

Að varpa ljósi á hið ósýnilega: Litrófsgreiningar efna og þróun

Ágúst Kvaran

Raunvísindastofnun Háskólans

Vefútgáfa: 4. júní 2003

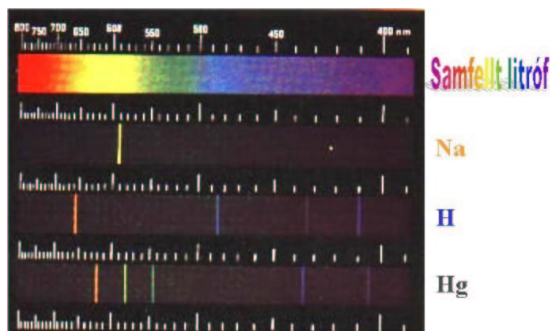
Ágrip – Hagkvæm nýting efna í hvers kyns efnaíðnaði byggir á skilningi á eiginleikum þeirra. Eiginleikar efna ráðast af gerð efnisagnanna. Greint er frá aðferðafræði við litrófsgreiningu sameinda í þeim tilgangi að afla upplýsinga um eiginleika þeirra. Þá er fjallað um þróun aðferða við mælingar og túlkanir litrófa sameinda, sem fram fer við Háskóla Íslands.

1. Inngangur

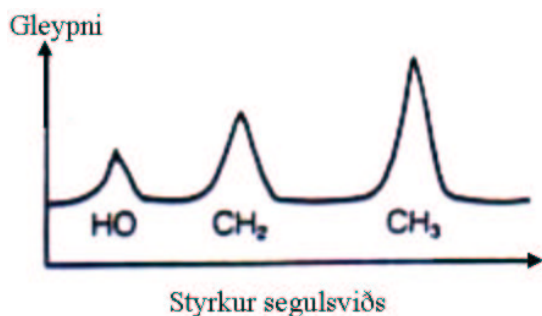
Rannsóknastörf efnafræðinga fela gjarnan í sér „að varpa ljósi á hið ósýnilega“ í óeiginlegri merkingu. Rannsóknarverkefni á sviði efnafræði felast ekki hvað síst í því að leita skýringa á og/eða að nýta sér eiginleika efnisagnanna, sameindanna sem eru of smáar til að greinast sýnilega. Rannsóknir sem beinast t.d. að leitun leiða til framleiðslu nýrra efna ganga út á að nýta sér hæfni sameinda til að hvarfast þannig að unnt verði að mynda óskaefnið. Hæfni efna til að taka þátt í efnahvörfum byggir svo á eiginleikum þeirra sameinda sem efnið er gert úr. Snar þáttur í rannsóknarstörfum á sviði efnafræði er því að gera sér ítarlega grein fyrir samsetningu og lögun efnisagnanna. Þar sem þær eru „ósýnilegar“ er brugðið á það ráð að beita óbeinum aðferðum af ýmsu tagi í þeim tilgangi að ráða í viðkomandi eiginleika. Litrófsmælingar ýmiss konar og túlkanir þeirra eru meðal aðferða sem mikið eru notaðar í þessum tilgangi [1]. Er þá ýmist „varpað ljósi á efnasýni“ í orðsins fyllstu merkingu, þannig að rafsegulgeislun er beint á viðkomandi sýni og ljósgleypni mæld eða útgeislun rafsegulbylgna sem frá efni stafar er mæld. Til marks um notagildi slíkra mælinga má nefna að ljósgleypnimælingar er unnt að nota til að ákvarða styrk efna í efnablöndum, sem byggir á því að styrkur ljósgleypni er háð fjölda viðkomandi sameinda í sýni. Þá er unnt að ráða í gerð eða myndbyggingu efnisagna út frá munstri litrófa,

svo sem fjölda og/eða stærð litrófstoppa í litrófi efnisins. Hið fyrrnefnda kallast magnbundin greining, en hið síðarnefnda þáttbundin greining.

Dæmi um þáttbundna litrófsgreiningu frumeinda má sjá á mynd 1 þar sem sýnd eru ólík útgeislunarlitróf frumeindanna, natríns, vetnis og kvikasílfurs á sýnilega hluta litrófsins. Einkennandi fjölda og bylgjulengdir (litir) litrófslína, er einmitt unnt að nýta til að ákvarða tegund frumeinda í efnasýni. Dæmi um greiningu myndbyggingar sameinda út frá litrófsmælingu má sjá á mynd 2, en þar er sýnd gleypni alkóhólsameinda á útvarpsbylgju-sviðinu fyrir sýni í segulsviði sem fall af styrk segulsviðs [2]. Gleypnin er tilkomin vegna vetnisatómanna (H) í alkóhólsameindum HO-CH₂-CH₃, en hún á sér stað fyrir mismunandi segulsvið háð stöðu vetnisatómanna í sameindunum. Þannig kemur fram minnst gleypni (minnsti toppur) við lægsta segulsvið fyrir vetnisatóm tengd O atómi (H í OH) en mest gleypni (stærsti toppur) við hæsta segulsvið fyrir H í CH₃. Gleypnimagnið, sem ræðst af hæð toppanna reynist vera í hlutföllunum 1:2:3 fyrir HO:CH₂:CH₃ í samræmi við fjölda H atómanna. Þessum tveimur dæmum er það sameiginlegt að það er ákveðin samsvörun milli útlits litrófa og gerðar viðkomandi grunneininga. Að baki túlkunar slíkra litrófa liggur grunnþekking á samspili ljóss (rafsegulbylgna) og efniseinda sem fjallað er um í einni grundvallarfræðigreinin eðlisfræðinnar, skammtafræðinni [3]. Litrófsgreining efna er því



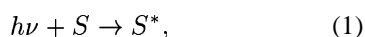
Mynd 1. Litróf vegna útgeislunar frá natríni (Na), vetni (H) og kvikasilfri (Hg) sem og samfelld ljómun á sýnilega litrófssviðinu (efst).



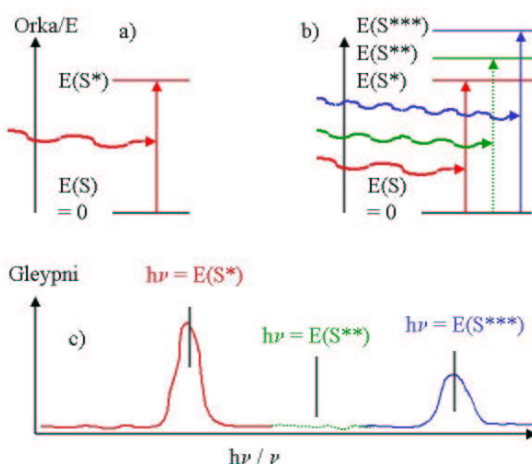
Mynd 2. Kjarnaróf alkóhóls (etanóls; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): gleypni útvarpsbylgna sem fall af segulsviðsstyrk.

gott dæmi um notagildi grunnvísinda til hagnýtra nota á sviði efnafræði.

Hefðbundin gleypnilitróf á borð við þau sem greint er frá hér að ofan má nefna „einnar ljóseindar gleypnilitróf“. Þá er vísað til þess að ljós er massalausr eindir, svonefndar ljóseindir (táknað með orkugildi eindarinnar á forminu $h\nu$) og að víxlverkun ljóss og efnis eigi sér stað þegar ein ljóseind rekst á efniseind (táknað S). Þetta má auðkenna með eftirgreindum rithætti:



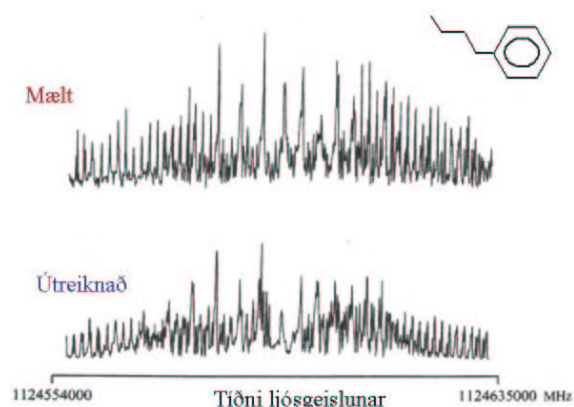
þar sem ν stendur fyrir tíðni viðkomandi rafsegulbylgju (eining s^{-1} eða Hz) og h er fasti (Plancks fasti; eining Js^{-1}). Grunneining efnisins S getur verið sameind (eða atóm). S^* er þá sameind (eða atóm) efnisins eftir víxlverkun við ljóseind sem felur í sér yfirfærslu ljósorku á sameindina og myndun orkuríkrar eindar (S^*). Aðra táknræna framsetningu fyrir sama hlut má sjá á mynd 3a, en þar er



Mynd 3. a-b) Orkutílfærslur í sameindum (S) samfara gleypni ljóss/ljóseinda með mismunandi bylgjulengd/tíðni/ljósorku. c) Gleypnilitróf vegna einnar ljóseinda gleypni fyrir tilfærslur á mynd b) þar sem tilfærslurnar $S \rightarrow S^*$ og $S \rightarrow S^{***}$ eru „leyfðar“.

orka sameindarinnar fyrir og eftir víxlverkun við ljóseind (S og S^*) sýnd sem láréttar línur (orkuprep) til hliðar við orkuás og orkutílfærslan er sýnd sem ör í átt að vaxandi orku. Ljósið (eða ljóseindin) sem orkutílfærslunni veldur er sýnd sem bylgja. Skv. skammtafræðinni er orka efniseinda skömmuð, þ.e. getur einungis haft ákveðin afmörkuð gildi. Þetta er sýnt á mynd 3b þar sem orka misorkuríkra sameinda (S , S^* , S^{**} og S^{***}) er sýnd sem orkuprep. Gleypni getur þá einungis átt sér stað fyrir ljóseindir með orku sem samsvarar orkumismun milli orkuríku ástandanna (S^* , S^{**} og S^{***}) og grunnorkuástandsins (S). Fyrir tilfellið sem sýnt er á mynd 3b svarar það til þriggja orkutílfærslna ($S \rightarrow S^*$; $S \rightarrow S^{**}$ og $S \rightarrow S^{***}$). Þegar gleypni er mæld sem fall af orku ljóseinda ($h\nu$) eða tíðni (ν) geta greinst allt að þrjú toppar. Hæð toppanna getur þó verið mismikil, háð „tilfærslulíkum“ sem áætla má út frá skammtafræðinni (sjá mynd 3c). Í sumum tilvikum eru líkindi tilfærslna núll og þá greinist ekki litrófstoppur, líkt og sýnt er á mynd 3c fyrir tilfærsluna $S \rightarrow S^{**}$. Talað er um leyfðar og óleyfðar orkutílfærslur háð því hvort tilfærslulíkur eru endanlegar eða ekki.

Þar eð unnt er að ákvarða orkuprep efniseinda sem og tilfærslulíkur skv. skammtafræðinni er mögulegt að reikna út og teikna fræðilegt gleypniróf



Mynd 4. Hermun gleypnirófs sameindarinnar n -bútylbensen ($C_{10}H_{14}$; sjá byggingarformúlu efst í hægra horni myndarinnar), skv. heimild [4].

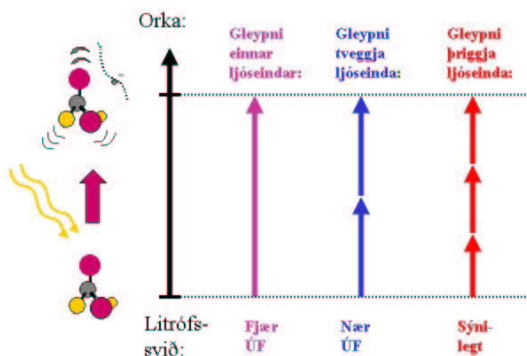
(„hermiróf“). Slík útreiknuð litróf eru háð ákveðnum forsendum varðandi lögun og orkueiginleika sameinda. Með því að breyta forsendum reiknilíkansins, uns best samræmi fæst milli útreiknaðs og mælds litrófs, er mögulegt að meta lögun og orkuskipan viðkomandi sameinda út frá slíkum „hermunum“. Á mynd 4 er sýnd hermun á litrófi sameindarinnar n -bútylbensen. Samkvæmt þessari hermun hefir reynst unnt að ráða í rúmbyggingu sameindarinnar [4].

Hérlendis hefur nú um nokkurt skeið verið unnið að útvíkkun og þróun aðferða við litrófsgreiningar sameinda með það að leiðarljósi að afla aukinna upplýsinga um ýmsa eðlis- og efnafræðilega eiginleika efna og/eða auðvelda slíka upplýsingaöflun [5-23]. Viðkomandi litrófsgreiniáðferðir hafa í senn falist í tilraunavinnu í formi þróunar á mælitækni og í fræðilegri úrvinnslu með hermilíkönun. Umræddar aðferðir byggja á samtíma gleypni fleiri en einnar ljóseindar fyrir hverja sameind; þ.e. fjöllumljóseindagleypni. Hér á eftir verður greint frá viðkomandi litrófsgreiniáðferðum og völdum niðurstöðum, en fyrst verður rætt um sérstöðu og ávinning sem hlýst af notkun viðkomandi tækni.

2. Sérstaða og ávinningur fjöllumljóseindagleypni

Fjöllumljóseindagleypni má auðkenna með eftirgreindum rithætti

$$nh\nu + S \rightarrow S^*, \quad (2)$$



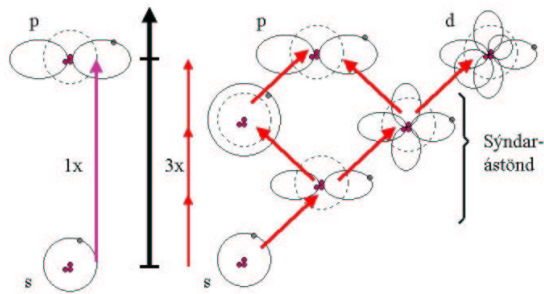
Mynd 5. Dæmi um orkutilfærslu í sameind háð fjöllum gleyptra ljóseinda. Ein sameind getur gleypst fleiri en eina ljóseind samtímis.

þar sem n er heiltala stærri en 1 sem tilgreinir fjöllum ljóseinda sem víxlverka samtímis við sameindina S . Í rannsóknarvinnu þeirri sem greint verður frá hér á eftir og stunduð hefur verið við Raunvísindastofnun Háskólans um nokkurt skeið hefur einkum verið lögð áhersla á samtíma gleypni tveggja ($n = 2$) og þriggja ($n = 3$) ljóseinda. Líkindi og hraði orkuörvunar eru háð styrk sameinda ($[S]$) og ljóseindaþéttleika ($[h\nu]$) skv.

$$\text{hraði (tilfærslulíkur)} = k[h\nu]^n[S], \quad (3)$$

þar sem k er hraðafasti eða líkindafasti. Ljóseindaþéttleiki sem stafar frá „venjulegum“ ljósgjöfum er lítill. Þar af leiðandi lækka veldisföllin $[h\nu]^n$ og tilfærslulíkurarnar mjög hratt með vaxandi fjöllum gleyptra ljóseinda (n). Til þess að gera fjöllumljóseindagleypni mögulega er því nauðsynlegt að hámarka ljóseindaþéttleikann eða ljósstyrkinn. Það er gert með því að nota samfasa einlita LASER-geislun sem beint er í brennipunkt á efnasýni.

Ávinningur af notkun fjöllumljóseindagleypni í stað hefðbundinnar einnar ljóseindar gleypni er einkum tvíþættur. Í fyrsta lagi geta orkutilfærslur efna í háorkuástönd, sem torveldar eru fyrir tilstilli einnar ljóseindar gleypni verið tæknilega auðframkvæmanlegri með fjöllumljóseindagleypni. Sem dæmi um það má nefna að einnar ljóseindar gleypni sameinda á fjær-útfjólubláa litrófssviðinu (bylgjulengdir á bilinu 100 - 200 nm) er tæknilega torveld vegna gleypni og truflunar sameinda andrúmsloftsins, súr-efnis og köfnunarefnis. Sömu orkutilfærslur getur hins vegar verið unnt að framkvæma með tveggja

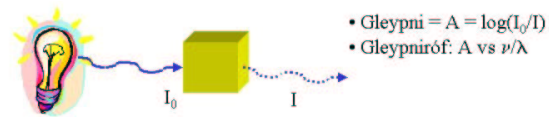


Mynd 6. Mögulegum formum orkuríkra sameinda og atóma fjölga með fjöldra gleyptra ljóseinda. Hér er sýnt dæmi um orkutilfærslur í atómi háð fjölda gleyptra ljóseinda: einnar ljóseindar gleypni (vinstra megin) getur orsakað tilfærslu úr s svigrúmi í p svigrúm; þriggja ljóseinda gleypni (hægra megin) getur orsakað tilfærslu úr s svigrúmi í p og d svigrúm.

Ljóseinda gleypni rafsegulbylgna á nær-útfjólubláa litrófssviðinu (200 - 400 nm) eða með þriggja ljóseinda gleypni rafsegulbylgjugeislunar á sýnilega sviðinu (400 - 700 nm) þar sem slíkra truflana gætir ekki. Þessu er lýst á mynd 5. Í öðru lagi fjölga mögulegum orkutilfærslum í efniseindum með vaxandi fjölda gleyptra ljóseinda. Þannig geta tilfærslur sem ekki eru leyfðar fyrir einnar ljóseindar gleypni, líkt og sýnt var á mynd 3b-c hér ofar, orðið mögulegar fyrir tilstilli tveggja og/eða þriggja ljóseinda gleypni. Þetta má skilja út frá skýringarmynd 6, sem lýsir ferli orkuörvunar í atómum annars vegar fyrir tilstuðlan einnar ljóseindar gleypni og hins vegar fyrir tilstilli þriggja ljóseinda gleypni. Orkuörvun atóma sem felur í sér tilfærslu rafeinda úr s svigrúmunum getur einungis leitt til tilfærslna í p svigrúm fyrir tilstilli einnar ljóseindar gleypni, en hins vegar bæði í p og f svigrúm fyrir tilstilli þriggja ljóseinda gleypni. Í síðara tilvikinu gerist tilfærslan „með hjálp“ svokallaðra sýndarástanda sem sjá má á myndinni.

3. Mælingar á fjöllumjóseindagleypni

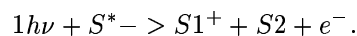
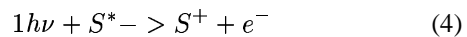
Hefðbundnar gleypnilitrófsmælingar byggja á að greina minnkun á styrk ljóss við geislun í gegnum efnasýni. Gleypni er ákvörðuð út frá hlutfallinu milli styrks innsendrar geislunar (I_0) og gegnskingsgeislunar (I) eins og sýnt er á mynd 7. Litróf er því næst fengið með því að skrá gleypnina sem fall af bylgjulengd eða tíðni rafsegulgeislunarinnar. Torvelt er að nota slíka aðferð fyrir LASER-geisla



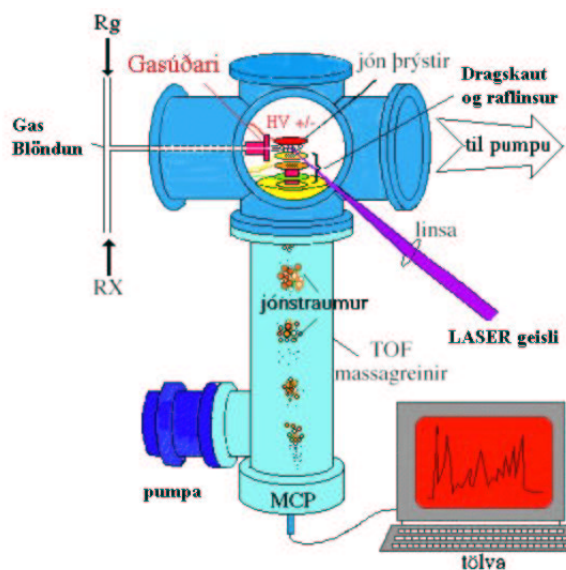
Mynd 7. Hefðbundin gleypnilitrófsmæling/„Einnar ljóseindar gleypni“ hjá sameind.

við fjöllumjóseindagleypni í efnasýnum þar eð geislstyrkur LASER-geislans er mjög mikill og breyting í geislstyrk við gegnskin því óveruleg. Þess í stað þarf að framkvæma „óbeinar gleypnimælingar“. Við Raunvísindastofnun Háskólans hefur verið farin sú leið að mæla jónmyndun í gassýnum í kjölfar LASER-ljómunar á sýnilega eða nær-útfjólubláa litrófssviðinu.

Notaðar hafa verið tvær mæliaðferðir. Önnur aðferðin byggir á mælingu straums eða heildarhleðslu milli rafskauta í gassýni, sem myndast í kjölfar geislunar með LASER-geisla. Skráning á heildarhleðslu sem fall af bylgjutíðni LASER-geislunarinnar gefur svonefnd hleðslulitróf eða hleðsluróf. Hin aðferðin byggir á greiningu og mælingum á magni ákveðinna jóna sem myndast við LASER-geislun í massagreini. Skráð magn jóna sem fall af LASER-geislatíðni gefur svonefnd jónróf. Við geislun efnasýnanna getur átt sér stað, í fyrstu, gleypni fleiri en einnar ljóseindar samfara orkuörvun viðkomandi sameinda (S) í orkuríkara ástand (S^*) í samræmi við framsetningu (2) hér ofar. Auk þess á sér stað enn frekari orkuörvun á S^* samfara gleypni einnar ljóseindar, sem leiðir til myndunar jónar á borð við S^+ (eða jónar og sameindabrots á borð við $S1^+$ og $S2$) og rafeindar (e^-), þ.e.



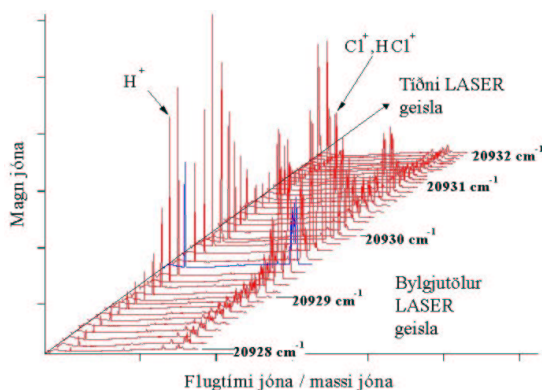
Orkuörvunarskrefin tvö ([2] og [4] hér ofar) eru gjarnan nefnd ($n + 1$) fjöllumjóseindajónun eða ($n + 1$)REMPI, þar sem REMPI er skammstöfun á enska heitinu „resonance enhanced multiphoton ionization“. Talan n vísar til fjölda gleyptra ljóseinda í fyrra skrefinu (jafna [2]) og talan 1 vísar til þess að eina ljóseind þarf til að framkvæma síðara skrefið (jafna [4]). Þar eð jónun skv. síðara skrefinu getur einvörðungu gerst að undangenginni gleypni skv. fyrra skrefinu er myndun jóna og rafeinda óbeinn mælikvarði á gleypnina. Því er skráning á heildar-



Mynd 8. Tækjabúnaður til að skrá litróf (jónróf) vegna fjölliðjoseindagleypni: Helstu tækjahlutar eru gasúðari, jónklefi, LASER-geisli, TOF massagreininir og jónskynjari (MCP plötur).

hleðslu eða magni jónmyndunar sem fall að tíðni (ν) LASER-geislunar jafngilt skráningu á gleypnilitrófi vegna gleypni n ljóseinda. Hér á eftir verður greint frá aðferð við mælingar á jónrófum sem notuð er við Raunvísindastofnun Háskólans.

Mynd 8 sýnir myndræna framsetningu á meginhluta tækjabúnaðar sem notaður er við skráningu jónrófa við Raunvísindastofnun Háskólans. Gassýni er látið flæða í gegnum rör út um gasúðara inn í jónunarklefa. LASER-geisla er beint í brennipunkt á gassýnið milli rafskauta í jónunarklefanum. Jónum sem myndast við LASER-geislunina er hraðað með rafskautum og þeim beint niður í lofttæmt rör massagreinis, um 75 cm langt. Flugtími jónanna er háður massa þeirra þannig að léttustu og minnstu jónirnar fljúga hraðast en þær þyngstu /stærstu fljúga hægst. Jónirnar rekast loks á skynjaraplötur neðst í massagreindirinu á mismunandi tíma, háð massa þeirra. Með því að mæla útslag frá skynjaraplötum fyrir mismunandi tíma frá upphafi jónunar fæst „massaróf“, sem umritað er í tölvu á forminu „magn jóna“ sem fall af „jónmassa“. Með því að framkvæma slíkar skráningar fyrir breytilega bylgjutíðni LASER-geislans sést hvernig myndun

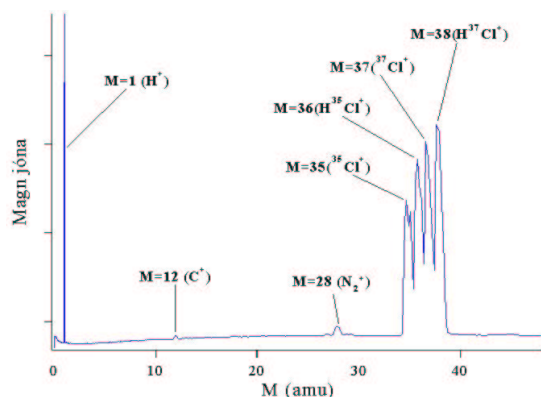


Mynd 9. Massaróf HCl sameindarinnar („Magn jóna“ vs „Flugtími/massi jóna“) sem fall af tíðni/bylgjutölu LASER-geisla-ljómunar. Massarófið í bláum lit (fyrir bylgjutölu $20929,5 \text{ cm}^{-1}$) er sýnt nánar á mynd 10.

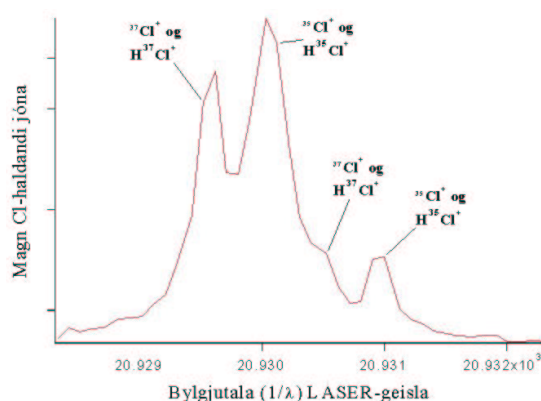
hinna ýmsu jóna er háð örvaratíðni. Skráning á útslagi vegna ákveðinna jóna (eða hópa jóna) sem fall af tíðni LASER-geislans gefur þá jónróf viðkomandi jóna (eða hópa jóna). Myndir 9 og 10 sýna massaróf fyrir gassýni af sameindinni HCl fyrir mismunandi bylgjutölur geislans. Bylgjutala LASER-geisla (táknad $\bar{\nu}$) er hentugur mælikvarði á bylgjutíðni (ν), en vensl þessara stærða eru $\nu = c\bar{\nu}$, þar sem c er ljóshraðinn. Jafnframt eru vensl bylgjutölu ($\bar{\nu}$) og bylgjulengdar (λ) einfaldlega $\bar{\nu} = 1/\lambda$. HCl gassýni inniheldur samsætusameindirnar H^{35}Cl og H^{37}Cl í hlutföllunum 3:1. Samkvæmt massarófunum myndast jónirnar H^+ , $^{35}\text{Cl}^+$, H^{35}Cl^+ , $^{37}\text{Cl}^+$ og H^{37}Cl^+ í mismiklu magni og í breytilegum hlutföllum háð LASER-geislatíðni. Mynd 11 sýnir loks viðeigandi jónróf sem magn klórhalðandi jóna ($^{35}\text{Cl}^+$, H^{35}Cl^+ , $^{37}\text{Cl}^+$ og H^{37}Cl^+) sem fall af bylgjutölu LASER-geislunar.

4. Hermanir á litrófum vegna fjölliðjoseindagleypni: niðurstöður

Hleðsluróf og jónróf af því tagi sem fjallað var um hér að ofan hafa verið greind ítarlega með hermilíkönum sem þróuð hafa verið hérlendis á undanföllum árum. Fræðin á bak við hermilíkin verða ekki rædd hér, en áhugasömum lesendum er þess í stað bent á heimildir [8, 10, 12, 15, 20, 22-27], þar sem fjallað er ítarlega um þau. Mynd 12 sýnir árangur hermunar á hleðslurófi vegna (3+1) fjölliðjoseindajónunar sameindarinnar HBr þar sem not-



Mynd 10. Massaróf HCl sameindarinnar („Magn jóna“ vs „massi jóna“ fyrir ljómun HCl gassýnis með LASER-geislabylgjutölu $20929,5 \text{ cm}^{-1}$). Sjá einnig mynd 9.

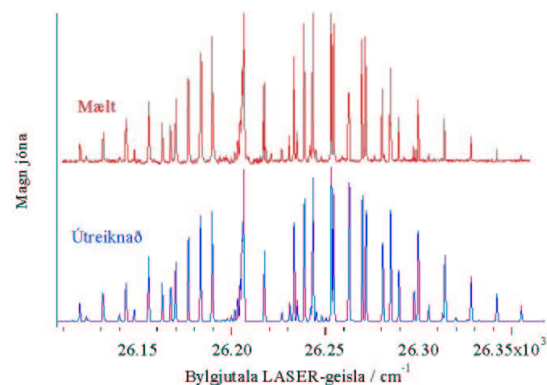


Mynd 11. Jónróf HCl sýnis á forminu „Magn klórhaldaði jóna“ vs „Bylgjutala LASER-geisla“.

uð er LASER-geislun á bylgjutölusviðinu $26110 - 26360 \text{ cm}^{-1}$. Samkvæmt forsendum hermilkansins er til dæmis unnt að ákvarða fjarlægðir milli atómkjarna sameindarinnar bæði fyrir grunnorkuástandið (HBr) og orkuríka ástandið (HBr*). Auk þess er unnt að ákvarða skipan og dreifingu hreyfiorku sameindanna í gassýninu út frá hermuninni. Nánar er greint frá þessum tilteknu niðurstöðum í heimild [22].

5. Lokaorð

Forsenda þess að unnt sé að nýta sér eiginleika efna og efnablandna í hvers kyns hagnýtum tilgangi á sem skilvirkastan hátt, er að geta skilið til fullnustu hvað veldur viðkomandi eiginleikum.



Mynd 12. Hermun hleðslurófs HBr sameindarinnar vegna (3+1) fjöllumjósseindajónunar.

Eiginleikar efna ráðast af gerð efnisagnanna, sameindanna. Því beinast grunnrannsóknir á sviði efnafræði meðal annars að: i) öflun upplýsinga um samsetningu og lögun sameinda og ii) könnun leiða til að hafa áhrif á eiginleika efnisins með umbreytingu sameindanna. Efnisagnir á borð við sameindir, eru of smáar til að greinast sýnilega. Því verður að beita óbeinum aðferðum til að „varpa ljósi á hið ósýnilega“. Litrófsgreiniaðferðir af ýmsu tagi eru þar í öndvegi. Með grein þessari hefur verið leitast við að veita lesendum innsýn í aðferðafræði litrófsgreininga og þá þróun aðferða sem átt hefur sér stað hérlandis að undanförunu með það að markmiði að afla aukinna og betrubættra upplýsinga um eðli og eiginleika sameinda.

Þakkir Rannís, Rannsóknasjóði Háskólans og Raunvísindastofnun Háskólans eru færðar þakkir fyrir veitta styrki vegna ofangreindrar rannsóknarvinnu. Þá vill greinarrhöfundur koma á framfæri þakklæti til fjölda námsmanna sem starfað hafa að viðkomandi rannsóknum á undanförunum árum. Sérstakar þakkir fær samstarfsmaður greinarrhöfundar, Victor Huasheng Wang, fyrir ótult og óeigingjarnt starf að þessu verkefni.

Summary Useful application of chemicals in industry is based on a thorough understanding of their properties. Properties of a material depend on the structure of its basic unit compounds, the atoms and/or the molecules. This paper deals with spectroscopic methods for deriving information about molecules. Furthermore, recent work at the University of Iceland, relevant to experimental and theoretical procedures in the field of molecular spectroscopy is described.

Heimildir

- [1] Hollas, M., High Resolution Spectroscopy. 2nd ed. 1998: Wiley-VCH. 700.
- [2] Eisenberg, D. and D. Crothers, Physical Chemistry with Applications to the Life Sciences. 1979: The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. 868.
- [3] McQuarrie, D.A., Quantum Chemistry. 1983: Oxford University Press. 517.
- [4] Borst, D., et al., High resolution electronic spectroscopy of three n-alkylbenzenes: ethyl-, propyl-, and butylbenzene. J Chem Phys, 2002. 116(16): p. 7057-7064.
- [5] Ásgeirsson, J., H. Wang, and Á. Kvaran, Fjöllumljóseindajónun halógena. Snefill, 1991. 2: p. 47-50.
- [6] Wang, H., J. Ásgeirsson, and Á. Kvaran. Samtímagleypni fjölda ljóseinda í efnum; Mælingar og gagnauðvinnsla fyrir joð. 1992, Eðlisfræði á Íslandi VI, ritstj. Grímur Björnsson, bls. 185-193
- [7] Huasheng, W., et al., Rotationally resolved (2+1) REMPI spectra of gerade Rydberg states of molecular iodine: The ($\nu' = 0, \nu'' = 1$) band of the Dalby system. J. Mol. Struct., 1993. 293: p. 217-222.
- [8] Kvaran, Á., H. Wang, and J. Ásgeirsson, The Dalby System of Iodine Revisited: Rotationally Resolved (2+1) REMPI Spectra of the Rydberg State [$^2\Pi_{3/2}$] $c6s; 1g$ of I₂. J. Mol. Spectrosc., 1994. 163: p. 541-558.
- [9] Kvaran, Á., et al., REMPI spectra of I₂: the [$^2\Pi_{3/2}$] $c5d; 1g$ Rydberg state and interactions with ion-pair states. Chem. Phys. Letters, 1994. 222: p. 436-442.
- [10] Kvaran, Á., H. Wang, and G.H. Jóhannesson, REMPI spectra of *IBr*: Vibrational and rotational analysis of the [$^2\Pi_{1/2}$] $c6s; 1g$ Rydberg states of I⁷⁹Br and I⁸¹Br. J. Phys. Chem., 1995. 99(13): p. 4451-4457.
- [11] Kvaran, Á., G.H. Jóhannesson, and H. Wang, Rotational perturbations in the (2+1) REMPI spectrum of the Rydberg state [$^2\Pi_{3/2}$] $c5d; 1g$ of I₂. Chem. Physics, 1996. 204: p. 65-75.
- [12] Jóhannesson, G.H., H. Wang, and Á. Kvaran, REMPI Spectra of Cl₂: Vibrational and Rotational Analysis of the $2^1\Pi_g$ Rydberg State of ³⁵Cl₂, ³⁵Cl³⁷Cl, and ³⁷Cl₂. J. Mol. Spectrosc., 1996. 179: p. 334-341.
- [13] Logadóttir, Á., H. Wang, and Á. Kvaran. Jónun vetnishalíða með leysigeislun; mælingar og túlkunir. 1996, Eðlisfræði á Íslandi VIII, ritstj. Helga Tulinius, bls. 131-140
- [14] Kvaran, Á., H. Wang, and Á. Logadóttir, Rotational REMPI Spectroscopy; Halogen containing Compounds, in Recent Res. Devel. in Physical Chem. 1998, Transworld Research Network. p. 233-244.
- [15] Kvaran, Á., Á. Logadóttir, and H. Wang, (2+1) REMPI spectra of $\Omega = 0$ states of the hydrogen halides; Spectroscopy, Perturbations and Excitation Mechanisms. J. Chem. Phys., 1998. 109(14): p. 5856-5867.
- [16] Wang, H., Á. Logadóttir, and Á. Kvaran. Rotational REMPI Spectroscopy of the Hydrogen Halides. in The 15th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. 1998. Prague, Czech Republic.
- [17] Wang, V.H. and Á. Kvaran. Bjaganir í litrófum: Mælingar og túlkun. 1999, Eðlisfræði á Íslandi IX, ritstj. Ari Ólafsson, bls. 203-209
- [18] Waage, B.G., V.H. Wang, and Á. Kvaran. Tveggja og þriggja ljóseinda gleypni sameinda: Upplýsingagildi og nýjar uppgötvunir. 1999, Eðlisfræði á Íslandi IX, ritstj. Ari Ólafsson, bls. 105-110
- [19] Kvaran, Á., H. Wang, and Á. Logadóttir, Resonance enhanced multiphoton ionization of the hydrogen halides; Rotational structure and anomalies in Rydberg and ion-pair states of HCl and HBr. J. Chem. Phys., 2000. 112(24): p. 10811-10820.
- [20] Kvaran, Á., B.G. Waage, and H. Wang, What to see and what not to see in 3 photon absorption: (3+1) REMPI of HBr. J. Chem. Phys., 2000. 113(5): p. 1755-1761.
- [21] Wang, H. and Á. Kvaran, Three-photon absorption spectroscopy: (3+1)REMPI of HCl ($I^1\Delta(2) - X^1\Sigma(0^+)$). J. of Molec. Structure, 2001. 563-564: p. 235-239.
- [22] Kvaran, Á., H. Wang, and B.G. Waage, Three- and two-photon absorption spectroscopy: REMPI of HCl and HBr. Can. J. Physics, 2001. 79: p. 197-210.
- [23] Kvaran, Á. and H. Wang, Three-photon Absorption Spectroscopy: The L($^1\Phi_3$) and m($^3\Pi_1$) States of HCl and DCl. Molecular Physics, 2002. 100(22): p. 3513-3519.
- [24] Bray, R.G. and R.M. Hochstrasser, Two-photon absorption by rotating diatomic molecules. Molecular Physics, 1976. 31(4): p. 1199-1211.
- [25] Halpern, J.B., H. Zacharias, and R. Wallenstein, Rotational Line Strengths in Two- and Three-Photon Transitions in Diatomic Molecules. J. Mol. Spectrosc., 1980. 79: p. 1-30.
- [26] Kvaran, Á., V.H. Wang, and W. Benedikt G. Víxlverkun sameinda og fjölda ljóseinda; áhrif og notagildi. 2002, Eðlisfræði á Íslandi X, ritstj. Ari Ólafsson, bls. 175-181
- [27] Kvaran, Á., B.G. Waage, and V.H. Wang. Ferli orkuörvunar í sameindum við fjöllumljóseindagleypni.

- 2002, Eðlisfræði á Íslandi X, ritstj. Ari Ólafsson, bls. 183-187
- [28] Barish, B.C.: Gravitational Waves. Í *Cosmic Radiations: From Astronomy to Particle Physics*, ritstj. Giacomelli, G., Spurio, M. & Derkaoui, J.E. Kluwier Academic Publishers 2001, bls. 47-65.

Um höfundinn: Ágúst Kvaran er prófessor í efnafræði við Háskóla Íslands.

Raunvísindastofnun Háskólans
Dunhaga 3, IS-107 Reykjavík
agust@raunvis.hi.is

Móttekin: 26. febrúar 2003