

MĚŘENÍ VYSOCE ROZLIŠENÝCH SPEKTER V MIKROVLNNÉ OBLASTI V KYVETĚ S DLOUHOU OPTICKOU DRAHOU

FILIP GRELICH*, JAN KOUCKÝ a ŠTĚPÁN URBAN

*Laboratoř molekulové spektroskopie vysokého rozlišení,
Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická
5, 166 28 Praha 6
grelichf@vscht.cz*

Došlo 11.12.12, přijato 9.1.13.

Klíčová slova: rotační spektroskopie, mikrovlnná oblast, multireflexní kyveta, molekulová spektra, Whiteova kyveta, oxid uhelnatý, rotační přechody

Úvod

Mikrovlnná spektroskopie vyniká neobyčejnou přesností a jedinečným technologickým zázemím, které v ostatních spektrálních oblastech dosud chybí. Jde především o spektrálně čisté proladitelné zdroje záření, které dovolují extrémně vysoké spektrální rozlišení. Navíc mikrovlnná technologie dovoluje navázání mikrovlnného zdroje na frekvenční standardy (např. atomové hodiny) a tedy jedinečnou správnost měřené frekvence. Používané moderní „solid state“ komponenty (např. Gunnovy a Schottkyho diody, směšovače atp.) umožňují digitalizaci a miniaturizaci rozměrů mikrovlnných systémů. Relativně dlouhé vlny (mm, cm) v mikrovlnné oblasti jsou minimálně rozptylovány a snadno procházejí např. prášným prostředím. Proto mikrovlnná spektroskopie nachází jedinečné aplikace v atmosférickém a zejména v astrofyzikálním výzkumu, kde pojmy „dálková“ detekce a chemická analýza nabývají skutečně celovesmírných dimenzí.

Mikrovlnná spektroskopie² je především rotační spektroskopii, tedy spektroskopii plynné fáze, v níž nastávají změny rotačních stavů. Instrumentace a experimentální podmínky s vysokým rozlišením umožňují rozlišit i tzv. hyperjemnou a v případě molekulových radikálů i jemnou strukturu. Kvalitativní analýza zředěných plynů je díky vysokému rozlišení naprosto spolehlivá a dovoluje jednoznačně odlišit nejen různé izotopology stejné molekuly, ale i různé prostorové konformery³. Schopnost rozlišit konformery a izotopology se uplatňuje i v kvantitativní

analýze, což poskytuje možnosti určovat na dálku i izotopické poměry, relativní koncentrace konformerů, případně teplotu prostředí, ve kterém se molekuly nacházejí.

Analýzou frekvencí rotačních přechodů lze získat vysoce přesné hodnoty molekulových parametrů a z nich vyplývající vlastnosti molekul. Například určení geometrií nejen molekul s uzavřenou slupkou, ale i molekulových radikálů na základě parametrů získaných z měření mikrovlnnou spektroskopií jsou vůbec nejpřesnější^{4,5}, které přírodní vědy znají.

Vysoké spektrální rozlišení vyžaduje minimalizaci kolizního rozšíření spektrálních linií, čehož se dosahuje měřením za velmi nízkého tlaku plynu, avšak současně za cenu poklesu intenzity signálu ve spektru vzorku. Pokles intenzity signálu způsobený snížením tlaku lze kompenzovat prodloužením optické dráhy. V případě vysoce rozlišené infračervené spektroskopie se používají speciální multireflexní kyvety. Jsou to přesné optické systémy, v nichž se na základě zákonů geometrické optiky prodlouží optická dráha vícenásobnými odrazy až na stovky metrů. V mikrovlnné oblasti však geometrická optika selhává, neboť vlnová délka záření je téměř srovnatelná s velikostí optických prvků. Za těchto okolností nedovoluje kvaziop-
tická povaha mikrovln⁶ jednoznačnou fokusaci pomocí zrcadel.

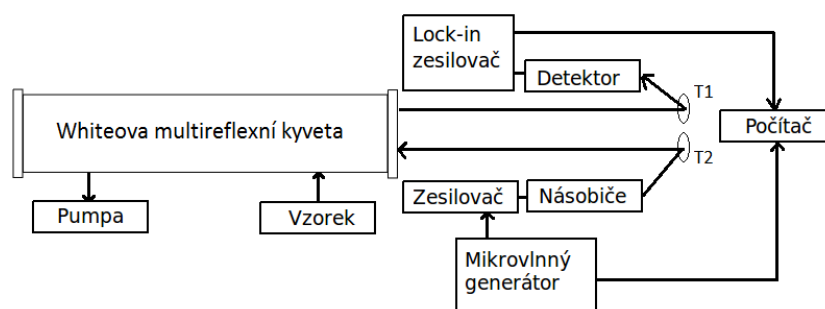
Multireflexní kyveta však byla v mikrovlnné oblasti spektra při frekvenci 330 GHz přesto testována⁷. V uvedené studii⁷ byl použit mikrovlnný spektrometr vlastní konstrukce s Whiteovou multireflexní kyvetou^{8,9} vybavenou dvěma teflonovými čočkami, které fokusují záření vstupující do kyvety i záření vystupující. Bylo zjištěno, že toto optické uspořádání je zatíženo výraznými ztrátami záření a nedokonalým zaostřením paprsku v kyvetě, v důsledku čehož bylo dosaženo maximální optické dráhy pouze 36 m. V této práci byly teflonové čočky nahrazeny speciálními toroidními zrcadly, čímž se podařilo prodloužit optickou dráhu a tak zlepšit citlivost celého systému.

Experimentální část

V rámci experimentální práce byly ve Whiteově multireflexním systému zrcadel popsaném dříve⁷ nahrazeny teflonové čočky toroidními zrcadly. Následně byla vyladěna optická dráha a byly naměřeny frekvence rotačního přechodu molekuly oxidu uhelnatého ($J' \leftarrow J''$) $3 \leftarrow 2$ pro izotopology $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ a $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

V experimentu bylo použito uspořádání spektrometru (obr. 1), které se skládalo z mikrovlnného zdroje Agilent Technologies E8257D schopného generovat mikrovlnné záření o frekvencích 250 kHz – 50 GHz, polovodičového zesilovače SP285-20-30 (Spacek Labs) a z frekvenčních násobičů WR 2.8x3, WR 8x2B a D55v2 (Virginia Di-

* Filip Grelich tuto práci úspěšně prezentoval na soutěži o cenu firmy Merck 2012 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie.



Obr. 1. Blokové schéma spektrometru

odes) pro požadované zvýšení frekvence z generátoru. Signál byl detegován pomocí detektoru WR 2.8 ZBD + protection (Virginia Diodes). Dále byl použit fázově citlivý „lock-in“ zesilovač Signal Recovery 7265 DSP. Celý systém je ovládán počítačem pomocí programu vytvořeného v prostředí LabVIEW (National Instruments).

Whiteoia multireflexní kyveta o délce 3,598 m a s vnitřním průměrem 0,408 m zhotovená z nerezové oceli byla opatřena dvěma toroidními zrcadly (ohniskové vzdálenosti 200 mm a 1071 mm) pro fokusaci záření. Vstupní a výstupní okénka s vnitřním průměrem 4,1 cm byla zhotovena z teflonu.

V kyvetě byla umístěna sférická konkávní pozlacená zrcadla s poloměrem zakřivení 2,995 m. Všechna použitá zrcadla byla vyrobená ve Vývojových optických dílnách AV ČR v Turnově. Zrcadla byla umístěna ve vzdálenostech, které jsou shodné s jejich poloměry zakřivení.

Pro odčerpání kyvety sloužila turbomolekulární pumpa TMH 261 (Pfeiffer Vacuum). K vytvoření předvakua byla použita rotační pumpa TRIVAC D 16 B (Oerlikon Leybold Vacuum). K měření tlaku sloužil teplotně-vodivostní tlakoměr TTR 91 S (Oerlikon Leybold Vacuum) a kapacitní tlakoměr CDG045 (Inficon). Jako testovací vzorek byl použit oxid uhelnatý (Linde Gas a.s.) o čistotě 99,9 % s přirozeným zastoupením izotopologů¹⁰.

Frekvence rotačních přechodů izotopologů molekuly oxidu uhelnatého byly převzaty z internetové databáze Cologne Database for Molecular Spectroscopy¹¹ (tab. I).

Tabulka I

Frekvence rotačního přechodu $3 \leftarrow 2$ pro různé izotopologu molekuly CO

Izotopolog	CDMS [MHz]
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	345795,9899 (5)
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	329330,5525 (15)

Výsledky a diskuse

Díky lepší fokusaci bylo možné naladit optickou dráhu o délce 48 m (místo původních 36 m) a tím o třetinu zlepšit poměr signálu k šumu.

Při měření rotačního přechodu $3 \leftarrow 2$ molekuly $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ve frekvenční modulaci byl v maximu pozorován sub-Dopplerovský Lambův zářez¹² (obr. 2).

Velkého zlepšení oproti předchozímu měření (obr. 3) se dosáhlo při měření rotačního přechodu $3 \leftarrow 2$ izotopologu $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ve frekvenční modulaci (obr. 4). Na tomto grafu lze opět pozorovat sub-Dopplerovský Lambův zářez v oblasti předpokládaného maxima pásu. Naměřené frekvence rotačních přechodů dvou izotopologů oxidu uhelnatého jsou shrnuty v tabulce II.

Tabulka II

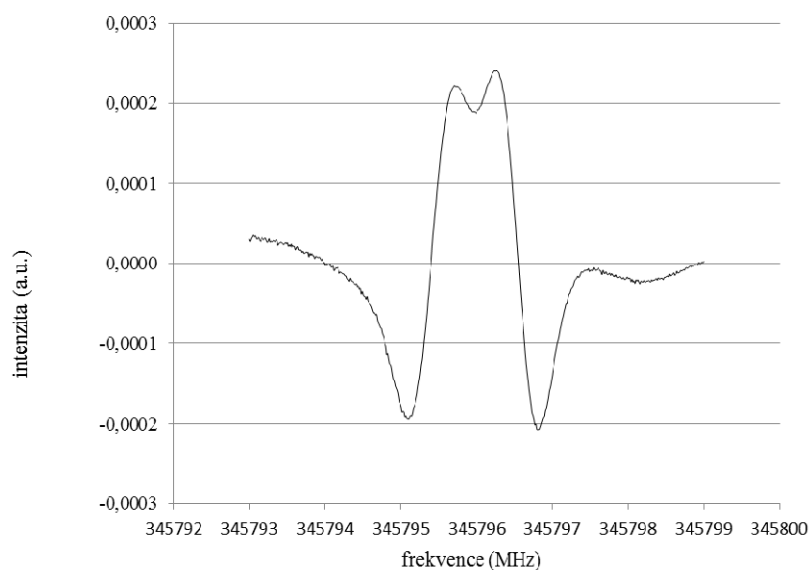
Naměřené frekvence izotopologů molekuly CO

Izotopolog	Frekvence [MHz]
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	345795,9657 (13)
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	329330,5428 (37)

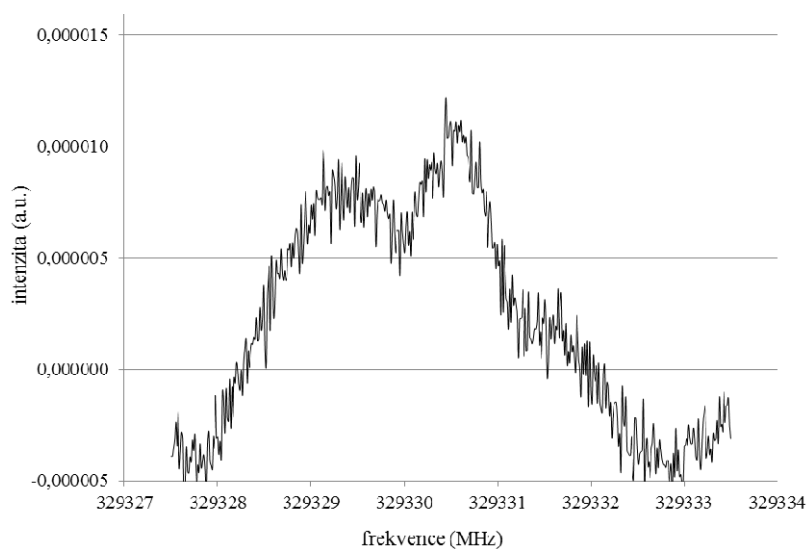
Závěr

Fokusační teflonové čočky byly nahrazeny dvojicí toroidních zrcadel. Po přeměření rotačních přechodů $3 \leftarrow 2$ izotopologů oxidu uhelnatého bylo patrné výrazné zlepšení poměru signálu k šumu. Dále bylo možné prodloužit optickou dráhu na délku 48 m místo předešlých 36 m.

Malý Lambův zářez pozorovaný ve spektrech s kyvetou naladěnou na 48 m je překvapivý, protože paprsek záření v multireflexní kyvetě Whiteoia typu⁸ by nezbytnou podmínku pro vytvoření saturačního zářezu, tedy protisměrný pohyb paprsku ve stejném prostoru, splňovat neměl. Nicméně kvazioptický charakter záření s vlnovou délkou okolo 1 mm způsobuje, že záření se šíří spíše jako Gaussův svazek s nezanedbatelnou šířkou, než



Obr. 2. Rotační přechod $3 \leftarrow 2$ izotopologu $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ při délce optické dráhy 48 metrů ($p = 11 \text{ } \mu\text{bar} = 1,1 \text{ Pa}$). K fokusaci byla použita toroidní zrcadla

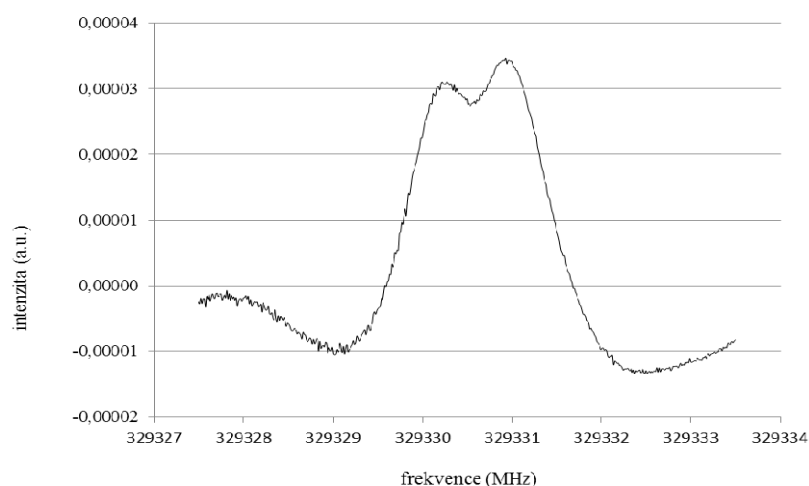


Obr. 3. Rotační přechod $3 \leftarrow 2$ izotopologu $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ při délce optické dráhy 36 metrů ($p = 20 \text{ } \mu\text{bar} = 2,0 \text{ Pa}$). K fokusaci byly použity teflonové čočky

jako tenký paprsek. Předpokládáme, že nenulová šířka svazku je příčinou saturačního jevu, který vzniká v důsledku částečného překryvu opačně směřovaných svazků.

Spektrometr popsany na obr. 1 bude v budoucnu poskytovat přesnost a správnost měření srovnatelnou s daty v tab. I nebo lepší, neboť zdroj mikrovlnného záření je

kalibrovatelný pomocí Rb-atomových hodin a ty lze naladit na Cs-standard, jehož signál je získáván pomocí antény GPS umístěné v laboratoři. Jediným problémem je matematické vyhodnocení asymetrií saturevaných pásů (viz obr. 2 a obr. 4), které jsou zřejmě důsledkem interferencí protisměrných paprsků.



Obr. 4. Rotační přechod $3 \leftarrow 2$ izotopologu $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ při délce optické dráhy 48 metrů ($p = 20 \text{ } \mu\text{bar} = 2,0 \text{ Pa}$). K fokusaci byla použita toroidní zrcadla

Tato práce byla finančně podpořena grantem GA ČR (P206/10/2182).

LITERATURA

1. Yamada K. M. T., Winnewisser G. (ed.): *Interstellar Molecules*. Springer-Verlag, Heidelberg 2011.
2. Gordy W., Cook R. L. (ed.): *Microwave Molecular Spectra*. Wiley, New York 1984.
3. Blanco S., Lessari A., López J. C., Alonso J. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11675 (2004).
4. Koucký J., Kolesníková L., Uhlíková T., Varga J., Kania P., Beckers H., Willner H., Urban Š.: *J. Chem. Phys.* **136**, 094309 (2012).
5. Kolesníková L., Varga J., Beckers H., Šimečková M., Zelinger Z., Stržemská L., Kania P., Willner H., Urban Š.: *J. Chem. Phys.* **128**, 224302 (2008).
6. Goldsmith P. (ed.): *Quasioptical Systems*. Wiley-IEEE Press, Piscataway, NJ 1998.
7. Grelich F., Koucký J., Urban Š.: *15. ročník celostátní soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie, (Prague), 1-2 Feb 2012*, (Barek J., Vyskočil V., ed.), str. 17.
8. White J. U.: *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285 (1942).
9. Armerding W., Walter J., Comes F. J.: *J. Anal. Chem.* **340**, 661 (1991).
10. Carrington A., Brown J. M. (ed.): *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*. Cambridge University Press, Cambridge 2003.
11. Cologne Database for Molecular Spectroscopy. <http://www.astro.uni-koeln.de/cgi-bin/cdmssearch>, staženo 29.5.2012.
12. Lamb W.: *Phys. Rev.* **134**, A1429 (1964).

F. Grelich, J. Koucký, and Š. Urban (*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Measurement of High Resolution Microwave Spectra in Cells with Long Optical Paths**

The paper describes high resolution microwave spectrometry of gases in the millimeter region using the White type cell. The optical system has been improved by replacing Teflon lenses with two toroidal mirrors. The function of this apparatus was tested by measuring the isotopologues of CO. Thus the configuration with a 48-m optical path was obtained and the measurement sensitivity was enhanced by 33 % compared with the previous set-up.