

**DocProf.** RNDr. Břetislav Friedrich, CSc., (\*1953) studoval na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Od roku 1987 působí na Harvardově univerzitě a od roku 2003 též ve **Ústavu Fritze Habera** Společnosti Maxe Plancka, kde se zabývá zejména srážkami, spektroskopii a záchytem molekul.

## **Kolotoč pro studené molekuly**

Břetislav Friedrich

V díle Johna Fenna, známého zejména jako autora revoluční metody vpravování bio- a jiných makro-molekul do plynné fáze (electrospray), nalezneme následující charakteristiku molekulových paprsků: „Zrozeny z prasklin, prvotního hříchu vakuové technologie, molekulové paprsky jsou kolimované pramínky molekul uhánějící prázdnotou, která je jejich divadlem. Ač setrvávají na jevišti mezi svými vstupy a výstupy po dobu pouhých milisekund, získávají si rozličností svého repertoáru stále početnější obecenstvo.“

Ona krátká doba setrvání molekul na „jevišti“ je důsledkem jejich velké rychlosti (stovky metrů za sekundu) a malých rozměrů vakuové komory (řekněme 1 m). V molekulovém synchrotronu se ale věci mají jinak: ve vakuové komoře o průměru zhruba 1 m zpomalené molekuly urazí na mnohokrát opsané kruhové dráze až jednu míli, čímž se prodlouží délka jejich vystoupení zhruba desettisíckrát, tj. na desítky sekund. První prototyp molekulového synchrotronu byl vyvinut zhruba před deseti lety skupinou Gerarda Meijera v nizozemském Ústavu fyziky plazmatu (FOM „Rijnhuizen“). Od té doby molekulový synchrotron doznal mnohých změn a dnes hraje roli jednoho z nejslibnějších přístrojů k záchytu pomalých/studených molekul a k jejich následnému experimentálnímu studiu.

## **Kruhové argumenty**

Zvládnutí pohybu na kruhové dráze bylo tradičně výsadou cyklotronů, synchrotronů a jiných kolotočů pro nabitě částice, jako jsou protony, elektrony či ionty. Nejjednodušší z těchto přístrojů, cyklotron, je založen na opakovaném průletu nabitých částic mezi dvěma elektrodami, na něž je vloženo rozdílné elektrické napětí. Princip urychlování založeného na opakovaném průletu nabitých částic stejným rozdílem napětí pochází od norského fyzika Gustava Isinga, který jej rozpracoval, byť pro lineární uspořádání elektrod, v roce 1924. O čtyři roky později Isingův krajan Rolf Wideroe realizoval prototyp lineárního urychlovače v laboratoři.

Přibližně ve stejné době Ernest Lawrence rozpoznal, že nabitě částice držené na kruhové oběžné dráze magnetickým polem budou vykazovat stejnou dobu oběhu nezávisle na tom, jaká bude jejich rychlost. Dvojice urychlovacích elektrod tak způsobí opakované urychlení při každém průletu částic mezi elektrodami, přičemž toto urychlení nastane vždy po uběhnutí stejného časového intervalu. Tomu je tak proto, že vzrůst rychlosti částic (v důsledku jejich urychlení) je doprovázen prodloužením jejich oběžné dráhy. Přitom to, že oběžná dráha při zvýšené oběžné rychlosti vzroste právě o tolik, aby doba oběhu zůstala stejná, je zaručeno Newtonovými zákony pohybu.

Pohled na kruhové otisky vinných skleniček inspiroval v roce 1929 rozpravu o vlastnostech cyklotronu mezi Lawrenceem a Otto Sternem při jejich společné návštěvě jednoho z bostonských „speakeasy“ (ilegálních výčepů v době prohibice). Stern tam vyzval Lawrence, aby „se hned pustil do práce“; v roce 1932 pak Lawrence uskutečnil na Kalifornské univerzitě v Berkeley první cyklotronové experimenty. Rok 1932 byl *annus mirabilis* („zázračný rok“) jaderné fyziky, jehož začátek byl odstartován rozštěpením jader lithia v Cavendishově laboratoři na Cambridžské univerzitě prostřednictvím protonů urychlených na energii 700 kiloelektronvoltů průletem mezi dvojicí elektrod s rozdílem napětí 700 kilovoltů.

O několik týdnů později Lawrence použil protony o energii jednoho megaelektronvltu, aby potvrdil a dále rozšířil výsledky z Cavendishe. Použité napětí mezi elektrodami Lawrenceova urychlovače bylo přitom jen několik stovek kilovoltů.

Elektrické napětí vložené na urychlovací elektrody cyklotronu je střídavé a osciluje typicky s frekvencí rádiových vln (megacykly za sekundu). Konstantní oběžná doba částic v cyklotronu pak zajišťuje, že jsou částice vystaveny stejné fázi radiofrekvenčního urychlovacího pole v okamžiku, kdy se „dostaví“ pro urychlovací impuls mezi elektrodami. Důsledkem je, že cyklotron se nemusí „starat“ o to, kde urychlované částice právě jsou. Při dosažení kýžených relativistických rychlostí (tj. rychlostí blízkých rychlosti světla ve vakuu) ale přestane být doba oběhu částic konstantní (pohyb podléhá Einsteinovým zákonům relativistické mechaniky); částice se pak mohou „dostavit“ v nevhodném časovém okamžiku, kdy je fáze radiofrekvenčního pole spíše zpomalí, než urychlí.

Synchrotron je urychlovač, který zajišťuje, že se částice vždy dostaví ve správnou dobu (tj. se správnou fází). V případě synchrotronu je pak maximální dosažitelná pohybová energie částic omezena jen unikajícím synchrotronovým zářením, jehož emise pohyb částic na kruhové dráze synchrotronu nutně doprovází.

Podobně jako cyklotron, synchrotron urychluje skupinu částic, které mají určité rozdělení poloh a rychlostí, nikoli jedinou částici o dané poloze a rychlosti. Tato klíčová vlastnost synchrotronu má svůj původ v tzv. fázové stabilitě, konceptu, jenž byl nezávisle rozpracován v letech 1944–1945 Vladimírem Vekslerem a Edwinem McMillanem. McMillan vysvětlil pojem fázové stability následujícím způsobem:

„Předpokládejme, že částice vletí mezi elektrody právě v okamžiku, kdy oscilující elektrické pole prochází nulovou hodnotou. Tato oběžná dráha je zřejmě stacionární v tom smyslu, že částice není ani urychlena ani zpomalena. Předpokládejme dále, že elektrické pole osciluje s takovou fází, že dřívější přílet částice by vedl k jejímu urychlení. Taková oběžná dráha je stabilní pro celý soubor částic, který se navíc bude držet pohromadě (v „balíčku“) ve směru podél oběžné dráhy. To lze nahlédnout na základě následující úvahy: dorazí-li částice mezi elektrody příliš brzy, tj. předtím, než radiofrekvenční pole projde nulou, bude urychlena. Přírůstek rychlosti částice způsobí prodloužení její oběžné periody, což opozdí její příští přílet mezi elektrody. Podobná úvaha ukazuje, že i pokles rychlosti vzhledem k rovnovážné hodnotě bude vykazovat autokorekci. Poloha i rychlost částic balíčku, které nedorazí přesně v okamžiku, kdy elektrické pole prochází nulou, budou tedy trvale oscilovat kolem určité rovnovážné hodnoty polohy a rychlosti.“

### **Neutrální molekuly na svém místě**

Na rozdíl od protonů či elektronů jsou polární molekuly, jako např. čpavek nebo heteronukleární dvouatomové molekuly OH či NO, elektricky neutrální. Tyto molekuly ale nesou elektrický dipólový moment, prostřednictvím kterého je lze manipulovat nehomogenním elektrickým polem (tj. elektrickým polem, jehož hodnota se mění s místem) – včetně urychlování, zpomalování a záchytu. Elektrický dipólový moment je důsledkem nerovnoměrného prostorového rozdělení elektrického náboje v molekule, kdy jedna část molekuly je převážně kladně nabitá (např. vodíkový atom v molekule OH) a druhá část převážně záporně nabitá (např. kyslíkový atom v molekule OH). Interakce elektrického dipólového momentu s elektrickým polem je spojena se jménem Johanna Starka, který se ještě předtím, než se stal proponentem „německé fyziky“ za nacismu, zabýval zejména spektroskopií atomů a molekul v elektrickém poli.

V případě molekulového synchrotronu ve skutečnosti nejde o urychlování či zpomalování, ale právě o záchyt, přesněji řečeno o jeho zvláštní druh, tzv. uložení. Přístroj musí molekuly jednak udržovat na jejich oběžné dráze, tj. předejít tomu, aby nenarazily do elektrod vytvářejících příslušné nehomogenní elektrické pole, jednak je držet pohromadě, aby zůstaly

v balíčku (shluku) a takřkajíc se nerozutekly. K dosažení tohoto cíle je molekulový synchrotron sestaven z fokusačních prvků seřazených do kruhu a navzájem oddělených malými mezerami. Analogicky jako v případě synchrotronu pro nabitě částice, změny elektrického pole synchronizované s průletem molekul mezerami mezi fokusačními prvky udržují semknuté balíčky molekul na stabilní oběžné dráze. Kroužící balíčky molekul pak mohou opakovaně interagovat v přesně definovaném čase a místě buď s jinými molekulami, nebo s elektromagnetickými poli.

Jelikož průměr synchrotronu roste se čtvercem rychlosti molekul, je výhodné použít molekuly, které jsou pomalé: molekulový synchrotron pak může být malý, jako ten na obr. 1, jehož průměr je pouhých 50 cm. Jak ale zpomalit molekuly?

### **Zóna omezené molekulové rychlosti**

Molekuly v supersonickém paprsku se typicky pohybují rychlostmi mezi 300 a 2000 metry za sekundu (tj. rychlostmi převyšujícími rychlost zvuku v daném plynu) v závislosti na jejich hmotnosti a podmínkách expanze plynu do vakua, jíž příslušný molekulový paprsek vznikl. Pohybová energie molekul tedy odpovídá řádově nejméně 100 Kelvinů (energie vydělená Boltzmannovou konstantou). Tato hodnota zdaleka přesahuje hodnotu Starkovy energie, kterou má typická polární molekula (s elektrickým dipólovým momentem řádu 1 Debye) v elektrostatickém poli dosažitelném v laboratoři (řádově 100 kilovoltů na centimetr): ta odpovídá totiž jen zhruba 1 Kelvinu. Z tohoto důvodu není přímé zabrzdění molekulového paprsku elektrickým polem možné.

Molekuly lze ale zpomalit či dokonce zastavit opakovaným vystavením Starkovu poli; tomu napomáhá skutečnost, že molekuly v supersonickém paprsku mají jen malý rozptyl (tj. úzké rozdělení) pohybové energie, který typicky činí pouhý 1 Kelvin, tedy právě hodnotu srovnatelnou s dosažitelnou Starkovou energií. Starkovo elektrické pole pak lze „vytvarovat“ takovým způsobem, aby molekuly fokusovalo na osu molekulového paprsku v příčném směru a současně na ně působilo v průměru buď přitažlivou, nebo odpudivou silou v podélném směru. Zatímco přitažlivá síla molekuly zpomaluje, odpudivá síla je urychluje. Klíčové důležité je, aby se molekuly během urychlení či zpomalení nerozutekly – aby zůstaly semknuty v balíčku. Toho je opět možno dosáhnout tak, že proces Starkova urychlování či zpomalování je proveden za podmínek fázové stability, kdy si následné elektrody podávají balíček molekul synchronně s jeho pohybem urychlovačem/zpomalovačem. Polohy i rychlosti molekul balíčku pak oscilují kolem jisté rovnovážné hodnoty, dané vlastnostmi Starkovy interakce molekul s elektrickým polem urychlovače/zpomalovače.

Zájem o Starkův zpomalovač byl vzkríšen v devadesátých letech 20. století, tedy v době kdy se vynořily „studené molekuly“ jako výzkumné téma v atomové, molekulové a optické fyzice. Díky své široké použitelnosti a účinnosti se metoda Starkovy manipulace molekul téměř ihned stala „tažným koněm“ tohoto nového oboru. Balíček molekul v kvantově definovaném vnitřním stavu a s laditelnou rychlostí, jenž vystupuje ze Starkova zpomalovače, se ideálně hodí pro celou řadu kýžených experimentů. Např. zpomalené molekulové paprsky mohou být použity ve spektroskopii k prodloužení doby měření a tím ke zvýšení energetického rozlišení, omezeného principem neurčitosti mezi energií a časem: čím delší je čas pozorování, tím menší je neurčitost měřené energie a tedy tím lepší je rozlišení. To má důsledky, jež sahají od chemické fyziky až po fyziku elementárních částic, viz dále.

Molekuly s laditelnou rychlostí se také obzvlášť dobře hodí ke studiu dynamiky srážek mezi molekulami, včetně srážek reaktivních (tj. chemické dynamiky) a jejich tzv. prahového chování, kdy se v závislosti na dostupné energii otevírají individuální reakční cesty, tak, jak o tom snili zakladatelé chemické fyziky ve třicátých letech 20. století.

V neposlední řadě, Starkovo zpomalování umožňuje záchyt a uložení molekul. Obr. 2 ukazuje berlínský Starkův zpomalovač sestávající ze stovky zpomalovacích stupňů (vlevo) v kombinaci s molekulovým synchrotronem (vpravo).

### **Berlínský molekulový synchrotron**

Od roku 2010 není v Berlíně jen dobře známý uživatelský elektronový synchrotron BESSY používaný jako zdroj synchrotronového záření, ale také molekulový synchrotron, jenž slouží k záchytu a ukládání zpomalených molekul a následnému experimentování s nimi.

Obr. 1 ukazuje fotografii berlínského molekulového synchrotronu. Přístroj sestává ze čtyřiceti šestipólových fokusačních elementů (hexapólů), z nichž každý je 37 mm dlouhý. Sousední hexapóly, jejichž osy spolu svírají úhel  $9^\circ$ , jsou od sebe odděleny mezerou širokou 2 mm. Průměr osmdesátíúhelníkového synchrotronu činí 50 cm.

Panel a na obr. 3 ukazuje nehomogenní elektrické pole hexapólu (do kterého molekuly vstupují středem kolmo k rovině obrázku). Hexapólové pole udržuje molekuly na jejich kruhové oběžné dráze (tj. kompenzuje odstředivou sílu), ale neovlivňuje jejich podélný pohyb. Na ten má vliv pouze pole v mezerách mezi sousedními hexapóly.

Panel b na obr. 3 ukazuje časový vývoj balíčku molekul deuterovaného čpavku (ND<sub>3</sub>) vpraveného do synchrotronu ze Starkova zpomalovače. Rychlost molekul je 120 metrů za sekundu. Balíček je několik mm dlouhý a sestává zhruba z milionu molekul ND<sub>3</sub>. V okamžiku, kdy se první balíček molekul octne v synchrotronu, jsou zapnuta hexapólová pole. V případě experimentálních dat v panelu b bylo do synchrotronu vpraveno celkem 13 balíčků s opakovací frekvencí 10 balíčků za sekundu (tj. 10 Hertzů), což je frekvence pulsní supersonické trysky (ukázané zcela vlevo na obr. 2), kterou je vytvářen molekulový paprsek před jeho zpomalením Starkovým zpomalovačem a vpravením do synchrotronu. Sousední balíčky pak jsou od sebe vzdáleny ob jeden hexapól; první a poslední balíček pak 4 hexapóly. Hustota molekul ND<sub>3</sub> v synchrotronu klesá exponenciálně s časem, viz panel c na obr. 3. Tento pokles je způsoben zhruba stejnou měrou srážkami s molekulami pozadí (nedokonalé vakuum) a zářením černého tělesa (tepelné záření stěn vakuové komory, jež má pokojovou teplotu), které molekuly vzbuzuje do nezachytitelných stavů. Nicméně balíčky molekul přežívají v synchrotronu až 13 sekund, během kterých urazí dráhu jedné míle, viz kvalitní signál na panelu b po více než tisícovce oběhů (odpovídající délka balíčku je 3 mm).

### **K čemu je molekulový synchrotron dobrý**

Experimenty Meijerovy skupiny jsou příkladem teprve nedávno dosaženého stupně kontroly vnitřních i pohybových vlastností molekul a připravují prostorné jeviště pro nové experimenty zaměřené na objasňování dosud nezodpovězených fyzikálních otázek, dílem fundamentálního charakteru. Prominentní roli mezi těmito experimenty sehrají studie srážek studených/pomalých molekul, které jsou kvalitativně odlišné od srážek termálních: podobají se totiž spíše prolínání améb než třaskání biliárových koulí.

Shora popsáný molekulový synchrotron je pro studium takových srážek obzvlášť vhodný, neboť počet srážek mezi balíčky molekul (ať už pohybujících se stejným nebo opačným směrem) roste se čtvercem počtu balíčků v synchrotronu. Jejich maximální počet je dán počtem segmentů (tj. hexapólů). Zároveň větší počet segmentů dovoluje v synchrotronu uložit hustější balíčky.

Zmíněna byla použití v molekulové spektroskopii vysokého rozlišení, která je vhodná k testování základních symetrií ve fyzice, jako je symetrie časové inverze či parita. Tyto symetrie jsou oknem do světa základních sil v přírodě a představují tak alternativu (či doplněk) ke srážkovým experimentům s nabitými částicemi vysokých energií prováděných v obřích urychlovačích, jako je např. Large Hadron Collider.

Dlouhé časy uložení molekul v molekulovém synchrotronu dále dovolují studovat poločasy zářivých přechodů s nevídanou přesností, a to nejen pro přechody mezi různými elektronickými stavy, ale též mezi stavy vibračně-rotacími. Získané údaje jsou cenné jak pro astrofyziku, tak i pro metrologii. Docela slušný výkon pro pramínek molekul uhánějících prázdnotou.

Popisky obrázků:

~~Obr.~~ 1. Berlínský molekulový synchrotron

~~Obr.~~ 2. Berlínský Starkův zpomalovač sestávající ze stovky zpomalovacích stupňů (vlevo) v kombinaci s molekulovým synchrotronem (vpravo)

~~Obr.~~ 3. Panel a ukazuje nehomogenní elektrické pole hexapólu (do kterého molekuly vstupují středem kolmo k rovině obrázku). Hexapólové pole udržuje molekuly na jejich kruhové oběžné dráze (tj. kompenzuje odstředivou sílu), ale neovlivňuje jejich podélný pohyb. Na ten má vliv pouze pole v mezerách mezi sousedními hexapóly.

Panel b zobrazuje časový vývoj balíčku molekul deuterovaného čpavku (ND<sub>3</sub>) vpraveného do synchrotronu ze Starkova zpomalovače.

Panel c: pokles hustoty molekul ND<sub>3</sub> v synchrotronu exponenciálně s časem.