

METANOLIKLUSTERIEN JA -MONOMEERIN
VALENSSIELEKTRONIRAKENTEEN JA HAJOAMISEN TUTKIMINEN
ELEKTRONI-IONI-KOINSIDENSSIMENETELMÄLLÄ

Pro gradu -tutkielma

Turun yliopisto

Fysiikan ja tähtitieteen laitos

Materiaalitutkimus

2015

LuK Sanna Laine

Tarkastajat:

Prof. Edwin Kukk

FT Kuno Kooser

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä.

TURUN YLIOPISTO
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

LAINEN, SANNA: Metanoliklusterien ja -monomeerin valenssielektronirakenteen ja hajoamisen tutkiminen elektroni-ioni-koinsidenssimenetelmällä

Pro gradu -tutkielma, 124 s., 12 liites.
Materiaalitutkimus
Marraskuu 2015

Klustereita tutkitaan nykypäivänä paljon, koska ne ovat nanokokoisia, ja niillä on pienestä koostaan johtuen ainutlaatuiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. Tutkimalla näiden ominaisuuksien muutoksia klusterien koon funktiona, voidaan ymmärtää paremmin aineen makroskooppisten ominaisuuksien mikroskooppinen alkuperä. Tällaisten ominaisuuksien riippuvuus klusterien koosta on yhteydessä klusterin elektroni- ja geometrisen rakenteen muutoksiin. Pienet metanoliklusterit muodostuvat metanolimolekyylien sitoutuessa toisiinsa lineaarisilla vetysidoksilla, jotka määrittävät metanoliklusterien tyypillisen rakenteen. Vetysidokset ovat tärkeitä monissa biologisissa ympäristöissä, ja koska metanoli on yksinkertaisin alkoholi, se on hyvä mallisysteemi, kun tutkitaan liuenneiden aineiden ja liuottimien välisiä vuorovaikutuksia ja sitoutumista vetysidosten välityksellä. Tässä työssä tutkittiin metanolimolekyylin ja pienien metanoliklusterien valenssielektronirakenteita ja hajoamista ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta.

Jotta ionisoivan säteilyn aiheuttamaa molekyylin hajoamistapahtumaa voidaan mallintaa luotettavasti, tarvitaan tietoa mahdollisimman monesta säteilyn ja molekyylin vuorovaikutuksen seurauksena syntyneestä partikkelista. Tässä työssä tutkimusmenetelmänä käytettiin koinsidenssimenetelmää, jonka tarkoituksena on havaita samasta säteilyn aiheuttamasta ionisaatiotapahtumasta syntynyt elektroni ja ioni. Käytetty mittalaitteisto koostui klusteri- ja säteilylähteestä sekä ioni- ja elektronispektrometrilla. Mittauksissa käytetyn ultraviolettisäteilyn energia oli 21,2 eV. Tällaisen säteilyn avulla voitiin tutkia nimenomaan kohdemolekyylien valenssialueen elektronirakennetta ja valenssielektronin ionisaation aikaansaamia hajoamisprosesseja kyseisissä molekyyliissä.

Mittaustulosten perusteella määritettiin metanolimonomeerin ja -klusterien hajoamisreitit käytetyllä säteilyenergialla sekä metanolimonomeerin hajoamisessa syntyvien fragmenttien riippuvuus molekyyliorbitaaleilta tapahtuvista elektronisista siirtymistä. Havaittujen fragmenttien perusteella pääteltiin, että suurin klusterilähteessä syntynyt klusteri on metanolihexameeri. Sekä metanolimonomeerin että -klusterien hajoamisen seurauksena syntyneiden fragmenttien esiintymisenergiat määritettiin, ja niiden todettiin vastaavan hyvin kirjallisuudessa esiintyviä kokeellisesti määritettyjä arvoja. Esiintymisenergioiden todettiin pienenevän, kun havaitun klusteri-ionin muodostavien metanolimolekyylien lukumäärä kasvaa. Protonoituneen metanolimonomeerin ja -dimeerin kanssa koinsidenssissa havaittujen elektronien energioiden erot viittaavat siihen, että metanolidimeerin ja -trimeerin geometrinen rakenne on huomattavasti toisistaan poikkeava.

Asiasanat: metanoli, klusterit, molekyyliorbitaalit, ionisoiva säteily, valenssielektronit, ionit, hajoaminen, koinsidenssimittaus

Sisällysluettelo

Johdanto

1 Molekyyliorbitaalit	4
1.1 Molekyyliorbitaalit ja symmetria	5
1.2 Molekyyliorbitaalien luokittelu	7
1.3 Ab initio -menetelmät.....	8
2 Molekyyliin ja sähkömagneettisen säteilyn välinen vuorovaikutus ..	10
2.1 Ionisaatio	11
2.1.1 Ionisaatioenergia.....	13
2.1.2 Koopmanin lause	14
2.2 Virittyminen	15
2.3 Molekyyliin hajoaminen	16
3 Klusterit	19
3.1 Klusterien koko ja rakenne	19
3.1.1 Vetysidos	20
3.2 Klusterien tuottaminen	21
3.3 Klusterien tutkiminen	22
4 Metanolimolekyylin ja -klusterit	24
4.1 Metanolimolekyylin molekyyliorbitaalit ja symmetria.....	24
4.2 Pienien metanoliklusterien rakenne.....	27
5 Koinsidenssimittaus	30
5.1 Mittausmenetelmän periaate.....	30
5.2 Mittausmenetelmän ongelmat	32
5.2.1 Satunnaiset koinsidenssit	34
6 Mittalaitteisto	37
6.1 Kaasupurkauslamppu	39
6.2 Klusterilähde	40
6.3 Ionien lentoaikaspektrometri	43
6.3.1 Kalibraatiovakioiden T_0 ja C ratkaiseminen	46
6.4 Elektronispektrometri	47

6.4.1 Yleistä puolipalloanalysaattorista	47
6.4.2 Elektronispektrometrin resoluutio	48
6.4.3 Tutkimuksissa käytetyn elektronispektrometrin rakenne ja asetukset.....	51
7 Mittausaineiston käsittely	54
7.1 Huonojen tapahtumien poistaminen	54
7.2 Spektriviivojen siirtymän korjaus	57
8 Mittausaineiston asteikkojen kalibrointi	65
8.1 Elektronien energia-asteikon kalibrointi	65
8.1.1 Puolipalloanalysaattorin dispersion määrittäminen	65
8.1.2 Elektronien energia-asteikon siirtymän määrittäminen ja sen korjaus	68
8.2 Ionien lentoaika-asteikon kalibrointi ja spektrioppiikkien tunnistaminen	72
9 Ionien lentoaikaspekttrin analysointi	75
9.1 Metanolimonomeerin hajoaminen ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta.....	75
9.1.1 Tutkimustulosten kirjallisuusvertailu	79
9.2 Metanoliklusterien hajoaminen ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta	83
9.2.1 Erikokoisten metanoliklusterien muodostuminen klusterilähteessä	88
10 Koincidenssimittausten analysointi.....	90
10.1 Metanolimonomeeri	92
10.2 Metanoliklusterit	101
11 Yhteenveto	111
Kirjallisuusviitteet	118

Liite A: Ionien lentoaika TOF -spektrometrissa

Liite B: Jäännöskaasun massaspektri

Liite C: Klusterien massaspektri

Liite D: Kuvat lentoaikaspektreihin tehdyistä sovituksista

JOHDANTO

Klusterit ovat atomeista tai molekyyleistä muodostuneita partikkeleja, joiden koko vaihtelee kaksi atomia/molekyyliä sisältävästä dimeeristä useita miljoonia atomeja käsittäviin yksiköihin. Vaikka klusterit ovat kooltaan pieniä, niillä on suuri pinta-ala tilavuuteensa nähden. Kun klusterit kasvavat tai pienenevät, niiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet muuttuvat. Monien klustereihin perustuvien sovellusten perusta onkin mahdollisuus muokata näitä ominaisuuksia valmistamalla kooltaan juuri tietynlaisia klustereita.

Klustereita tutkitaan nykypäivänä paljon. Syynä tähän on kasvava kiinnostus nanokokoisia materiaaleja kohtaan sekä klusterien pienen koon aiheuttamat ainutlaatuiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. Tutkimalla näiden ominaisuuksien muutoksia klusterien koon funktiona, voidaan ymmärtää paremmin aineen makroskooppisten ominaisuuksien mikroskooppinen alkuperä. Kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien riippuvuus klusterien koosta on yhteydessä klusterin elektroni- ja geometrisen rakenteen muutoksiin. Jotta tätä yhteyttä ymmärrettäisiin paremmin, on tärkeää tutkia vapaita (kaasumaisia) klustereita. Yksityiskohtaisen tiedon saaminen klusterien elektroni- ja geometrisesta rakenteesta on tärkeää myös klustereihin perustuvien käytännön sovellusten kannalta.

Klusterifysiikka, ja erityisesti vapaiden klusterien tutkimus, alkoi kehittyä 1970-luvulla, kun klusterilähteet yleistyivät. Koska aiemmin sopivia ja hallittuja keinoja vapaiden klusterien tuottamiseksi ei ollut saatavilla, keskittyi klusterien fysikaalinen tutkimus lähinnä toisen materiaalin sisään upotettujen tai päälle asetettujen klusterien tutkimiseen. Silloin havaitut ilmiöt syntyivät sekä klusterien että substraatin tai matriksin vaikutuksesta. Varsinainen klusteritutkimuksen alkaminen liittyy siis kiinteästi edistykseen, joka tapahtui klusterilähteiden kehityksessä. Klusterien koko on tärkeä muuttuja klusterifysiikassa. Klusterifysiikan kannalta keskeinen kysymys onkin, miten klusterien koko ja geometrinen rakenne vaikuttavat niiden elektronirakenteeseen. Vaikka klusterien tuottamiseksi on tarjolla useita erilaisia menetelmiä, on klusterilähteessä lähes mah-

dotonta tuottaa molekyylivirta, joka sisältäisi kooltaan ja geometriselta rakenteeltaan yhdenmukaisia klustereita. Tämä on klusterifysiikan tutkimuksen kannalta haasteellista.

Metanoli on mielenkiintoinen molekyyli, sillä kuten vesi, myös metanoli on polaarinen liuotin, joka muodostaa lineaarisia vetysidoksia. Metanoli kuitenkin poikkeaa vedestä, koska se koostuu vetysidoksia muodostavan hydroksidiryhmän lisäksi myös hydrofobisesta metyyliryhmästä. Pienet metanoliklusterit muodostuvat metanolimolekyylien sitoutuessa toisiinsa lineaarisilla vetysidoksilla, jotka määrittävät metanoliklusterien tyypillisen rakenteen. Vetysidokset ovat tärkeitä monissa biologisissa ympäristöissä, ja koska metanoli on yksinkertaisin alkoholi, se on hyvä mallisysteemi, kun tutkitaan liuenneiden aineiden ja liuottimien välisiä vuorovaikutuksia ja sitoutumista vetysidosten välityksellä. Tämän työn tarkoituksena on tutkia metanolimolekyylin ja pienien metanoliklusterien valenssielektronirakenteita ja hajoamista ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta. Tutkimusmenetelmänä käytetään koinsidenssimenetelmää, jonka tarkoituksena on havaita samasta ionisaatiotapahtumasta syntynyt elektroni ja ioni. Tässä työssä tehdyssä tutkimuksessa käytetään ultraviolettisäteilyä, jonka energia on $21,2 \text{ eV}$. Tällaisen säteilyn avulla voidaan tutkia kohdemolekyylien valenssihuoren elektronirakennetta ja hajoamisprosesseja, jotka seuraavat valenssielektronien elektronisista siirtymistä. Koska kooltaan ja geometrialtaan yhdenmukaisia klustereita on hyvin vaikea tuottaa, sisältää klusterilähteessä syntynyt molekyylivirta kooltaan ja rakenteeltaan erilaisia klustereita. Koincidenssimittausten avulla voidaan klustereista säteilyn seurauksena irronneet elektronit yhdistää tietyn kokoisiin klustereihin, mikä antaa tietoa niiden valenssielektronirakenteiden eroista. Koincidenssimittausten avulla saadaan myös kokonaisvaltaisempi kuva säteilyn aiheuttamista fysikaalisista prosesseista molekyyliissä. Tällaisten mittausten toteutus vaatii, että mittauslaitteisto koostuu sekä elektroni- että ionispektrometrilla.

Jotta klusterien geometrisen rakenteen ja elektronirakenteen välistä yhteyttä voidaan ymmärtää, tarvitaan perustiedot molekyyliorbitaaleista ja niiden muodostumiseen vaikuttavista seikoista. Mittausmenetelmän ymmärtämisen ja saatujen mittaustulosten analysoinnin kannalta on myös tärkeää perehtyä sähkömagneettisen säteilyn ja molekyylien väliseen vuorovaikutukseen sekä molekyylien hajoamiseen vaikuttaviin tekijöihin. Näitä asioita käsitellään tämän työn kahdessa ensimmäisessä teorialuvussa. Kolmannessa luvussa kuvataan yleisesti klusterien tuottamiseen ja tutkimiseen sekä

klusterien rakenteeseen vaikuttavia tekijöitä. Tämän lisäksi, neljännessä luvussa, tarkastellaan tarkemmin tämän työn tutkimuskohteen eli metanoliklusterien perusyksikön, metanolimolekyylin, molekyyliorbitaaleja sekä pienien metanoliklusterien rakenteita. Viidennessä ja kuudennessa luvussa perehdytään tässä työssä käytettyyn koinsidenssimittausmenetelmään ja tutustutaan mittalaitteiston eri osien toimintaperiaatteisiin. Koska tässä työssä hankittu mittausaineisto oli varsin laaja, se vaati korjauksia mittausolosuhteiden muutoksista johtuen. Mittausaineiston asteikot oli myös kalibroitava ennen varsinaista mittausaineiston analysointia. Mittausaineistoon tehdyistä korjauksista ja kalibraatioista on kerrottu luvuissa seitsemän ja kahdeksan. Viimeisissä luvuissa on analysoitu tätä työtä varten tehdyistä koinsidenssimittauksista saatua mittausaineistoa sekä metanolimonomeerin että -klusterien valenssielektronirakenteiden ja säteilyn aiheuttaman hajoamisen tutkimiseksi. Näissä luvuissa saatuja tuloksia on myös vertailtu muissa tutkimuksissa tehtyihin havaintoihin.

1 Molekyyliorbitaalit

Elektronien sijoittumista atomiydinten ympärille kuvataan orbitaaleilla [1, s.3]. Orbitaali on täysin matemaattinen käsite, eli käytännössä orbitaalit ovat kvanttimekaanisen mallin mukaisia aaltofunktioita [2]. Tämän aaltofunktion neliö Ψ^2 on elektronin todennäköisyystiheys, jota integroimalla saadaan selville elektronin esiintymistodennäköisyys orbitaalin eri alueilla. Kun atomit muodostavat molekyyliä, niiden atomiorbitaalit uudelleenjärjestäytyvät/yhdistyvät muodostaen molekyyliorbitaaleja.

Molekyyliorbitaalit kuvaavat sitä tilaa avaruudessa, jossa elektronit todennäköisimmin ovat. Samoin kuin atomiorbitaaleilla myös molekyyliorbitaaleilla on tietty koko, muoto ja energia. Nämä ominaisuudet eivät kuitenkaan ole samoja kuin atomiorbitaaleilla. Molekyyliorbitaaleja muodostuu sama määrä kuin molekyylin muodostavilla atomeilla on yhteensä atomiorbitaaleja. Molekyyliorbitaaliteorian mukaan molekyyliorbitaalit ovat molekyylin muodostavien atomien atomiorbitaalien lineaarikombinaatioita, ja ne kuuluvat siis koko molekyyllille yksittäisen atomin sijaan [1, s.19]. Molekyyliorbitaalia kuvaava aaltofunktio voidaan siis LCAO (*linear combination of atomic orbitals*) -menetelmän mukaan ilmaista atomiorbitaaleja kuvaavien aaltofunktioiden lineaarikombinaationa:

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i, \quad (1.1)$$

missä Ψ on molekyyliorbitaalia kuvaava aaltofunktio ja c_i , atomiorbitaalia kuvaavan aaltofunktion χ_i , painotuskerroin [3, s.226]. Molekyyliorbitaalit eivät kuitenkaan todellisuudessa ole atomiorbitaalien lineaarikombinaatioita vaan kyseessä on vain approksimaatio, jota käytetään paljon sen yksinkertaisuuden vuoksi [4, s.245]. Yhtälön (1.1) painotuskertoimet c_i voidaan määrittää *ab initio* -menetelmillä, joista kerrotaan lyhyesti kappaleessa 1.3.

Kaikki atomiorbitaalit eivät kuitenkaan yhdisty muodostaen keskenään molekyyliorbitaaleja. Atomiorbitaalien on toteutettava kolme ehtoa, jotta ne voivat yhdistyä ja muodostaa keskenään molekyyliorbitaaleja [3, s.226]:

- 1) Yhdistyvien atomiorbitaalien energioiden on oltava yhteensopivat.
- 2) Atomiorbitaalien aaltofunktioiden pitää olla mahdollisimman päällekkäiset.

3) Atomiorbitaaleilla on oltava keskenään samanlainen symmetria molekyylin sisäisen akselin suhteen.

Ensimmäinen ehto tarkoittaa sitä, että jos yhdistetään atomiorbitaalit, joilla on hyvin erilaiset energiat, saadaan aikaan vain pieni vuorovaikutus. Tästä johtuen 1s-atomiorbitaalit eivät yleensä muodosta molekyyliorbitaaleja muiden atomiorbitaalien kanssa (paitsi vedyn tapauksessa). Toisen ehdon toteutumisesta seuraa niin kutsutun peittoalueen syntyminen, ja sitä kautta vuorovaikutus atomiorbitaalien välille. Molekyyliorbitaalien muodostavien atomiorbitaalien keskinäisen symmetrian lisäksi muodostuvilla molekyyliorbitaaleilla on oltava sama symmetria kuin atomiorbitaaleilla, joista ne muodostuvat. Molekyyliorbitaalien muodostumisen kannalta molekyylien symmetria on siis tärkeässä roolissa.

1.1 Molekyyliorbitaalit ja symmetria

Molekyylien symmetriaominaisuuksia hyödynnetään ryhmäteorian avulla. Molekyylit lajitellaan pisteryhmiin sen mukaan, minkälaisia symmetriaoperaatioita ja -elementtejä niillä on. Tässä työssä käytetään pisteryhmien nimeämisessä Schönfliesin merkintätapaa [5, s.406]. Se on riittävä kuvaamaan molekyylien symmetriaa, ja siksi yleisesti käytetty merkintätapa spektroskopiassa. Symmetriaoperaatio on operaatio, joka muuttaa molekyylin suuntautumista alkuperäistä vastaavaksi. Symmetriaelementti on piste, akseli tai taso, jonka suhteen symmetriaoperaatio tehdään (se siis riippuu symmetriaoperaatiosta). Molekyylien tapauksessa on viisi erilaista symmetriaoperaatiota: 1) identiteettioperaatio E , 2) heijastus-/peilausoperaatio σ , 3) kierto-operaatio C_n , 4) kierto-peilausoperaatio S_n ja 5) inversio i . Identiteettioperaatio E on yksinkertaisin operaatio, jossa molekyyllille ei tapahdu mitään. Tätä operaatiota kuitenkin tarvitaan, jotta voidaan täyttää ryhmälle asetetut matemaattiset vaatimukset [4, s.6]. Heijastus/peilausoperaatiossa σ molekyyli peilataan tietyn tason suhteen. Tämä taso on kyseisen operaation symmetriaelementti. Kierto-operaatiossa C_n molekyyliä kierretään tietyn akselin ympäri, ja kierto-peilausoperaatiossa S_n molekyyliä ensin kierretään tietyn akselin ympäri, jonka jälkeen molekyyli peilataan kiertoakselia vastaan kohtisuorassa olevan tason suhteen. Molemmissa operaatioissa alaindeksi n kertoo, kuinka suuri osa täydestä 2π :n kierrosta kierto-

operaatiossa suoritetaan. Esimerkiksi kierto-operaatiossa C_3 suoritettava kierto on $\frac{2\pi}{3}$. Kierto-operaatiossa symmetriaelementtinä on akseli ja kiertopeilausoperaatiossa sekä akseli että taso. Inversio-operaatiossa jokainen atomi siirtyy molekyylin keskustan läpi vastakkaiselle puolelle molekyyliä. Inversio-operaation i ekvivalenttioperaatio on kiertopeilausoperaatio S_2 , ja symmetriaelementtinä inversiossa on piste.

Ryhmäteorian avulla voidaan kvalitatiivisesti ennustaa molekyylin elektronispektrin rakenne, mutta sen avulla ei pystytä laskemaan molekyyliorbitaalien energioita eikä saamaan niitä kuvaavien aaltofunktioiden tarkkaa muotoa selville. Ryhmäteoria kuitenkin osoittaa, että ympäristön symmetriaominaisuudet rajoittavat hiukkasten liikettä kyseisessä ympäristössä. Molekyylien symmetria siis vaikuttaa molekyylien elektronirakenteeseen. Molekyylien elektronirakennetta kuvataan elektronikonfiguraatiolla (kts. metanolin elektronikonfiguraatio, s.26), joka osoittaa, miten elektronit ovat molekyyliorbitaaleille jakautuneet. Mikäli kaksi elektronia sijoittuu samalle molekyyliorbitaalille (energiatilalle), on niillä Paulin kieltoäännön mukaisesti oltava vastakkaiset spinit, aivan kuin atomiorbitaalienkin tapauksessa. Alhaisen symmetrian omaavilla molekyyliellä on vähemmän degeneraatiota (eli vähemmän saman energian omaavia tiloja), ja siitä johtuen niillä on monimutkaisempi elektronispektri [4, s.3]. Vastaavasti, mitä korkeampi symmetria molekyyllillä on, sitä yksinkertaisempi on myös molekyylin elektronispektri. Molekyylin molekyyliorbitaalien degeneraatio nähdään suoraan molekyylin pisteryhmän karakteritaulukosta (kts. taulukko 1, s.26) [5, s.416]. Molekyyliorbitaalia vastaavan esityksen (Mullikenin symbolit) identiteettioperaation E karakteri kuvaa kyseisen molekyyliorbitaalien degeneraatiota. Molekyylien symmetrian vaikutukset näkyvät siten myös konkreettisesti molekyylien elektronispektrissä.

1.2 Molekyyliorbitaalien luokittelu

Molekyyliorbitaalit voidaan luokitella niiden symmetrian ja molekyyliorbitaaleja muodostavien atomiorbitaalien vuorovaikutuksen laadun perusteella sitoviin (*bonding*), hajottaviin (*antibonding*) tai sitomattomiin (*nonbonding*) molekyyliorbitaaleihin. Miehitetyt orbitaalit voidaan myös jakaa ilman symmetriaperusteita, muodostuvien molekyyliorbitaalien energioiden perusteella, ydin- (*core orbital*) ja valenssiorbitaaleihin (*valence orbital*).

LCAO -menetelmän tuloksena muodostuneet molekyyliorbitaalit voivat olla sitovia Ψ_b tai hajottavia Ψ^* riippuen siitä, liikkuvatko elektronit erittäin todennäköisesti atomiytimien välisessä tilassa vai eivät [1, s.20]. Tämän määrää atomiorbitaaleja kuvaavien aaltofunktioiden päällekkäisyys. Kun atomiorbitaaleja kuvaavat aaltofunktiot menevät päällekkäin, syntyy niin sanottu peittoalue ja vuorovaikutus atomiorbitaalien välille. Mikäli aaltofunktioiden samanmerkkiset osat (positiiviset tai negatiiviset) ovat päällekkäin, elektronitiheys korostuu, ja mikäli erimerkkiset osat ovat päällekkäin, elektronitiheys heikkenee [4, s.248-249]. Jos atomiorbitaalien lineaarikombinaatio sijoittaa elektronit voimakkaammin atomiydinten väliin, syntyy sitova tila [6, s.44]. Jos taas elektronit sijoittuvat atomiydinten ympärille mutta eivät väliin, on tuloksena hajottava tila [6, s.44]. Atomiydinten välissä olevat elektronit varjostavat toista ydintä, jolloin ytimet eivät "näe" toisiaan. Tämä atomiydinten välinen elektronipilvi siis pitää ytimet yhdessä ja aikaansaa attraktiivisen vuorovaikutuksen atomiydinten välille. Hajottavan molekyyliorbitaalin energia on suurempi kuin atomiorbitaalien, joista se on muodostettu, ja sitovan molekyyliorbitaalin energia on vastaavasti pienempi [1, s.20; 4, s.250-251]. Mikäli atomiorbitaalilla ei ole sopivaa symmetriaa, jotta se voisi vuorovaikuttaa toisen atomiorbitaalin kanssa (eli aaltofunktiot eivät mene päällekkäin), se muodostaa sitomattoman molekyyliorbitaalin [4, s.265; 6, s.45]. Määritelmän mukaan sitomattoman molekyyliorbitaalin miehittävät elektronit eivät merkittävästi vaikuta molekyylin sidosenergiaan [7, s.1007]. Sitomattoman molekyyliorbitaalin energia on siis lähes sama kuin sen muodostavan atomiorbitaalinkin.

Miehitetyt molekyyliorbitaalit voidaan myös karkeasti jakaa ydin- ja valenssiorbitaaleihin molekyyliorbitaalien energioiden perusteella. Ydinorbitaalit ovat sisimpiä, hyvin pienen energian (suuri negatiivinen energia) omaavia molekyyliorbitaaleja. Ne ovat tyypillisesti sijoittuneet hyvin tiiviisti atomiytimien ympärille [8, s.66]. Valenssiorbitaalit ovat ulompia orbitaaleja, ja niiden energia on korkeampi kuin ydinorbitaalien. Valenssiorbitaalit ovat tärkeitä, sillä niillä olevat, heikosti sitoutuneet, elektronit voivat helposti vuorovaikuttaa toisten molekyylien valenssielektronien kanssa, ja siten ne määrittävät molekyylin kemiallisia ominaisuuksia [8, s.67]. Valenssiorbitaalia, jolla kaikkein heikoimmin sitoutunut elektroni sijaitsee, kutsutaan HOMO:ksi (*highest occupied molecular orbital*) [6, s.48; 9, s.4]. Kyseisellä orbitaalilla on erityinen merkitys, sillä sen energiaa voidaan käyttää approksimaationa molekyylin ionisaatioenergialle, joka on siis pienen energia, jolla elektroni on mahdollista irrottaa molekyylistä [10, s.129]. HOMO on molekyyliissä usein sitomaton orbitaali [7, s.1007].

1.3 *Ab initio* -menetelmät

Tässä työssä ei määritetä tutkittavien metanoliklusterien ja -monomeerin molekyyliorbitaalien energioita teoreettisesti *ab initio* -menetelmillä, mutta mittauksista saatuja kokeellisia tuloksia verrataan muissa tutkimuksissa kyseisillä menetelmillä määritettyihin arvoihin. Tästä johtuen seuraavaksi kerrotaan lyhyesti, mihin *ab initio* -menetelmät perustuvat, ja millaisia approksimaatioita on tehtävä, jotta menetelmiä voidaan hyödyntää molekyyliorbitaalien energioiden määrittämisessä.

Molekyyliorbitaalia kuvaava aaltofunktio Ψ voidaan määrittää *ab initio* -menetelmien avulla. Näiden menetelmien tavoitteena on siis laskennallisesti ratkaista molekyyliorbitaalia esittävä aaltofunktio Ψ Schrödingerin yhtälön avulla:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.2)$$

missä \hat{H} on Hamiltonin operaattori ja E molekyyliorbitaalin energia. *Ab initio* -menetelmät ovat puhtaasti laskennallisia menetelmiä, eli niissä ei käytetä apuna kokeellisesti saatuja tuloksia [5, s.394]. Koska Schrödingerin yhtälön analyttinen ratkaiseminen on

usein hyvin vaikeaa, tarvitaan kuitenkin approksimaatioita ongelman yksinkertaistamiseksi. Koska atomiytimet ovat massaltaan huomattavasti suurempia kuin elektronit, voidaan niiden ajatella pysyvän paikallaan, sillä ne liikkuvat elektroneihin nähden hitaasti. Molekyyleissä atomiytimien ja elektronien liike voidaan siis erottaa toisistaan. Tämä yksinkertaistus tunnetaan Born-Oppenheimer -approksimaationa [4, s.246-247; 5, s.363].

Yleisesti käytetty *ab initio* -menetelmä molekyyliorbitaalien määrittämisessä on SCF (*self-consistent field*) -molekyyliorbitaaliteoria (käytetään myös nimitystä Hartree-Fock -menetelmä) [11, s.145; 12, s.348; 13, 14]. Tässä menetelmässä kunkin elektronin liikettä tarkastellaan erikseen ytimien ja muiden elektronien aiheuttamassa keskimääräisessä potentiaalissa [3, s.200]. SCF-teorian soveltaminen edellyttää alkuarvausta molekyyliorbitaalien aaltofunktiolle, jota sitten muokataan laskujen edetessä, kunnes se säilyy niissä muuttumattomana [5, s.393].

2 Molekyylien ja sähkömagneettisen säteilyn välinen vuorovaikutus

Sähkömagneettinen säteily on säteilyä, jolla on sekä sähköisen että magneettisen kentän komponentit. Kvanttiteorian mukaan sähkömagneettinen säteily on kvantittunut, ja sen välittäjähiukkasina toimivat diskreetin energian omaavat fotonit. Sähkömagneettisen säteilyn kvanttiluonne on keskeisessä asemassa, kun kyseinen säteily aiheuttaa virittymisen tai ionisaation molekyyleissä [15, s.17].

Fotonit (sähkömagneettinen säteily) voivat vuorovaikuttaa molekyylien elektronien kanssa usealla eri tavalla. Vuorovaikutuksen seurauksena molekyyli voi joko ionisoitua tai virittyä, ja näitä prosesseja voi seurata Auger-prosessi tai autoionisaatio [9, s.10-15]. On myös mahdollista, että ionisaatiota tai virittymistä seuraa, Auger-prosessin tai autoionisaation sijaan, sähkömagneettisen säteilyn emittoituminen. Vuorovaikutuksen laatu, eli se seuraako vuorovaikutusta molekyylin virittyminen tai ionisaatio, riippuu siitä, onko fotonin energia riittävä siirtämään elektronin toiselle molekyyliorbitaalille tai irrottamaan sen siltä molekyyliorbitaalilta, jolla se sillä hetkellä on. Sekä molekyyliorbitaalin että fotonin energiat siis vaikuttavat vuorovaikutuksen laatuun. Fotonin energia voidaan määrittellä kaavalla:

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239,85}{\lambda(nm)}, \quad (2.1)$$

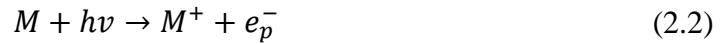
missä λ on säteilyn aallonpituus, h on Planckin vakio ja c on valonnopeus [16]. Ionisaatio ja virittyminen ovat molemmat primäärisiä prosesseja, eli ne tapahtuvat heti fotonin ja elektronin vuorovaikutuksen seurauksena. Koska Auger-prosessi yleensä seuraa ionisaatiota ja autoionisaatio virittymistä, kutsutaan niitä sekundäärisiksi prosesseiksi. Sekundääriset prosessit vaativat elektronin irtoamisen ydinorbitaaleilta, ja tällaisen prosessin aikaansaavan säteilyn energian on siten oltava korkea [9, s.13-15]. Ydinorbitaalille, elektronin irtoamisen tai virittymisen seurauksena, syntynyt aukko on molekyyllisessä korkean energian omaava tila ja siten hyvin epävakaa. Tästä johtuen sekundääriset prosessit ovat kyseisessä tilanteessa hyvin tavallisia.

Ultraviolettisäteily on sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituusalue on 10-400 nm [17]. Tyhjiöultraviolettisäteilyksi luokitellaan ultraviolettisäteily, joka on aallonpituudeltaan kyseisen aallonpituusalueen alarajalla, eli $10 \text{ nm} \leq \lambda < 200 \text{ nm}$ [17]. Tässä työssä tehdyissä mittauksissa käytettiin säteilyä, jonka energia on 21,2 eV. Tämä säteilyenergia vastaa kaavan (2.1) perusteella aallonpituutta 58,5 nm, ja siksi se luokitellaan tyhjiöultraviolettisäteilyksi (*vacuum ultraviolet radiation, VUV*). Koska tässä työssä tehdyissä mittauksissa käytetyn säteilyn energia on suhteellisen pieni, kohdistuvat säteilyn aiheuttamat prosessit valenssiorbitaaleilla oleviin elektroneihin, ja siksi sekundäärisiä prosesseja (Auger-prosessi ja autoionisaatio) ei käytännössä tapahdu. Tässä työssä siis tutkitaan tyhjiöultraviolettisäteilyn avulla metanoliklustereiden ja -monomeerin valenssielektronirakennetta, ja valenssielektronien irtoamisen (ionisaatio) aikaansaamia hajoamisprosesseja kyseisissä molekyyliissä. Edellä mainituista syistä johtuen seuraavassa kappaleessa keskitytään tarkastelemaan vain sähkömagneettisen säteilyn aiheuttamia primäärisiä prosesseja eli ionisaatiota ja virittymistä.

2.1 Ionisaatio

Kun tarkastellaan molekyylien ja sähkömagneettisen säteilyn välistä vuorovaikutusta, otetaan yleensä huomioon vain yhden fotonin vuorovaikutus molekyylin kanssa. Vaikka usean fotonin törmäys samaan molekyyliin on mahdollista, on sen todennäköisyys, että tapahtuisi edes kahden fotonin peräkkäinen tai yhtäaikainen törmäys samaan molekyyliin, todella pieni [9, s.5-6]. Mikäli molekyylin kanssa vuorovaikuttavan fotonin energia on suurempi kuin molekyylin elektronien sidosenergia, voi molekyyli ionisoitua. Molekyylien tapauksessa sidosenergia on siis energia, joka vaaditaan elektronin poistamiseksi molekyylistä. Elektroni voi irrota miltä tahansa sellaiselta molekyyliorbitaalilta, jolla elektronin sidosenergia on pienempi kuin absorboituvan fotonin energia [9, s.6]. Elektronin ionisaation todennäköisyys kuitenkin vaihtelee molekyyliorbitaalista riippuen [9, s.6]. Molekyyliin heikoimmin sitoutuneen elektronin, eli pienimmän sidosenergian omaavan elektronin, irrottamiseksi molekyylistä tarvitaan tietyn suuruinen energia. Tämä energia on kullekin molekyyylille karakteristinen, ja sitä kutsutaan ionisaatioenergiaksi [10, s.129]. Useimmilla orgaanisilla yhdisteillä ionisaatioenergia on 6-12 eV [10,

s.129]. Mikäli saapuvan säteilyn energia on ionisaatioenergiaa pienempi, ei ionisaatiota tapahdu. Fotonin aikaansaamassa ionisaatiossa fotoni, jolla on riittävän suuri energia, luovuttaa energiansa elektronille molekyylissä, jolloin se irtoaa sijaitsemaltaan molekyyliorbitaalilta [9, s.5]:



Molekyylistä, sähkömagneettisen säteilyn vaikutuksesta, emittoitunutta elektronia e_p^- kutsutaan fotoelektroniksi (*photoelectron*).

Einstein osoitti, että sähkömagneettinen säteily voi absorboitua vain tietynsuuruusina energiapaketteina, kvantteina. Valosähköistä ilmiötä kuvaavan matemaattisen lain mukaan molekyylistä ionisaation seurauksena irronneen fotoelektronin liike-energia riippuu säteilyn aallonpituudesta:

$$E_k = h\nu - I, \quad (2.3)$$

missä E_k on irronneen elektronin liike-energia, $h\nu$ on fotonin energia ja I ionisaatioenergia tai irronneen elektronin sidosenergia molekyylissä [18, Unit 20 s.10]. Käytännössä edellä esitetty kaava (2.3) on energian säilymislaki. Tässä muodossa laki on kuitenkin vain approksimaatio, sillä pieni osa fotonin energiasta ilmenee usein molekyylin ionisaation seurauksena syntyneen ionin värähtely- tai pyörimisenergiana [9, s.5]. Molekyylissä on useita elektroneja, ja niillä on erilaiset sidosenergiat sen mukaan, millä molekyyliorbitaaleilla ne sijaitsevat. Elektronit voivat siis irrota useilta eri molekyyliorbitaaleilta, mikäli saapuvan säteilyn energia sen mahdollistaa. Tästä johtuen yhtälö (2.3) voidaan ilmaista molekyyleille sopivammassa muodossa:

$$E_{kn} = h\nu - E_{bn} - E_{vib} - E_{rot}, \quad (2.4)$$

missä E_{kn} on irronneiden elektronien liike-energia, E_{bn} on irronneiden elektronien sidosenergia, joka siis riippuu molekyyliorbitaalien energiasta, E_{vib} on molekyylin ionisaatiossa syntyneen ionin värähtelyenergia ja E_{rot} sen pyörimisenergia [9, s.7]. Jos siis ionisoivan säteilyn energia on vakio, saadaan mitattua fotoelektronien energiaspektri, joka on tyypillinen tutkittavalle molekyylielle. Valenssialueen molekyyliorbitaalien ener-

giat eroavat toisistaan usein vain elektronivoltin murto-osalla, mikä aiheuttaa fotoelektronien energiaspektriin leveät spektriipiikit [19, s.26; 20].

Molekyyli voidaan ionisoida myös hiukkaspommituksen avulla, esimerkiksi elektroneita käyttämällä:



Elektronipommituksen seurauksena tapahtuvassa ionisaatiossa elektroni menettää vain osan energiastaan törmäyksessä molekyylin kanssa [9, s.10-11]. Energian jakautuminen molekyylistä irtoavan ja ionisaation aiheuttavan elektronin välillä on vaikea määrittää, minkä vuoksi elektronipommituksen seurauksena molekyyleistä irtoavat elektronit eivät tuota niin yksiselitteistä tietoa molekyylin elektronirakenteesta kuin fotoelektronit. Tästä johtuen fotoelektroni-fotoioni-koinssidenssimittaukset (PEPICO) tehdään, kuten mittauksen nimikin jo kertoo, sähkömagneettista säteilyä hyödyntäen, ja elektronipommitusta käytetään pääasiassa molekyylien hajoamisessa syntyvien ionien tutkimiseen [21, 22].

2.1.1 Ionisaatioenergia

Ionisaatioenergia on pienin energia, joka vaaditaan poistamaan elektroni perustilallaan olevasta molekyylistä [7, s.771; 23, s.1010]. Vaikka molekyylin ionisaatioenergia on pienimmän sidosenergian omaavan elektronin irrottamiseksi tarvittava energia, käytetään kyseistä termiä usein viittaamaan myös muiden molekyylin elektronien poistamiseen tarvittavaan energiaan [10, s.129]. Tällöin ionisaatioenergiaa siis käytetään yleisesti synonyyminä elektronien sidosenergialle molekyyllissä. Molekyylien tapauksessa puhutaan sekä adiabaattisesta (*adiabatic*) että vertikaalisesta (*vertical*) ionisaatioenergiasta.

Adiabaattinen ionisaatioenergia on pienin energia, joka vaaditaan poistamaan elektroni neutraalista molekyylistä ja muodostamaan perustilallaan oleva ioni, eli käytännössä se kuvaa neutraalin molekyylin ja positiivisen ionin värähtelyperustilojen energiaeroa [7,

s.771; 18, Unit 20 s.22]. Vertikaalinen ionisaatioenergia taas on energia, joka vaaditaan elektronin poistamiseen neutraalista molekyylistä sekä syntyvän ionin virittämiseen (värähtelyn synnyttämiseen) [18, Unit 20 s.22]. Franck-Condon -periaatteen mukaan todennäköisin ja intensiivisin elektroninen siirtymä vastaa sellaisen positiivisen ja virittyneen ionin syntymistä, jonka värähtelytila ei vaadi molekyylin geometrian muuttumista [4, s.334]. Syntyneellä ionilla on siis tällöin sama geometria kuin alun perin neutraalilla molekyylillä.

Molekyylien kokeellisesti määritetyissä elektronispektreissä havaittavan energiavyön (leveä piikki) maksimia siis vastaa vertikaalinen ionisaatioenergia, ja adiabaattinen ionisaatioenergia voidaan vain arvioida vyön alkupäästä [4, s.335]. Tästä johtuen tässä työssä määritetyt elektronien sidosenergiat vastaavat vertikaalista ionisaatioenergiaa (kts. esimerkiksi s.71, kuva 24).

2.1.2 Koopmanin lause

Koopmanin lauseen mukaan tietyllä molekyyliorbitaalilla olevan elektronin ionisaatioenergia on yhtä suuri kuin molekyyliorbitaalin energian absoluuttinen arvo, joka on laskettu SCF -menetelmällä (*ab initio* -menetelmä, kts. kpl 1.3):

$$I_i = -\epsilon_i^{SCF}, \quad (2.6)$$

missä miinusmerkki johtuu siitä, että molekyyliorbitaalien energiat määritellään usein negatiivisiksi [3, s.296; 23, s.1013]. Ionisaatioenergia, joka esiintyy Koopmanin lauseessa, on vertikaalinen ionisaatioenergia [3, s.300; 8 s.88]. Koopmanin lause on kuitenkin vain approksimaatio [3, s.296]. Ionisaatioenergia I_i on mitattavissa oleva suure, joka kuvaa molekyylin M ja ionin M^+ välistä energiaeroa. Approksimaatio seuraa tämän yhdistämisestä molekyyliorbitaalien energiaan. Orbitaalit ovat täysin teoreettisia käsitteitä, ja niiden tarkat energiat voidaan määrittää vain laskemalla (*ab initio* -menetelmät), mikä on haastavaa monta elektronia käsittävissä systeemissä. Kokeelliset ionisaatioenergiat taas ovat mitattavia suureita, jotka kuitenkin vastaavat parhaiten orbitaalien energioita.

SCF -menetelmässä on kolme merkittävää puutetta, jotka johtavat siihen, että yhtälö (2.8) on vain approksimaatio [3, s.296]:

- 1) Elektronien uudelleenjärjestäytyminen: Molekyyliorbitaalit ionissa M^+ eivät ole täsmälleen samat kuin molekyylissä M (elektronit ionissa M^+ ovat hieman uudelleenjärjestäytyneet verrattuna laskettuun tilanteeseen molekyylissä M).
- 2) Elektronien riippuvuussuhde: Atomeissa ja molekyyliissä olevat elektronit eivät liiku täysin riippumattomasti toisistaan vaan niiden liikkeiden välillä on korrelaatio. Tähän liittyvä korrelaatioenergia jätetään yleensä huomiotta SCF -laskuissa.
- 3) Suhteellisuusteoreettiset vaikutukset: Näitä vaikutuksia ei huomioida Schrödingerin yhtälön ratkaisemiseen perustuvissa SCF -laskuissa. Ne ovat kuitenkin erittäin tärkeitä silloin, kun käsitellään ydinorbitaalien energioita, jotka voivat olla todella suuria.

2.2 Virittyminen

Myös fotonit, joiden energia on pienempi kuin molekyylin ionisaatioenergia, voivat absorboitua molekyyliin. Mikäli kyseisten fotonien energia vastaa kahden molekyyliorbitaalien välistä energiaeroa, elektroni voi virittyä miehitettyltä molekyyliorbitaalilta miehittämättömälle (*unoccupied, virtual*) molekyyliorbitaalille [9, s.10-11]. Miehittämättömien molekyyliorbitaalien energia on suurempi kuin valenssiorbitaalien (pienempi negatiivinen energia), ja ne voivat siis tilapäisesti vastaanottaa alemmalta energiatilalta virittyneen elektronin tai elektronin, joka on molekyylin ulkopuolelta. Fotoni luovuttaa virittymisessä energiansa elektronille, joka tapahtuman seurauksena siirtyy ylemmälle energiatilalle, ja siten molekyyli jää virittyneeseen tilaan:



Toisin kuin ionisaatiossa, virittymisen seurauksena ei molekyylistä irtoa elektronia, joka voitaisiin mittausratkaisuilla havaita.

Absorboituvan fotonin energian on oltava riittävä, jotta elektronin virittyminen on mahdollista. Käytännössä tämä siis tarkoittaa sitä, että fotonin energian on oltava yhtä suuri

kuin niiden molekyyliorbitaalien välisen energiaeron, joiden välillä elektroni siirtyy [9, s.10-11]:

$$h\nu = \Delta E \quad (2.8)$$

Molekyyli voi palata virittyneestä tilasta takaisin perustilaan säteilyprosessin seurauksena. Virittymisen jälkeen emittoituvan fotonin energia vastaa tällöin miehittämättömän molekyyliorbitaalin ja sen molekyyliorbitaalin, jolle elektroni palaa, energiaeroa. Kappaleessa 6.1 kuvatun kaasupurkauslampun toiminta perustuu elektronien aiheuttamaan atomien virittymiseen, ja sen jälkeiseen säteilyprosessiin.

2.3 Molekyylien hajoaminen

Fotonin absorboituminen molekyyliin johtaa aina atomiydinten liikkeeseen ja aiheuttaa siten muutoksia molekyylin sisäisissä sidospituuksissa ja -kulmissa. Molekyylin vuorovaikutus fotonin kanssa saattaa myös johtaa molekyylin hajoamiseen, mikäli molekyylin elektronirakenteen muutos sen mahdollistaa.

Molekyylin ionisaation (yhden elektronin poistumisen) seurauksena syntyneellä ionilla (*molecular ion*) on yleensä positiivinen varaus ja pariton määrä elektroneja [18, Unit 21 s.11]. Se on siis sekä varautunut että radikaali. Syntyneessä ionissa voi tapahtua yksinkertainen sidoksen katkeaminen, jonka seurauksena muodostuu sekä positiivisesti varautunut fragmentti että fragmentti, jolla on pariton määrä elektroneja [18, Unit 21 s.13]. Syntyneessä ionissa voi sidoksen katkeamisen lisäksi tapahtua myös molekyylin sisäinen uudelleenjärjestäytyminen/atomin siirto, jonka seurauksena siis muodostuu myös uusia sidoksia [18, Unit 21 s.14]. Tästä esimerkkinä on vesimolekyylin irtoaminen metanolimolekyylistä [18, Unit 21 s.14]. Kyseisessä prosessissa on kahden sidoksen katkettava (yksi $C - H$ ja yksi $C - O$ sidos) ja yhden sidoksen muodostuttava ($O - H$ sidos). Sidoksen katkeamisen ja molekyylin sisäisen uudelleenjärjestäytymisen seurauksena syntyy positiivisesti varautunut fragmentti, jolla on pariton määrä elektroneja, sekä neutraali fragmentti, jolla on parillinen määrä elektroneja. Metanolimolekyylin tapauksessa fragmentit, jotka muodostuvat suoraan emoionista (*parent ion*) sidoksen katkea-

misen seurauksena, ovat mitatussa massaspektrissä parittomilla massan arvoilla, kun taas molekyylin sisäisen uudelleenjärjestäytymisen seurauksena syntyneet fragmentit ovat parillisilla massan arvoilla [18, Unit 21 s.14]. On myös mahdollista, että molekyylin ionisaation seurauksena syntyneen ionin hajoamisessa muodostuneet fragmentit hajoavat edelleen sidosten katkeamisen ja uudelleenjärjestäytymisen seurauksena [18, Unit 21 s.14-15].

On yleistä, että säteilyn seurauksena syntyneet ionit uudelleenjärjestäytyvät erilaiseen rakenteeseen ennen hajoamistaan [24, s.1832]. Tällöin syntyneillä fragmenteilla ei ole niin yksiselitteistä yhteyttä alkuperäiseen molekyyliin. Ionin hajoamista edeltävät uudelleenjärjestäytymisreaktiot ovat yleisiä, kun ionisoivan säteilyn energia on pieni, ja muodostuvan ionin energia on juuri hajoamisen mahdollistavan energian yläpuolella [24, s.1832]. Kun molekyyliin on absorboitunut fotoni, jonka energia on suurempi kuin molekyylin ionisaatioenergia, voidaan syntyneen ionin sisäinen energia (*internal energy*) E_{ioni} ilmaista muodossa:

$$E_{ioni} = h\nu - E_b - E_k + E_{lämpö}, \quad (2.9)$$

missä $h\nu$ on fotonin energia, E_b on irronneen fotoelektronin sidosenergia, E_k on irronneen fotoelektronin liike-energia ja $E_{lämpö}$ on molekyylin lämpöenergia ennen ionisaatiota [24, s.1833]. Tämä sisäinen energia leviää ionissa satunnaisesti, ja mikäli se on suurempi kuin jonkin sidoksen sidosenergia, kyseinen sidos katkeaa, ja molekyyli hajoaa [10, s.129].

Syntyneen ionin ominaisuuksiin vaikuttaa ionisaation seurauksena irronneen elektronin alkuperäinen sijainti molekyylistä eli elektronin miehittämän molekyyliorbitaalilunne [25, s.195]. Jos ionisaation seurauksena molekyylistä irtoaa elektroni hajottavalta molekyyliorbitaalilta, tulee molekyyliä koossa pitävästä sidoksesta vahvempi ja siten lyhyempi. Mikäli irronnut elektroni on sijainnut sitovalla orbitaalilla, sidos vastaavasti heikkenee ja pitenee. Sitomattomalta molekyyliorbitaalilta poistunut elektroni ei aiheuta muutoksia sidospituuksissa ja -lujuuksissa. Erityisesti sitovan elektronin poistuminen saattaa siis johtaa molekyylin hajoamiseen.

Molekyylien hajoamisessa syntyneitä ioneja voidaan tutkia/tunnistaa massaspektroskopian avulla. Molekyylin eri hajoamisreittien todennäköisyyksiä voidaan arvioida mittaamalla molekyylin massaspektri ja vertaamalla havaittujen ionien spektrioppiikkien intensiteettejä. Mitä korkeampi intensiteetti havaitulla piikillä on, sitä yleisempi hajoamisreitti on kyseessä (kts. metanolimolekyylin lentoaikaspektrin analysointi kappale 9.1). Massaspektroskopia mahdollistaa myös sen tutkimisen, miten molekyylin hajoamisreitit riippuvat syntyvien ionien sisäisestä energiasta [24, s.1835]. Kun molekyyliin absorboituneen fotonin energia on suurempi kuin molekyylin ionisaatioenergia mutta pienempi kuin ionin hajoamiseen tarvittava energia, on mitatussa massaspektrissä havaittavissa vain yksi spektrioppiikki kyseisellä energialla, ja se vastaa emoionia (*parent ion*). Kun ionin sisäinen energia (yhtälö 2.9, s.17) ylittää ionin hajoamiseen tarvittavan energian, emoionin spektrioppiikki häviää ja sen korvaa ensimmäinen fragmentti-ioni. Kun fotonin energiaa edelleen kasvatetaan, ylimääräinen energia jakautuu fragmentin liike-, värähtely- ja pyörimisenergiaksi. Syntyneen fragmentin värähtely- ja pyörimisenergia lisääntyy fotonin energian kasvaessa, kunnes se ylittää fragmentin hajoamiseksi tarvittavan energian. Yleensä pienen energian vaativissa uudelleenjärjestäytymisreaktioissa syntyneet ionit havaitaan ensin, koska yksinkertaisen sidoksen katkeamisen seurauksena syntyneet ionit vaativat korkeamman energian [24, s.1835].

3 Klusterit

Klusterit ovat atomeista tai molekyyleistä muodostuneita partikkeleja, ja ne ovat siis kooltaan atomien ja isokokoisen materiaalin välissä [26, s.23]. Klustereiden kokoa voidaan myös muuttaa systemaattisesti muutaman atomin käsittävistä partikkeleista useita miljoonia atomeja sisältäviin klustereihin, minkä vuoksi ne ovat mielenkiintoinen perustutkimuksen kohde. Klustereiden avulla voidaan valmistaa uudenlaisia materiaaleja ja toteuttaa muun muassa kemiallisia reaktioita uudella tavalla (katalysaattorit) [27]. Lisäksi niiden avulla voidaan saada tietoa paitsi klusterien rakenteesta, myös makroskooppisten materiaalien käyttäytymisestä, kun tutkitaan, miten materiaalien ominaisuudet muodostuvat klusterien ominaisuuksista klusterien koon kasvaessa [27]. Klusterit eivät ole vain isoja molekyyliä tai pieniä paloja isommasta materiaalista, vaan ne ovat täysin oma lajinsa, minkä vuoksi myös klusterifysiikan on yhdistettävä osaamista useilta erilaisilta fysiikan ja kemian osa-alueilta. Klusterifysiikka onkin ollut yksi aktiivisimmista fysiikan haaroista viime vuosina. Monet klusterien ominaisuudet riippuvat vahvasti niiden koosta, joka on myös yksi tärkeä muuttuja klusterifysiikan kannalta.

3.1 Klusterien koko ja rakenne

Klusterit ovat kooltaan suhteellisen pieniä, mutta niillä on kuitenkin suuri pinta-ala tilavuuteensa nähden, ja sen vuoksi niillä on myös paljon sovellusmahdollisuuksia monilla tieteenaloilla [26, s.3]. Klusterit voidaan luokitella kokonsa perusteella erittäin pieniin, pieniin ja suuriin klustereihin. Erittäin pienessä klusterissa on määritelmän mukaan 2 – 20, pienessä klusterissa 20 – 500 ja suuressa klusterissa 500 – 10^7 atomia [26, s.25]. Yksi iso molekyyli ei kuitenkaan vielä ole klusteri [26, s.23]. Pieni klusteri sisältää enimmillään muutamia satoja partikkeleja, ja partikkelien määrästä ja klusterien muodosta riippuen niiden ominaisuudet vaihtelevat hyvinkin paljon [27]. Mitään yksinkertaista ja tasaista riippuvuutta ominaisuuksien riippuvuudelle klusterien koosta ei siis saada [27]. Klusterit voivat olla rakenteeltaan homogeenisia, jolloin ne koostuvat vain samanlaisista atomeista tai molekyyleistä, tai heterogeenisia, jolloin ne koostuvat useammasta kuin yhdestä erilaisesta atomista tai molekyylistä [27]. Molekyyleistä muo-

dostuvat klusterit muodostuvat usein molekyyleistä, jotka ovat vakaita, ja joilla ei ole vajaita molekyyliorbitaaleja [28, s.56].

Klusterin muodostavien molekyylien lukumäärä voi vaihdella hyvin paljon, ja kun molekyylien lukumäärä klusterissa kasvaa, myös mahdollisten vakaiden klusterirakenteiden lukumäärä kasvaa nopeasti [27]. Klustereilla on useita energeettisesti toisiaan lähellä olevia rakenteita (isomeereja), joiden määrä siis kasvaa mitä isompi klusteri on. Klusterien vakain rakenne ja ominaisuudet riippuvat siis klusterien koosta [27]. Vaikka jokin rakenne on vakaampi kuin useat muut mahdolliset rakenteet, esiintyvät useimmat klusterit monissa erilaisissa geometrisissa rakenteissa [27]. Myös ulkoiset tekijät (ympäristöolosuhteet), kuten lämpötila ja paine, vaikuttavat klusterien geometriaan [27]. Klusterit voivat siis olla muodoltaan erilaisia, vaikka ne olisivat kooltaan ja rakenteeltaan täysin samanlaisia, mikä voi johtaa esimerkiksi klusterien toisistaan eroaviin kemiallisiin reaktiivisuuksiin [27]. Kun klusterin koko kasvaa, saattaa sen geometrisella rakenteella olla jopa suurempi vaikutus sen vakauteen kuin elektronirakenteella [29, s.2-3].

Klusterit voivat myös sitoutua usealla eri tavalla riippuen rakenneatomeistaan/molekyyleistään [27]. Ne voivat muodostaa ioni- tai metallisidoksia, kovalenttisia sidoksia, van der Waals - tai vetysidoksia. Vetysidoksilla sitoutuvat klusterit ovat sitoutuneet tiukemmin kuin van der Waals - sitoutuneet klusterit mutta heikommin kuin tyypilliset kovalenttiset, metalliset tai ioniset klusterit [27].

3.1.1 Vetysidos

Metanoliklusterit, joita tässä työssä tutkittiin, muodostuvat metanolimolekyylien sitoutuessa toisiinsa vetysidosten välityksellä. Vetysidos on elektrostaattinen vuorovaikutus kahden polaarisen molekyylin välillä [30, s.49] ja tärkein ei-kovalenttinen vuorovaikutus biomolekyyleissä [1, s.61]. Vetysidos syntyy, kun elektronegatiiviseen atomiin kovalenttisesti sitoutunut vetyatomi (positiivinen polarisaatio) yhdestä molekyylistä kokee attraktiivisen vuorovaikutuksen toisen, lähellä sijaitsevan molekyylin elektronegatiivisen atomin (esim. happi) vapaata elektroniparia kohtaan [1, s.623]. Vaikka kyseessä on vahva dipoli-dipoli-vuorovaikutus, jonka syntymiseen liittyvät olennaisesti

polarisoituneet *OH*- ja/tai *NH*-sidokset, luokitellaan vetysidos kuitenkin heikoksi vuorovaikutukseksi [1, s.61 ja 623]. Vaikka vetysidos on suurimmaksi osaksi elektrostaattinen vuorovaikutus (noin 90 %), on siinä kuitenkin hieman myös kovalenttista luonnetta (noin 10 %) [30, s.48]. Siitä huolimatta vetysidos on merkittävästi pidempi ja heikompi kuin kovalenttinen sidos mutta silti täysin riittävä pitämään molekyylit yhdessä. Voimakkaimmillaan vetysidos on, kun sitoutuneet molekyylit ovat suuntautuneet siten, että sidoksen muodostava vetyatomi ja sen jakavat atomit ovat suorassa linjassa (lineaarisesti) toisiinsa nähden [30, s.50]. Tällöin sidoskulma on noin 180°. Vetysidos on siten suuntariippuvainen, mikä vaikuttaa vetysidoksilla sitoutuvien molekyylin (ja myös klusterien) geometriaan merkittävästi [30, s.50].

3.2 Klusterien tuottaminen

Klusterien tuottaminen on tärkeä vaihe klusterien tutkimuksessa. Klustereita voidaan tuottaa joko liittämällä pienempiä partikkeleja (atomit tai molekyylit) yhteen tai hajottamalla suurempaa materiaalia [26, s.40]. Klusterilähteet siis perustuvat joko atomien/molekyylin yhdistymiseen tai materiaalin hajottamiseen. Klusterien tuottamiseksi on kehitetty useita erilaisia lähteitä, jotka tuottavat kooltaan ja ominaisuuksiltaan erilaisia klustereita [26, s.40]. Jokaisella klusterilähteellä on sille luonteenomainen tuotettujen klusterien kokojakauma. Laboratoriossa klustereita voidaan tuottaa esimerkiksi höyrystämällä haluttua materiaalia/molekyyliä olosuhteissa, joissa höyrystyneet molekyylit liittyvät yhteen muodostaen klusterin [27]. Klusterien tuottamista voidaan siten kuvata kolmella vaiheella:

- 1) Höyrystetään haluttuja atomeja/molekyylejä.
- 2) Klusterien muodostuminen molekyylin liittyessä yhteen.
- 3) Muodostuneiden klusterien kasvu/yhteensulautuminen.

Yleisesti käytetty klusterilähdetyyppi on adiabaattista laajentumista hyödyntävä klusterilähde (*supersonic expansion source*) [26, s.41; 27], jota käytettiin myös tässä työssä tehdyissä mittauksissa tuottamaan metanoliklustereita. Tämän klusterilähteen toimintaan perehdytään tarkemmin kappaleessa 6.2.

Vaikka klusterien tuottamiseksi on tarjolla useita erilaisia menetelmiä, on klusterilähteessä lähes mahdotonta tuottaa molekyylivirta, joka sisältäisi kooltaan ja geometrialtaan yhdenmukaisia klustereita [26, s.41 ja 43; 27]. Klusterien koon muuttaminen hallitusti on myös todella vaikeaa. Lisäksi ulkoisten olosuhteiden hallinta klusterilähteessä on haastavaa, eikä mittauksissa syntyvien klusterien lämpötilaakaan ole mahdollista hallita tai määrittää [27]. Jotta klustereita pystytään tutkimaan, on klusterilähteessä syntyvät neutraalit klusterit yleensä myös ionisoitava erikokoisten klusterien erottamiseksi toisistaan.

3.3 Klusterien tutkiminen

Jotta klusterit voidaan erottaa toisistaan massansa perusteella (massaspektroskopia), täytyy klusterilähteessä syntyneistä neutraaleista klustereista muodostaa ioneja. Klusterilähteessä muodostuneille neutraaleille klustereille voidaan antaa positiivinen varaus joko ionisoivan säteilyn tai elektronipommituksen avulla. Säteilyn vaikutuksesta syntyneet klusteri-ionit sekä emittoituneet elektronit voidaan havaita mittauksissa, joissa halutaan usein selvittää joko klustereista irronneiden elektronien energia tai havaittujen klusteri-ionien massa. Myös näiden molempien yhtäaikainen määrittäminen on mahdollista koinsidenssi-menetelmillä.

Ensimmäisiä tutkittuja klusterien ominaisuuksia olivat niiden kokojakaumat, joiden perusteella pääteltiin, että kooltaan ja muodoltaan tietynlaiset klusterit ovat stabiilimpia kuin toiset [27]. Sitä partikkelien lukumäärää, joilla nämä erityisen vakaat klusterit muodostuvat, kutsutaan maagisiksi luvuiksi (*magic numbers*) [27]. Mittauksista saadusta massaspektristä voidaan määrittää havaittujen spektriipiikkien intensiteetit, jotka kuvaavat havaittujen klusterien runsauksia (*abundance*). Ionisignaalien intensiteettien määrittäminen on klusterifysiikan perustutkimusta, ja määritetyt intensiteetit antavat tietoa klusterien rakenteesta. Havaitun klusteri-ionin intensiteetti on siis sidoksissa sen sidosenergiaan, eli mitä stabiilimpi klusteri on, sitä korkeampi on spektrissä sen intensiteetti. Klusterien intensiteettien perusteella voidaan siis tehdä rakenneanalyysia. Mittauksissa saatu klusterien elektronispektri taas sisältää arvokasta tietoa klusterien elektronirakenteesta. Klusterien koosta riippuvat muutokset niiden geometrisessä rakenteessa vaikutta-

vat klusterien elektronisiin ominaisuuksiin [31, s.138]. Pienien elektronirakenteen muutosten havaitsemiseksi kuitenkin usein tarvitaan kehittyneitä säteilylähteitä (kuten synkrotroni) [31, s.138].

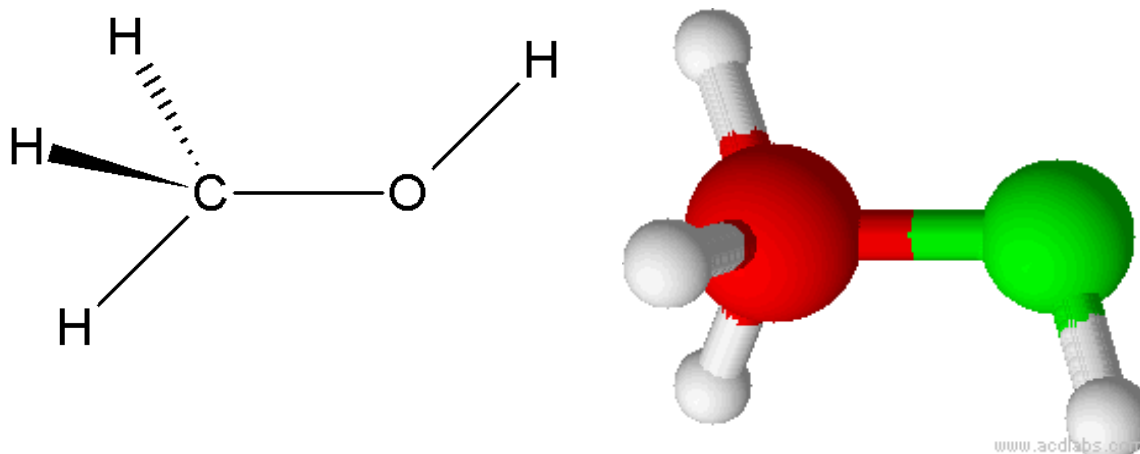
Koinsidenssimittauksissa havaitaan samanaikaisesti sekä ionisaation seurauksena irronnut elektroni että syntynyt ioni. Tällaisten mittausten avulla saadaan tietoa sekä tutkittavien klusterien hajoamisesta että elektronirakenteesta ja sen muutoksista. Mittauksista voidaan määrittää muun muassa klusteri-ionin esiintymisenergia, joka on pienin fotonin energia, jolla pystytään ionisoimaan tutkittava molekyyli ja tuottamaan kyseinen ioni [7, s.104]. Tässä työssä on määritetty sekä tutkituista metanoliklustereista irronneiden elektronien energia että kyseisten klusterien massa. Elektronien liike-energia on määritetty elektronispektrometrin avulla ja varautuneiden metanoliklusteri-ionien massa on selvitetty mittaamalla klusterilähteessä muodostuneen näytekaasun massaspektri ionien lentoaika-spektrometrilla (TOF). Mittausmenetelmään ja laitteistoon perehdytään tarkemmin kappaleissa 5 ja 6.

4 Metanolimolekyylit ja -klusterit

Metanoli CH_3OH on yksinkertaisin alkoholi, ja sen atomimassa on noin 32 u. Metanoli on huoneenlämmössä väritön ja helposti syttyvä neste [32]. Ihmiselle metanoli on myrkyllistä nieltynä, hengitettynä ja joutuessaan iholle, joten sen käsittely vaatii erityistä tarkkaavaisuutta [32]. Metanoli koostuu sekä metyyli- ($-CH_3$) että hydroksidiryhmästä ($-OH$). Kuten vesi, myös metanoli on polaarinen liuotin, joka muodostaa vetysidoksia. Vetysidosten johdosta on metanolinkin kiehumispiste ($64,7\text{ °C}$) suhteellisen korkea [1, s.623; 30, s.48-49; 32]. Metanoli kuitenkin poikkeaa vedestä, koska sillä on vetysidoksia muodostavan hydroksidiryhmän lisäksi myös hydrofobinen metyyli-ryhmä, mikä rajoittaa vetysidosten muodostumista [33]. Metanolin happiatomi voi muodostaa ja vastaanottaa vain yhden vetysidoksen, kun taas vesimolekyylin happiatomi voi muodostaa ja vastaanottaa kaksi vetysidosta [33]. Yksi vesimolekyyli siis pystyy muodostamaan yhteensä neljä vetysidosta, kun yksi metanolimolekyyli voi muodostaa niitä vain kaksi. Tästä johtuen nestemäisen metanolin rakenne on veteen verrattuna hyvin erilainen. Metanolin muodostamat vetysidokset ovat lineaarisia, ja nestemäisessä metanolissa yleisin metanolimolekyylin muodostama rakenne on pitkä ja polveileva ketju, jossa on satunnaisia haarautumiskohtia [34].

4.1 Metanolimolekyylin molekyyliorbitaalit ja symmetria

Metanoli on alhaisen symmetrian omaava molekyyli, ja se kuuluu pisteryhmään C_s . Kyseinen pisteryhmä sisältää vain kaksi symmetriaoperaatiota, jotka ovat identiteettioperaatio E ja peilausoperaatio σ . Metanolimolekyylillä on siis ainoana symmetriaelementtinä peilitaso, joka kulkee hydroksiryhmän sekä hiili- ja vetyatomien läpi. Metanolin molekyyli-rakenne on esitetty kuvassa 1 viivakaavan ja kolmiulotteisen pallomallin avulla. Molekyyli-rakennekuvat on tehty ACD/Labs:n ohjelmalla *ACD/ChemSketch Freeware*.



Kuva 1: Metanolin molekyyliarakenteen viivakaava on esitetty vasemmalla ja kolmiulotteinen pallomalli oikealla. Kolmiulotteisessa pallomallissa hiiliatomi on punaisella, happiatomi vihreällä ja vetyatomit valkoisella.

Pisteryhmien symmetriaoperaatioiden vaikutusta matemaattisiin funktioihin kuvataan karakteritaulukoilla. Karakteritaulukoissa esitetään pisteryhmän symmetriaoperaatioiden vaikutuksia kuvaavien yksinkertaisimpien (eli redusoitumattomien) matriisiesityksien karakterit (*character*). Ne ovat kyseisten matriisiesitysten diagonaalelementtien summia, ja niitä kutsutaan myös matriisien jäljiksi (*trace*) [4, s.47]. Pisteryhmien karakterit löytyvät yleisesti taulukoituina [35, s.32-38]. Pisteryhmien redusoitumattomat esitykset nimetään tyypillisesti niin kutsutuilla Mullikenin symboleilla: A , B , E ja T [4, s.49]. A ja B ovat yksiulotteisia redusoitumattomia esityksiä. Niiden välillä erona on, että kierrossa pääakselin ympäri esityksen A karakteri on 1 ja esityksen B -1 . E on kaksiulotteinen ja T kolmiulotteinen redusoitumaton esitys. Redusoitumattoman esityksen dimensio on symmetriaoperaatiota kuvaavan matriisin dimensio kyseisessä esityksessä [4, s.49]. Mullikenin symboleissa esiintyy usein myös ylä- ja alaindeksejä, joilla on erityinen merkitys. Alaindeksit g ja u kuvaavat inversion vaikutusta matemaattiseen funktioon kyseisessä esityksessä [4, s.50]. Alaindeksi g (*gerade*) tarkoittaa, että esitys on symmetrinen inversion suhteen (karakterit on 1) ja u , että esitys on antisymmetrinen inversion suhteen (karakterit on -1). Yläindeksit ' ja '' kuvaavat horisontaalisen peilitason suhteen tapahtuvan heijastuksen vaikutusta [4, s.50]. Yläindeksi ' tarkoittaa, että esitys on symmetrinen horisontaalisen peilitason läpi tapahtuvan heijastuksen suhteen ja yläindeksi '', että esitys on antisymmetrinen kyseisen heijastuksen suhteen. Peilitaso on

horisontaalinen, mikäli se on kohtisuorassa pääkiertoakselia vastaan. Molekyyliorbitaalien nimeäminen poikkeaa atomiorbitaalien vastaavasta, ja se perustuu nimenomaan molekyyliorbitaalien symmetriaominaisuuksiin. Molekyyliorbitaalit nimetään usein Mullikenin symboleilla. Käytännössä molekyyliorbitaalien nimenä käytetään sen esityksen Mullikenin symbolia, joka kuvaa molekyyliorbitaalien käyttäytymistä eri symmetriaoperaatioissa. Metanolimolekyylin symmetriaominaisuuksia kuvaavan pisteryhmän C_s karakterit on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1: Pisteryhmän C_s karakteritaulukko [35, s.32].

C_s	E	σ_h	<i>Kantafunktiot</i>		
A'	1	1	x, y	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z	R_x, R_y	xz, yz

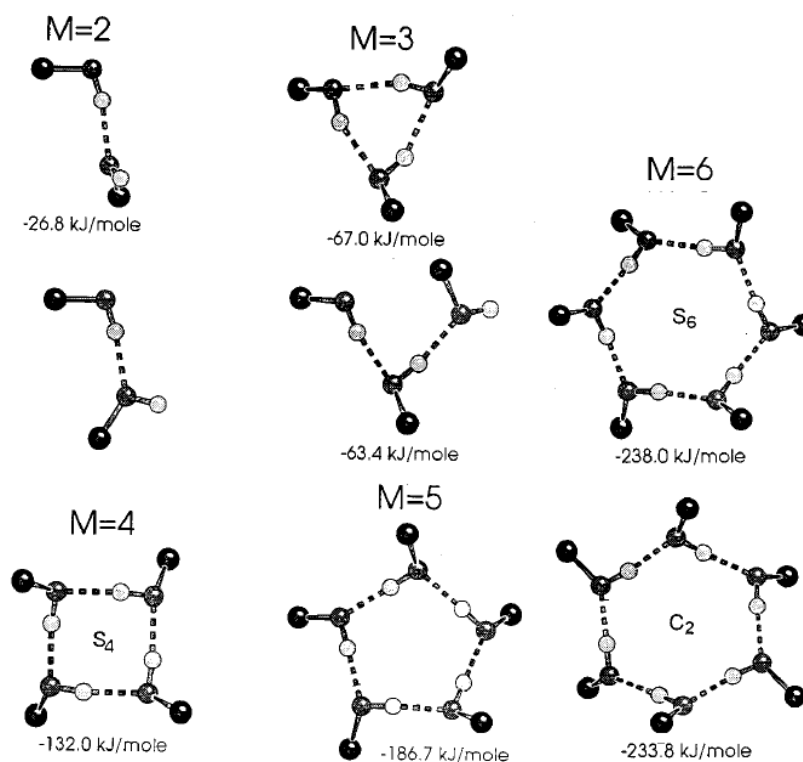
Metanolin elektronikonfiguraatio voidaan siis nyt kirjoittaa muodossa $[(1a')^2(2a')^2](3a')^2(4a')^2(5a')^2(1a'')^2(6a')^2(7a')^2(2a'')^2$, missä ydinorbitaalit on esitetty hakasulkeissa [36]. Metanolin 18:sta elektronista voidaan siis lukea valenssi-elektroneiksi 14. Uloimmat valenssiorbitaalit, eli $5a'$, $1a''$, $6a'$, $7a'$ ja $2a''$, rakentuvat pääasiassa 2p-atomiorbitaaleista [36]. Uloin molekyyliorbitaali ($2a''$) rakentuu enimmäkseen hapen sitomattomasta 2p-atomiorbitaalista, ja molekyyliorbitaalit $5a'$, $1a''$, $6a'$ ja $7a'$ ovat erilaisia hiilen 2p-, hapen 2p- ja vedyn 1s-atomiorbitaalien yhdistelmiä [37, s.274; 38]. Sisimmät valenssiorbitaalit $3a'$ ja $4a'$ koostuvat pääasiassa hapen ja hiilen 2s-atomiorbitaaleista [37, s.274; 38].

4.2 Pienien metanoliklusterien rakenne

Metanoliklusterit ovat muodostuneet vetysidosten avulla sitoutuneista metanolimolekyyleistä. Pienet metanoliklusterit sitoutuvat lineaarisilla vetysidoksilla, jotka määrittävät metanoliklusterien tyypillisen rakenteen [39]. Jotta vapaiden metanoliklusterien (kaasufaasi) sidosenergia olisi mahdollisimman suuri, klusterit pyrkivät muodostamaan mahdollisimman monta vetysidosta. Tästä johtuen rengasrakenteiden pitäisi olla tyypillisempiä metanoliklustereille, joissa on enemmän kuin kaksi metanolimolekyyliä, kuin lineaaristen, ketjumaisten rakenteiden [34].

Kokeellisesti, metanoliklusterien värähtelytiloja tutkimalla, on todettu, että kaikilla dimeeriä suuremmilla klustereilla on rengasrakenne, jossa hydroksidiryhmät muodostavat vetysidoksia [40]. Metyyliryhmät eivät ilmeisesti osallistu sitoutuneen rengasrakenteen muodostumiseen [40]. Metanoliklusterien geometriasta on myös tehty useita teoreettisia tutkimuksia [33, 34, 39, 41, 42, 43, 44]. Täydellisten rengasrakenteiden on näissä tutkimuksissa todettu olevan vakaampia rakenteita kuin haarautuneiden rengasrakenteiden [33, 42]. Täydellisten rengasrakenteisten klusterien on todettu olevan vakaimpia rakenteita trimeeristä pentameeriin ja haarautuneiden rengasrakenteiden toiseksi vakaimpia rakenteita tetrameerille ja pentameerille [42]. Täydellisissä ja haarautuneissa rengasrakenteissa on metanolimolekyylien välisiä vetysidoksia yksi enemmän kuin vastaavissa ketjurakenteissa. Tästä johtuen lineaariset ketjurakenteet ovat huomattavasti epävakaampia kuin rengasrakenteet [33, 39, 42, 44]. Lineaarisen rakenteen ja rengasrakenteen vakauden ero on huomattava trimeeriä suuremmilla klustereilla [44]. Kun on kyse pienistä metanoliklustereista (molekyylejä vähemmän kuin seitsemän), suuremmat klusterit on myös todettu eräässä teoreettisessa tarkastelussa vakaammiksi kuin pienemmät, ja kuudesta metanolimolekyylistä koostuvan renkaan onkin todettu olevan vakain metanoliklusterirakenne [33]. Minimien energian omaavien metanoliklusterirakenteiden on myös todettu lisääntyvän, kun metanolimolekyylien lukumäärä klusterissa kasvaa [33]. Tutkimuksessa on myös osoitettu saatujen tulosten perusteella pentameeri- ja heksameerirakenteiden muistuttavan nestemäisen metanolin käyttäytymistä [33].

Pienimmän energian omaava eli vakain metanolidimeerin rakenne on lineaarisella vetysidoksella sitoutunut ketjurakenne [39]. Trimeeristä heksameeriin on rengasrakenteet todettu vakaimmiksi rakenteiksi [39]. Niissä hydroksidiryhmien happiatomit muodostavat tasomaisen renkaan. Metanoliklustereilla, joissa on parillinen määrä molekyyliä (4, 6, 8, ...), metyyliryhmät osoittavat vuorotellen ylös ja alas renkaan tasosta [39]. Tällaisilla klustereilla on S_{2M} -symmetria, missä $M = 2, 3, 4, \dots$ [39]. Klustereilla, joissa taas on pariton määrä molekyyliä, rengasrakenne on vääristynyt ja epäsymmetrinen, ja yksi metanolimolekyyli on lähes renkaan tasossa [39]. Metanolitrimeerin vakaimmaksi rakenteeksi on todettu epäsymmetrinen rengasrakenne ja metanolitetrameerille vastaavasti rengasrakenne S_4 -symmetrialla [39]. Metanoliheksameerilla on kaksi energialtaan lähekkäistä isomeeria, jotka kuuluvat pisteryhmiin S_6 ja C_2 [39]. Näistä S_6 -symmetrian omaava rengasrakenne on kuitenkin selvästi vakaampi [39]. Kuvassa 2 on esitetty pienten metanoliklustereiden vakaimpia rakenteita. Metanoliklusterien vakaimmissa rakenteissa on todettu vetysidosten pituuden laskevan tasaisesti trimeerin 1,923 Å:sta heksameerin 1,617 Å:n [39]. Kuitenkin dimeerin ja trimeerin välillä havaittiin vetysidoksen huomattava kasvu (1,849 Å:sta 1,923 Å:n) [39]. Tutkimuksessa todettiin tämän muutoksen johtuvan klusterin rakenteen muuttumisesta dimeerin ketjurakenteesta trimeerin rengasrakenteeksi [39].



Kuva 2: Pienten metanoliklusterien energettisesti vakaimmat rakenteet dimeeristä heksameeriin. Vetysidos on esitetty katkoviivalla metanolimolekyylien välillä. Kuvassa näkyvät luvut ovat minimirakenteiden sidosenergioita. Keskimmäisessä rivissä vasemmalla on esitetty myös tasomainen dimeerin rakenne, joka on epävakaa, sekä keskellä trimeerin vakain ketjurakenne. Oikean puoleisessa rivissä on esitetty heksameerin kaksi vakainta rakennetta [39].

Metanolitrimeerille suoritetuissa korkeatasoisissa laskuissa on todettu vakaimmaksi rakenteeksi rengasrakenne, jossa klusterin kolmesta metyyliryhmästä yksi metyyliryhmä on hydroksidiryhmien happiatomien muodostaman tason toisella puolella ja kaksi toisella puolella [41]. Toiseksi vakain rakenne on tutkimuksen mukaan kulhokonformeeeri, jossa kaikki kolme metyyliryhmää ovat samalla puolella rengasta [41]. Vakaimman rakenteen kolmesta vetysidoksesta kaksi on todettu merkittävästi vahvemmiksi (lyhyempi sidospituus) kuin kolmas vetysidos [41]. Kulhorakenteen kolme vetysidosta ovat käytännössä yhtä vahvoja, ja niiden sidospituudet ovat hieman lyhyempiä kuin vakaimman rakenteen heikoimman vetysidoksen pituus [41].

5 Koinsidenssimittaus

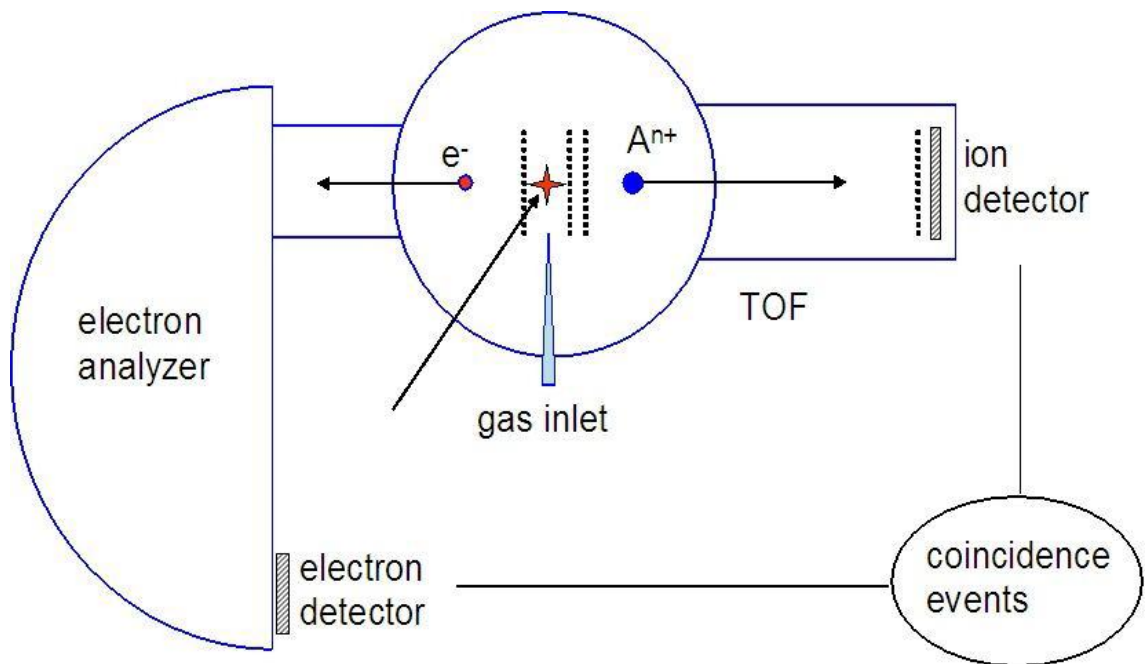
Jotta ionisoivan säteilyn aiheuttama molekyylin hajoamistapahtuma voidaan täydellisesti mallintaa, tarvitaan tietoa mahdollisimman monesta säteilyn ja molekyylin vuorovaikutuksen seurauksena syntyneestä partikkelista. Mittauksia, joissa havaitaan useampi kuin yksi partikkeli samasta ionisaatiotapahtumasta, kutsutaan koinsidenssimittauksiksi (*coincidence measurement*). Koinsidenssimittausten avulla saadaan kokonaisvaltaisempi kuva säteilyn aiheuttamista fysikaalisista prosesseista molekyyliessä.

5.1 Mittausmenetelmän periaate

Tässä työssä käytettiin mittausmenetelmänä PEPICO-mittausta. PEPICO on lyhenne sanoista fotoelektroni-fotoioni -koincidenssi (*photoelectron - photoion coincidence*). Kuten mittausmenetelmän nimikin jo kertoo, on sen tarkoituksena havaita samasta sähkömagneettisen säteilyn aiheuttamasta ionisaatiotapahtumasta syntynyt ioni ja elektroni. PEPICO-mittaus siis vaatii säteilylähteen lisäksi ioni- ja elektronispektrometrin yhdistämistä. Kuvassa 3 on esitetty tyypillinen PEPICO-mittausmenetelmän periaatekaavio.

Säteily aiheuttaa ionisaation osuessaan näytemolekyyliin. Jokainen ionisaatiotapahtuma synnyttää yhden vapaan, tietyn liike-energian omaavan, elektronin ja yhden tai useamman ionin. Tässä työssä näytemolekyyleistä (metanolimonomeeri ja -klusterit) irronneet elektronit, ja sen seurauksena syntyneet ionit on havaittu käyttämällä elektronien energian mittaamiseksi puolipalloanalyysointia ja ionien lentoajan mittaamiseksi ionien lentoaikaspektrometriä (TOF). Ionisaation jälkeen elektroni ja ioni(t) liikkuvat vastakkaisiin suuntiin. Koska elektroni on paljon kevyempi kuin syntynyt ioni, se saapuu nopeasti irtoamisensa jälkeen detektorille. Havaittu elektroni käynnistää ionien lentoaikamittauksen [24]. Lopetussignaali ionien lentoaikamittaukselle saadaan, kun syntyneet ionit osuvat lentoaikaspektrometrin detektorille [24]. Lentoaikamittaus ei kuitenkaan lopu ensimmäisen ionin saavuttua detektorille, vaan lentoaikamittauksen aloitusignaalin jälkeen on tietty ajanjakso, jonka aikana kaikkien detektorille saapuneiden

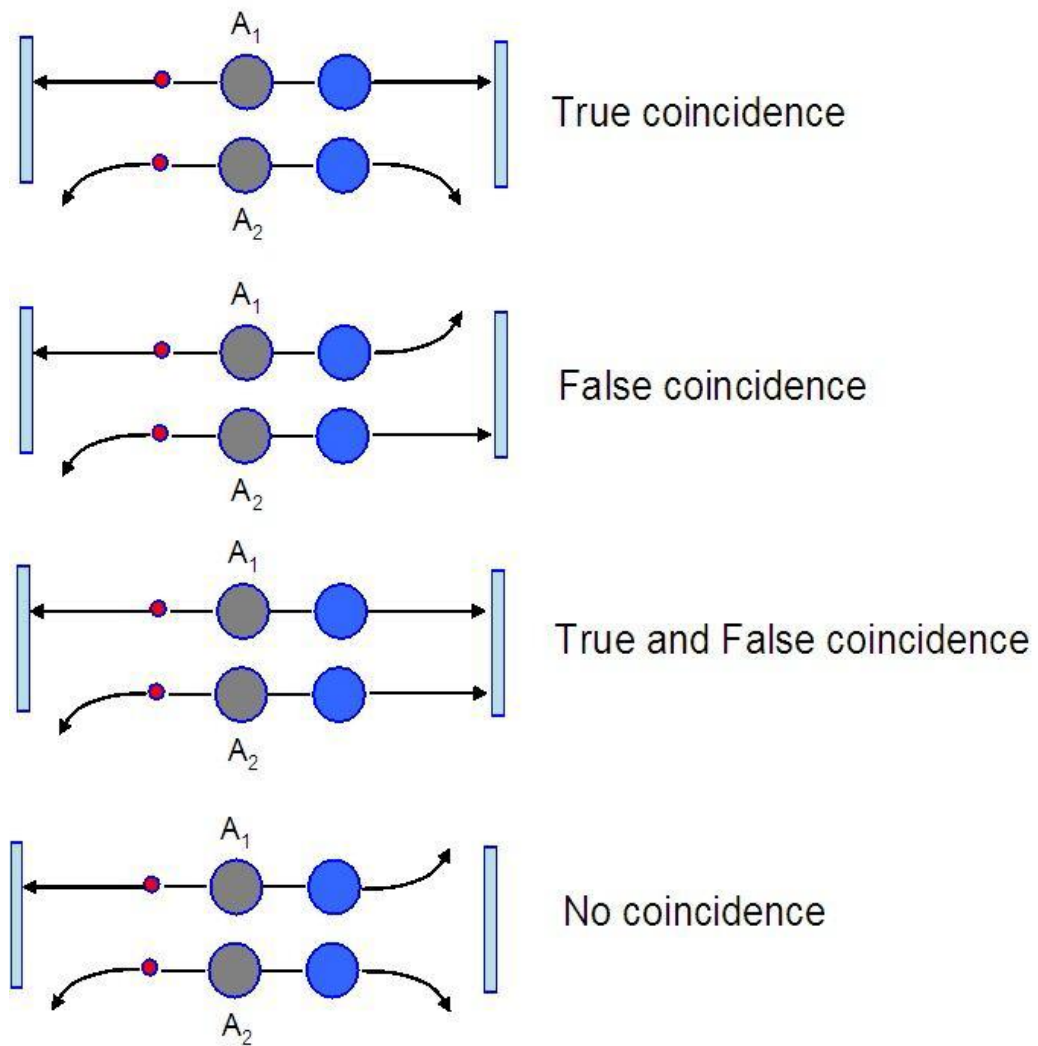
ionien lentoajat mitataan. Havaittujen elektronin ja ionin saapumisaikojen erotus detektoreilla on siis kyseisen ionin lentoaika [24]. PEPICO-mittauksessa siis mitataan samassa ionisaatiotapahtumassa syntyneen elektronin liike-energia ja ionin lentoaika. Mittaustulokset voidaan esittää esimerkiksi kaksiulotteisena karttana, jossa jokainen ionisaatiotapahtuma esitetään pisteinä (kts. kpl 10). Kyseisessä kartassa y-akselilla on esitetty ionien lentoaika ja x-akselilla elektronien energia. Tämän lisäksi mittaustuloksia voidaan havainnollistaa koinsidenssi-ionien saantikäyrien (*CIY*-käyrä) avulla (kts. s.69).



Kuva 3: PEPICO-mittausmenetelmän periaatekaavio. Laitteisto koostuu energiaerotteisesta elektronispektrometrasta (*electron analyzer*) ja ionien lentoaikaspektrometrasta (TOF). Näytekaasun ionisaatiossa syntynyt elektroni ja ioni havaitaan detektoreilla lähes samanaikaisesti, ja havainnot yhdistetään koinsidenssitapahtumiksi (*coincidence events*) [45, s.5].

5.2 Mittausmenetelmän ongelmat

Säteilyn aiheuttamat ionisaatiotapahtumat ovat satunnaisia, joten useita tapahtumia voi tapahtua lähes samanaikaisesti. Mittaussysteemi voi kuitenkin havaita vain yhden elektronin kerrallaan. Jos tiettyä energiaa vastaava elektroni havaitaan mutta sitä vastaavaa ionia ei jostain syystä havaita, on mahdollista, että havaitaan jokin toinen ioni toisesta ionisaatiotapahtumasta. Tällaista koinsidenssitapahtumaa kutsutaan vääräksi koinsidenssiksi (*false coincidence*), koska elektroni ja ioni ovat peräisin eri molekyyleistä [24]. Väärät tapahtumat voivat olla koinsidensseja todellisen elektronin ja eri ionisaatiotapahtumasta peräisin olevan ionin välillä tai koinsidensseja väärän elektronisignaalin (kohina) ja minkä tahansa ionin välillä [46]. Kun ionien lentoaikaspektrometrissa (TOF) (kts. kuva 3, s.31) käytetään ionisaatioalueella pulssimuotoista jännitettä (kts. kpl 6.3), eli kun jännitepulssein laukaisee havaittu elektroni, voi ionisaatioalueella olla vielä ioneja, jotka ovat syntyneet edellisen jännitepulssein jälkeen tapahtuneissa ionisaatioissa, joista syntyneitä elektroneja ei kuitenkaan ole havaittu. Nämä "väärät" ionit siis aiheuttavat väärät koinsidenssit. Koska mittaussysteemi voi havaita useita ioneja, on myös mahdollista, että havaitaan elektronin kanssa sekä samasta että eri ionisaatiotapahtumasta syntynyt ioni. On myös mahdollista, että elektronin havaitsemisen jälkeen ei havaita yhtään ionia (*no coincidence*). Kuvassa 4 on esitetty asian havainnollistamiseksi tilanne, jossa kaksi atomia/molekyyliä on ionisoitunut samanaikaisesti, mutta vain toisesta ionisaatiotapahtumasta peräisin oleva elektroni on havaittu. PEPICO-mittauksissa ollaan kuitenkin kiinnostuneita vain sellaisista ioneista ja elektroneista, jotka ovat peräisin samasta ionisaatiotapahtumasta. Eri ionisaatiotapahtumista peräisin olevat ionit eivät tarjoa hyödyllistä tietoa hajoamistapahtumasta ja voivat johdattaa väärin johtopäätöksiin. PEPICO-mittausten ongelmana onkin, miten voidaan erottaa todelliset koinsidenssit (*true coincidence*), eli ionisaatiotapahtumat, joissa havaittu elektroni ja ioni ovat peräisin samasta tapahtumasta, vääristä koinsidensseista.



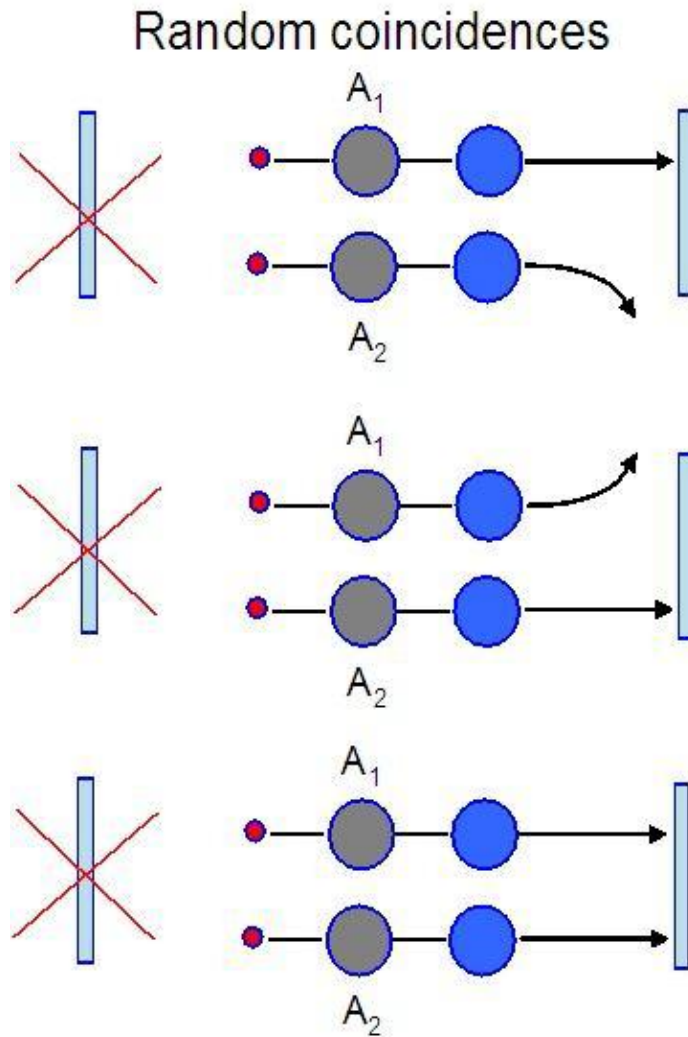
Kuva 4: Kaksi atomia/molekyyliä on ionisoitunut samanaikaisesti, mutta vain toisesta ionisaatiotapahtumasta peräisin oleva elektroni on havaittu. Tällöin on neljä mahdollisuutta. Voidaan havaita elektronin kanssa samasta (*true coincidence*) tai eri (*false coincidence*) ionisaatiotapahtumasta peräisin oleva ioni. On myös mahdollista, että havaitaan useampi kuin yksi ioni (*true and false coincidence*), tai että ei havaita yhtäkään ionia (*no coincidence*) [45, s.6].

Mittauksissa havaittujen todellisten ja väärin tapahtumien suhde riippuu ionisaatiovilkkauksesta (*ionization rate*) [24]. Mikäli ionisaatiovilkkaus on suuri, kasvaa todennäköisyys sille, että tapahtuu useampi kuin yksi tapahtuma niin yhtäaikaaisesti, että laitteisto ei pysty niitä erottamaan. Tämä tietenkin lisää väärin tapahtumien havaitsemisen todennäköisyyttä. Todellisten ja väärin tapahtumien suhdetta voidaan siten parantaa pien-

tämällä ionisaatiovilkkautta [46]. Tämä kuitenkin pienentää myös havaittujen todellisten tapahtumien lukumäärää ja siten pidentää PEPICO-mittausten kestoa [46]. Ionien lentoaikaspektrometrissa voidaan käyttää ionien ohjaamiseen joko yhtäjaksoista tai pulssimuotoista jännitettä. Yhtäjaksoista jännitettä käytettäessä väärät tapahtumat muodostavat mitattuun lentoaikaspektriin tasaisen taustan, jonka päälle oikeat koinsidenssi-ionit muodostavat spektriipukkeja [46]. Pulssimuotoisella jännitteellä kiihdytetyistä ioneista sekä oikeat että väärät ionit omaavat saman lentoajan ja muodostavat spektriipukkeja, jotka sulautuvat toisiinsa [24, 46]. Pulssimuotoista jännitettä käytettäessä todellisia tapahtumia ei voi siten mitenkään erottaa vääristä tapahtumista, joten on käytettävä epäsuoria menetelmiä [45, s.6].

5.2.1 Satunnaiset koinsidenssit

Väärät koinsidenssitapahtumat vääristävät PEPICO-mittauksen mittaustuloksia. Jotta mittaustulokset olisivat mahdollisimman luotettavia, on väärin tapahtumien vaikutus huomioitava ja pyrittävä poistamaan. Tässä työssä käytettiin väärin tapahtumien poistamiseen mitatusta spektristä niin kutsuttuja satunnaisia koinsidensseja (*random coincidence*) [45, s.6]. Satunnaiset koinsidenssit ovat keinotekoisesti luotuja tapahtumia. Kun todellisia tapahtumia mitattaessa ionin lentoaikamittauksen käynnistää havaittu elektroni, käytetään satunnaisten tapahtumien tapauksessa lentoaikamittauksen keinotekoista käynnistämistä. Usein tällainen keinotekoinen käynnistyssignaali on pulssi pulssigeneraattorilta, joka toimii tietyllä taajuudella. Kuvassa 5 on esitetty satunnaisten tapahtumien havainnollistamiseksi jälleen tilanne, jossa kaksi atomia/molekyyliä on ionisoitunut samanaikaisesti. Satunnaisia tapahtumia rekisteröitäessä siis havaitaan pelkkiä ionisaatiotapahtumissa syntyneitä ioneja, ei niitä vastaavia elektroneja.



Kuva 5: Kaksi atomia/molekyyliä on ionisoitunut samanaikaisesti, mutta ionien lentoaikamittauksen on nyt käynnistänyt elektronin sijaan pulssi. Pulssin käynnistämässä lentoaikamittauksissa havaittujen ionien aiheuttamia tapahtumia kutsutaan satunnaisiksi koinsidensseiksi (*random coincidences*) [45, s.7].

Ionien havaitsemisen kannalta ei ole väliä havaitaanko mittauksessa elektroni väärästä molekyylistä (väärä koinsidenssi) tai havaitaanko elektronia ollenkaan (satunnainen koinsidenssi). Tästä johtuen kaikkia tapahtumia, jotka havaitaan keinotekoisen pulssin käynnistämässä mittauksessa, voidaan pitää väärinä koinsidensseina. Toisaalta tapahtumat, jotka on havaittu elektronin käynnistämässä mittauksissa, ovat sekoitus todellisia ja vääriä koinsidensseja. Voidaan siis todeta, että elektronin laukaisemina havaitut tapahtumat sisältävät keskimäärin samat ionit kuin pulssienkin laukaisemina havaitut tapahtu-

mat mutta myös todellisten koinsidenssien ionit, jotka puuttuvat satunnaisista koinsidensseista. Todellisten koinsidenssien lukumäärä voidaan siis ilmaista keskimäärin muodossa:

$$\bar{N}_{true} = \bar{N}_{co} - \bar{N}_{rnd}, \quad (5.1)$$

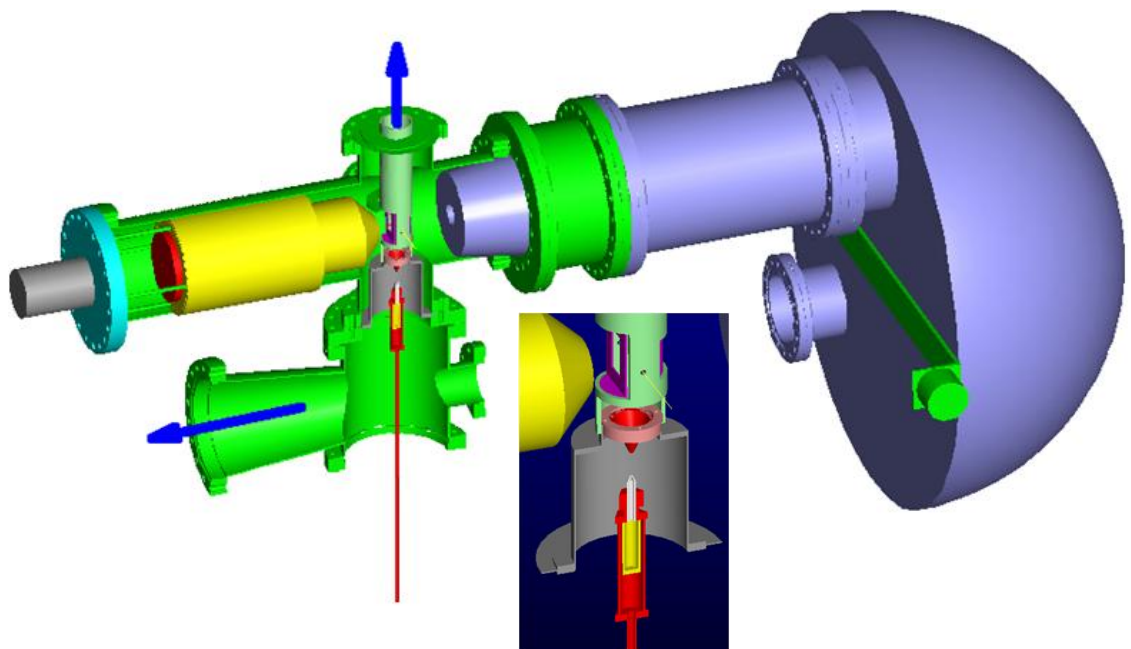
missä \bar{N}_{co} on elektronien ja \bar{N}_{rnd} on pulssien laukaisemissa mittauksissa havaittujen ionien keskimääräinen lukumäärä [45, s.7]. Väärät koinsidenssi-ionit voidaan siis satunnaisen koinsidenssi-ionien avulla keskimääräisesti vähentää elektronin käynnistämässä mittauksissa havaituista koinsidenssi-ioneista siten, että jäljelle jäävät keskimäärin vain todelliset koinsidenssi-ionit. Tälläkään menetelmällä väärin koinsidenssien poisto ei ole täsmällistä, vaan se perustuu tilastollisiin menetelmiin [45, s.7]. PEPICO-mittausten laatua voidaan kuvata koinsidenssien puhtaudella (*purity*), ja se voidaan laskea mittauksissa havaittujen ionien keskimääräisistä lukumääristä [45, s.9]:

$$purity = 100 \times \frac{\bar{N}_{co} - \bar{N}_{rnd}}{\bar{N}_{co}} = 100 \times \frac{\bar{N}_{true}}{\bar{N}_{co}} \quad (5.2)$$

Koinsidenssien puhtaus on siis todellisten koinsidenssi-ionien osuus prosentteina kaikista elektronin käynnistämässä mittauksissa havaituista koinsidenssi-ioneista. Korkeat puhtauden arvot ovat merkinä korkealaatuisesta mittausaineistosta ja pienemmistä taustan tuottamista ongelmista.

6 Mittalaitteisto

Tässä työssä käytetyn mittalaitteiston pääkomponentit ovat klusteri- ja säteilylähde sekä elektroni- ja ionispektrometri. Mittalaitteisto on esitetty kolmiulotteisena kuvassa 6. Laitteiston avulla on tarkoitus tutkia sekä metanolimonomeerin että -klustereiden elektronirakennetta ja hajoamista ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta. PEPICO-mittauksissa tutkitut metanoliklusterit tuotettiin adiabaattista laajentumista hyödyntävässä klusterilähteessä. Säteilylähteenä mittauksissa toimi kaasupurkauslamppu, jonka avulla tuotettiin ultraviolettisäteilyä, joka ionisoi metanolimonomeereja ja -klustereita, jolloin muodostui ioneja ja elektroneja. Detektorille osuvien elektronien osumiskohtien määrittämiseksi käytettiin puolipalloanalysaattoria ja ionien lentoaikojen määrittämiseksi Wiley-McLaren tyyppistä, lineaarista ionien lentoaikaspektrometria. Laitteiston eri osista ja niiden toimintaperiaatteista kerrotaan tarkemmin seuraavissa alakappaleissa.



Kuva 6: Tässä työssä käytetyn PEPICO-mittalaitteiston kolmiulotteinen kuva. Kuvassa on oikealla elektronispektrometri (puolipalloanalysaattori) ja vasemmalla ionien lentoaikaspektrometri (TOF). Näiden alapuolella on klusterilähde. Klusterilähteen kuva on esitetty myös suurennettuna. Säteilylähdettä ei ole esitetty kyseisessä kuvassa, mutta säteily tulee ionisaatioalueelle sivulta, katsojan suunnasta [© Kuno Kooser].

Tässä työssä tehdyt metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittaukset suoritettiin materiaalitieteiden kotilaboratoriossa Turun yliopistossa. PEPICO-mittauksia tehtiin noin 70, ja ne liitettiin yhteen mittaustulosten analysointia varten. Väärien tapahtumien poistamiseksi mittaussaineistosta käytettiin satunnaisia koinsidensseja. Varsinainen väärä tapahtumia simuloiva ionien lentoaikaspektri luotiin käyttämällä paljon keinotekoisia pulsseja mittauksen käynnistämiseen, jotta lopulliseen spektriin saataisiin hyvä statistiikka, ja jakamalla sitten saatu spektri käynnistyspulssien lukumäärällä. PEPICO-mittausten aikana ionien lentoaikamittausten käynnistämiseen siis käytettiin sekä havaittuja elektroneja että pulssigeneraattorin luomia pulsseja. Näin saatiin kaksi ionien lentoaikaspektrejä, jotka molemmat tallennettiin. Tässä työssä tehdyissä PEPICO-mittauksissa oli havaittuja elektroneja $N_{electron\ trigg.} = 2,67306 \times 10^6$ ja pulsseja $N_{random\ trigg.} = 4,30014 \times 10^6$. Mittauksista saadun mittaussaineiston puhtaus (kaava 5.2, s.36) oli 7 %. Väärät tapahtumat voitiin siis keskimäärin poistaa vähentämällä mitatusta koinsidenssi-ionien lentoaikaspektistä spektri, joka on mitattu käyttämällä keinotekoisia pulsseja. Mittauksissa jokaisesta ionisaatiotapahtumasta tallennettiin seuraavat tiedot [45, s.7-8]:

- 1) Elektronin osumiskohta elektronidetektorin erottelevassa tasossa. Tästä arvosta voidaan laskea tarkka arvo elektronin liike-energialle.
- 2) Ionien lentoaika, josta ionien massa-varaus -suhde (m/q) voidaan laskea.

Varsinainen mittaussaineiston analysointi on esitetty kappaleissa 9 ja 10.

Koska PEPICO-mittauksen tarkoituksena on määrittää ionisaation seurauksena syntyneiden elektronien liike-energiat, on elektronien päästävä energia-analysointilaitteelle törmäämättä mittauskammion kaasumolekyyleihin. Törmäys näihin kaasumolekyyleihin aiheuttaisi elektronien siroamisen, ja siten niiden liike-energian muuttumisen. Myös syntyneiden ionien on päästävä kulkemaan mahdollisimman suoraviivaisesti ionien lentoaikaspektrometriin, jotta mittaustulokset olisivat luotettavia. Laitteiston mittauskammiossa on siis oltava tyhjiö. Tästä johtuen mittauskammio pidettiin PEPICO-mittausten ajan noin $1,8 \times 10^{-6}$ mbar paineessa.

6.1 Kaasupurkauslamppu

Tässä työssä tehdyissä mittauksissa käytettiin säteilylähteenä kaasupurkauslamppua. Kaasupurkauslampussa käytettävä kaasu on kaasupurkausputkessa, jonka molemmissa päissä on elektrodit [47, s.22]. Näiden elektrodien välillä on sähkökenttä, josta elektrodilta (katodilta) emittoituvat elektronit saavat energiaa [47, s.22]. Emittoituneet elektronit virittävät tai ionisoivat kaasuatomeja prosessin aikana. Kun kaasuatomien viritystilat purkautuvat, emittoituu fotoneja, joilla on karakteristinen energia.

Käyttämällä korkeaa aloitusjännitettä kaasupurkauslampussa, katodilta irtoavat elektronit kiihtyvät ja törmäävät epäelastisesti kaasun atomeihin ionisoiden niitä, jolloin muodostuu lisää elektroneja. Muodostuneet elektronit saavat vallitsevasta sähkökentästä jälleen energiaa ja voivat edelleen ionisoida/virittää kaasuatomeja. Käytettävä jännite riippuu kaasun koostumuksesta, paineesta ja elektrodien välisestä etäisyydestä [47, s.23]. Kaasun paine on lampun toiminnan ja syttymisen kannalta tärkeä tekijä. Mikäli paine on kaasupurkausputkessa liian pieni, on elektronien vapaa matka liian suuri, jolloin ne eivät välttämättä törmää kaasun atomeihin ollenkaan tai niiden saama energia törmäysten välillä on paljon korkeampi kuin kaasuatomien ionisaatioenergia, jolloin ionien ja elektronien tuotannon tehokkuus kärsii [47, s.24]. Mikäli taas elektronien vapaa matka on liian pieni, eli paine on korkea, elektronit eivät välttämättä ehdi saamaan tarpeeksi energiaa törmäysten välillä, mikä pienentää parinmuodostuksen tehokkuutta [47, s.24].

Tässä työssä käytettiin kaasupurkauslampun kaasuna heliumia, jonka virittymisen seurauksena muodostuu kahta eri energian omaavaa ultraviolettisäteilyä: $21,2 \text{ eV}$ ja $40,8 \text{ eV}$ ($\text{HeI}\alpha$ ja $\text{HeII}\alpha$) [9, s.20-21 ja 23]. Energialtaan korkeamman ultraviolettisäteilyn osuus pyrittiin kuitenkin pitämään mittauksissa mahdollisimman pienenä säätelemällä kaasupurkauslampussa vallitsevaa painetta. Se pyrittiin mittausten aikana pitämään noin $1,0 \times 10^{-1} \text{ mbar}$:ssa, välttäen sen laskemista 10^{-2} mbar :n. Energialtaan korkean säteilyn vaikutus voidaan koinsidenssimittausten tuloksia analysoitaessa muutenkin jättää huomiotta, koska tässä työssä tehdyissä mittauksissa elektronispektrometrin energia-asetukset on säädetty energialtaan pienempää säteilyä vastaaviksi. Kaasupurkauslamppu (helium täytekaasuna) on säteilylähteenä hyvin voimakas ja aiheuttaa

siten hyvin suuren ionisignaalin tutkitusta näytteestä [24, s.1834]. Koska PEPICO-mittauksissa ionisaatiovilkkaus halutaan pitää suhteellisen pienenä, tässä työssä rajoitettiin kaasupurkauslampun säteilyn voimakkuutta lampusta tulevan säteilyn eteen asennetulla apertuurilla (koko $1,6\text{ mm}$). Kuvassa 7 on esitetty mittauksissa käytetty kaasupurkauslamppu toiminnassa, kun täytekaasuna on helium.



Kuva 7: Tässä työssä säteilylähteenä käytetty kaasupurkauslamppu, täytekaasuna helium (syntyvän ultraviolettisäteilyn energia $21,2\text{ eV}$).

6.2 Klusterilähde

Tässä työssä tutkitut metanoliklusterit tuotettiin adiabaattista laajentumista hyödyntävässä klusterilähteessä (*supersonic expansion source*). Lähteen toiminta perustuu näytekaasun adiabaattiseen jäähtymiseen, kun sen annetaan laajentua pienen suuttimen (*nozzle*) läpi tyhjiöön. Tällaisessa isentrooppisessa laajentumisessa kaasun tiheys ja lämpötila pienenee, kun etäisyys suuttimesta kasvaa [29, s.21]. Klustereita muodostuu, mikäli kaasumolekyylien välillä tapahtuu riittävästi törmäyksiä ennen kuin kaasu tulee liian harvaksi ja jäähtyminen pysähtyy.

Menetelmä perustuu klusterien muodostukseen laajentuvan kaasun tiivistymisen seurauksena [26, s.41]. Näytekaasun annetaan laajentua pienen suuttimen läpi korkeasta

paineesta tyhjiöön. Sitä seuraava adiabaattinen laajentuminen hidastaa kaasumolekyylejä niin paljon, että kaasumolekyylien sitoutumisesta toisiinsa tulee energettisesti edullista [26, s.41]. Tämä johtaa kaasumolekyylien yhteenliittymiseen ja klusterien muodostumiseen. Näytekaasun laajentumista ohjaa jalokaasu [26, s.41]. Lähteessä muodostuva näytekaasu sekoitetaan jalokaasuun (esimerkiksi argon), joka johdetaan lähteeseen usean *bar*:n paineella. "Kuuma" näyte- ja jalokaasun seos johdetaan pienen suuttimen läpi laajennuskammioon (*expansion chamber*). Jalokaasu jäähtyy nopeasti laajentumisaan ja auttaa siten myös näytekaasua jäähtymään törmäysten välityksellä [29, s.21]. Tällaista jalokaasua hyödyntävää klusterilähdettä käytetään voimakkaan, kylmän ja suunnatun klusterivirran, jossa klustereilla on suhteellisen kapea nopeusjakauma, tuottamiseksi [26, s.41]. Myös suuttimen geometria on tärkeä klusterien muodostumisen kannalta. Mikäli klusterisuihkua rajoitetaan kartionmuotoisella suuttimella, edesautetaan klusterien muodostumista, kun molekyylien törmäykset kaasuvirrassa lisääntyvät [29, s.21]. Tämä myös lisää kaasuvirtaa suuttimen keskellä, mikä johtaa suurempien klusterien muodostumiseen [29, s.21]. Tyypillisesti käytetään pientä suutinta, jonka halkaisija on 10 – 100 μm [31].

Ennen kuin näytekaasu laajenee suuttimen läpi, molekyylien nopeudet ovat satunnaisia. Koska paine on korkea, on molekyylien vapaa matka pieni (paljon pienempi kuin suuttimen läpimitta), ja kyseisellä alueella tapahtuu siten paljon törmäyksiä. Suuttimen läpi laajentuminen johtaa molekyylien nopeuksien suuntautumiseen, kun kaasun keskimääräinen nopeus kasvaa, mutta molekyylien terminen (satunnainen) nopeus pienenee huomattavasti [26, s.41-42; 27, s.6]. Laajentumisen aikana näytekaasun paine, lämpötila ja tiheys pienenee voimakkaasti ja saavutetaan klusterien muodostumiselle otolliset olosuhteet [26, s.42-43; 27, s.6]. Klusterien muodostuminen etenee kaasun laajentuessa tiivistymisen kautta. Kun klusterilähteessä olevat molekyylit ovat jäähtyneet riittävästi, ne voivat sitoutua toisiinsa muodostaen dimeerejä (vastaa lämpötilaa, joka on pienempi kuin dimeerin sidosenergia) [26, s.43]. Nämä dimeerit toimivat siemeninä suurempien klusterien muodostumiselle.

Klusterilähteen termodynaamiset ominaisuudet vaikuttavat siihen, muodostuuko lähteessä pieniä vai suuria klustereita. Kun paine on lähteessä pieni, klusterit kasvavat pääasiassa monomeerien liittyessä yhteen, mikä johtaa pienien klusterien muodostumiseen [26, s.43]. Lähteen korkea paine taas edistää klusterien liittymistä yhteen, jolloin syntyy

suuria klustereita [26, s.43]. Näytekaasun paine on siis suoraan yhteydessä muodostuvien klusterien kokoon ja siten erikokoisten klusterien runsauksiin massaspektrissä [26, s.43]. Matala paine klusterilähteessä johtaa lähes eksponentiaalista käyrää noudattaviin spektriipiikkeihin klusterien massaspektrissä [26, s.44]. Klusterilähteessä syntyvien klusterien keskimääräisen koon arvioimiseksi on kehitetty lakeja, jotka kuvaavat koon riippuvuutta koeolosuhteista [26, s.45]. Näiden pohjalta tiedetään klusterien koon kasvavan, kun näytekaasun paine tai suuttimen halkaisija kasvaa ja näytekaasun lämpötila laskee [26, s.45].

Mikäli kaasuvirran nopeus ylittää äänen nopeuden kyseisessä kaasussa, saattaa muodostua niin sanottuja sokkiaaltoja (*shock waves*) [29, s.33]. Sokkiaaltojen muodostumista halutaan välttää, sillä ne voivat aiheuttaa lähteessä muodostuneen klusterivirran siroamista, mikä taas pienentää klusterivirran intensiteettiä [29, s.33]. Jotta sokkiaaltojen aiheuttama klusterien siroaminen ja virran voimakas vaimentuminen vältettäisiin, on klusterivirta rajattava alueelta, jossa sokkiaaltoja ei vielä muodostu (ennen Machin levyä (*Mach disk*)) [29, s.34 ja 51]. Klusterivirran rajaamiseen käytetään katkaistun kartion muotoista kappaletta (*skimmer*) [29, s.34]. Kartiossa on hyvin terävä johtoreuna, joka mahdollistaa kaasuvirran etenemisen kappaleen keskellä suhteellisen muuttumattomana [29, s.34]. Kaasumolekyylit, jotka eivät kulje kartion keskellä, osuvat kartion reunoihin ja taittavat pois päin kartion keskiakselilta [29, s.34-35]. Skimmerin paras malli kuitenkin riippuu koeolosuhteista (paine) [29, s.35].

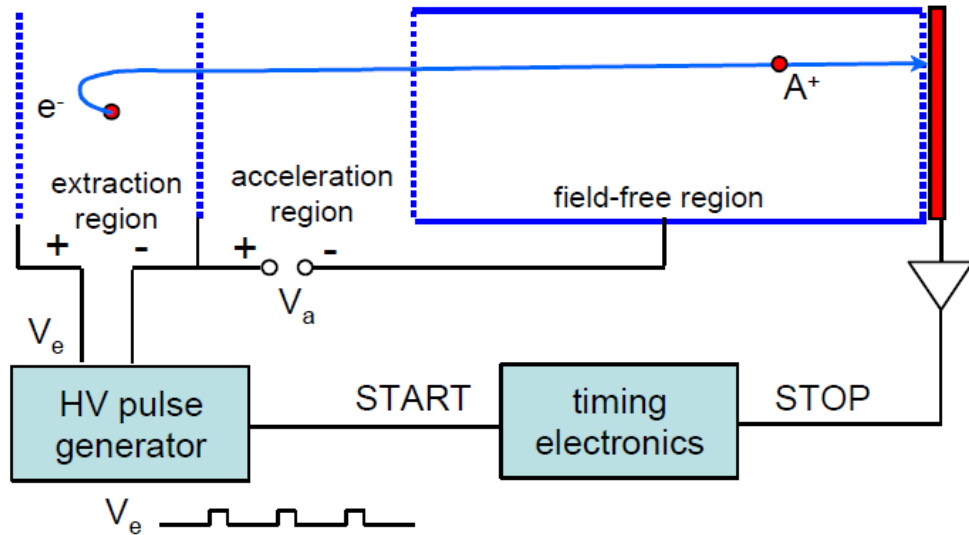
Tässä työssä käytetty klusterilähde on esitetty kuvassa 6 (myös suurennettuna). Klusterilähteessä käytettiin pientä kapillaarisuutinta (*capillary nozzle*), jonka halkaisija oli $30 \mu\text{m}$. Kartionmuotoisen skimmerin läpimitta oli 2 mm , ja se oli sijoitettu 15 mm etäisyydelle kapillaarisuuttimesta. Sekä metanolimonomeereja että -klustereita sisältävä virta tuotettiin klusterilähteessä johtamalla argonia nestemäistä metanolia sisältävän säiliön läpi. Lähteessä muodostunut kaasuseos johdettiin laajennuskammioon, jonka paine oli mittausten aikana $P_{exp} \approx 2,2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, kapillaarisuuttimen läpi. Muodostunut klusterivirta rajattiin kartionmuotoisella skimmerillä. Skimmerin läpi kulkenut klusterivirta kulkeutuu mittauskammioon ionien lentoaikaspektrometrin ionisaatioalueelle (kts. kpl 6.3) jossa kaasupurkauslampussa syntynyt UV-säteily ionisoi neutraaleja metanolimonomeereja ja -klustereita.

6.3 Ionien lentoaikaspektrometri

Todennäköisesti eniten käytetty massaspektrometri klusterifysiikassa on ionien lentoaikaspektrometri (*ion TOF spectrometer*) [26, s.52]. Sen toiminta perustuu siihen, että kaikkien ionien, joilla on erisuuriset massan ja varauksen suhteet ($\frac{M}{q}$), liike-energiat ovat samat niiden saapuessa spektrometrin lentoputkeen (*drift tube*) [48, s.123]. Tästä johtuen ioneilla, joilla massan ja varauksen suhde ei ole sama, on eri nopeudet. Ionit, joilla on korkeampi massa-varaus-suhde, osuvat myöhemmin spektrometrin detektorille kuin pienemmän arvon omaavat [48, s.123]. Ionit siis kulkevat tiettyä rataa ilmaisimen halki toisiinsa nähden eri ajassa ja erottuvat detektorilla massansa perusteella. Ionien massaspektri saadaan mittaamalla detektorille saapuvien ionien lentoaikoja.

Tässä työssä käytettiin Wiley-McLaren tyyppistä lineaarista TOF-spektrometria [49], jonka kaaviokuva on esitetty kuvassa 8. Lineaarinen TOF-spektrometri koostuu kolmesta eri alueesta: 1) Ionisaatioalue, 2) Kiihdytysalue ja 3) Ajautuma-alue. Ionisaatioalueelle saapuu metanolimonomeereista ja -klustereista koostuva molekyylivirta, jota ionisoidaan kaasupurkauslampusta saatavan ultraviolettisäteilyn avulla (kts. kpl 6.1 ja 6.2). Ionisaatiotapahtuman seurauksena molekyylistä siis irtoaa elektroni ja syntyy ioni. Ionisaatioalueella on pulssimuotoinen jännite V_e ja siten sähkökenttä E_e , jonka avulla syntyneet ionit poistetaan ionisaatioalueelta ioniryppäinä. Koska elektroni on paljon kevyempi kuin ioni, se saapuu nopeasti elektronispektrometrin detektorille. Ionisaatiotapahtumasta elektronispektrometrilla havaittu elektroni käynnistää ionien lentoaikamittauksen ja ionisaatioalueelle tulevan jännitepulssin. Jännitepulssin kesto ja suuruus on valittava siten, että kaikki ionit ehtivät lähteä ionisaatioalueelta pulssin aikana. Kiihdytysalueella ioneja kiihdytetään lisää jännitteellä V_a , jolloin ne erottuvat toisistaan enemmän. Kiihdyttävinä elektrodeina on hiloja, joiden läpi ionit pääsevät kulkemaan. Ajautuma-alueella lentoputkessa (*drift tube*) on vakipotentiali, eli siellä ei ole sähkökenttää. Ionit erisuuruisilla massa-varaus-suhteilla erottuvat, ja ionien peräkkäinen saapuminen detektorille voidaan tallentaa lentoaikaspekttrin muodossa. Tässä työssä tehdyissä mittauksissa käytettiin ionien lentoaikaspektrometrin ionisaatioalueella jännitteinä $V_- = 0,8 V$ ja $V_+ = 150 V$. Ionisaatioalueella käytettiin jännitettä $V_- = 0,8 V$ kompensoimaan sähkö-

kentän tunkeutumista elektronispektrometrin puolelle. Lentoputki pidettiin mittausten ajan $V_{drift} \approx 480 \text{ V}$ vakiopotentiaalissa.



Kuva 8: Tässä työssä käytetyn Wiley-McLaren tyyppisen lineaarisen TOF-spektrometrin kaaviokuva [50, s.69]. Spektrometrin eri alueet ja toiminta on selitetty kappaleessa 6.3. Todellisia ionisaatiotapahtumia rekisteröitäessä havaittu elektroni antaa aloitussignaalin ionien lentoaikamittaukselle, mutta satunnaisia tapahtumia mitattaessa aloitussignaalin tälle mittaukselle antaa pulssi pulssigeneraattorilta, kuten tässä kuvassa on esitetty.

Linearisessa TOF-spektrometrissa spektrioppiikkien resoluutioon vaikuttaa se, että ennen kuin ionit kiihdytetään ionisaatioalueelta pois, niillä on satunnainen suunta [48, s.123]. Lisäksi molekyylit eivät ole pistemäisellä alueella ionisaatioalueella, ja myös säteily tulee suhteellisen leveälle alueelle. Ionien lähde ei siis ole pistemäinen. Tämä johtaa laajaan liike-energioiden jakaumaan, ja sen vuoksi leveämpään spektrioppiikkiin [48, s.123]. TOF-spektrometrin massaerotuskyky on yhteydessä lentoputken pituuteen (tässä työssä tehdyissä mittauksissa lentoputken pituus oli $D = 0,4 \text{ m}$) [49, 51, s.62]. Mitä pidempi lentoputki on, sitä parempi erotuskyky laitteistolla on, mutta putken pidentyessä mittauksen herkkyys kärsii ionisuihkun kulmahajonnan vuoksi [51, s.62]. Yksinkertaisessa lineaarisessa TOF-spektrometrissa resoluutio voidaan optimoida käyttämällä kaksivai-

heista kiihdytystä (ionisaatio- ja kiihdytysalue) ja asettamalla kiihdyttävät sähkökentät niin, että ne ovat yhdensuuntaiset ja kohdakkain detektorin vaakasuoran tason kanssa [52, s.2363]. Voimakkaat kiihdyttävät pulssit kuitenkin aiheuttavat vahvaa elektronista kohinaa. Havaittavien spektriippikien leveyksillä on yhteys myös ionisaatioprosessin luonteeseen. Kun ionin liike-energia kasvaa, sitä vastaava spektriippiikki levenee [24, s.1836]. Mikäli ioni siis syntyy hajottavan ionisaatioprosessin seurauksena, sitä vastaava spektriippiikki on leveämpi, kuin jos se olisi syntynyt pelkän ionisaation (elektronin irtoamisen) seurauksena [24, s.1836-1837].

Detektorina laitteistossa oli monikanavaimmaisimia (*MCP*), jotka vahvistavat saapuvan signaalin. MCP on lyijylasilevy, jossa on paljon pieniä kanavia, lasikapillaareja, vierä vieressä. Lasilevyn pinnat on peitetty johtavalla materiaalilla, jotta kanavien välille saadaan sähkökontaktit. Lisäksi lasikapillaarien sisäpinnat on päällystetty elektroneja emittoivalla materiaalilla, jotta saataisiin mahdollisimman paljon elektroneja aikaan ionin törmäyksestä [51, s.61-62]. Lasikapillaarien sisällä on sähkökenttä, joka kiihdyttää seinämästä ionin törmäyksessä syntyneet elektronit törmäysten välillä, jolloin syntyy elektronivyöry kanavaa pitkin [51, s.62]. Tällä vyöryefektillä saadaan aikaan suuri vahvistus (*gain*), eli elektronit kertautuvat ja saadaan aikaan havaittava pulssi, sillä yhden elektronin varaus olisi liian pieni sellaista tuottamaan. Mikäli vahvistusta halutaan edelleen lisätä, voidaan käyttää useaa peräkkäistä MCP:ta. MCP:sta saadaan myös paikkaherkkä, jolloin voidaan määrittää, mihin ioni on osunut detektorilla. MCP:lla on nopea vasteaika mutta pitkä toipumisaika [51, s.62]. Tässä työssä tehdyissä mittauksissa detektorin jännite oli $U_{det} = 1880 \text{ V}$.

TOF-spektrometrilla on joitain huomattavia etuja, jotka ovat vahvistaneet sen laajaa suosiota tutkimustyössä, verrattuna muihin massaspektrometreihin. Tämän spektrometrin tarkkuus riippuu enimmäkseen virtapiiristä, eikä todella tarkasta mekaanisesta laitteen kohdistamisesta tai homogeenisten ja vakaiden magneettikenttien tuottamisesta [49]. Käytännössä sillä tutkittava massaväli on rajaton, eli ylärajaa havaittavalle massavaraus-suhteelle ei ole [48, s.124; 53]. Lisäksi massaspektri saadaan mitattua todella nopeasti laajalta ionien massa-alueelta [49, 53]. Mittauksen nopeudesta johtuen muutokset mittausolosuhteissa havaitaan nopeasti (piikkien intensiteetin muutos) [49]. TOF-spektrometrilla myös havaitaan suurin osa muodostuneista ioneista [53], eli sillä on korkea läpäisevyys (*transmission* ≈ 1).

6.3.1 Kalibraatiovakioiden T_0 ja C ratkaiseminen

Ionien lentoaikayhtälön johtaminen TOF-spektrometrille on esitetty liitteessä A. Sen mukaan ionien lentoaika TOF-spektrometrissa voidaan kirjoittaa yleisesti muodossa:

$$T = T_0 + C \sqrt{\frac{m}{q}}, \quad (6.1)$$

missä T_0 ja C ovat spektrometrin detektorista, jännitteistä ja mitoista johtuvia korjaustermejä, m on havaitun ionin massa ja q sen varaus. Tässä yhtälössä esiintyvät korjaustermit, eli kalibraatiovakiot, voidaan ratkaista, kun tunnetaan kahden ionin massa ja lentoaika.

Kun TOF-spektrometrilla mitatusta lentoaikaspektristä valitaan kahden tunnetun ionin spektriipiikit, joiden massat ja lentoajat tunnetaan, eli (m_1, T_1) ja (m_2, T_2) , voidaan kalibraatiovakiot T_0 ja C ratkaista yhtälön (6.1) avulla. Koska yhdenarvoisille ioneille $q = 1 e$, saadaan:

$$\begin{cases} T_1 = T_0 + C\sqrt{m_1} \\ T_2 = T_0 + C\sqrt{m_2} \end{cases} \quad (6.2)$$

Sijoitetaan kaavan (6.2) yhtälöparin ylemmästä yhtälöstä saatu T_0 ($T_0 = T_1 - C\sqrt{m_1}$) alempaan yhtälöön: $T_2 = T_1 - C\sqrt{m_1} + C\sqrt{m_2} \rightarrow T_2 - T_1 = C(\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1})$. Nyt voidaan ratkaista C tunnettujen massojen ja lentoaikojen avulla:

$$C = \frac{T_2 - T_1}{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}} \quad (6.3)$$

Sijoitetaan ratkaistu vakio C kaavan (6.2) ylempään yhtälöön: $T_1 = T_0 + \frac{T_2 - T_1}{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}} \sqrt{m_1}$.

Nyt voidaan ratkaista myös T_0 tunnettujen massojen ja lentoaikojen avulla:

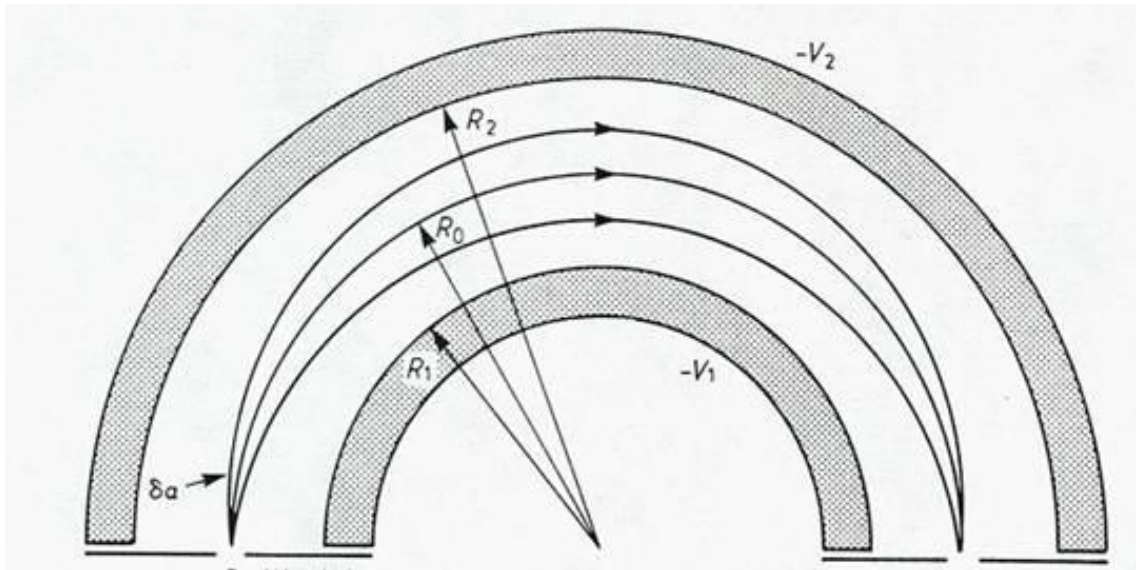
$$T_0 = \frac{\sqrt{m_2}T_1 - \sqrt{m_1}T_2}{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}} \quad (6.4)$$

6.4 Elektronispektrometri

Tässä työssä metanolimonomeereista ja -klustereista, ultraviolettisäteilyn aiheuttaman ionisaation seurauksena, irronneiden elektronien liike-energia on määritetty puolipalloanalyysointilaitteen avulla. Sen pääkomponentteja ovat puolipallon muotoinen energia-analysointilaitteisto sekä linssisysteemi, jota käytetään ohjaamaan näytteestä emittoituneita elektroneja analyysointilaitteistolle.

6.4.1 Yleistä puolipalloanalyysointilaitteistosta

Puolipalloanalyysointilaitteen toiminta perustuu kahden, yhteisen keskipisteen omaavan, puolipallon väliin luotuun poikkeuttavaan sähkökenttään, joka ohjaa analyysointilaitteen sisään tulevia elektroneja. Sähkökenttä puolipallojen välissä asetetaan sellaiseksi, että vain tietyn energian omaavat elektronit pääsevät detektorille. Jotta analyysointilaitteeseen saapuva elektroni pysyisi alkuperäisellä radallaan, täytyy sen ratakiikkyvyyden ja puolipalloanalyysointilaitteistossa vallitsevan sähkökentän aiheuttaman kiihtyvyyden kumota toisensa. Elektronit, joilla on eri liike-energiat seuraavat eri lentoratoja ja päätyvät siten eri kohtiin detektorilla. Eri energian omaavat elektronit siis erotellaan paikassa. Kuvassa 9 on esitetty kaaviokuva puolipalloanalyysointilaitteen poikkileikkauksesta. Siinä kaksi puolipalloa, joiden säteet ovat R_1 ja R_2 , on sijoitettu samankeskisesti. Molemmat puolipallot ovat negatiivisessa potentiaalissa (sisempi potentiaalissa V_1 ja ulompi potentiaalissa V_2 , $V_2 > V_1$). Puolipallojen puolivälissä samassa potentiaalissa olevan kaarevan radan säde on R_0 , ja sitä kutsutaan analyysointilaitteen keskimääräiseksi säteeksi, joka on tärkeä, puolipalloanalyysointilaitteistolle luonteenomainen, mitta.



Kuva 9: Puolipalloanalysaattorin poikkileikkauskuva. Sisemmän puolipallon säde on R_1 ja ulomman R_2 . Puolipalloilla on yhteinen keskipiste, ja molemmat ovat negatiivisessa potentiaalissa. Puolipalloanalysaattorin keskimääräinen säde on R_0 . Analysaattoriin saapuneiden elektronien kulmahajontaa on merkitty $\delta\alpha$:lla [54, s.76].

6.4.2 Elektronispektrometrin resoluutio

Elektronispektrometrin toiminnan tarkkuutta ja tehokkuutta kuvaavia suureita ovat sen transmissio, dispersio ja resoluutio. Spektrometrin transmissio kuvaa sitä tietyn energian omaavien elektronien, jotka saavuttavat detektorin, osuutta kaikista kyseisellä energialla näytteestä emittoituneista elektroneista. Se siis kuvaa tehokkuutta, jolla spektrometri toimii. Dispersio kuvaa spektrometrin kykyä erottaa paikassa eri liike-energian omaavat elektronit. Puolipalloanalysaattorin dispersio D riippuu laitteiston geometriasta:

$$D = 2R_0, \quad (6.5)$$

missä R_0 on puolipalloanalysaattorin keskimääräinen säde.

Resoluutio R kuvaa sitä, kuinka pieni energiaero spektrometrilla voidaan vielä havaita. Puolipalloanalysaattorin resoluution teoreettinen minimiarvo voidaan ilmaista sen dispersion avulla:

$$R = \frac{\Delta E}{E} = \frac{W_1 + W_2}{D} = \frac{W_1 + W_2}{2R_0}, \quad (6.6)$$

missä ΔE on pienin elektronien erotettavissa oleva energiaero analysaattorilla, E on analysaattoriin saapuvien elektronien energia, W_1 on sisääntuloraon leveys ja W_2 on ulosmenoraon leveys. Puolipalloanalysaattorin resoluutio siis riippuu sen sisääntulo- ja ulosmenoraon leveydestä. Suuret rakojen leveydet heikentävät erotuskykyä. Myös analysaattorin sisään tulevien elektronien kulmahajonta (optimaaliselta radalta R_0) vaikuttaa resoluutioon. Käytännössä puolipalloanalysaattorin resoluutio riippuu elektronien kulmahajonnan neliöstä [54, s.77].

Dispersio ja resoluutio siis kuvaavat spektrometrin toiminnan tarkkuutta. Jotta elektronispektrometri tuottaisi mahdollisimman laadukkaita ja tarkkoja mittaustuloksia, halutaan sekä sen energioresoluution että transmission olevan mahdollisimman hyviä. Nämä kaksi tavoitetta ovat kuitenkin toistensa kanssa ristiriidassa. Elektronispektrometrin transmission parantaminen johtaa huonompaan energioresoluutioon, joten käytännössä elektronispektrometrit valmistetaan tehden kompromisseja näiden kahden vaatimuksen välillä.

Energian perusteella elektroneja erottelevassa puolipalloanalysaattorissa on sitä vaikeampi erottaa pienen energiaeron omaavat elektronit, mitä korkeampi niiden liike-energia on (kts. resoluution kaava 6.6, s.49). Ongelma voidaan ratkaista hidastamalla elektroneja ennen analysaattorille pääsyä näytteen ja analysaattorin sisääntuloraon välisellä potentiaalierolla [55, s.5]. Siksi näytemolekyyleistä emittoituneet elektronit usein kerätään ja johdetaan puolipalloanalysaattoriin elektroneja hidastavan tai kiihdyttävän linssisysteemin avulla. Systemi koostuu useista sähköisistä linseistä, jotka hidastavat ja kiihdyttävät elektroneja tietylle energian arvolle. Tätä energiaa kutsutaan analysaattorin läpäisyenergiaksi (*pass energy*). Vain tietyn energian (läpäisyenergia) omaavat elektronit siis pääsevät linssisysteemin läpi analysaattorille. Analysaattorin läpäisyenergia on siten muotoa:

$$E_{pass} = E_0 - eV_{ret}, \quad (6.7)$$

missä E_0 on elektronien alkuperäinen energia, e on alkeisvaraus ja V_{ret} on näytteen ja analysaattorin sisääntuloraon välinen potentiaaliero. Puolipalloanalaysaattorin havaitseman pienimmän mahdollisen energiaeron määrittääkin nyt elektronien alkuperäisen energian sijaan läpäisyenergia:

$$\Delta E = RE_{pass}, \quad (6.8)$$

missä R on puolipalloanalaysaattorin resoluutio. Puolipalloanalaysaattorin resoluutio siis riippuu mittauksissa käytetystä läpäisyenergian arvosta. Korkeat läpäisyenergiat huonontavat analysaattorin resoluutiota mutta parantavat elektronien havaitsemisen tehokkuutta [46]. Elektronilinsisysteemiä käytetään elektronispektrometreissa myös muokkaamaan elektronien lentorataa hidastamisen ja kiihdyttämisen lisäksi [54, s.78; 55, s.5]. Elektronilinsisysteemi koostuu useista elektrodeista, jotka ovat eri potentiaalisissa poikkeuttaen ja kohdistuen elektroneja. Samassa potentiaalisissa olevat kaarevat linjat toimivat siten kuin optiset linssit.

Puolipalloanalaysaattori on nykyisin suosituin elektronispektrometri elektronispektroskopiassa, koska sillä voidaan saavuttaa hyvin korkea resoluutio. Puolipalloanalaysaattorin etuna on, että sillä on myös niin kutsuttu polttotaso (*focal plane*), eli se kohdistaa eri liike-energian omaavat elektronit eri kohtiin analysaattorin ulosmenoraon tasossa. Tämä mahdollistaa ulosmenoraon korvaamisen paikkaherkällä elektronidetektorilla (kuten monikanavaimmaisimella, kts. s.45), mikä puolestaan parantaa huomattavasti havaittavien elektronien intensiteettiä [55, s.5], sillä elektronit voidaan kerätä koko detektorin aktiiviselta pinnalta. Paikkaherkän detektorin avulla voidaan määrittää detektorin pintaan osuneiden elektronien paikat. Tällöin elektronispektrometrin resoluutioon vaikuttaa myös se, millä tarkkuudella detektori pystyy mittaamaan osumiskoordinaatit.

6.4.3 Tutkimuksissa käytetyn elektronispektrometrin rakenne ja asetukset

Kuvassa 10 on esitetty tässä työssä tehdyissä metanoliklustereiden PEPICO-mittauksissa käytetty *Omicron EA-125* -tyyppinen puolipalloanalysointilaitte. Laitteen alkuperäinen detektorin on kuitenkin korvattu paikkaherkällä resistiivisellä anodidetektorilla (*RAD*), joka koostuu monikanavaimaisimista [56, s.2]. Kuvassa 11 on esitetty resistiivisen anodidetektorin periaatekaavio. Kyseinen detektorin sisältää kaksi MCP:ta, joiden aktiivinen alue on 40 mm. Detektorin on sijoitettu ulosmenoraon paikalle, ja monikanavaimaisia ennen, sisään-tuloraon kanssa samassa potentiaalissa, on verkko (*mesh*). Verkon ja MCP:en pinnan välillä voidaan käyttää pientä hidastusjännitettä, jolla estetään hitaiden, taustan tuottavien elektronien pääsy MCP:lle. Monikanavaimaisimien takana oleva anodilaatta on tasaisesti päällystetty resistiivisellä materiaalilla. MCP:n takapinnalta emittoituva elektronivyöry osuu anodilaatan pinnalle tiettyyn pisteeseen, joka on täsmälleen sen kohdan takana, johon alkuperäinen elektroni osui ensimmäisen MCP:n pinnalla. Laatalle saapuva elektronipulssi kerätään anodin neljästä kulmasta ja vertaamalla pulssien korkeuksia (varauksia) näissä neljässä kulmassa voidaan määrittää se kohta detektorin pinnalla, josta pulssi oli peräisin. Resistiivisellä anodidetektorilla voi havaita vain yhden elektronin kerrallaan, ja seuraavan elektronin havaitseminen on mahdollista vasta tietyn toimintaviiveen (*dead time*, tyypillisesti 2 – 10 ns kyseiselle detektorille) kuluttua. Se kuitenkin sopii hyvin koincidenssimittauksiin, sillä tieto jokaisen elektronin osumiskohdista saadaan nanosekunneissa.

Puolipalloanalysaattorin avulla mitattu metanolimonomeereistä ja -klustereista irronneiden elektronien liike-energia -jakauma kuvaa elektronien sidosenergioita ja siten kyseisten molekyylien molekyyliorbitaalien energioita. Tässä työssä mittausaineisto kerättiin varta vasten koinsidenssimittauksia varten tehdyllä tietokoneohjelmistolla. Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksissa käytetyn puolipalloanalysaattorin asetukset on esitetty taulukossa 2. Koska ulosmenoraon paikalla oli nyt paikkaherkkä detektorin voidaan puolipalloanalysaattorin erottaman pienimmän energiaeron kaava antaa nyt kaavojen (6.6) ja (6.8) avulla muodossa:

$$\Delta E = \frac{W_1}{2R_0} E_{pass} \quad (6.9)$$

Kyseisen kaavan avulla saatu, tässä työssä tehtyjen PEPICO-mittausten, erotuskyvyn teoreettinen minimiarvo ΔE on myös esitetty taulukossa 2.

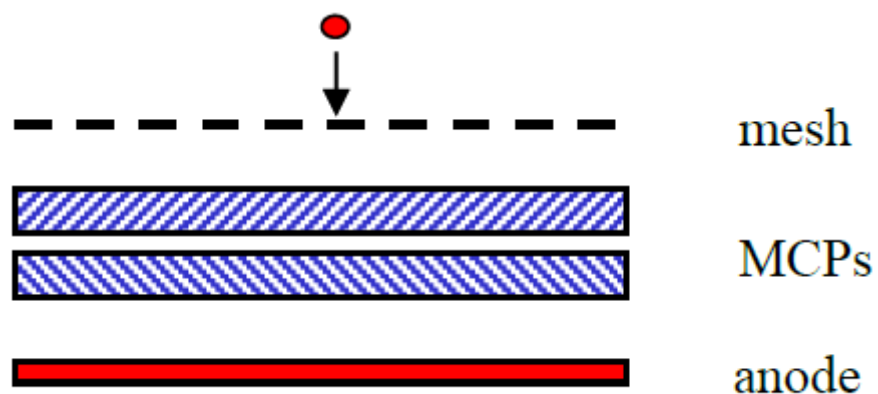
Taulukko 2: Tässä työssä tehdyissä metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksissa käytetyn elektronispektrometrin detektorin jännite U_{det} , keskimääräinen säde R_0 , sisääntuloraon leveys W_1 , läpäisyenergia E_{pass} , liike-energia -asetus E_{center} sekä sen, kaavan (6.9) avulla laskettu, erotuskyvyn teoreettinen minimiarvo ΔE .

U_{det} (V)	R_0 (mm)	W_1 (mm)	E_{pass} (eV)	E_{center} (eV)	ΔE (meV)
1860	125	1	50	9	200

Laskuesimerkki: $\Delta E = \frac{W_1}{2R_0} E_{pass} = \frac{1 \text{ mm}}{2 \times 125 \text{ mm}} \times 50 \text{ eV} = 200 \text{ meV}$



Kuva 10: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksissa käytetty *Omicron EA-125* -tyyppinen puolipalloanalyysaattori. Tämän analyysaattorin alkuperäinen elektronidetektor ja virtalähteet on kuitenkin korvattu toisilla tässä työssä tehdyissä mittauksissa. Myös elektronilinsisysteemin asetukset on optimoitu uudelleen koinsidenssimittauksiin sopiviksi [57].



Kuva 11: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksissa puolipalloanalyysaattorilla käytetty resistiivinen anodidetektor (*Quantar*). Detektorin komponentit ja toiminta on selitetty kappaleessa 6.4.3 [56, s.3].

7 Mittausaineiston käsittely

Tässä työssä tehdyt metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittaukset suoritettiin Turun yliopistossa materiaalitieteen kotilaboratoriossa. Mittaussarja sisälsi yhteensä 71 mittausta, joista jokaisen mittausaika oli noin puoli tuntia. Varsinkin isossa mittaussarjassa on todennäköistä, että olosuhteet vaihtelevat jonkin verran mittausten välillä, vaikka ne pyritäänkin pitämään mahdollisimman vakioina. Ennen mittausaineiston analyysiä siihen oli siis tehtävä korjauksia mittausolosuhteiden muutoksista johtuen.

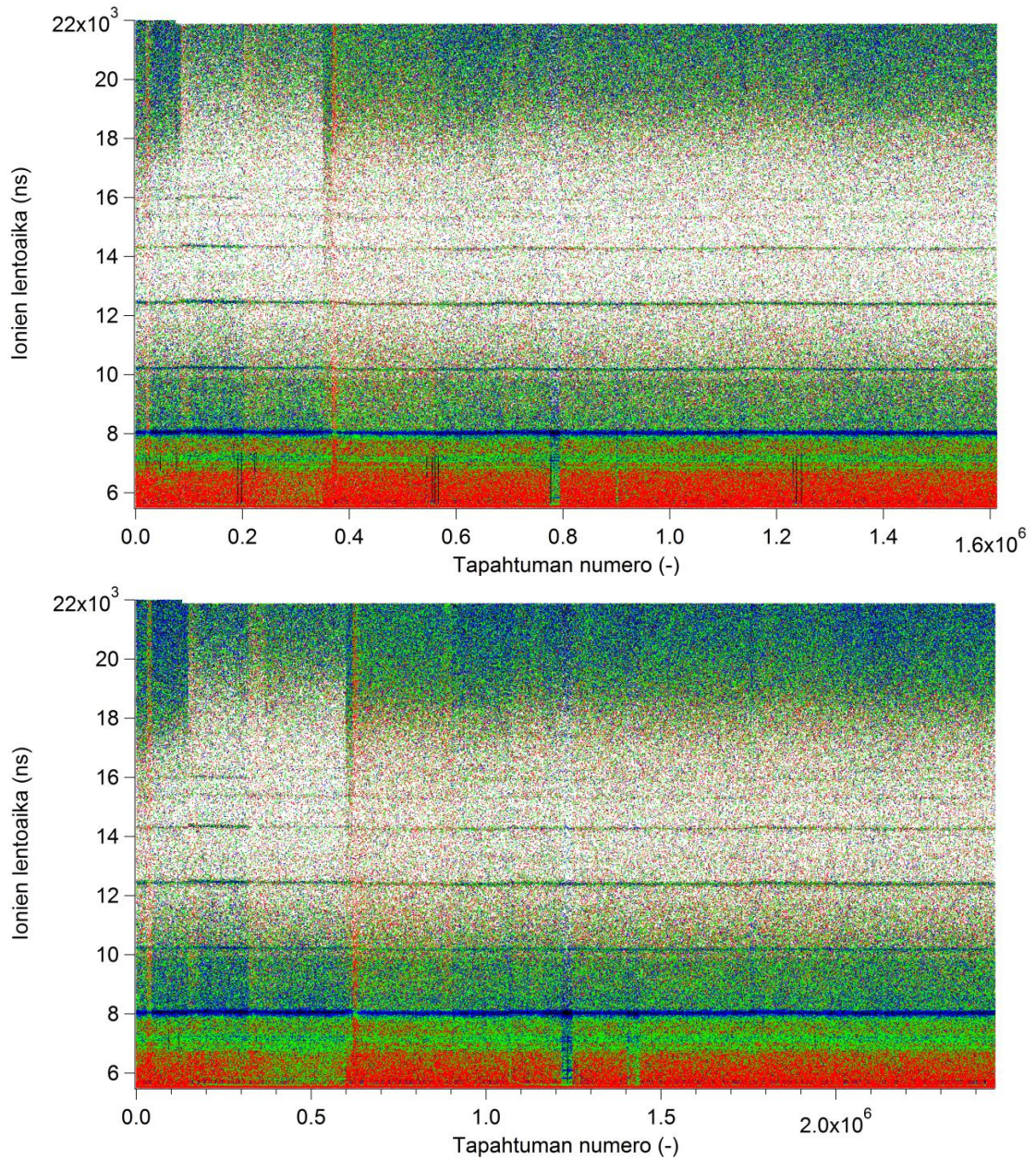
Tehdyistä mittauksista saatu mittausaineisto ladattiin *WaveMetrics*:n *IGOR Pro* -ohjelmaan, johon on lisäksi kehitetty PEPICO-mittausten käsittelyä ja analysointia varten valikoima makroja. Korjaukset tehtiin PEPICO-manuaalin ohjeistusta noudattaen [45], ja ne toteutettiin kahdessa vaiheessa. Ensin poistettiin mittausaineistosta "huonot" tapahtumat. Tämän jälkeen korjattiin sekä ionien lentoaika- että elektronispektrin spektriviivojen siirtymiä.

7.1 Huonojen tapahtumien poistaminen

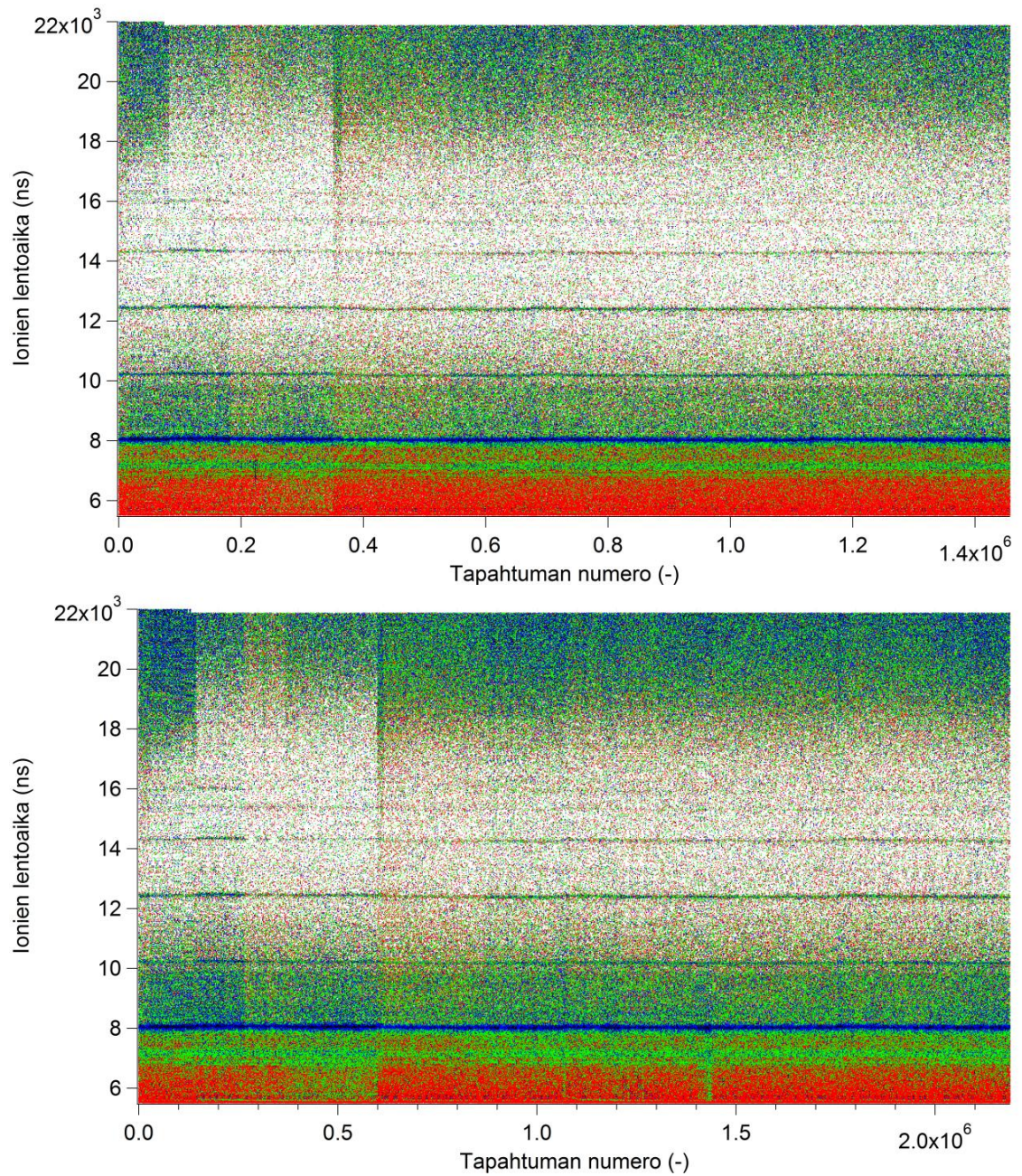
Mittausaineisto saattaa sisältää mittausolosuhteiden muuttumisen johdosta ns. "huonoja" tapahtumia (*bad events*), joita voivat aiheuttaa esimerkiksi laajennus- ja mittauskammion paineen muutokset sekä säteilylähteen sammuminen. Niiden toteamiseksi tutkittiin tarkemmin sekä satunnaisten että koinsidenssi-ionien lentoaikaspektrejä.

Kuvassa 12 on esitetty allekkain mitatut satunnaisten ja koinsidenssi-ionien lentoaikaspektrit. Ionit ovat eri väreillä sen mukaan, kuinka monta ionia kustakin hajoamistapahtumasta on havaittu. Kuvan 12 spektreistä nähdään, että mittausaineisto sisältää jonkin verran "huonoja" tapahtumia (erilaiset viivat ja "värivirheet" spektrissä). Satunnaisten ja koinsidenssi-ionien spektrien x-akselien aikaskaala ei ole sama, joten "huonot" tapahtumat eivät ole suoraan toisiaan vastaavilla tapahtuman numeroilla. Tästä johtuen ne poistettiin kummastakin spektristä silmämääräisesti katsomalla, missä toisiaan vastaavat

kohdat spektreissä ovat. Tähän käytettiin makroa ("*Remove bad events*"), joka poistaa kaikki tapahtumat valitulta väliltä. Kuvassa 13 on esitetty allekkain molemmat ionispektrit korjauksen jälkeen.



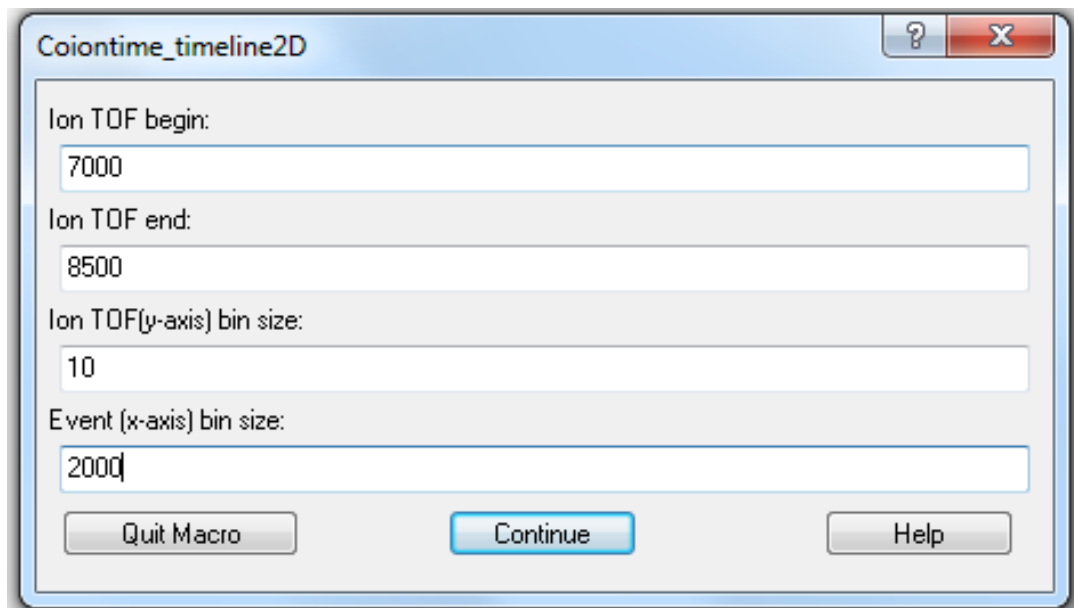
Kuva 12: Ylemmässä kuvassa on esitetty koinvidenssi-ionien ja alemmassa satunnaisten ionien lentoaikaspektri. Kuvissa jokainen havaittu ioni on esitetty värillisenä pisteenä sen mukaan, kuinka monta ionia kustakin hajoamistapahtumasta on havaittu. Kuvissa x-akseli on verrannollinen mittausaikaan, joten ”huonot” tapahtumat eivät ole suoraan toisiaan vastaavilla tapahtuman numeroilla.



Kuva 13: Ylemmässä kuvassa on esitetty koinsidenssi-ionien ja alemmassa satunnaisten ionien lentoaikaspektri ”huonojen” tapahtumien poistamisen jälkeen. Kuvissa jokainen havaittu ioni on esitetty värillisenä pisteenä sen mukaan, kuinka monta ionia kustakin hajoamistapahtumasta on havaittu.

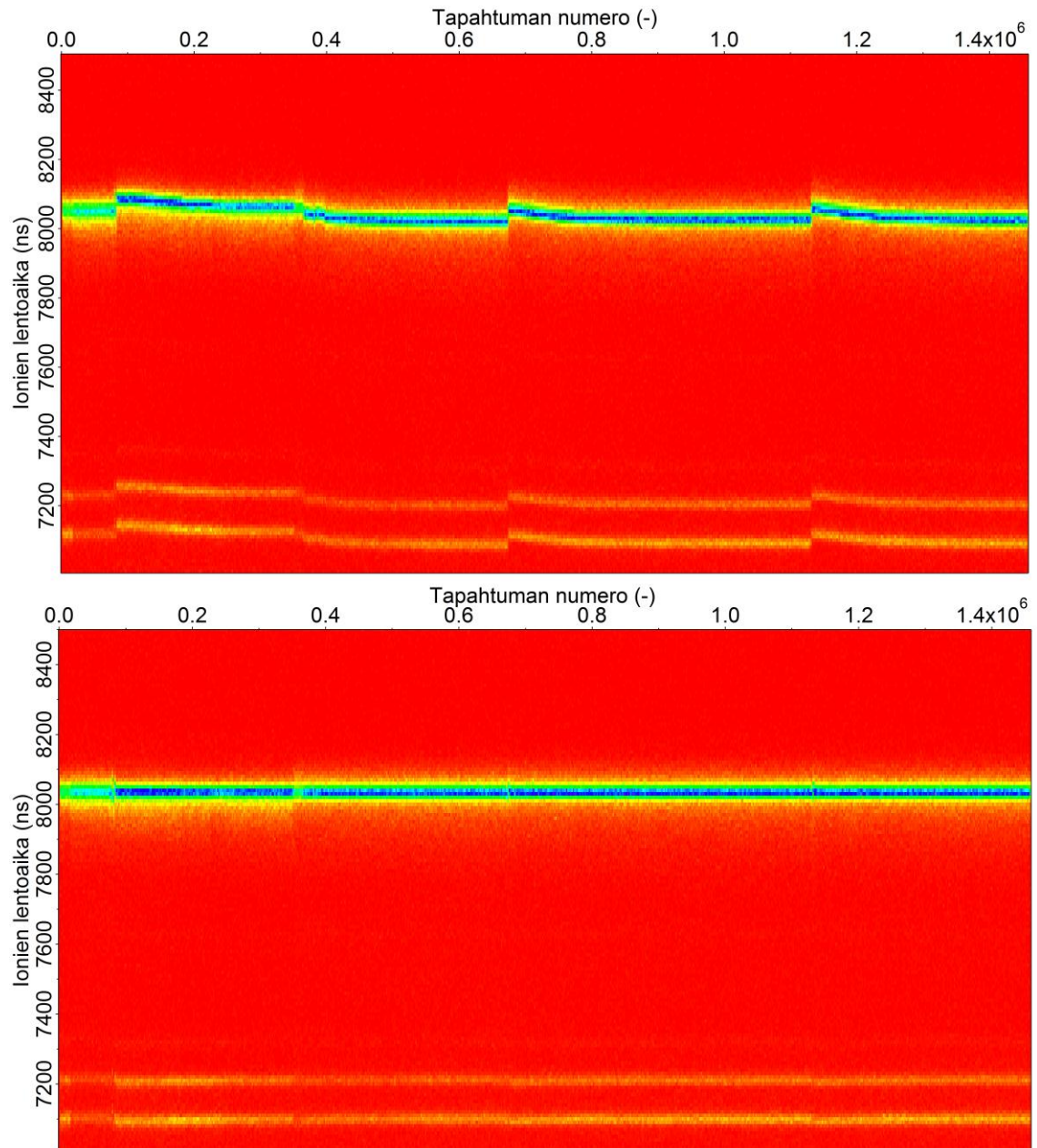
7.2 Spektriviivojen siirtymän korjaus

Mittausaineiston ongelmana on usein myös ionien lentoaikaspektreissä havaittavat spektriviivojen siirtymät (*drift*). Spektriviivat voivat olla vinoja ja katkonaisia, johtuen mittausolosuhteiden (esim. jännitteet, paine) muuttumisesta ajan myötä. Poikkeamien esiintyminen mittausaineistossa varmistettiin tekemällä ionien lentoajalle kaksiulotteinen spektri. Se koostuu pienistä ruuduista, joiden väri kertoo niiden sisältämien tapahtumien lukumäärän. Tällaisen spektrin tekemiseen käytettiin makroa, ”*Make ion TOF timeline 2D plot*”, jonka valintaikkuna on esitetty kuvassa 14. Valintaikkunassa näkyvät myös spektrin muodostamiseen käytetty lentoaikaväli (*Ion TOF begin* ja *Ion TOF end*) sekä lentoaika- ja tapahtuma-asteikon askelkoko. Kuvassa 15 on ylempänä esitetty mittausaineistosta kyseisen makron avulla muodostettu lentoaikaspektri, josta selvästi nähdään spektriviivojen vaativan korjausta.



Kuva 14: ”*Make ion TOF timeline 2D plot*” -makron valintaikkuna. Kuvassa näkyy kaksiulotteisen lentoaikaspektrin muodostamiseen käytetty lentoaikaväli sekä lentoaika- ja tapahtuma-asteikon askelkoko.

Havaittujen lentoaikaspektrin spektriviivojen poikkeamien korjaamiseksi, käytettiin makroa "*Correct TOF drift*", joka analysoi spektriä lyhyt ajanjakso kerrallaan ja siirtää linjattavaksi valitun piikin tiettyyn kohtaan. Tämän makron valintaikkuna, jossa näkyvät korjauksissa käytetyt arvot, on esitetty kuvassa 16. Linjattavaksi valittiin vahvin ja terävin piikki, jonka lentoaika $T \approx 8000 \text{ ns}$. Mittausaineistoa korjattiin lentoajan kalibraatiovakion T_0 suhteen, koska erimassaisten ionien aiheuttamat spektriviivat olivat siirtyneet saman verran (kts. kaava 6.1, s.46). Korjaus tehtiin jälleen sekä satunnaisten että koinssidenssi-ionien lentoaikaspektreille, käyttäen kummassakin korjauksessa samoja arvoja. Ennen korjausten varsinaista tekemistä mittausaineisto kuitenkin vain analysoitiin korjausmakron avulla, jolloin saatiin linjattavan piikin huippuarvoja kuvaava käyrä. Kun hyvä käyrä oli saavutettu (kts. kuva 17, s.61), tehtiin korjaukset mittausdataan. Kuvassa 15 alempana on esitetty mittausten lentoaikaspektri korjausten jälkeen.



Kuva 15: Koindenssi-ionien kaksiulotteinen lentoaikaspektri. Ylemmässä kuvassa on spektri ennen lentoajankorjausta. Siitä huomataan selvästi spektriviivojen vaativan korjausta niiden vinouden ja katkonaisuuden vuoksi. Alemmassa kuvassa on sama spektri lentoajankorjauksen jälkeen.

TofCorr

Data wave: "coiontime"

Events/step: 500

TOF peak window min: 7700

TOF peak window max: 8200

Tstep: 4

New position of TOF alignment peak: 8021

Do correction (0,1)? 1

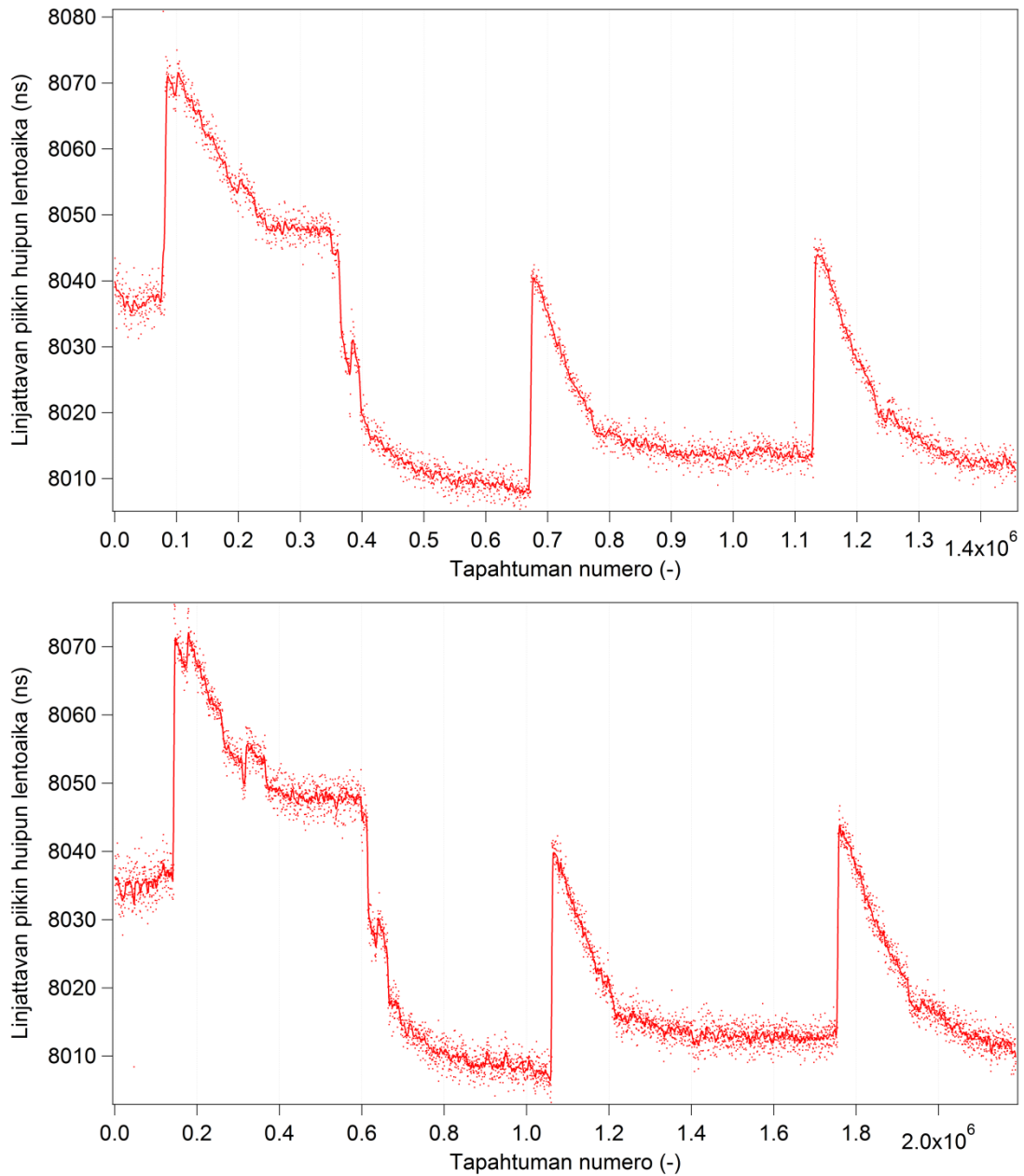
Correct for T0 (0) or C (1)? 0

Smooth factor(0...100, 0-none, 100-linear): 20

Use Gaussian fit (0) or AddWaves (1)? 0

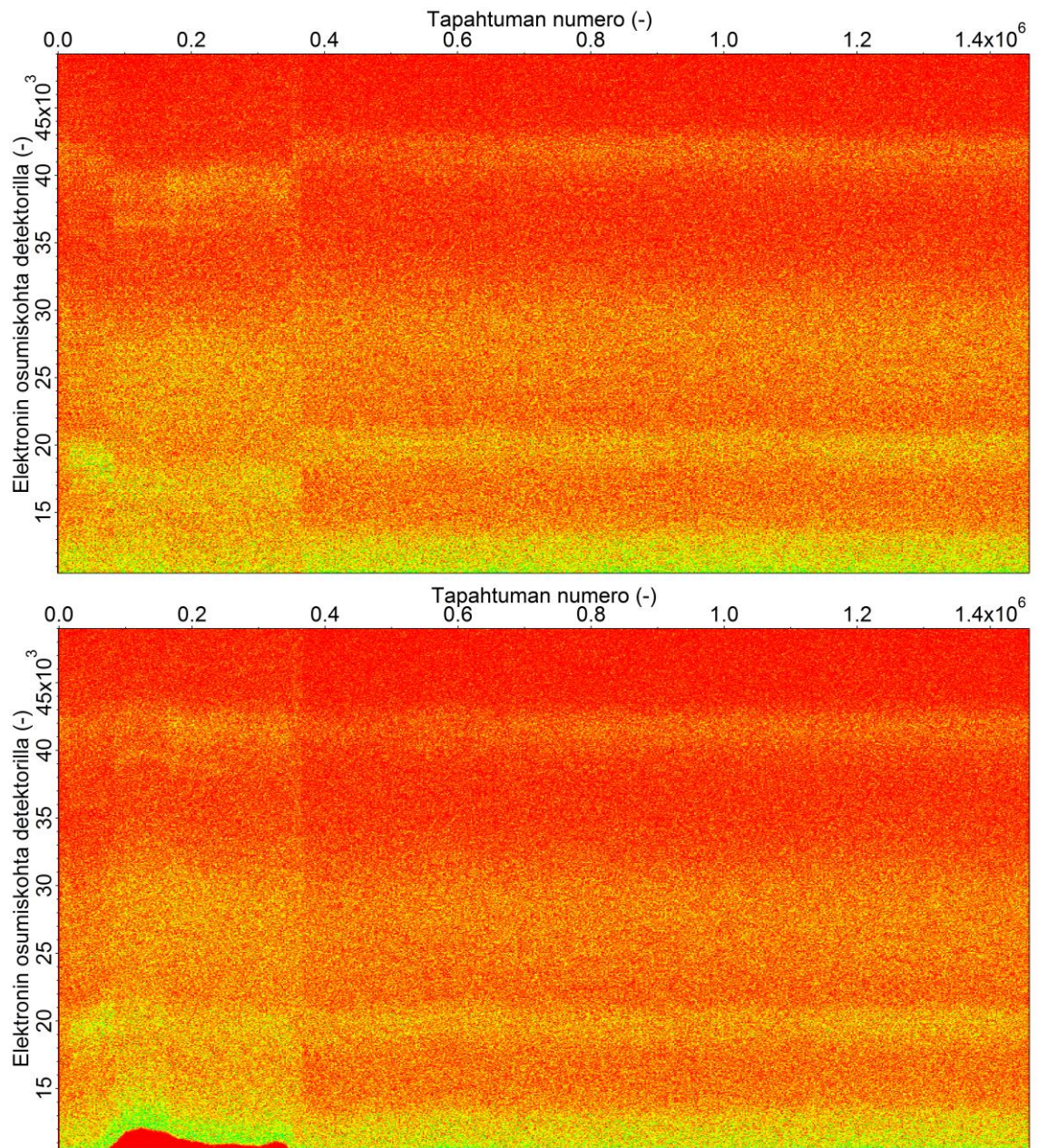
Quit Macro Continue Help

Kuva 16: "Correct TOF drift" -makron valintaikkuna. *Events/step*: määrittää, kuinka monta tapahtumaa on yhdessä aika-askeleessa, *TOF peak window min/max*: lentoajan ylä- ja alaraja, joiden välissä linjattavan piikin lentoajat pysyvät, *Tstep*: uuden lentoaika-spektrin tekemisessä käytettävä aika-askel ja *New position of TOF alignment peak*: lentoaika, johon jokainen piikin huippu kussakin aika-askellessa siirretään.

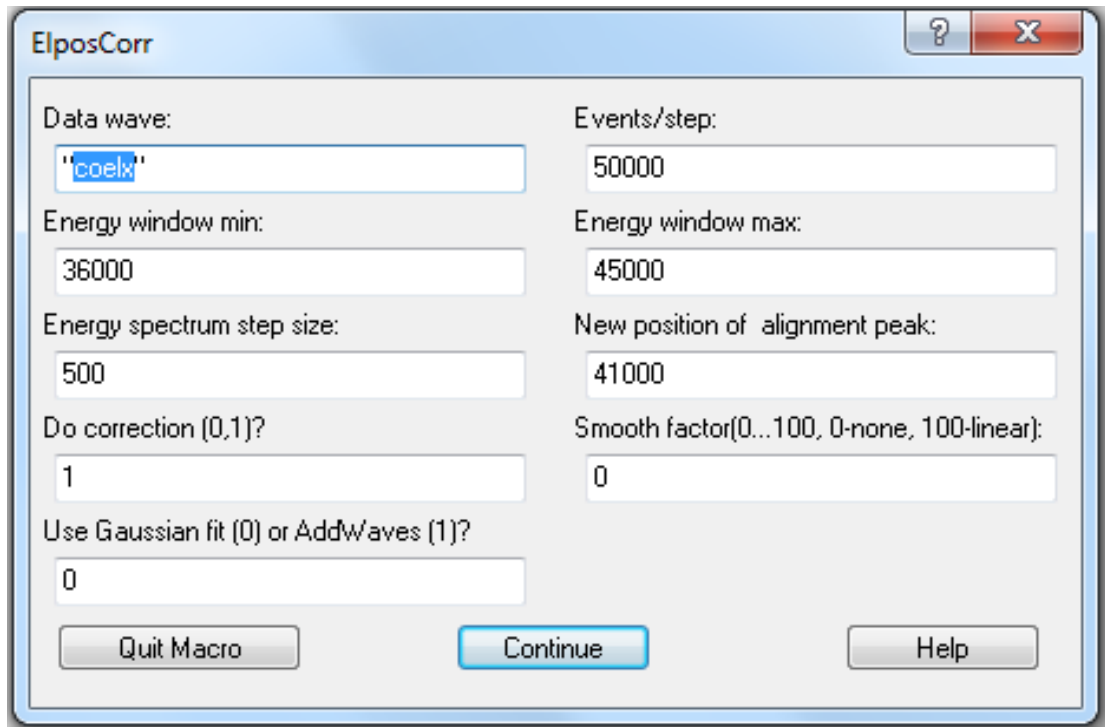


Kuva 17: Kuvassa ylhäällä on koinsidenssi-ioneille linjattavan piikin huippuja vastaavat lentoajat määritetyissä aika-askeleissa (pisteet) sekä saatuun pistejoukkoon tasoitettu käyrä. Kuvassa alhaalla on sama, mutta satunnaisille ioneille.

Samanlaisia spektriviivojen siirtymistä johtuvia ongelmia on yleensä myös mitatussa elektronispektrissä. Ongelmien olemassaolon varmistamiseksi tehtiin myös elektroneille 2D-spektri, makron "*Make electron timeline 2D plot*" avulla. Spektri muodostettiin elektronin osumiskohtien 10000 ja 50000 väliltä käyttäen osumiskohta- ja tapahtumasteikon askelkokoina arvoja 50 ja 2000. Kyseinen 2D-spektri ennen korjauksia on esitetty kuvassa 18 ylimmäisenä. Elektronispektrin spektriviivojen poikkeamien korjaamiseen käytettiin makroa "*Correct el. coord drift*", jonka toimintaperiaate on hyvin samankaltainen kuin ionien lentoaikaspektrin korjaamisessakin käytettävän makron. Elektronispektriin jouduttiin tekemään kolme eri korjausta ennen kuin spektriviivat olivat tyydyttävästi toistensa kanssa linjassa. Ensin elektronispektriä linjattiin kaksi kertaa pienimmän elektronien osumiskohdan omaavan spektriviivan suhteen (osumiskohta ~ 20000). Kolmannessa linjauksessa käytettiin spektriviivaa, jossa elektronien osumiskohta detektorilla oli ~ 41000 . Korjausmakron valintaikkuna on esitetty kuvassa 19, ja siinä näkyvät viimeisessä korjauksessa käytetyt arvot.



Kuva 18: Metanoliklusterimittauksista muodostettu elektronispektri. Ylemmässä kuvassa on elektronispektri ennen korjauksia ja alemmassa korjausten jälkeen.



Kuva 19: "Correct el. coord drift" -makron valintaikkuna. Valintaikkunassa näkyvät kolmannessa (viimeinen korjaus) elektronispektrin korjauksessa käytetyt arvot. Ensimmäisessä korjauksessa käytetyt arvot olivat (lukujen järjestys: rivi kerrallaan vasemmalta oikealle): "coelx", 105000, 16800, 22000, 10, 19866, 1, 0 ja 0. Toisessa korjauksessa käytetyt arvot olivat: "coelx", 40000, 16800, 22000, 500, 19866, 1, 0 ja 0.

8 Mittausaineiston asteikkojen kalibrointi

8.1 Elektronien energia-asteikon kalibrointi

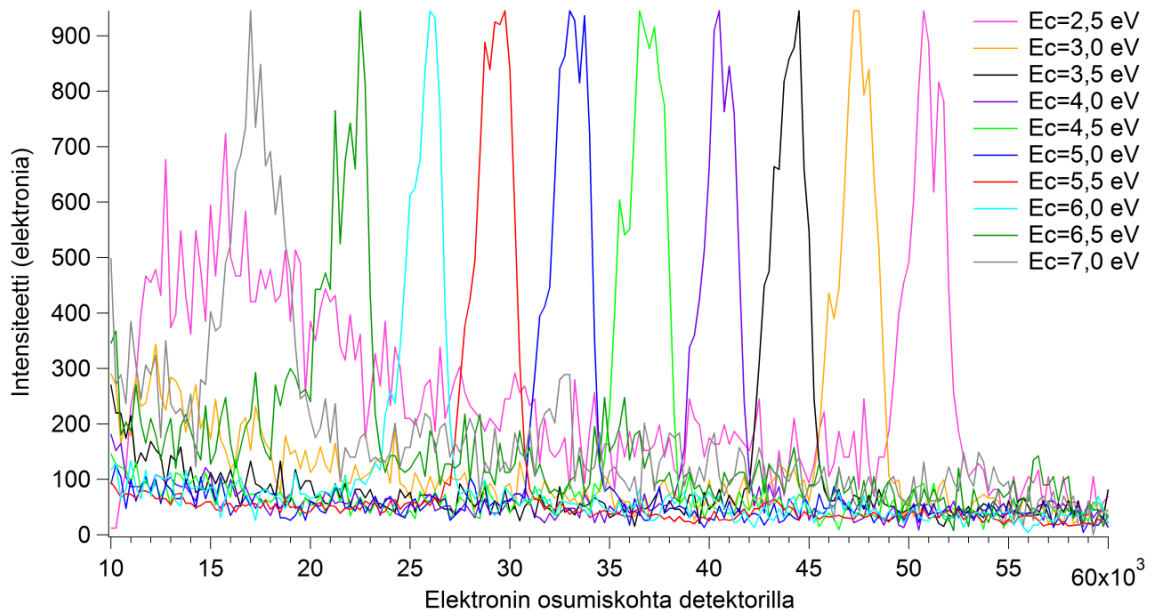
PEPICO-mittauksissa saadaan tietoa siitä, mihin kohtaan detektoria havaitut elektronit ovat osuneet. Mittausaineiston analysoinnin kannalta on kuitenkin mielenkiintoisempaa tietää havaittujen elektronien liike- tai sidosenergia. Tämän selvittämiseksi oli mitatuille elektronispektreille tehtävä energiakalibraatio, eli osumiskohdista saatu tieto oli muutettava liike-energiaksi.

8.1.1 Puolipalloanalysaattorin dispersiön määrittäminen

Energiakalibraatiota varten tehtiin metanoliklusterimittausten jälkeen vielä kalibraatiomittauksia käyttämällä argonia kalibraatiokaasuna. Argon on jalokaasu, ja sitä käytetään usein kalibraationäytteenä, koska sen fotoelektronispektrillä on yksinkertainen rakenne, ja sen energiatasorakenne tiedetään todella tarkasti. Kalibraatiomittauksia tehtiin yhteensä kuusi kappaletta käyttäen samaa läpäisyenergiaa $E_{pass} = 50 \text{ eV}$ ja puolipalloanalysaattorin sisääntuloraon kokoa $s_1 = 1 \text{ mm}$ kuin metanoliklusterimittauksissakin. Mittausten välillä vaihdeltiin elektronispektrometrin (*Omicron EA-125 – Quantar*) liike-energia-asetusta E_{center} siten, että argonin spektriipiikki liikkui detektorin ikkunan oikeasta reunasta vasempaan reunaan.

Kalibraatiomittausten spektrit on esitetty kuvassa 20. Kuvan jokaisesta spektristä määritettiin havaitun spektriipiikin huippujen paikat käyrän sovituksella elektronispektrometrin dispersiökäyrän määrittämistä varten. Argonilla on kaksi $3p$ – spektriipiikkiä ($3p_{\frac{1}{2}}$ ja $3p_{\frac{3}{2}}$), jotka nyt ovat, riittämättömän resoluution vuoksi, yhteensulautuneita. Kalibraatiomittauksien spektreihin sovitettiin kuitenkin vain yksi piikki, koska tällainen sovitus aiheuttaa piikin paikkaan vain hyvin pienen poikkeaman. Koska kaasupurkauslampan tuottaman ultra-

violettisäteilyn energia ($h\nu = 21,2 \text{ eV}$) ja argonin $3p_{\frac{3}{2}}$ -spektriipiikin sidosenergia tiedettiin tarkasti ($E_b = 15,76 \text{ eV}$ [58]), voitiin elektronien saama todellinen liike-energia laskea: $E_{kin} = h\nu - E_b = 21,22 \text{ eV} - 15,76 \text{ eV} = 5,46 \text{ eV}$. Dispersiokäyrän määrittämiseksi laskettiin todellisen liike-energian ja puolipalloanalysointorin liike-energia-asetusten välinen erotus, ja se esitettiin kalibraatiomittauksista määritettyjen argonin $3p_{\frac{3}{2}}$ -spektriipiikkien huippujen paikkojen funktiona. Määritetyt spektriipiikkien paikat eri liike-energia-asetuksilla Cal_X , mittausten liike-energia-asetukset E_{center} sekä todellisen liike-energian ja liike-energia-asetusten väliset erotukset Cal_{dE} on esitetty taulukossa 3. Näihin mittapisteisiin (Cal_{dE} , Cal_X) sovitettiin kolmannen asteen polynomi $dE = K_0 + K_1x + K_2x^2$ Igor Pro:lla käyttäen ”Analysis/Curve fitting” -valikkoo. Polynomien vakiokerroimet K_1 ja K_2 antavat dispersiokäyrän käytetyllä läpäisyenergian arvolla. Vakiokerrointa K_0 voidaan käyttää spektrin energiasiirtymän korjaamiseen. Kalibraatiomittauksien avulla saatu dispersiokäyrä ja vakiokerroimet K_0 , K_1 ja K_2 on esitetty kuvassa 21.

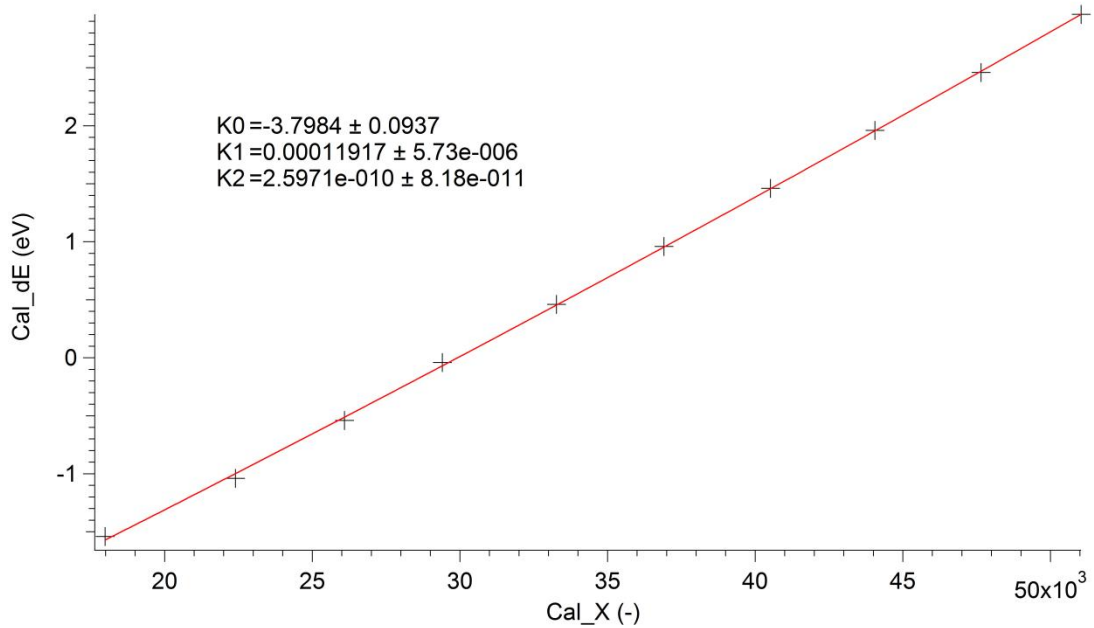


Kuva 20: Argonin $3p$ -fotoelektronipiikeille suoritettu mittaussarja elektronien energia-asteikon kalibroimiseksi. Eriväriset käyrät vastaavat eri liike-energia-asetuksilla E_{center} tehtyjä mittauksia.

Taulukko 3: Argonin 3*p* -fotoelektronipiikeille suoritetusta mittausarjasta määritetyt piikkien huippujen paikat Cal_X eri liike-energia-asetuksilla E_{center} sekä todellisen liike-energian E_{kin} ja liike-energia-asetusten E_{center} väliset erotukset Cal_{dE} . Todellinen liike-energia $E_{kin} = 5,46 \text{ eV}$.

Cal_X (-)	E_{center} (eV)	Cal_{dE} (eV)
51037,9	2,5	2,96
47646,7	3,0	2,46
44053,8	3,5	1,96
40519,4	4,0	1,46
36912,2	4,5	0,96
33270,9	5,0	0,46
29407,9	5,5	-0,04
26089,5	6,0	-0,54
22398,7	6,5	-1,04
17983,9	7,0	-1,54

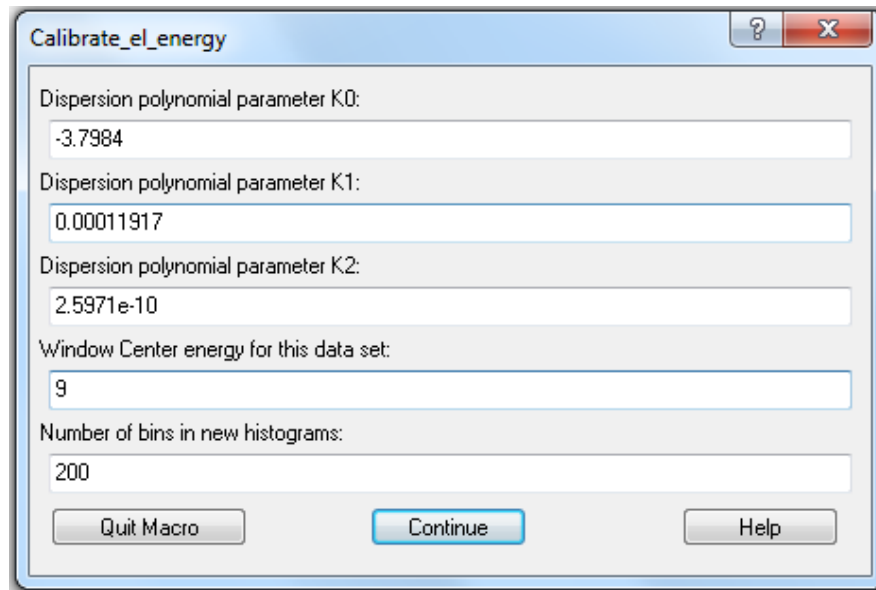
Laskuesimerkki: $Cal_{dE} = E_{kin} - E_{center} = 5,46 \text{ eV} - 2,5 \text{ eV} = 2,96 \text{ eV}$



Kuva 21: Argonilla suoritetujen kalibraatiomittausten avulla määritetyt mittapisteet sekä niihin sovitettu $dE = K_0 + K_1x + K_2x^2$ dispersiokäyrä läpäisyenergian arvolla $E_{pass} = 50 eV$. Kuvassa näkyvät myös sovituksesta saadut käyrän vakiokertoimet K_0 , K_1 ja K_2 .

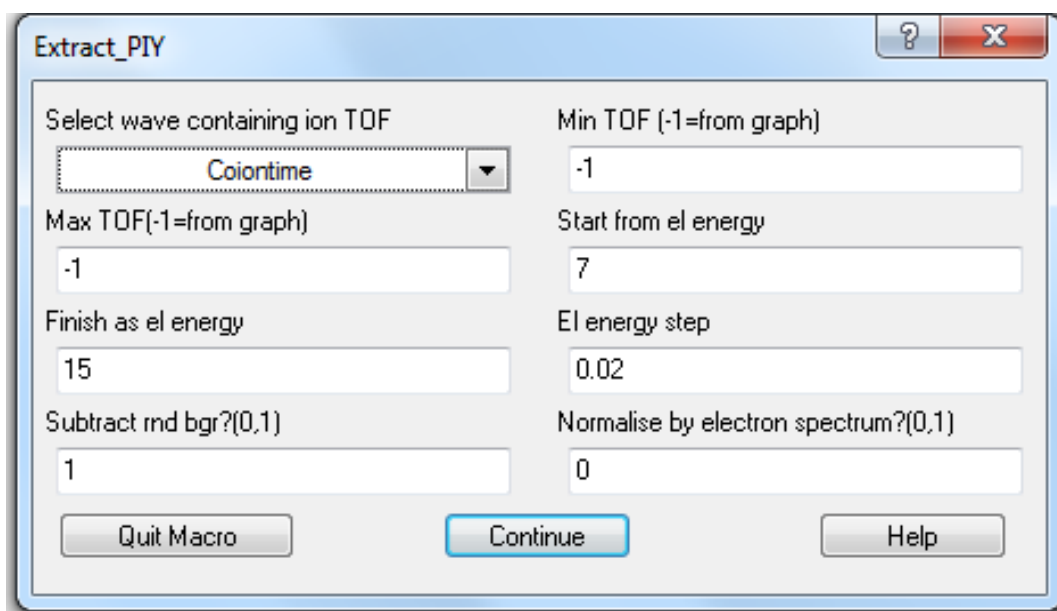
8.1.2 Elektronien energia-asteikon siirtymän määrittäminen ja sen korjaus

Elektronien energia-asteikon siirtymän määrittämiseksi oli metanoliklusterimittausten tiedot elektronien osumiskohdista muutettava havaittujen elektronien liike-energiaksi määritettyjen kalibraatioparametrien (K_0 , K_1 ja K_2) avulla. Tämän toteuttamiseksi käytettiin Igor Pro:n ”Coincidence” -valikosta makroa ”Convert el. coord. to energy”. Tämän makron valintaikkuna on esitetty kuvassa 22, ja siinä näkyvät myös asteikon muuntamisessa käytetyt arvot. Kyseisessä kuvassa neljäs arvo ylhäältä päin on mittauksissa käytetty puolipalloanalysoitsijan liike-energia-asetus E_{center} , joka metanoliklusterimittauksissa oli $9 eV$.



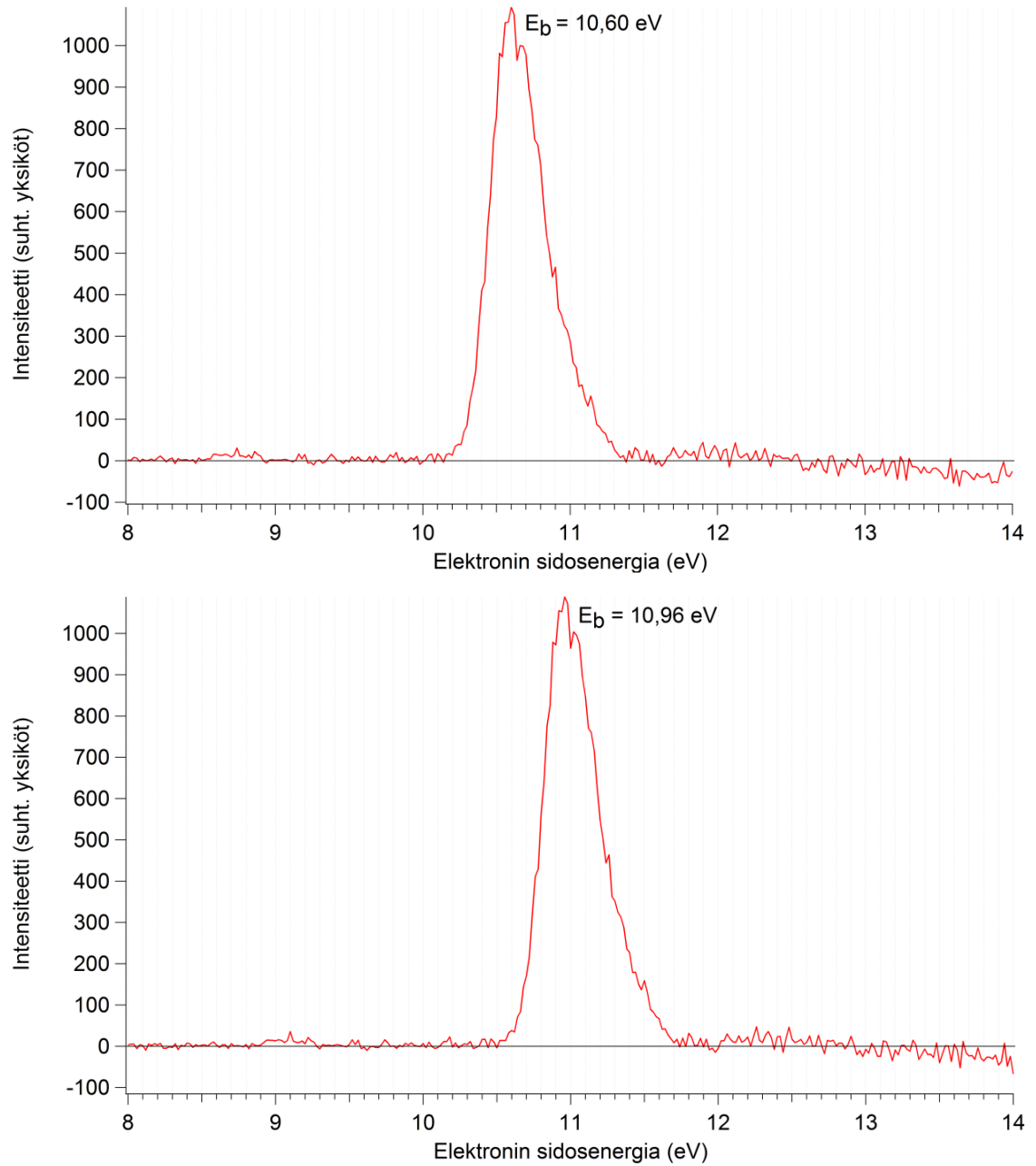
Kuva 22: ”Convert el. coord. to energy” -makron valintaikkuna. Valintaikkunassa näkyvät kalibraatioparametrit (K_0 , K_1 ja K_2) sekä puolipalloanalysoitsijan liike-energia-asetus (*window center energy*), joita on käytetty elektronien osumiskohtien muuntamisessa liike-energiaksi.

Koska mittauksissa käytetty ultraviolettisäteilyn energia tiedettiin tarkasti ($h\nu = 21,2 \text{ eV}$), voitiin liike-energia-asteikko muuntaa helposti sidosenergia-asteikoksi kirjoittamalla *Igor Pro*:n komentoikkunaan: ” $elx = 21,2 - elx$ ” ja ” $coelx = 21,2 - coelx$ ”. Nyt voitiin määrittää elektronispektrin energiasiirtymä vertaamalla mittauksissa saatua metanolimolekyylin valenssielektronin sidosenergiaa kirjallisuusarvoon. Tehtiin metanoli-ionille ($M = 32 \text{ u}$) koinsidenssi-ionin tuottoa kuvaava *CIY*-käyrä (*CIY = Coincidence ion yield*), joka siis kuvaa analysoitavan ionin intensiteettiä koinsidenssielektronien sidosenergian funktiona, käyttäen *Igor Pro*:n ”Coincidence” -valikosta makroa ”*Make CIY curve*”. Tämän makron valintaikkuna on esitetty kuvassa 23, ja siinä näkyvät myös *CIY*-käyrän muodostamisessa käytetyt arvot. Makron avulla muodostettu *CIY*-käyrä on esitetty kuvassa 24 ylhäällä, ja se siis kuvaa havaitun metanoli-ionin intensiteettiä koinsidenssielektronien sidosenergian funktiona. *CIY*-käyrältä luettiin havaitun piikin huippua vastaava elektronien sidosenergia, joksi saatiin $E_b = 10,60 \text{ eV}$. Metanolimolekyylin vertikaaliselle ionisaatioenergielle on esitetty kirjallisuudessa arvo $I_{ve.} = 10,96 \text{ eV}$ [38, 59]. Tämä arvo eroaa mittauksissa saadusta arvosta $\Delta E = 0,36 \text{ eV}$, joka on nyt siis elektronispektrin siirtymän energia-arvo.



Kuva 23: *CIY*-käyrän muodostamiseen käytettävän makron valintaikkuna. Ikkunaan on syötetty tiedot elektronien sidosenergia-asteikon pituudesta ja askelkoosta sekä valittu taustan poisto.

Määritetty elektronispektrin energiasiirtymä korjattiin kalibroimalla mittausdata uudelleen. Elektronispektriä piti saadun *CIY*-käyrän perusteella siirtää $0,36 \text{ eV}$ suuremmalle sidosenergialle. Käytettiin jälleen ”*Convert el. coord. to energy*” -makroa, jonka valintaikkunaan vaihdettiin kalibraatioparametriksi $K_0 = -3,7984 \text{ eV} - 0,36 \text{ eV} = -4,1584 \text{ eV}$. Parametrien K_1 ja K_2 arvot pidettiin samoina kuin ensimmäisessä kalibraatiossa. Kalibraation jälkeen liike-energia-asteikko muutettiin sidosenergia-asteikoksi samoin kuin edellä, ja kalibraation onnistumisen varmistamiseksi tehtiin vielä uudelleen metanoli-ionin *CIY*-käyrä, joka on esitetty kuvassa 24 alhaalla. Spektriinkin huippu on nyt halutusti sidosenergialla $E_b = 10,96 \text{ eV}$.



Kuva 24: Ylhäällä on metanoli-ionin $C1Y$ -käyrä ennen elektronispektrin energiasiirtymän korjausta ja alhaalla sen jälkeen.

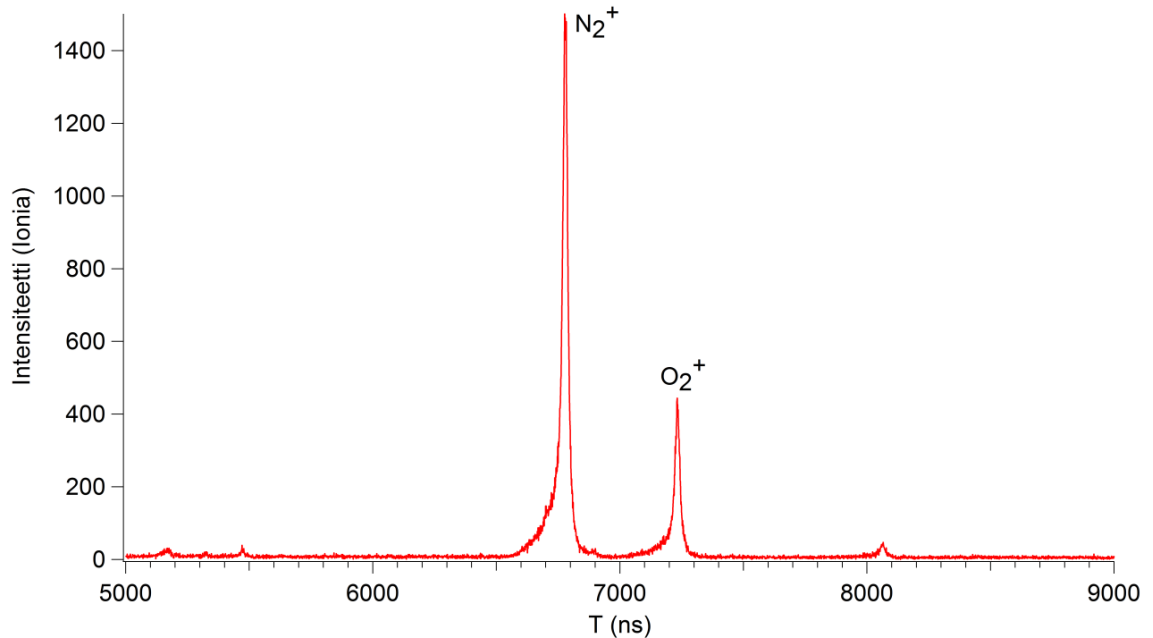
8.2 Ionien lentoaika-asteikon kalibrointi ja spektrioppiikkien tunnistaminen

PEPICO-mittauksissa havaitaan säteilytyksen seurauksena syntyneiden elektronien lisäksi myös ioneja. PEPICO-mittausten tulokset esitetään yleensä kaksiulotteisena karttana, jossa havaittujen ionien lentoaika on y-akselilla ja elektronien liike- tai sidosenergia x-akselilla (kts. s.91). Vaikka tulosten esittämisessä käytetäänkin lentoaika-asteikkoa, on ionien tunnistamisen kannalta oleellista tietää niiden massa. TOF-spektrometrillä siis mitataan syntyneiden ionien lentoaika, ja sen avulla voidaan, kaavaa (6.1) apuna käyttäen, selvittää myös ionien massa.

Kaavassa (6.1) esiintyvät kalibraatiovakiot T_0 ja C selvitettiin ennen klusterimittausten aloittamista mitatun jäännöskaasun lentoaikaspektrin avulla. Spektristä tunnistettiin typi- ja happi-ioneja (N_2^+ ja O_2^+) vastaavat spektrioppiikit. Tämän jälkeen lentoaikaspektri muutettiin massaspektiksi, tunnistettuja spektrioppiikkejä hyödyntäen, *Igor Pro* -ohjelman ”Coincidence” -valikon ”Rebin TOF to M 2 peaks” -makron avulla. Kun kahden spektrioppiikin massa ja lentoaika tunnetaan, voidaan vakiot T_0 ja C ratkaista yhtälöparin avulla (kts. kpl 6.3.1). Kalibraatiovakioiksi saatiin $T_0 = 187,09 \text{ ns}$ ja $C = 1245,38 \text{ ns} \times \sqrt{\frac{e}{u}}$. Mitattu jäännöskaasun lentoaikaspektri on esitetty kuvassa 25 ja lentoaikaspektrin avulla muodostettu massaspektri liitteessä B.

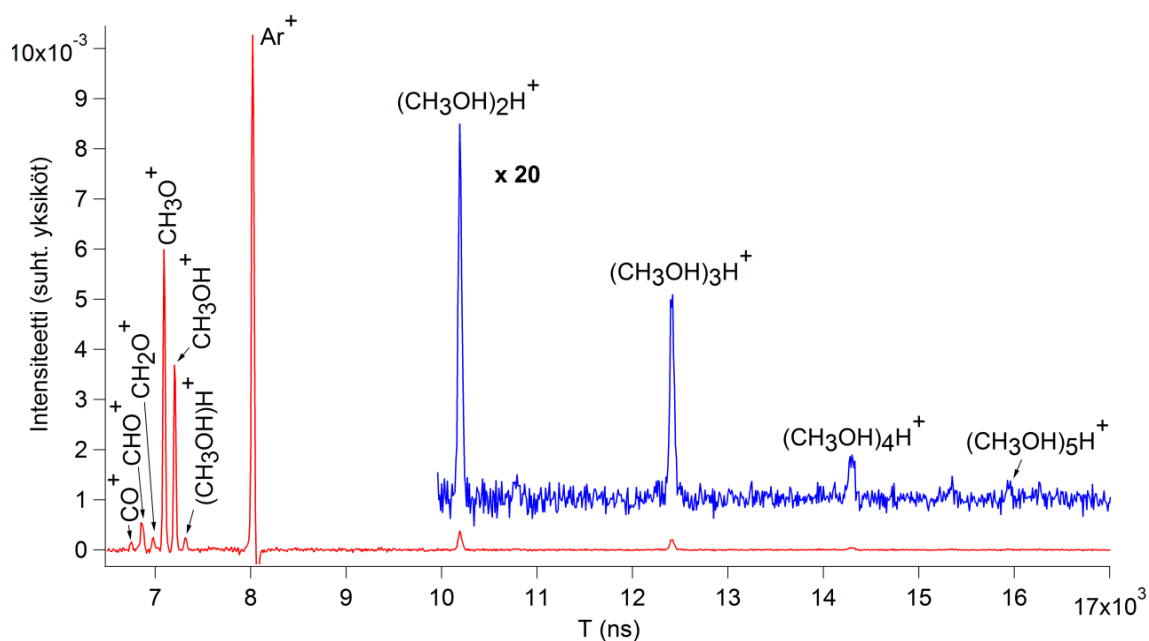
PEPICO-mittauksista saatu mittausaineisto sisältää myös niin kutsuttuja ”väärä” tapahtumia (*false coincidences*, kts. s.32). Näiden tapahtumien todennäköisyys pyrittiin mittaauksissa minimoimaan pitämällä ionisaatiovilkkaus pienenä, eli mittausten aikana havaittiin $\sim 25 - 50 \text{ elektronia/s}$. Lisäksi rekisteröitiin myös satunnaisia tapahtumia (*random coincidences*, kts. s.34), jotka simuloivat väärä tapahtumia. Nämä tapahtumat poistettiin havaituista koinsidenssitapahtumista. Tällöin saatiin siis spekttri, joka sisältää keskimäärin vain aitoja/todellisia koinsidenssitapahtumia (*true coincidences*, kts. s.33). Tällainen todellisista tapahtumista syntyneiden koinsidenssi-ionien lentoaikoja kuvaava spekttri muodostettiin siis koinsidenssi- ja satunnaisten ionien lentoaikaspektrien erotuksena. Koinsidenssi- ja satunnaisten ionien lentoaikaspektrien spektrioppiikkien intensitee-

tit on spektreissä jaettu kyseistä mittausta vastaavien aloitussignaalien (elektronit ja pulssit) lukumäärällä (*electron ja random triggers*, kts. s.38), jotta spektrit voidaan vähentää toisistaan todellisten koinvidenssi-ionien lentoaikaspektrin muodostamiseksi.



Kuva 25: Jäännöskaasun lentoaikaspektri. Vakiot T_0 ja C määritettiin N_2^+ - ja O_2^+ -ione- ja vastaavien spektriipiikkien avulla.

PEPICO-mittausten todellisten koinvidenssi-ionien lentoaikaspektri muutettiin, spektri- piikkejä vastaavien ionien tunnistamiseksi, massaspektriiksi. Tässä käytettiin apuna mitattua jäännöskaasun lentoaikaspektriä, ja sen avulla määritettyjä kalibraatiovakioita T_0 ja C . Kun spektriipiikit oli tunnistettu, kalibraatio tehtiin uudelleen, ja vakiot tarken- tuivat arvoihin $T_0 = 210,65 \text{ ns}$ ja $C = 1235,17 \text{ ns} \times \sqrt{\frac{e}{u}}$. Lentoaikaspektrin avulla muodostettu massaspektri on esitetty liitteessä C, ja siihen on merkitty spektriipiikkejä vastaavat ionit. Kuvassa 26 on esitetty ionien lentoaikaspektri, johon on myös merkitty, massaspektrin avulla tunnistetut, spektriipiikkejä vastaavat ionit. Taulukossa 4 on vielä esitetty lentoaikaspektrissä havaitut ionisignaalit ja niitä vastaavat ionien massat.



Kuva 26: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista muodostettu ionien lentoaika-spektri. Spektristä on poistettu väärin koinsidenssitapahtumien aiheuttama tausta. Klusterisignaalien toteamiseksi spektrin loppuosaa on vahvistettu 20-kertaiseksi (sininen käyrä).

Taulukko 4: PEPICO-mittauksissa lentoaika-spektrissä havaitut ionisignaalit ja ioneja vastaavat massat (kts. kuva 26 ja liite C).

m (u)	Ioni
28	CO^+ , N_2^+
29	CHO^+ , COH^+
30	CH_2O^+ , $CHOH^+$
31	CH_3O^+ , CH_2OH^+
32	CH_3OH^+ , O_2^+
33	$(CH_3OH)H^+$
40	Ar^+
65	$(CH_3OH)_2H^+$
97	$(CH_3OH)_3H^+$
129	$(CH_3OH)_4H^+$
161	$(CH_3OH)_5H^+$

9 Ionien lentoaikaspektrin analysointi

9.1 Metanolimonomeerin hajoaminen ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta

PEPICO-mittauksissa käytettiin ultraviolettisäteilyä, jonka energia oli 21,2 eV. Näistä mittauksista muodostetussa ionien lentoaikaspektrissä (kuva 26) havaitaan fragmentteja, jotka ovat syntyneet metanolimonomeerin hajoamisen seurauksena. Tällaisia fragmentteja ovat CH_3OH^+ , CH_3O^+/CH_2OH^+ , $CH_2O^+/CHOH^+$, CHO^+/COH^+ ja CO^+ . Metanolimonomeerin hajoamisen havainnollistamiseksi määritettiin havaittujen fragmenttien intensiteetit. Intensiteetit määritettiin vertailun vuoksi kahdella eri menetelmällä.

Spektriipiikin intensiteettiä vastaa sen pinta-ala (tietyn massan omaavien, havaittujen ionien lukumäärä). Havaittujen fragmenttien spektriipiikkien pinta-alat määritettiin sovittamalla niihin mallikäyrät pienimmän neliösumman menetelmällä (*least-squares fitting*). Sovitusprofiilina käytettiin Voigtin profiilia (Gaussin ja Lorenzin profiilien konvoluutio), johon oli myös mahdollista lisätä asymmetrinen levenemä. Tämän lisäksi fragmenttien spektriipiikkien pinta-alat määritettiin suoraan laskemalla yhteen spektrikanavien intensiteetit sillä lentoaika-alueella, joka sisälsi vain valitun spektriipiikin. Suoran pinta-alan määrittämisen haittapuolena on, että jos spektriipiikit ovat osittain päällekkäin, niiden pinta-aloja ei pystytä määrittämään luotettavasti. Spektriipiikkien luotettava pinta-alojen määrittäminen onnistuu nimenomaan sovitusmenetelmällä, jos sovitukseen käytetään useita käyriä.

Suora spektriipiikkien pinta-alojen määrittäminen tehtiin *coiontime_diff* -lentoaikaspektriin, joka kuvaa todellisten koinsidenssi-ionien lentoaikoja. Sovitusta taas ei kannattanut tehdä suoraan kyseiseen lentoaikaspektriin, sillä se on muodostettu kahden mitatun lentoaikaspektrin erotuksena. Nämä kaksi spektriä on tehty vertailukelpoisiksi jakamalla havaittujen ionien lukumäärät aloitussignaalien lukumäärällä, joten ionien lukumäärä ei niissä suoraan vastaa todellista jakaumaa. Tästä johtuen *coiontime_Hist* - ja *rndiontime_Hist* -spektrit kerrottiin ensin spektrin mittausta vastaavien aloitussignaalien luku-

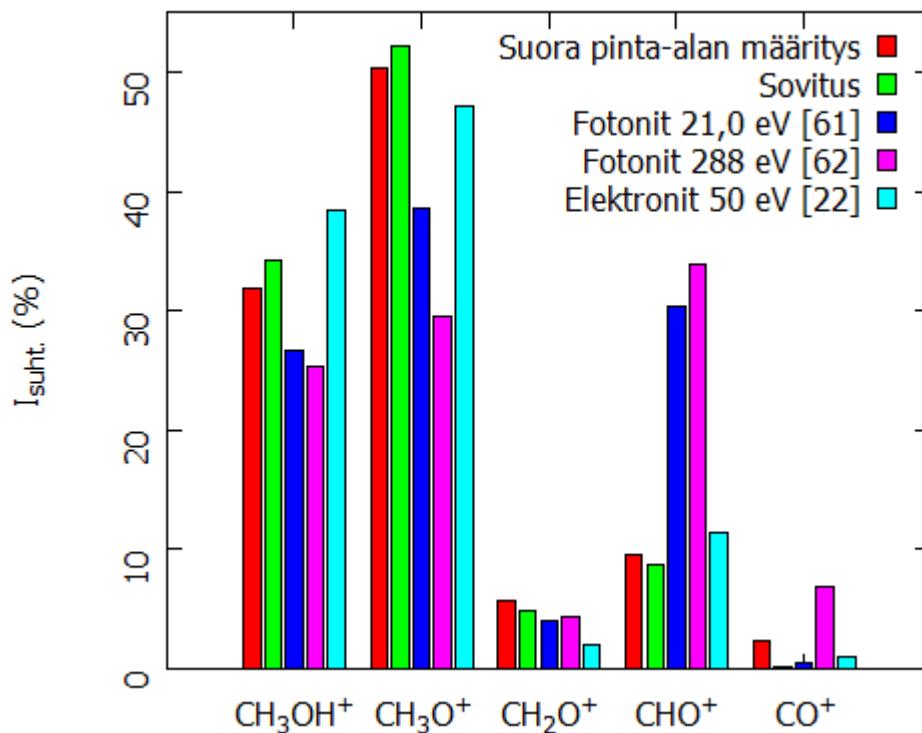
määrällä (elektronit ja pulssit), eli *coiontime_Hist* -spektri kerrottiin havaittujen elektronien lukumäärällä (*coincidence triggers*) ja *rdiontime_Hist* -spektri ionien lentoaika-mittauksen aloittaneiden pulssien lukumäärällä (*random triggers*), jotta saataisiin havaittujen ionien lukumäärät vastaamaan todellista jakaumaa. Näissä PEPICO-mitauksissa oli havaittuja elektroneja $N_{coincidence\ trigg.} = 2,67306 \times 10^6$ ja pulsseja $N_{random\ trigg.} = 4,30014 \times 10^6$. Tämän jälkeen kyseisten spektrien spektriipiikkeihin sovitettiin epäsymmetrinen Voigtin profiili. Kummastakin spektristä sovittamalla saadut piikkien pinta-alat jaettiin jälleen vastaavien aloitussignaalien lukumäärällä, ja lopuksi *Coiontime_Hist* -spektrin sovituksessa saadusta piikin pinta-alasta vähennettiin *Rdiontime_Hist* -spektrin sovituksessa saatu vastaavan piikin pinta-ala. Näin saatiin *coiontime_diff* -lentoaikaspektriä vastaavat havaittujen fragmenttien intensiteetit. Suhteelliset intensiteetit, kaikille tässä työssä havaituille fragmenteille, laskettiin vertaamalla tarkasteltavan fragmentin intensiteettiä kaikkien havaittujen fragmenttien intensiteetteihin. Kuvat spektreihin tehdyistä sovituksista löytyvät liitteestä D (fragmenttien spektriipiikkejä vastaavat sovitukset on esitetty liitteen D kuvassa 1). Kaikissa sovituskuvasissa on lisäksi esitetty taulukot, joissa näkyvät mittapisteisiin sovitettujen piikkien parametrit (lentoajat, piikkien korkeudet, pinta-alat, epäsymmetrisyys, puoliarvovolevydet). Ionien lentoaikaspektreistä määritetyt metanolimonomeerin hajoamisessa syntyneiden fragmenttien spektriipiikkejä vastaavat pinta-alat ja suhteelliset intensiteetit, sekä sovitus- että suora pinta-alan määrittäminen käyttäen, on esitetty taulukossa 5. Suhteelliset intensiteetit (sovitus ja suora pinta-alan määrittäminen) on esitetty myös pylväsdiagrammina kuvassa 27. Pylväsdiagrammi on tehty ohjelmalla *Gnuplot 5.0*.

Taulukko 5: Sovitusta käyttäen määritetyt, metanolimonomeerin hajoamisessa syntyneitä fragmentteja vastaavat, lentoaikaspektrien spektriipiikkien pinta-alat A_{rndion} ja A_{coion} (satunnaiset ja koinsidenssi-ionit), jaettujen pinta-alojen erotuksena sekä suoralla pinta-alan määrittelyllä saadut piikkien intensiteetit $I_{sovitus}$ ja I_{area} sekä molemmilla tavoilla määritetyistä intensiteeteistä lasketut suhteelliset intensiteetit $I_{suht.}^{sovitus}$ ja $I_{suht.}^{area}$.

<i>Ioni</i>	A_{coion}	A_{rndion}	$I_{sovitus}$	I_{area}	$I_{suht.}^{sovitus}$ (%)	$I_{suht.}^{area}$ (%)
CO^+	10784	17138	4,88760 $\times 10^{-5}$	8,64101 $\times 10^{-4}$	0,2	2,3
CHO^+/COH^+	35120	46778	2,26020 $\times 10^{-3}$	3,52793 $\times 10^{-3}$	8,7	9,6
$CH_2O^+/CHOH^+$	9105	9260	1,25279 $\times 10^{-3}$	2,12090 $\times 10^{-3}$	4,8	5,8
CH_3O^+/CH_2OH^+	84193	77017	1,35866 $\times 10^{-2}$	1,85415 $\times 10^{-2}$	52,1	50,4
CH_3OH^+	55451	50859	8,91710 $\times 10^{-3}$	1,17504 $\times 10^{-2}$	34,2	31,9

Laskuesimerkki: $I_{sovitus}(CH_3OH^+) = \frac{A_{coion}}{N_{coincidence\ trigg.}} - \frac{A_{rndion}}{N_{random\ trigg.}}$

$$= \frac{55451}{2,67306 \times 10^6} - \frac{50859}{4,30014 \times 10^6} = 8,91710 \times 10^{-3}$$



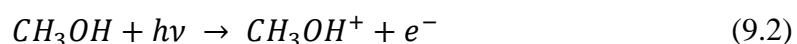
Kuva 27: Metanolimonomeerin hajoamisessa syntyneille fragmenteille määritetyt suhteelliset intensiteetit sekä sovitus (vihreä palkki) että suoraa pinta-alan määrittystä (punainen palkki) käyttäen. Kuvassa on myös esitetty muissa tutkimuksissa kyseisille fragmenteille määritetyt suhteelliset intensiteetit sekä niissä käytetty ionisaatiomenetelmä (fotonit tai elektronit) ja energia.

Kuvasta 27 huomataan, että tässä tutkimuksessa eri tavoilla määritetyt intensiteetit vastaavat suhteellisen hyvin toisiaan. Huomattavin ero määritettyjen intensiteettien välillä on fragmenttia CO^+ vastaavan spektriipiikin kohdalla. Tämä on luonnollista, sillä kun spektriipiikki on pieni, käyrän sovittaminen mittapisteisiin on haastavampaa ja suoralla pinta-alan määrittäyksellä saadun pinta-alan virhe suhteessa piikin pinta-alaan kasvaa, koska piikin pinta-alaan mukaan tulevan taustan osuus piikin kokonaispinta-alasta on usein suurempi.

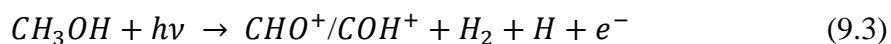
Kun verrataan kuvasta 27 tässä työssä määritettyjä suhteellisia intensiteettejä eri fragmenteille, huomataan, että metanolimonomeerin yleisin hajoamisreitti on CH_3O^+/CH_2OH^+ fragmentin muodostuminen:



Kyseisen fragmentin osuus kaikista havaituista fragmenteista on noin 52 %. Huomattavan yleistä myös on, että ionisaation seurauksena syntyy vain metanoli-ioni (eli varsinaista molekyylin hajoamista ei tapahdu):



Tämän ionin (CH_3OH^+) osuus kaikista metanolimonomeerin hajoamisessa havaituista ioneista on noin 34 %. Kolmen muun havaitun fragmentin (CO^+ , CHO^+/COH^+ ja $CH_2O^+/CHOH^+$) suhteelliset osuudet kaikista, metanolimonomeerin hajoamisen seurauksena, havaituista ioneista ovat suhteellisen pieniä. Näistä yleisin hajoamisreitti kuitenkin on CHO^+/COH^+ fragmentin muodostuminen, noin 9 % prosenttiosuudella:



9.1.1 Tutkimustulosten kirjallisuusvertailu

Metanolimonomeerin hajoamista säteilyn vaikutuksesta on tutkittu eri ionisoivan säteilyn energioilla [60, 61, 62]. Suunnilleen samalla säteilyenergialla (21,0 eV), kuin mitä tässä työssä käytettiin, havaittiin metanolimonomeerin hajoamisen seurauksena seuraavat fragmentit: CH_2^+ , CH_3^+ , OH^+ , CO^+ , CHO^+/COH^+ , $CH_2O^+/CHOH^+$, CH_3O^+/CH_2OH^+ ja CH_3OH^+ [61]. Kun halutaan vertailla vain joidenkin fragmenttien suhteellisia osuuksia kyseisestä tutkimuksesta, se voidaan tehdä tutkimuksessa ilmoitettujen prosenttiosuuksien avulla. Esimerkiksi jos halutaan laskea, mikä on fragmentin CO^+ suhteellinen osuus, kun otetaan tutkimuksesta huomioon vain tässä työssä havaitut fragmentit, saadaan prosenttiosuuksia käyttämällä:

$$I_{\%}(CO^+) = \frac{I(CO)}{I_{tot}},$$

$$I_{\%}(CO^+, CHO^+, CH_2O^+, CH_3O^+, CH_3OH^+) =$$

$$\frac{I(CO) + I(CHO^+) + I(CH_2O^+) + I(CH_3O^+) + I(CH_3OH^+)}{I_{tot}},$$

missä I_{tot} sisältää kaikkien tutkimuksessa havaittujen fragmenttien intensiteetit. Kun otetaan näiden prosentiosuoksien suhde, saadaan

$$\begin{aligned} & \frac{I_{\%}(CO^+)}{I_{\%}(CO^+, CHO^+, CH_2O^+, CH_3O^+, CH_3OH^+)} \\ &= \frac{\frac{I(CO)}{I_{tot}}}{\frac{I(CO) + I(CHO^+) + I(CH_2O^+) + I(CH_3O^+) + I(CH_3OH^+)}{I_{tot}}} \\ &= \frac{I(CO)}{I(CO) + I(CHO^+) + I(CH_2O^+) + I(CH_3O^+) + I(CH_3OH^+)} \end{aligned}$$

joka siis vastaa analysoidun fragmentin intensiteetin suhdetta vain niiden fragmenttien intensiteetteihin, joita on haluttu tarkastella. Mikäli nyt vertaillaan vain tässä työssä havaittujen fragmenttien intensiteettejä kyseisestä tutkimuksesta, saadaan prosentiosuudet: 0,5 % CO^+ , 30,3 % CHO^+/COH^+ , 4,1 % $CH_2O^+/CHOH^+$, 38,5 % CH_3O^+/CH_2OH^+ ja 26,6 % CH_3OH^+ [61]. Nämä prosentiosuudet on myös esitetty kuvassa 27. Kun vertaillaan niitä ja tässä työssä saatuja suhteellisia intensiteettejä, huomataan, että havaittujen ionien jakauma on molemmissa hyvin samanlainen. Ainoa poikkeama on, että äsken mainitussa tutkimuksessa fragmentin CHO^+/COH^+ intensiteetti on paljon suurempi kuin tässä työssä havaittu. Kyseisen fragmentin muodostumisen ei tässäkään tutkimuksessa kuitenkaan todettu olevan metanolimonomeerin yleisin hajoamisreitti (vertaa CH_3O^+/CH_2OH^+). Metanolimonomeerin hajoamista on tutkittu myös hieman suuremmalla säteilyenergialla, kuin mitä tässä työssä käytettiin [60]. Kyseisessä tutkimuksessa käytettiin säteilylähteenä energialtaan 26,5 eV, pehmeää röntgensäteilyä tuottavaa laseria [60]. Metanolimonomeerin hajoamisen seurauksena havait-

tuja fragmentteja olivat: CH_3^+ , CHO^+ , CH_2O^+ , CH_3O^+/CH_2OH^+ ja CH_3OH^+ [60]. Mikäli jälleen vertaillaan kyseisestä tutkimuksesta vain niiden fragmenttien intensiteettejä, joita tässä työssä on havaittu, saadaan prosenttiosuudet: 36,0 % CHO^+ , 5,3 % CH_2O^+ , 35,6 % CH_3O^+/CH_2OH^+ ja 23,1 % CH_3OH^+ [60]. Tutkimuksen mukaan metanolimonomeerin yleisimmät hajoamisreitit siis ovat CHO^+ (kts. kaava (9.3), s.79) ja CH_3O^+ tai CH_2OH^+ fragmentin muodostuminen (kts. kaava (9.1), s.79) [60]. Mikäli näitä havaintoja verrataan tässä työssä tehtyihin havaintoihin, huomataan jälleen, että fragmentin CHO^+ intensiteetti on huomattavan paljon suurempi kuin tässä työssä havaittu. Pehmeää röntgensäteilyä vastaavalla säteilyenergialla 288 eV mitattaessa, on metanolimonomeerin hajoamisessa intensiteetiltään voimakkaimmiksi fragmenteiksi havaittu H^+ (17,3 %), CH_3^+ (9,9 %), CHO^+/COH^+ (18,6 %), CH_2OH^+ (16,2 %) ja CH_3OH^+ (13,9 %) [62]. Kyseisessä tutkimuksessa havaittujen ionien jakauma on samankaltainen kuin tässä työssä mitattu, mutta fragmentin CHO^+/COH^+ osuus kaikista havaituista ioneista on nytkin huomattavan suuri [62]. Mikäli taas vertaillaan mainitusta tutkimuksesta vain samojen fragmenttien suhteellisia osuuksia, kuin mitä tässä työssä on havaittu, ne ovat: 6,9 % CO^+ , 33,9 % CHO^+/COH^+ , 4,4 % $CH_2O^+/CHOH^+$, 29,5 % CH_2OH^+ ja 25,3 % CH_3OH^+ (kts. kuva 27, s.78) [62]. Näiden suhteellisten osuuksien mukaan olisi CHO^+/COH^+ - fragmentin muodostuminen metanolimonomeerin yleisin hajoamisreitti energialtaan korkealla säteilyllä.

Metanolimonomeerin hajoamista on tutkittu myös energialtaan erilaisten elektronien vaikutuksesta [21, 22]. Eräessä tutkimuksessa tutkittiin metanolia, jossa metyyliiryhmän vedyt oli korvattu deuteriumilla (D), hajoamisessa syntyvien fragmenttien erottamiseksi toisistaan (tutkittu molekyyli oli siis CD_3OH) [22]. Kyseisessä tutkimuksessa käytettyjen elektronien energia oli 50 eV, ja siinä havaittiin seuraavat fragmentit: CD_3^+ , CO^+ , CHO^+ , CDO^+ , $CDOH^+$, CD_2O^+ , CD_2OH^+ , CD_3O^+ ja CD_3OH^+ [22]. Mikäli otetaan huomioon kaikki muut fragmentit paitsi CD_3^+ , saadaan tutkimuksessa havaittujen fragmenttien suhteellisiksi intensiteeteiksi: 1,0 % CO^+ , 11,5 % CHO^+ ja CDO^+ , 2,0 % $CDOH^+$ ja CD_2O^+ , 47,1 % CD_2OH^+ ja CD_3O^+ sekä 38,4 % CD_3OH^+ [22]. Kun näitä suhteellisia intensiteettejä jälleen verrataan tässä työssä saatuihin suhteellisiin intensiteetteihin (kts. kuva 27, s.78) huomataan, että havaittujen ionien jakauma on molemmissa hyvin samanlainen. Kun metanolimonomeerin hajoamista tutkittiin energialtaan 70 eV elektroneilla, havaittiin intensiteetiltään voimakkaimmiksi fragmenteiksi CH_3^+ ,

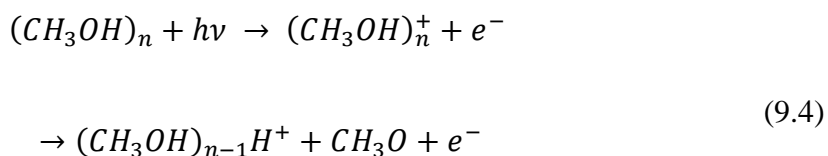
CHO^+ , CH_3O^+ ja CH_3OH^+ [21]. Kyseisessä tutkimuksessa fragmenttien intensiteetit oli normitettu fragmentin CH_3O^+ avulla, jolloin saatiin: 33 CH_3^+ , 61 CHO^+ , 100 CH_3O^+ ja 65 CH_3OH^+ [21]. Mikäli tässä työssä metanolimonomeerin hajoamisessa syntyneiden fragmenttien sovittamalla saatuihin intensiteetteihin (taulukko 5) sovelletaan samanlaista normitusta, saadaan: 0,4 CO^+ , 16,6 CHO^+ , 9,2 CH_2O^+ , 100 CH_3O^+ ja 65,6 CH_3OH^+ . Näistä tuloksista huomataan, että fragmentin CH_3OH^+ intensiteetti vastaa hyvin edellä mainitussa tutkimuksessa kyseessä olevalle fragmentille saatua intensiteettiä, mutta fragmentin CHO^+ intensiteetti eroaa tästä huomattavasti.

Kaikissa edellä mainituissa tutkimuksissa eri säteilyn ja elektronien energioilla saadut, metanolimonomeerin hajoamisessa syntyneiden, fragmenttien intensiteettijakaumat noudattavat suhteellisen hyvin tässä työssä havaittua intensiteettijakaumaa. Kuitenkin fragmentille CHO^+ on monissa tutkimuksissa saatu huomattavan suuri intensiteetti [21, 60, 61, 62] verrattuna tässä työssä havaittuun intensiteettiin, ja muutamassa tutkimuksessa kyseisen fragmentin syntyminen on jopa todettu metanolimonomeerin yleisimmäksi hajoamisreitiksi [60, 62]. Suuri ero, joka havaittiin fragmentin CHO^+ intensiteetissä verrattaessa muihin tutkimuksiin, saattaa johtua eri tutkimusten välillä olevista erilaisista mittausolosuhteista (esim. paine ja lämpötila), käytetyn säteilyn/elektronien energioista, mittauslaitteistojen eroista sekä tutkittavan näytteen erilaisista käsittelyta-voista ja koostumuksista. Muissa tutkimuksissa myös fragmentti CH_3^+ on todettu kohtalaisen yleiseksi metanolimonomeerin hajoamistuotteeksi [21, 22, 60, 61, 62], mutta tässä työssä ei havaittu massaltaan alle 20 u olevia ioneja, koska lentoajan mittausaluetta lyhennettiin huomattavan kohinan vuoksi. Tässä työssä saatujen intensiteettien perusteella voidaan kuitenkin todeta, että fragmentin CH_3O^+/CH_2OH^+ muodostuminen on metanolimonomeerin yleisin hajoamisreitti, kun ionisoivan tyhjiöultravioletisäteilyn energia on 21,2 eV.

9.2 Metanoliklusterien hajoaminen ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta

Kuvan 26 ionien lentoaikaspektristä huomataan, että protonoitumattomia metanoliklusteri-ioneja ei esiinny kyseisessä spektrissä ollenkaan. Protonoituneiden klusteri-ionien $(CH_3OH)_nH^+$, missä $1 \leq n \leq 5$, esiintyminen taas viittaa siihen, että ne ovat fragmentteja suuremmista klustereista ja syntyneet siis isompien klusterien hajoamisen seurauksena. Samanlainen havainto on tehty useissa eri artikkeleissa, joissa on tutkittu metanoliklusterien hajoamista joko ionisoivan säteilyn tai elektronipommituksen vaikutuksesta [21, 60, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Kohtalaisen pientä ionisoivan säteilyn energiaa ($\sim 10,5 \text{ eV}$, $9,8 - 10,4 \text{ eV}$, 11 eV , $10,2 \text{ eV}$) käyttäen on onnistuttu havaitsemaan protonoituneiden metanoliklusteri-ionien lisäksi myös protonoitumaton metanolidimeeri-ioni [69, 70, 71, 72, 73].

Useissa artikkeleissa on todettu protonoituneiden metanoliklusteri-ionien todella syntyvän neutraaleista klustereista ionisaation ja nopean, klusteri-ionin sisäisen, protoninsiirtoreaktion kautta [60, 63, 69, 70, 71, 72]:



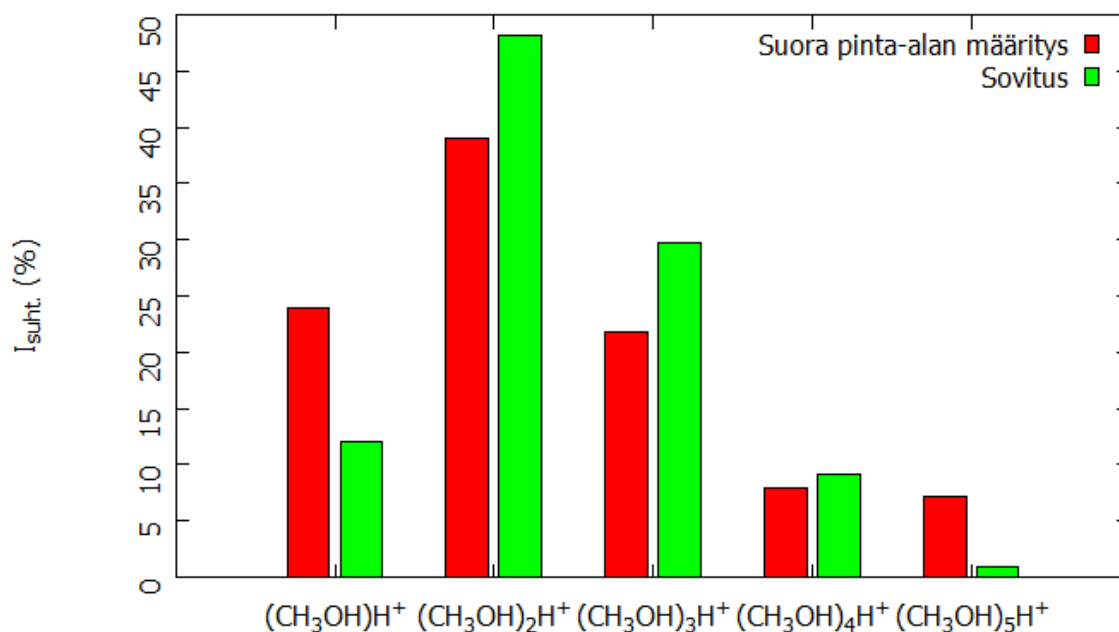
Protonin siirto voi tapahtua joko CH - tai OH -sidoksesta [66, 72, 74]. Mikäli protonin siirto tapahtuu OH -sidoksesta, on reaktio yhtälön (9.4) mukainen, ja mikäli CH -sidoksesta, on reaktiossa syntyvä neutraali fragmentti CH_2OH (vrt. yhtälö (9.4) CH_3O). On myös mahdollista, että metanoliklusterin fotoabsorptiossa syntyy neutraali virittynyt tila, joka purkautuu myöhemmin autoionisaation kautta. Tällaisessa kaksivaiheisessa prosessissa syntyy myös klusteri-ioni ja vapaa elektroni. Metanolidimeerin protoninsiirtoreaktiota tutkittaessa on havaittu, että matalalla ionisoivan säteilyn energialla ($10,49 \text{ eV}$) hallitseva reaktioketju on protonin siirto metyyli-ryhmästä (CH_3), mutta ionisaatioenergian kasvaessa todennäköisyys protonin siirtoon hydroksyyli-ryhmästä (OH)

kasvaa ja tulee hallitsevaksi reaktioketjuksi korkeammilla ionisoivan säteilyn energioilla (yhtälö (9.4)) [74]. Koska protonoituneet klusteri-ionit ovat muodostuneet neutraaleista klustereista, voidaan tehtyjen PEPICO-mittausten avulla saada tietoa klusteri-ionien elektronirakenteesta ja siten myös neutraaleista klustereista.

Ionien lentoaikaspektristä määritettiin protonoituneiden metanoliklusteri-ionien suhteelliset intensiteetit. Intensiteetit on määritetty samoin kuin luvussa 9.1 metanolimonomeerin hajoamisen seurauksena syntyneiden fragmenttien tapauksessa. Kuvat spektreihin tehdyistä sovituksista löytyvät liitteestä D (protonoituneen monomeerin spektriipiikkiä vastaavat sovitukset on esitetty liitteen D kuvassa 1). Saadut protonoituneiden klusteri-ionien spektriipiikkejä vastaavat pinta-alat ja suhteelliset intensiteetit, sekä sovitusta että suora pinta-alan määrittystä käyttäen, on esitetty taulukossa 6. Protonoituneiden klusteri-ionien suhteelliset intensiteetit (sovitus ja suora pinta-alan määrittys) on esitetty myös pylväsdiagrammina kuvassa 28. Pylväsdiagrammi on tehty ohjelmalla *Gnuplot 5.0*.

Taulukko 6: Sovitusta käyttäen määritetyt protonoituneita metanoliklusteri-ioneja vastaavien lentoaikaspektrien spektriipiikkien pinta-alat A_{rndion} ja A_{coion} (satunnaiset ja koinssidenssi-ionit), jaettujen pinta-alojen erotuksena sekä suoralla pinta-alan määrittelyllä saadut piikkien intensiteetit $I_{sovitus}$ ja I_{area} sekä molemmilla tavoilla määritetyistä intensiteeteistä lasketut suhteelliset intensiteetit $I_{suht.}^{sovitus}$ ja $I_{suht.}^{area}$.

<i>Ioni</i>	A_{coion}	A_{rndion}	$I_{sovitus}$	I_{area}	$I_{suht.}^{sovitus}$ (%)	$I_{suht.}^{area}$ (%)
$(CH_3OH)H^+$	4569	5212	4,97223 $\times 10^{-4}$	1,72833 $\times 10^{-3}$	12,0	24,0
$(CH_3OH)_2H^+$	11677	10257	1,98313 $\times 10^{-3}$	2,80111 $\times 10^{-3}$	48,1	39,0
$(CH_3OH)_3H^+$	10317	11318	1,22762 $\times 10^{-3}$	1,56647 $\times 10^{-3}$	29,8	21,8
$(CH_3OH)_4H^+$	3555	4080	3,81130 $\times 10^{-4}$	5,71755 $\times 10^{-4}$	9,2	8,0
$(CH_3OH)_5H^+$	1030	1500	3,65003 $\times 10^{-5}$	5,21073 $\times 10^{-4}$	0,9	7,2



Kuva 28: PEPICO-mittauksissa havaituille protonoituneille metanoliklusteri-ioneille määritetyt suhteelliset intensiteetit sekä sovitus (vihreä palkki) että suoraa pinta-alan määrittäystä (punainen palkki) käyttäen.

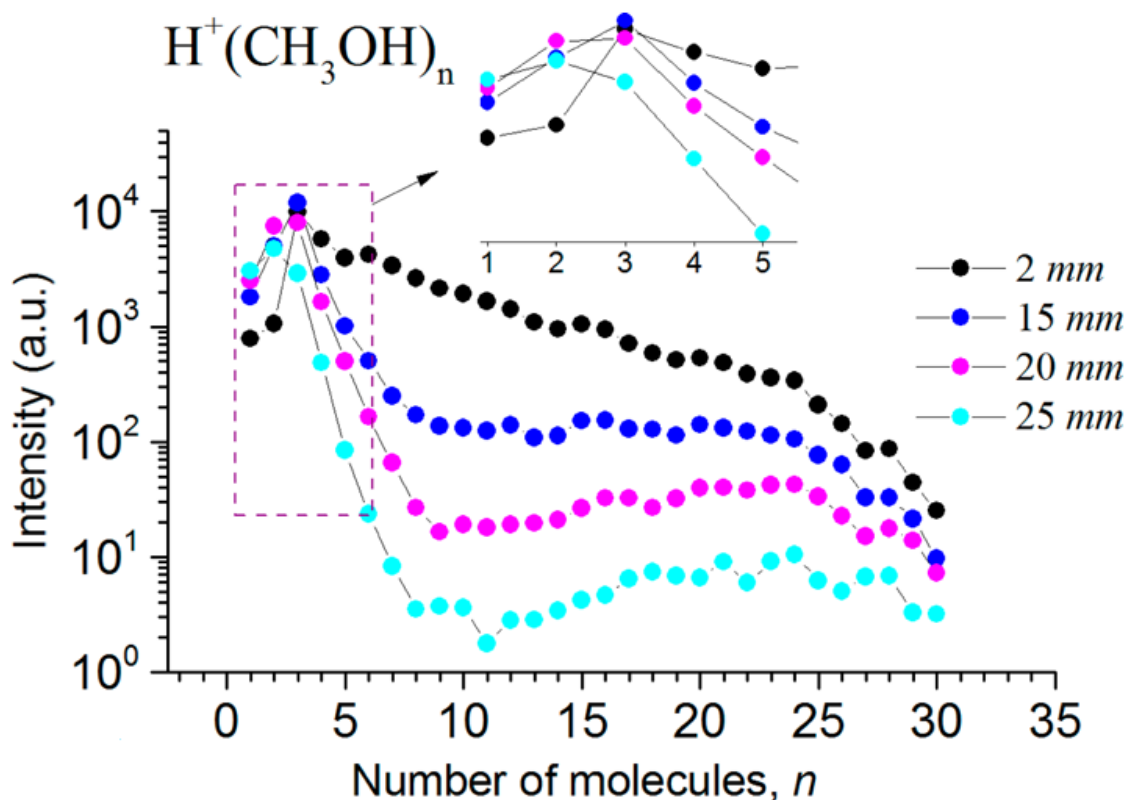
Kuvasta 28 huomataan, että eri tavoilla määritetyt intensiteetit eroavat huomattavasti toisistaan varsinkin protonoituneen metanolimonomeerin ja –pentameerin kohdalla. Tämä todennäköisesti johtuu siitä, että suoraa pinta-alan määrittäystä käytettäessä ei pystytä huomioimaan piikkien päällekkäisyyttä (monomeeri), ja kun analysoitava piikki on pieni, myös taustan vaikutus piikin pinta-alaan kasvaa. Kun mittapisteisiin sovitetaan käyrä, pystytään taustan ja piikkien päällekkäisyyden vaikutus piikin pinta-alaan paremmin poistamaan. Tästä johtuen sovittamalla saadut protonoituneiden metanoliklusteri-ionien suhteelliset intensiteetit ovat todennäköisesti tarkempia ja lähempänä todellista tilannetta kuin suoralla pinta-alan määrittäyksellä saadut.

Kuvassa 28 esitetyistä protonoituneiden metanoliklusteri-ionien suhteellisista intensiteeteistä huomataan, että protonoituneen metanolidimeerin $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}^+$, joka siis vastaa neutraalia metanolitrimeeriä, intensiteetti on molemmilla intensiteetin määrittäytavoilla suurin. Kun verrataan sovittamalla saatua dimeerin intensiteettiä trimeerin intensiteettiin, on se noin 62 % suurempi. Tutkimuksissa, joissa on käytetty pienempää ionisoivan säteilyn energiaa ($\sim 10,5 \text{ eV}$), on havaittu protonoituneen metanolitrimeerin

$(CH_3OH)_3H^+$ intensiteetti vahvemmaksi kuin dimeerin [64, 71]. Myös elektronipommitusta käyttäen on huomattu metanolitrimeerin signaalin olevan intensiteetiltään vahvin matalilla elektronien energioilla [21]. Syyksi siihen, että protonoituneen metanolitrimeerin intensiteetti on useissa tutkimuksissa havaittu vahvimmaksi, on esitetty se, että protonoitunut trimeeri (ja siten myös neutraali tetrimeeri) olisi ”maaginen rakenne” eli erityisen stabiili verrattuna muihin metanoliklusteri-ioneihin (klustereihin) [64]. Toisaalta on myös epäilty, että protonoituneen metanolitrimeerin signaali on osoittautunut vahvimmaksi pienemmillä säteilyenergioilla, koska näissä tutkimuksissa käytetyn säteilyn energia on ollut suurin piirtein sama kuin neutraalin metanolitrimeerin (joka siis ionisaatiossa tuottaa protonoituneen dimeerin) ionisaatioenergia [60]. Tästä johtuen neutraalin metanolitrimeerin ionisaation vaikutusala on ollut käytetyllä säteilyenergialla pienempi, ja siten myös protonoituneen metanolidimeerin intensiteetti heikompi kuin protonoituneen trimeerin [60]. Korkeammalla ionisoivan säteilyn energialla (26,5 eV) on kuitenkin todettu tässä työssä tehtyjä havaintoja vastaava protonoituneiden metanoliklusteri-ionien jakauma, jossa siis dimeerin intensiteetti on noin 60 % suurempi kuin trimeerin intensiteetti [60]. Protonoituneen metanolidimeerin ja -trimeerin intensiteettejä on myös vertailtu käyttäen erilaisia tyhjiöultraviolettisäteilyn energioita ja todettu, että ~ 14 eV säteilyenergialla protonoituneen metanolidimeerin intensiteetti muuttuu suuremmaksi kuin metanolitrimeerin [69].

9.2.1 Erikokoisten metanoliklusterien muodostuminen klusterilähteessä

Metanoliklusterien muodostumista on tutkittu suuttimen ja skimmerin välisen etäisyyden funktiona adiabaattista laajentumista hyödyntävässä klusterilähteessä [75]. Kyseisessä tutkimuksessa käytettiin suutinta, jonka halkaisija oli $100\ \mu\text{m}$. Klusterilähteessä muodostettuja metanoliklustereita ionisoitiin tyhjiöultravioletisäteilyn avulla, jonka energia oli $11\ \text{eV}$, kun tutkittiin metanoliklusteri-ionien intensiteettijakaumia. Tutkimuksessa havaittiin, että metanoliklusteri-ionien suhteelliset intensiteetit muuttuvat merkittävästi, kun ionisaatioetäisyyttä vaihdellaan. Kuvassa 29 on esitetty kyseisessä tutkimuksessa saadut metanoliklusteri-ionien intensiteettijakaumat metanolimolekyylien lukumäärän funktiona eri ionisaatioetäisyyksillä ($2, 15, 20$ ja $25\ \text{mm}$).



Kuva 29: Kuvassa on esitetty adiabaattista laajentumista hyödyntävässä klusterilähteessä tyhjiöultravioletisäteilyn ($11\ \text{eV}$) avulla muodostettujen metanoliklusteri-ionien intensiteettijakaumat metanolimolekyylien lukumäärän funktiona eri ionisaatioetäisyyksillä (etäisyys suuttimesta, ennen skimmeriä) [75].

Tutkimuksessa todetaan pienien metanoliklusteri-ionien $(CH_3OH)_nH^+$, missä $1 \leq n \leq 3$, suhteellisten intensiteettien pysyvän lähes samana kaikilla käytetyillä ionisaatioetäisyyksillä ennen skimmeriä. Protonoitunut metanolitrimeeri on todettu runsaimmaksi ioniksi lyhyillä ionisaatioetäisyyksillä, kun taas dimeeri on havaittu runsaimmaksi 25 mm ionisaatioetäisyydellä. Kun ionisaatioetäisyys on 20 mm , ovat dimeerin ja tri-meerin intensiteetit lähes yhtä suuret. Suurempien metanoliklusteri-ionien ($4 \leq n \leq 30$) runsaudet pienenevät huomattavasti ionisaatioetäisyyden kasvaessa. Kun ionisaatioetäisyys on 2 mm suurien metanoliklusterien runsaudet laskevat tasaisesti klusterien koon funktiona. Kaikilla muilla ionisaatioetäisyyksillä klusteri-ionien ($4 \leq n \leq 30$) runsauksissa on havaittavissa selkeä kaava: Ensin tapahtuu runsauksien nopea lasku pienillä klustereilla, jonka jälkeen ne kasvavat jälleen hieman keskikokoisilla klustereilla, ja tätä seuraa lievä runsauksien putoaminen suuremmilla klustereilla. Tutkimuksessa on havaittu myös, että pienien metanoliklusteri-ionien ($4 \leq n \leq 8$) runsaus pienenee nopeammin koon funktiona, kun ionisaatioetäisyys kasvaa. Voidaan siis todeta, että havaittuun metanoliklusteri-ionien intensiteettijakaumaan vaikuttaa merkittävästi myös suuttimen ja skimmerin välinen etäisyys klusterilähteessä.

Tässä työssä tehdyissä metanoliklusterimittauksissa käytettiin kapillaarisuutinta, jonka halkaisija oli $30\ \mu\text{m}$ ja etäisyys skimmeristä noin 15 mm . Tässä työssä havaittu metanoliklusteri-ionien intensiteettijakauma ei kuitenkaan muistuta jakaumaa, joka kuvassa 29 on saatu 15 mm ionisaatioetäisyydellä vaan pikemminkin jakaumaa, joka on saatu 25 mm ionisaatioetäisyydellä. Toisaalta tässä työssä tehdyissä mittauksissa käytettiin metanoliklusterien ionisoimiseen $21,2\text{ eV}$ ultraviolettisäteilyä, kun kyseisessä tutkimuksessa säteilyn energia oli vain 11 eV .

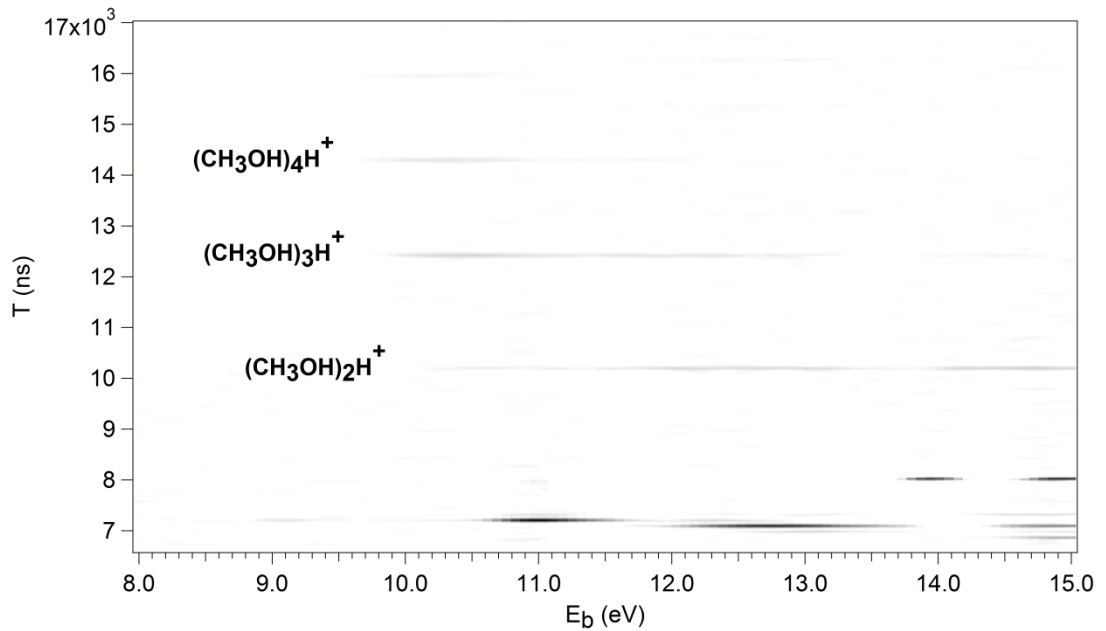
10 Koinsidenssimittausten analysointi

Kuten jo aikaisemmin on mainittu, PEPICO-mittauksissa havaitaan ionisoivan säteilyn vaikutuksesta syntyneitä elektroneja ja ioneja käyttäen elektroni- ja ionispektrometrejä. Päämääränä on havaita samasta ionisaatiotapahtumasta syntynyt ioni ja elektroni. PEPICO-mittausten tulokset esitetään yleensä kaksiulotteisena karttana, jossa havaittujen ionien lentoaika on y-akselilla ja elektronien liike- tai sidosenergia x-akselilla. Jokainen havaittu ionisaatiotapahtuma esitetään siis pisteinä kaksiulotteisessa kartassa. Käytännössä PEPICO-kartta on kaksiulotteinen histogrammi, joka muodostuu ruuduista, joiden sisällä olevien pisteiden (ionisaatiotapahtumat) lukumäärät lasketaan. Ruutujen väri/tummuus kertoo, kuinka paljon tapahtumia kukin ruutu sisältää. Kaikki tässä työssä esitetyt PEPICO-kartat on muodostettu *Igor Pro* -ohjelmaan tehdyn ”*Make ion-electron 2D histo plot*” -makron avulla. Kaikissa PEPICO-kartoissa on käytetty neliöjuuriskaalausta, joka korostaa myös heikompia rakenteita. Lisäksi kaikista kartoista on poistettu väärin tapahtumien muodostama tausta, joten kaikki esitetyt kartat muodostuvat siten vain oikeista ionisaatiotapahtumista, eli havaitut ionit ja elektronit ovat peräisin samasta ionisaatiotapahtumasta.

Esitettyjen PEPICO-karttojen tarkoitus on vain havainnollistaa tässä työssä tehtyjä mittauksia, joten mittaustulosten tarkempaa analysointia varten mittauksissa havaituille ioneille muodostetaan CIY-käyriä, jotka kuvaavat analysoitavien ionien intensiteettejä koinsidenssielektronien sidosenergian funktiona. Käytännössä CIY-käyrät näkyvät PEPICO-kartalla vaakasuorina vöinä (muodostettu tietyltä lentoaikaväliltä). Varsinainen mittaustulosten analysointi on siis suoritettu tehtyjen CIY-käyrien perusteella ja vasta väärin tapahtumien poistamisen jälkeen. Kaikki tässä työssä esitetyt CIY-käyrät on muodostettu *Igor Pro* - ohjelmaan tehdyn ”*Make CIY curve*” -makron avulla.

PEPICO-mittausten avulla voidaan tutkia, miten molekyylien hajoamistapahtumat riippuvat elektronisista siirtymistä ja sitä, miten esimerkiksi valenssielektronirakenne eroaa erikokoisilla klustereilla toisistaan. Tässä työssä metanolimonomeerille ja -klustereille tehdyistä mittauksista muodostettiin, mittaussaineistoon tehtyjen korjauksien ja kalibraatioiden jälkeen, PEPICO-kartta. Kuvassa 30 esitettyssä mustavalkoisessa PEPICO-kar-

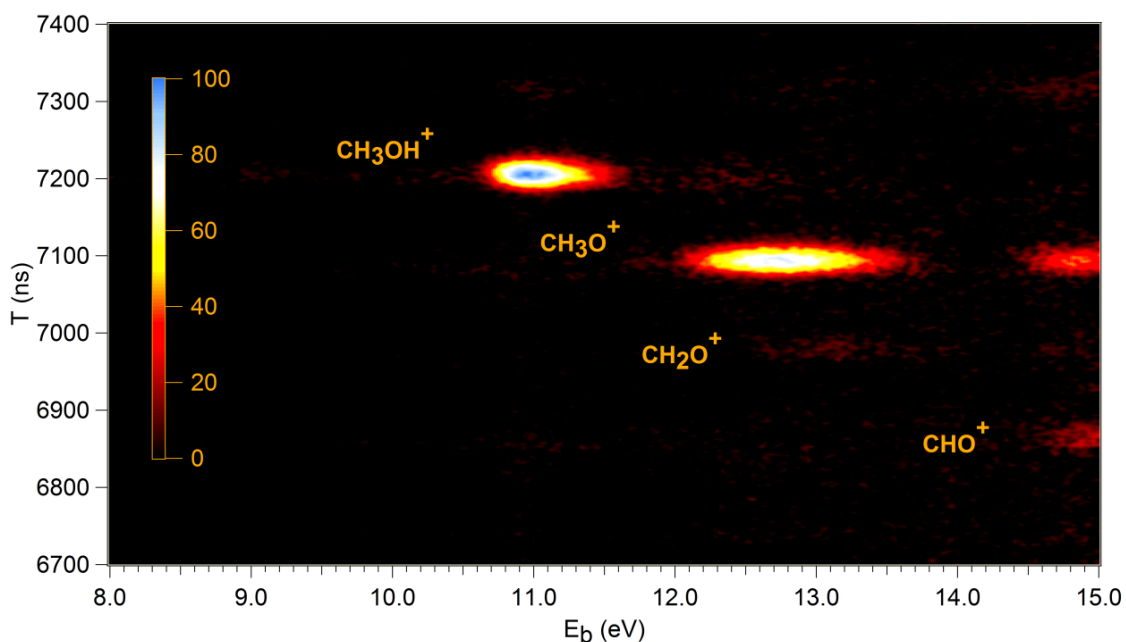
tassa näkyvät kaikki mittauksissa havaitut ionisaatiotapahtumat. Kyseiseen kuvaan on merkitty erityisesti havaitut, selvästi muiden ionien signaaleista erillään olevat, klusterisignaalit.



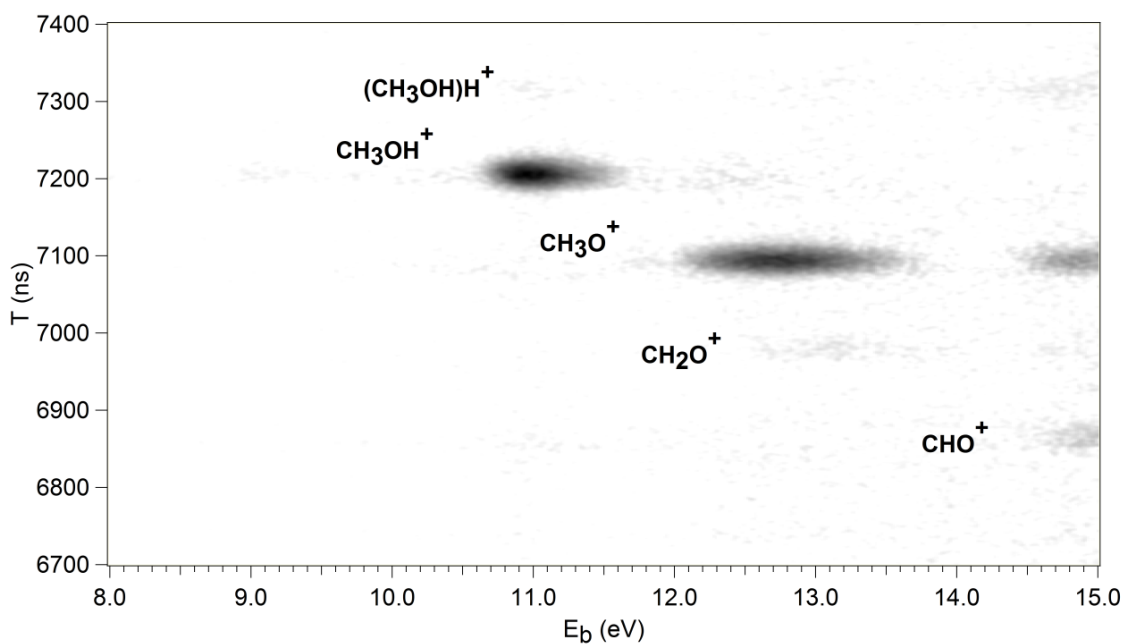
Kuva 30: Metanolimonomeerin ja -klustereiden PEPICO-mittauksista muodostettu kaksiulotteinen PEPICO-kartta. Kuvaajassa on y-akselilla esitetty havaittujen ionien lentoaika ja x-akselilla elektronien sidosenergia. Kuvaaja muodostuu pienistä ruuduista, joiden väri on sitä tummempi, mitä enemmän ionisaatiotapahtumia ne sisältävät. Kuvaajaan on merkitty selkeästi erottuvat protonoituneiden metanoliklusteri-ionien signaalit.

10.1 Metanolimonomeeri

Metanolimonomeerin hajoamisen havainnollistamiseksi muodostetaan PEPICO-kartta siltä lentoaikaväliltä, jolla on havaittu metanolimonomeerin hajoamisen seurauksena syntyneitä fragmentteja. Tämä PEPICO-kartta on esitetty kuvassa 31 värillisenä. Kuvassa 32 tämä sama kartta on esitetty mustavalkoisena, koska siinä erottuu myös protonoituneen metanolimonomeerin signaali, jota on tutkittu tarkemmin kappaleessa 10.2. Signaali, joka PEPICO-kartoissa on merkitty vastaamaan metanoli-onia (CH_3OH^+), aiheutuu nyt varmuudella metanolista (kts. taulukko 4, s.74), koska hapen (O_2^+) vertikaalinen ionisaatioenergia on huomattavasti korkeampi kuin metanolin [76]. O_2^+ -ionia vastaavien elektronien energian pitäisi siten olla siis suurempi, kuin mitä kuvien 31 ja 32 PEPICO-kartoissa on nyt havaittu.



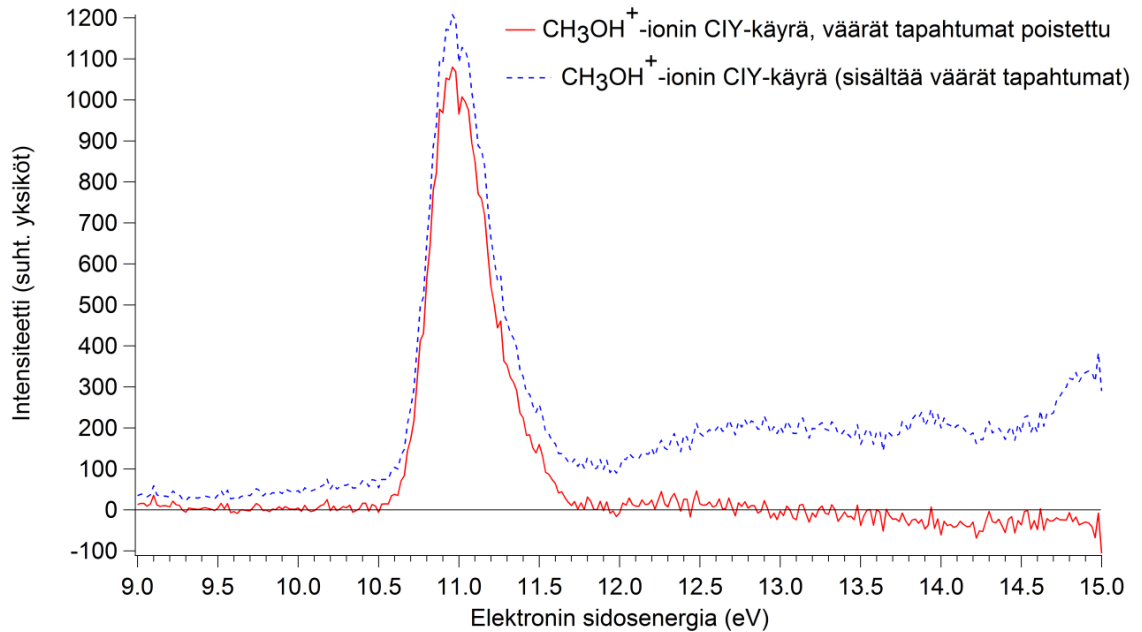
Kuva 31: PEPICO-kartta, jossa näkyy metanolimonomeerin hajoamisen seurauksena syntyneiden fragmenttien aiheuttamat koincidenssisignaalit. Kuvaajaan on merkitty, mitä fragmentteja eri signaalit vastaavat. Kuvassa kuvaajan muodostavien ruutujen väri kertoo, kuinka paljon ionisaatiotapahtumia ne sisältävät.



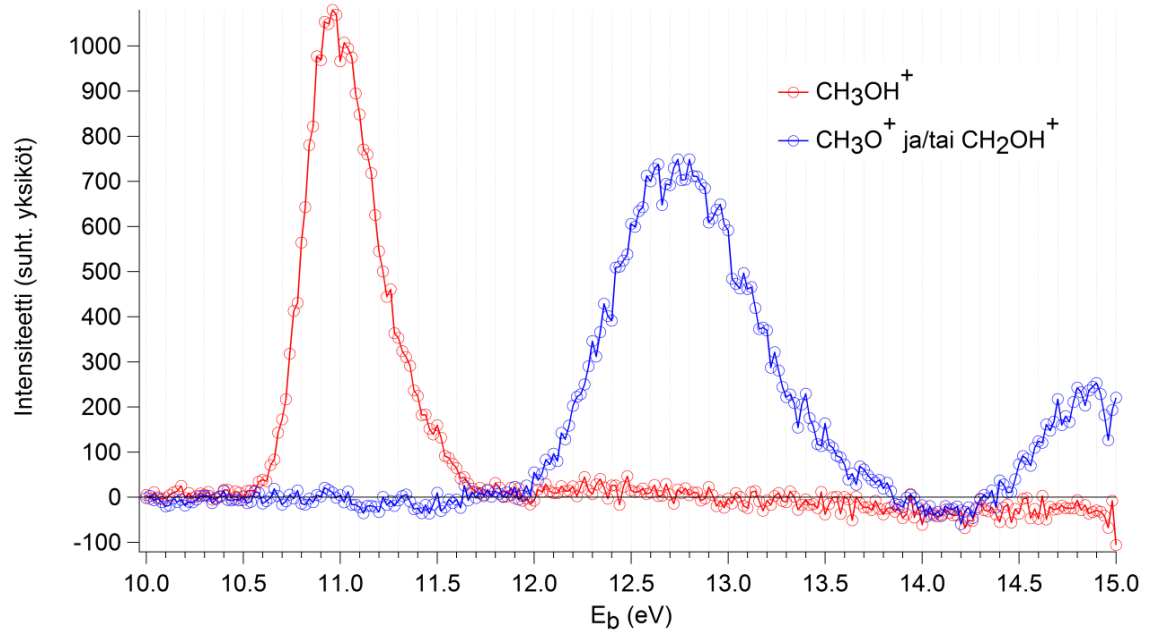
Kuva 32: Kuvassa 31 esitetty PEPICO-kartta mustavalkoisena. Kuvaajaan on jälleen merkitty, mitä fragmentteja eri signaalit vastaavat. Nyt kuvaajassa erottuu myös protonoituneen metanolimonomeerin signaali. Kuvaaja muodostuu pienistä ruuduista, joiden väri on sitä tummempi, mitä enemmän ionisaatiotapahtumia ne sisältävät.

Kuvista 31 ja 32 havaitaan, että selkeästi vahvimmat signaalit ovat fragmenttien CH_3OH^+ ja $\text{CH}_3\text{O}^+/\text{CH}_2\text{OH}^+$ aiheuttamia metanolimonomeerin hajoamista ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta kuvaavassa PEPICO-kartassa. Kuvista myös selkeästi huomataan, että kyseisten fragmenttien kanssa havaitut elektronit omaavat hyvin erilaiset energiat. Näiden kahden fragmentin lisäksi on havaittu heikommät signaalit ioneista $\text{CH}_2\text{O}^+/\text{CHOH}^+$ ja $\text{CHO}^+/\text{COH}^+$. Fragmentin CO^+ intensiteetti havaittiin jo ionien lentoaika-spektriä analysoitaessa pieneksi (kts. s.77) eikä PEPICO-kartassa havaita tälle fragmentille ollenkaan signaalia, jota pystyisi tarkemmin analysoimaan. Tästä johtuen mittaustulosten tarkempaa analysointia varten tehtiin CIY-käyrät vain kuvien 31 ja 32 PEPICO-karttoihin merkityille fragmenteille (ei siis fragmentille CO^+). Tässä työssä esitetyt CIY-käyrät kuvaavat todellisia ionisaatiotapahtumia, koska kaikista käyristä on poistettu väärin tapahtumien muodostama tausta. Tehtyjen mittausten laatua ja taustan poistamisen vaikutusta on havainnollistettu kuvassa 33, jossa on esitetty metanoli-ionin CIY-käyrä ennen väärin tapahtumien muodostaman taustan poistoa (sininen katkovii-

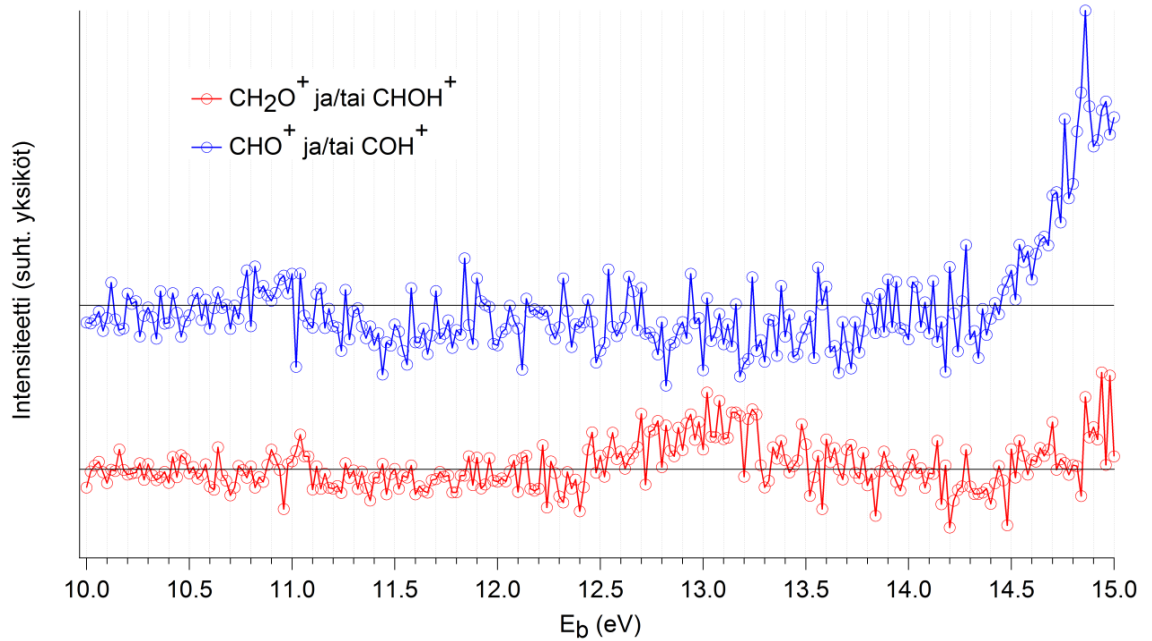
va) ja sen jälkeen (punainen viiva). Varsinaista mittaustulosten analysointia varten fragmenteille CH_3OH^+ ja CH_3O^+/CH_2OH^+ tehdyt CIY-käyrät on esitetty kuvassa 34 sekä fragmenteille $CH_2O^+/CHOH^+$ ja CHO^+/COH^+ kuvassa 35. Samassa PEPICO-kartassa näkyvälle protonoituneelle metanolimonomeerille tehty CIY-käyrä on esitetty seuraavassa kappaleessa kuvassa 39.



Kuva 33: Metanoli-ionin CIY-käyrä ennen väärin tapahtumien muodostaman taustan poistoa (sininen katkoviiva) ja taustan poistamisen jälkeen (punainen viiva). Musta viiva käyrien alaosassa kuvaa intensiteetin nollatasoa.



Kuva 34: Metanolimonomeerin ja -klustereiden PEPICO-mittauksista fragmenteille CH_3OH^+ (punainen käyrä) ja $\text{CH}_3\text{O}^+/\text{CH}_2\text{OH}^+$ (sininen käyrä) muodostetut CIY-käyrät. Käyrät kuvaavat analysoitavien ionien intensiteettejä havaittujen koincidenssielektronien sidosenergian funktiona. Musta viiva käyrien alaosassa kuvaa intensiteetin nolatasoa.

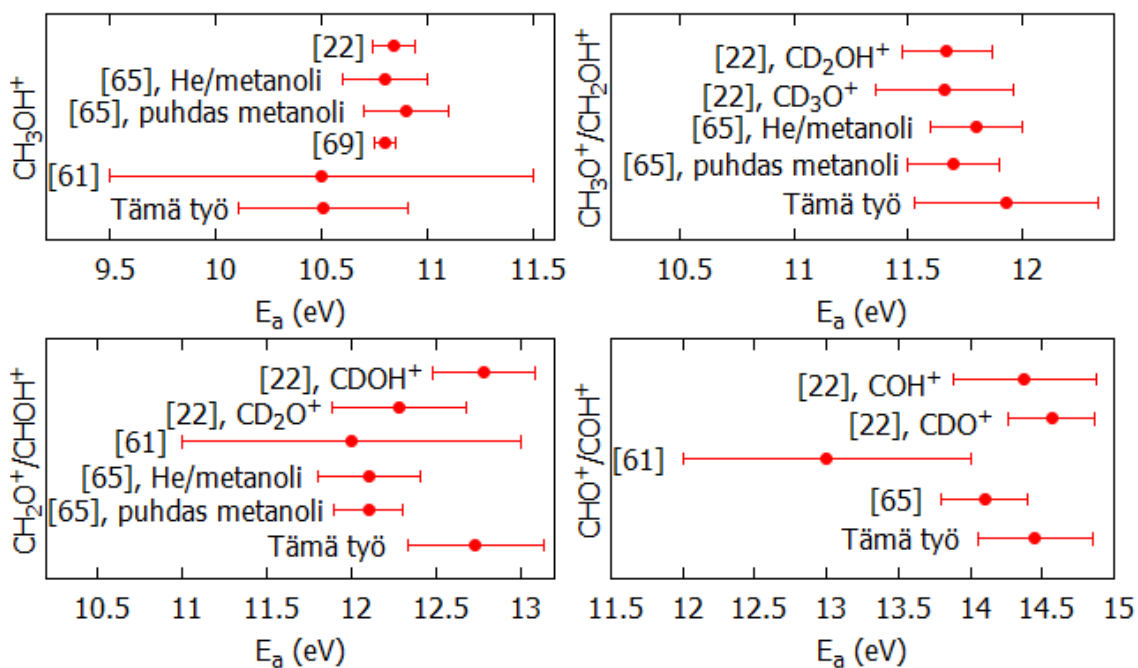


Kuva 35: Metanolimonomeerin ja -klustereiden PEPICO-mittauksista fragmenteille $CH_2O^+/CHOH^+$ (punainen käyrä) ja CHO^+/COH^+ (sininen käyrä) muodostetut CIY-käyrät. Käyrät kuvaavat analysoitavien ionien intensiteettejä havaittujen koinssidenssi-elektronien sidosenergian funktiona. Mustat viivat käyrien alaosassa kuvaavat intensiteetin nollassa.

Kuvien 34 ja 35 CIY-käyriltä määritettiin havaittujen fragmenttien esiintymisenergiat E_a (*appearance energy*). Määritelmän mukaan ionin esiintymisenergia on pienin fotonin energia, jolla pystytään ionisoimaan molekyyli ja tuottamaan kyseinen ioni [7, s.104]. CIY-käyriltä siis määritettiin, millä elektronin sidosenergialla (x-akseli) havaitun ionisignaalin intensiteetti nousee nollan yläpuolelle muodostaen selkeän piikin. Käyriltä määritetyt esiintymisenergiat on esitetty virherajoinen (virherajassa on huomioitu elektronispektrometrin erotuskyvyn teoreettinen minimiarvo (kts. s.52) sekä käyrän lukemisesta johtuva epätarkkuus) taulukossa 7 ja kuvassa 36.

Taulukko 7: Kuvien 34 ja 35 CIY-käyriltä määritetyt esiintymisenergiat E_a metanoli-monomeerin ionisaatiossa syntyneille fragmenteille sekä kokeellisesti määritettyjen esiintymisenergioiden kirjallisuusarvoja $E_{a,ref.}$ samoille fragmenteille.

<i>Ioni</i>	E_a (eV)	$E_{a,ref.}$ (eV)
CH_3OH^+	$10,51 \pm 0,4$	$10,5 \pm 1$ [61]
		$10,80 \pm 0,05$ [69]
		$10,9 \pm 0,2$ (puhdas metanoli) [65]
		$10,8 \pm 0,2$ (He/metanoli) [65]
		$10,84 \pm 0,1$ (CD_3OH^+) [22]
CH_3O^+/CH_2OH^+	$11,93 \pm 0,4$	$11,7 \pm 0,2$ (puhdas metanoli) [65]
		$11,8 \pm 0,2$ (He/metanoli) [65]
		$11,66 \pm 0,3$ (CD_3O^+) [22]
		$11,67 \pm 0,2$ (CD_2OH^+) [22]
$CH_2O^+/CHOH^+$	$12,73 \pm 0,4$	$12,1 \pm 0,2$ (puhdas metanoli) [65]
		$12,1 \pm 0,3$ (He/metanoli) [65]
		$12,0 \pm 1$ [61]
		$12,28 \pm 0,4$ (CD_2O^+) [22]
		$12,78 \pm 0,3$ ($CDOH^+$) [22]
CHO^+/COH^+	$14,45 \pm 0,4$	$14,1 \pm 0,3$ [65]
		$13,0 \pm 1$ [61]
		$14,57 \pm 0,3$ (CDO^+) [22]
		$14,38 \pm 0,5$ (COH^+) [22]



Kuva 36: Kuvassa on esitetty tässä työssä määritetyt esiintymisenergiat E_a metanolimonomeerin ionisaatiossa syntyneille fragmenteille virherajoineen, ja verrattu näitä muissa tutkimuksissa samoille fragmenteille saatuihin, kokeellisesti määritettyihin, esiintymisenergian arvoihin (kts. taulukko 7, s.97).

Taulukossa 7 ja kuvassa 36 esitetyistä ionien esiintymisenergioiden arvoista huomataan, että ne ovat kohtuullisen lähellä kokeellisesti määritettyjä kirjallisuusarvoja. Havaittujen fragmenttien esiintymisenergioille löytyy kirjallisuudesta myös teoreettisia arvoja. Ionin CH_3OH^+ esiintymisenergialle on tutkimuksissa saatu laskemalla arvot $E_a = 10,6 \text{ eV}$ [74] ja $E_a = 10,85 \text{ eV}$ [61]. Nämä teoreettiset arvot tukevat sekä tässä työssä että muissa tutkimuksissa kyseiselle fragmentille kokeellisesti määritettyjä esiintymisenergioiden arvoja (kts. taulukko 7). Muille fragmenteille löytyi kirjallisuudesta seuraavat laskennallisesti määritetyt esiintymisenergian arvot: CH_3O^+ $E_a = 11,50 \text{ eV}$, CH_2OH^+ $E_a = 12,94 \text{ eV}$, CH_2O^+ $E_a = 11,76 \text{ eV}$, $CHOH^+$ $E_a = 11,95 \text{ eV}$, CHO^+ $E_a = 12,77 \text{ eV}$ ja COH^+ $E_a = 14,20 \text{ eV}$ [61]. Edellä mainitut esiintymisenergiat oli kyseisessä tutkimuksessa laskettu termodynaamisia arvoja käyttäen olettaen hajoamisprosessissa syntyvän liike-energian olevan nolla. Näistä teoreettisista arvoista huomataan, että fragmentille CH_3O^+ ilmoitettu teoreettinen arvo on suhteellisen lähellä kokeellisesti määritettyjä arvoja. Lisäksi huomataan, että tässä työssä fragmenteille $CH_2O^+/CHOH^+$ ja

CHO^+/COH^+ määritettyjä esiintymisenergian arvoja lähempänä olivat fragmenttien $CHOH^+$ ja COH^+ kuin CH_2O^+ ja CHO^+ teoreettiset esiintymisenergian arvot. Tämä on mielenkiintoista, sillä siitä voidaan päätellä, että $CHOH^+$ ja COH^+ ovat metanolimonomeerin hajoamisessa yleisempiä hajoamistuotteita kuin CH_2O^+ ja CHO^+ . Tutkimuksessa, jossa metanolin metyyliryhmän vetyionit oli korvattu deuteriumilla, metanolimonomeerin hajoamisessa syntyvien fragmenttien erottamiseksi toisistaan, ja jossa hajoamista tutkittiin energialtaan 50 eV elektronien vaikutuksesta, havaittiin, että fragmentti $CDOH^+$ on noin kaksi kertaa yleisempi kuin CD_2O^+ [22]. Toisaalta samassa tutkimuksessa fragmentti CDO^+ osoittautui kuitenkin huomattavasti yleisemmäksi hajoamistuotteeksi kuin COH^+ [22].

Tarkastelemalla kuvissa 34 ja 35 esitettyjä CIY-käyriä, voidaan päätellä paljon metanolimonomeerin valenssialueen molekyyliorbitaalien energioista ja siitä, millaiset elektroniset siirtymät tuottavat tietyt fragmentit. Neljälle ensimmäiselle metanolimonomeerin molekyyliorbitaalille $2a''$, $7a'$, $6a'$ ja $1a''$ on tutkimuksissa määritetty energiat $E_{2a''} = 10,96$ [13, 38, 59], $E_{7a'} = 12,70$ [13], 12,62 [38] tai 12,72 [59], $E_{6a'} = 15,10$ [13], 15,21 [38], tai 15,15 [59] ja $E_{1a''} = 15,63$ [13], 15,64 [38], tai 15,55 [59]. Metanolimolekyylin molekyyliorbitaalien merkintätapaa (a' ja a'') on selvennetty kapaleessa 4.1 sivulla 25. Kun tutkitaan kuvasta 34 ionin CH_3OH^+ CIY-käyrää, havaitaan, että kyseinen ioni syntyy, kun neutraalista metanolimonomeerista on irronnut elektroni molekyyliorbitaalilta $2a''$, ja tämän molekyyliorbitaalin energiaksi tässä työssä saadaan $E_{2a''} = 10,96 \pm 0,4$ eV (havaitun spektriipiikin huippu). Eräässä tutkimuksessa, jossa metanolimonomeerin hajoamista on tutkittu fotoionisaation vaikutuksesta, on todettu, että osa ionin CH_3OH^+ tuotosta johtuisi myös elektronin irtoamisesta molekyyliorbitaaleilta $6a'$ ja $1a''$ [61]. Tässä työssä kuitenkin havaittiin vain molekyyliorbitaalilta $2a''$ tapahtuvan ionisaation tuottavan kyseisen ionin, ja samanlainen tulos on saatu myös toisessa tutkimuksessa, jossa metanolimonomeerin hajoamista on vastaavasti tutkittu PEPICO-menetelmällä [77]. Kuvassa 34 on esitetty myös ionin CH_3O^+/CH_2OH^+ CIY-käyrä, jossa havaitaan kaksi spektriipiikkiä, jotka vastaavat myös metanolimonomeerin molekyyliorbitaalien energioita. Kyseiseltä käyrältä arvioidaan pienemmällä sidosenergialla olevan piikin huippu sen puoliarvoleveyden avulla: Katsotaan, millä sidosenergioilla spektriipiikin intensiteetti on pudonnut puoleen huippuarvosta ($E_{b1} = 12,34$ eV ja $E_{b2} = 13,16$ eV), ja tämän jälkeen lasketaan näiden energioiden puoliväli,

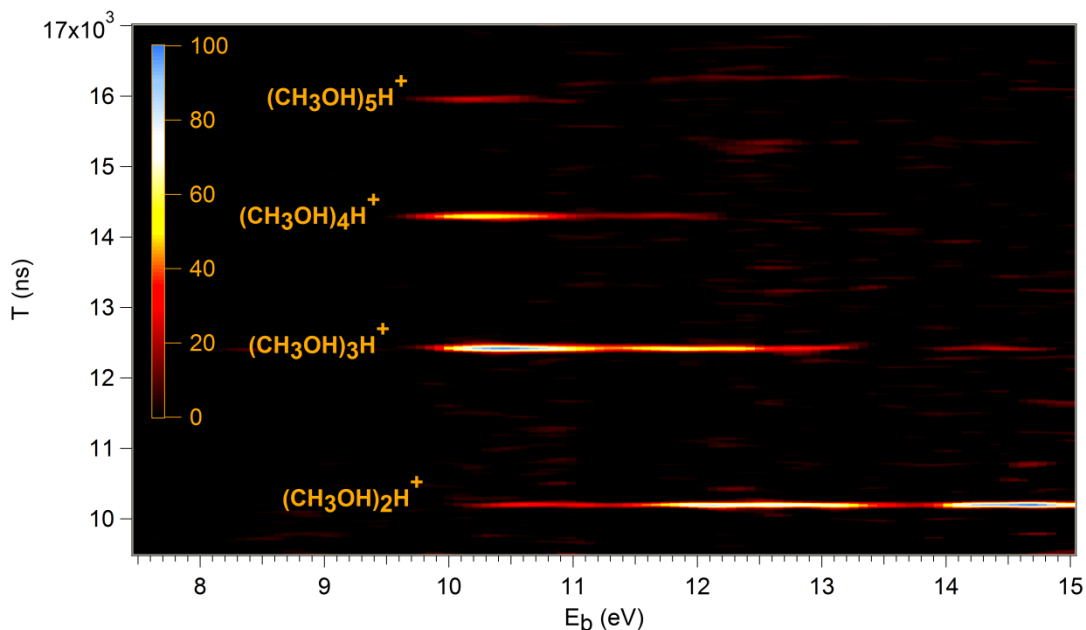
joka siis vastaa spektriipiikin huippuarvoa. Molekyyliorbitaalin $7a'$ energiaksi saadaan siis $E_{7a'} = 12,75 \pm 0,4 \text{ eV}$. Toinen spektriipikki ei näy spektrissä kokonaan, joten sen huippu arvioidaan vain määrittämällä kohta, jolloin intensiteetti on maksimissaan. Tämä vastaa molekyyliorbitaalin $6a'$ energiaa, joka on nyt $E_{6a'} = 14,90 \pm 0,4 \text{ eV}$. Tässä työssä fragmentille CH_3O^+/CH_2OH^+ määritetyn CIY-käyrän (kuva 34) perusteella voidaan siis sanoa, että kyseinen fragmentti syntyy pääosin silloin, kun molekyyliorbitaalilta $7a'$ irtoaa elektroni. Havaitaan kuitenkin, että myös molekyyliorbitaalin $6a'$ ionisaatio tuottaa kyseisen fragmentin, vaikka sen vaikutus tämän ionin tuottoon on huomattavasti pienempi kuin molekyyliorbitaalin $7a'$ ionisaation. Samanlainen havainto on tehty myös aiemmin metanolimonomeerin hajoamista koskevassa tutkimuksessa [61]. Kuvassa 35 ionin $CH_2O^+/CHOH^+$ CIY-käyrällä havaitaan heikot rakenteet molekyyliorbitaaleja $7a'$ ja $6a'$ vastaavilla energioilla, mutta ionin CHO^+/COH^+ CIY-käyrässä on vain yksi hyvin selkeä spektriipikki (ei näy spektrissä kokonaan) molekyyliorbitaalia $6a'$ vastaavalla energiolla. Fragmentti $CH_2O^+/CHOH^+$ siis syntyy molekyyliorbitaalien $7a'$ ja $6a'$ ionisaation seurauksena, ja fragmentti CHO^+/COH^+ vain molekyyliorbitaalin $6a'$ ionisaation seurauksena. Fragmentin $CH_2O^+/CHOH^+$ syntyminen molekyyliorbitaalien $7a'$ ja $6a'$ ionisaation seurauksena on myös vahvistettu metanolimonomeerille tehdyssä fotoionisaatiotutkimuksessa [61], mutta PEPICO-mittauksella tämän ionin osuutta ei ole aina pystytty tutkimaan riittämättömän massaspektrometrin resoluution vuoksi [77]. Fragmentin CHO^+/COH^+ tuoton on myös muissa tutkimuksissa todettu alkavan molekyyliorbitaalin $6a'$ ionisaatiosta [61, 76]. Taulukossa 8 on vielä yhteenvetona esitetty, millaisia fragmentteja metanolimonomeerin molekyyliorbitaaleilta tapahtuvien elektronisten siirtymien on tässä työssä todettu tuottavan.

Taulukko 8: Metanolimonomeerin CH_3OH hajoamisessa, ionisoivan tyhjiöultravioletti-säteilyn ($21,2\text{ eV}$) vaikutuksesta, syntyvien fragmenttien riippuvuus molekyyliorbitaaleilta tapahtuvista elektronisista siirtymistä, sekä tässä työssä määritetyt metanolimonomeerin molekyyliorbitaaleja vastaavat elektronien sidosenergiat E_b .

<i>Elektroninen siirtymä</i>	E_b (eV)	<i>Hajoamistuotteena syntyvä positiivinen ioni</i>
$(2a'')^{-1}$	$10,96 \pm 0,4\text{ eV}$	CH_3OH^+
$(7a')^{-1}$	$12,75 \pm 0,4\text{ eV}$	CH_3O^+/CH_2OH^+ , $CH_2O^+/CHOH^+$
$(6a')^{-1}$	$14,90 \pm 0,4\text{ eV}$	CH_3O^+/CH_2OH^+ , $CH_2O^+/CHOH^+$ ja CHO^+/COH^+

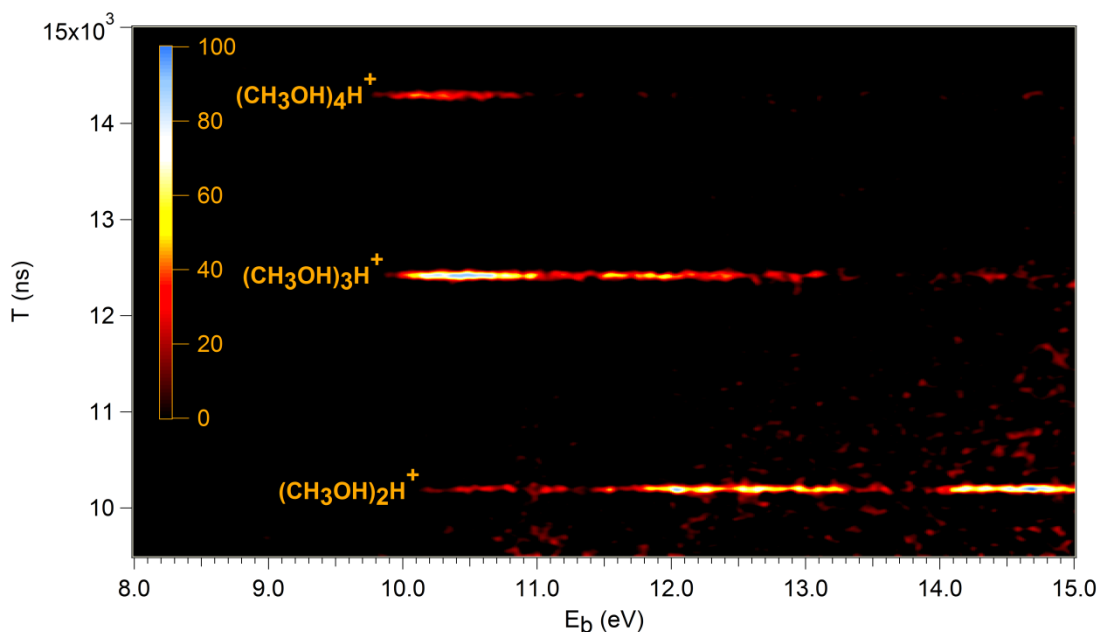
10.2 Metanoliklusterit

Metanoliklustereiden hajoamisen havainnollistamiseksi muodostetaan PEPICO-kartta siltä lentoaika-alueelta, jolla havaittiin protonoituneiden klusterisignaalien sarja. Tämä kartta on esitetty värillisenä kuvassa 37. Kyseiseen karttaan on merkitty selvästi havaittavat protonoituneen metanolidimeerin, -trimeerin, -tetrameerin ja -pentameerin aiheuttamat signaalit. Samoin kuin kappaleessa 10 on mainittu, PEPICO-kartan muodostavat ruudut on nytkin koodattu eri väreillä sen mukaan, miten paljon ionisaatiotapahtumia ne sisältävät.



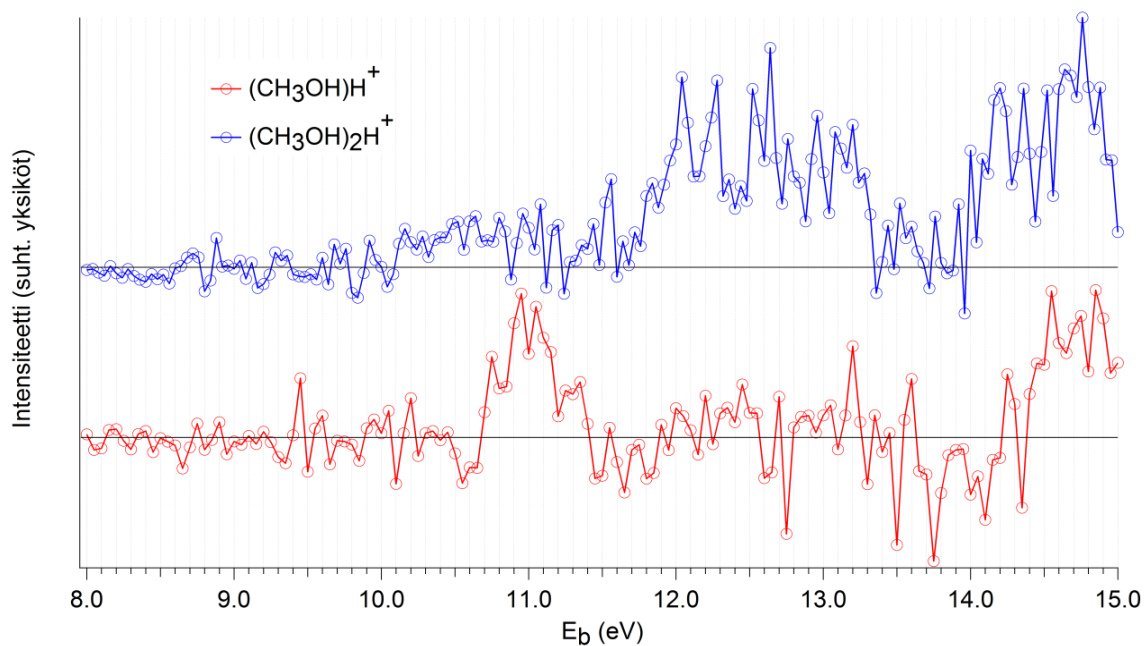
Kuva 37: Mittausaineistosta muodostettu PEPICO-kartta, jossa näkyvät protonoituneet klusterisignaalit dimeeristä ylöspäin. Kuvassa kartan muodostavien ruutujen väri kertoo, kuinka paljon ionisaatiotapahtumia ne sisältävät. Ruudun väri muuttuu, kun sen sisältämien ionisaatiotapahtumien määrä kasvaa. Protonoituneen metanolimonomeerin signaali on havaittavissa kuvan 32 PEPICO-kartassa.

Kuvan 37 PEPICO-kartan perusteella voidaan sanoa, että suurin klusterilähteessä syntynyt klusteri on heksameeri, jota siis vastaa protonoitunut pentameeri. Protonoituneet klusterisignaalit poikkeavat selvästi toisistaan. Protonoituneiden metanolidimeerin, -trimeerin ja -tetrameerin signaaleissa on havaittavissa suhteellisen voimakkaita rakenteita, mutta protonoituneen metanolipentameerin signaali on kokonaisuudessaan heikko. Dimeerin, trimeerin ja tetrameerin signaalien tarkemmaksi havainnollistamiseksi tehtiin vielä PEPICO-kartta, jossa käytettiin pienempää kartan muodostavien ruutujen kokoa x-akselin suunnassa. Tämä PEPICO-kartta on esitetty kuvassa 38.

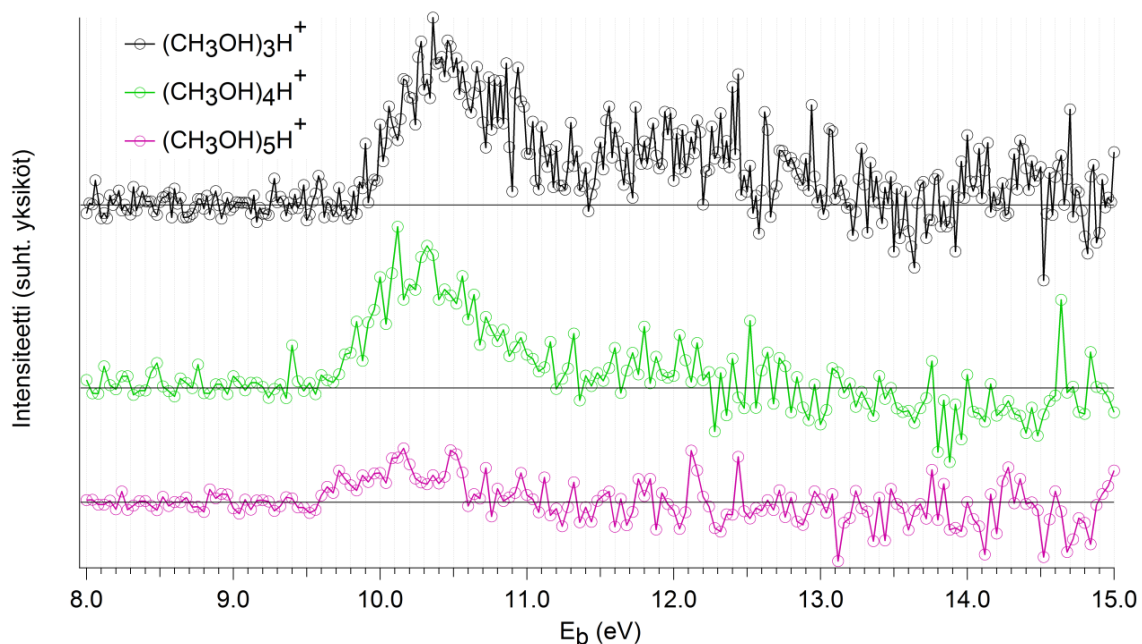


Kuva 38: Protonoituneiden metanolidimeerin, -trimeerin ja -tetrameerin signaaleista muodostettu PEPICO-kartta.

Kuvasta 38 huomataan, että protonoitunutta metanolidimeeriä on havaittu paljon koinssidenssissa energialtaan yli 14 eV elektronien kanssa. Tämän lisäksi havaittu dimeerin signaali on vahva myös $12 - 13\text{ eV}$ elektronien energialla. Protonoituneen metanolitri-meerin signaali taas on vahvimmillaan $10 - 11\text{ eV}$ elektronien energioiden kohdalla. Lisäksi protonoituneelle metanolitetrameerille havaitaan signaali vain $10 - 11\text{ eV}$ elektronien energioiden kohdalla. Mittaustulosten tarkempaa analysointia varten tehtiin CIY-käyrät kuvassa 32 (s.93) havaitulle protonoituneelle metanolimonomeerille sekä kuvassa 37 (s.102) havaituille protonoituneille metanolidimeerille, -trimeerille, -tetrameerille ja -pentameerille. CIY-käyrät näkyvät PEPICO-kartoissa vaakasuorina vöinä. Tässä työssä esitetyt CIY-käyrät kuvaavat todellisia ionisaatiotapahtumia, koska kaikista käyristä on poistettu väärin tapahtumien muodostama tausta. Varsinaista mittaustulosten analysointia varten protonoituneille klustereille $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+$ ja $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}^+$ tehdyt CIY-käyrät on esitetty kuvassa 39 ja klustereille $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+$, $(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{H}^+$ ja $(\text{CH}_3\text{OH})_5\text{H}^+$ tehdyt CIY-käyrät kuvassa 40.



Kuva 39: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista protonoituneille metanoliklusteri-ioneille $(CH_3OH)H^+$ (punainen käyrä) ja $(CH_3OH)_2H^+$ (sininen käyrä) muodostetut CIY-käyrät. Käyrät kuvaavat analysoitavien ionien intensiteettejä havaittujen koinvidenssielektronien sidosenergian funktiona. Mustat viivat käyrien alaosassa kuvaavat intensiteetin nollatasoa.



Kuva 40: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista protonoituneille metanoliklusteri-ioneille $(CH_3OH)_3H^+$ (musta käyrä), $(CH_3OH)_4H^+$ (vihreä käyrä) ja $(CH_3OH)_5H^+$ (liila käyrä) muodostetut CIY-käyrät. Käyrät kuvaavat analysoitavien ionien intensiteettejä havaittujen koinsidenssielektronien sidosenergian funktiona. Mustat viivat käyrien alaosassa kuvaavat intensiteetin nollatasoa.

Kuvien 39 ja 40 CIY-käyriltä määritettiin havaittujen protonoituneiden klusteri-ionien esiintymisenergiat E_a . CIY-käyriltä siis määritettiin, millä elektronin sidosenergialla (x-akseli) havaitun ionisignaalin intensiteetti nousee nollan yläpuolelle muodostaen selkeän piikin. Käyriltä määritetyt esiintymisenergiat virherajoinen on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9: Kuvien 39 ja 40 CIY-käyriltä määritetyt esiintymisenergiat E_a metanoli-klusterien ionisaatiossa syntyneille protonoituneille klusteri-ioneille sekä niiden kokeellisesti määritettyjä esiintymisenergioiden kirjallisuusarvoja $E_{a,ref.}$.

<i>Ioni</i>	E_a (eV)	$E_{a,ref.}$ (eV)
$(CH_3OH)H^+$	$10,70 \pm 0,4$	10,2 [63]
		$10,5 \pm 0,2$ [65]
		$10,2 \pm 0,1$ [69]
$(CH_3OH)_2H^+$	$10,12 \pm 0,4$	9,8 [63]
		$9,8 \pm 0,2$ [65]
		$10,1 \pm 0,1$ [69]
$(CH_3OH)_3H^+$	$9,86 \pm 0,4$	9,5 [63]
		$9,8 \pm 0,1$ [69]
$(CH_3OH)_4H^+$	$9,60 \pm 0,4$	9,3 [63]
		$9,8 \pm 0,1$ [69]
$(CH_3OH)_5H^+$	$9,60 \pm 0,4$	$9,6 \pm 0,1$ [69]

Taulukossa 9 esitetyistä, tässä työssä määritetyistä, protonoituneiden metanoli-klusteri-ionien esiintymisenergioiden E_a arvoista huomataan, että ne ovat hyvin lähellä kokeellisesti määritettyjä kirjallisuusarvoja. Tämän lisäksi huomataan myös, että esiintymisenergiat pienenevät, kun klusteri-ionin muodostavien metanolimolekyylien lukumäärä kasvaa. Tämä on luonnollista, sillä kun molekyylien lukumäärä klusterissa kasvaa, myös elektronien lukumäärä siinä kasvaa. Tästä johtuen uloimpien valenssielektronien voidaan myös ajatella olevan ”löyhemmin” sidottuja eli omaavan pienemmän sidosenergian suuremmissa klusterissa kuin pienemmässä. Koska protonoituneen metanolipentamerin signaali oli tehdyissä PEPICO-mittauksissa hyvin heikko, ei kyseiselle ionille tehdyn CIY-käyrän analysointikaan ole täysin luotettava. Kyseiseltä CIY-käyrältä määritetty esiintymisenergian arvo kuitenkin vastaa todella hyvin kirjallisuusarvoa. Tutkimuksessa, jonka tuloksia on esitelty kappaleessa 9.2.1, todetaan, että adiabaattista laajentumista hyödyntävässä klusterilähteessä tuotettujen klusterien esiintymisenergioihin

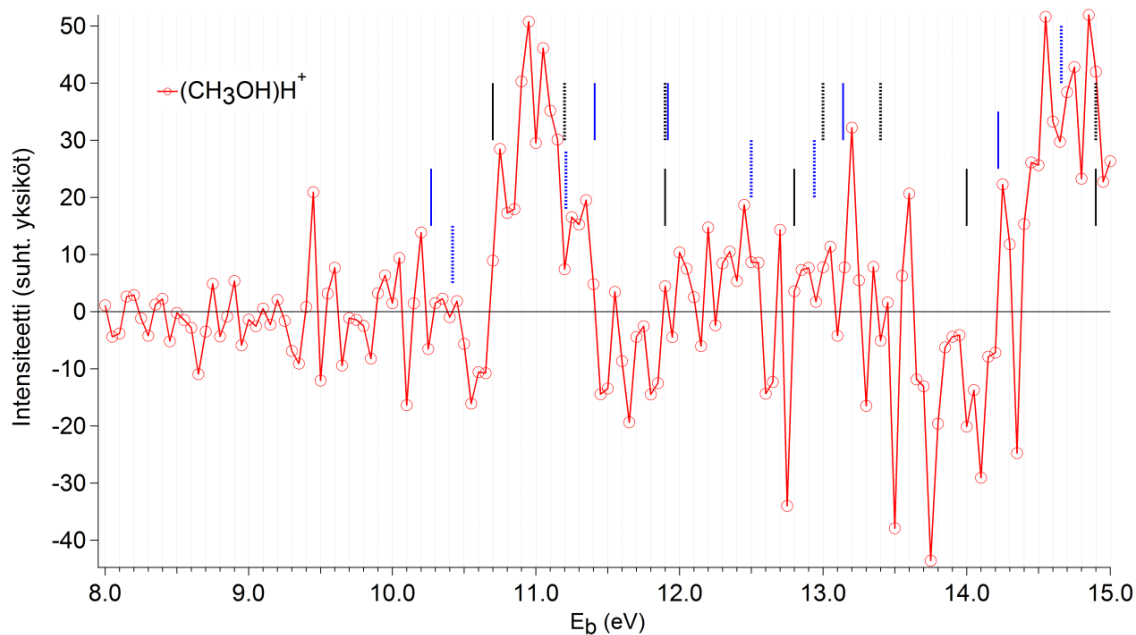
vaikuttaa hieman myös suuttimen ja skimmerin välinen etäisyys klusterilähteessä [75]. Tästä etäisyydestä riippuen esiintymisenergiat vaihtelevat $0,1 - 0,3 \text{ eV}$ [75].

Kuvassa 39 esitetyissä protonoituneiden metanolimonomeerin ja -dimeerin CIY-käyrissä on havaittavissa huomattavia eroja. Mielenkiintoista on, että protonoituneen metanolimonomeerin CIY-käyrässä ei ole oikeastaan minkäänlaista rakennetta $11,6 - 13,3 \text{ eV}$ energialla, kun taas protonoituneella metanolidimeerillä on kyseisessä kohdassa intensiteetiltään hyvin voimakas rakenne. Protonoituneen metanolidimeerin CIY-käyrässä on intensiteetiltään vahva rakenne myös $14,0 - 15,0 \text{ eV}$ ja heikko rakenne $10,12 - 10,84 \text{ eV}$ energialla. Protonoituneen metanolimonomeerin CIY-käyrässä taas on intensiteetiltään voimakasta rakennetta $10,7 - 11,4 \text{ eV}$ ja $14,4 - 15,0 \text{ eV}$ energioilla. Tässä työssä tehtyjen PEPICO-mittausten perusteella protonoitunutta metanolimonomeeriä siis syntyy, kun metanolidimeeristä irtoaa valenssielektroni, jonka energia on $10,7 - 11,4 \text{ eV}$ tai $14,4 - 15,0 \text{ eV}$ väliltä. Protonoitunutta metanolidimeeriä taas vastaavasti syntyy eniten, kun metanolitrimeeristä irtoavan valenssielektronin energia on $11,6 - 13,3 \text{ eV}$ tai $14,0 - 15,0 \text{ eV}$ väliltä. Näiden kahden protonoituneen klusterin CIY-käyrien vahva rakenne-ero $10,7 - 11,4 \text{ eV}$ ja $11,6 - 13,3 \text{ eV}$ energioilla viittaa siihen, että metanolidimeerin ja -trimeerin geometrinen rakenne on huomattavasti toisistaan poikkeava. Pienien metanoliklusterien geometrisesta rakenteesta ja sen muutoksista niiden koon muuttuessa on kerrottu kappaleessa 4.2. Kuvassa 40 esitetyt protonoituneiden metanolitrimeerin, -tetrameerin ja -pentameerin CIY-käyrät ovat rakenteeltaan keskenään suhteellisen samanlaisia. Protonoituneen metanolitrimeerin CIY-käyrässä on selkeä vyörakenne $9,86 - 11,40 \text{ eV}$ energialla, protonoituneen metanolitetrameerin $9,60 - 11,16 \text{ eV}$ energialla ja protonoituneen metanolipentameerin $9,60 - 10,56 \text{ eV}$ energialla. Lisäksi nämä matalalla sidosenergialla ($9,60$ ja $9,86 \text{ eV}$) havaitut spektripiikit muistuttavat muodoltaan metanolidimeerin vastaavaa piikkiä ($10,12 \text{ eV}$, heikko rakenne). Edellisessä kappaleessa todettujen metanoliklusterien esiintymisenergiaerojen lisäksi havaitaan, että protonoituneen metanolitrimeerin CIY-käyrässä on energiavyörakenne myös $11,4 - 12,5 \text{ eV}$ kohdalla. Tällaista ei ole havaittavissa protonoituneiden metanolitetrameerin ja -pentameerin CIY-käyrissä. Taulukkoon 10 on vielä koottu protonoituneiden klusterien CIY-käyrissä havaitut selkeät energiavyörakenteet (elektronien sidosenergiat).

Taulukko 10: Protonoituneiden klusteri-ionien CIY-käyrissä havaitut energiavyöra-
keet (elektronien sidosenergia) rakenteiden intensiteetin voimakkuuden mukaan sekä
protonoituneita klusteri-ioneja vastaavat neutraalit klusterit.

<i>Havaittu fragmentti</i>	<i>Neutraali klusteri</i>	<i>Heikot rakenteet E_b (eV)</i>	<i>Vahvat rakenteet E_b (eV)</i>
$(CH_3OH)H^+$	$(CH_3OH)_2$	–	10,7 – 11,4 ja 14,4 – 15,0
$(CH_3OH)_2H^+$	$(CH_3OH)_3$	10,12 – 10,84	11,6 – 13,3 ja 14,0 – 15,0
$(CH_3OH)_3H^+$	$(CH_3OH)_4$	11,4 – 12,5	9,86 – 11,40
$(CH_3OH)_4H^+$	$(CH_3OH)_5$	–	9,60 – 11,16
$(CH_3OH)_5H^+$	$(CH_3OH)_6$	9,60 – 10,56	–

Tässä työssä määritettyjä metanoliklusterien CIY-käyriä (kuvat 39 ja 40) voisi vielä ver-
rata teoreettisesti määritettyihin metanoliklusterien molekyyliorbitaalien energioihin.
Metanoliklusterien molekyyliorbitaalien energioista on kuitenkin tehty niukasti teoret-
tisia tutkimuksia, ja kokeellisen osuuden laajuuden vuoksi ei tässäkään työssä molekyy-
liorbitaalien energioita määritetä teoreettisesti. Metanolidimeerille tällaisia teoreettisia
tutkimuksia on kuitenkin tehty, ja saatuja tuloksia on niissä myös vertailtu kokeellisiin
havaintoihin [13, 14]. Näissä teoreettisissa tutkimuksissa saatuja tuloksia voidaan nyt
verrata tässä työssä määritettyyn protonoituneen metanolimonomeerin CIY-käyrään.
Kyseisissä tutkimuksissa lasketut sekä kokeellisesti havaitut metanolidimeerin valenssi-
alueen molekyyliorbitaalien energiat on merkitty viivoilla tässä työssä määritettyyn pro-
tonoituneen metanolimonomeerin, joka siis vastaa metanolidimeeriä, CIY-käyrään, ja se
on esitetty kuvassa 41. Kuvassa katkoviivat vastaavat verrattavissa tutkimuksissa
kokeellisesti määritettyjä vertikaalisten ionisaatioenergioiden arvoja ja kiinteät viivat
samoissa tutkimuksissa teoreettisesti, SCF (*self-consistent field*) -molekyyliorbitaaliteo-
rian avulla, laskettuja molekyyliorbitaalien energioita metanolidimeerille.



Kuva 41: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista protonoituneelle metanolimonomeerille muodostettu CIY-käyrä. Käyrä kuvaa analysoidun ionin intensiteettiä havaittujen koinssidenssielektronien sidosenergian funktiona. Musta viiva käyrän alaosassa kuvaa intensiteetin nollassa. Kuvaan merkityt pystysuorat kiinteät viivat vastaavat muissa tutkimuksissa laskettuja molekyyliorbitaalien energioita, ja katkoviivat kokeellisesti samoissa tutkimuksissa määritettyjä vertikaalisia ionisaatioenergioita metanolidimeerille. Siniset pystysuorat viivat ovat viitteessä [13] esitettyjä arvoja ja mustat viitteessä [14].

Kuvassa 41 esitetyistä, tutkimuksissa määritetyistä, arvoista havaitaan, että ne osuvat hyvin samoihin kohtiin, kuin missä tässä työssä määritetyllä protonoituneen metanolimonomeerin CIY-käyrällä on havaittavissa rakenteita. Yleisesti ottaen viitteen [14] arvot (mustat viivat) vastaavat hieman paremmin kuvan 41 CIY-käyrän rakennetta. Metanolidimeerille on kokeellisesti havaittu adiabaattinen ionisaatioenergia $I_A = 10,7 \text{ eV}$ [14], joka myös tukee hyvin tässä työssä havaittua CIY-käyrän rakennetta. Kuvassa 41 on esitetty viitteessä [13] määritetyt Koopmanin lauseen (kts. kpl 2.1.2) mukaiset ionisaatioenergiat, jotka on muunnettu kaavan $I_{mk} = 0,965I_k - 0,489$ avulla (siniset viivat) [13]. Tässä kaavassa I_k vastaa laskettuja Koopmanin lauseen mukaisia ionisaatioenergioita (lasketut molekyyliorbitaalien energiat). Lisäksi eräissä tutkimuk-

sissa on määritetty *ab initio* -menetelmillä neutraalille metanolidimeerille ionisaatioenergian arvot $IE = 9,74 \text{ eV}$ (vertikaalinen) [74] ja $IE = 10,18 \text{ eV}$ [66]. Näistä arvoista jälkimmäinen on suhteellisen lähellä kuvan 41 CIY-käyrällä havaittavaa ensimmäistä selkeää rakennetta.

11 Yhteenveto

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli tutkia metanolimonomeerin ja erikokoisten metanoliklusterien valenssielektronirakenteita, ja valenssielektronin ionisaation aikaansaamia hajoamisprosesseja kyseisissä molekyyliissä. Monet klusterien ominaisuudet riippuvat vahvasti niiden koosta, joka on tärkeä muuttuja myös klusterifysiikan kannalta. Klusterien koko taas vaikuttaa huomattavasti niiden geometriseen rakenteeseen eli symmetriaan. Molekyyliorbitaalien muodostumisessa symmetria on hyvin tärkeässä roolissa. Molekyylin symmetria vaikuttaa muodostuvien molekyyliorbitaalien energioihin, eli symmetrian vaikutukset näkyvät konkreettisesti molekyylien elektronispektrissä. Pienien elektronirakenteen muutosten havaitsemiseksi kuitenkin usein tarvitaan kehittyneitä säteilylähteitä (kuten synkrotonia). Koopmanin lauseen mukaan tietyllä molekyyliorbitaalilla olevan elektronin ionisaatioenergia on yhtä suuri kuin molekyyliorbitaalin energian absoluuttinen arvo. Molekyyliorbitaalien energiat voidaan teoreettisesti määrittää *ab initio* -menetelmillä. Kokeellisesti määritetyt ionisaatioenergiat taas vastaavat parhaiten molekyyliorbitaalien energioita.

Jotta ionisoivan säteilyn aiheuttamaa molekyylin hajoamistapahtumaa voidaan mallintaa luotettavasti, tarvitaan tietoa mahdollisimman monesta säteilyn ja molekyylin vuorovaikutuksen seurauksena syntyneestä partikkelista. Mittauksia, joissa havaitaan useampi kuin yksi partikkeli samasta ionisaatiotapahtumasta, kutsutaan koinsidenssimittauksiksi. Tässä tutkimuksessa käytettiin PEPICO-mittausmenetelmää, jonka tarkoituksena on havaita samasta, sähkömagneettisen säteilyn aikaansaamasta, ionisaatiotapahtumasta syntynyt elektroni ja ioni. Menetelmän avulla saadaan tietoa sekä tutkittavien molekyylien hajoamisprosesseista että elektronirakenteista, ja niiden muutoksista. PEPICO-mittausaineiston avulla voidaan määrittää muun muassa muodostuneen ionin esiintymisenergia, joka on pienin fotonin energia, jolla pystytään ionisoimaan tutkittava molekyyli ja tuottamaan kyseinen ioni.

Koinsidenssimittausten toteutus vaatii, säteilylähteen lisäksi, elektroni- ja ionispektrometrin yhdistämistä. Tässä tutkimuksessa käytetty mittalaitteisto koostui klusterilähteestä, kaasupurkauslampusta, ionien lentoaika- ja elektronispektrometrilla. Kaasupurkaus-

lampussa tuotettiin heliumin avulla kahta eri energian omaavaa säteilyä (21,2 ja 40,8 eV). Energialtaan suuremman säteilyn osuus pyrittiin kuitenkin mittausten aikana pitämään mahdollisimman pienenä kaasupurkauslampun painetta säätelemällä. Koska tässä työssä käytetyn säteilyn energia on suhteellisen pieni, kohdistuvat säteilyn aiheuttamat prosessit molekyyllisissä valenssiorbitaaleilla oleviin elektroneihin. Adiabaattista laajentumista hyödyntävässä klusterilähteessä tuotettiin metanolimonomeereja ja -klustereita sisältävä molekyylivirta. Menetelmä perustuu klusterien muodostumiseen, kun metanolimolekyylejä sisältävän näytekkaasun annetaan laajentua pienen kapillaarisuuttimen läpi korkeasta paineesta tyhjiöön. Tämän seurauksena muodostunut molekyylivirta rajattiin kartionmuotoisella skimmerillä 15 mm päässä suuttimesta. Skimmerin läpäisyt molekyylivirta kulkeutui mittauskammioon ionien lentoaikaspektrometrin ionisaatioalueelle, jossa säteilylähteenä käytetyssä kaasupurkauslampussa syntynyt UV-säteily ionisoi neutraaleja metanolimonomeereja ja -klustereita. Ionisaation seurauksena syntynyt elektroni ja ioni(t) liikkuvat vastakkaisiin suuntiin. Koska elektroni on paljon kevyempi kuin syntynyt ioni, se saapuu nopeasti irtoamisensa jälkeen elektronispektrometrin detektorille. Havaittu elektroni käynnistää ionien lentoaikamittauksen. Elektroni- ja ionispektrometreiltä saadut tiedot yhdistettiin koinsidensseiksi. PEPICO-mittauksissa jokaisesta ionisaatiotapahtumasta tallennettiin seuraavat tiedot: elektronin osumiskohta detektorin erottelevassa tasossa ja ionien lentoaika.

PEPICO-mittausmenetelmän ongelmana on, että koska säteilyn aiheuttamat ionisaatiotapahtumat ovat satunnaisia, useita tapahtumia voi tapahtua lähes samanaikaisesti. Mittaussysteemi voi kuitenkin havaita vain yhden elektronin kerrallaan. Jos tiettyä energiaa vastaava elektroni havaitaan mutta sitä vastaavaa ionia ei jostain syystä havaita, on mahdollista, että havaitaan jokin toinen ioni toisesta ionisaatiotapahtumasta. Tällaista koinsidenssitapahtumaa kutsutaan vääräksi koinsidenssiksi, koska elektroni ja ioni ovat peräisin eri molekyyleistä. Väärät tapahtumat vääristävät PEPICO-mittausten tuloksia, joten ne on pyrittävä poistamaan mittausaineistosta ennen sen analysoimista. Tässä työssä käytettiin väärin tapahtumien poistamiseen keinotekoisesti luotuja tapahtumia eli niin kutsuttuja satunnaisia koinsidensseja. Kun todellisia tapahtumia mitattaessa ionin lentoaikamittauksen käynnistää havaittu elektroni, käytetään satunnaisten tapahtumien tapauksessa lentoaikamittauksen keinotekoista käynnistämistä. Satunnaiset tapahtumat simuloivat väärää tapahtumia.

Tässä työssä tehdyt metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittaukset suoritettiin Turun yliopistossa materiaalitieteen kotilaboratoriossa. Mittaussarja sisälsi yhteensä 71 mittausta, joista jokaisen mittausaika oli noin puoli tuntia. Koska mittausaineisto oli varsin laaja, se vaati korjauksia mittausolosuhteiden muutoksista johtuen. Korjaukset tehtiin PEPICO-manuaalin ohjeistusta noudattaen *IGOR Pro* -ohjelmalla, johon on lisäksi kehitetty PEPICO-mittausten käsittelyä ja analysointia varten valikoima makroja. Korjausten jälkeen mittausaineisto kalibroitiin havaittujen elektronien sidosnergian selvittämiseksi ja ionisignaalien tunnistamiseksi. Elektronien energia-asteikko kalibroitiin argonilla suoritettujen kalibraatiomittausten avulla ja ionien lentoaikaspektri jäännöskaasun lentoaikaspektrin avulla.

Molekyylin eri hajoamisreittien todennäköisyyksiä voidaan arvioida mittaamalla molekyylin massaspektri ja vertaamalla havaittujen ionien spektriipiikkien intensiteettejä. Mitä korkeampi intensiteetti havaitulla piikillä on, sitä yleisempi hajoamisreitti on kyseessä. Tässä työssä määritettiin mitatusta ionien lentoaikaspektristä metanolimonomeerin hajoamisen seurauksena syntyneiden fragmenttien spektriipiikkien intensiteetit. Määritetyn intensiteettijakauman perusteella metanolimonomeerin yleisin hajoamisreitti 21,2 eV säteilyenergialla on CH_3O^+/CH_2OH^+ fragmentin muodostuminen. Kyseisen fragmentin osuus kaikista havaituista fragmenteista on noin 52 %. Huomattavan yleistä myös on, että metanolimonomeerin ionisaation seurauksena syntyy vain metanoli-ioni CH_3OH^+ , eli varsinaista molekyylin hajoamista ei tapahdu. Tämän ionin osuus kaikista havaituista fragmenteista on noin 34 %. Kolmen muun havaitun fragmentin, CO^+ , CHO^+/COH^+ ja $CH_2O^+/CHOH^+$, suhteelliset osuudet kaikista havaituista fragmenteista jäävät pieniksi. Kun tässä työssä määritettyä metanolimonomeerin hajoamisen seurauksena syntynyttä fragmenttien intensiteettijakaumaa verrattiin kirjallisuusarvoihin, huomattiin, että se oli hyvin samanlainen kuin muissa tutkimuksissa. Kaikissa tutkimuksissa, joissa oli käytetty sähkömagneettista säteilyä metanolimonomeerin ionisaatiossa, saatiin kuitenkin fragmentin CHO^+/COH^+ suhteellisesta intensiteetistä huomattavasti korkeampi. Energialtaan korkealla 288 eV säteilyllä, kyseisen fragmentin muodostumisen on jopa todettu olevan metanolimonomeerin yleisin hajoamisreitti. Eniten samankaltaisuutta tässä työssä ja toisessa tutkimuksessa määritettyjen metanolimonomeerin fragmenttien intensiteettijakaumien välillä havaittiin, kun verrattiin saatua jakaumaa tut-

kimukseen, jossa metanolimonomeerin ionisaatioon oli käytetty elektroneja, joiden energia oli 50 eV.

Tässä työssä mitatusta ionien lentoaikaspektristä huomattiin, että protonoitumattomia metanoliklusteri-ioneja ei esiinny kyseisessä spektrissä lainkaan. Spektrissä havaittiin protonoituneita metanoliklusteri-ioneja $(CH_3OH)_nH^+$, missä $1 \leq n \leq 5$, mikä viittaa siihen, että ne ovat fragmentteja suuremmista klustereista. Havaittujen fragmenttien perusteella suurin klusterilähteessä syntynyt klusteri on metanolihexameeri. Useissa artikkeleissa on todettu protonoituneiden metanoliklusteri-ionien syntyvän neutraaleista klustereista ionisaation ja nopean, klusteri-ionin sisäisen protoninsiirtoreaktion kautta (kts. kaava (9.4), s.83). Protonin siirto voi tapahtua joko *CH*- tai *OH*-sidoksesta. Eräissä tutkimuksissa on todettu, että matalalla ionisaatioenergialla (10,49 eV) hallitseva reaktioetju on protonin siirto metyyliryhmästä (CH_3), mutta ionisaatioenergian kasvaessa todennäköisyys protonin siirtoon hydroksyyli ryhmästä (*OH*) kasvaa ja tulee hallitsevaksi reaktioetjuksi korkeammilla ionisoivan säteilyn energioilla. Havaittujen klusteri-ionien spektriipiikkien intensiteetit kuvaavat niiden runsauksia. Ionisignaalien intensiteettien määrittäminen on klusterifysiikan perustutkimusta, ja määritetyt intensiteetit antavat tietoa klusterien rakenteesta. Havaitun klusteri-ionin intensiteetti on siis sidoksissa sen sidoseenergiain, eli mitä stabiilimpi klusteri on, sitä korkeampi on spektrissä sen intensiteetti. Tässä työssä määritetyn protonoituneiden metanoliklusteri-ionien intensiteettijakauman perusteella on protonoituneen metanolidimeerin suhteellinen intensiteetti korkein. Kun dimeerin intensiteettiä verrataan trimeerin intensiteettiin, on se noin 62 % suurempi. Tutkimuksissa, joissa on käytetty pienempää ionisoivan säteilyn energiaa (noin 10,5 eV), on havaittu protonoituneen metanolitrimeerin intensiteetti vahvemaksi kuin dimeerin. Syyksi tähän on esitetty, että protonoitunut trimeeri olisi maaginen rakenne eli erityisen stabiili verrattuna muihin klustereihin. Toisaalta on myös esitetty, että syynä siihen olisi pelkästään käytetyn säteilyn energia. Tutkimuksessa, jossa käytettiin 26,5 eV säteilyenergiaa metanoliklusterien ionisoimiseen, todettiin tässä työssä tehtyjä havaintoja vastaava protonoituneiden metanoliklusteri-ionien intensiteettijakauma, jossa dimeerin intensiteetti oli noin 60 % suurempi kuin trimeerin. Protonoituneen metanolidimeerin ja -trimeerin intensiteettejä on myös vertailtu käyttäen erilaisia tyhjiö-ultraviolettisäteilyn energioita ja todettu, että noin 14 eV säteilyenergialla protonoituneen metanolidimeerin intensiteetti muuttuu suuremmaksi kuin trimeerin. Tuoreessa

(2015) tehdyssä tutkimuksessa on myös osoitettu suuttimen ja skimmerin välisen etäisyyden vaikuttavan huomattavasti havaittujen metanoliklusteri-ionien intensiteettijakamaan, kun käytetään adiabaattista laajentumista hyödyntävää klusterilähdettä.

PEPICO-mittausten avulla tutkittiin myös, miten metanolimolekyylin hajoaminen riippuu elektronisista siirtymistä, ja miten valenssielektronirakenne eroaa erikokoisilla metanoliklustereilla toisistaan. Koinsidenssimittausten havainnollistamiseksi muodostettiin PEPICO-karttoja. Mittaustulosten tarkempaa analysointia varten tehtiin koinsidenssi-ionien intensiteettejä havaittujen elektronien sidosenergioiden funktiona kuvaavia käyriä (CIY-käyrä). CIY-käyrät näkyvät PEPICO-kartalla vaakasuorina vöinä. Metanolimonomeerin ionisaation seurauksena syntyneille ioneille muodostettiin CIY-käyrät. Näistä määritettiin sekä kyseisten ionien esiintymisenergiat että ionisaatioenergiat, jotka Koopmanin lauseen perusteella vastaavat metanolimolekyylin molekyyliorbitaalien $2a''$, $7a'$ ja $6a'$ energioita (kts. taulukot 7 s.97 ja 8 s.101). Kun verrattiin määritettyjä esiintymisenergioiden arvoja kokeellisesti määritettyihin kirjallisuusarvoihin (kts. kuva 36, s.98), huomattiin niiden vastaavan kyseisiä arvoja hyvin. Kun samoja arvoja verrattiin teoreettisiin kirjallisuusarvoihin, huomattiin, että fragmenteille $CH_2O^+/CHOH^+$ ja CHO^+/COH^+ määritetyt esiintymisenergioiden arvot vastasivat paremmin fragmenttien $CHOH^+$ ja COH^+ kuin CH_2O^+ ja CHO^+ teoreettisia esiintymisenergioiden arvoja. Tästä voi päätellä, että metanolimonomeerin hajotessa syntyy pääasiassa fragmentteja $CHOH^+$ ja COH^+ . Metanolimolekyylin hajoamista on tutkittu 50 eV energian omaavien elektronien vaikutuksesta. Tällöin metanolimolekyylin metyyliiryhmän vetyionit oli korvattu deuteriumilla ionisaation seurauksena syntyvien fragmenttien erottamiseksi toisistaan. Kyseisessä tutkimuksessa havaittiin, että fragmentti $CDOH^+$ oli noin kaksi kertaa yleisempi kuin CD_2O^+ . Toisaalta fragmentti CDO^+ osoittautui kuitenkin huomattavasti yleisemmäksi kuin hajoamistuotteeksi kuin COH^+ . Tehtyjen CIY-käyrien avulla voitiin myös päätellä, mitkä metanolimolekyylin elektroniset siirtymät tuottavat havaitut fragmentit. Kyseisten käyrien perusteella elektronin irtoaminen molekyyliorbitaalilta $2a''$ aiheuttaa vain metanoli-ionin syntymisen, eli molekyyli ei hajoa. Kun elektroni irtoaa molekyyliorbitaalilta $7a'$ syntyy sekä CH_3O^+/CH_2OH^+ että $CH_2O^+/CHOH^+$ fragmentteja. Elektronin irtoaminen molekyyliorbitaalilta $6a'$ tuottaa fragmentteja CH_3O^+/CH_2OH^+ , $CH_2O^+/CHOH^+$ ja CHO^+/COH^+ .

CIY-käyrät muodostettiin myös metanoliklusterien ionisaation seurauksena syntyneille protonoituneille metanoliklusteri-ioneille. Näistä määritettiin jälleen esiintymisenergiat, joita sitten verrattiin kokeellisesti määritettyihin kirjallisuusarvoihin (kts. taulukko 9, s.106). Määritettyjen esiintymisenergioiden todettiin vastaavan hyvin kyseisiä kirjallisuusarvoja. Esiintymisenergioiden myös todettiin pienenevän, kun klusteri-ionin muodostavien metanolimolekyylien lukumäärä kasvaa. Tuoreessa (2015) tehdyssä tutkimuksessa on myös todettu suuttimen ja skimmerin välisen etäisyyden vaikuttavan tuotettujen klusteri-ionien esiintymisenergioihin adiabaattista laajentumista hyödyntävää klusterilähdettä käytettäessä. Tästä etäisyydestä riippuen esiintymisenergian todettiin tutkimuksessa vaihtelevan muutaman elektronivoltin kymmenyksen. Klusterien elektronispektri sisältää arvokasta tietoa niiden elektronirakenteesta. Esimerkiksi erikokoisten klusterien toisistaan eroavat geometriset rakenteet johtavat erilaisiin elektronispektreihin. Rengasrakenteiden on teoreettisissa tutkimuksissa todettu olevan tyypillisempiä metanolidimeeriä suuremmille metanoliklustereille kuin ketjurakenteiden. Dimeerin vakaimmaksi rakenteeksi taas on todettu lineaarinen ketjurakenne. Kun CIY-käyrien rakenteita vertailtiin, todettiin, että protonoituneen metanolimonomeerin ja -dimeerin (vastaavat metanolidimeeriä ja -trimeeriä) käyrät eroavat huomattavasti toisistaan (kts. kuva 39 s.104 ja taulukko 10 s.108). Tämä todella viittaa siihen, että niiden geometrinen rakenne poikkeaa toisistaan huomattavasti.

Tässä työssä protonoituneille metanoliklusteri-ioneille määritettyjä CIY-käyriä voisi vielä verrata teoreettisesti *ab initio* -menetelmillä määritettyihin metanoliklusterien molekyyliorbitaalien energioihin. Metanoliklusterien molekyyliorbitaalien energioista on kuitenkin tehty niukasti teoreettisia tutkimuksia, sillä niitä oli pitkästä etsinnästä huolimatta hyvin vaikea löytää. Tällaisia teoreettisia tutkimuksia oli kuitenkin tehty metanolidimeerille, ja niissä tuloksia oli myös vertailtu saatuihin kokeellisiin havaintoihin. Kun verrattiin näissä tutkimuksissa määritettyjä metanolidimeerin molekyyliorbitaalien energioiden teoreettisia arvoja sekä kokeellisia vertikaalisia ionisaatioenergioita tässä työssä määritettyyn protonoituneen metanolimonomeerin CIY-käyrään, havaittiin kyseisten arvojen olevan hyvin sopuossuudessa saadun käyrän rakenteen kanssa (kts. kuva 41, s.109). Teoreettisen vertailun lisäksi mielenkiintoinen jatkotutkimusaihe olisi selvittää, miten protonoituneiden metanoliklusterien esiintymisenergiat muuttuvat tässä työssä käytetyllä laitteistolla mitattaessa, kun suuttimen ja skimmerin välistä etäisyyttä vaihdellaan klusterilähteessä. Tällaisesta tutkimuksesta saadut tulokset myös helpottai-

sivat tässä työssä saatujen tulosten vertailua muiden tutkimusten kanssa. Seuraava mielenkiintoinen askel olisi myös tutkia suurempien primääristen alkoholien, kuten etanolin ja propanolin, klusterien rakenteita.

Kirjallisuusviitteet

- [1] J. E. McMurry, Organic Chemistry (International edition), Brooks/Cole Cengage Learning, Singapore, 8. painos, 2012.
- [2] R. S. Mulliken, Science **157**, 13 (1967).
- [3] J. M. Hollas, Modern Spectroscopy, Wiley, Chichester, Englanti, 4. painos, 2004.
- [4] D. C. Harris ja M. D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Dover, New York, uusintapainos, 1989.
- [5] P. Atkins ja J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 8. painos, 2006.
- [6] P. Atkins, Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 5. painos, 2010.
- [7] IUPAC Compendium of Chemical Terminology Goldbook, versio 2.3.3 [online, viitattu 20.4.2015].
Saatavilla [www-muodossa < http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf >](http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf).
- [8] S. P. McGlynn, K. Wittel ja L. Klasinc, Theoretical Models of Chemical Bonding: Part 3: Molecular Spectroscopy, Electronic Structure and Intramolecular Interactions (toim. Z. B. Maksić), s.63, Springer-Verlag, Berliini, Heidelberg, 1. painos, 1991.
- [9] A. D. Baker ja C. R. Brundle, Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications (toim. C. R. Brundle ja A. D. Baker), Volume 1, s.1 Academic Press, Lontoo, 1977.

- [10] A. T. Lebedev, *Mass Spectrometry: Instrumentation, Interpretation and Applications* (toim. R. Ekman, J. Silberring ja A. M. Brinkmalm), s.119, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2009.
- [11] A. Szabo ja N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, uusintapainos, 1989.
- [12] J. P. Lowe ja K. Peterson, *Quantum Chemistry*, Elsevier Academic Press, Lontoo, 3. painos, 2011.
- [13] S. Tomoda ja K. Kimura, *Chem. Phys.* **74**, 121 (1983).
- [14] T. Pradeep, M. S. Hegde, C. N. R. Rao, *J. Mol. Spectrosc.* **150**, 289 (1991).
- [15] E. L. Alpen, *Radiation Biophysics*, Academic Press, San Diego, California, 2. painos, 1998.
- [16] J. C. Traeger, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (toim. J. C. Lindon), s.1840, Elsevier, Oxford, 1999.
- [17] ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories [online, viitattu 24.8.2015].
Saataavilla [www-muodossa <http://www.spacewx.com/pdf/SET_21348_2004.pdf>](http://www.muodossa.com/pdf/SET_21348_2004.pdf).
- [18] Open University Course Team, *Physical Methods and Molecular Structure 2: Units 20-21 Photoelectron spectroscopy; Mass spectrometry*, The Open University Press, Milton Keynes, Iso-Britannia, 1977.
- [19] E. Itälä, *Fragmentation Processes in Organic Molecules Induced by Synchrotron Radiation* (väitöskirja), Turun yliopisto, Turku, Suomi, 2013.
- [20] K. Kooser, D. T. Ha, E. Itälä, J. Laksman, S. Urpelainen ja E. Kukk, *J. Chem. Phys.* **137**, 044304 (2012).

- [21] M. S. El-Shall, C. Marks, L. W. Sieck ja M. Meotner, *J. Phys. Chem.* **96**, 2045 (1992).
- [22] J. Momigny, H. Wankenne ja C. Krier, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **35**, 151 (1980).
- [23] C. Lifshitz ja T. D. Märk, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (toim. J. C. Lindon), s.1010, Elsevier, Oxford, 1999.
- [24] T. Baer, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (toim. J. C. Lindon), s.1831, Elsevier, Oxford, 1999.
- [25] C. N. Banwell ja E. M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, Lontoo, Englanti, 4. painos, 1994.
- [26] P.-G. Reinhard ja E. Suraud, *Introduction to Cluster Dynamics*, Wiley, New York, 2004.
- [27] R. S. Berry ja H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment and Clusters of Atoms* (toim. H. Haberland), s.2, Springer, Berliini, Heidelberg, 2013.
- [28] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, CRC Press, Lontoo, New York, 2002.
- [29] I. M. Goldby, *Dynamics of Molecules and Clusters at Surfaces* (väitöskirja), 30, Cambridgen yliopisto, Englanti, 1996.
- [30] D. L. Nelson ja M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry* (International Edition), W. H. Freeman and Company, New York, 6. painos, 2013.
- [31] E. Rühl, *Int. J. Mass Spectrom.* **229**, 117 (2003).

- [32] Methanol Emergency Response Card [online, viitattu 20.10.2015].
Saatavilla [www-muodossa](http://www.cdc.gov/niosh/ershdb/EmergencyResponseCard_29750029.html)
<http://www.cdc.gov/niosh/ershdb/EmergencyResponseCard_29750029.html>.
- [33] S. L. Boyd ja R. J. Boyd, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 54 (2007).
- [34] U. Buck, B. Schmidt ja J. G. Siebers, *J. Chem. Phys.* **99**, 9428 (1993).
- [35] R. C. Powell, *Symmetry, Group Theory and the Physical Properties of Crystals*, Springer, New York, 1. painos, 2010.
- [36] C. Lavin, M. V. Vega ja A. M. Velasco, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11913 (2012).
- [37] J. Berkowitz, *Atomic and Molecular Photoabsorption: Absolute Total Cross Sections*, Academic Press, Lontoo, 2002.
- [38] M. B. Robin ja N. A. Kuebler, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1**, 13 (1972–1973).
- [39] U. Buck, J. G. Siebers ja R. J. Wheatley, *J. Chem. Phys.* **108**, 20 (1998).
- [40] Y. J. Hu, H. B. Fu ja E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **125**, 154306 (2006).
- [41] O. M6, M. Y6ñez ja J. Elguero, *J. Chem. Phys.* **107**, 3592 (1997).
- [42] F. C. Hagemester, C. J. Gruenloh ja T. S. Zwiier, *J. Phys. Chem. A* **102**, 82 (1998).
- [43] L. Albrecht ja R. J. Boyd, *Comput. Theor. Chem.* **1053**, 328 (2015).
- [44] M. Abu-Samha, K. J. B6rve, L. J. S6ethre, G. 6hrwall, H. Bergersen, T. Rander, O. Bj6rneholm ja M. Tchapyguine, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2473 (2006).
- [45] E. Kuk, *PEPICO Data Analysis - Software for Igor Pro: User's Manual*, Turun yliopisto, Suomi, 2014.

- [46] T. A. Field ja J. H. D. Eland, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **73**, 209 (1995).
- [47] P. G. Flesch, *Light and Light Sources: High-Intensity Discharge Lamps*, Springer, Berliini, Heidelberg, 2007.
- [48] O. D. Sparkman, Z. E. Penton ja F. G. Kitson, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*, s.89, Academic Press, Amsterdam, 2. painos, 2011.
- [49] W. C. Wiley ja I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [50] E. Kukk, *Electron and Ion Spectroscopy - Lecture Notes*, Turun yliopisto, Suomi, 2012.
- [51] C. Lin ja P. O'Connor, *Wiley Handbooks in Survey Methodology, Volume 567: Protein and Peptide Mass Spectrometry in Drug Discovery* (toim. B. Pramanik, G. Chen ja M. L. Gross), s.43, Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2011.
- [52] K. G. Standing ja W. Ens, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (toim. J. C. Lindon), s.2360, Elsevier, Oxford, 1999.
- [53] M. Guilhaus, V. Mlynski ja D. Selby, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 951 (1997).
- [54] J. C. Rivière, *Practical Surface Analysis - Volume 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (toim. D. Briggs ja M. P. Seah), s.19, Wiley, Chichester, 2. painos, 1990.
- [55] S. Aksela, *X-Ray Spectroscopy in Atomic and Solid State Physics* (toim. J. G. Ferreira ja M. T. Ramos), s.1, Plenum Press, New York, 1988.
- [56] E. Kukk, *OmiStar - Omicron EA-125 – Quantar Electron Analyser: User's Manual*, Turku, Suomi, Version 1.0, 2014.

- [57] EA 125 Hemispherical Energy Analyser [online, viitattu 23.10.2015]. Saatavilla [www-muodossa](http://www.muodossa.com) <<http://www.scientaomicron.com/en/products/ea-125-instrument-concept>>.
- [58] NIST Chemistry WebBook: Argon [online, viitattu 16.4.2015]. Saatavilla [www-muodossa](http://www.muodossa.com) <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440371&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics>>.
- [59] A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp ja R. E. Kirby, *Anal. Chem.* **43**, 375 (1971).
- [60] F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca ja E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **124**, 224319 (2006).
- [61] G. R. Burton, W. F. Chan, G. Cooper ja C. E. Brion, *Chem. Phys.* **167**, 349 (1992).
- [62] S. Pilling, R. Neves, A. C. F. Santos ja H. M. Boechat-Roberty, *Astron. Astrophys.* **464**, 393 (2007).
- [63] K. D. Cook, G. G. Jones ja J. W. Taylor, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **35**, 273 (1980).
- [64] Y. J. Shi, S. Consta, A. K. Das, B. Mallik, D. Lacey ja R. H. Lipson, *J. Chem. Phys.* **116**, 6990 (2002).
- [65] G. Vaidyanathan, M. T. Coolbaugh, W. R. Peifer ja J. F. Garvey, *J. Chem. Phys.* **94**, 1850 (1991).
- [66] S. Y. Lee, D. N. Shin, S. G. Cho, K.-H. Jung ja K. W. Jung, *J. Mass Spectrom.* **30**, 969 (1995).
- [67] S. Morgan, R. G. Keesee, A. W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3841 (1989).

- [68] S. Morgan ja A. W. Castleman, *J. Phys. Chem.* **93**, 4544 (1989).
- [69] O. Kostko, L. Belau, K. R. Wilson ja M. Ahmed, *J. Phys. Chem. A* **112**, 9555, (2008).
- [70] H.-L. Han, C. Camacho, H. A. Witek ja Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **134**, 144309 (2011).
- [71] H. B. Fu, Y. J. Hu ja E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **124**, 024302 (2006).
- [72] S. Martenchar, G. Grégoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét ja D. Solgadi, *PhysChemComm* **2**, 15 (1999).
- [73] J. A. Booze ja T. Baer, *J. Chem. Phys.* **96**, 5541 (1992).
- [74] S.-T. Tsai, J.-C. Jiang, Y. T. Lee, A. H. Kung, S. H. Lin ja C.-K. Ni, *J. Chem. Phys.* **111**, 3434 (1999).
- [75] B. Bandyopadhyay, O. Kostko, Y. Fang ja M. Ahmed, *J. Phys. Chem. A* **119**, 4083 (2015).
- [76] NIST Chemistry WebBook: Oxygen [online, viitattu 25.11.2015]. Saatavilla [www-muodossa <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7782447&Mask=20#Ion-Energetics>](http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7782447&Mask=20#Ion-Energetics).
- [77] Y. Niwa, T. Nishimura, H. Nozoye ja T. Tsuchiya, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **30**, 63 (1979).

Liite A: Ionien lentoaika TOF -spektrometrissa

Kuvassa 8 s.44 on esitetty ionien lentoaikaspektrometrin eri alueet, joille seuraavaksi lasketaan ionin viettämä aika kullakin alueella (lentoaika).

1) Ionisaatioalue (*extraction region*):

Ionin liike-energia alussa

$$E_{ka} = \frac{1}{2}mv_b^2 = E_{k0} \cos^2 \theta, \quad (\text{A.1})$$

missä m = ionin massa, v_b = ionin nopeus alussa,
 E_{k0} = ionin liike-energia spektrometrin akselin suunnassa ja
 θ = ionin liikesuunnan ja spektrometrin akselin välinen kulma.

Ionin liike-energia ionisaatio- ja kiihdytysalueen rajalla

$$E_{ke} = \frac{1}{2}mv_e^2 = E_{k0} \cos^2 \theta + E_e s_0 q, \quad (\text{A.2})$$

missä v_e = ionin nopeus kiihdytyksen jälkeen, E_e = sähkökenttä ionisaatioalueella,
 s_0 = ionin etäisyys kiihdytysalueesta ja q = ionin varaus.

Ioni on ionisaatioalueella kiihtyvässä liikkeessä, joten

$$\Delta v = v_e - v_b = aT_e, \quad (\text{A.3})$$

$$F = ma = E_e q, \quad (\text{A.4})$$

joissa a = ionin kiihtyvyys, T_e = ionin lentoaika ionisaatioalueella ja
 F = ioniin kohdistuva voima.

Kaavoista (A.1) ja (A.2) saadaan

$$v_b = \sqrt{\frac{2E_{k0} \cos^2 \theta}{m}} \text{ ja } v_e = \sqrt{\frac{2(E_{k0} \cos^2 \theta + E_e s_0 q)}{m}}$$

$$T_e = \frac{(v_e - v_b)m}{E_e q} = \frac{\sqrt{2m}}{E_e q} \left(\sqrt{E_{k0} \cos^2 \theta + E_e s_0 q} - \sqrt{E_{k0} \cos^2 \theta} \right)$$

Mikäli ionin liike-energia on alussa $E_{k0} \cos^2 \theta \approx 0$, ja ioni on ionisaatioalueen keskellä $s_0 = \frac{L}{2}$, saadaan kaava (A.5) sijoittamalla kaavaan (A.3) kaava (A.4) ja korvaamalla $E_e = \frac{V_e}{L}$:

$$T_e = \frac{L}{\sqrt{V_e}} \sqrt{\frac{m}{q}}, \quad (\text{A.5})$$

missä L = ionisaatioalueen pituus ja V_e = jännite ionisaatioalueella.

2) Kiihdytysalue (*acceleration region*):

Ionin liike-energia on alussa

$$E_{ke} = \frac{1}{2} m v_e^2 = E_{k0} \cos^2 \theta + E_e s_0 q, \quad (\text{A.2})$$

ja ionin liike-energia on lopussa (kiihdytys- ja ajautuma-alueen rajalla)

$$E_{ka} = \frac{1}{2} m v_a^2 = E_{k0} \cos^2 \theta + E_e s_0 q + E_a d q, \quad (\text{A.6})$$

missä v_a = ionin nopeus toisen kiihdytyksen jälkeen,

E_a = sähkökenttä kiihdytysalueella ja d = kiihdytysalueen pituus.

Ioni on ionisaatioalueella kiihtyvässä liikkeessä, joten

$$\Delta v = v_a - v_e = aT_a, \quad (\text{A.7})$$

$$F = ma = E_a q, \quad (\text{A.8})$$

joissa T_a = ionin lentoaika kiihdytysalueella.

Kaavasta (A.6) saadaan

$$v_a = \sqrt{\frac{2(E_{k0} \cos^2 \theta + E_e s_0 q + E_a d q)}{m}}$$

Kaavoista (A.7) ja (A.8) saadaan

$$T_a = \frac{(v_a - v_e)m}{E_a q} = \frac{\sqrt{2m}}{E_a q} \left(\sqrt{E_{k0} \cos^2 \theta + E_e s_0 q + E_a d q} - \sqrt{E_{k0} \cos^2 \theta + E_e s_0 q} \right)$$

Mikäli $E_{k0} \cos^2 \theta \approx 0$, $s_0 = \frac{L}{2}$ ja korvataan $E_e = \frac{V_e}{L}$ sekä $E_a = \frac{V_a}{d}$, saadaan

$$T_a = \frac{d}{V_a} \left(\sqrt{V_e + 2V_a} - \sqrt{V_e} \right) \sqrt{\frac{m}{q}}, \quad (\text{A.9})$$

missä V_a = jännite kiihdytysalueella.

3) Ajautuma-alue (*field-free region*):

Ionin liike-energia alussa

$$E_{ka} = \frac{1}{2} m v_a^2 = E_{k0} \cos^2 \theta + E_e s_0 q + E_a d q, \quad (\text{A.6})$$

ja lopussa (detektorilla) $E_{kd} = 0$.

Koska ajautuma-alueella ei ole sähkökenttää, ionin liike on tasaista \rightarrow

$$T_D = \frac{D}{v_a}, \quad (\text{A.10})$$

missä T_D = ionin lentoaika ajautuma-alueella ja D = ajautuma-alueen pituus.

Sijoittamalla kaavasta (A.6) v_a kaavaan (A.10), ja mikäli $E_{k0} \cos^2 \theta \approx 0$, $s_0 = \frac{L}{2}$ ja korvataan $E_e = \frac{V_e}{L}$ sekä $E_a = \frac{V_a}{d}$, saadaan kaava (A.10) muotoon:

$$T_D = \frac{D}{v_a} = \frac{D}{\sqrt{V_e + 2V_a}} \sqrt{\frac{m}{q}}$$

Ionien lentoaika:

Nyt ionin lentoaika kokonaisuudessaan voidaan kirjoittaa seuraavasti:

$$\begin{aligned} T &= T_e + T_a + T_D \\ &= \left(\frac{L}{\sqrt{V_e}} + \left(\frac{d}{v_a} (\sqrt{V_e + 2V_a} - \sqrt{V_e}) \right) + \frac{D}{\sqrt{V_e + 2V_a}} \right) \sqrt{\frac{m}{q}} = C \sqrt{\frac{m}{q}}, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

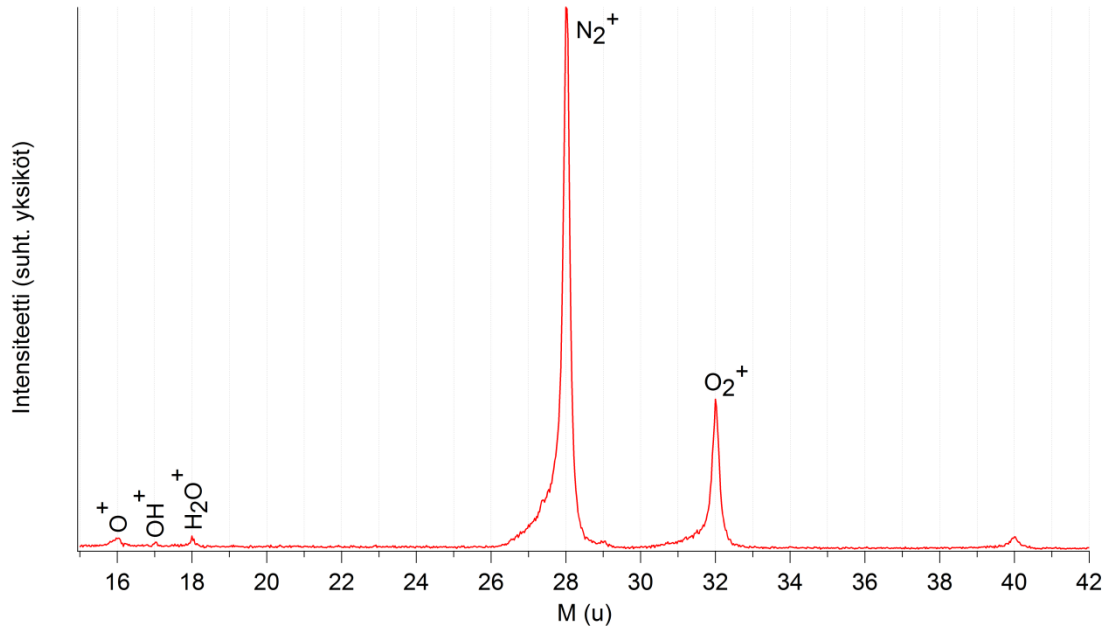
missä C = spektrometrin jännitteistä ja mitoista riippuva vakio.

Lentoajan yhtälö voidaan nyt kirjoittaa yleisesti muodossa:

$$T = T_0 + C \sqrt{\frac{m}{q}}, \quad (\text{A.12})$$

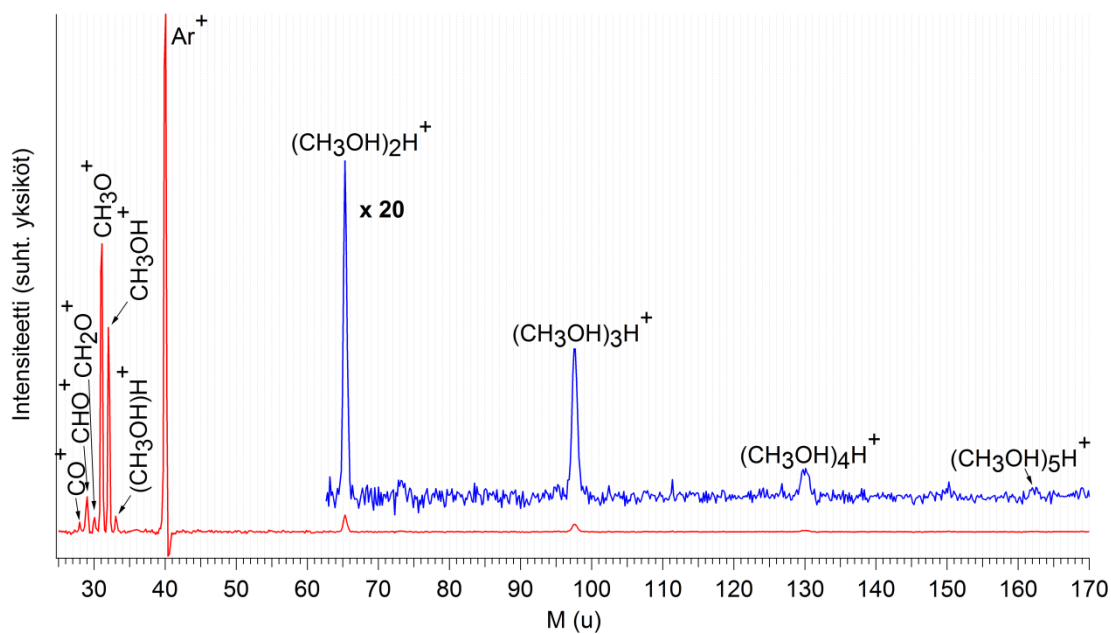
missä T_0 = mittalaitteistosta (esim. mittajohdot, uuden mittauksen alkamisen viive detektorilla) johtuva korjausermi.

Liite B: Jäännöskaasun massaspektri



Kuva 1: Tässä työssä mitatun jäännöskaasun lentoaikaspektrin avulla (kuva 25, s.73) muodostettu jäännöskaasun massaspektri. Spektriin on merkitty havaitut fragmentit.

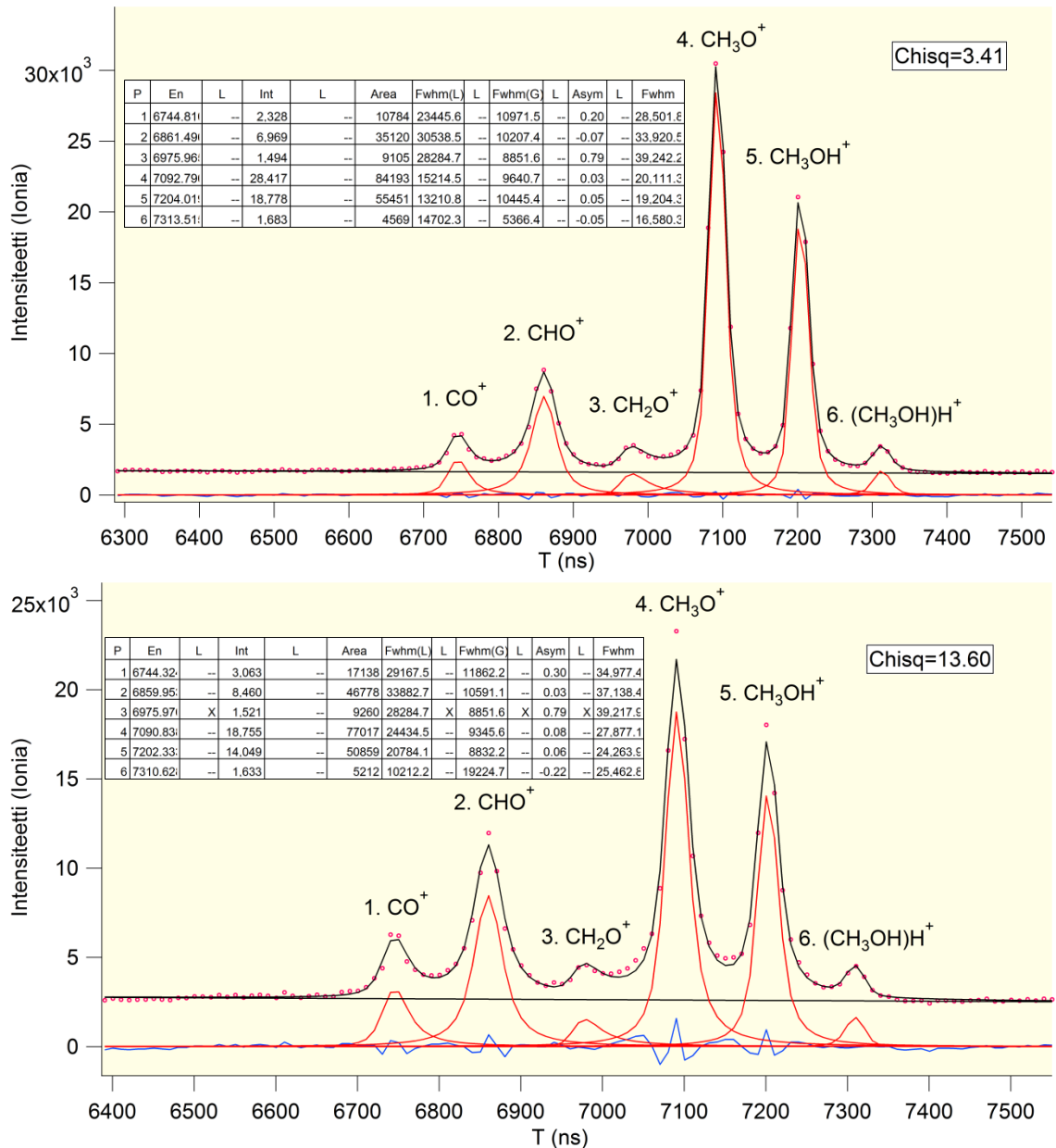
Liite C: Klusterien massaspektri



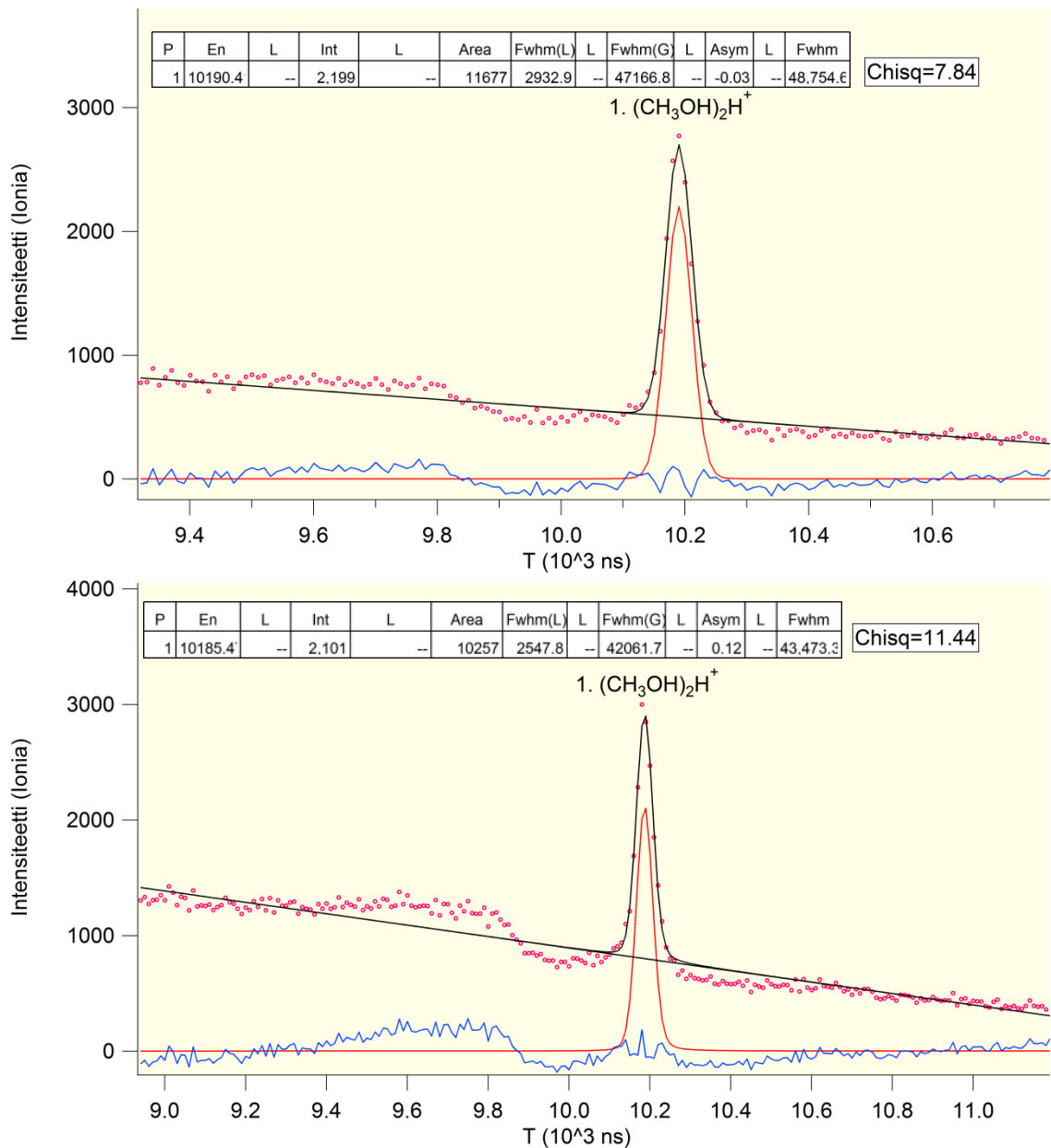
Kuva 1: Tässä työssä mitatun metanolimonomeerin ja -klusterien lentoaikaspektrin (kuva 26, s.74) avulla muodostettu massaspektri. Spektriin on merkitty havaitut fragmentit. Klusterisignaalien toteamiseksi spektrin loppuosaa on vahvistettu 20-kertaiseksi (sininen käyrä).

Liite D: Kuvat lentoaikaspektreihin tehdyistä sovituksista

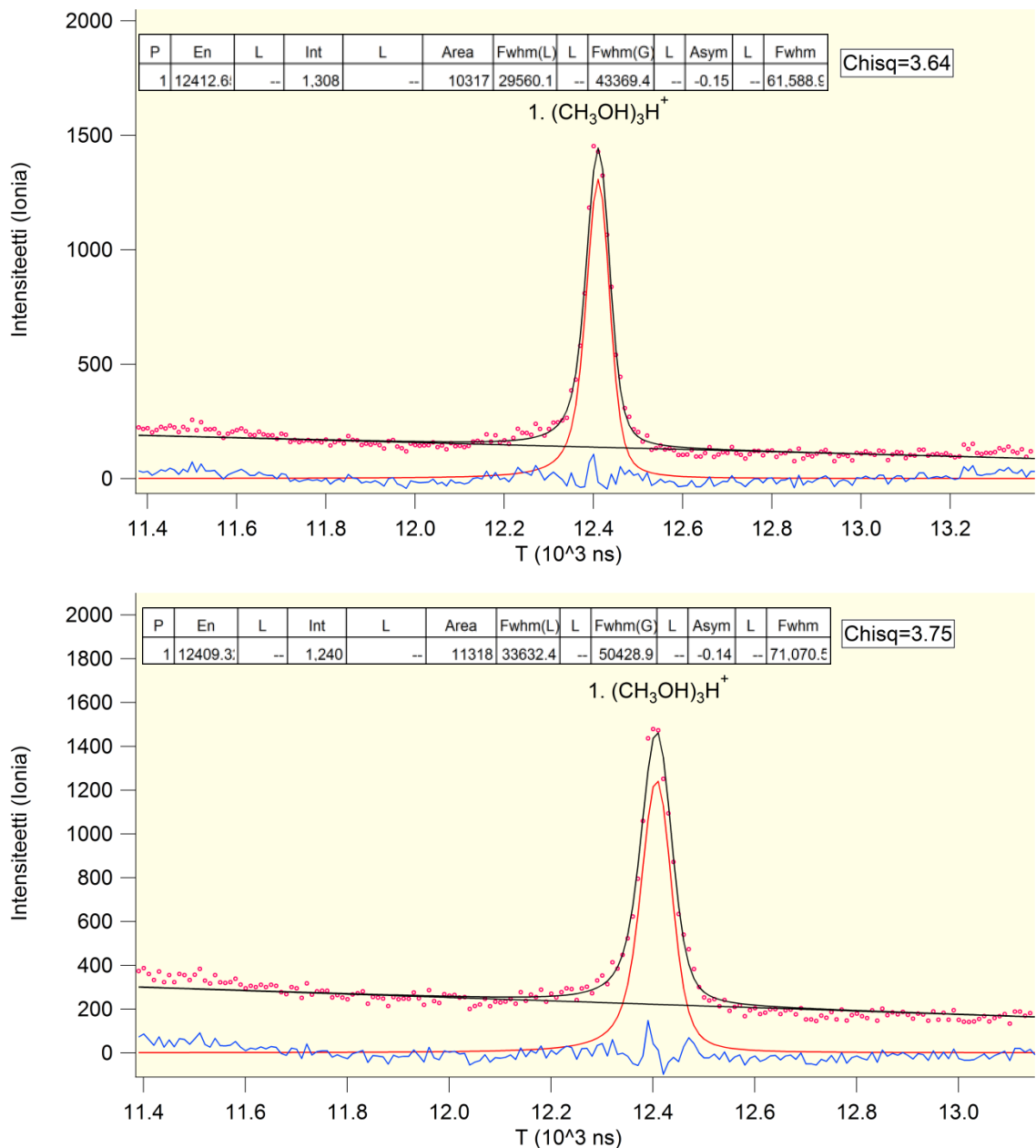
Tämän liitteen kuvissa 1-5 on esitetty metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista muodostettuihin lentoaikaspektreihin tehdyt sovituksot havaittujen fragmenttien intensiteettien määrittämiseksi. Kuvaajissa mustat käyrät ovat yksittäisten piikkien käyristä (punaiset käyrät) muodostettuja summakäyriä, ja siniset käyrät kuvaavat sovittujen käyrien eroja kokeellisista spektreistä. Kokeellista mittausaineistoa kuvaavat punaiset pallot. Lisäksi spektrien taustaa kuvaavat mustat, suorat ja vinot, viivat summakäyrien alaosissa.



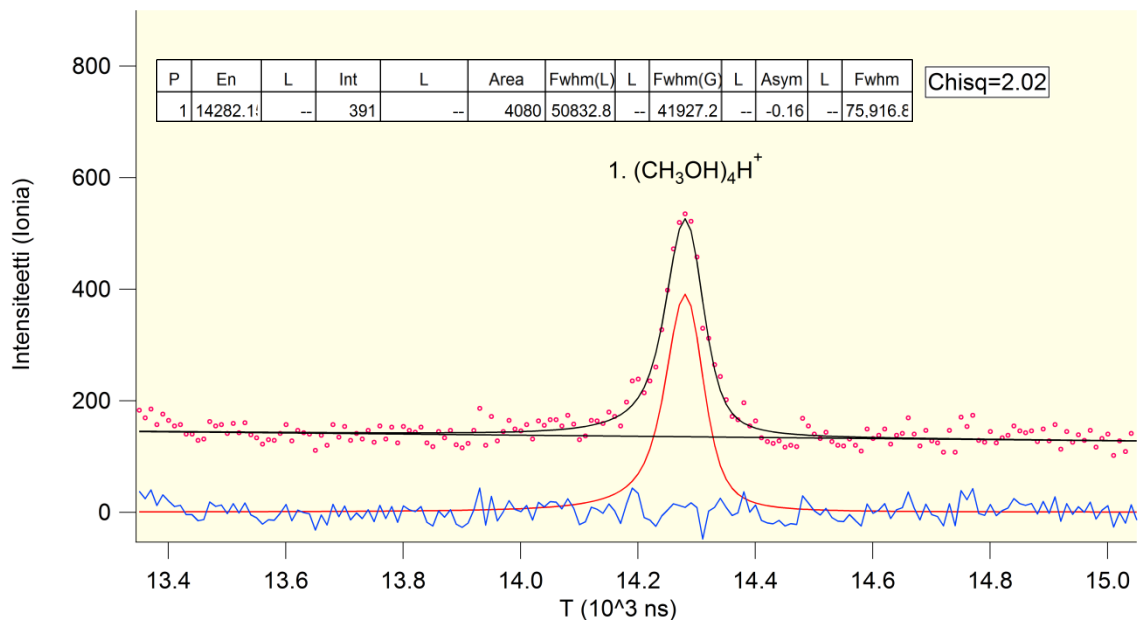
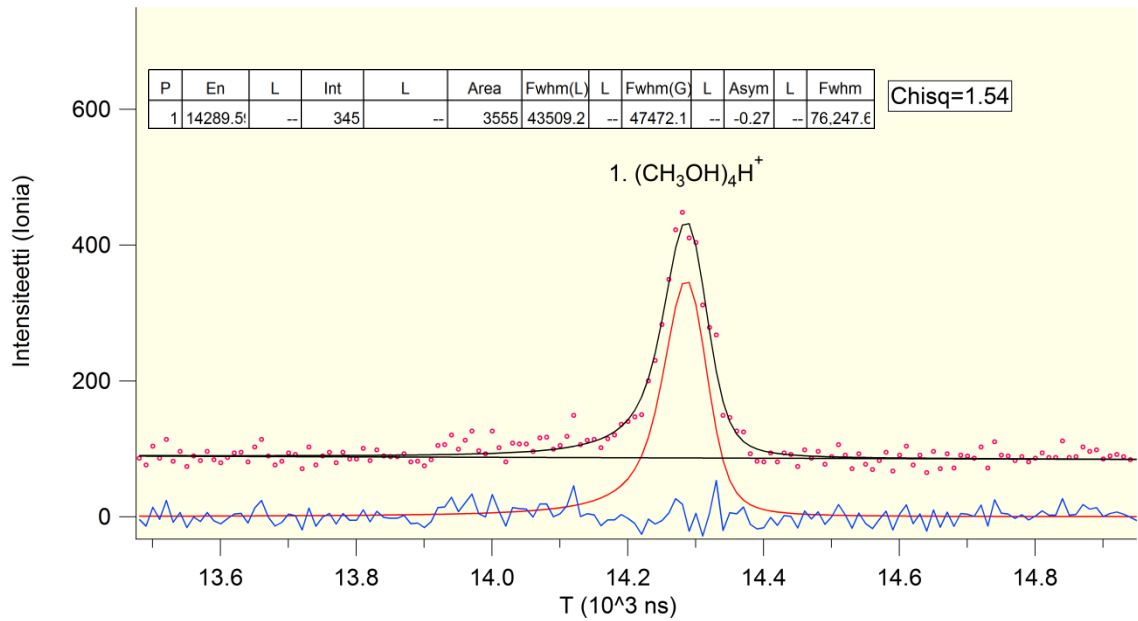
Kuva 1: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista muodostettuihin *Coiontime_Hist* - ja *Rndiontime_Hist* -spektreihin (koinssidenssi- ja satunnaiset tapahtumat), havaittujen fragmenttien spektriipikkeihin, tehdyt sovitukset. Ylhäällä on *Coiontime_Hist* -spektri ja alhaalla *Rndiontime_Hist* -spektri. Kuvaajiin on merkitty spektriipikkejä vastaavat fragmentit, sovituksen laatua kuvaavat hyvyysluvut (*Chisq*) sekä taulukko, jossa näkyvät sovitettujen piikkien parametrit (lentoajat, piikkien korkeudet, pinta-alat, epäsymmetrisyys, puoliarvoleveydet).



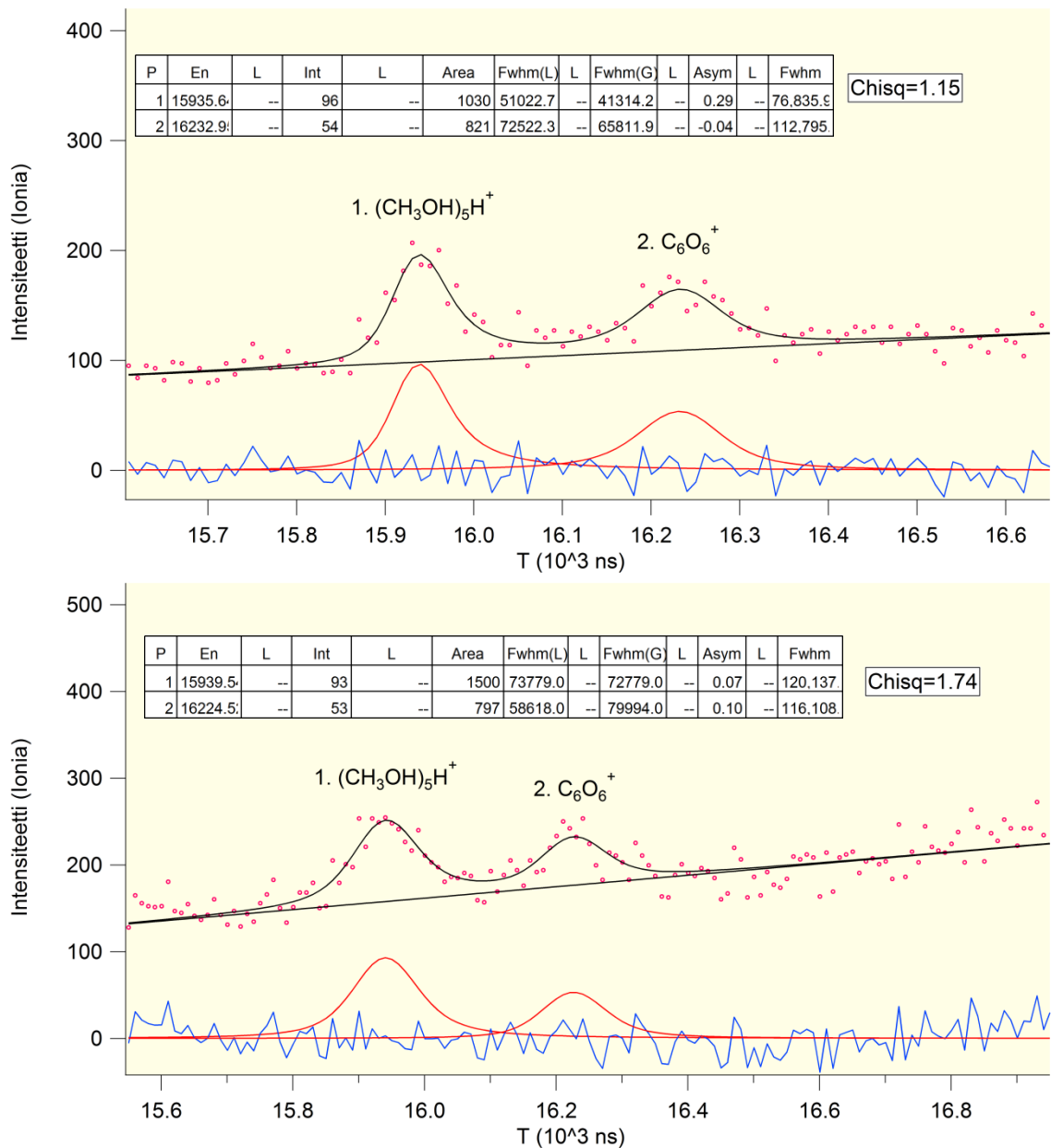
Kuva 2: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista muodostettuihin *Coiontime_Hist* - ja *Rndiontime_Hist* -spektreihin (koinsidenssi- ja satunnaiset tapahtumat), havaitun protonoituneen metanolidimeerin spektriin, tehdyt sovitukset. Ylhäällä on *Coiontime_Hist* -spektri ja alhaalla *Rndiontime_Hist* -spektri. Kuvaajiin on merkitty spektriin vastaava fragmentti, sovituksen laatua kuvaavat hyvyysluvut (*Chisq*) sekä taulukko, jossa näkyvät sovitetun piikin parametrit (lentoaika, piikin korkeus, pinta-ala, epäsymmetrisyys, puoliarvoveveys).



Kuva 3: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista muodostettuihin *Coiontime_Hist* - ja *Rndiontime_Hist* -spektreihin (koindenssi- ja satunnaiset tapahtumat), havaitun protonoituneen metanolitrimeerin spektriin, tehdyt sovitukset. Ylhäällä on *Coiontime_Hist* -spektri ja alhaalla *Rndiontime_Hist* -spektri. Kuvaajiin on merkitty spektriin vastaava fragmentti, sovituksen laatua kuvaavat hyvyysluvut (*Chisq*) sekä taulukko, jossa näkyvät sovitetun piikin parametrit (lentoaika, piikin korkeus, pinta-ala, epäsymmetrisyys, puoliarvoveveys).



Kuva 4: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista muodostettuun *Coiontime_Hist* - ja *Rndiontime_Hist* -spektreihin (koindenssi- ja satunnaiset tapahtumat), havaitun protonoituneen metanolitetrameerin spektriin, tehdyt sovitukset. Ylhäällä on *Coiontime_Hist* -spektri ja alhaalla *Rndiontime_Hist* -spektri. Kuvaajiin on merkitty spektriin vastaava fragmentti, sovituksen laatua kuvaavat hyvyysluvut (*Chisq*) sekä taulukko, jossa näkyvät sovitetun piikin parametrit (lentoaika, piikin korkeus, pinta-ala, epäsymmetrisyys, puoliarvoveveys).



Kuva 5: Metanolimonomeerin ja -klusterien PEPICO-mittauksista muodostettuun *Coiontime_Hist* - ja *Rndiontime_Hist* -spektreihin (koinvidenssi- ja satunnaiset tapahtumat), havaitun protonoituneen metanolipentameerin spektriin, tehdyt sovitukset. Ylhäällä on *Coiontime_Hist* -spektri ja alhaalla *Rndiontime_Hist* -spektri. Kuvissa on lisäksi havaittu toinen heikko rakenne, johon on myös sovitettu käyrä parhaan sovitustuloksen aikaansaamiseksi. Kuvaajiin on merkitty näitä kahta spektriin vastavat fragmentit, sovituksen laatua kuvaavat hyvyysluvut (*Chisq*) sekä taulukko, jossa näkyvät sovitettujen piikkien parametrit (lentoajat, piikkien korkeudet, pinta-alat, epäsymmetrisyys, puoliarvoleveydet).