

Nýjungar í ljósgleypni: Ný sameindaástönd fundin

Ágúst Kvaran og Victor Huasheng Wang

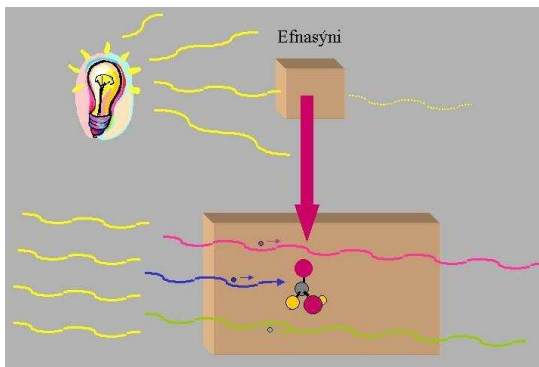
Raunvísindastofnun Háskólans

Vefútgáfa: 16. ágúst 2004

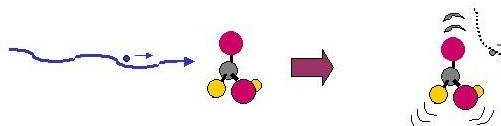
Ágrip Fjölljóseindagleypni efna er tíunduð og hún borin saman við hefðbundna gleypni. Sérstöðu fjölljóseindagleypni má nýta til að framkvæma orkutílfærslur í sameindum sem ekki geta átt sér stað við hefðbundna gleypni. Greint er frá aðferð til að mæla fjölljóseindagleypni sameinda, úrvinnslu mæligagna með hermilíkönunum og nýfundi orkuríkra ástanda vetnishalíðsameinda.

1. Inngangur

Ljósgleypni efnis er orsök litadýrðar umhverfis okkar. Efni gleypa mismunandi lithluta sýnilega ljóssins, háð gerð sameindanna og frumeindanna sem viðkomandi efni er byggt úr. Auga okkar skynjar þann hluta ljóssins sem ekki er gleypur en sem endurkastast frá efninu. Slík efnisháð gleypni ljóss eða rafsegulbylgna er lykillinn að greiningu á eiginleikum efnisagna með litrófsgreiningaðferðum af ýmsu tagi. Eiginleikar efna ráðast svo aftur af gerð efnisagnanna. Því nýtist litrófsgreining efna til ákvörðunar á ýmsum eiginleikum efna. Hefðbundin gleypnilitrófsgreining sem og ljósgleypni í umhverfi okkar byggir á samtíma víxlverkun einnar ljóseindar og einnar efnisagnar hverju sinni. Þetta er sýnt á myndrænan hátt á mynd 1 fyrir sameind. Slík ljósgleypni felur í sér yfirfærslu ljósorku á sameindir. Afleiðingar þessa eru þær að hreyfiorka sameindanna getur aukist, ýmist í formi vaxandi snúnings, titrings eða færslu eða að innbyrðis afstaða rafeinda og kjarna getur raskast sam-



Mynd 1. Ljósgleypni sameinda er bylgjulengdarháð og orsakar minnkandi gegnskin



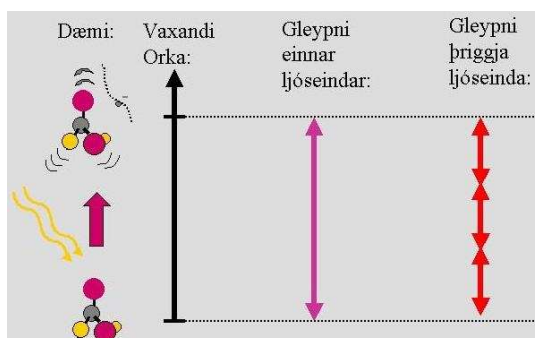
Mynd 2. Ljósorka ljóseindar/rafsegulbylgju yfirfærir á sameindir við gleypni. Við það eykst orka sameindanna í formi hreyfiorku (aukinn titringur eða snúningur) og/eða stöðuorku (breytt afstaða rafeinda og atómkjarna).

fara aukningu í stöðuorku [1]. Þetta er sýnt myndrænt á mynd 2. Auk þessa breytist heildarhreyfipungi sameindarinnar vegna hreyfinga sameindarinnar og/eða rafeinda hennar [1]. Hverfipungi sameindar er skammtaður, í samræmi við kenningar skammtafræðinnar, og auðkennist með skammtatölu [2]. Gleypni einnar ljóseindar getur falið í sér breytingu í viðkomandi skammtatölu til eða frá um tölugildið 1 (± 1) eða enga breytingu (0) [2, 3].

Við mikinn ljósstyrk geta sameindir gleypst fleiri en eina ljóseind samtímis, þ.e. fjölljóseindagleypni getur átt sér stað [4]. Slíkar aðstæður er t.d. unnt að skapa með því að beina samfasa ljósi frá LASER tæki í brennipunkt á efnasýni. Þá yfirfærir ljósorka fleiri en einnar ljóseindar á hverja sameind. Til að orsaka sömu orkubreytingu í sameindum og við hefðbundna gleypni þarf heildarorka ljóseindanna að vera sú sama, en orka hverrar ljóseindar er þá minni sem nemur fjölda ljóseinda sem gleypar eru. Þetta er sýnt á mynd 3. Á hinn bóginn getur skammtatala fyrir heildarhreyfipunga sameinda nú breyst meira, eða sem nemur breytingunni 0, ± 1 fyrir hverja ljóseind sem gleypst er [5]. Þannig getur viðeigandi skammtatala breyst alls um 0, ± 1 , ± 2 við gleypni tveggja ljóseinda [6] en um 0, ± 1 , ± 2 og ± 3 við gleypni þriggja ljóseinda [5], svo dæmi séu nefnd.

Tafla 1. Vensl ástandstákna og hverfiþungaskammtatalna fyrir efnisagnir.

Hverfiþunga-skammtatölur vegna hreyfinga rafeinda umhverfis atómkjarna	Ástandstákn fyrir brautarhverfiþunga einstakra rafeinda í atómi/svigrúmatákn	Ástandstákn fyrir brautarhverfiþunga allra rafeinda í atómi	Ástandstákn fyrir brautarhverfiþunga allra rafeinda í sameind
0	s	S	Σ
1	p	P	Π
2	d	D	Δ
3	f	F	Φ

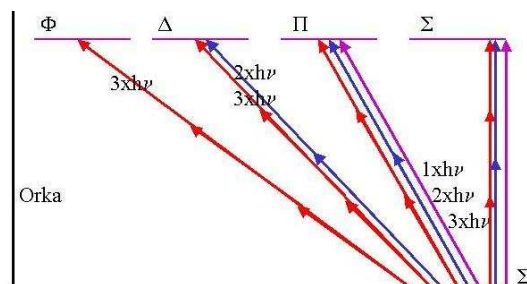
**Mynd 3.** Ljósorka ljóseindar/rafsegulbylgju yfirfærist á sameindir við gleypni. Við það eykst orka sameindanna í formi hreyfiorku (aukinn titringur eða snúningur) og/eða stöðuorku (breytt afstaða rafeinda og atómkjarna).

Ástand sameinda m.t.t. rafeindaskipunar má auðkenna með því að tilgreina hverfiþunga vegna hreyfinga rafeinda umhverfis atómkjarna. Venja er að tilgreina ástandstákn fyrir sameindir háð því hver viðkomandi skammtatala er. Hér er um að ræða samsvörun við bókstafstákn fyrir rafeindir í atómum (s,p,d ... rafeindir) sem ráðast af viðeigandi skammtatölum (s fyrir skammtatölu 0, p fyrir 1, d fyrir 2, o.s.frv.), en grískir upphafsstafir eru nú notaðir í stað arabískra stafa [7]. Þetta er sýnt í meðfylgandi töflu nr. 1.

Af ofangreindu má ljóst vera að gleypni mismargra ljóseinda sömu sameindar getur leitt til myndunar mismargra ástanda (m.t.t. rafeindaskipunar). Þannig geta sameindir með grunnorkuástandstákn Σ (brautarhverfiþungi = 0), sem algengt er, einungis myndað Σ og Π ástönd við einnar ljóseindar gleypni, en Σ , Π og Δ ástönd við tveggja ljóseinda gleypni og Σ , Π , Δ og Φ ástönd við þriggja ljóseinda gleypni eins og sýnt er á mynd 4.

2. Fjölljóseindagleypni: Mælingar og úrvinnsla

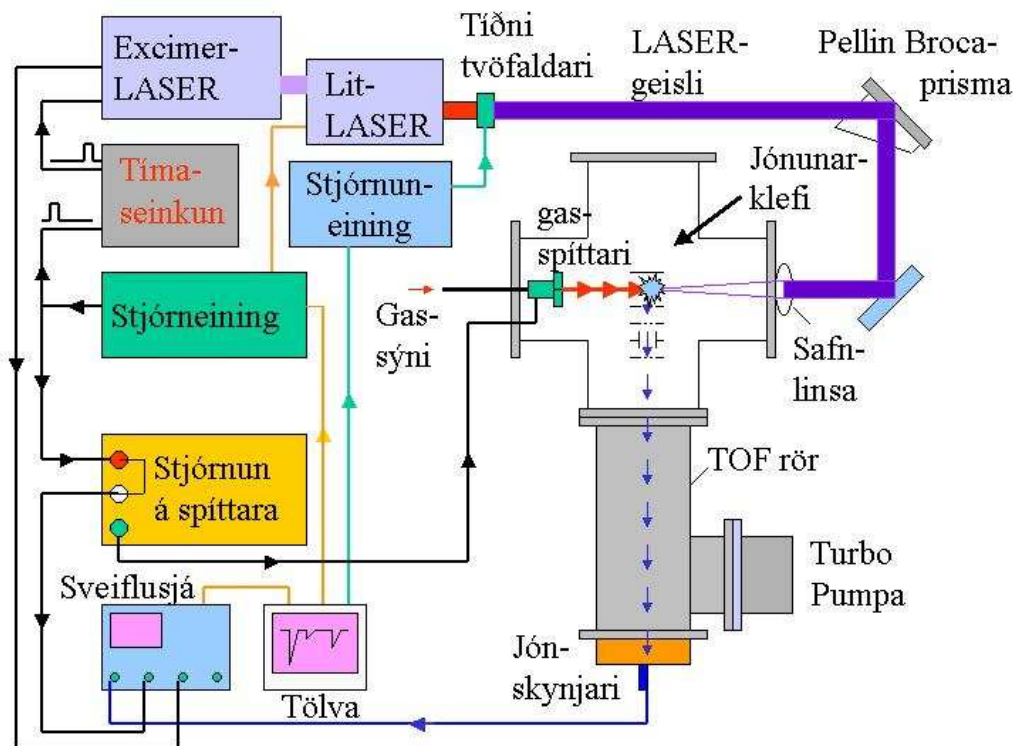
Við Raunvísindastofnun Háskólans hefur nú um nokkurt skeið staðið yfir þróunarvinna og rannsóknir á sviði litrófsgreiningar efna sem miðast að því að

**Mynd 4.** Leyfilegar ástandstílfærslur (rafeindatílfærslur) í sameindum eru háðar fjölda gleyptra ljóseinda, samanber, $\Pi, \Sigma \leftarrow \Sigma$ fyrir 1 ljóseind, $\Delta, \Pi, \Sigma \leftarrow \Sigma$ fyrir 2 ljóseindir og $\Phi, \Delta, \Pi, \Sigma \leftarrow \Sigma$ fyrir 3 ljóseindir (sjá texta).

nýta fjölljóseindagleypni sameinda í stað hefðbundinnar einnar ljóseindar gleypni. Hér á eftir verður greint lauslega frá rannsóknaraðferðum sem og niðurstöðum athugana á vetnishalíð-sameindum.

Mælingar á fjölljóseindagleypni

Mælingar á fjölljóseindagleypni sameinda á ljós-efnafræðistofu Raunvísindastofnunar Háskólans byggjast á jónunarmælingum í kjölfar LASER geislunar gassýna. Magn jóna sem þannig myndast er í réttu hlutfalli við gleypni viðkomandi sameinda, eins og nánar er greint frá í heimild [8]. Notast er við tækjasamstæðu sem lýst er á myndrænan hátt á mynd 5. Hún samanstendur í meginráttum af LASER tækjum (Excimer- og Lit-LASER tæki), jónunarklefa og massagreini (TOF rör og jónskynjari) ásamt viðeigandi stýri- og gagnasöfnunarbúnaði. Gassýnum er í fyrstu spítt út um gasspíttara inn í lofttæmdan jónunarklefa. Þegar gasský hefur náð inn að miðjum jónunarklefa milli rafskauta er LASER geisla blossa beint í brennipunkt á skýið. Jónir sem við það myndast eru dregnar með rafskautum og raflinsu inn í flugtímamassagreini, þar sem þær svífa mishratt eftir massa. Mæliútslag ákveðinnar jónar eða hóp jóna er loks skráð sem fall af bylgjulengd eða

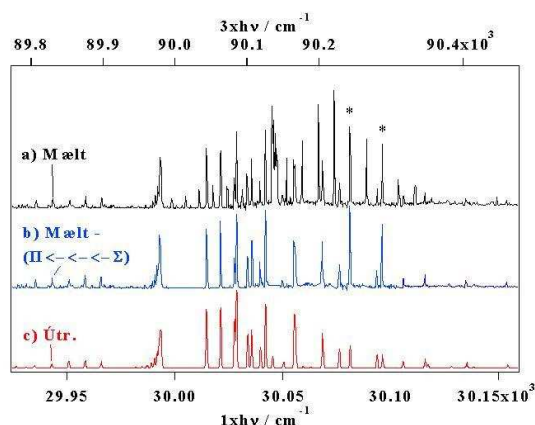


Mynd 5. Tækjasamstæða (REMPI-TOF) til að framkvæma mælingar á fjölljóseindagleypni sameinda.

bylgjutölu LASER geisla til að fá gleypnilitróf. Efst á mynd 6 má sjá slíkt gleypnilitróf fyrir sýni af vetnisklóríði (HCl) fyrir bylgjutölur LASER geisla á bilinu $29900 - 30167 \text{ cm}^{-1}$. Efst á sömu mynd er sýndur skali fyrir þrefaldaðan bylgjutöluskala sem svarar til samanlagðrar bylgjutölu þriggja ljóseinda.

Úrvinnsla jónrófa með hermilíkönunum

Hluti af þróunarvinnu rannsóknarhóps í ljósefnafræði við Raunvísindastofnun Háskólans á undanförunum árum hefur verið að hanna líkön sem líkja eftir útliti litrófa sameinda vegna gleypni tveggja eða þriggja ljóseinda. Líkangerð þessi byggir á skammtafræði. Með samanburði á útreiknuðu litrófi fyrir þriggja ljóseinda gleypni samfara rafeindatílfærslu í Π ástand sem vitað er að getur átt sér stað á litrófssviði myndar nr. 6 [9–12] reyndist unnt að skýra tilvist margra þeirra litrófstoppa sem þar greindust efst á myndinni. Þegar viðkomandi litrófstoppa (vegna $\Pi \leftarrow \leftarrow \leftarrow \Sigma$ tílfærslu) voru fjarlægðir sat eftir litróf sem sést á miðri myndinni. Það munstur reyndist unnt að líkja eftir með hermilíkani sem gerði ráð fyrir tílfærslu úr grunnástandi sameindarinnar (Σ) í Φ ástand, eins og sést á samanburði við útreiknaða litrófið neðsta á mynd 6.



Mynd 6. HCl: **a)** Mælt gleypnilitróf vegna þriggja ljóseinda gleypni (efst/svart), **b)** Mælt litróf eftir brott-nám litrófshlutar vegna rafeindatílfærslunnar $\Pi \leftarrow \leftarrow \leftarrow \Sigma$ (í miðju/blátt); **c)** útreiknað litróf skv. hermilíkani fyrir rafeindatílfærslu $\Phi \leftarrow \leftarrow \leftarrow \Sigma$ (neðst/rautt). * toppar vegna rafeindatílfærslunnar $\Pi \leftarrow \leftarrow \leftarrow \Sigma$ og $\Phi \leftarrow \leftarrow \leftarrow \Sigma$ skarast.

Þannig reyndist unnt að sýna fram á tilvist áður óþekkts Φ ástands með þriggja ljóseinda gleypni, sem ekki er unnt að gera, hvorki með einnar né tveggja ljóseinda gleypni mælingum. Viðkomandi ástand er 89982 cm^{-1} (11.156 eV) orkuherra en

Tafla 2. Rafeindaástand vetnishalíða með hverfipungaskammtatöluna 3 fyrir hreyfingu rafeinda umhverfis atómkjarna/ástandstákn Φ [5, 13–15].

Efni/ sameind	Ástandstákn [7]	Rafeindaskipan	Orka ástands cm^{-1} (eV)
HCl	$l^3\Phi_3$	$(\sigma^2\pi^3)3d\delta$	89168.5 (11.055)
HCl	$L^1\Phi_3$	$(\sigma^2\pi^3)3d\delta$	89981.6 (11.056)
DCl	$l^3\Phi_3$	$(\sigma^2\pi^3)3d\delta$	89228.2 (11.063)
DCl	$L^1\Phi_3$	$(\sigma^2\pi^3)3d\delta$	90055 (11.165)
HBr	$l^3\Phi_3$	$(\sigma^2\pi^3)4d\delta$	80167 (9.939)
HBr	$L^1\Phi_3$	$(\sigma^2\pi^3)4d\delta$	82837 (10.270)

grunnástandið. Auk þessa rafeindaástands hefur greinst annað Φ ástand í HCl [13], sem og tvö Φ ástönd, bæði í DCl [13, 14] og HBr [5, 15], eins og tilgreint er í töflu 2. Hermun af því tagi sem hér hefur verið greint frá gerir jafnframt kleift að ákvarða skammtaþrep sem og titringstíðnir, snúningstíðnir og tengjalengdir sameindanna í viðkomandi ástöndum [5, 13–15].

Þakkir

Rannís, Rannsóknasjóði Háskólans og Raunvísindastofnun Háskólans eru færðar þakkir fyrir veitta styrki vegna ofangreindrar rannsóknarvinnu.

Summary: Chemical multiphoton absorption is described and compared with classical absorption. Multiphoton absorption can be used to excite molecules to energy states not accessible by traditional absorption. A technique for measuring multiphoton absorption in molecules is described. Simulation calculations for data interpretation is discussed and new discoveries of electronic states in hydrogen halide molecules are presented.

Heimildir

- [1] P. Atkins and J.d. Paula, *Physical Chemistry* Vol. 7 2002, Oxford: Oxford University Press, 1149.
- [2] D.A. McQuarrie, *Quantum Chemistry* 1983, Oxford University Press 517.
- [3] M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*. 2nd ed. 1998: Wiley-VCH. 700.
- [4] R.J. Donovan, Ultraviolet Multiphoton Excitation: Formation and Kinetic Studies of Electronically Excited Atoms and Free Radicals, in: *Gas Kinetics and Energy Transfer*, P.G. Ashmore and R.J. Donovan, Editors. 1981, The Royal Society of Chemistry: London. p. 117-136.

- [5] Á. Kvaran, 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.
- [6] R.G. Bray and R.M. Hochstrasser, Two-photon absorption by rotating diatomic molecules. *Molecular Physics*, 1976. **31**(4): p. 1199-1211.
- [7] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure; I. Spectra of Diatomic Molecules*. 2nd ed. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 1950, New York: Van Nostrand Reinhold Company. 658.
- [8] Á. Kvaran, Að varpa ljósi á hið ósýnilega: Litrófgreiningar efna og þróun. *Tímarit um raunvísindi og stærðfræði*, 2003. **1**(1): p. 11-17.
- [9] A.E. Douglas and F.R. Greening, The electronic spectra of HCl and HF. *Can. J. Phys.*, 1979. **57**(10): p. 1650-1661.
- [10] D.S. Ginter and M.L. Ginter, Electronic Spectra and Structure of the Hydrogen Halides: Characterization of the Electronic Structure of HCl Lying between 82 900 cm^{-1} and 93 500 cm^{-1} above $X^1\Sigma^+$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1981. **90**: p. 177-196.
- [11] D.S. Green, G.A. Bickel, and S.C. Wallace, (2+1) Resonance Enhanced Multiphoton Ionization of Hydrogen Chloride in a Pulsed Supersonic Jet: Spectroscopic Survey. *J. Mol. Spectrosc.*, 1991. **150**(2): p. 303-353.
- [12] D.S. Green, G.A. Bickel, and S.C. Wallace, (2+1) Resonance Enhanced Multiphoton Ionization of Hydrogen Chloride in a Pulsed Supersonic Jet: Vacuum Wavenumbers of Rotational Lines with Detailed Band Analysis for Excited Electronic States of H35Cl. *J. Mol. Spectrosc.*, 1991. **150**(2): p. 388-469.
- [13] Á. Kvaran and H. Wang, Three- and two-photon absorption spectroscopy: REMPI via the $l(^3\Phi_3)$ and $j(^3\Sigma^-(0^+))$ states in HCl and DCl. (To be published), 2004.
- [14] Á. Kvaran 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.

- [15] Á. Kvaran, 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.

Um höfundana: Ágúst Kvaran er prófessor í eðlisefnafræði við Háskóla Íslands.

Victor Huasheng Wang er sérfræðingur á efnafræðistofu Raunvísindastofnunar Háskólans.

Raunvísindastofnun Háskólans,
Dunhaga 3,
107 Reykjavík
agust@hi.is (Á.K.)
wang@raunvis.hi.is (V.H.W.)
Móttækin: 8. desember 2003

