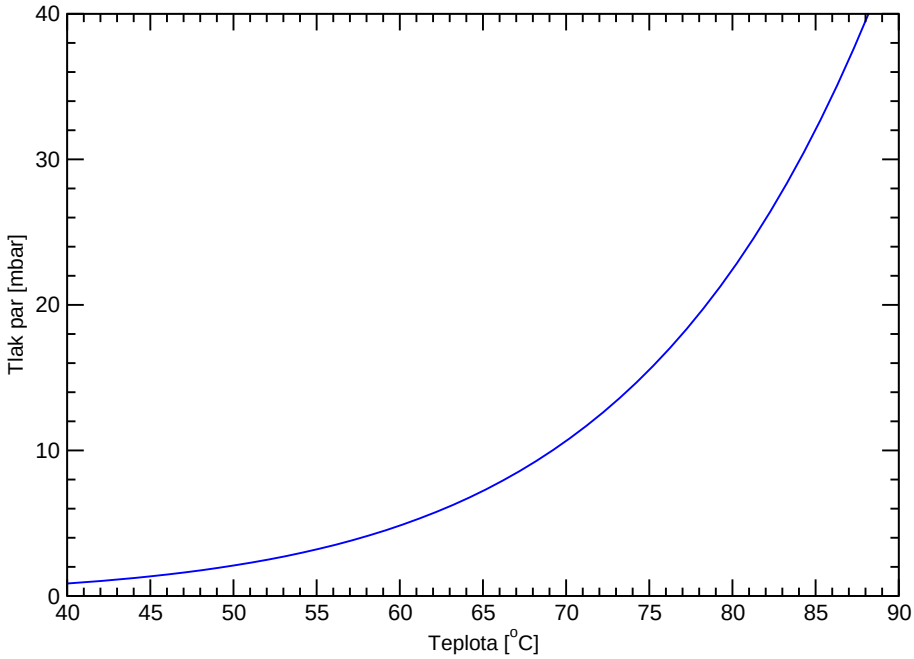
OBR 6.2 Modifikace expanzní trysky - fotografie



OBR 6.3 Schéma zobrazující úpravu trysky umožňující provádět měření s původně pevnými substancemi. Na obrázku jsou znázorněna i vinutí, tvořená odporovým drátem, umožňující separátní vyhřívání rezervoáru a trysky a kontrolu jejich teploty.



OBR 6.4 Závislost tlaku sublimačních par imidazolu na teplotě. V experimentu se teplota rezervoáru s imidazolem pohybovala v rozmezí 102 až 170°C, což odpovídá rozmezí tlaků 2,72 až 162,9 mbar.



OBR 6.5 Závislost tlaku sublimačních par pyrazolu na teplotě. V experimentu se teplota rezervoáru s pyrazolem pohybovala v rozmezí 47 až 83°C, což odpovídá rozmezí tlaků 1,65 až 28,5 mbar.

Tabulka 6.B Expanzní podmínky

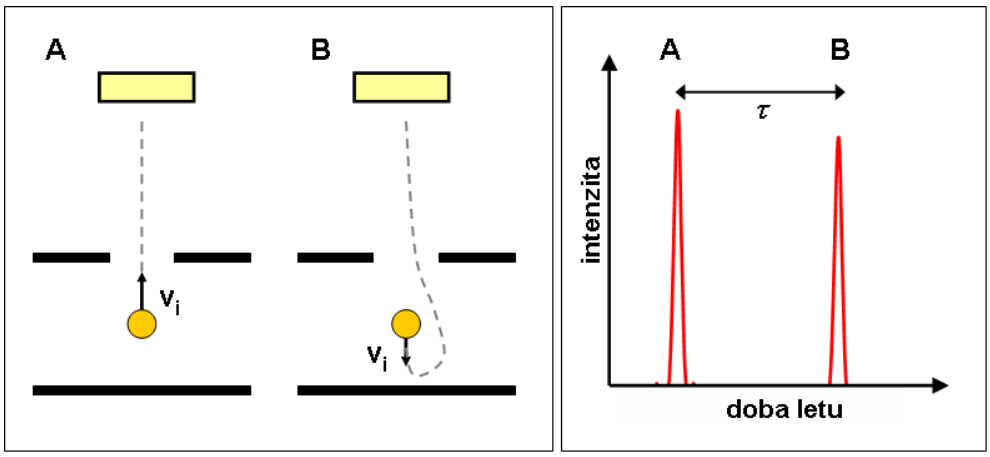
Imidazol					Pyrazol				
T_R $[°C]$	p_0 $[mbar]$	p_{He} $[bar]$	p_{Ar} $[bar]$	c [%]	T_R $[°C]$	p_0 $[mbar]$	p_{He} $[bar]$	p_{Ar} $[bar]$	c [%]
102	2.72	2.0	2.0	0.14	47	1.65	1.9		0.09
104	3.14		2.0	0.16	52	2.54	1.9		0.13
125	12.7	2.5	2.5	0.51	60	4.95	1.9		0.26
130	17.3	2.5	2.5	0.69	65	7.39	1.9		0.39
140	31.5	2.5	2.5	1.26	69	10.1	1.9		0.53
150	55.8	2.5	2.5	2.23	69	10.1		2.0	0.50
157	82.0	2.5	2.5	3.28	75	15.9	1.9		0.84
160	96.3	2.5	2.5	3.85	78	19.8	2.0		0.99
170	162.9	2.5	2.5	6.47	83	28.5	1.9		1.50

6.1.3 Měřící módy TOF spektrometru

Popisu fungování TOF spektrometru jsme se již dosti podrobně věnovali v kapitole 4.1.3. Ukázali jsme vztah (4.10) určující volnou délku T tak, aby byl splněn první řád prostorové fokusace iontů. Všimněme si, že tento vztah nezávisí na absolutní hodnotě extrakčních napětí, ale důležitá je pouze hodnota jejich vzájemného poměru. To však neznamená, že by absolutní hodnota použitých napětí neměla význam. Fragmenty vznikající během ionizačního procesu mají nenulovou kinetickou energii a způsobují rozšíření detekovaných píků. Šířka těchto píků je nepřímo závislá na velikosti extrakčních napětí.

Chceme-li tedy náš TOF spektrometr používat jako hmotový spektrometr, volíme vysoká urychlovací napětí (1kV a více), aby se tvar každého detekovaného hmotnostního píku co nejvíce blížil δ-funkci. Tento funkční režim nazýváme *mód s vysokým polem*.

Kromě tohoto využití nám volba vhodná extrakčních napětí umožňuje stanovovat počáteční kinetické energie ionizovaných disociačních fragmentů, v našem případě vodíkových. To znamená, že použité elektrické pole urychlující protony do detektoru po fotolýze molekuly a následném REMPI procesu je tak malé (∼1-10 V/cm), že ve snímaném TOF (time-of-flight) spektru zůstane zachována informace o původní energii fragmentů. Díváme se tedy na jeden TOF pík odpovídající hmotnosti protonu (1 amu) a studujeme jeho strukturu. Tento režim měření nazýváme *mód s nízkým polem*.



OBR 6.6 Mechanismus vzniku času obrátky τ, o který jsou posunuty píky A a B na TOF spektru vlevo. Vpravo vidíme dráhy letu dvou fragmentů. Fragment A má po disociaci vektor rychlosti orientovaný přímo do detektoru, a proto je detekován dříve. Naproti tomu fragment B má na počátku rychlost orientovanou opačným směrem a musí být nejprve extrakčním polem obrácen. Proto je detekován později.

Kinetická energie iontu se ve TOF spektrech projevuje tzv. časem obrátky τ, viz OBR 6.6. Fragmenty molekul, které jsou při disociaci orientovány směrem do detektoru přiletí a jsou detekovány dříve než fragmenty, které byly orientovány opačně a musí být el. polem nejdříve obráceny, a pak urychleny směrem do detektoru. Na TOF spektru

pozorujeme dvě maxima, jejichž vzdálenost odpovídá původní energii fragmentů. Čas obrátky se dá vyjádřit vztahem

$$\tau = 2\frac{mv_i}{q_e E_s}, \tag{6.3}$$

kde m je hmotnost fragmentu, E_s je intenzita extrakčního pole, q_e je náboj elektronu a v_i je počáteční rychlost fragmentu, která je přímo svázána s kinetickou energií.

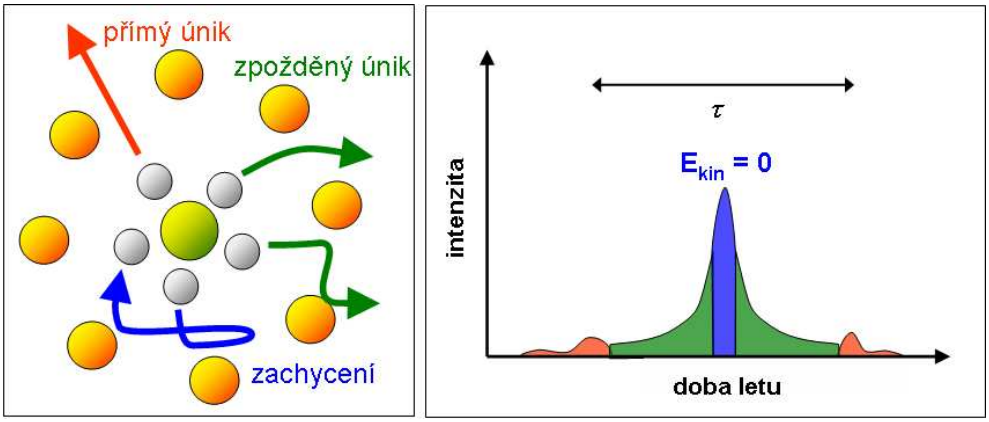
Jedna z důležitých vlastností tohoto módu je skutečnost, že většina vytvářených iontů se složkou rychlosti kolmou na směr mířící do detektoru opustí detekční radius a není zaznamenána, tj.

$$v_{trans} > \delta_r = \frac{r_D}{t_0}, \tag{6.4}$$

kde r_D je poloměr detekční oblasti, t_0 je střední doba, za kterou ionty dosahují detektor, a δ_r je maximální transverzální rychlost iontu, aby byl ještě detekován. V reálu tak detekujeme převážně jenom fragmenty, jejichž počáteční rychlosti jsou s osou detektoru téměř rovnoběžné.

Naproti tomu v módu s vysokým polem je rychlost δ_r díky vysokým extrakčním polím a tedy krátkým detekčním časům tak vysoká, že prakticky všechny ionty jsou detekovány.

Při disociaci klastrů je situace trochu odlišná. Klastrové prostředí ovlivňuje unikající fragmenty, které mu mohou předat část či dokonce všechnu svou energii, a my pak ve fotodisociačním spektru pozorujeme kromě přímého a zpětného píku i signál pocházející z oblasti mezi nimi. Snímané spektrum je navíc ovlivněno detekční pravděpodobností, která je pro pomalejší fragmenty vyšší než pro rychlejší, protože ty mají i nižší hodnotu transversální rychlosti. Tato situace je ilustrována na OBR 6.7.



OBR 6.7 TOF disociační spektra klastrů. Vlevo vidíme procesy probíhající v klastru po disociaci (disociovaná molekula je zelená, fragmenty šedé a okolní molekuly oranžové). Vpravo vidíme TOF spektrum s příspěvky, které barevně odpovídají vlevo uvedeným procesům. Červená barva značí fragmenty, které neztratily žádnou energii a odpovídají fragmentům disociace molekuly. Zelená barva značí fragmenty, které část své energie předaly srážkami okolním molekulám, modrá barva fragmenty, které ztratily celou kinetickou energii.

6.2 Analýza dat

Analýza experimentálních dat získaných při fotodisociaci a ionizaci se odvíjí od módu, v kterém byla daná data měřena. Pro převod TOF hmotových spekter, které se měří v módu vysokého pole, z časové do hmotnostní škály byl na základě pohybových rovnic a fokusačních podmínek vytvořen konverzní program, kterému se věnuje následující podkapitola.

Pro vyhodnocení fotodisociačních TOF spekter je používám komplexní program, který provádí Monte-Carlo simulaci celého fotodisociačního procesu a rekonstruuje rozdělení kinetické energie fragmentů, které dané spektrum vytvořily. Přitom bere v úvahu veškerou geometrii experimentu a používané expanzní podmínky. Podrobné informace týkající se tohoto simulačního programu lze nalézt v [46].

6.2.1 Konverzní program pro MS

Program `TOF_Convertor` pro konverzi TOF hmotových spekter z časové do hmotnostní škály byl vytvořen jako univerzální program fungující pro jakýkoli TOF spektrometr.

Změnou hodnot v souboru params.dat, lze změnit délky extrakčních polí s a d a volné dráhy T (v našem případě $s = d = 11.0$ mm, $T = 322.5$ mm). Na jejich základě program určí kořen δ rovnice (4.10), která vyjadřuje prostorovou fokusační podmínku prvního řádu. Z tohoto parametru je schopen počítat další veličiny. Používáme značení $\mathrm{U}_a = \mathrm{U}_d$ a $\mathrm{U}_b = \mathrm{U}_s + \mathrm{U}_d$. Napětí U_b se pak z δ vypočítá dle vztahu

$$U_b = U_a\left(1 - \frac{2}{\delta - 1}\right). \tag{6.5}$$

Vztah pro konverzi spekter dostaneme úpravou výrazu pro celkový čas letu částic (4.3)

$$m = t^2 \frac{q}{2\left[\frac{s}{\sqrt{2(U_b - U_a)}} + \frac{d}{U_a}\left(\sqrt{\frac{U_a+U_b}{2}} - \sqrt{\frac{U_b-U_a}{2}}\right) + \frac{T}{\sqrt{2(U_a+U_b)}}\right]^2} \tag{6.6}$$

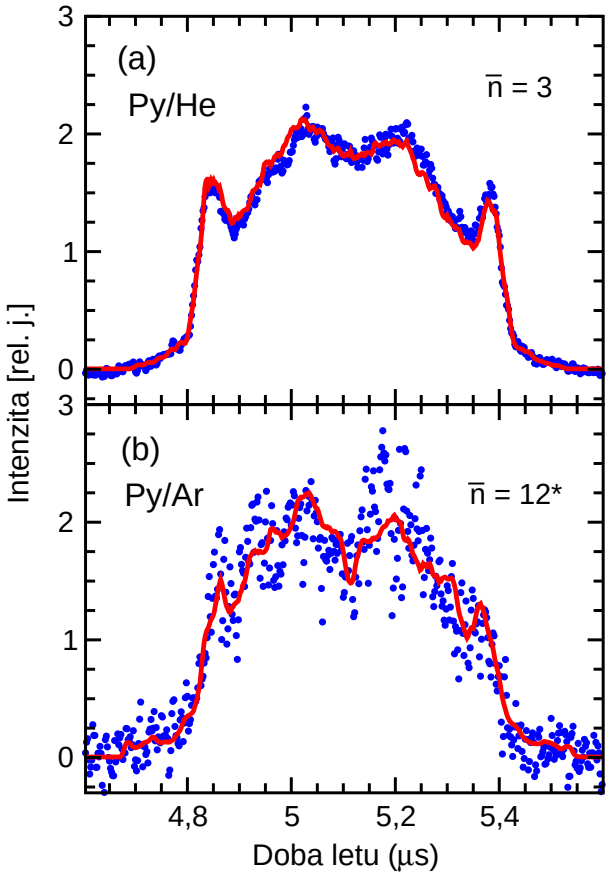
Program je konzolovou aplikací, spouští se na příkazové řádce dle následující syntaxe

`TOF_Convertor`[−`Ua` < `hodnota_napeti` >][< `vstupni_soubor` > [< `vystupni_soubor` >]]

- −`Ua` < `hodnota_napeti` > - umožňuje specifikovat nižší z hodnot napětí. Pokud tento parametr není zadán, program požádá o jeho zadání interaktivně.
- < `vstupni_soubor` > - soubor obsahující data, která mají být zkonvertována. Pokud není jméno zadáno, konverze se neprovede a pouze se vypočítá hodnota napětí U_b.

- < `vystupni_soubor` > - soubor, do kterého budou uloženy výsledky. Není-li specifikován, použije se jméno ve tvaru "< `vstupni_soubor` > `_mass`.

Program včetně zdrojového kódu a testovacích dat je přiložen na na CD, které je součástí diplomové práce.



OBR 6.8 Naměřená spektra TOF rozdělení H-fragmentů z fotolýzy pyrrolových klastrů vytvářených (a) při expanzi s heliem a (b) při expanzi s Ar. Měření byla provedena pro excitační vlnovou délku $\lambda = 243$ nm při polarizaci laseru 0° vůči ose TOF spektrometru.

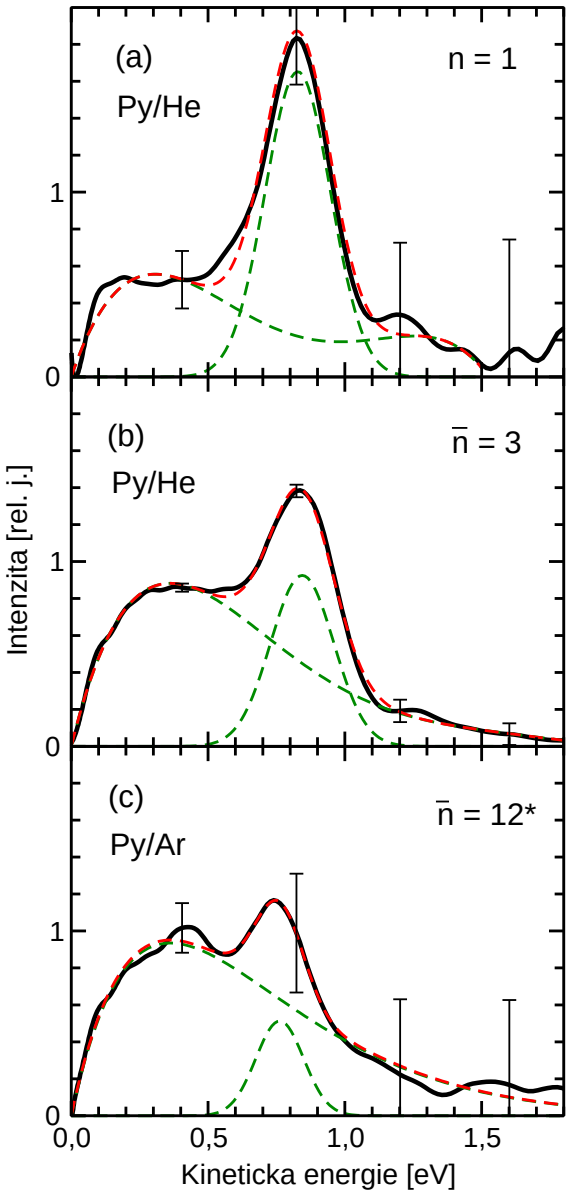
* Střední velikost klastru zde značí celkovou velikost $(\bar{m} + \bar{n})$ klastrů $Ar_m Py_n$ v Ar expanzi

6.3 Výsledky měření a diskuse

6.3.1 Pyrrol

V minulé kapitole jsme se věnovali rozptylovému experimentu pyrrolových molekul. Jedním z jeho výsledků bylo i určení střední velikosti klastrů v paprsku pro různé expanzní podmínky, resp. pro koexpanzi s různými vzácnými plyny. Fotodisociační experiment byl prováděn na shodných podmínek, tj. jmenovitě pro koexpanzi s He ($p_0 = 1.5$ bar, $T_R = 9$°C, koncentrace Py v He 0,33%, střední velikost klastrů v paprsku $\bar{n} = 3$) a s Ar

($p_0 = 3.0$ bar, $T_R = 9°C$, koncentrace Py v He 0,36%, střední velikost smíšených klastrů Py_nAr_m v paprsku $\bar{n} + \bar{m} = 4 + 8 = 12$). Hmotnostní kvadrupólová spektra odpovídající těmto parametrům jsou zobrazena na OBR 5.5. Navíc bylo provedeno měření při koexpanzi s heliem, kdy byla koncentrace pyrrolových par v paprsku velmi nízká (viz Tabulka 6.A) a měřená spektra odpovídala spektrům jednotlivých molekul.



OBR 6.9 Srovnání spekter KED vodíkových fragmentů z fotolýzy při 243 nm (a) molekuly pyrrolu, (b) pyrrolových klastrů o velikosti $\bar{n} = 3$ a (c) pyrrolových klastrů velikosti $\bar{n} = 12^*$. Naměřená data jsou v grafech vyznačena černými křivkami, červené přerušované křivky jsou fitem těchto dat skládajícím se z příspěvku rychlých a pomalých fragmentů (zelené přerušované křivky).

* Střední velikost klastru zde značí celkovou velikost $(\bar{m} + \bar{n})$ klastrů Ar_mPy_n v Ar expanzi

Fotodisociace

Na OBR 6.8 jsou znázorněna TOF spektra vodíkových fragmentů pocházejících z fotolýzy pyrrolových klastrů měřená pro výše uvedené střední velikosti $\bar{n} = 3$ (a) a $\bar{n} = 12$ (b). Měření byla provedena při použití excitační vlnové délky $\lambda = 243$ nm a pro polarizaci laseru rovnoběžnou s osou TOF spektrometru. V grafech jsou kromě samotných experimentálních hodnot (modré body) zobrazeny i červené křivky, které jsou fitem měření pomocí Monte-Carlo simulace. Výsledkem této simulace jsou spektra kinetické energie KED pozorovaných fragmentů znázorněná na OBR 6.9.

Na první pohled je zřejmé, že pozorovaná rozdělení vykazují bimodální charakter, který byl při fotodisociaci pyrrolových molekul pozorován již v dříve provedených experimentech [14], [16] a [13]. Pozorujeme užší intenzivnější pík fragmentů o vyšší energii (to znamená, že jsou i rychlejší, proto dále také rychlé/ý fragmenty/kanál) a širší pík o nižší intenzitě odpovídající fragmentům o nižší energii (pomalé/ý fragmenty/kanál). Při pohledu zpět na OBR 6.8 pak rychlé vodíkové fragmenty odpovídají píkům na okrajích spekter, zatímco pomalé fragmenty příslušejí jejich středním částím.

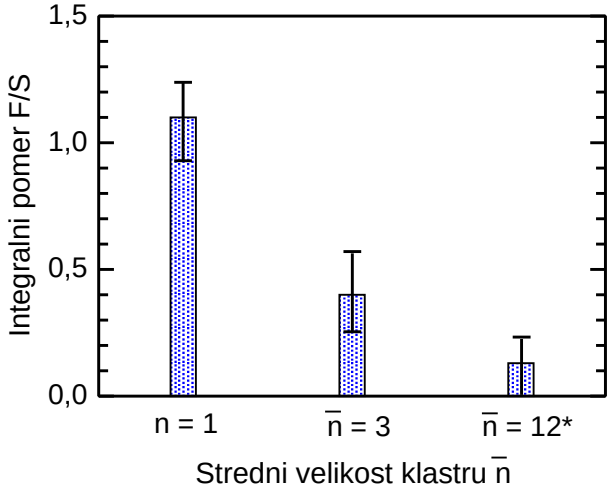
Při přímém srovnání spekter na OBR 6.9 je na první pohled zřejmé, že spektra naměřená pro klastry o střední velikosti $\bar{n} = 3$ vykazují při srovnání se spektrem samotné molekuly nižší příspěvek rychlých fragmentů relativně vztaženo ke množství pomalých fragmentů. Tento poměr rychlých fragmentům ku pomalým (F/S ratio) se pro klastry o vyšší střední velikosti $\bar{n} + \bar{m} = 12$ ještě dále zmenší.

Je nutné poznamenat, že často srovnáváme spektra, která mají velmi výrazně odlišné absolutní intenzity signálů. Např. spektrum kinetické energie na OBR 6.9c odpovídá TOF spektru na OBR 6.8b, které má mnohem nižší poměr signál/šum než spektrum na OBR 6.8a. Podobně spektrum molekuly na OBR 6.9a bylo změřeno při nižším absolutním signálu než spektrum na OBR 6.9b. Toto se pak promítá do velikosti absolutních chyb, které jsou v KED spektrech znázorněny. Pro naše účely však nejsou absolutní hodnoty naměřených signálů nezbytné, veškeré závěry, které činíme, pocházejí z relativního srovnání poměrů píků ve spektrech.

Spektrum pyrrolové molekuly na OBR 6.9a můžeme porovnat se spektry z jiných zdrojů, např. [16], [13], či [15]. Ve srovnání s nimi vykazuje námi prezentované spektrum o trochu vyšší příspěvek pomalých fragmentů (v poměru ku rychlým). Námi určená hodnota poměru je 3,6, zatím co z [15] získáváme hodnotu 4,5. Obě hodnoty jsou však s přihlédnutím k chybě měření stále v souladu. Na druhou stranu, spektra publikovaná v [13], vykazují při srovnatelné ionizační vlnové délce 244 nm pouze velmi nízkou intenzitu pomalých vodíkových fragmentů. Tento fakt se dá vysvětlit na základě odlišných způsobů detekce. V našem experimentálním uspořádání jsou ionizované fragmenty směrovány do detektoru pomocí malého extrakčního pole. Díky tomu je detekce nejúčinnější pro fragmenty s nulovou a nízkou počáteční energií. Během konverze z TOF spekter do KED rozdělení je s tímto počítáno, ale přesto může být pomalejší komponenta na výsledném spektrum lehce zesílena. Naproti tomu v experimentu v [13] jsou detekovány

neutrální vodíkové atomy a pomalé atomy s nenulovou komponentou rychlosti kolmo k ose TOF spektrometru mohou uniknout detekci častěji než rychlé. Tento experiment tedy naopak zeslabuje vliv pomalé komponenty na výsledné spektrum. Nicméně my se budeme věnovat pouze trendům, které vykazují spektra kinetických energií v závislosti na velikosti fotolyzovaných klastrů, a ty jsou na použité detekční metodě nezávislé.

Nelze také se stoprocentní jistotou tvrdit, že spektrum kinetické energie na OBR 6.9a pochází pouze od molekuly pyrrolu a neobsahuje žádný příspěvek pocházející z klastrů. Předpoklad, že snímáme spektrum molekuly, byl učiněn na základě použitých experimentálních podmínek, které jsou velmi podobné těm, jež byly použity jinými skupinami provádějícími podobná měření ([14], [16]), a tomu, že v odpovídajících kvadrupólových hmotnostních spektrech nebyly pozorovány žádné příspěvky odpovídající iontům Py_k^+ pro $k \geq 2$. Na základě těchto pozorování se tedy jeví jako oprávněný.



OBR 6.10 Poměr rychlých (fast - F) a pomalých (slow - S) fragmentů, které pocházejí z fotolýzy pyrrolových klastrů různých středních velikostí.

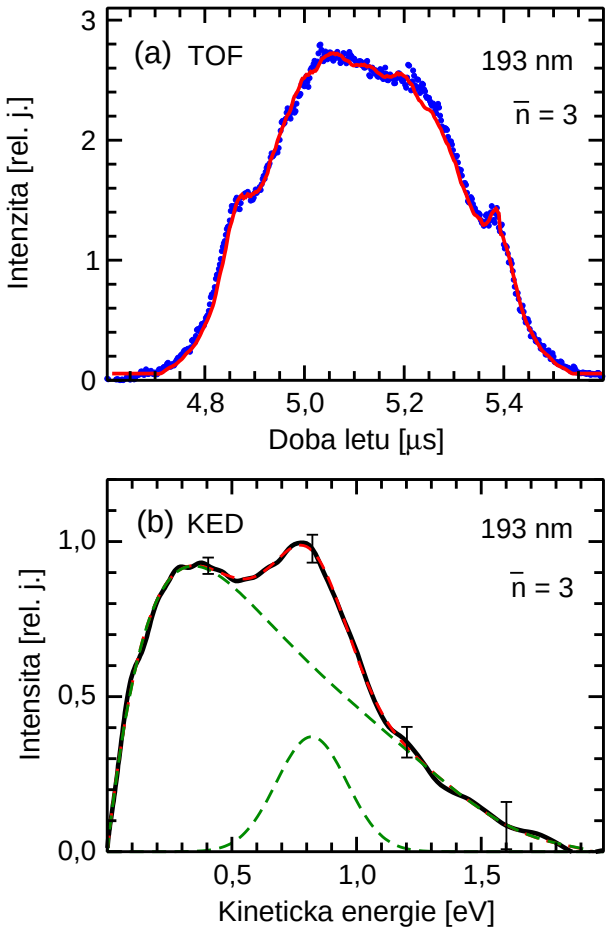
* Střední velikost klastru zde značí celkovou velikost $(\bar{m} + \bar{n})$ klastrů $Ar_m Py_n$ v Ar expanzi

Další věcí vhodnou k prodiskutování je otázka smíšených $Py_n Ar_m$ klastrů. V minulé kapitole jsme určili, že jejich střední velikost je rovna $\bar{n} + \bar{m} = 4 + 8 = 12$. Jejich přítomnost namísto jednoduchých pyrrolových však nemá na náš experiment ani vyvozované důsledky prakticky žádný vliv. Pozorování a diskutované výsledky jsou totiž spíše než na komplexitě struktury klastrů závislé pouze na jejich velikosti. Když tedy mluvíme o našich velkých klastrech, máme na mysli smíšené argon-pyrrolové klastry o střední velikosti $\bar{n} + \bar{m} = 4 + 8 = 12$, a mluvíme-li o našich malých klastrech, jedná se o čisté pyrrolové klastry střední velikost $\bar{n} = 3$.

Spektra vynesená na OBR 6.9 jsou nafitována pomocí dvou rozdělení, která simulují rozložení rychlých a pomalých vodíkových fragmentů. Stejný způsob fitu jako v našem případě je přitom použit např. v [14]. Rychlá komponenta je nafitována pomocí křivky normálního rozdělení a pomalá pomocí gaussovské křivky přenásobené lineárním

polynomiálním členem. Obě křivky v grafech na OBR 6.9 vyneseny zelenou přerušovanou čarou, jejich součet je křivka červená. Poměr mezi intenzitou rychlého a pomalého procesu (F/S) se pak určí jako poměr mezi integrály fitujících křivek. Uvedený postup velice dobře funguje pro spektra s převládající rychlou komponentou, ale se zvyšujícím se vlivem pomalé komponenty ztrácí na přesnosti. Proto byly pro vyhodnocení poměru F/S využity i další formy evaluace (poměr maxim, integrace s fixní hranicí energie, fit pomocí jiných křivek). Výsledné poměry F/S pro rozdílné střední velikosti klastrů jsou znázorněny na OBR 6.10 a je nutné podotknout, že ač je chyba určení poměru ve poměrně velká (dáno různými formami fitu), trend chování F/S poměru je na použité metodě evaluace nezávislý.

Z OBR 6.10 je naprosto zřetelné, že relativní intenzita příslušející rychlým fotofragmentům při fotolýze laserovým zářením o polarizaci 0° se významně snižuje se zvyšující se velikostí klastrů.



OBR 6.11 Změřené TOF spektrum vodíkových fotofragmentů po fotolýze pyrrolových klastrů o střední velikosti $n = 3$ na vlnové délce 193 nm (a) a jemu příslušné rozdělení kinetických energií (b). Naměřená data jsou na (a) vyznačena modrými body, červená křivka je Monte-Carlo simulace procesu. Na (b) jsou data znázorněna černou křivkou, zelené přerušované křivky značí fit rychlého a pomalého procesu a červená přerušovaná křivka fit sumární.

Experiment byl rovněž proveden při použití excitační vlnové délky $\lambda = 193$ nm, a to pro případ volných molekul a pro klastry o střední velikosti $\bar{n} = 3$. V obou případech byla naměřena velmi podobná spektra s převládající pomalou složkou, jak je zobrazeno na OBR 6.11a. Na OBR 6.11b je pak znázorněno příslušné rozdělení kinetické energie fragmentů a jeho fit.

Ze srovnání OBR 6.11 se spektry na OBR 6.9 je zřejmé, že při excitaci na 193 nm pozorujeme mnohem vyšší příspěvek pocházející z pomalých vodíkových fragmentů. F/S poměr je v tomto případě významně menší než při excitaci na 243 nm, $F/S = 0.20 \pm 0.04$. Fotodisociační kanál vedoucí k produkci pomalých fragmentů je tedy při excitaci na 193 nm posílen, což je ve shodě s předchozím pozorováním [13]. Stejný tvar spekter pro volnou molekulu i klastry navíc svědčí o tom, že při excitaci na 193 nm má kanál vedoucí k rychlým fotofragmentům mnohem menší význam.

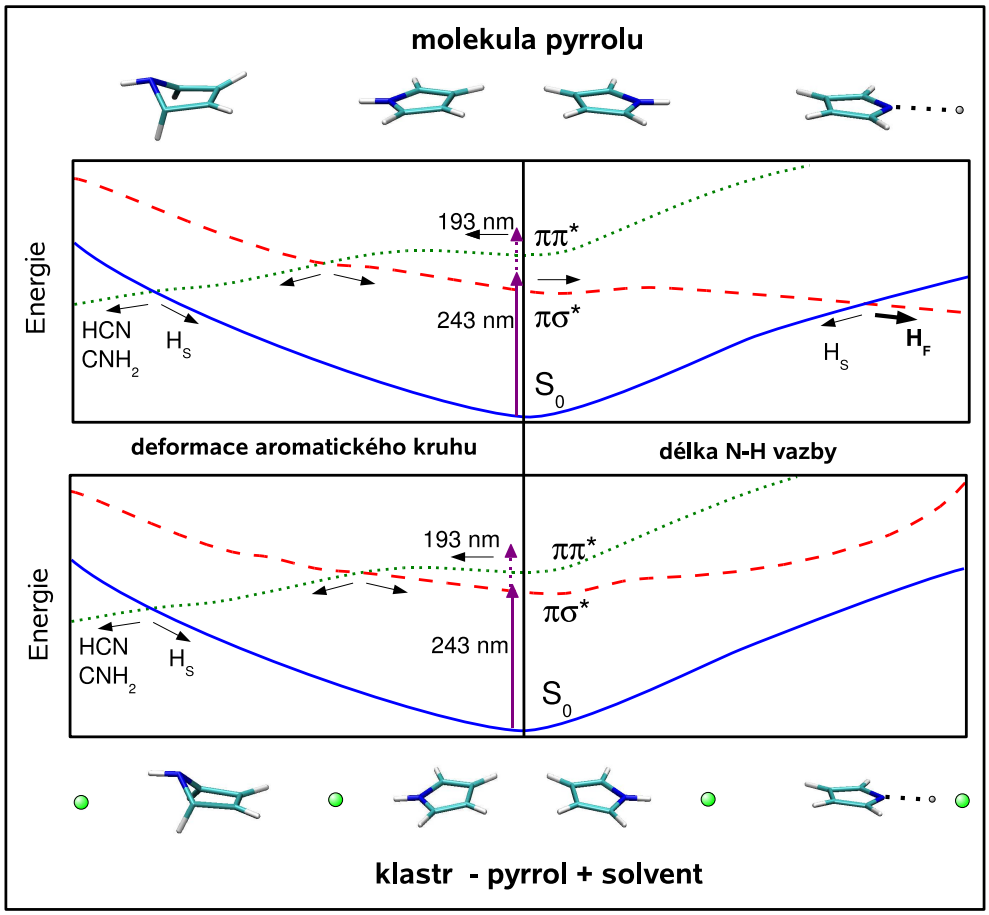
Je zajímavé, že ačkoli je energie deponovaná do klastru při excitaci na 193 nm (6.4 eV) o 1.3 eV vyšší než na 243 nm (5.1 eV), pozice píku odpovídajícího rychlým fotofragmentům zůstává nezměněna, a to $\sim$0.8 eV. To naznačuje, že proces, během něhož dochází k předání zmiňované energie do fragmentu zůstává nezměněn a je nezávislý na počátečním excitovaném stavu. Na pomalé složce KED se však vyšší excitační energie na 193 nm projevuje. Jí odpovídající distribuce je širší a zasahuje do vyšších energií než tomu bylo při excitaci na 243 nm.

Je důležité uvědomit si i to, že při experimentu s excitací na 193 nm nemůžeme zcela vyloučit příspěvek 243 nm laseru používaného pro následnou ionizaci vodíkového fragmentu. Předpokládáme, že intenzivní 193 nm puls rozdisociuje naprostou většinu látky v reakčním objemu před příchodem ionizačního pulsu, ale i přesto se může vyskytnout určité množství nerozdisociované látky a posléze přispívat do měřeného spektra. Charakter spektra na OBR 6.11 však naznačuje, že se majoritně jedná o výsledek disociace 193 nm. Příspěvek 243 nm procesu může maximálně o trochu zvětšit poměr F/S - prezentované spektrum tak představuje horní odhad F/S poměru pro 193 nm disociaci.

Vliv okolního prostředí na elektronickou strukturu a fotodynamiku pyrrolu byl zkoumán dosti podrobně i teoreticky skupinou *P. Slavíčka* při VŠCHT (více v [48]). Výchozím bodem byl mechanismus navržený Barbattim [18] pro disociaci izolované molekuly. V souladu s ním se pak studoval vliv klastrového prostředí na vertikální excitaci, $\pi\sigma^*/S_0$ kónickou intersekci, $\pi\pi^*/S_0$ kónickou intersekci a energetické bariéry oddělující tyto intersekce od Franck-Condonova bodu. Výpočty byly provedeny pro dva typy solventu. Jako strukturní archetyp byl nejprve použit argon a pro další výpočty i další molekula pyrrolu. Dosažené výsledky se dají dobře vysvětlit s použitím OBR 6.12.

V horní části OBR 6.12 je znázorněn průběh povrchů potenciální energie podél dvou reakčních koordinát - jednou je délka N-H vazby a druhou deformace aromatického kruhu molekuly - pro samotnou molekulu Py. V dolní části je obdobné schéma pro molekulu Py solvatovanou atomem Ar v rovině pyrrolového kruhu umístěném v

prodloužení N-H vazby. Na obrázku je znázorněn základní stav (modrá křivka) a dva excitované stavy (červená a zelená křivka). Fialové šipky znázorňují energii deponovanou do systému při excitaci příslušným laserem. Jsou naznačeny i tři různé kónické intersekce mezi stavy - $\pi\sigma^*/S_0$, $\pi\pi^*/S_0$ a $\pi\pi^*/\pi\sigma^*$. Šipky s H_S resp. H_F označují reakční cesty, podél nichž dochází ke vzniku pomalého resp. rychlého vodíkového fotofragmentu.



OBR 6.12 Schématický obrázek znázorňující vliv přítomnosti solventu na fotochemii pyrrolu. Horní obrázek zobrazuje situaci pro samotnou molekulu Py, dolní obrázek ilustruje vliv solvatace. V obou případech jsou znázorněny povrchy potenciálních energií podél dvou koordinát - délky N-H vazby a deformace aromatického kruhu molekuly. Základní stav je zakreslen modrou křivkou, $\pi\sigma^*$ červenou čárkovanou křivkou a $\pi\pi^*$ zelenou tečkovanou křivkou.

Při pohledu na pravé horní schéma tedy vidíme, že po excitaci laserovým pulsem na 243 nm se molekula dostane do $\pi\sigma^*$, tento stav má kónickou intersekci se stavem základním a mohou tedy nastat dvě možnosti. Molekula zůstane v $\pi\sigma^*$ stavu a rozdisociuje podél N-H vazby, čehož výsledkem je rychlý fotofragment. Nebo dojde k přechodu do vysoce vzbuzené vibrační hladiny základního elektronického stavu, avšak molekula má stále dostatek energie k disociaci. Statistickým procesem pak dojde k akumulaci dostatečné energie v N-H vazbě a molekula také disociuje, avšak energie fragmentu již

je nižší. Molekula může rovněž přejít oblastí kónické intersekce diabaticky na potenciální povrch základního stavu, a tam dále disociovat. Pomalé fragmenty mohou také vznikat přechodem na S_0 podél druhé koordináty. Podobně to funguje i na ostatních schématech.

Přítomnost solventu na dolním schématu je simulována přítomností Ar atomu, který byl umístěn ve fixní vzdálenosti v rovině uhlíkových atomů, aby simuloval bariéru vzniklou solvatací Py v klastru. Na obrázku je vidět, že přítomnost Ar atomu má velký vliv na kónickou intersekci podél N-H koordináty. Základní stav a $\pi\pi^*$ zůstanou prakticky nezměněny, ale deloklizovaný $\pi\sigma^*$ Rydbergův stav se posune o $\sim$0.5 eV a kónická intersekce mezi stavy zanikne. Kanál zodpovědný za vznik rychlých vodíkových fragmentů se tím uzavře. Naproti tomu změny tvaru potenciálních povrchů podél deformační koordináty vyvolané přítomností Ar atomu nejsou prakticky žádné. $\pi\pi^*/S_0$ intersekce zůstává otevřena a populace pomalých fragmentů touto cestou není ničím omezována. To se nezmění, ani když Ar atom nahradíme jinou molekulou pyrrolu. V tom případě se otevřou ještě další reakční koordináty vedoucí k různým chemickým reakcím, které však zde nezkoumáme.

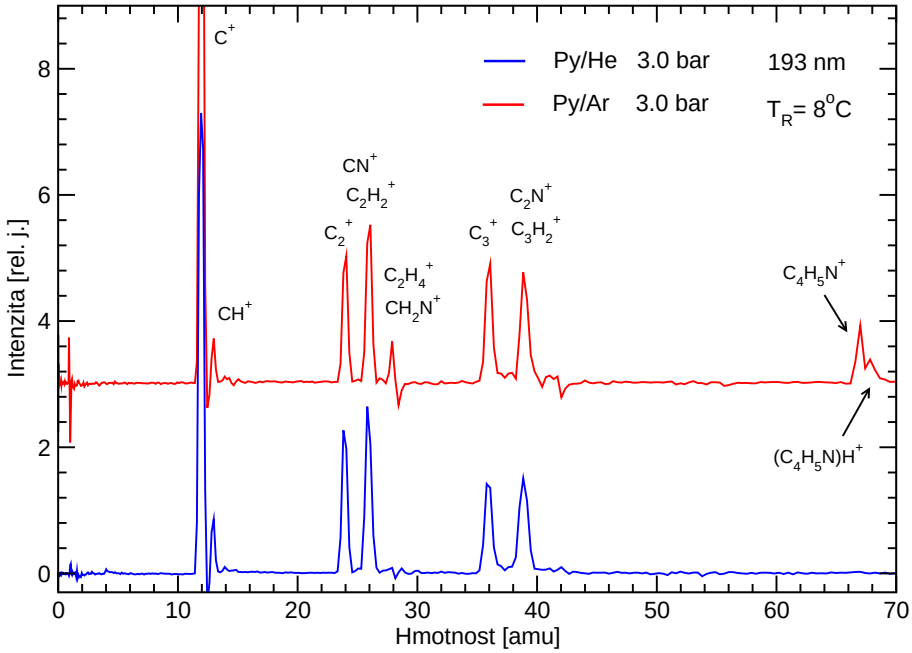
TOF hmotnostní spektra

Měření hmotnostních spekter proběhlo za stejných podmínek jako měření fotodisociační. Rozdíl byl pouze v detekčním módu TOF spektrometru, který pracoval s vysokým extrakčním polem. Naměřená hmotnostní spektra pro Py/He i Py/Ar koexpanzi jsou zobrazena na OBR 6.13. Na první pohled je patrný rozdíl, kdy na horním spektru vidíme tři píky odpovídající hmotám 28 ($C_2H_4^+$, CH_2N^+), 67 (pyrrolový iont Py^+) a 68 (iont PyH^+), které se na spodním spektru nevyskytují.

V kapitole 5 jsme došli k závěru, že při koexpanzi s Ar dochází k tvorbě větších a také heterogenních klastrů. Výše uvedené fragmenty pozorované v horním spektru tedy zřejmě pocházejí z nich. Protonovaný iont PyH^+ musí vznikat fragmentací nějakého většího Py_n klastru a i samotný iont Py^+ zřejmě vzniká až ionizací větších klastrů, jak nám naznačuje jeho nepřítomnost na dolním spektru.

Nabízí se srovnání s předešlými ionizačními experimenty prováděnými pro molekulu. Spektrum fragmentů molekuly po ionizaci dopadem elektronu o energii 70 eV (NIST Chemistry Database) vykazuje skupinu fragmentů v okolí hmot 28 a 40 amu, ale hlavním ionizačním fragmentem je Py^+. Série spekter dokumentující jednofotonovou ionizaci při rozmezí energie fotonu od 8 do 27 eV z [19] pak vypovídá o tom, že při menších ionizačních energiích je hlavním převládajícím ionizačním fragmentem Py^+. Jeho relativní příspěvek ve spektru se stoupající energií ionizace klesá, ale nejintenzivnějším píkem přestane být až u energií fotonu okolo 20 eV. Dokonce i při energii 27 eV je jeho relativní intenzita stále vyšší, než jakou pozorujeme my. A pro porovnání máme i hmotnostní spektrum po multifotonové ionizaci molekuly pyrrolu při 243 nm, které bylo měřeno v [17]. To vykazuje tendenci molekuly fragmentovat při multifotonovém

procesu na mnohem menší fragmenty a intenzita píku Py^+ je zde poměrně malá.



OBR 6.13 Hmotnostní spektra klastrů pyrrolu po vícefotonové ionizace při 193 nm. Obě spektra byla měřena za obdobných experimentálních podmínek, lišil se pouze použitý expanzní plyn a tedy střední velikost fotolyzovaných klastrů. Modrá křivka odpovídá spektru z Py/He koexpanze, červená z Py/Ar koexpanze. Na horním spektru jsou viditelné fragmenty o hmotnosti 28, 67 a 68 (v amu).

Naše spektra byla měřena při vlnové délce 193 nm a ionizovali jsme klastry. Protože energie 193 nm fotonu je 6.4 eV, je zřejmé že námi pozorovaný proces je také vícefotonový (s přihlédnutím k používaným intenzitám pravěpodobně dvoufotonový). Do klastrů je tedy celkově deponována energie 12.8 eV. Přesto je fragmentační proces mnohem destruktivnější i než u dvojnásobné energie ionizace jednofotonové. Vysvětlení pravděpodobně tkví v dobře známém IVR (Intramolecular Vibrational Redistribution) procesu [49]: Po absorpci prvního fotonu se dodaná energie rozprostře do různých stupňů volnosti v molekule a vybudí jednotlivé vazby a následná absorpce druhého fotonu tak způsobí rozpad různých vazeb na mnohem menší fragmenty.

Porovnání horního a dolního spektra je také jasnou evidencí existence klastrů. Dolní spektrum vypovídá o tom, že dodaná ionizací dodaná energie byla dostatečná na to, aby klastry vzniklé koexpanzí s He (tj. o střední velikosti 3), přiměla k rozpadu na fragmenty o maximální hmotnosti 32. Naproti tomu stejná energie předaná do klastru vzniklého koexpanzí pyrrolu s Ar (o střední velikosti 12) už takto úplnou fragmentaci nezpůsobila a vidíme zde i fragmenty odpovídající ionizovanému monomeru pyrrolu Py^+ a v menší míře i jeho protonované formě PyH^+.

Ukázalo se tedy, že multifotonová ionizace je v případě ionizace molekul a klastrů pyrrolu proces, který ústí v mnohem větší fragmentaci, než ionizace nárazem elektronu

o energii 70 eV i než ionizace jedním fotonem o stejné energii (13 eV) a dokonce i energii více než dvakrát větší (27 eV). Ve smímaných spektrech se projevilo i to, že pocházejí z klastrů.

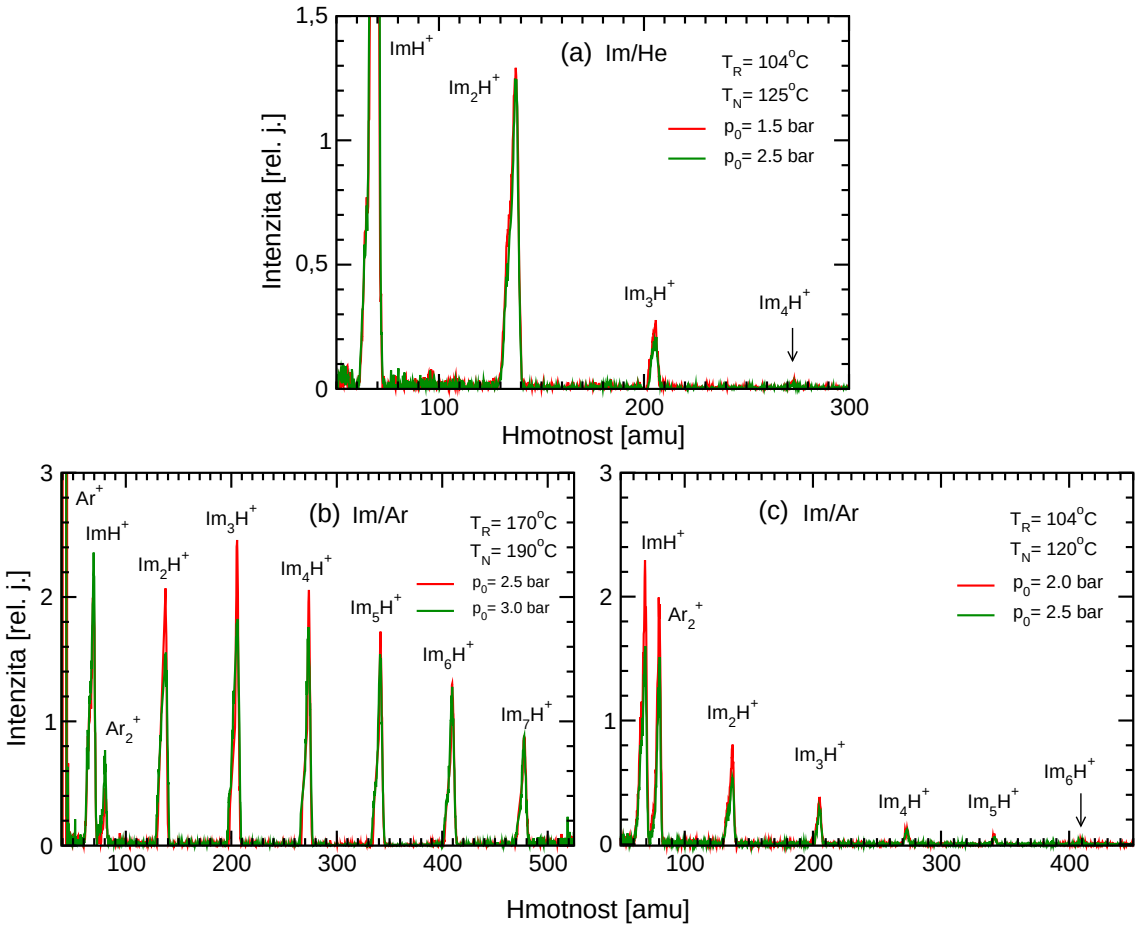
6.3.2 Imidazol

Měření s molekulou imidazolu probíhala podle stejného schématu jako v případě pyrrolu. Na OBR 6.14 jsou znázorněna hmotová spektra fragmentů imidazolových klastrů po ionizaci nárazem elektronu o energii 70 eV. Klastry byly opět připravovány seeded beam technikou jako v předchozím případě - přehled expanzních podmínek je v Tabulce 6.B. Na OBR 6.14a vidíme fragmenty pocházející z Im/He expanze na OBR 6.14b a c fragmenty z Im/Ar expanze. Na každém grafu jsou znázorněna dvě spektra měřená za stejné teploty, a tedy stejného tlaku sublimačních imidazolových par, ale odlišného tlaku nosného plynu, a tedy různé koncentrace a tendence k tvorbě klastrů. Zvýšení tlaku expanzního plynu má totiž v případě neměnné koncentrace substance, kterou obsahuje, podpůrný vliv na vznik větších klastrů. V našem případě však zvýšení tlaku nosného plynu způsobí snížení koncentrace imidazolu v expanzi. Který efekt převládá je tak vidět až na naměřených spektrech. Červená křivka představuje ve všech případech spektrum odpovídající koncentraci vyšší, zelená nižší. Spektra na OBR 6.14b i c obě odpovídají Ar expanzi. Jejich odlišný charakter je způsoben různou koncentrací imidazolu v expanzním plynu.

Z hmotnostního spekter je zřejmá tendence imidazolových klastrů k fragmentaci na protonované klastrové fragmenty obsahující různý počet celých imidazolových molekul. Tímto způsobem fragmentují např. další klastry vázané klasickými vodíkovými můstky, jako klastry vody či amoniakové klastry [12]. Jedná se však o jiný způsob, než jaký jsme pozorovali u pyrrolových klastrů. Příčinou tohoto chování je přítomnost volného elektronového páru na jednom z dusíků, který se před ionizací účastní vodíkové vazby a na nějž se vodík po ionizaci kovalentně váže. Jedná se tedy o důsledek jiného charakteru vodíkové vazby mezi molekulami v klastrech než v případě pyrrolu, kde se vodík váže na π-elektrony aromatického kruhu.

Z naměřených spekter vyplývá slabá nepřímá závislost intenzity pozorovaných píků na tlaku nosného plynu, a tedy koncentraci imidazolových par v expanzní směsi. Mnohem výraznější efekt než změna tlaku má však změna teploty rezervoáru.

Pří nízkých teplotách (viz OBR 6.14c) vykazuje spektrum exponenciální útlum intenzit Im_kH^+ píků. Při vysokých teplotách (viz OBR 6.10b) pozorujeme, že má rozdělení ionizovaných Im_kH^+ odlišný charakter a nabývá maxima pro $k = 3$. Následný pokles intenzit těžších fragmentů je velmi pozvolný. Rozdíl koncentrací imidazolových par v expanzním plynu je pro tato spektra cca padesátinásobný ($\sim 6\%$ pro spektrum b a $\sim 0.12\%$ pro spektrum c). Toto pozorování je v souhlasu s koncentrační závislostí velikosti vytvářených klastrů.

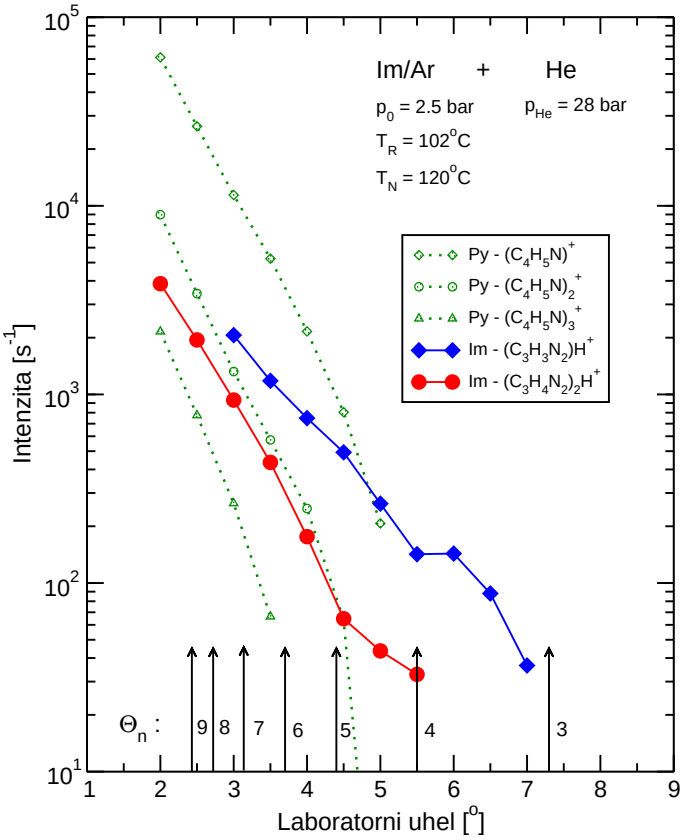


OBR 6.14 Hmotová spektra klastrových fragmentů Im_kH^+ po ionizaci elektronem o 70 eV. Paprsek klastrů byl v případě (a) vytvářen koexpanzí imidazolových par s He, případě (b) a (c) koexpanzí s Ar. Expanzní podmínky jsou vyznačeny v horní části grafů. Spektra změřená při vyšší koncentraci imidazolu v expanzním plynu jsou vynesena červenými křivkami, spektra změřená při koncentraci nižší křivkami zelenými. Na grafu (b) je patrna přítomnost Ar_2^+ fragmentu.

Spektrum fragmentů klastrů z expanze s He, viz OBR 6.14a, vykazuje stejný charakter pro všechny měřené koncentrace imidazolu v expanzní směsi. Je patrný exponenciální pokles intenzit těžších fragmentů.

Na OBR 6.15 je zobrazeno úhlové rozdělení klastrů vytvářených expanzí s Ar po rozptylu heliovým atomárním paprskem. Z podobných měření lze určit střední velikost klastrů v expanzi (viz. rozptylový exeriment, kapitola 5). Zde se jedná o předběžný experiment, nicméně i z něj lze vyvodit některé závěry. Modrou křivkou je vyznačeno úhlové rozdělení protonovaného monomerového fragmentu imidazolu ImH^+ a červená křivkou přísluší protonovanému dimeru Im_2H^+. Na obrázku jsou také zobrazena úhlová rozdělení pro iont monomeru, dimeru a trimeru pyrrolu umožňující přímé srovnání s tímto měřením. Protože jsou hmotnosti imidazolu a pyrrolu téměř shodné a shodné jsou i rychlosti klastrů v paprsku (rychlost je určena expanzním plynem), jsou prahové

úhly vyznačené v obrázku pro imidazolové i pyrrolové klastry téměř totožné (v rámci rozlišovací schopnosti experimentu).



OBR 6.15 Úhlové rozdělení imidazolových klastrů po rozptylu s paprskem He atomů. Předběžné měření, kdy byly klastry vytvářeny expanzí s Ar. Na grafu je zobrazeno rozdělení pro iontové fragmenty protonovaného monomeru ImH^+ (modré body) a protonovaného dimeru Im_2H^+ (červené body). Tečkovaně jsou vynesena úhlová rozdělení příslušející pyrrolovým klastrům (viz OBR 5.6b), která slouží pro srovnání. Pro větší názornost jsou experimentální body spojeny v linie. Šipky v dolní části grafu značí pozice prahových rozptylových úhlů.

Na základě hmotnostních spekter na OBR 6.14 a úhlového rozdělení na OBR 6.15 nyní můžeme provést srovnání se spektry naměřenými pro pyrrol a velikost studovaných klastrů odhadnout. Spektrum pro Im/He expanzi vykazuje velmi podobný charakter jako spektrum pro expanzi Py/He (viz OBR 5.5b). Obě spektra vykazují exponenciální pokles intenzit pro fragmenty vyšších velikostí. Ten je v případě Im/He expanze o trochu strmější, a tedy klastry Im_n vznikající expanzí s He budou ve smyslu střední hodnoty pravděpodobně o trochu menší než jejich pyrrolové protějšky. Na druhou stranu námi detekované fragmenty jsou mají strukturu Im_nH^+, a tudíž všechny pocházejí z větších klastrů, což u pyrrolu není zcela splněno, protože detekované Py_n^+ fragmenty mohou pocházet i z klastrů stejné velikosti (více viz kapitola 5). Spokojíme se tedy s odhadem, že střední velikost imidazolových klastrů při expanzi He se je $\bar{n} \approx 1 - 4$.

Podobně budeme postupovat i v případě expanze Im/Ar. Z úhlového rozdělení na OBR 6.15 je vidět, že detekované ionty ImH^+ pocházejí minimálně z neutrálního tetrameru a ionty Im_2H^+ z neutrálního pentameru. Budeme tedy předpokládat, že detekované ionty na OBR 6.14b a c pocházejí z neutrálních klastrů o velikosti minimálně o tři větší. Spektrum na OBR 6.14c je velice podobné tomu jaké jsme získali i pro pyrrol (viz OBR 5.5a). Exponenciální pokles intenzit je však pro případ Im o trochu rychlejší. Nafitujeme-li toto spektrum, získáme pro odhad střední velikosti imidazolových fragmentů protonovaný dimer, a protože jsme výše ukázali, že neutrální prekurzor je asi o tři větší, získáváme pro počet molekul Im v klastru, který vzniká při jeho nízké koncentraci v expanzní směsi, odhad $\bar{n} \approx 3 - 6$.

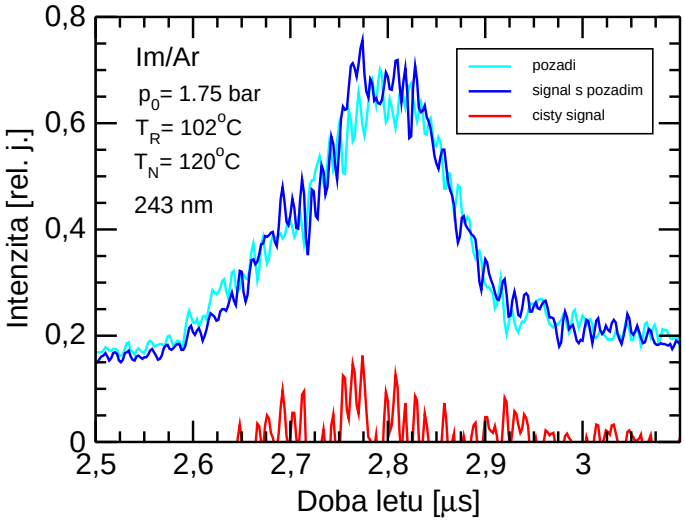
V případě vysoké koncentrace par Im v expanzní směsi má spektrum odlišný charakter, viz OBR 6.14b. U píku Im_4H^+ až Im_7H^+ je vidět pomalý pokles intenzit a lze ho proto očekávat i pro těžší fragmenty. Střední velikost detekovaného fragmentu se pohybuje kolem Im_5H^+ a střední počet molekul Im v těchto klastrech by tak mohl být kolem $\bar{n} \approx 6 - 10$.

Dá se očekávat, že klastry vznikající při Im/Ar expanzi jsou, analogicky k situaci s pyrrolem, také smíšené. Tento předpoklad je také potvrzen evidencí píku Ar_2^+ v naměřených spektrech. Při takto vysokých teplotách expanzní směsi již totiž samotný Ar neklastruje a pozorovaný pík tedy musí být ionizačním fragmentem Im_nAr_m klastrů.

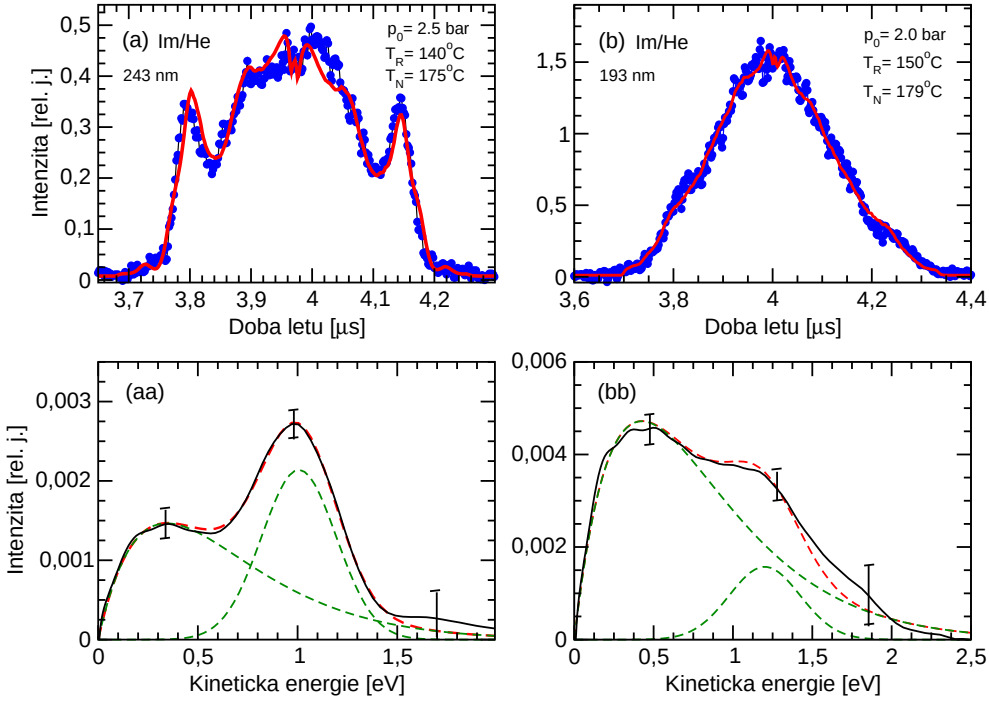
Fotodisociace

Na OBR 6.16 je zobrazeno TOF spektrum vodíkových fragmentů pocházejících z fotolýzy imidazolových klastrů, které byly připraveny v Im/Ar expanzi. Měření bylo provedeno při excitační vlnové délce 243 nm. Ani po dlouho trvající akumulaci dat však nebyl pozorován žádný signifikantní signál pocházející z klastrů (červená křivka) - veškerá detekované fragmenty (tmavě modrá křivka)pocházely z uhlovodíků pozadí (světle modrá křivka).

Naproti tomu fotodisociační měření s klastry z Im/He expanze dávala zřetelný signál, a to pro excitační vlnovou délku 243 nm i 193 nm. Naměřená spektra TOF rozdělení a jim příslušející rozdělení kinetických energií fragmentů jsou zobrazena na OBR 6.17. Stejně jako v případě pyrrolových klastrů pozorujeme bimodální charakter spekter a významný pokles příspěvku rychlejších fragmentů při použití kratší excitační vlnové délky.



OBR 6.16 TOF rozdělení H-fragmentů z fotolýzy imidazolových klastrů vytvářených při expanzi s Ar pro použitou excitační vlnovou délku $\lambda = 243$ nm. Tmavě modrá křivka znázorňuje naměřený signál ještě obsahující příspěvek pozadí, světle modrá signál pozadí a červená jejich rozdíl - čistý signál, který však nevystupuje z šumu.



OBR 6.17 TOF spektrum vodíkových fragmentů po fotolýze imidazolových klastrů (a, resp. b) a jim příslušející rozdělení kinetických energií (aa, resp. bb). Graf (a) odpovídá měření při excitační vlnové délce 243 nm - experimentální data jsou vyznačena modrými body, červená křivka je Monte-Carlo simulací procesu - graf (b) excitační vlnové délce 193 nm. Rozdělení kinetických energií je vyneseno černou křivkou. Zelené přerušované křivky představují fity rychlého a pomalého procesu a červená křivka fit sumární.

Při fotodisociaci našich malých klastrů (Im/He expanze, OBR 6.17) odpovídá pozorované chování velmi dobře chování malých pyrrolových klastrů. Při excitační vlnové délce 243 nm je dobře patrné relativní zeslabení propagace rychlých fragmentů. Pro imidazolové klastry sice zatím nebyly provedeny výpočty týkající se jejich fotodynamiky, ale zdá se, že vliv klastrového prostředí je podobný jako v případě pyrrolu. Tvar povrchů potenciální energie pro základní S_1 stav i stavy $\pi\sigma^*$ a $\pi\pi^*$ je pro imidazolovou a pyrrolovou molekulu velmi podobný [25]. Je tedy možné předpokládat i podobné chování v přítomnosti solventu. Při uvážení tohoto předpokladu, by klastrové prostředí stejně jako u pyrrolu způsobilo změnu tvaru potenciálního povrchu podél N-H vazby a zmizela by kónická intersekce se základním stavem. Jakákoli disociace podél této reakční koordináty by tak byla znemožněna. Pohybuje-li se střední velikost klastrů v paprsku okolo trimeru, je zde velké množství imidazolu ve formě monomeru, který má volnou N-H vazbu, a dimeru, který má také jednu volnou N-H vazbu přístupnou pro fotodisociaci stejně jako v molekule. Až trimery imidazolu vytvářejí cyklické struktury, ve kterých se všechny aminové skupiny účastní vodíkových vazeb, uplatňuje se výše zmíněný solvatační efekt a disociace podél N-H koordináty je znemožněna. Pomalé fragmenty však vznikají disociací podél dalších jiných koordinát. Tím dochází k relativnímu snižování intenzity rychlých fragmetů. Vodíkové fragmenty, které pozorujeme při disociaci menších klastrů na 243 nm, tedy pocházejí z monomeru a dimeru.

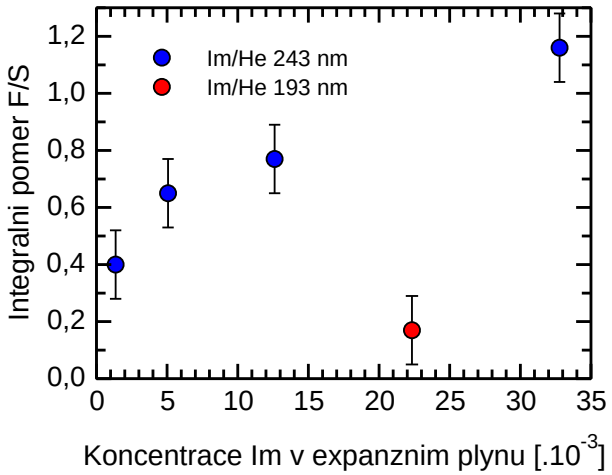
Při fotodisociaci velkých smíšených imidazol-argonových klastrů při 243 nm nepozorujeme v našich měřeních prakticky žádný měřitelný signál (viz OBR 6.16). Toto pozorování není zcela ojedinělé. Stejný výsledek jako my dostala ve svém experimentu i skupina *Kitsopoulose* [15], v jejichž případě se však údajně jednalo o disociaci klastrů $PyXe$. Obsahuje-li při Pr/Ar expanzi námi studovaný paprsek pouze velké klastry, kde nejsou přítomny žádné monomerové ani dimerové struktury, je nepřítomnost fotodisociačního signálu v souladu s předešlou diskuzí. Tento závěr přitom není v rozporu s výsledky, které jsme dostali pro fotodisociaci pyrrol-argonových klastrů. Už tam byl pozorován signál asi o řád nižší než v Py/He expanzích (viz OBR 6.8b). Pokud bychom stejným způsobem snížili signály měřené v Im/He expanzi, dostaneme se na úroveň signálu patrnou na OBR 6.16.

Stejný vliv jako u pyrrolu má na menší klastry i fotodisociace při 193 nm (viz OBR 6.17). Pozorujeme zesílenou propagaci pomalých fragmentů, které pochází z disociace podél jiné koordináty (deformace aromatického kruhu).

Pro Im/He expanzi byla měřena rozdělení kinetické energie fragmentů pro různé koncentrace imidazolových par v expanzní směsi. Vyhodnocené integrální poměry rychlé a pomalé složky F/S v závislosti na koncentraci jsou vyneseny na OBR 6.18. Modré body označují disociaci při vlnové délce 243nm a modrý bod disociaci při 193 nm.

Závěrem lze tedy říci, že přestože jsou molekuly v klastrech imidazolu vázány dohromady pomocí jiného druhu vodíkové vazby a klastry mají tudíž jiný charakter pa-

trný z rozdílných QMS (hmotnostní spektra po disociaci nárazem elektronu detekovaná kvadrupólovým spektrometrem) i TOFMS (TOF hmotnostní spektra), je jejich disociační chování a jeho změny způsobené solvatací v klastru analogické.



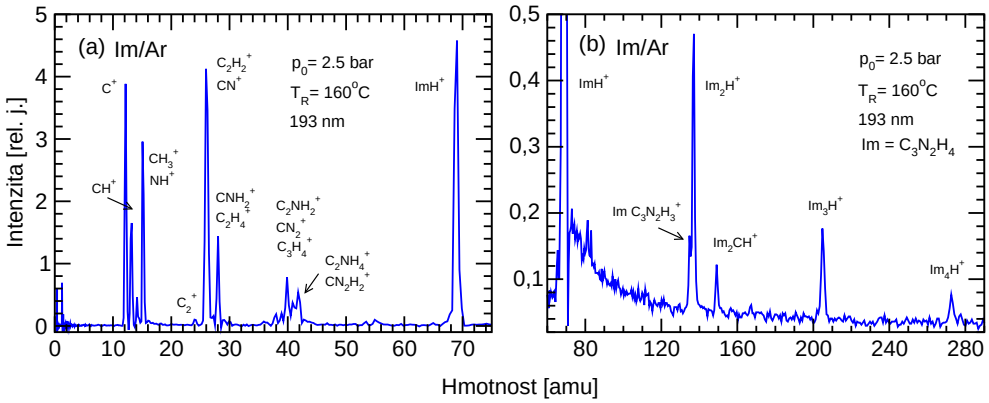
OBR 6.18 Poměry rychlých a pomalých H-fragmentů po disociaci při 243 nm (modré body) a 193 nm (modrý bod).

TOF hmotnostní spektra

Příklad naměřeného hmotnostního spektra po fotoionizaci je zobrazen na OBR 6.19. Spektrum je rozděleno na dvě části. OBR 6.19a ilustruje počátek spektra do hmoty 75 amu, OBR 6.19b konec spektra obsahující těžší fragmenty, které však mají řádově nižší intenzitu. Měření byla prováděna pro excitační vlnovou délku 193 nm a při různých koncentracích imidazolu v extrakčním plynu. Rozdíly mezi jednotlivými spektry byly především ve části odpovídající OBR 6.19b - pro nižší koncentrace nebyly těžší fragmenty dobře pozorovatelné.

Charakter spektra v oblasti do 75 amu je dosti podobný ionizačnímu spektru imidazolu, ale je tu i několik významných rozdílů. Opět zde pozorujeme silnou propagaci malých fragmentů v okolí hmot 12, 28 a 40 amu a stejně jako u pyrrolu také vidíme velmi silou fragmentaci na fragmenty nízkých hmotností. Narozdíl od pyrrolu ale nepozorujeme fragment odpovídající ionizované molekule Im^+. Intenzita píku, který přísluší iontu protonované molekuly ImH^+, je však mnohem vyšší. To je opět důsledek jiného typu vodíkové vazby mezi molekulami v klastru.

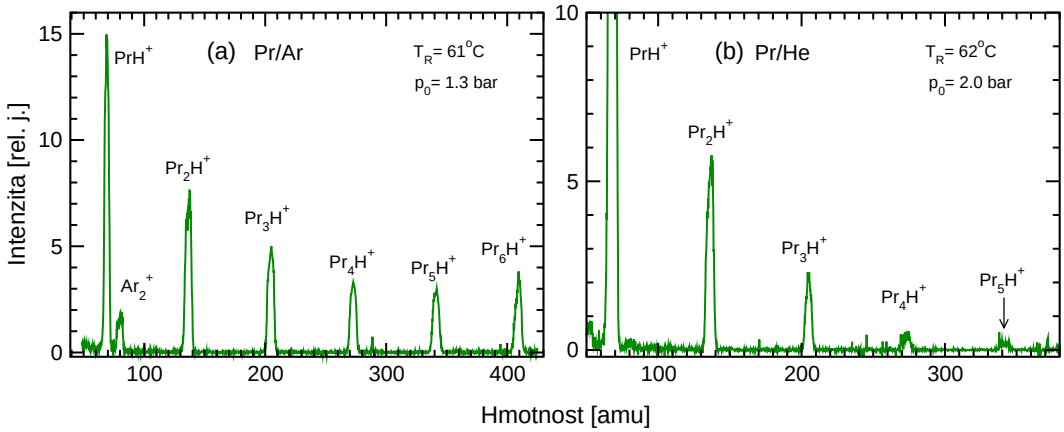
Ve spektru (viz OBR 6.19b) jsou navíc patrné i další ionizační fragmenty vyšších hmotností, které pochází z velkých klastrů (vidíme až fragment Im_4H^+), které jsme v případě pyrrolu nepozorovali. To vypovídá o tom, že klastry, které v tomto případě disociujeme, jsou mnohem větší než v případě pyrrolu. Toto pozorování je v souladu s odhadem střední velikosti klastrů, které vznikají v Im/Ar expanzi při vysoké koncentraci imidazolu v expanzní směsi, který jsme provedli výše.



OBR 6.19 Hmotnostní spektrum imidazolových klastrů po fotolýze na 193 nm. Klastry byly připraveny v Im/Ar expanzi. U jednotlivých píků jsou vyznačeny jím přílušející fragmenty. Graf (a) znázorňuje počáteční část spektra obsahující fragmenty nižších hmotností, graf (b) znázorňuje fragmenty těžší o mnohem nižší intenzitě - proto rozdělení spektra na dvě.

6.3.3 Pyrazol

Hmotnostní spektra po ionizaci nárazem elektronu o energii 70 eV byla měřena dle stejného postupu jako v případě Im a Py. Expanzní podmínky jsou shrnuty v Tabulce 6.B a vyznačeny na OBR 6.20, který dokumentuje jedno z měření. V levé části (OBR 6.20a) vidíme fragmenty klastrů z Pr/Ar expanze, kde je mezi detekovanými Pr_nH^+ píky patrný i pík iontu argonového dimeru. V pravé části (OBR 6.20b) jsou fragmenty klastrů z expanze Pr/He.



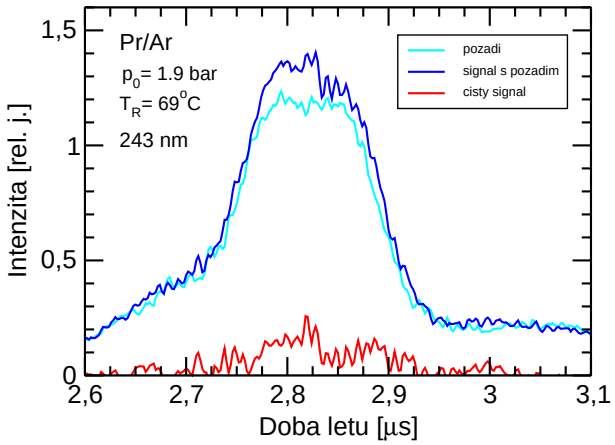
OBR 6.20 Hmotnostní spektrum klastrových fragmentů Pr_kH^+ po ionizaci elektronem o energii 70 eV. Klastry byly připravovány koexpanzí pyrazolových par s Ar (a) a s He (b). Příslušné expanzní podmínky jsou vyznačeny v horní části grafů. Ve spektru (a) je dobře patrný fragment Ar_2^+.

Na základě charakteru těchto spekter se můžeme obdobným způsobem jako v případě klastrů imidazolu pokusit o odhad středních velikostí těchto klastrů.

Spektrum na OBR 6.20b získané při Pr/He expanzi velice přesně odpovídá imidazolovému spektru na OBR 6.14a. Budeme tedy předpokládat, že i střední velikost neutrálních klastrů je tedy v obou případech stejná, tj. $\bar{n} \approx 1 - 4$. Na spektru naměřeném během Pr/Ar expanze vykazuje rozdělení fragmentů mnohem pozvolnější pokles intenzity. Zároveň je velmi pravděpodobné, že i zde budou vznikat smíšené pyrazol-argonové klastry. Při předpokladu, že detekované ionizační fragmenty pocházejí, stejně jako i u Im a Py, z prekurzorů o tři molekuly větší, dostaneme pro střední hodnotu počtu pyrazolových molekul v neutrálních Pr_nAr_m klastrech odhad $\bar{n} \approx 4 - 8$.

Fotodisociace

Na OBR 6.21 je zdokumentována situace z měření TOF spekter H-fragmentů po disociaci laserovým zářením o vlnové délce 243 nm. Pro Pr/Ar expanzi, která je na obrázku, i pro Pr/He expanzi byl při této excitační délce pozorován pouze zanedbatelný signál. Tmavě modře je vyznačen naměřený signál, světle modře pozadí a jejich rozdíl - čistý signál - červeně.



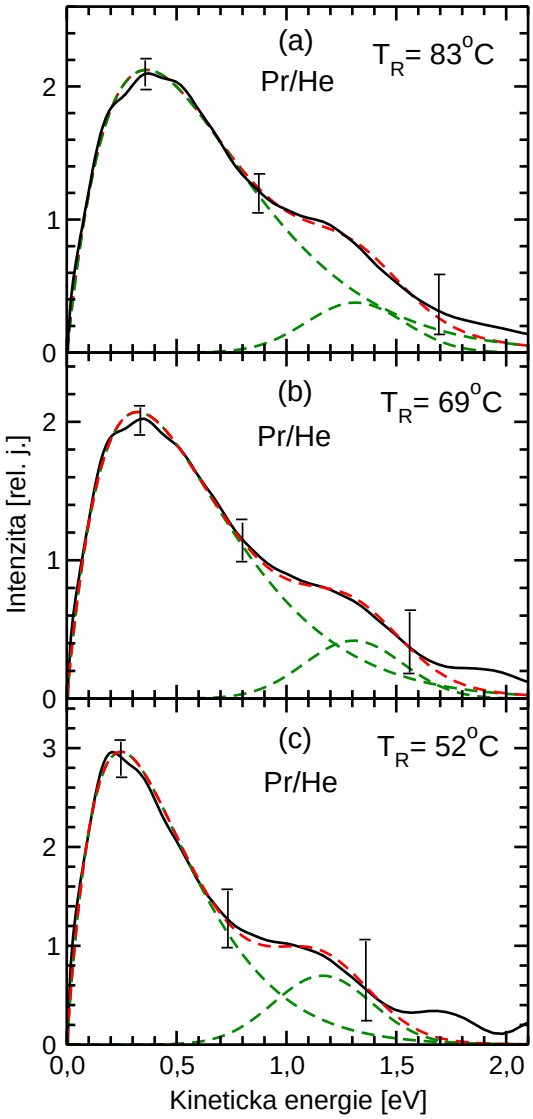
OBR 6.21 TOF rozdělení H-fragmentů z fotolýzy pyrazolových klastrů vytvářených při expanzi s Ar pro použitou excitační vlnovou délku $\lambda = 243$ nm. Tmavě modrá křivka znázorňuje naměřený signál ještě obsahující příspěvek pozadí, světle modrá signál pozadí a červená jejich rozdíl - čistý signál.

Tento efekt, tj. absence měřitelného signálu, by mohl být důsledkem odlišné povahy vazebných interakcí v pyrazolových klastrech (pyrazol vyváří dvojnou vodíkovou vazbu), avšak mnohem pravděpodobnější vysvětlení je založeno na energetice disociačního procesu. N-H vazba pyrazolu má ze všech tří studovaných molekul největší vazebnou energii 4.6 eV (v případě pyrrolu se jedná o 4.07 eV a u imidazolu o 4.12 eV) a fotodisociace při 5.1 eV (243nm) už není dostatečně efektivní proces.

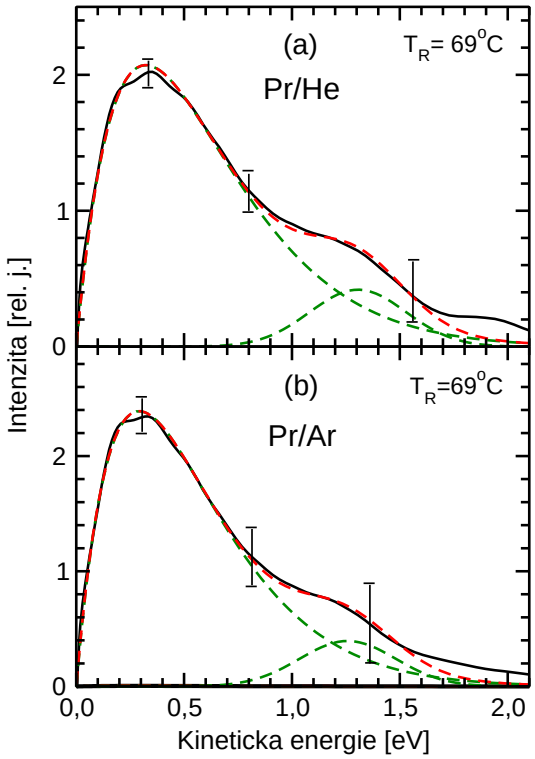
Při excitační vlnové délce 193 nm však byly získány dobré signály pro oba typy expanzí (tj. malé i velké klastry). Pro Pr/He expanzi byla provedena série měření při měnící se teplotě rezervoáru pro zdokumentování vlivu koncentrace pyrazolových par v

expanzní směsi (a tedy velikosti vytvářených klastrů) na propagaci pomalých a rychlých vodíkových disociačních fragmentů. Spektra kinetické energie ilustrující tuto závislost jsou zobrazena na OBR 6.22.

Na OBR 6.23 jsou pak znázorněna KED spektra, která také zobrazují vliv fotodisociace klastrů různé velikosti na propagaci rychlých a pomalých fotofragmentů, avšak měnícím se parametrem je zde použitý expanzní plyn.



OBR 6.22 Rozdělení kinetických energií vodíkových fragmentů po ionizaci klastrů laserovým zářením o vlnové délce 193 nm. Klastry byly připraveny Pr/He koexpanzí za různých teplot rezervoáru pyrrazolu. Graf (a) odpovídá koncentraci 1.50% pyrazolu v expanzním plynu, graf (b) koncentraci 0.53% a graf (c) koncentraci 0.13%. Absolutní intenzity naměřených spekter byly velmi odlišné, zde jsou vynesena tak, aby bylo možné porovnávat vzájemný příspěvek rychlého a pomalého disociačního kanálu.



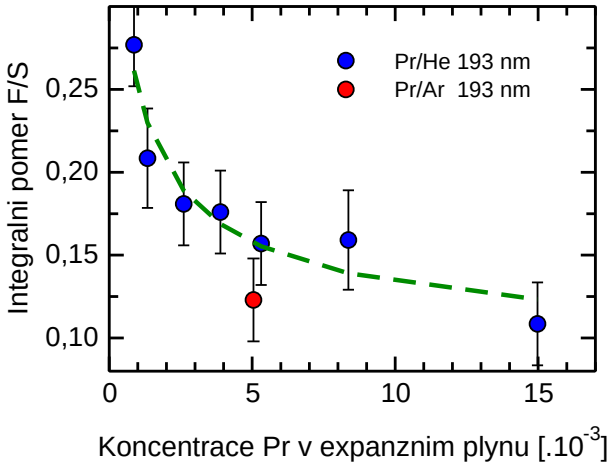
OBR 6.23 Rozdělení kinetických energií vodíkových fragmentů po ionizaci klastrů laserovým zářením o vlnové délce 193 nm. Porovnání distribucí pro případ Pr/He a Pr/Ar expanze při stejné koncentraci pyrazolových par expanzním plynu.

Závislost naznačená posloupností spekter na OBR 6.22 není příliš zřetelná, avšak i tak je patrné, že se zvyšující se teplotou (a tedy zvyšující se koncentrací pyrazolových par v expanzním plynu) dochází k relativnímu snižování příspěvku od rychlých disociačních H-fragmentů. Toto pozorování je ve shodě s již dříve diskutovaným chováním klastrů Py a Im. Vyšší koncentrace pyrazolu v expanzi vede k tvorbě větších klastrů a dochází k uzavírání většího množství disociačních kanálů, které vedou ke vzniku rychlých fragmentů. Větší klastry také vznikají za Pr/Ar koexpanze a i v tomto případě (viz OBR 6.23) platí, že se produkce rychlých fragmentů v případě většího klastru snížila.

Toto chování je ještě názornější na OBR 6.24, kde jsou vyneseny integrální poměry rychlých a pomalých vodíkových fragmentů v závislosti na koncentraci pyrazolových par v expanzním plynu. Modré body označují měření pro klastry vzniklé v Pr/He expanzi, červený bod klastr z expanze Pr/Ar.

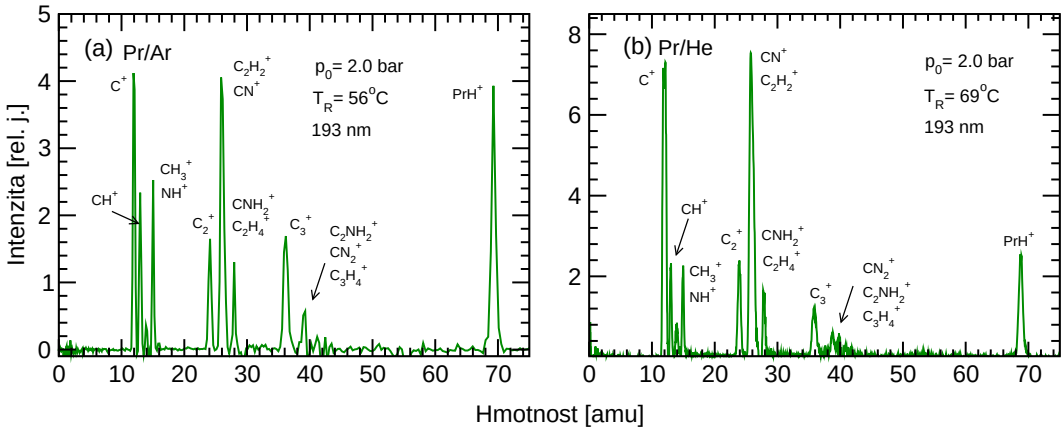
Všechny diskutovaná spektra byla získána pro disociaci při 193 nm. Protože neznáme energetiku pyrazolu ani tvar povrchů potenciální energie, nemůžeme přesně říci, do jakého elektronického stavu molekula po absorpci přejde a jakým způsobem a podle které kooridánty disociace molekul probíhá. Přesto však vidíme, že se zvyšující se velikostí klastrů poměr rychlých disociačních fragmentů ku pomalým klesá, což je přímý důsledek solvatačního procesu.

Ovlivnění fotodisociačního procesu přítomností molekuly v klastru je tedy pro pyrazol stejné jako pro pyrrol a imidazol.



OBR 6.24 Integrální poměr rychlých a pomalých vodíkových fragmentů při disociaci na 193 nm v závislosti na koncentraci pyrazolových par v expanzním plynu. Modré body označují měření pro klastry vzniklé v Pr/He expanzi, červený bod klastr z expanze Pr/Ar.

TOF hmotnostní spektra



OBR 6.19 TOF hmotnostní spektra klastrů pyrazolu po fotolýze na 193 nm. Spektrum (a) obsahuje ionizované fragmenty z klastrů vzniklých Pr/Ar koexpanzí, spektrum (b) fragmenty z expanze Pr/He.

Hmotnostní TOF spektra byla měřena při ionizaci 193 nm a pro oba typy expanzí. Naměřená data jsou zobrazena na OBR 6.25. Spektrum (a) obsahuje ionizované fragmenty z klastrů vzniklých Pr/Ar koexpanzí, spektrum (b) fragmenty z expanze Pr/He. Spektra nebyla měřena za stejné teploty, koncentrace pyrrazolu v expanzní směsi je tak v (a) 0.17% a v (b) 0.5%, což se projevilo na absolutní intenzitě píků ve spektrech,

která je v případě (b) cca dvojnásobná. Obě spektra jsou si svým charakterem velmi podobná, podstatný rozdíl je pouze v relativní intenzitě píku, který odpovídá iontu protonovaného monomeru pyrazolu PrH^+ o hmotnosti 69 amu. Ten je v případě (a) proporcionálně dvojnásobný. Ani v jednom případě nebyly pozorovány žádné fragmenty vyšších hmotností než 69 amu.

Ze srovnání s TOF hmotnostními spektry pyrrolu a imidazolu pak plyne několik pozorování. Velikost připravovaných pyrazolových klastrů je menší než v případě klastrů imidazolu, které vznikaly při Im/Ar expanzi za vysoké teploty, protože jsme nedetekovali žádné těžší fragmenty než 69 amu. Stejně jako v případě imidazolu pozorujeme iont protonované molekuly PrH^+, jehož výskyt je dán charakterem vodíkové vazby, kterou pyrazol vytváří. A konečně při ionizaci klastrů z různých expanzí pozorujeme v případě pyrrolu i pyrazolu stejný efekt, kdy přítomnost větších klastrů v paprsku má za následek méně destruktivní fragmentaci a vidíme větší relativní intenzitu těžších fragmentů.

6.4 Závěr

Pyrrolové klastry byly studovány za experimentálních podmínek charakterizovaných v předcházejícím rozptylovém experimentu. Byly připraveny paprsky obsahující jednak molekuly pyrrolu, jednak klastry o střední velikosti 3 a 12. Tyto částice byly fotodisociovány pomocí laserových pulsů na vlnových délkách 243 a 193 nm. Vzniklé vodíkové atomy byly detekovány (2+1) REMPI procesem na vlnové délce 243 nm v TOF spektrometru pracujícím v módu nízkého extrakčního pole, který umožňuje měřit rychlost vodíkových atomů. Pomocí Monte-Carlo simulace byla tato spektra zkonvertována do rozložení kinetické energie fotofragmentů. Z jejich charakteru pak bylo určeno, že se vzrůstající velikostí klastrů dochází ke znatelnému poklesu propagace rychlých disociačních fragmentů v porovnání s pomalými při fixní energii fotolýzy na 243 nm. Další závěrem bylo pozorování, že k významnému poklesu píku rychlých fragmentů dochází i v případě, že je energie fotolýzy zvýšena na 193 nm při stejné velikosti klastru.

Pro vysvětlení těchto výsledků byl použit fotodisociační mechanismus diskutovaný v předešlé podkapitole a podrobně rozvinutý v [48].

Snížená produkce rychlých vodíkových fragmentů pozorovaná při disociaci klastrů ve srovnání s volnou molekulou je způsobena změnou tvaru $\pi\sigma^*$ excitovaného stavu. Tato změna je způsobena přítomností solventu a má za následek zánik kónické interakce mezi základním a excitovaným stavem. Naproti tomu $\pi\pi^*$ stav není přítomností solventu nijak ovlivněn, a tedy se ani nijak nemění disociační mechanismus podél deformační koordináty aromatického kruhu. Tato koordináta je hlavním fotodisociačním kanálem při excitaci molekuly na 193 nm a je zodpovědná za zesílenou propagaci pomalých vodíkových fotofragmentů.

Kromě toho byla změřena i hmotnostní spektra fotofragmentů po vícefotonové ionizaci a bylo zjištěno, že námi používaný fragmentační proces je pro sledované molekuly vysoce účinný a destruktivní. Zároveň byl také pozorován vliv klastrového prostředí (jmenovitě velikosti klastrů) na produkci ionizačních fotofragmentů.

Naprosto analogickým způsobem se postupovalo i při studiu klastrů molekuly imidazolu a pyrazolu. U obou těchto molekul byly připraveny klastry o různé střední velikosti a to pomocí expanze s různým nosným plynem (He a Ar) a díky různé koncentraci jejich par v expanzní směsi. Byla naměřena spektra po ionizaci dopadem elektronu o energii 70 eV (v případě imidazolu i úhlové rozdělení fragmentů po rozptylu) a z jejich porovnání se spektry naměřenými pro pyrrol pak byla odhadnuta střední velikost klastrů pro jednotlivé expanzní podmínky. Základním rozdílem oproti pyrrolovým spektrům byla detekce protonovaných molekulových fragmentů Im_nH^+ a Pr_nH^+, jejichž vznik vyplývá z odlišného typu vodíkové vazby v klastrech.

Pro imidazol jsme tak dostali tři velikosti studovaných klastrů (v případě smíšených klastrů se zmiňujeme pouze o počtu molekul imidazolu): malé o střední velikosti $\bar{n} = 1 - 4$, střední o $\bar{n} = 3 - 5$ a velké o $\bar{n} = 6 - 10$. Pro pyrazol jsme se opět omezili na velikosti dvě (opět zmiňujeme pouze molekuly pyrazolu): malé o $\bar{n} = 1 - 4$ s velké o $\bar{n} = 4 - 8$.

Z fotodisociačního měření jsme dostali pro imidazol i pyrazol stejný závěr jako u pyrrolu, tj. že produkce větších klastrů má za následek úbytek rychlých fragmentů v rozložení kinetické energie fragmentů. Toto pozorování svědčí o podobné struktuře energetických hladin a jejich chování v přítomnosti solventu. Nicméně samotná energetika těchto molekul není zcela stejná, což se projevilo při fotodisociačním měření pyrazolových klastrů při 243 nm, kdy fotonem dodávaná energie nebyla dost velká na to, aby způsobila dostatečně intenzivní disociaci, kterou bychom mohli detekovat.

Z TOF hmotnostních spekter jsme také získali obdobné závěry jako v případě pyrrolu. Projevila se mnohem větší míra fragmentace než u jednofotonové ionizace a potvrdil se i efekt klastrů, kdy na spektru příslušejícímu ionizaci větších klastrů bylo patrné větší množství těžších fragmentů. V případě ionizace velkých imidazolových klastrů jsme pak dokonce pozorovali i tak velké fragmenty jako Im_4H^+. Na rozdíl od pyrrolových spekter jsme zde, díky odlišnému typu vodíkové vazby v klastrech, detekovali vznik pouze protonovaných fragmentů ImH^+ a PrH^+ a ne jejich neprotonovaných analog.

Závěrem lze tedy shrnout, že jsme úspěšně prokázali, že přítomnost solventu má významný vliv na fotodisociační procesy studovaných molekul a oproti fotochemii samotných molekul pozorujeme značné změny. A také se ukázalo, že ačkoli molekuly pyrrolu, imidazolu a pyrazolu tvoří klastry, jejiž jednotky jsou k sobě vázány odlišnými způsoby, přítomnost solventu má na jejich disociační chování obdobný dopad.

Kapitola 7

Závěr

Studium ionizačních a disociačních procesů molekul v paprscích neutrálních velikostně selektovaných klastrů představuje unikátní techniku umožňující porozumění dynamickým procesům v kondenzovaném prostředí na molekulové úrovni. Má velký experimentální potenciál a přináší nové informace, které nám pomáhají k vytváření přesnější představy o různých fundamentálních jevech, jež v přírodě probíhají.

V souladu s cíli vytyčenými v kapitole 2 byly v této práci zkoumány fragmentační procesy a složení klastrů malých heterocyklických molekul a také změny v jejich fotodynamickém chování v přítomnosti solventu. V průběhu tohoto studia byla provedena modifikace expanzní části aparatury umožňující provádět měření s pevnými vzorky a byl vytvořen i program pro vyhodnocení některých naměřených dat.

Dosažené výsledky lze stručně shrnout takto:

- Byla provedena úspěšná modifikace expanzní trysky, kde byl umístěn separátně vyhřívatelný rezervoár pro pevné vzorky. Podrobnější popis této úpravy je v kapitole 6.1.2.
- Byl vytvořen program umožňující výpočet parametrů pro nastavení TOF spektrometru a konverzi TOF hmotových spekter z časové do hmotnostní škály. Jeho popisu je věnována kapitola 6.2.2. Program samotný, jeho zdrojový kód i testovací data jsou umístěna na CD, které je součástí této práce.
- Byl proveden rozptylový experiment pro klastry molekul pyrrolu vytvářené koexpanzí s He a Ar a zkoumán fragmentační proces těchto klastrů po ionizaci nárazem elektronu o energii 70 eV. Podařilo se charakterizovat strukturu těchto klastrů v základním i ionizovaném stavu a určit jejich fragmentační pravděpodobnosti. Také se podařilo určit střední velikosti klastrů v závislosti na použitých expanzních podmínkách. Dosažené výsledky jsou podrobněji rozvedeny v kapitole 5.5.

- Výsledky získané v rozptylovém experimentu byly použity v následujícím fotodisociačním experimentu, kde jsme zkoumali ovlivnění fotodynamického chování pyrrolové, imidazolové a pyrazolové molekuly v klastrech, tj. v prostředí solventu. Dosažené výsledky jsme porovnali s obdobnými experimenty provedenými pro samotné molekuly. Zároveň jsme studovali vliv různé struktury klastrů na toto fotodynamické chování, protože ač jsou si molekuly pyrrolu, imidazolu a pyrazolu velmi podobné, jejich klastry se od sebe významně liší. Výsledky našeho studia jsou podrobně rozvedeny v kapitole 6.4.

Některé výsledky plynoucí z provedených experimentů již byly publikovány. Reprinty těchto článků jsou v této práci jako přílohy také zařazeny. V současné době se pracuje i na další publikaci.

Modifikace trysky i konverzního programu bude dále využíváno i v dalších měřeních. Do budoucna je naším záměrem ještě provést kompletní rozptylový experiment i pro případ klastrů imidazolu a pyrazolu, aby naše výsledky byly úplnější, a také ve spolupráci se skupinou *P. Slavíčka* z VŠCHT, která v současné době provádí teoretické výpočty energetiky a fotodynamiky Im a Pr klastrů, ještě podrobněji interpretovat experimentální výsledky. Počítá se i s navázáním na tyto experimenty studiem fotodynamických procesů pro další molekuly, např. fenol.

Literatura

[1] Dunoyer, L.: *Le Radium* **8** (1911), 142.

[2] Stern, O.: *Z. Phys.* **2** (1920), 417.

[3] Gerlach, W.; Stern, O.: *Z. Phys.* **9** (1922), 349.

[4] Stern, O.: *Z. Phys.* **39** (1926), 751.

[5] Becker, E.W.; Bier, K.; Henkes, W.: *Z. Phys.* **146** (1956), 333.

[6] Pócsik, I.: *Z. Phys. D* **20** (1991), 395.

[7] Hagena, O.F.: *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992), 2374.

[8] Hagena, O.F.: *Surf. Sci.* **106** (1981), 101.

[9] Jena, P; Castleman, A.W.: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **103** (2006), 10560.

[10] Hobza, P.; Selzle, H.; Schlag, E.: *Chem. Rev.* **94** (1994), 1767.

[11] Dermota, T.; Zhong, Q.; Castleman, A.W.: *Chem. Rev.* **104** (2004), 1861.

[12] Ruszniak, M.J.; Ibrahim, Y.M.; Wright, D.L.; Khanna, S.N.; El-Shall, M.S.: *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), 12001.

[13] Cronin, B.; Nix, M.G.D.; Qadiri, R.H.; Ashfold, M.N.R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004), 5031.

[14] Wei, J.; Kuczmann, A.; Renth, F.; Temps, F.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003), 315.

[15] Papadakis, V.; Kitsopoulos, T.N.: *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006), 083101.

[16] Wei, J.; Kuczmann, A.; Renth, F.; Temps, F.: *Faraday Discuss.* **127** (2004), 267.

[17] Van den Brom, A.J.; Kapelios, M.; Kitsopoulos, T.N.; Nahler, N.H.; Cronin, B.; Ashfold, M.N.R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005), 892.

[18] Barbatti, M.; Vazdar, M.; Aquino, A.J.A.; Eckert-Maksić, M.; Lischka, H.: *J. Chem. Phys.* **125** (2006), 164323.

[19] Rennie, E.E.; Johnson, C.A.F.; Parker, J.E.; Holland, R.F.D.; Shaw, D.A.: *Chem. Phys.* **250** (1999), 217.

[20] Columberg, G.; Bauder, A.: *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 504.

[21] Park, H.; Lee, S.: *Chem. Phys. Lett.* **301** (1999), 487.

[22] Gómez-Zavaglia, A.; Fausto, R.: *J. Phys. Chem. A* **108** (2004), 6953.

[23] Rubio-Lago, L.; Zaouris, D.; Sakellariou, Y.; Sofikitis, D.; Kitsopoulos, T.N.; Wang, F.; Yang, X.; Cronin, B.; Devine, A.L.; King, G.A.; Nix, M.G.D.; Ashfold, N.M.R.; Xantheas, S.S.: *J. Chem. Phys.* (2007), 064306.

[24] Ashfold, M.N.R.; Cronin, B.; Devine, A.L.; Dixon, R.N.; Nix, M.G.D.: *Science* **312** (2006), 1637.

[25] Devine, A.L.; Cronin, B.; Nix, G.D.; Ashfold, N.R.: *J. Chem. Phys.* **125** (2006), 184302.

[26] Serrano-Andres, L.; Fulscher, M.P.; Roos, B.O.; Merchan, M.: *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 6184.

[27] Baumfalk, R.; Buck, U.; Frischkorn, C.; Gandhi, S.R.; Lauenstein, C.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101** (1997), 606.

[28] Wutz, M.; Adam, H.; Wachler, W.: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik* Frieder. Vieweg & Sohn, Braumschweig/Wiesbaden, 1988.

[29] Auerbach, D.J.: *Atomic and Molecular Beam Methods* In G. Scoles, Hg., Oxford, New York, 1988.

[30] Wiley, W.C.; McLaren, I.H.: *Rev. Sci. Instrum.* **26** (1955), 1150.

[31] Karatev, V.I.; Mamyrin, B.A.; Shmikk, D.V.: *Sov. Phys. Tech. Phys.* **16** (1972), 1177.

[32] Pedder, R.E.: *Extrel Application Note RA 2010A* (2001).

[33] Eon, C.; Pommier, C.; Guiochon, G.: *J. Chem. Eng. Data* **16** (1971), 408-410.

[34] Boys, S.F.; Bernardi, F.: *Mol. Phys.* **19** (1970), 553.

[35] Buck, U.; Meyer, H.: *J. Chem. Phys.* **84** (1986), 4854.

[36] Steinbach, C.; Fárník, M.; Buck, U.; Brindle, C.A.; Janda, K.C.: *J. Phys. Chem. A* **110** (2006), 9108.

[37] Dauster, I.; Rice, C.A.; Zielke, P.; Suhm, M.A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008), 2827-2835.

[38] Bobbert, C.; Schütte, S.; Steinbach, C.; Buck, U.: *Eur. Phys. J. D* **19** (2002), 183.

[39] Buck, U.; Lauenstein, C.: *J. Chem. Phys.* **92** (1990), 4250.

[40] Fárník, M.; Steinbach, C.; Weinmann, M.; Buck, U.; Borho, N.; Suhm, M.A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006), 1148.

[41] Buck, U.; Lauenstein, C.; Meyer, H.; Sroka, R.: *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 1916-1922.

[42] Bonhommeau, D.; Halberstadt, N.; Buck, U.: *Int. Rev. Phys. Chem.***26** (2007), 353.

[43] Profant, V.; Poterya, V.; Fárník, M.; Slavíček, P.; Buck, U.: *J. Phys. Chem. A* **111** (2007), 12477-12486.

[44] Lee, S.; Chung, J.S.; Felker, P.M.; López-Chacheiro, J.; Fernandez, B.; Koch, H.: *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 12956.

[45] Krause, H.; Neusser, H.J.: *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 198.

[46] Baumfalk, R.; Buck, U.; Frischkorn, C.; Nahler, N.H.; Hüwel, L.: *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 2595.

[47] Jimenez, P.; Roux, M.V.; Turrion, C.; Gomis, F.: *J. Chem. Thermodynamics* **19** (1987), 985-992.

[48] Poterya, V.; Profant, V.; Fárník, M.; Slavíček, P.; Buck, U.: *J. Chem. Phys.* **127** (2007), 064307.

[49] Nesbitt, D.J.; Field, R.W.: *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 12735-12756.