

## POČÁTKY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE U NÁS: HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE V ÚSTAVU FYZIKÁLNÍ CHEMIE AKADEMIE VĚD (ČÁST II)

ZDENĚK HERMAN

Laboratoř Vladimíra Čermáka, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8  
zdenek.herman@jh-inst.cas.cz

Za úplný začátek své práce v oblasti srážkových procesů iontů považuji večer dne 30.7.1958. Pod vlivem prací o chemických reakcích iontů (Talroze, Field, Franklin, Lampe), sám v létě v laboratoři, jsem udělal to, co bylo přísně zakázáno, protože by shořelo vlákno našeho jediného hmotnostního spektrometru: zvedl jsem o řád tlak vodní páry v iontovém zdroji a viděl poprvé v životě reakci iontu s molekulou, tvorbu  $\text{H}_3\text{O}^+$ . S Vladimírem Čermákem jsme pak začali systematicky studovat reakce iontů v jednoduchých plynech a hned napoprvé jsme měli štěstí, že jsme našli reakce, v nichž – aby reakce se stala exotermickou – reagovaly jen elektronicky vzbuzené ionty<sup>1</sup>. V té době to bylo bráno jako první důkaz něčeho, co nyní považujeme za velmi triviální – že totiž elektronická excitační energie je účinná při překonání energetické bariéry reakce.

Sledování srážkových procesů se zvýšeným tlakem ve zdroji vyžadovala časté měření energií vzniku iontových reaktantů i produktů. Při tom jsme si všimli, že i pod ionizačním proudem zůstává malý signál iontového proudu, který už dále neklesal při snížení energie elektronů. Brzy jsme přišli na vysvětlení: elektrony s příliš nízkou energií (5–6 eV) procházely iontovou komůrkou, aniž ionizovaly molekuly, pak byly urychleny k lapáčku elektronů a až v prostoru lapáčku vyvolaly ionizaci. Takto vzniklé kladné ionty byly stejným elektrickým polem urychleny zpět do iontové komůrky a tam přenosem náboje vytvářely pomalé ionty, které mohly být vytaženy kolmo z komůrky do spektrometru. Měli jsme tak k dispozici jednoduché zařízení pro obtížné studium procesů přenosu náboje, aniž bychom stavěli speciální aparaturu. Pokud jsme napustili do iontového zdroje směs velkého přebytku např. vzácného plynu s malým množstvím polyatomové molekuly, získali jsme tak hmotnostní spektrum produktů přenosu náboje mezi ionty vzácného plynu a oně molekuly. Obvyklé sledování reakcí iontů s molekulami v ionizační komůrce spektrometru dovoľovalo měření produktů reakce obvykle jen tehdy, byla-li hmotnost produktu větší než hmotnost reaktantu, iontové produkty o menší hmotnosti než hmotnost iontového reaktantu byly překryty řádově silnějšími signály fragmentových iontů z elektronové ionizace. A zde jsme měli pouhou změnou energie elektronů letících přes ionizační komůrku jedinečnou možnost výzkumu jinak těžko sledovatelného procesu. A dále: hned bylo jasné, že přenosem náboje lze na terčovou molekulu přenést jenom jednu specifickou energii – rekombinační energii iontového projektilu a tedy dodat vzniklému molekulo-

vému iontu určitou specifickou energii nad jeho ionizační energii. Něco takového nebylo možné ani ionizací elektro-ny ani fotoionizací, kde část energie může odnést uvolněný elektron. Přenos náboje tedy umožnil přímou cestu k získání rozpadových křivek polyatomových molekulových iontů („break-down curves“, t.j. závislost koncentrací molekulového a fragmentových iontů na vnitřním vzbuzení molekulového iontu po reakční době asi jedné mikrosekundy). Byli jsme tehdy plni poměrně mladé kvazirůvňavé teorie hmotnostních spekter (QET, Rosenstock, Eyring a j., 1952) a bylo jasné, že výsledky studií přenosu náboje mohly nabídnout prakticky první srovnání s Rosenstockovými výpočty. Porovnali jsme tedy výsledky přenosu náboje mezi vzácnými plyny a propanem s čistě teoretickými výpočty Henryho Rosenstocka pro propan<sup>2</sup>. Byl to zcela vyjimečný pocit vidět zásadní shodu mezi výsledky experimentu a osm let starými, čistě teoretickými výpočty, spočívajícími na obrovských, tehdy dost kritizovaných, zjednodušeních (monomolekulový rozpad, kvazi-kontinuum stavů atd.). Tenhle typ jednoduchého využití iontového zdroje s pozměněným urychlením elektronů k studiu přenosu náboje byl svého času nazýván „Čermákův-Hermanův experiment“ a byl dost populární ve světě. Používalo jej hodně lidí, protože skoro každý hmotník se dal otočením knoflíku k němu použít. Armin Henglein pomocí tohoto experimentu poprvé popsal mechanismus „stripping“ v reakcích iontů s molekulami. Experiment byl ale brzy vytlačen konstrukcí speciálních strojů se dvěma kolnými iontovými paprsky. Jeden takový speciální stroj měl v té době už k dispozici Einar Lindholm ve Stockholmu, ale jako fyzik jej používal ke studiu malých biatomických molekul, jejichž rozpadu interpretoval správně pomocí molekulových orbitálů a izolovaných křivek potenciální energie. Teprve později se vrhl na polyatomové soustavy, jejichž ionty se v rámci Rosenstockovy teorie chovaly jako statistický soubor. Začal měřit rozpadové křivky řady molekulových iontů daleko lépe, než jsme mohli my a bylo načase vyklidit pole lepší metodě. Konečně po několika letech se staly zdrojem nejpřesnějších rozpadových křivek koincidenční fotoionizační experimenty, ale prvopočátek úspěšného ověření teorie QET byl v experimentech s přenosem náboje.

Mnohokrát jsem byl potom dotazován, proč jsme tehdy tak zásadní práci publikovali jen v málo známém, ne-li obskurním časopise jako byl „Nucleonics“, kde se skoro ztrácela mezi inzeráty. Toto je historie: Čermák byl v r. 1960 pozván díky prof. Platzmanovi do USA na Gordonovu konferenci o radiační chemii, kde jeho výsledky vzbudily značnou pozornost. Po přednášce za ním přišel redaktor Nucleonics s návrhem, zda nechce pro časopis přednášku sepsat (příspěvky z Gordonových konferencí se dodnes nepublikují), což jsme také později učinili<sup>2</sup>. Naše znalost odborné úrovně různých amerických časopisů byla

tehdy velmi omezená: povinností pracovníka Akademie bylo především publikovat v Collection, až do konce 50. let publikace v zahraničním časopise vyžadovala buď přímé pozvání nebo div ne zvláštní povolení. A poslat později výsledky do J. Chem. Phys. nebo jinam Čermák striktně odmítl: stejné výsledky se dvakrát nepublikují. Práce s Čermákem a Hanušem byla tvrdou, ale výtečnou školou. Oba vyrostli v prostředí ústavu prof. Heyrovského, kde platila zásada „pana šéfa“, že přes den se v laboratoři experimentuje a výsledky se sepisují večer doma. Publikace se rodily pomalu, protože každá věta, každý výraz se pečlivě diskutoval a text se mnohokrát měnil a zkracoval. V době psacích strojů a kopírovaných průklepů to byl postup hodně pomalý. Naučil jsem se od nich také hledat pro každý pozorovaný jev v experimentech vysvětlení a nikdy neodbyvat podivný nebo neočekávaný výsledek jako experimentální artefakt. Čermák mi od počátku tykal, já jsem o 14 let staršímu kolegovi až do konce vykal. Skoro od počátku ale mezi námi platilo oslovení „kompaňone“, jako odraz Čermákova obdivu pro Francii.

Má disertační práce se týkala reakcí iontů ve směsích plynů s parami rtuti a alkalických kovů. Kandidátskou práci jsem zpracovával bez aspirantury, během zaměstnání, což v té době bylo v Akademii možné. Proměřil jsem několik tuctů reakcí, určil iontové reaktanty podle energie vzniku produktu i průřezů reakcí. V některých případech energie vzniku produktu ( $\text{ArHg}^+$ ,  $\text{HeLi}^+$ ,  $\text{ArC}_2\text{H}_2^+$ ) odpovídala energii vzniku metastabilního neutrálního atomu vzácného plynu. Narazili jsme tak a popsali reakce asociativní ionizace typu  $\text{A}^*_m + \text{B} \rightarrow \text{AB}^+ + \text{e}$ , v nichž přebývající energii odnesl uvolněný elektron<sup>3</sup>. Protože excitační energie byla vyšší než ionizační energie druhého z partnerů, bylo jasné, že může existovat také paralelní proces tzv. Penningovy ionizace, v němž vzbuzený atom ionizuje a případně fragmentuje molekulovou částicí B ( $\text{A}^*_m + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{B}^+ + \text{e}$ ). Pomocí zvláštního iontového zdroje s molekulovými tryskami, v němž jsme odklonili elektrickým polem ionty, jsme získali paprsek neutrálních vzbuzených částic a mohli pak sledovat stupeň fragmentace polyatomových molekulových iontů a pomocí rozpadových křivek příslušného molekulového iontu odvodit energii absorbovanou molekulou při Penningově ionizaci<sup>4</sup>. Zpracovali jsme také jednoduchý model, který pomocí křivek potenciální energie dával do vzájemné souvislosti Penningovu ionizaci, asociativní ionizaci a chemiionizaci.

Od počátku nám bylo jasné, že významnou informací o procesu nese uvolněný elektron, a jak důležité by bylo měřit přesně jeho energii. Začali jsme tedy koncem roku 1963 stavět přístroj pro měření energie tohoto uvolněného elektronu, tzv. Lozierovu trubici. Pak se ale naše cesty s Čermákem začaly rozcházet: já jsem odjel v dubnu 1964 konečně na post-doktorální pobyt do USA k Richardu Wolfgangovi na Yale University, kde jsem začal stavět přístroj pro výzkum reakční dynamiky reakcí iontů ve zkrřížených paprscích. Čermák za několik měsíců poté také odejel do USA a sice do Boulderu v Coloradu, jako jeden z prvních hostujících vědců Ústavu laboratorní astrofyziky univerzity v Coloradu (velmi prestižní stipendium JILA

Visiting Fellowship). Vzal si sebou Lozierovu trubici, kterou dobudoval na přístroj a zahájil tak období elektronové spektroskopie Penningovy ionizace (PIES). V období 1965–68 jsme ještě spolupracovali na dalších měřeních asociativní ionizace a chemiionizace a k poslední společné práci jsme se sešli při studii elektronové spektroskopie Penningovy a asociativní ionizace rtuti<sup>5</sup>.

Vladimír Čermák se vrátil koncem roku 1965 z USA s výborným deflekčním analyzátozem pro měření energie elektronů v kapse. Postavil jej Art Schmeltekopf, který se ve skupině Eldona Fergusona v NBS v Boulderu chystal k měření uvolněných elektronů v reakci  $\text{H}^- + \text{H}$ , a prostě zhotovil jeden analyzátor pro Čermáka navíc. Byl to 127° analyzátor, zhotovený speciálně z molybdenu, a Čermák kolem něho postavil spolehlivou aparaturu s pěkným rozlišením. Čermák se pak systematicky věnoval až do své předčasné smrti v r. 1980 elektronové spektroskopii Penningovy ionizace, oboru, který založil, a který se pak stal stabilní součástí mezinárodních konferencí fyziky srážkových procesů. Proměřil elektronová spektra spousty látek<sup>6,7</sup>, vytýčil rozdíly mezi excitací vzbuzenými částicemi a fotony, popsal řadu specifických vlastností látek s různými funkčními skupinami, popsal autoionizované stavy řady částic<sup>8</sup>. Je považován za zakladatele tohoto oboru (jediné spektroskopie, která u nás vznikla, pokud vím) a jeho práce byla vysoce respektována po celém světě<sup>9</sup>.

Mou spolupráci s Dickem Wolfgangem v reakční dynamice z let 1964–69 (cit.<sup>10–13</sup>) přetřela posrpnová omezení v cestování z konce roku 1969 a Dickova tragická smrt v r. 1970. V té době jsme už stavěli s Vojtěchem Pacákem vylepšenou verzi prvního aparátu z Yale zvaného EVA 1 (ta zkratka byla Dickovým nápadem a znamenala „Electron-Volt Apparatus“) se zkrříženými paprsky iontových a neutrálních reaktantů. I když stroj EVA II obsahoval dva hmotnostní spektrometry (pátý a šestý spektrometr, který jsem postavil), nebyla to už hmotnostní spektrometrie v pravém slova smyslu, ale reakční dynamika, reaktivní rozptyl a chemická fyzika v oblasti iontové chemie.

Vojtěch Pacák skončil v r. 1970 studium fyziky na matematicko-fyzikální fakultě UK a připojil se ke mně jako aspirant. V té době jsem už měl první části přístroje rozkresleny. Začátek této stavby znamenal definitivní konec „Dědka“, kterého jsme rozebrali, ale velký magnet jsme použili dále jako magnet detekčního spektrometru přístroje. Základem aparatury byla poměrně velká rozptylová komora, svařená z nerezů a opatřená víkem, otočným pod vakuem. Na něm byly namontovány zdroje paprsků, analyzátor energie byl umístěn na pevném detekčním hmotnostním spektrometru, na jehož konci seděl za oddělujícím deskovým ventilem násobič. Obě tyto části, stejně jako spousta u nás ještě neznámého materiálu (teflonem potažené dráty do vakua, teflonové pásky, motorek do vakua, boron-nitridové izolátory, jemné mřížky atd.) jsem si přivezl z USA darem od Dicka Wolfganga. Jako zdroj křížujícího molekulového paprsku sloužila dobře vyzkoušená mnohokanálová tryska pana Protivy, a stroj jsme čerpali velkými olejovými difuzními pumpami z Tesly

Opočno (2000 l/s a 250 l/s) s náplní konvalexu. Elektronické obvody zhotovili prakticky „na míru“ doc. Pacák a Láďa Hládek, včetně doma postaveného modulovaného zesilovače pro oddělení stejnosměrné a frekvenčně zamknuté složky signálu proudů produktu z překřížení paprsků, o pět řádů menšího než signál iontového reaktantu. S mechanickou částí pomohl dočasně u nás působící Ing. Hánečka a výborní mechanici ústavu, v čele s panem Protivou. S Vojtěchem jsme přístroj asi po roce spustili a mohli měřit reaktivní rozptyl iontů doma v Praze. Po roce 1970 bylo ovšem cestování kamkoliv skoro vyloučené. S Dickem Wolfgangem jsme ještě stačili na dálku dokončit kapitolu do knihy Joe Franklina o reakcích iontů s molekulami, ale přímé kontakty s kolegy v USA byly ztraceny. Naštěstí jsme našli spřízněné duše v oblasti „socialisticky“ dostupné: potkal jsem se v Liblicích v Zahradníkově kvantově-chemické konferenci s Lutzem Zülicke z východoberlínského Centrálního ústavu fyzikální chemie Akademie věd NDR a rychle jsme se domluvili na spolupráci. V Berlíně měli velký ruský počítač, na němž mohli počítat trajektorie částic – něco, o čem v Praze nebylo zatím ani řeči – a brzy jsme našli i vhodnou reakci pro společné teoreticko-experimentální pojednání: tvorbu  $\text{HeH}^+$  v reakcích iontu  $\text{H}_2^+$  s He. Pár let jsme se tím zabývali (1973–76) a byla to jedna z prvních reakcí iontů s molekulou pojednána „z obou stran“, jak teoreticky tak experimentálně<sup>14</sup>. (První byla práce  $\text{D}^+ + \text{H}_2$ , kterou jsme začali ještě s Dickem Wolfgangem, Johnem Tully a Johnem Krenosem, ale vinou izolace po r. 1969 a Dickově smrti jsem se konce už neúčastnil.)

Práce se v Praze rozvíjela docela pěkně, postupně jsme mohli popsat v rozptylu dynamiku přenosu náboje (s V. Pacákem a Petem Hierlem, 1977)<sup>15</sup>, konkurenci různých mechanismů v jedné reakci (1989)<sup>16</sup>, tvorbu komplexu v reakcích iontů s molekulami<sup>17</sup>, rozptyl v reakcích přenosu náboje atomových dikationtů<sup>18,19</sup>, dynamiku přenosu hydridového iontu<sup>20,21</sup>, chemické reakce dikationtů (cit.<sup>21–23</sup>) a v poslední době i interakce iontů s povrchy pevných látek<sup>24</sup>, kde jsme ke sledování rozptylu iontů po srážce s povrchem používali modifikovanou aparaturu EVA II s křížujícím paprskem nahrazeným destičkou z nerezí, uhlíku, wolfrámu, berylia apod.

To už ovšem dávno nebyla čistá hmotnostní spektrometrie a také mezinárodní setkání hmotnostní spektrometrie se tematicky začala s naší prací rozcházet, byť reakce iontů a metodika používaných hmotnostních spektrometrů udržovala obor stále na obzoru. Pokud byly součástí konferencí hmotnostní spektrometrie části jako fundamentální procesy nebo chemie iontů, podle možností jsem se jich zúčastňoval. Takové byly americké konference ASTM (později ASMS) z let 1964–1969 i poslední, na niž jsem byl pozván k přednášce v r. 1975, nebo evropská konference v Berlíně v r. 1967, ale postupem času fundamentální srážkové procesy se přesouvaly do speciálních konferencí (Gordonovy konference o reakční dynamice nebo chemii iontů, ICPEAC, MOLEC apod.), zatímco těžiště rychle rostoucích hmotnostně spektrometrických konferencí se přesouvalo do oblasti přístrojové, analytické, organické

a bioorganické. Hlavně však tvrdá cestovní omezení nebo dlouhodobé zakázky cest do zahraničí vyžadovaly, aby se člověk soustředil jen na velmi malý počet těch nejužitečnějších setkání. Smutnou dlouhodobou bilancí bylo, že z pozvání na konferenční přednášky, kde mi pořadatelé vše hradili (takže českou stranu by to nestálo ani vindru, kterou bych stejně nedostal), se uskutečnilo méně než jedno z osmi. To byla hodně zlá omezení kontaktu se zahraničím, ale tak zle zase nebylo: naši kolegové ze Západu přijížděli k nám na krátké návštěvy i delší pobyty, aby s námi na spolehlivě fungujícím speciálním přístroji měřili a společně publikovali, případně přednášeli společné příspěvky na konferencích, na něž byly naše cesty zamítnuty (Keith Birkinshaw, Jean Futrell, Andy Yench, Pete Hierl, Mike Henchman a další).

Památkou na léta v Máchově ulici se stal strop v naší laboratoři s podpisy návštěvníků laboratoře, kolegů a spolupracovníků z celého světa, kteří neváhali obětovat čas k obtížnému získání víza do poměrně nesnadno přístupné země. Tuto tradici vymyslel v r. 1966 Čermák a k podpisu návštěvníka hrával léta vždycky fanfáru na pozoun. V období od r. 1966 do roku 1988, kdy jsme z budovy odcházeli, se shromáždilo na stropě více než dvě stovky podpisů, včetně mnoha klasiků hmotnostní spektrometrie a řady budoucích nositelů Nobelovy ceny. Strop jsme za celou dobu nemohli přirozeně vymalovat, naopak, podepsalo se na něm několik potop z vyšších pater a v rohu výbuch Čermákovy rotační olejové pumpy, ale pracovalo se nám pod tímto hvězdným nebem dobře. Po odchodu z Máchovy ulice nám sice zůstala jen fotografie stropu, ale tradice pokračovala dál podpisy na stěnách Laboratoře Vladimíra Čermáka v nové budově ústavu v Kobyliších.

## LITERATURA

1. Čermák V., Herman Z.: *J. Chem. Phys.* 87, 717 (1960).
2. Čermák V., Herman Z.: *Nucleonics* 19, 106 (1961).
3. Herman Z., Čermák V.: *Nature* 199, 588 (1963).
4. Čermák V., Herman Z.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30, 169 (1965).
5. Čermák V., Herman Z.: *Chem. Phys. Lett.* 2, 359 (1968).
6. Čermák V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 2739 (1968).
7. Čermák V., Ozenne J. B.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 7, 399 (1971).
8. Čermák V.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3, 329 (1974).
9. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 23, 329 (1981). (číslo věnované památce V. Čermáka)
10. Herman Z., Kerstetter, J. D., Rose T. L., Wolfgang R.: *Rev. Sci. Instr.* 40, 538 (1969).
11. Herman, Z., Kerstetter J. D., Rose T.L., Wolfgang R.: *Discuss. Faraday Soc.* 44, 123 (1967).
12. Hierl P., Herman Z., Kerstetter J., Wolfgang R.: *J. Chem. Phys.* 48, 4319 (1968).

13. Herman Z., Lee A., Wolfgang R.: *J. Chem. Phys.* 51, 452 (1969).
14. Schneider F., Havemann U., Zülicke L., Pacák V., Birkinshaw K., Herman Z.: *Chem. Phys. Lett.* 37, 323 (1976).
15. Hierl P.M., Pacák V., Herman Z.: *J. Chem. Phys.* 67, 2678 (1977).
16. Herman Z., Henchman M., Friedrich B.: *J. Chem. Phys.* 93, 4916 (1990).
17. Sadilek M., Herman Z.: *J. Phys. Chem.* 97, 2147 (1993).
18. Friedrich B., Herman Z.: *Chem. Phys. Lett.* 107, 389 (1984).
19. Herman Z.: *Int. Rev. Phys. Chem.* 15, 229 (1996).
20. Žabka J., Fárník M., Dolejšek Z., Polách J., Herman Z.: *J. Phys. Chem.* 99, 15595 (1995).
21. Herman Z.: *Int. J. Mass. Spectrom.* 212, 413 (2001).
22. Herman Z., Žabka J., Dolejšek Z., Fárník M.: *Int. J. Mass Spectrom.* 192, 191 (1999).
23. Roithová J., Žabka J., Hrušák J., Thissen R., Herman Z.: *J. Phys. Chem., A* 107, 7347 (2003).
24. Herman Z.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 14, 1360 (2003).