

Massagreining í kjölfar ljósgleypni: Víxlverkanir milli örvaðra ástanda uppgötvaðar

Kristján Matthíasson, Victor Huasheng Wang og Ágúst Kvaran

Raunvísindastofnun HÍ

Vefútgáfa: 21. desember 2011

Ágrip – Farið er yfir ýmis atriði litrófs- og massagreininga þar sem margar ljóseindir eru notaðar til örvunar. Með því að mæla magn jóna sem myndast sem fall af tíðni má greina á auðveldan hátt víxlverkun á milli rafeindaástanda sameinda. Örvarnir í $E^1\Sigma(v' = 1)$ ástand HCl sameindarinnar voru mældar með REMPI-TOF tækni. Víxlverkun reyndist vera á milli snúningsþrepa ástandanna $E^1\Sigma(v' = 1)$ og $V^1\Sigma^+(v' = 14)$. Víxlverkunin er háð snúningsþrepum ástandanna tveggja. Víxlverkunarstuðull var ákvæðaður ($W_{12} = 123 \text{ cm}^{-1}$).

1. Inngangur

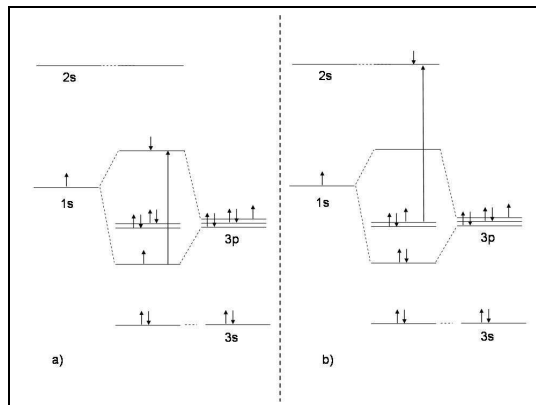
Litrófsgreiningar gegna margvíslegu hlutverki í nútíma vísindastarfi. Efni í himingeimnum eru greind með litrófsaðferðum og þar hafa nú fundist meira en 100 mismunandi sameindir. Einnig virkja geislar sólar margvísleg efnahvörf í andrúmsloftinu og stuðla ljós-efnafræði og litrófsgreiningar að skilningi á þeim.

Fjölljóseindajónun, (REMPI), er mæliaðferð sem byggir á því að aflmiklum blossom LASER-geisla er skotið á sameindir í gasfasa. REMPI er skammstöfun fyrir **R**esonance-**E**nhanced-**M**ulti**P**hoton-**I**onisation. Við fjölljóseindajónun gleypir sameind fleiri en eina ljóseind, en fjöldi ljóseinda sem er nauðsynlegur fyrir örvun er háður tíðni geislans og orkuþrepum sameindarinnar. Þegar talað er um $(2+n)$ fjölljóseindajónun er átt við að sameindir gleypi tvær ljóseindir við rafeindaörvun og einhvern fjölda ljóseinda, oftast eina til þrjár, við myndun sameindajóna eða jónabrot. Í þessari grein er fjallað um örvun með tveimur ljóseindum ýmist í Rydberg ástand eða jónpara ástand, og jónun í kjölfar hennar.

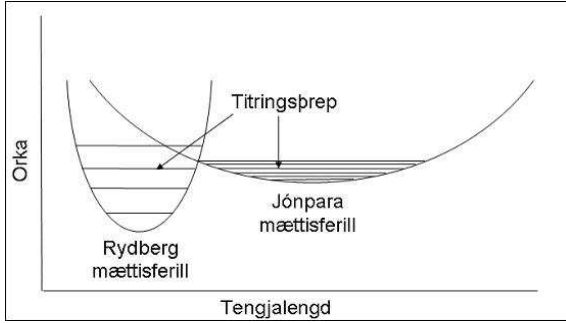
1.1. Litrófsgreiningar

Rydberg og jónpara (e. ion-pair) ástönd eru nöfn sem gefin eru ákveðnum tegundum af rafeindaástöndum. Rydberg vísar til þess að rafeind hefur verið örvuð

af hæsta hýsta orkuþrepi sínu (HOMO) í orkuríkara, óbundið rafeindasvigrúm sem líkist atómsvigrúmi. Í tilfellum jónpara ástanda hefur rafeind verið örvuð úr bindandi svigrúmi sameindarinnar í andbindandi svigrúm hennar. Þetta veldur því að það teygist á tenginu á milli atóma sameindarinnar og atómin fá að hluta til jónaeiginleika (t.d. H^+Cl^-), sjá myndir 1 og 2.



Mynd 1. Mynd sýnir hlutfallslega orku fyrir svigrúm HCl og örvarnir milli þeirra. (a) Jónpara örvun. Rafeind fer úr bundnu svigrúmi HCl sameindarinnar í andbindandi svigrúm. (b) Rydberg örvun. Rafeind fer úr óbundnu svigrúmi sameindarinnar í Rydberg svigrúm. Örvun í 2s svigrúm sýnd hér sem dæmi.



Mynd 2. Mynd lýsir Rydberg og jónpara mættisferlum. Jónparaástand hefur mun víðari mættisferil en Rydberg ástand. Það hefur í för með sér að bilið á milli titiringsþrepa er að jafnaði minna fyrir jónparaástand.

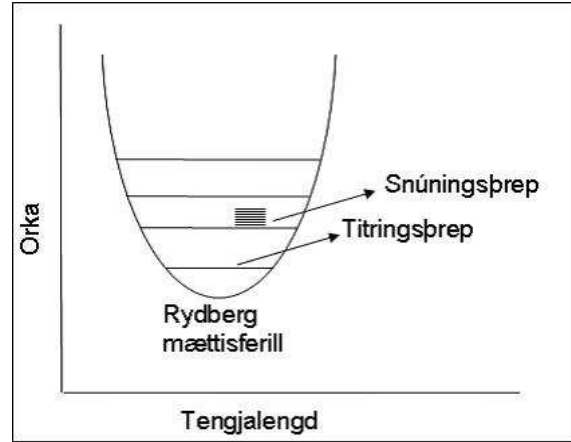
Efnatengi myndast þegar tvö atóm nálgast hvort annað og rafeindir hvors atóms fara að hafa bindandi áhrif á kjarna hins. Lengd efnatengisins ræðst af aðdráttarafl rafeindanna við kjarna atóma sameindanna og fráhrindikraftsins milli rafeindanna og milli kjarnanna. Fjarlægðin þar sem fráhrindikraftur og aðdráttarkraftur atóma sameindarinnar jafnast út er tengjalengd sameindarinnar.

Efnatengi sameinda eru ekki stíf, mögulegt er að teygja á þeim og þrýsta saman. Það kostar orku að draga tvö atóm í sundur eða þrýsta saman frá þeirri vegalengd sem fráhrindikraftur og aðdráttarkraftur atómanna sín á milli jafnast út. Með þessu er unnt að sjá að tvö atóm, sem mynda sameind, hafa mættisferil sem grundvallast af eiginleikum sameindarinnar þar sem botn mættisferilsins er tengjalengd sameindarinnar.

Innan þessa mættisferils eru titiringsþrep, en tengi sameinda geta einungis titrað við afmörkuð orkugildi, þ.e. þau eru skömmtuð. Orka þessara þrepa fylgir eftirfarandi jöfnu þar sem ω_e er titiringsstuðul og $\omega_e x_e$ er raunstuðullinn (e. anharmonicity constant) og ν er titiringskammtatala sameindarinnar, þar sem $\nu = 0, 1, 2, 3$, o.s.frv.

$$E_{(\text{titr})} = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2$$

Innan hvers titiringsþreps eru svo snúningsþrep. Snúningsorkuþrep segja til um hversu hratt sameindin snýst. Eins og titiringsþrepin eru þau skömmtuð en orkan fylgir eftirfarandi jöfnu þar sem B er snúningsfastinn, D er miðflóttastinn og J er snúnings-



Mynd 3. Mættisferill sameinda inniheldur titiringsþrep og snúningsþrep. Orka titiringsþrepa og snúningsþrepa er skömmtuð.

skammtatalan, þar sem $J = 0, 1, 2, 3$, o.s.frv.

$$E_{(\text{snú})} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

Heildarorka orkuþreps er þá samanlögð orka snúningsþrepsins, titiringsþrepsins og rafeindaástandsins, sjá mynd 3.

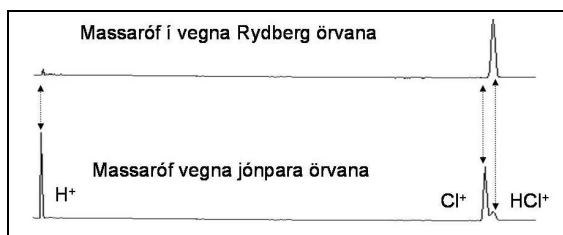
$$E_{(\text{orkuþrep})} = E_{(\text{raf})} + E_{(\text{titr})} + E_{(\text{snú})}$$

Til að ljósörvun geti átt sér stað þarf orka ljóseindarinnar að vera sú sama og orkubil milli þeirra þrepa þar sem örvun á sér stað, þ.e.

$$E_{(\text{örv})} = E_{(\text{orkuþrep } 1)} - E_{(\text{orkuþrep } 0)}$$

Þar sem $E_{(\text{örv})}$ er heildarorka ljósörvunarinnar, $E_{(\text{orkuþrep } 1)}$ er orka þess þreps sem örvað er í og $E_{(\text{orkuþrep } 0)}$ er orka þess þreps sem örvað er úr. Fyrir fjöllum ljóseinda örvanir má nota tvær eða fleiri ljóseindir í stað aðeins einnar ljóseindar til að ná fram sömu örvun og á sér stað í hefðbundinni gleypni. Þá gildir að samanlögð orka ljóseindanna þarf að vera jöfn orkubilinu á milli þeirra þrepa þar sem örvun á sér stað.

Svonefndar valreglur ráða því hvort þessar örvanir eru leyfðar. Þær verða þó ekki raktar hér en það ber þó að hafa í huga að valreglurnar ráðast af fjölda ljóseinda í örvunum [1].



Mynd 4. Dæmigerður munur á massarófum fyrir jónun vegna örvarunar í Rydberg ástand og jónpara ástand.

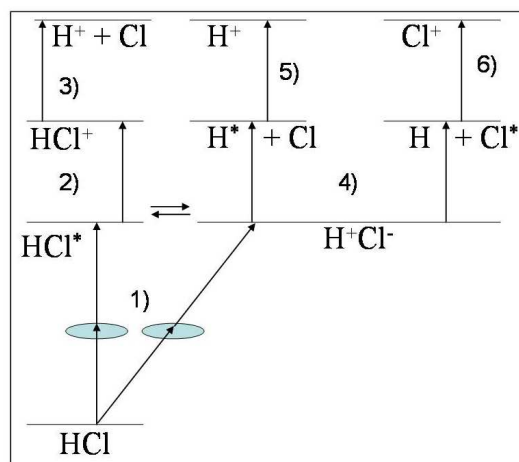
1.2. Massagreiningar HCl

Hefðbundin jónun eftir örvarun í orkuríkt Rydberg ástand (HCl^*) veldur að jafnaði mikilli myndun HCl^+ en lítilli eða engri myndun H^+ og Cl^+ . Aftur á móti myndar jónun um orkuríkt jónpara ástand (H^+Cl^-) mikið H^+ og Cl^+ en lítið HCl^+ [2-4]. Dæmigerð massaróf má sjá á mynd 4, en viðkomandi jónir eru myndaðar með eftirfarandi jónunarferlum, sjá mynd 5. Helstu jónunarferlanir eru eftirfarandi:

- [a)] *Jónun úr Rydberg ástandi.* Eftir örvarun í Rydberg ástand tekur við einnar ljóseindar örvarun sem myndar HCl^+ jónina. Ef aflið er nægjanlega mikið getur sameindin tekið við annarri ljóseind og gengið í gegnum ljósrof sem myndar H^+ og Cl .
- [b)] *Jónun úr jónpara ástandi.* Eftir örvarun í jónpara ástand koma tvö aðskilin ferli til greina. Annars vegar i) einnar ljóseindar örvarun í fráhrindandi ofurörvað ástand sameindarinnar sem rofnar í $\text{H}^* + \text{Cl}$ og síðan einnar ljóseindar jónun H^* í H^+ . Hins vegar ii) einnar ljóseindar örvarun í annað fráhrindandi ofurörvað ástand sameindarinnar sem rofnar í $\text{H} + \text{Cl}^*$ og síðan einnar ljóseindar jónun Cl^* í Cl^+ . [5-7]

1.3. Blöndun rafeindaástanda

Rydberg ástönd HCl eru hinsvegar sjaldan óháð jónpara ástandinu, heldur víxlverka snúningsþrep þeirra að ákveðnu leyti, þ.e fá eiginleika frá hvort öðru. Það skýrir t.d. hvers vegna HCl^+ merki sést í jónunarferlum um jónpara ástönd. Þessi víxlverkun getur þó aðeins orðið þar sem lítill orkumunur er á snúningsþrepum tveggja rafeindaástanda með sömu snúningskammtatölu.



Mynd 5. Myndun jóna HCl við tveggja ljóseinda örvarun. **1)** Tveggja ljóseinda Rydberg eða jónparaörvarun. **2)** Orkuríkt HCl (HCl^*) gleypir eina ljóseind og jónast (HCl^+). **3)** HCl^+ gleypir ljóseind til að mynda H^+ og Cl með ljósrofi. **4)** H^+Cl^- gleypir eina ljóseind til að mynda orkuríkt H (H^*) eða orkuríkt Cl (Cl^*) með ljósrofi. **5)** H^* gleypir eina ljóseind og jónast. **6)** Cl^* gleypir eina ljóseind og jónast.

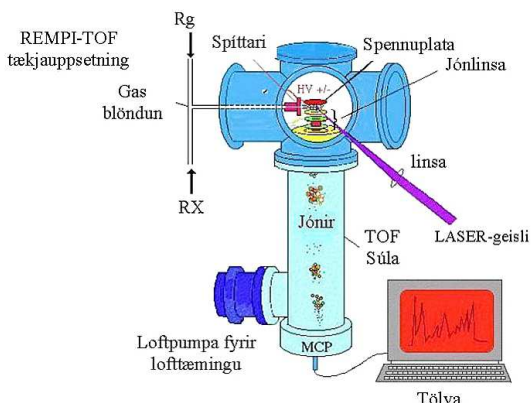
Þetta þýðir að einstaka snúningstoppur fyrir Rydberg ástönd geta gefið óvenju sterkt Cl^+ merki og snúningstoppur fyrir jónpara ástand geta að sama skapi gefið óvenju sterkt HCl^+ merki. Með því að greina þessar óvenjulegu jónmyndanir og mæla hlutfall á myndun Cl^+ og HCl^+ má mæla hve sterk víxlverkunin er á milli tveggja rafeindaástanda.

Einnig má nýta þennan eiginleika til að greina gerð rafeindaástanda. Þar sem víxlverkun getur aðeins átt sér stað milli tveggja snúningsþrepa með sömu skammtatölu er oft hægt að finna skammtatölu snúningsþreps í óþekktu ástandi þar sem snúningstoppur hefur óvenjulega jónmyndun. Sé skammtatala nálægs snúningsþreps sem veldur víxlverkun þekkt í slíku tilfelli þá er líklegt að bæði þrepin hafi sömu snúningskammtatölu. [8, 9]

2. Mæliaðferðir

Fjölljóseindaróf sem mæld eru í rannsóknarstofu okkar fást með flug tímamassagreiningum ("time of flight" / TOF) jóna í kjölfar gasútspýtingar (nefnt REMPI-TOF).

REMPI-TOF aðferðin byggist á því að gasi er spýtt inn í lofttæmt hólf. Við innspýtingu kælist gasið vegna útþenslu (e. Jet-cooling). LASER geisla er



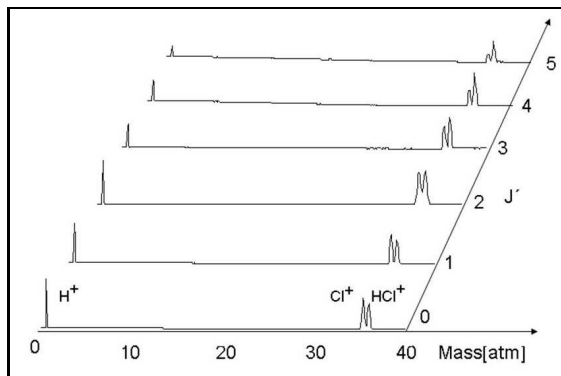
Mynd 6. REMPI-TOF tækjasamstæðan: Myndin sýnir hvernig gasi er spýtt inn í loftræmiklefann. Við innspýtingu kælist gasið vegna útpenslu. Í brennipunkti er gasið jónað með LASER geisla og jónirnar aðgreindar í TOF massagreini.

síðan beint í brennipunkt á gasskýið í miðju jónunar-klefans og þar jónast sameindirnar vegna ljósörvunar. Í nánunda eru spennuplötur sem þjóna því hlutverki að hraða og stýra þeim inn í flug tímamassagreini.

Við enda TOF súlnar er skynjaraplatu (MCP; e. Multi Channel Plates) sem mælir spennuútslag sem fall af tíma frá því að LASER geislinn hæfði sameindirnar. Þar sem allar agnirnar sem fara í gegnum súlnuna hafa fengið sömu hreyfiorkuna, en eru misþungar, þá fara þær mishratt og léttari agnir lenda fyrir á MCP en þær þungu. Tímamunurinn frá myndun agnanna þar til agnirnar rekast á MCP gefur okkur massa agnanna. Þessum gögnum er safnað í sveiflusjá, sem sendir þau áfram í tölvu. Í tölvunni er svo unnið úr gögnunum þannig að við fáum tvívíddarmynd af útslagi sem fall af massa og tíðni, þ.e 2D-REMPI-TOF róf (sjá myndir 6 og 7). [10]

3. Niðurstöður

Massagreining var gerð á jónun HCl eftir örvun í $E^1\Sigma^+(v' = 1)$ Rydberg ástand. Við greiningu kom í ljós að Cl^+ , HCl^+ og H^+ jónir mældust í svipuðum hlutföllum, sem er óvenjulegt fyrir jónun úr Rydberg ástandi. Einnig voru innbyrðis hlutföll jóna breytileg eftir snúningsþrepum örvuðu sameindarinnar (J'). Hlutfall Cl^+ og H^+ við HCl^+ lækkaði með hækkandi J' gildi, sjá mynd 7. Þessi massahlutföll og breytingu á þeim með J' má skýra með víxlverkun $E^1\Sigma^+(v' = 1)$ ástandsins við $V^1\Sigma^+(v' = 14)$ jón-



Mynd 7. Myndin sýnir hvernig massaróf jóna HCl sameindarinnar breytist með snúningsþrepum (J') vegna örvana í $E^1\Sigma^+(v' = 1)$. Eftir því sem J' hækkar þá lækkar hlutfall Cl^+ og H^+ jóna í massarófinu. Þessa breytingu má skýra með blöndun $E^1\Sigma^+(v' = 1)$ við $V^1\Sigma^+(v' = 14)$, þ.e orkubilið á milli samsvarandi snúningsþrepa $E^1\Sigma^+(v' = 1)$ og $V^1\Sigma^+(v' = 14)$ eykst með hækkandi snúningi.

para ástandið en slík víxlverkun gefur snúningsþrepum Rydberg ástandsins eiginleika jónparaástandsins og öfugt.

Til að kanna það var massagreining gerð á jónun HCl um $V^1\Sigma^+(v' = 14)$ jónpara ástandið. Ef víxlverkun á sér stað á milli ofangreindra ástanda þá ætti ástandið $V^1\Sigma^+(v' = 14)$ að sýna andstæða hegðun við $E^1\Sigma^+(v' = 1)$ ástandið, þ.e hlutfall Cl^+ og H^+ við HCl ætti að hækka með hækkandi J' gildi. Við skoðun kemur það í ljós, sjá mynd 8. Þessi breyting er tilkomin vegna breytingar á orkunum þeirra snúningsþrepa sem víxlverka.

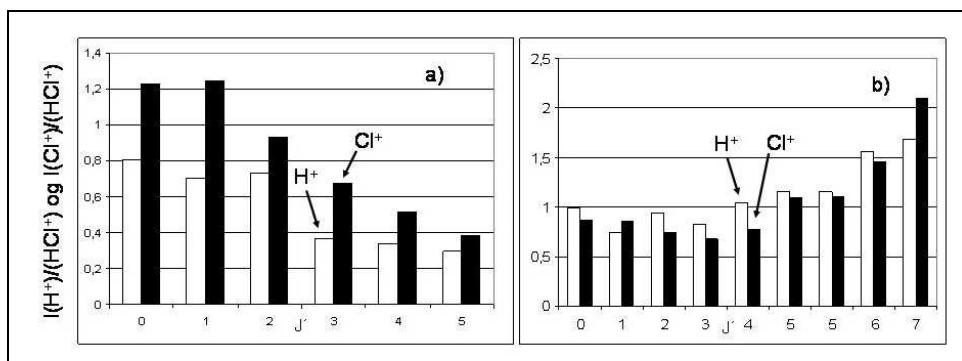
Hægt er að meta hámarksstyrk víxlverkunarinnar með því að mæla orkubilið á milli þess J' gildis í $E^1\Sigma^+(v' = 1)$ og $V^1\Sigma^+(v' = 14)$ sem hefur minnstan orkunum. Víxlverkunina má setja fram sem

$$c_i^2 = \frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 - 4|W_{12}|^2}}{2|E_1 - E_2|} \quad (1)$$

þar sem E_1 og E_2 eru orkugildi víxlverkandi snúningsþrepa í ástandi 1 og 2, W_{12} er styrkur víxlverkunarinnar (víxlverkunarstuðull) á milli ástanda 1 og 2 og c_i^2 er mælikvarði á blöndun snúningsþrepanna. Ástönd sem víxlverka geta aldrei blandast meira en 50%. Í því tilviki gildir

$$2W_{12} = |E_1 - E_2| \quad (2)$$

Hámarkshlutfall $I(\text{Cl}^+)/I(\text{HCl}^+)$, sem greinist fyrir $J' = 0$ og 1 í E ástandinu (Mynd 8(a)) svarar til 50%



Mynd 8. Breytingar á hlutföllum jóna fyrir örvarir í snúningsástand $E^1\Sigma^+(v' = 1)$ og $V^1\Sigma^+(v' = 14)$ sem fall af J' . **a)** Hlutföll fyrir örvin í $E^1\Sigma^+(v' = 1)$. **b)** Hlutföll fyrir örvin í $V^1\Sigma^+(v' = 14)$. Þessa breytingu má skýra með blöndun $E^1\Sigma^+(v' = 1)$ ástandsins við $V^1\Sigma^+(v' = 14)$.

blöndunar. Orkunumur ($|E_1 - E_2|$) í þeim tilvikum er 246.0 cm^{-1} ($J'=0$) og 247.7 cm^{-1} ($J'=1$). Út frá því fæst víxlverkunarstuðull ástandanna $W_{12} = 124 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Þetta er mjög hátt gildi á W_{12} samanborið við önnur mæld gildi [7-8], en kemur þó ekki á óvart þar sem þessi tiltekna víxlverkun er sú sterkasta sem er þekkt hjá HCl sameindinni.

Summary: The basics of spectroscopy and mass analysis are introduced and the mass analysis of HCl using a REMPI-TOF method is shown as a case study.

A vast amount of information can be obtained in a relative short timespan by measuring ion formation as a function of LASER frequency and time-of-flight simultaneously. From this data a variety of useful information can be obtained.

(2 + n) REMPI of the $E^1\Sigma^+(v' = 1)$ state for HCl was measured. The amount of ions formed through LASER ionisation depended on the rotational levels of this excited state. The effect is explained by the coupling of the $E^1\Sigma$ state with an ion pair state of HCl and the interaction strength is determined.

Þakkir

Rannís, Rannsóknarsjóði Háskólans og Raunvísindastofnun Háskóla Íslands eru færðar þakkir fyrir veitta styrki og stuðning vegna ofangreindra rannsókna.

Heimildir

- [1] Banwell, C.N. and McCash, E.M. (1994), *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* 4 ed., Vol. 4., 308.
- [2] Green, D.S., Bickel, G.A., and Wallace, S.C. (1991), *J. Mol. Spectrosc.*, **150**(2), p. 303-353.

- [3] Green, D.S., Bickel, G.A., and Wallace, S.C. (1991), *J. Mol. Spectrosc.*, **150**(2), p. 354-387.
- [4] Green, D.S., Bickel, G.A., and Wallace, S.C. (1991), *J. Mol. Spectrosc.*, **150**(2), p. 388-469.
- [5] Chichinin, A.I., Maul, C., and Gericke, K.H. (2006), *J. Chem. Phys.* **124**(22), p. 224324.
- [6] Chichinin, A.I., et al. (2006), *J. Chem. Phys.* **125**(3), p. 034310.
- [7] Kvaran, A., Matthiasson, K., and Wang, H. (2009), *Journal of Chemical Physics* **131**(4), p. 044324.
- [8] Matthiasson, K., Wang, H., and Kvaran, A. (2009), *Journal of Molecular Spectroscopy* **255**(1), p. 1-5.
- [9] Herzberg, G. (1950), *Molecular Spectra and Molecular Structure; I. Spectra of Diatomic Molecules*. 2nd ed. Molecular Spectra and Molecular Structure. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 658.
- [10] Kvaran, Á. and Wang, V.H. (2004), *RAUST: Tímarit um raunvísindi og stærðfræði* **2**(1), p. 3-7.

Um höfundana: Kristján Matthíasson er kennari við Tækniskólann Íslands og doktorsnemi í eðlisefnafræði. Viktor H. Wang er sérfræðingur á efnafræðistofu Raunvísindastofnunar Háskólans. Ágúst Kvaran er prófessor í eðlisefnafræði við Háskóla Íslands.

Kristján Matthíasson^a
Victor Huasheng Wang^b
Ágúst Kvaran^c

Raunvísindastofnun Háskólans
Dunhaga 3
107 Reykjavík

kristjm@gmail.com, wang@raunvis.hi.is,
agust@hi.is

Móttekin: janúar 2011