

Eva GRIGOROVÁ<sup>1</sup>, Zdeněk ZELINGER<sup>2</sup>, Michal STŘÍŽÍK<sup>3</sup>, Stephane BAILLEUX<sup>4</sup>,  
Georges WŁODARCZAK<sup>5</sup>, Petr BITALA<sup>6</sup>, Václav NEVRLY<sup>7</sup>

## VYUŽITÍ MIKROVLNNÉ SPEKTROSKOPIE PRO STUDIUM REAKTIVNÍCH LÁTEK

APPLICATION OF MICROWAVE SPECTROSCOPY FOR STUDY OF REACTIVE  
SPECIES

### Abstrakt

V průběhu chemických reakcí se často tvoří meziprodukty charakteru radikálů. Radikály hrají důležitou úlohu v chemických procesech probíhajících v atmosféře, ve Vesmíru, při hoření, ale i v lidském těle, a tudíž základní výzkum radikálů, přispívající k určení jejich struktury, doby života a k pochopení reakčních mechanismů, jichž se tyto radikály účastní, přináší nové poznatky významné z hlediska ochrany lidského zdraví, životního prostředí a chování látek při vysokých teplotách a pomáhá též rozvinout metodiku experimentální práce, která může být dále využita v podobně zaměřených experimentech.

### Abstract

During chemical reactions intermediates of a radical-type are often formed. The radicals play an important role in chemical processes of burning, in the atmosphere, in the universe, but also in the human body. Thereby, the elementary research of radicals is conducted to determine their structure, lifetime and reaction mechanisms involved them as reactive species. The research can also extend the knowledge in the area of human health and environmental protection as well as bring information on behaviour of substances under high temperatures. Last but not least, the research helps when testing new experimental techniques and approaches.

**Key words:** radicals, microwave spectroscopy, Universe, molecular constants

---

<sup>1</sup> Ing., VŠB – TUO, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Katedra bezpečnostního managementu, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: [eva.grigorova@vsb.cz](mailto:eva.grigorova@vsb.cz);

PhLAM, U.M.R. CNRS n. 8523, Université de Lille 1, Villeneuve d Ascq Cedex, 59650, France;  
Ústav Fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejšova 3, 182 23 Praha 8

<sup>2</sup> Ing., CSc., Ústav Fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejšova 3, 182 23 Praha 8, e-mail: [zelinger@jh-inst.cas.cz](mailto:zelinger@jh-inst.cas.cz);

VŠB – TUO, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Katedra požární ochrany a ochrany obyvatelstva, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice

<sup>3</sup> RNDr. Ing., Ph.D., VŠB – TUO, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Laboratoř výzkumu a managementu rizik, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: [michal.strizik@vsb.cz](mailto:michal.strizik@vsb.cz)

<sup>4</sup> Dr., PhLAM, U.M.R. CNRS n. 8523, Université de Lille 1, Villeneuve d Ascq Cedex, 59650, France, e-mail: [stephane.bailleux@univ-lille1.fr](mailto:stephane.bailleux@univ-lille1.fr)

<sup>5</sup> Prof. Dr., PhLAM, U.M.R. CNRS n. 8523, Université de Lille 1, Villeneuve d Ascq Cedex, 59650, France, e-mail: [georges.wlodarczak@univ-lille1.fr](mailto:georges.wlodarczak@univ-lille1.fr)

<sup>6</sup> Ing., VŠB – TUO, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Katedra požární ochrany a ochrany obyvatelstva, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: [petr.bitala@vsb.cz](mailto:petr.bitala@vsb.cz)

<sup>7</sup> Ing., VŠB – TUO, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Laboratoř výzkumu a managementu rizik, Lumírova 13, 700 30 Ostrava – Výškovice, e-mail: [vaclav.nevrly@vsb.cz](mailto:vaclav.nevrly@vsb.cz)

## Úvod

V současné době existuje mnoho definic radikálů. Jedna z nepoužívanějších popisuje radikály jako molekuly, které mají ve své valenční sféře jeden nebo více nepárových elektronů. Tato definice však není zdaleka přesná, protože by pak zahrnovala mnoho molekul, které kvůli jejich relativní reakční stabilitě za radikály nepovažujeme (např. O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>). Z tohoto důvodu je vhodné tuto definici rozšířit a za radikály považovat reaktivní částice mající jeden nebo více nepárových elektronů, jejichž reaktivita jim předurčuje krátkou dobu života. Každý elektron má svůj vlastní spin, který se chová jako malý magnet. V radikálu nejsou elektronové spiny spárované, a tudíž radikály vykazují paramagnetické vlastnosti. Paramagnetického chování radikálů se ve spektroskopii využívá k jejich identifikaci. Další důležitou vlastností radikálů je multiplicita elektronových stavů. Když tedy shrneme vlastnosti radikálů jako částic, můžeme říct, že radikál je reaktivní, paramagnetická částice, mající vysokou multiplicitu elektronových kvantových stavů a mající spinový magnetický moment.<sup>[1]</sup>

Radikály se vytvářejí porušením chemické vazby molekuly, nejčastěji pyrolýzou, fotolýzou anebo elektrickým výbojem. Vedle radikálů často vznikají sekundární fragmenty z mateřských substancí, které svou interferencí mohou znemožnit identifikaci radikálů.

Jedna z prvních technik, kterou byl vytvořen radikál, byla založena na zábleskové fotolýze pomocí pulzních lamp. V roce 1955 Low a Ramberg vyprodukovali v kontinuálním elektrickém výboji radikál OH<sup>•</sup>. Rotační spektra radikálu byla pak poprvé naměřena v laboratoři Waltra Gordyho, kde byl k tvorbě radikálu SO použit mikrovlnný výboj.<sup>[2,3]</sup> První rotační spektrum molekulárního iontu (konkrétně CO<sup>+</sup> vyprodukovaného pomocí elektrického výboje) pak bylo změřeno v roce 1975 Dixonem a Woodsem.<sup>[2]</sup>

## Spektroskopie

Spektroskopie je metoda kvantitativní chemické analýzy, zkoumající experimentálně zjištěná spektra, poskytující bezkontaktně a nedestruktivně informace o zkoumané látce (složení, teplotě apod.). Spektrem rozumíme závislost intenzity absorpce či emise elektromagnetického záření na jeho vlnové délce. Každá látka tak vykazuje své specifické absorpční či emisní spektrum v určitém rozsahu hodnot vlnové délky elektromagnetického záření. Díky této znalosti můžeme, na základě srovnání parametrů jednotlivých změřených linií a linií charakteristických pro zkoumanou látku, určitou látku jednoznačně identifikovat.

### **Spektroskopické studie radikálů a látek, které nebyly nikdy dříve v dané oblasti spektra měřeny**

V případě látek, které v zájmové oblasti vlnových délek nebyly ještě nikdy dříve zkoumány, je situace mnohem složitější.

První možnost, jak zjistit informace o neznámé molekule, je *ab initio* výpočet. Tento výpočet umožní přibližně simulovat spektrum neznámé spécie.

Jako vstupní parametry se zadávají charakteristické fyzikálně-chemické vlastnosti molekuly vyplývající z počtu atomů, délky vazeb, symetrie molekuly, elektronegativity a spinové statistiky, výslednou informací je přibližná poloha a intenzita spektrálních linií. Následuje proměření takto zjištěné oblasti elektromagnetického spektra, jehož rozsah je omezen použitou technikou. V případě mikrovlnné spektroskopie se k identifikaci linií radikálů často využívá jejich paramagnetické chování v aplikovaném externím magnetickém poli.

Studium radikálů je mnohem složitější než studie stabilních molekul. Důvodem je jejich problematická tvorba v dostatečném množství pro jejich detekci. Jejich velká reaktivita to často znemožňuje. Abychom efektivně studovali radikály, potřebujeme velmi citlivou metodu s vysokým spektrálním rozlišením. Požadavek vysoké citlivosti je dán krátkou dobou života a nízkou koncentrací v porovnání s velkou koncentrací stabilních molekul. Vysoké rozlišení potřebujeme, abychom rozlišili slabé linie radikálů od silných linií prekursoru nebo jiných stabilních molekul. K detekci radikálů se používá jak UV/VIS spektroskopie, tak MV spektroskopie a dále i IČ spektroskopie. V této práci se budeme zabývat pouze mikrovlnnou spektroskopií.

### Princip mikrovlnné (MW) spektroskopie

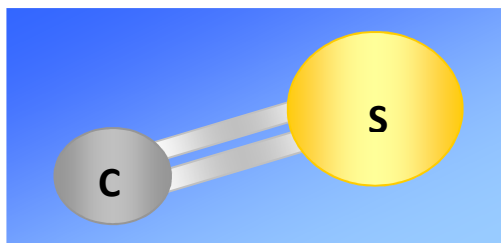
Princip mikrovlnné spektroskopie spočívá v pohlcení elektromagnetického záření souvisejícím se změnou pouze rotačního pohybu molekuly, tzn. pouze se změnou rotačního, popř. spinového kvantového čísla molekuly. Tyto změny probíhají v rámci jednoho vibračního a jednoho elektronového stavu.

Energie potřebná k rotaci molekuly je mnohem menší než energie nutná k rozvibrování molekuly či přechodu elektronů, a tudíž rotační spektra se nacházejí v mikrovlnné oblasti elektromagnetického spektra.

Použití této metody je prakticky možné pouze v plynném stavu, jelikož v této fázi se mohou molekuly volně pohybovat a rotovat. V kondenzované fázi je rotační pohyb molekul omezen existencí molekulové mřížky či intenzitou intermolekulárních vazeb.

Další podmínkou k získání rotačního spektra molekuly je, aby molekula měla permanentní dipólový moment, umožňující elektrické složce pole mikrovlnného záření působit na točivý moment molekuly tak, že začne rotovat rychleji (excitace) nebo pomaleji (deexcitace či relaxace).

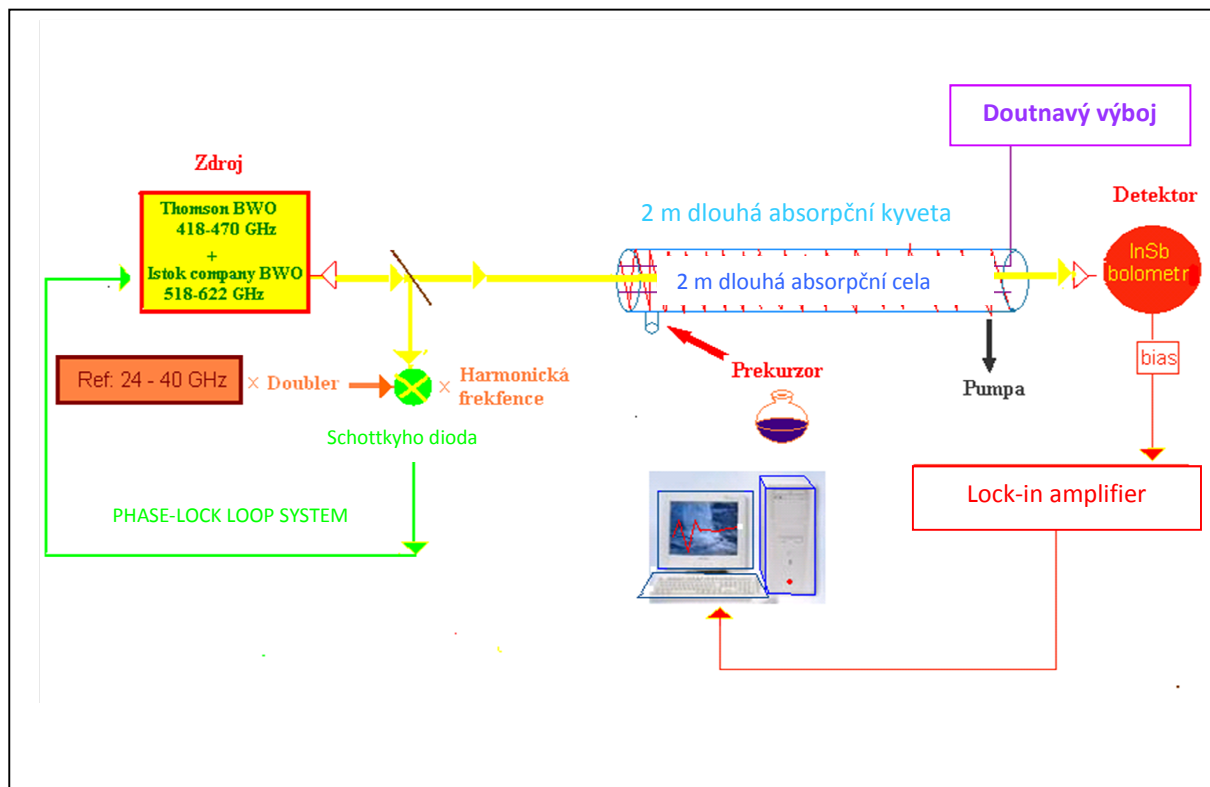
### $CS^+$ kation-radikál změřený pomocí MW spektroskopie



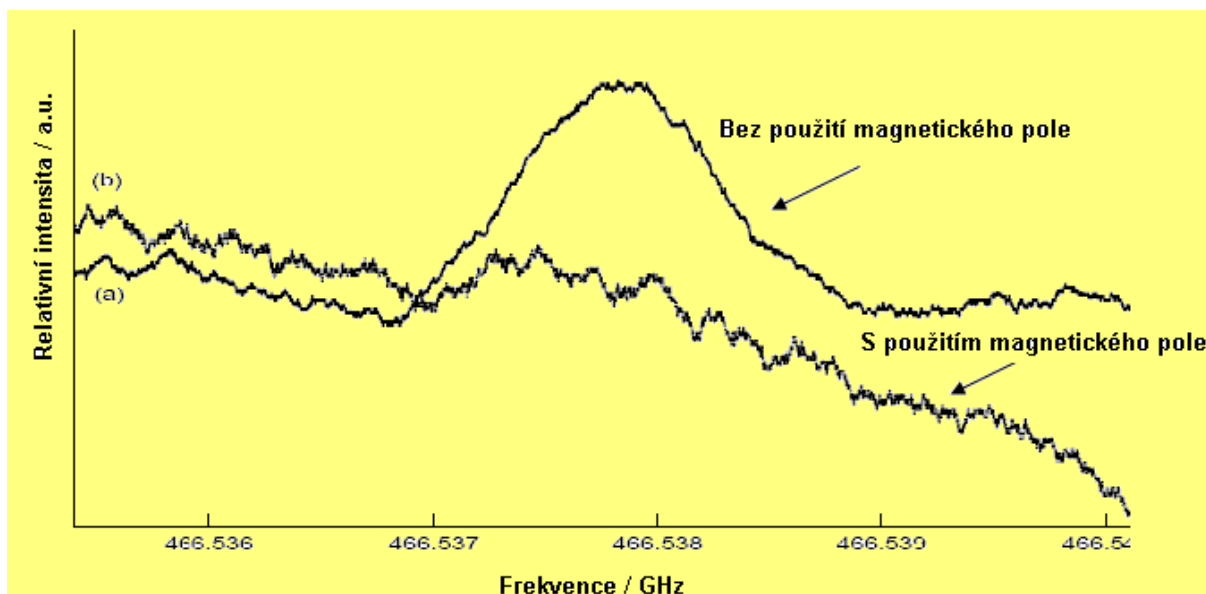
*Obrázek 1: Schéma radikálu  $CS^+$*

$CS$  je první molekula, obsahující síru, která byla detekovaná ve Vesmíru. Na rozdíl od  $CS$ , nebyl kation radikál  $CS^+$  ve Vesmíru nikdy nalezen, ačkoliv byla jeho existence již v minulosti predikována. Jedním z důvodů, který neumožňoval detekci radikálu  $CS^+$ , byla především absence v laboratoři určených experimentálních dat. Přestože byly spektra tohoto radikálu již v minulosti měřeny vibrační a elektronovou spektroskopií, neumožňovaly získané údaje detailní popis molekuly, a to především z důvodu použité metodiky měření, s níž souvisí i rozsah vlnových délek. Teprve až experiment uskutečněný v Laboratoři fyziky laserů, atomů a molekul (Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, PhLAM), University Lille 1 ve Francii napomohl získat první rotační spektra tohoto radikálu v mikrovlnné oblasti, což umožnilo detailně popsat charakteristiky molekuly.<sup>[5]</sup>

Měřicí soustava se skládala z laditelného mikrovlnného zdroje, absorpční cely a detektoru. Mikrovlnné záření bylo získané pomocí dvou BWO oscilátorů, emitujících záření od 418 do 622 GHz (Thomson C.S.F a Istok company). Dvoumetrová absorpční pyrexová kyveta byla vnořena do měděného solenoidu, sloužícího k vytvoření magnetického pole k identifikaci radikálu. Jako detektor byl použit heliem chlazený InSb bolometr (Q.M.C. Instruments). Chyba měření byla odhadnuta na méně než 50 kHz. Prekurzorem byla kapalina ( $\text{CS}_2$ ).



**Obrázek 2:** Experimentální sestava



**Obrázek 3:** Jedno z naměřených rotačních spekter kation radikálu  $CS^+$

S využitím výše popsané metody MW spektroskopie bylo ve frekvenčním rozsahu 414 až 622 GHz identifikováno a změřeno devět rotačních přechodů  $CS^+$  radikálu. Celková analýza vycházející jak z dat naměřených v minulosti, tak z nově získaných, umožnila přesné určení hodnot rotační konstanty, centrifugálně-distorzní konstanty a konstanty jemného a hyperjemného štěpení.

Přesně stanovené hodnoty konstant jsou následující: <sup>[5]</sup>

<b>Rotační konstanta</b>	$B_0 = 25908.8650 (41) \text{ MHz}$
<b>Centrifugálně-distorzní konstanta</b>	$D_0 = 41.344 (18) \text{ kHz}$
<b>Rotačně – vibrační interakční konstanta</b>	$g_0 = 597.629 (41) \text{ MHz}$

V závorkách jsou uvedeny nejistoty daného parametru v jednotkách posledních platných číslic.

## Závěr

Využití instrumentální metody vysoce rozlišené MW spektroskopie představuje v současné době efektivní způsob zkoumání rotačních přechodů molekul. Aplikace této metody při studiu kation radikálu  $CS^+$  poskytlo první přesné stanovení hodnoty rotační, centrifugálně distorzní a rotačně-vibrační interakční konstanty. Všechny tyto nově určené konstanty podstatnou měrou přispějí k predikci spekter tohoto radikálu ve spektrální oblasti pozemních submilimetrových a milimetrových teleskopů i HIFI instrumentů s vysokým rozlišením, využívaných při studiu Vesmíru. <sup>[5]</sup>

## Summary

The high resolution MW spectroscopy represents one of the most effective methods when studying rotational transitions of molecules. The application of this technique in spectroscopic studies of  $CS^+$  radical allowed the determination of precise values of rotational constant, centrifugal distortion constant and rotational – vibrational interaction

constant for the first time. The determined constants consequently allow an accurate prediction of the  $\text{CS}^+$  radical spectra within the whole spectral region of spectrally resolved submillimeter-wave and millimetre-wave telescopes as well as HIFI instruments employed for studies of the Universe.

### Literatura

- [1] Herzberg G.: *The Spectra and Structure of Simple Free Radicals*, Dover Publications, Inc., New York, 1971
- [2] R. Kewley, M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry, W. Gordy, Millimeter Wave Spectroscopy of Unstable Molecular Species 1. Carbon Monosulfide, *J. Chem. Phys.* **39**, 2856 (1963)
- [3] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry, R. L. Cook, W. Gordy, Millimeter Wave spectroscopy of Unstable Molecular Species 2. Sulfur Monoxide, *J. Chem. Phys.* **41**, 1687 (1964)
- [4] T. A. Dixon, R. C. Woods, Microwave – absorption Spectrum of  $\text{CO}^+$  Ion, *Phys. Rev Lett.* **34**, 61-63 (1975)
- [5] Stéphane Bailleux, Adam Walters, Eva Grigorová, and Laurent Margulès. The Submillimeter-Wave Spectrum of the  $\text{CS}^+$  Radical Ion. *The Astrophysical Journal*. **679:1**, 920-924, (2008)

### Poděkování

Tato práce byla podpořena vzájemnou spoluprací mezi VŠB-TU Ostrava a ÚFCH JH AV-ČR v. v. i. a PhLAM Université de Lille 1 a dále byla podpořena MŽP ČR (číslo projektu SPII 1a10 45/07). E.G. děkuje za finanční podporu "QUASAAR" (QUAntitative Spectroscopy for Atmospheric and Astrophysical Research) - Marie Curie Research Training Network a Fakultě Bezpečnostního inženýrství, VŠB-TU Ostrava za finanční podporu formou IGS (030/2101/BI0309021).