

Trimetyyli(trifluorometyyli)silaanin fragmentaatio
valenssikuoren fotoionisaation seurauksena

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2026
LuK Tuukka Keinonen
Tarkastajat:
Prof. Edwin Kukk
Dos. Johannes Niskanen

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

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Keinonen, Tuukka Trimetyyli(trifluorometyyli)silaanin fragmentaatio valenssi-
kuoren fotoionisaation seurauksena

Pro Gradu, 48 s., 3 liites.

Fysiikka

Tammikuu 2026

Trimetyyli(trifluorometyyli)silaani on halogenoitu organopiiyhdiste, jonka yleisin käyttökohde on trifluorometyyliryhmän siirtäminen kemiallisissa synteeseissä. Trifluorometyyliryhmä on tärkeä funktionaalinen ryhmä erityisesti monissa lääkeaineissa, sillä se lisää mm. molekyylin kalvoläpäisevyyttä ja lipofiilisyyttä. Trifluorometyloitujen lääkeaineiden yleisyyden ja hyödyllisyyden takia myös niiden synteesiprosesseissa käytettävien reagenssien ominaisuuksien tutkiminen ja tuntemus on tärkeää.

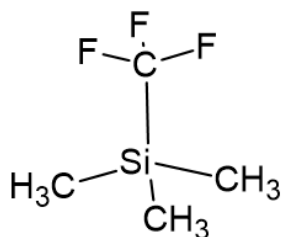
Tämän pro gradu -tutkielman tarkoitus on tutkia trimetyyli(trifluorometyyli)silaanin fragmentaatiota valenssikuoren fotoionisaation seurauksena. Ionisointi suoritetaan kahdella eri UV-alueella olevalla fotonin energialla (11,8 eV ja 21,2 eV), ja syntyvien fragmenttien massat määritetään ionien lentoaikaspektrometrialla. Fragmenttien tunnistamisen myötä määritetään myös laskennallisia energioita Hartree–Fock -menetelmällä dissosiaatioreaktioille, joissa fragmentit syntyvät. Laskennallisia tuloksia käytetään kokeellisten tulosten tukena sekä esitettyjen fragmentaatiokanavien arvioinnissa.

Tulosten mukaan ionisoitu trimetyyli(trifluorometyyli)silaani ei ole stabiili, vaan se fragmentoituu aina. Selvästi merkittävin fragmentaatiokanava on trifluorometyyliryhmän irtoaminen, joka dominoi massaspektrejä erityisesti pienemmällä fotonin energialla. Fotonin energian kasvaessa avautuu uusia fragmentaatiokanavia, joille tyypillistä on toisiintumisreaktiot, joissa muodostuu piin ja fluorin välisiä sidoksia. Toisiintumisreaktiot voivat olla huomattavan monimutkaisia ja monivaiheisia. Positiivinen sähkövaraus jää lähes aina piiatomin sisältävälle fragmentille.

Asiasanat: Trimetyyli(trifluorometyyli)silaani, halogenoitu silaani, massaspektrometria, ionien lentoaikaspektrometria, fotoionisaatio, fragmentaatio, Hartree–Fock

Sisällys

Johdanto	1
1 Molekyylit	3
1.1 Atomit ja molekyylit kvanttimekaanisina systeeminä	3
1.1.1 Atomiorbitaalit	4
1.1.2 Molekyyliorbitaalit ja Hartree–Fock -menetelmä	5
1.2 UV-säteilyn vuorovaikutukset molekyyliin kanssa	11
1.2.1 Fotonin absorptio kvanttimekaanisena häiriönä	12
1.2.2 Fotodissosiaatioreaktiot	15
2 Massaspektrometria	18
2.1 Ionien lentoaikaspektrometria	19
2.1.1 Ionien lentoajan yhtälö	21
2.2 Kvasitasapainoteoria	23
3 Tulokset	24
3.1 Mittalaitteiston kalibrointi	24
3.2 Trimetyyli(trifluorometyyli)silaanin lentoaikaspektrien mittaaminen .	26
3.2.1 Fragmentaatiokanavat	29
3.3 Laskennalliset tulokset	34
4 Tulosten analysointi	39
Yhteenveto	44



Kuva 1. Trimetyyli(trifluorometyyli)silaanin rakenne.

Johdanto

Tässä opinnäytetyössä tutkittava molekyyli on trimetyyli(trifluorometyyli)silaani eli TMSCF_3 , jonka rakennekaavio on esitetty kuvassa 1. Se tunnetaan myös nimellä Ruppertin–Prakashin reagenssi, sillä sen syntetisoi ensimmäisen kerran I. Ruppert vuonna 1984, ja synteesiprosessia paranteli G. Prakash kollegoineen vuonna 1995. TMSCF_3 :a käytetään laajalti kemiallisissa synteeseissä trifluorometyyliryhmän $-\text{CF}_3$ siirtämiseen. Myös muita metodeita kyseisen ryhmän siirtoon on kehitetty, mutta TMSCF_3 :n käyttö on edelleen hyvin yleistä. Sen hyviä puolia ovat mm. stabiilius, edullinen hinta ja helppo käsiteltävyys. [1, 2]

Fluoriatomin tai perfluoriaalkyyli­ryhmän, erityisesti trifluorometyyliryhmän, lisääminen orgaaniseen yhdisteeseen voi muuttaa sen fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia ominaisuuksia merkittävästi [1]. Fluoratuilla orgaanisilla yhdisteillä on mm. parempi kalvoläpäisevyys ja hapetuskestävyys verrattuna fluoraamattomiin analogeihinsa [2]. Hapetuskestävyyden aiheuttaa se, että hiilen ja fluorin välinen sidos on huomattavasti vahvempi kuin hiilen ja vedyn välinen sidos. Tämän takia fluoratut yhdisteet kestävät myös korkeita lämpötiloja paremmin [3].

Trifluorometyylisubstituoidut aromaattiset yhdisteet ovat merkittäviä lääkeaineita. Trifluorometyyliryhmä on huomattavasti lipofiilisempi kuin metyyli­ryhmä, mikä on merkittävin farmakologista aktiivisuutta kasvattava tekijä. Lipofiilisyyden kasvu edistää myös lääkeaineen kulkeutumista veri-aivoesteen läpi aivojen veren-

kiertoon. Tärkeitä trifluorometyloituja lääkeaineita ovat esimerkiksi eräät antipsykoottiset lääkeaineet kuten flufenatsiini, antidepressantit kuten fluoksetiini, ja HIV-1-virusta vastaan käytetty efavirentsi, jota käytetään yhdessä muiden viruslääkkeiden kanssa. [3]

Trifluorometyloitujen lääkeaineiden yleisyydestä ja hyödyllisyydestä johtuen tehokkaat trifluorometylointimenetelmät ovat aktiivinen tutkimuskohde. Tätä varten on kehitetty täysin uusia menetelmiä, mutta myös perinteisempien menetelmien, kuten TMSCF_3 :n, käyttö ja kehittäminen on hyödyllistä [4]. Näin ollen trifluorometylointiin käytettävien molekyylien tutkimus ja niiden ominaisuuksien tarkempi ymmärtäminen on tarpeellista.

Tämän pro gradu -tutkielman tarkoituksena on selvittää, miten trimetyyli(trifluorometyyli)silaani fragmentoituu valenssikuoren fotoionisaation seurauksena. Fragmentoitumista tutkitaan kokeellisesti ionien lentoaikaspektrometrialla, kun ionisointiin käytettävät fotonien energiat ovat 11,8 eV ja 21,2 eV. Dissosiaatioreaktioiden energetiikkaa tarkastellaan myös teoreettisesti Hartree–Fock -laskennan sekä Møller–Plesset -häiriöteoreettisen korjauksen avulla. Laskennallisten tulosten tarkoituksena on toimia kokeellisten tulosten tukena sekä myös auttaa niiden tulkinnessa.

1 Molekyylit

1.1 Atomit ja molekyylit kvanttimekaanisina systeemeinä

Aine koostuu atomeista, jotka puolestaan koostuvat positiivisen sähkövarauksen omaavasta ytimeistä sekä sen ympärillä olevista elektroneista, joilla on negatiivinen sähkövaraus. Niiden käytöksen selittämiseen ei riitä klassisen fysiikan lait, joissa hiukkaset kuvataan pallomaisina tai pistemäisinä kappaleina, vaan niitä pitää käsitellä kvanttimekaniikan keinoin. [5]

Kvanttimekaanisessa käsittelyssä mitattavia suureita vastaavat matemaattiset operaattorit, ja hiukkasten käytöstä kuvaavat niiden aaltofunktiot. Kvanttimekaniikan tärkein yhtälö on ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

missä \hat{H} on Hamiltonin operaattori (myöhemmin "hamiltoni"), ψ on paikasta riippuva aaltofunktio ja E on kokonaisenergia. Kyseessä on ominisarvoyhtälö, ts. aaltofunktiot ovat hamiltonin ominaisfunktioita ja kvanttimekaanisen systeemin energia on vastaava ominisarvo E . Hamiltoni on siis kokonaisenergiaa vastaava operaattori. Kun hiukkasen kokonaisenergia koostuu liike- ja potentiaalienergiasta, hamiltoni on

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}), \quad (2)$$

missä \hbar on redusoitu Planckin vakio, m on hiukkasen massa, ∇^2 on Laplacen operaattori ja $V(\vec{r})$ on paikasta riippuva potentiaalienergia. Aaltofunktiolla ψ itsessään ei ole varsinaista fysikaalista merkitystä, vaan sen katsotaan olevan todennäköisyysamplitudi, joka kuvaa todennäköisyyttä löytää hiukkanen tietyltä avaruuden alueelta. [6]

1.1.1 Atomiorbitaalit

Tarkastellaan Schrödingerin yhtälöä elektronille vetyatomissa. Elektroni liikkuu tähän ytimen aiheuttamassa sähkökentässä, ja sen potentiaalienergia on

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (3)$$

missä e on alkeisvaraus, ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys ja r on etäisyys ytimeä. Koska potentiaalienergia riippuu vain radiaalisesta etäisyydestä, kyseessä on pallosymmetrinen systeemi. Tästä seuraa, että siirrettäessä tarkastelu pallokoordinaatistoon aaltofunktio voidaan separoida erillisiin radiaali- ja kulmaosiin, $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, mikä mahdollistaa yhtälön analyttisen ratkaisemisen. [7]

Schrödingerin yhtälöä ratkaistessa ilmenee kolme lukua n , l ja m , joita kutsutaan kvanttiluvuiksi (pääkvanttiluku, sivukvanttiluku ja magneettinen kvanttiluku). Ne voivat saada vain tiettyjä, toisistaan riippuvia kokonaislukuarvoja. Nämä riippuvuudet johtuvat Schrödingerin yhtälön toteuttavien funktioiden matemaattisista lainalaisuuksista sekä siitä, että ratkaisuna saatavien aaltofunktioiden pitää kuvata todellisia, fysikaalisia tilanteita [8]. Pelkästään kvanttilukujen avulla voidaan määrittellä yksittäisen elektronin aaltofunktio, jota kutsutaan myös atomiorbitaaliksi. Elektroneilla on lisäksi sisäinen pyörimismäärä eli spin, johon liittyvä spinkvanttiluku voi saada arvot $m_s = \pm\frac{1}{2}$, vastaten eri suuntiin osoittavia spin-vektorin projektioita [9]. Paulin kieltoäännön mukaisesti kahdella elektronilla ei voi olla samaa kvanttililaa kvanttimekaanisessa systeemissä, minkä vuoksi kutakin orbitaalia ψ_{nlm} voi miehittää yhtä aikaa maksimissaan 2 elektronia, joiden spinit ovat vastakkaisuuntaiset [6].

Schrödingerin yhtälön ratkaisu on hyvin monimutkainen jo yksinkertaisimmalle mahdolliselle atomille eli vedylle. Raskaammissa atomeissa elektroneja on useampia, ja ne eivät enää vain yksinkertaisesti liiku ytimen potentiaalissa, vaan vuorovaikuttavat myös keskenään. Elektronien välisen vuorovaikutuksen vuoksi aaltofunktio ei enää separoidu, eikä Schrödingerin yhtälö ole enää ratkaistavissa analyttisesti.

Tämä ongelma voidaan kiertää tekemällä erilaisia approksimaatioita, kuten olettamalla, että kukin elektroni liikkuu sekä ytimen että muiden elektronien aiheuttamassa keskimääräisessä sähköpotentiaalissa [10]. Tällöin atomiorbitaalien konsepti voidaan yleistää myös vetyä raskaammille atomeille, joiden tilat voidaan myös spesifioida kvanttilukujen avulla [8].

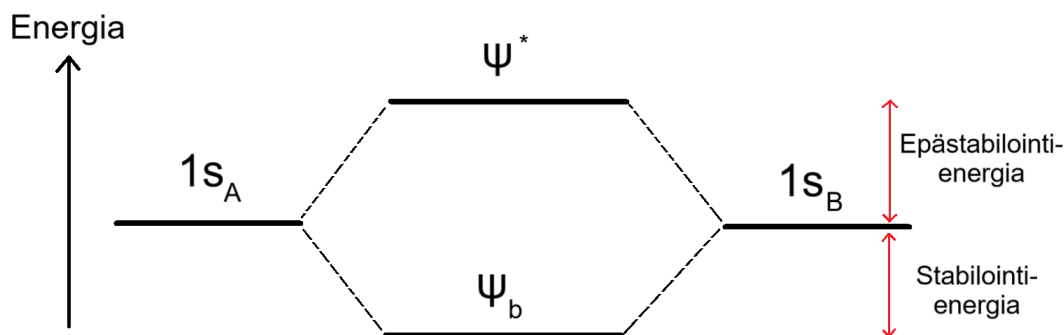
1.1.2 Molekyyliorbitaalit ja Hartree–Fock -menetelmä

Koska Schrödingerin yhtälö ei ole molekyylien tapauksessa enää ratkaistavissa analyttisesti, siirrytään muodostamaan keinotekoisia aaltofunktioita, jotka ovat mahdollisimman hyviä approksimaatioita Schrödingerin yhtälön ratkaisuille. Aaltofunktiot voidaan muodostaa kvalitatiivisesti yhdistelemällä atomiorbitaaleja ja sallimalla elektronien levittäytyä yksittäisten atomien sijaan laajemmalle alueelle molekyy-leissä. Kvantitatiivisesti aaltofunktiot voidaan muodostaa esimerkiksi Hartree–Fock -menetelmällä, jossa hyödynnetään itseytyvän kentän approksimaatiota (engl. self-consistent field); tällöin kunkin elektronin liike ratkaistaan muiden elektronien sekä ytimien aiheuttamassa keskimääräisessä kentässä. Variaatioteoreeman mukaisesti minkä tahansa keinotekoisesti muodostetun aaltofunktion energian odotusarvo on aina suurempi tai yhtä suuri kuin todellisen aaltofunktion energian odotusarvo. Näin ollen mahdollisimman hyvä approksimaatio aaltofunktioille saadaan minimoimalla elektronisysteemin kokonaisenergia. [6, 11]

Siirrytään notaatioon, jossa atomiorbitaaleja merkitään symbolilla ϕ ja molekyyliorbitaaleja, eli elektronien aaltofunktioita koko molekyylin muodostamassa systeemissä, symbolilla ψ . Jos molekyyliorbitaalissa huomioidaan myös elektronin spin, eli kyseessä on spinorbitaali, merkitään sitä χ . Molekyyliorbitaalit voidaan muodostaa atomiorbitaalien lineaarikombinaatioina:

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n , \quad (4)$$

missä c on kunkin orbitaalin painotuskerroin. Tätä kutsutaan LCAO-menetelmäksi



Kuva 2. Energiatasokaavio LCAO-menetelmällä muodostetuille molekyyliorbitaaleille vetymolekyylissä. Mukailtu lähteestä [11].

(engl. Linear Combination of Atomic Orbitals). Sanotaan, että atomiorbitaalit ϕ_n ovat muodostettavan molekyyliorbitaalin ψ kantajoukko. Jotta näin muodostettava molekyyliorbitaali olisi tarkka, tulisi kantajoukon olla äärettömän suuri [6], muutoin kyseessä on vain approksimaatio [11]. Laskennallisessa LCAO-menetelmässä ϕ ei välttämättä ole eksakti atomiorbitaali, vaan sitä muistuttava funktio.

Yksinkertaisimmassa mahdollisessa tapauksessa molekyyliorbitaalit voidaan muodostaa vetymolekyylille H_2 , jolloin kantajoukko on kummankin vetyatomin $1s$ -orbitaali. Molekyyliorbitaaleja voidaan muodostaa näin kaksi kappaletta, $\psi_b = A_1(\phi_{1s_a} + \phi_{1s_b})$ ja $\psi^* = A_2(\phi_{1s_a} - \phi_{1s_b})$, missä A on normalisointikerroin. Orbitaalissa ψ_b elektronitiheys on kasvanut vety-ydinten välissä, jolloin vastakkaismerkkisten sähkövarausten välinen attraktiivoima stabiloi molekyyliä. Orbitaalissa ψ^* elektronitiheys ydinten välissä on puolestaan pienentynyt, jolloin ydinten välinen repulsiivoima työntää ytimiä erilleen, ja molekyyli on epästabiili. Näin ollen orbitaaleja ψ_b ja ψ^* kutsutaan sitovaksi ja hajottavaksi orbitaaliksi, ja niiden energiatasokaavio on esitetty kuvassa 2. Sitovien ja hajottavien orbitaalien konsepti yleistyy myös monimutkaisemmille molekyyleille. Näiden lisäksi orbitaali voi olla myös sitomaton, jolloin sillä ei ole selvästi sitovaa tai hajottavaa vaikutusta. [11]

Tarkastellaan seuraavaksi, miten molekyyliorbitaalit voidaan määrittää monimutkaisemmille systeemeille numeerisesti Hartree–Fock -menetelmän avulla. Koska

atomiydinten massa on merkittävästi elektronin massaa suurempi, voidaan ydinten katsoa olevan paikoillaan ja ainoastaan elektronien liikkuvan ydinten aiheuttamassa sähkökentässä. Tätä kutsutaan Born–Oppenheimer-approksimaatioksi, ja siitä seuraa, että tarkastelu voidaan tässä yhteydessä rajoittaa vain elektronien aaltofunktioihin [6]. Elektronit ovat fermioneja, eli ne noudattavat Paulin kieltoääntöä. Lisäksi elektronit ovat toisistaan erottamattomia, ts. jos kahden elektronin paikat vaihdetaan keskenään, tulee niiden jakauman säilyä täsmälleen samanlaisena. Näistä ehdoista seuraa, että niiden aaltofunktion pitää olla antisymmetrinen elektronien vaihdolle, eli jos kahden elektronin paikat vaihdetaan, kokonisaaltofunktion merkki kääntyy: $\Psi \rightarrow -\Psi$. Kaikki nämä vaatimukset huomioiden approksimatiivinen usean elektronin kokonisaaltofunktio Ψ voidaan helpoiten esittää nk. Slaterin determinanttina:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (5)$$

missä $\chi_a(b)$ on molekyyლისpinorbitaali a , jota miehittää elektroni b , kun elektroneja on yhteensä N kappaletta [12].

Lausekkeiden yksinkertaistamiseksi siirrytään käyttämään atomaarista yksikköjärjestelmää, jossa relevantit luonnonvakiot e eli alkeisvaraus, m_e eli elektronin massa ja \hbar eli redusoitu Planckin vakio on skaalattu ykkösiksi. Määritellään kolme operaattoria elektronille, joka on orbitaalilla χ_i :

$$\hat{H}^0(1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (6)$$

$$\hat{J}_j(1) = \int \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\tau_2 \quad (7)$$

$$\hat{K}_j(1)\chi_i(1) = \left(\int \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \right) \chi_j(1). \quad (8)$$

Operaattori \hat{H}^0 on yhden elektronin (1) hamiltoni, joka pitää sisällään elektronin

liike-energian sekä sen potentiaalienergian, kun se liikkuu M ytimen sähkökentässä ytimen A järjestysluvun ollessa Z_A . Etäisyys r_{ab} on yleisesti hiukkasten a ja b välinen etäisyys. Coulombinen operaattori J_j kuvaa orbitaaleilla χ_j ja χ_i olevien elektronien välistä sähköistä repulsioenergiaa, ja $d\tau_2$ kuvaa integrointia elektronin 2 koordinaattien yli. Niin sanotulla vaihto-operaattorilla K_j ei ole klassista vastinetta, vaan sen alkuperä on puhtaasti kvanttimekaaninen. Käytännössä vaihtovuorovaikutus laskee systeemin energiaa, kun se sisältää elektroneja, joiden spinit ovat samansuuntaiset. Energian laskun voidaan tulkita aiheutuvan siitä, että Paulin kieltoäännön mukaisesti elektronien spinien ollessa samansuuntaiset ne eivät voi olla samassa paikassa, sillä silloin niiden kvantttilat olisivat identtiset. Näin ollen keskimääräinen repulsioenergia pienenee. [12]

Systeemin kokonaisenergia pitää minimoida, sillä variaatioteoreeman mukaisesti mitä pienempi kokonaisenergia saavutetaan, sitä lähemmäksi päästään systeemin todellista kokonaisualltofunktiota. Toisaalta muodostettavat orbitaalit pitää myös pakottaa ortonormaaleiksi, sillä se yksinkertaistaa tulevia laskutoimituksia merkittävästi; ortonormaalien orbitaalien välinen peittointegraali on $S_{nm} = \int \chi_n \chi_m d\tau = \delta_{nm}$, missä δ_{nm} on Kroneckerin deltafunktio. Tällainen rajoitettu optimointi voidaan suorittaa Lagrange-kertoimien avulla. Tarkkaa matemaattista prosessia ei tässä yhteydessä käsitellä, mutta näin voidaan lopulta johtaa Hartree–Fock -yhtälö:

$$\hat{f}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \quad (9)$$

missä ε_i ovat Lagrange-kertoimia, joista saadaan orbitaalien energiat, ja \hat{f}_i on Fock-operaattori, $\hat{f}_i = \hat{H}^0 + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$, joka on yhden elektronin efektiivinen hamiltoni N -elektronisessa systeemissä orbitaalilla χ_i . [12]

LCAO-menetelmän mukaisesti kirjoitetaan orbitaalit χ_i kantafunktioiden lineaarikombinaationa, $\chi_i = \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_{\nu}$, kun kantafunktioita ϕ on yhteensä K kappaletta. Merkitään eri kantafunktioita alaindeksillä ν ja μ . Kun sijoitetaan tämä laajennus yhtälöön (9) ja kerrotaan vasemmalta puolelta termillä ϕ_{μ} , saadaan Roothaan–Hall

-yhtälö

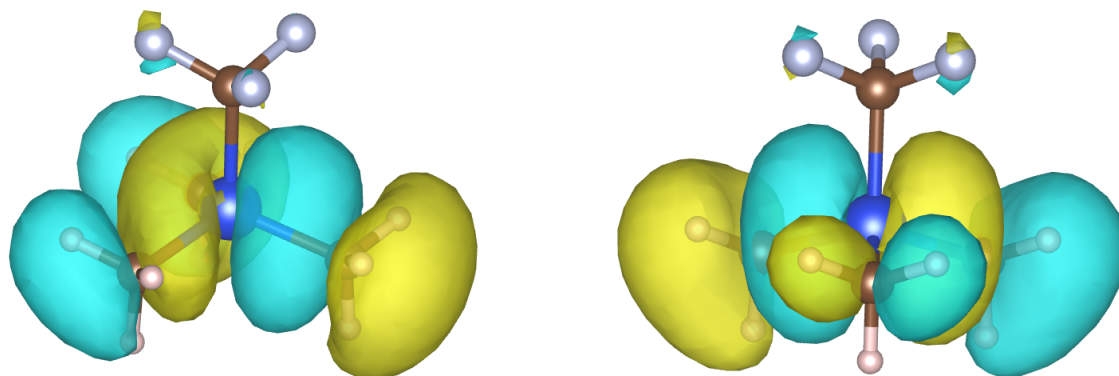
$$\sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \int \phi_{\mu}(1) \hat{f}_i(1) \phi_{\nu}(1) d\nu_1 = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) d\nu_1 . \quad (10)$$

Määritellään Fock-matriisin F alkiot $F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) \hat{f}_i(1) \phi_{\nu}(1) d\nu_1$ ja peittomatriisin S alkiot $S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) d\nu_1$. Yhtälö (10) voidaan tällöin esittää kompaktisti matriisimuodossa

$$FC = SCE , \quad (11)$$

missä C on matriisi, joka sisältää orbitaalien kertoimet $c_{\nu i}$, ja E on orbitaalienergioista muodostuva diagonaalimatriisi, $E = \text{diag}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_K)$. Yhtälö (11) näyttää hyvinkin yksinkertaiselta, mutta se sisältää valtavan määrän informaatiota ja sen ratkaiseminen on työlästä. Fock-operaattori (eli yhden elektronin efektiivinen hamiltoni) ja siten myös Fock-matriisi riippuu orbitaalikertoimista $c_{\nu i}$, joita nimenomaan yritetään ratkaista. Näin ollen yhtälö on pakko ratkaista iteratiivisesti: alkuarvauksen pohjalta määritetään orbitaalikertoimet, joiden avulla lasketaan Fock-matriisi, jonka pohjalta lasketaan uudet kertoimet ja niin edelleen, kunnes tulos konvergoituu. [12]

Kantafunktioina ϕ_{ν} käytetään Hartree–Fock -laskennassa tyypillisesti Gaussin funktioiden lineaarikombinaatioita. Ne eivät ole fysikaalisesti paras mahdollinen vaihtoehto, mutta niiden matemaattinen käsittely on helppoa, jolloin useiden funktioiden kombinaatioita käyttämällä saavutetaan riittävä tarkkuus järkevässä laskujassa. Kantafunktiojoukkoja on kehitelty lukuisia erilaisia. Tärkein niitä määrittävä tekijä on kardinaaliluku eli ζ -arvo, joka käytännössä kertoo, montako Gaussin funktioiden lineaarikombinaationa muodostettavaa vapaata funktiota käytetään kuvaamaan valenssiorbitaaleja. Kantajoukkoon voidaan lisätä myös polarisoivia funktioita, jotka auttavat kuvaamaan epäsymmetrisiä elektronijakaumia, ja diffuuseja funktioita, joiden amplitudi pienenee hitaasti radiaalisen etäisyyden kasvaessa ja jotka auttavat näin kuvaamaan kaukana ytimistä sijaitsevia elektroneja. [12]

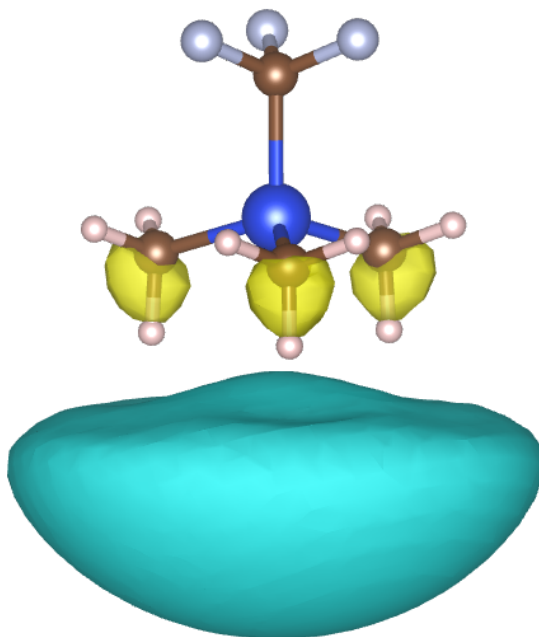


Kuva 3. Hartree–Fock -laskennalla määritetyt TMSCF_3 :n HOMO-orbitaalit. Eri väriset alueet kuvaavat aaltofunktion eri merkkiä.

Erityisen tärkeitä molekyyliorbitaaleja ovat korkein miehitetty molekyyliorbitaali eli HOMO-orbitaali (engl. Highest Occupied Molecular Orbital) sekä matalin miehittämätön molekyyliorbitaali eli LUMO-orbitaali (engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Nämä orbitaalit sekä niiden välinen energiaero määrittää monia molekyylien ominaisuuksia, kuten kemiallisen stabiiliuden ja sähkönjohto-ominaisuudet. Niiden avulla voidaan määrittää, miten molekyylit vuorovaikuttavat toistensa kanssa reaktioissa, sillä HOMO-orbitaali toimii tyypillisesti elektronien luovuttajana ja LUMO-orbitaali niiden vastaanottajana [13]. Laskennallisesti määritetyistä HOMO-energioista on voitu myös ennustaa esimerkiksi eri molekyylien DNA:ta vaurioittavia vaikutuksia [14].

Laskennallisesti määritetyt HOMO- ja LUMO-orbitaalit TMSCF_3 :lle on esitetty kuvissa 3 ja 4. Laskutulosten mukaan degeneroituneita, täysin miehitettyjä HOMO-orbitaaleja on 2 kappaletta. Kuvista nähdään, että HOMO-orbitaalit ovat sitovia, sillä ne lisäävät elektronitiheyttä atomien välissä. Erityisesti ne stabiloivat metyyliiryhmiä ja sitovat niitä kiinni molekyylin keskellä olevaan piiatomiin. LUMO-orbitaali puolestaan on hyvin selvästi hajottava, sillä lähes kaikki elektronitiheys on täysin molekyylin ulkopuolella. Laskentaprosessista kerrotaan tarkemmin luvussa 3.3.

Hartree–Fock -menetelmän merkittävin heikkous on se, että se ei huomioi elekt-



Kuva 4. Hartree–Fock -laskennalla määritetty TMSCF_3 :n LUMO-orbitaali. Eri väriset alueet kuvaavat aaltofunktion eri merkkiä.

ronien korreloitunutta liikettä. Yhtälön (11) määrittelemässä ns. itseytyvän kentän approksimaatiossa kukin elektroni liikkuu muiden elektronien aiheuttamassa keskimääräisessä kentässä. Todellisuudessa kunkin elektronin liikkeeseen kuitenkin vaikuttaa muiden elektronien paikat kullakin ajanhetkellä. Koska elektroneilla on keskenään samanmerkkinen sähkövaraus, ne hylkivät toisiaan ja ovat siksi toisistaan keskimäärin kauempana kuin Hartree–Fock -teoria ennustaa. Tämä aiheuttaa virheitä laskennallisiin energioihin. Elektronikorrelaatiota voidaan käsitellä niin kutsutuilla post-Hartree–Fock -menetelmillä, joiden käyttäminen parantaa laskennallisia energioita merkittävästi. [12]

1.2 UV-säteilyn vuorovaikutukset molekyylien kanssa

Fotoni voi vuorovaikuttaa molekyylin kanssa useilla eri tavoilla. Kuvasta 5 nähdään, että UV-alueella ylivoimaisesti todennäköisin vuorovaikutustapa on fotonin absorboituminen, jolloin fotoni luovuttaa kaiken energiansa molekyylille ja tuhoutuu. Mi-

käli fotonin energia on suurempi kuin molekyylin HOMO-orbitaalin elektronin sidosenergia, elektroni voi irrota molekyylistä, eli molekyyli voi ionisoitua:



Tätä kutsutaan myös valosähköiseksi ilmiöksi [16]. Jos fotonilla ei ole tarpeeksi energiaa elektronin irrottamiseen, elektroni voi sen sijaan nousta korkeammalle energiatasolle, eli molekyyli voi virittyä:

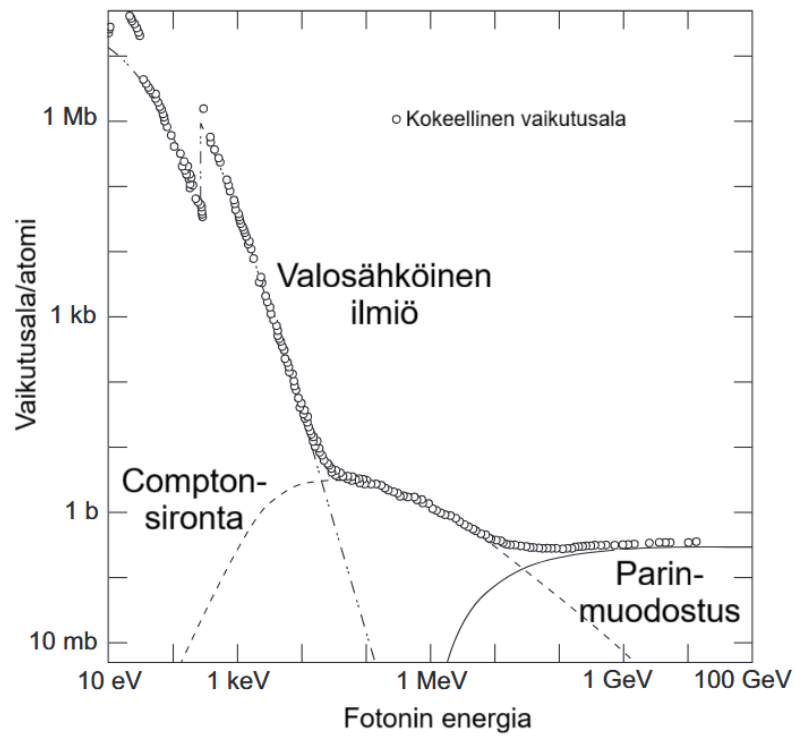


olettaen, että on olemassa sopivan energian omaava orbitaali, jolle elektroni voi siirtyä [15].

UV-alueella fotonin absorboituminen on käytännössä ainoa mahdollinen vuorovaikutustapa fotonin ja molekyylin välillä, mutta mainittakoon myös muut mekanismit täydellisemmän kuvan saamiseksi. Comptonin siroonassa fotoni siroaa molekyylistä epäelastisesti, jolloin se luovuttaa molekyylille osan energiastaan ja muuttaa suuntaansa. Tällöin molekyyli voi luovutetun energian määrästä riippuen joko ionisoitua tai virittyä. Raskaampien atomien tapauksessa yleinen vuorovaikutusmekanismi on parinmuodostus, jossa korkeaenerginen fotoni muuttuu elektroniksi ja positroniksi vuorovaikuttaessaan ytimen Coulombisen kentän kanssa. Hyvin korkeaenerginen gammafotoni voi myös vuorovaikuttaa atomiytimen kanssa ja saattaa sen virittyneeseen tilaan, jolloin tapahtuu ydinreaktioita. Tämän vuorovaikutusmekanismin todennäköisyys on kuitenkin pieni verrattuna esimerkiksi parinmuodostukseen. [17]

1.2.1 Fotonin absorptio kvanttimekaanisena häiriönä

Tarkastellaan lyhyesti, miksi fotoni voi saattaa molekyylin energieettisesti korkeampaan tilaan. Tarkastelu perustuu P. Atkinsin ja R. Friedmanin kirjaan *Molecular Quantum Mechanics* [6] sekä H. Hakenin ja H. C. Wolfen kirjaan *The Physics of*



Kuva 5. Eri vuorovaikutusmekanismien vaikutusalat fotonin energian funktiona. Vaikutusala kuvaa vuorovaikutuksen todennäköisyyttä. Nämä vaikutusalat on määritetty kokeellisesti hiiliatomeille. Kuvasta nähdään, että alle 100 eV fotonin energioilla valosähköinen ilmiö eli fotonin absorptio ja sitä seuraava ionisoituminen on ylivoimaisesti todennäköisin vuorovaikutusmekanismi. Kuvaaajaan ei ole merkitty elastista sirontaa, sillä se ei ole kiinnostava vuorovaikutusmekanismi tässä kontekstissa. Muokattu lähteestä [16].

Atoms and Quanta [8]. Yhtälö (1) on ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö, ja tässä yhteydessä siihen pitää lisätä mukaan aikariippuvuus:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (14)$$

missä i on imaginääriyksikkö ja Ψ on paikan lisäksi myös ajasta t riippuva aaltofunktio, joka stationäärisessä, häiriöttömässä tilassa on muotoa $\Psi(t) = \psi e^{-iEt/\hbar}$. Vaikuttakoon systeemiin jokin ulkoinen häiriö, joka vaikuttaa systeemin aaltofunktion. Tällöin systeemiä kuvaava kokonaishamiltoni on

$$\hat{H} = H^{(0)} + H^P, \quad (15)$$

missä $H^{(0)}$ on häiriöttömän systeemin hamiltoni, ks. yhtälö (2), ja H^P on häiriöön liittyvä hamiltoni. Jos häiriö on heikko, systeemin aaltofunktio voidaan esittää häiriöttömän systeemin ominaistilojen lineaarikombinaationa,

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \Psi_n^{(0)}(t). \quad (16)$$

Termi $|c_n(t)|^2$ ilmoittaa todennäköisyyden löytää systeemi tilasta $|n\rangle$ ajan hetkellä t . Jos systeemi on aluksi tilassa $|i\rangle$, voidaan sijoittamalla yhtälö (16) yhtälöön (14) johtaa lauseke lopputilan $|f\rangle$ kertoimelle:

$$c_f(t) \approx \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{fi}^P(t) e^{i\omega_{fi}t} dt, \quad (17)$$

missä $H_{fi}^P(t) = \langle i | H^P(t) | f \rangle$ ja $\omega_{fi} = \frac{1}{\hbar}(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})$ on tilojen $|i\rangle$ ja $|f\rangle$ energiaeroa vastaava kulmataajuus.

Fotonin tapauksessa häiriön hamiltoni voidaan johtaa tarkastelemalla sähkömagneettiseen aaltoon liittyvää sähkökenttävektoria \vec{E} , jonka magnitudi olkoon E_0 . Yleisesti sen voidaan katsoa olevan tasoaalto:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(kx - \omega t), \quad (18)$$

missä k on aaltoluku, x on paikkakoordinaatti ja ω on aallon kulmataajuus. Kun tarkastelu rajoitetaan yksittäisen, pienen molekyylin alueelle, on fotonin aallonpituus

merkittävästi suurempi kuin molekyylin halkaisija. Tällöin säteilykenttää voidaan pitää homogeenisena, ja termi kx voidaan poistaa yhtälöstä kokonaan. Sähkökentän elektroniin kohdistama voima on $\vec{F} = -e\vec{E}$. Kun oletetaan sähkökentän olevan polarisoitu z -suunnassa, tätä voimaa vastaava potentiaalienergia homogeenisessä kentässä on

$$V = -Fz = ezE_0 \cos(\omega t) = H^P(t). \quad (19)$$

Kosinimuotoisesti oskilloivalle häiriölle voidaan johtaa yhtälöstä (17) transitiotodennäköisyys ajan funktiona:

$$P_f(t) \approx \frac{4|H_{fi}^P|^2}{\hbar^2(\omega_{fi} - \omega)^2} \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t \quad (20)$$

Tilatransitio on siis sitä todennäköisempää, mitä lähempänä ulkoisen häiriön eli fotonin kulmataajuus on transitiioon liittyvää kulmataajuutta, eli toisin sanoen mitä lähempänä niiden energiat ovat toisiaan. Kun nämä taajuudet ovat samat, sanotaan systeemin ja ulkoisen kentän olevan resonanssissa keskenään.

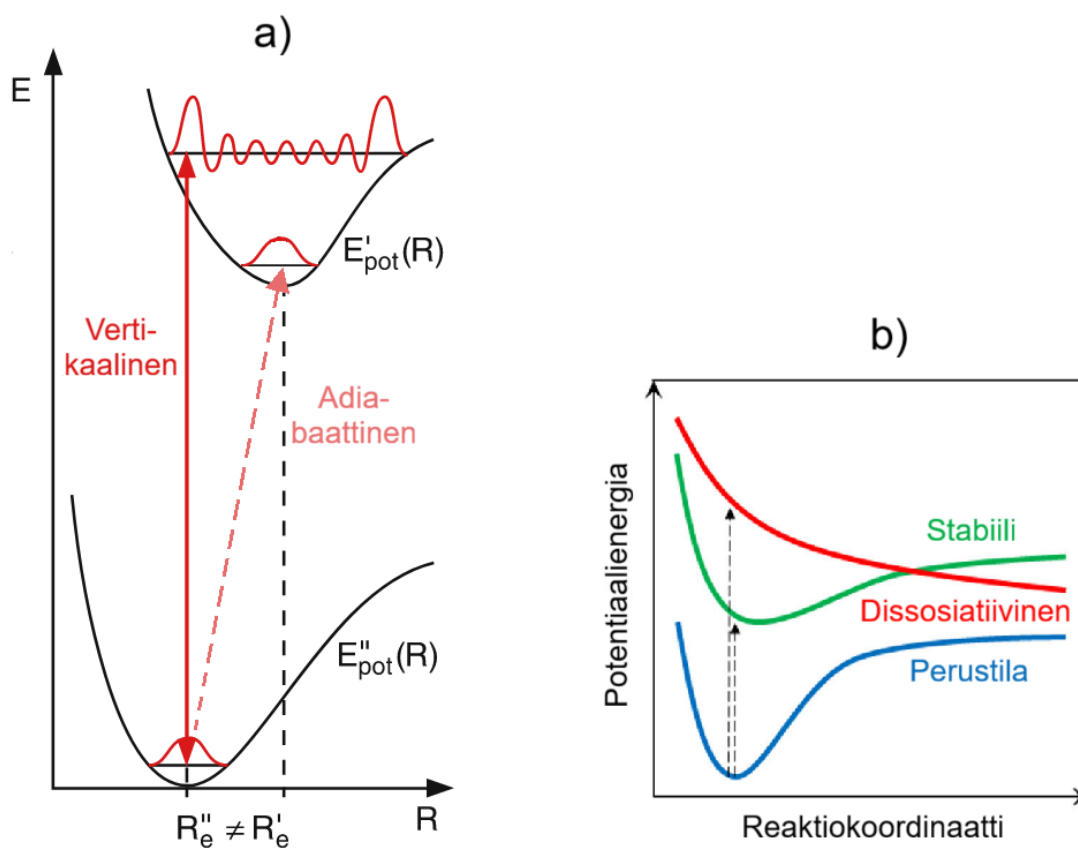
1.2.2 Fotodissosiaatioreaktiot

Molekyylin potentiaalienergia koostuu atomiydinten välisestä sähköisestä repulsioenergiasta sekä ydingeometriaan mukautuneen elektronisysteemin energiasta, ja ydinten koordinaattien perusteella voidaan muodostaa potentiaalienergiapinta, joka kuvaa elektronista ja ydinten vuorovaikutuksesta aiheutuvaa energiaa molekyylin ydinten geometrian funktiona. Neutraalilla, virittyneillä ja ionisoituneilla molekyyileillä on jokaisella omat uniikit potentiaalienergiapintansa. Lisäksi molekyylit ovat jatkuvassa värähtelyliikkeessä, jota kuvaa ydinten värähtelyaaltofunktio [18]. Kun potentiaalienergia tunnetaan, voidaan värähtelyaaltofunktiot ja värähtelytilojen energiat ratkaista Schrödingerin yhtälöstä [10].

Elektronivirityksissä ja ionisaatioissa molekyyli siirtyy perustilansa potentiaalienergiapinnalta korkeampienergisestä tilan pinnalle [19]. Nämä elektronien tilatran-

sitiot tapahtuvat huomattavasti nopeammassa aikaskaalassa kuin atomiydinten värähtelyt, joten välittömästi transition jälkeen ytimien voidaan katsoa olevan samassa paikassa kuin välittömästi sitä ennen. Tätä kutsutaan Franck–Condon -periaatteeksi. Koska tällainen transitio tapahtuu potentiaalienergiapinnalla "pystysuoraan" suuremmalle energialle ilman muutoksia ydingeometriassa, kutsutaan sitä vertikaaliseksi transitioksi [20], ja ionisaation tapauksessa tähän transitiioon vaadittavaa energiaa kutsutaan vertikaaliseksi ionisaatioenergiaksi [21]. Täydellisempi kvanttimekaaninen kuva transitiosta saadaan tarkastelemalla ydinten värähtelyaaltofunktioita: transiitodennäköisyyden määrittää alku- ja lopputilojen aaltofunktioiden välinen peittointegraali, jonka voidaan katsoa olevan mitta aaltofunktioiden samankaltaisuudelle [6, 10]. Jos systeemi päättyy matalaenergisimmälle mahdolliselle värähtelytilalle uudella potentiaalienergiapinnalla, transitiota kutsutaan adiabaattiseksi, ja ionisaation tapauksessa tällaiseen transitiioon vaadittavaa energiaa kutsutaan adiabaattiseksi ionisaatioenergiaksi [21]. Franck–Condon -periaatetta ja eri transiioita on havainnollistettu kuvassa 6a.

Tarkastellaan tilannetta fotoionisaation jälkeen. Perustilan ydingeometria ei välttämättä ole optimaalinen syntyneelle ionille, ja tilatransition myötä molekyyli voi olla myös värähtelyjen suhteen virittyneessä tilassa. Tällöin systeemi ei ole uuden potentiaalienergiapintansa lokaalissa minimissä vaan sen "mäessä" ja relaxoituu kohti matalampaa energiaa ja uutta tasapainotilaa [18]. Ionin lopullinen kohtalo riippuu sen potentiaalienergiapintojen muodoista. Molekyyleillä on valtava määrä kationisia tiloja vastaavia potentiaalienergiapintoja, jotka voivat myös leikata toisensa joissakin koordinaattipisteissä. Joillakin potentiaalienergiapinnoilla ei ole lainkaan minimikohtia, jolloin ionin osat liikkuvat toisistaan jatkuvasti kauemmas ja ioni hajoaa osiin. Tällaista fotonin energian aiheuttamaa hajoamisreaktiota kutsutaan fotodissosiaatioreaktioksi. Jos potentiaalienergiapinnalla on olemassa minimikohta, ioni voi säilyä ehjänä, jos sen sisäenergia ei ole kovin suuri; toisaalta sisäenergian ylittäessä



Kuva 6. a) Franck–Condon -periaate: tilatransitio korkeampienergiselle tilalle tapahtuu todennäköisimmin ilman muutoksia ydinten välisissä etäisyyksissä, jolloin transitio on vertikaalinen. Korkeaenergisien tilan optimaalinen ydingeometria on erilainen lähtötilaan verrattuna. Adiabaattinen transitio on merkitty vaaleanpunaisella katkoviivalla. Muokattu lähteestä [10]. b) Erilaisia potentiaalienergiäkäyriä. Molekyyli voi säilyä ehjänä ionisaation jälkeen, jos se päättyy stabiilille kationiselle tilalle, ja hajoaa, jos se päättyy dissosiativiselle tilalle. Dissosiaatio voi tapahtua myös stabiililta tilalta, jos sisäenergiaa on riittävästi. Systemi voi myös siirtyä tilalta toiselle potentiaalienergiapintojen leikkauspisteessä. Muokattu lähteestä [18], alun perin julkaistu lähteessä [19].

dissosiaatorajan voi dissosiaatio tapahtua myös tällaiselta tilalta. Potentiaalienergiapintojen leikatessa toisensa systeemi voi myös siirtyä stabiililta kationiselta tilalta dissosiativiselle tilalle, mitä kutsutaan predissosiaatioksi [19, 21].

Kemialliset reaktiot voidaan yleisesti ottaen mallintaa liikkeinä potentiaalienergiapintoja pitkin. Reaktiot etenevät jotakin tiettyä reittiä pitkin potentiaalienergiapinnalla, ja energiamuutokset voidaan ilmoittaa tällä reitillä sijaitsevien koordinaattipisteiden funktiona; näitä sanotaan reaktiokoordinaateiksi [18]. Reaktioon liittyvä potentiaalienergiakäyrä saadaan siis piirtämällä potentiaalienergia kyseiseen reaktioon liittyvien reaktiokoordinaattien funktiona [19]. Erilaisia fotodissosiaatioreaktioihin liittyviä potentiaalienergiakäyriä on esitetty kuvassa 6b.

Dissosiaatioreaktiot ovat tyypillisesti endotermisiä, eli ne vaativat energiaa. Reaktio voi myös kulkea korkeaenergisien transiitotilan kautta, joka siis vastaa lokaalia maksimia potentiaalienergiakäyrällä kahden minimikohdan välissä [21]. Useat eri hajoamiskanavat voivat olla mahdollisia, jolloin ne kilpailevat keskenään [19]. Ei kuitenkaan ole olemassa selkeää sääntöä sille, mitä mahdollisia fragmentteja syntyy paljon ja mitä vähän. Dissosiaation lopputuloksena syntyvät fragmentti-ionit voivat myös fragmentoitua edelleen, ja sama fragmentti voi syntyä useamman eri hajoamiskanavan kautta [21].

2 Massaspektrometria

Koska ionisaation jälkeistä fragmentoitumista on hyvin vaikeaa ennustaa teoreettisesti, sitä pitää tutkia kokeellisesti. Tämä voidaan tehdä massaspektrometrian avulla. Massaspektrometria on kokeellinen analyysimenetelmä, jonka peruseriaate on ionisoida tutkittava näyte ja sen jälkeen erotella syntyvät ionit niiden massa-varausuhteen (m/q) perusteella. Massaspektrometri koostuu ionilähteestä, massa-analysaattorista ja detektorista. Ionilähteen tehtävä on muodostaa tutkittavasta näytteestä ioneja, jotka ovat tyypillisesti kaasufaasissa. Ionisointimenetelmiä on useita:

näyte voidaan ionisoida mm. pommittamalla fotoneilla, elektroneilla tai ioneilla, tai kemiallisella ionisaatiolla, ja valittu ionisointimenetelmä riippuu pitkälti sovelluskohteesta. Tässä tutkielmassa käytetty ionisointimenetelmä on kaasupurkauslampusta peräisin oleva ultraviolettisäteily. Massa-analysaattori erottelee syntyvät ionit niiden m/q -suhteen perusteella, ja detektori havaitsee ionit ja tuottaa niiden pohjalta sähköisen signaalin, jonka välityksellä data tallentuu mittaustietokoneelle [21, 22]. Ioneista voidaan m/q -suhteen lisäksi määrittää myös muita ominaisuuksia, kuten niiden liike-energiajakauma ja nopeuskomponenttien kulmajakauma [23].

Massaspektrin luonne on statistinen: se sisältää informaation kaikista havaittavista ioneista, kun ionisaatiotapahtumia on useita tuhansia [21]. Mittauksissa siis havaitaan ionisaation seurauksena syntyvät fragmentti-ionit, ja vertailemalla eri piikkien intensiteettejä massaspektrissä voidaan määrittää, kuinka todennäköisiä eri fragmentoitumiskanavat ovat. Tämän vuoksi massaspektrometria on erityisen hyödyllinen menetelmä fotoionisaatiota seuraavan molekulaarisen dissosiaatiodynamiikan tutkimukseen.

2.1 Ionien lentoaikaspektrometria

Yksi massaspektrometrisistä menetelmistä on ionien lentoaikaspektrometria eli TOF-spektrometria (engl. Time Of Flight), joka on tässä tutkielmassa käytetty menetelmä. Siinä ioneja kiihdytetään sähkökentässä, minkä jälkeen ne lentävät kentättömällä alueella. Eri m/q -suhteen omaavilla ioneilla lentoaika T on erilainen, $T \sim \sqrt{\frac{m}{q}}$, mikä mahdollistaa erottelun massa-varaussuhteen mukaan [22]. Ionien pitää päästä lentämään spektrometrissä vapaasti ilman törmäyksiä muiden hiukkasten kanssa, joten laitteen erotuskykyyn vaikuttaa oleellisesti se, miten hyvä tyhjiö sen sisällä vallitsee [21].

Kun näyte syötetään spektrometriin, se ei ikinä ionisoidu täydellisen pistemäiseltä alueelta, vaan ionien syntyalueella on jotkin dimensiot. Koska tällöin ionien

lentämät matkat ovat hieman erilaisia, niin ovat myös niiden lentoajat, mikä aiheuttaa piikkien levenemistä lentoaikaspektrissä ja huonontaa siten erotuskykyä. Wiley–McLaren -tyyppisessä spektrometrissä, josta on esitetty kaavio kuvassa 7, ioneja kiihdytetään kahdella eri jännitteellä: ensin erotusalueella ja sitten kiihdytysalueella. Tämä mahdollistaa näytekoon aiheuttaman levenemän pienentämisen: kun asetetaan $\frac{\partial T}{\partial s} = 0$ kohdassa $s = s_0$, saadaan

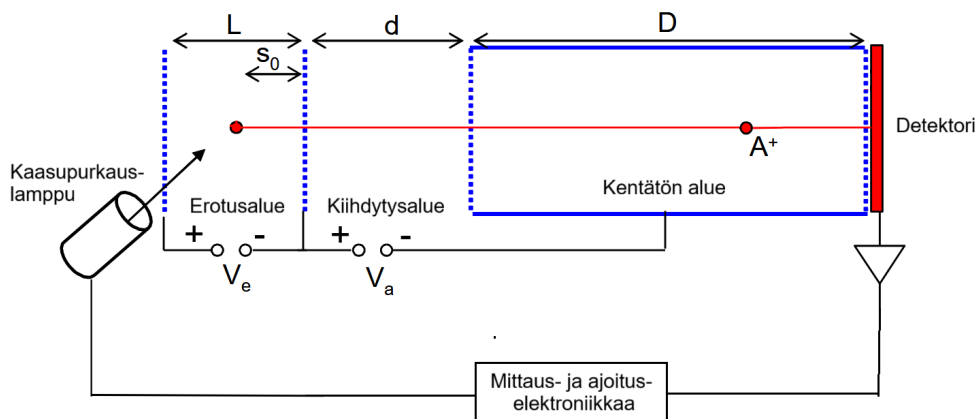
$$D = 2s_0\sqrt{k_0^3} \left(1 - \frac{1}{k_0 + \sqrt{k_0}} \cdot \frac{d}{s_0} \right), \quad (21)$$

missä

$$k_0 = \frac{s_0\varepsilon_e + d\varepsilon_a}{s_0\varepsilon_s}. \quad (22)$$

Tässä ε_e ja ε_a ovat sähkökentät erotus- ja kiihdytysalueella, s on yleisesti ionin kulkema matka erotusalueella ja D , d ja s_0 ovat kuvaan 7 merkittävät mittoja. Näitä yhtälöitä sanotaan Wiley–McLaren -ehdoiksi, ja niiden täyttäminen lisää TOF-spektrometrin erotuskykyä merkittävästi. [23, 24]

TOF-spektrometreissä käytettävä ionidetektorina on yleensä mikrokanavalevy eli MCP (engl. MicroChannel Plate). MCP-detektorina koostuu resistiivisestä materiaalista valmistetusta levystä, jossa on tuhansia tai jopa miljoonia pieniä reikiä, joiden halkaisijat ovat 4–100 μm ja pituus noin millimetrin. Levyn etu- ja takapuoli on päällystetty sähköä johtavalla elektrodimateriaalilla, ja reikien seinämät on päällystetty puolijohdemateriaalilla. Levyn etu- ja takapuolen välille kytketään korkea jännite, tyypillisesti 2–3 kV. Ionin iskeytyessä reiässä olevaan puolijohdemateriaaliin siitä emittoituu sekundäärisiä elektroneja. Koska sähkökenttä rei'issä on hyvin voimakas, nämä elektronit kiihtyvät ja iskeytyvät myös seinämiin irrottaen lisää elektroneja. Näin muodostuu elektronivyöry, joka vahvistaa alun perin heikon virtasignaalin $10^3 - 10^4$ -kertaiseksi, ja vahvistusta voidaan lisätä edelleen ketjuttamalla useampi MCP peräkkäin. Mikrokanavalevyt ovat erityisen hyviä TOF-spektrometreissä käytettäväksi, koska elektronipulssit ovat hyvin lyhytkestoisia (n. 1 ns), mikä mahdollistaa lentoaikojen tarkan mittaamisen. [16, 23, 25]



Kuva 7. Kaaviokuva Wiley–McLaren -tyyppisestä ionien lentoaikaspektrometrissä. Muokattu lähteestä [23].

2.1.1 Ionien lentoajan yhtälö

Johdetaan lauseke ionin lentoajalle Wiley–McLaren -tyyppisessä ionien lentoaikaspektrometrissä. Fysikaaliseksi lähtökohdaksi riittää yksinkertaiset klassisen mekaniikan liikelait [5]. Oletetaan, että ionisaation jälkeen ioni (massa m , sähkövaraus q) on levossa, ts. sillä ei ole liike-energiaa. Tällöin erotusalueen sähkökenttä $\vec{\varepsilon}_e$ kohdistaa ioniin voiman \vec{F}_e , joka aiheuttaa sille kiihtyvyyden \vec{a}_e :

$$\vec{a}_e = \frac{\vec{F}_e}{m} = \frac{\vec{\varepsilon}_e q}{m}.$$

Sähkökentän voidaan olettaa olevan homogeeninen, jolloin sähköinen voima on vakio ja liike on tasaisesti kiihtyvää. Tällöin ioni kulkee ajassa t_e matkan s_0 :

$$s_0 = \frac{1}{2} a_e t_e^2 = \frac{\varepsilon_e q t_e^2}{2m}$$

$$\Rightarrow t_e = \sqrt{\frac{2ms_0}{\varepsilon_e q}} := \alpha \sqrt{\frac{m}{q}},$$

missä α on mittalaitteistosta riippuva positiivinen vakio. Sähköinen voima tekee ioniin työn W ionin kulkemalla reitillä s :

$$W = \int_s \vec{F}_e \cdot d\vec{r} = F_e s_0 = \varepsilon_e q s_0,$$

sillä voima ja ionin nopeus ovat koko ajan samansuuntaiset. Tällöin, koska ioni oli alussa levossa, on sen liike-energia E_k erotusalueen jälkeen

$$E_k = \frac{1}{2}mv_1^2 = W = \varepsilon_e q s_0$$

$$\Rightarrow v_1 = \sqrt{\frac{2q\varepsilon_e s_0}{m}} := \alpha' \sqrt{\frac{q}{m}},$$

missä v_1 on ionin vauhti erotusalueen jälkeen ja α' on mittalaitteiston ominaisuuksista riippuva positiivinen vakio.

Vastaavasti kiihdytysalueella ioniin kohdistuu voima \vec{F}_a sähkökentän $\vec{\varepsilon}_a$ vaikutuksesta aiheuttaen sille kiihtyvyyden \vec{a}_a . Nyt ioni kulkee ajassa t_a matkan

$$d = v_1 t_a + \frac{1}{2} a_a t_a^2$$

$$\Rightarrow t_a = \sqrt{\frac{m}{q} \frac{1}{\varepsilon_a} \left(-\alpha' + \sqrt{\alpha'^2 + 2\varepsilon_a d} \right)} := \beta \sqrt{\frac{m}{q}},$$

missä β on mittauslaitteiston ominaisuuksista riippuva positiivinen vakio.

Kentättömällä alueella ioniin ei vaikuta kiihdyttävää voimaa, joten sen nopeus on vakio. Koska ionia kiihdytetään kiihdytysalueella jännitteen V_a yli, on sen liikeenergia kiihdytysalueen jälkeen

$$E'_k = q\varepsilon_e s_0 + V_a q = \frac{1}{2}mv_2^2$$

$$\Rightarrow v_2 = \sqrt{\frac{2q(\varepsilon_e s_0 + V_a)}{m}} := \beta' \sqrt{\frac{q}{m}},$$

missä v_2 on ionin vauhti kiihdytysalueen jälkeen ja β' on positiivinen vakio. Ioni kulkee ajassa t_f matkan

$$D = v_2 t_f \Leftrightarrow t_f = \frac{D}{v_2} = \frac{D}{\beta' \sqrt{\frac{m}{q}}} := \gamma \sqrt{\frac{m}{q}},$$

missä γ on positiivinen vakio. Ionin kokonaislentoaika on

$$T = t_e + t_a + t_f = \alpha \sqrt{\frac{m}{q}} + \beta \sqrt{\frac{m}{q}} + \gamma \sqrt{\frac{m}{q}} := C \sqrt{\frac{m}{q}},$$

missä $C = \alpha + \beta + \gamma$ on jälleen vain mittauslaitteiston ominaisuuksista ja parametreistä riippuva vakio.

Mittauselektronikkaan liittyvistä prosessointiviiveistä johtuen mitatussa lentoajassa on todellisen lentoajan lisäksi mukana pieni viive, joka pitää ottaa huomioon mitatun lentoajan yhtälössä [26]. Tällöin lopullinen lentoajan yhtälö on:

$$T = T_0 + C \sqrt{\frac{m}{q}}, \quad (23)$$

missä T_0 on elektronikan viiveeseen liittyvä vakiotermi, joka sekin riippuu käytetävistä mittalaitteistosta.

Todellisuudessa ionit eivät lähde liikkeelle levosta, vaan niillä on jo alussa liikeenergiaa. Tämä havaitaan piikkien levenemisenä massaspekttrissä; ionien lähtönopeuksien jakauma on isotrooppinen, ja lähtönopeuksien aiheuttamat erot lentoajoissa eivät ole merkittäviä kokonaislentoaikaan verrattuna. [23]

2.2 Kvasitasapainoteoria

Kvasitasapainoteoria eli QET (engl. Quasi-Equilibrium Theory) on teoreettinen lähestymistapa ionien dissosiaatioprosessien kuvaamiseen massaspektrometrin olosuhteissa. Koska massaspektrometreissä vallitsee tyhjiö, reaktiot ovat unimolekulaarisia, eli ne tapahtuvat ionien sisäisten prosessien seurauksena ilman vuorovaikutusta ympäristön kanssa. QET:n premissi on, että elektroniset tilatransitiot tapahtuvat vertikaalisesti, ylimääräinen elektroninen energia siirtyy värähtelyjen energiaksi, kyseinen energia jakautuu sattumanvaraisesti ionin osille ja eri dissosiaatioreaktioiden todennäköisyydet riippuvat energian jakautumistavasta. Tästä lähtien voidaan laskea dissosiaatioreaktioiden nopeusvakioita. Tämän työn kannalta oleellisin tulos on se, että dissosiaatioreaktioiden nopeusvakiot kasvavat sisäenergian kasvaessa, ja tämä kasvu voi tapahtua eri nopeudella eri reaktioille. Näin ollen sisäenergian kasvattaminen voi muuttaa eri dissosiaatioreaktioiden todennäköisyyksiä. Erityisesti atomien tai atomiryhmien siirtymiä sisältävien toisiintumisreaktioiden (engl. rearrangement reactions) nopeusvakiot kasvavat sisäenergian funktiona hitaammin kuin suorien sidoskatkosten. [21]

3 Tulokset

Mittauslaitteiston toimintaperiaate on esitetty luvussa 2. Kaikki mittaukset on suoritettu marraskuussa 2024 Turun yliopistossa Wiley–McLaren-tyyppisellä ionien lentoaikaspektrometrillä, ja spektrien analysointi on tehty Igor Pro -ohjelmistolla (versio 9.0.5.1). Ionisointiin käytettiin argon- ja helium-kaasupurkauslamppuja, jotka emittoivat ultraviolettisäteilyä pääasiassa fotonin energioilla 11,8 eV ja 21,2 eV. Fotonin energialle käytetään tästedes merkintää $h\nu$, missä h on Planckin vakio ja ν on fotonin värähtelytaajuus. Mittauskammiossa vallitsee tyhjiö, joka ei kuitenkaan ole täydellinen, vaan ympäröivästä ilmasta peräisin olevien jäännöskaasujen aiheuttama pohjapaine on noin $3 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Näytekammioon päästettiin ensin pieni määrä typpikaasua, jonka lentoaikaspekttrin piikin muodon perusteella optimoitiin kiihdytysjännite. Tämän jälkeen näytekammioon päästettiin ilmaa, jonka lentoaikaspekttrin avulla voidaan suorittaa laitteiston kalibrointi. Lopuksi ilma pumpattiin jälleen pois kammioista, ja sinne päästettiin varsinainen näyte eli TMSCF₃. Kyseessä on huoneenlämmössä nestemäinen yhdiste, mutta sitä höyrystyi riittävässä määrin mittauskammioon, jotta lentoaikaspektrit saatiin mitattua ilman näytteen lämmittämistä.

3.1 Mittalaitteiston kalibrointi

Ionien lentoaika spektrometrissä noudattaa yhtälöä (23), missä m on ionin massa, q on sen sähkövaraus ja T_0 ja C ovat mittalaitteiston ominaisuuksista riippuvat parametrit, jotka pitää määrittää kokeellisesti. Lisäksi kiihdytysalueen jännite pitää optimoida, jotta Wiley–McLaren-ehdot täyttyvät.

Näytekammio täytettiin ensin typpikaasulla, jota ionisoitiin helium-kaasupurkauslampun avulla, ja mittausdataa kerättiin eri kiihdytysjännitteiden arvoilla. Kerättyistä spektreistä määritettiin typen piikin puoliarvoleveys, joka haluttiin siis minimoida optimaalisen resoluution saavuttamiseksi. Asetetuksi kiihdytysjännitteeksi valittiin

lopulta $V_{a,set} = 775$ V, jolloin todellinen, mitattu jännite oli $V_a = 788$ V.

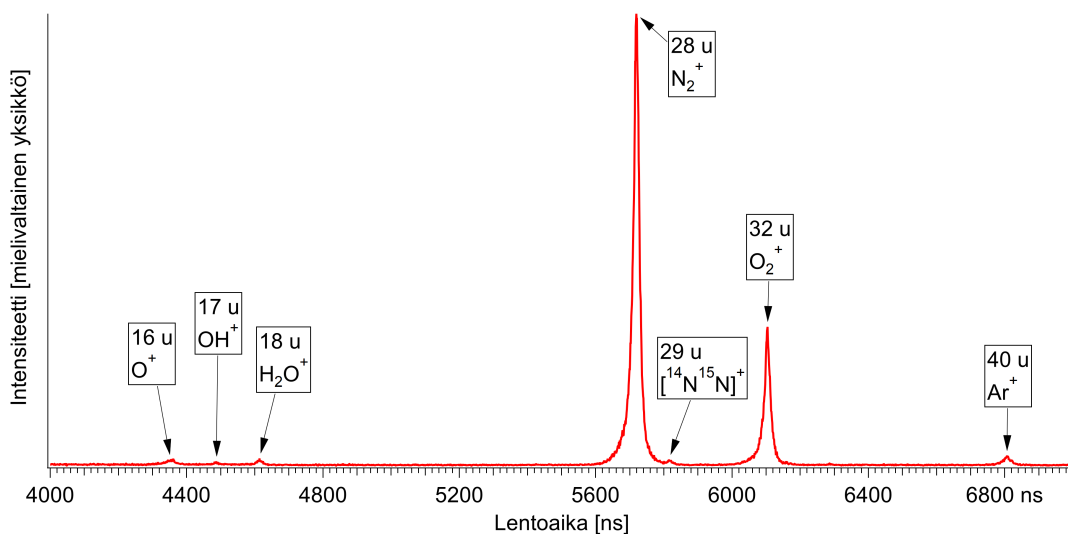
Tämän jälkeen suoritettiin alustava kalibrointi, jossa hyödynnettiin ilmasta löytyviä kaasuja. Typen (N_2 , $m = 28$ u) lisäksi ilmasta poimittiin veden (H_2O , $m = 18$ u) piikki. Veden piikki tunnistettiin siten, että koska vesimolekyyli on typpimolekyyliä kevyempi, sen lentoaika on pienempi, ja kokonaisen ionisoituneen vesimolekyylin H_2O^+ lisäksi sen kanssa esiintyy samassa ryppäessä dissosioituneet muodot OH^+ ja O^+ [27]. Typen lentoajaksi saatiin $T_{N_2^+} = 5719$ ns ja veden lentoajaksi $T_{H_2O^+} = 4614$ ns.

Koska ionisointiin käytetyt fotonien energiat ovat molekyyelifysiikan kontekstissa pieniä, voidaan olettaa, että ionisaatiot tapahtuvat molekyylien valenssikuorilta, ja että syntyneet ionit ovat yksinkertaisesti ionisoituneita, ts. niiden sähkövaraus on yksi alkeisvaraus, $q = 1 e$. Näin ollen sijoittamalla mitatut lentoajat lentoajan yhtälöön (23) voidaan määrittää kalibrointiparametrit:

$$\begin{aligned} & \begin{cases} T_0 + C \cdot \sqrt{\frac{28 \text{ u}}{1 e}} = 5719 \text{ ns} \\ T_0 + C \cdot \sqrt{\frac{18 \text{ u}}{1 e}} = 4614 \text{ ns} \end{cases} \\ \Rightarrow & \begin{cases} T_0 = 144,28 \text{ ns} \\ C = 1053,52 \sqrt{\frac{e}{u}} \text{ ns} \end{cases} \end{aligned}$$

Kalibrointiin käytetyt piikit ovat huomattavan kevyitä verrattuna tutkittavan molekyylin massaan ($m = 142$ u). Näin ollen kalibrointia pitää ekstrapoloida pitkälle, eikä se välttämättä ole kovin tarkka suuremmilla massoilla. Tätä alustavaa kalibrointia voidaan kuitenkin käyttää piikkien tunnistamiseen lentoaikaspektreistä, ja varsinaisesta näytteestä mitattujen spektrien piikkien avulla kalibrointia voidaan tarkentaa.

Kalibrointiin käytetty ilmasta mitattu lentoaikaspektri on esitetty kuvassa 8. Suoritetun kalibroinnin avulla spektristä tunnistettiin myös happimolekyyli-ioni O_2^+ ja argon, joka jalokaasuna esiintyy yksiatomisessa muodossa. Tämä viittaa siihen,



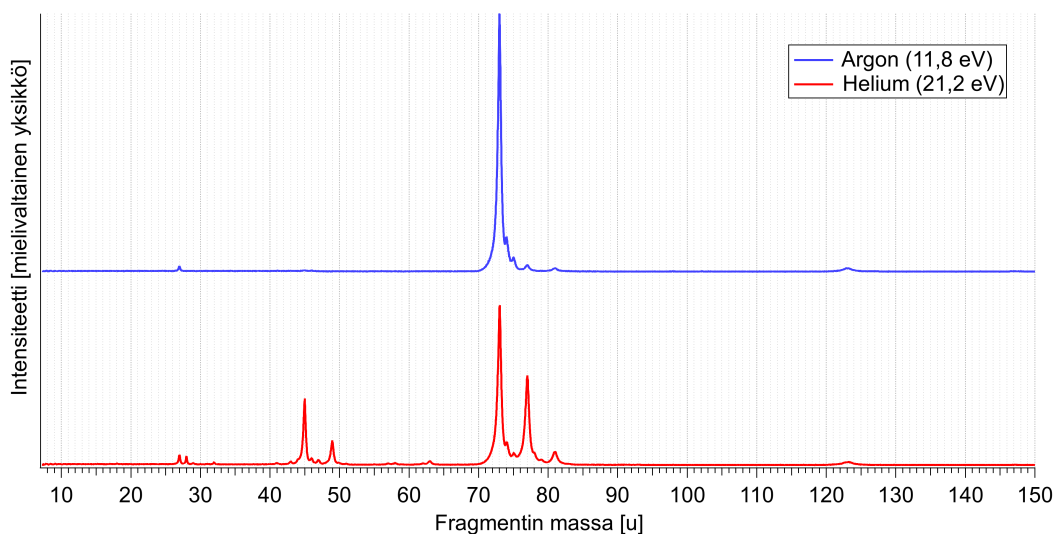
Kuva 8. Mittalaitteiston kalibrointiin käytetty ilman lentoaikaspektri, jossa ionisatiolähteenä on käytetty heliumlampua ($h\nu = 21,2$ eV). Spektrissä nähdään typen ja hapen lisäksi myös pieniä määriä vettä ja argonia.

että kalibrointi on tehty oikein, sillä näitä kaasuja voikin olettaa löytyvän ilmasta spektrissä näkyvissä suhteissa [28]. Typen piikin oikealla puolella näkyy myös pieni piikki massalla $m = 29$ u, joka voi syntyä typpimolekyylistä, jonka toinen typpiatomi on isotooppia ^{14}N ja toinen ^{15}N . Näiden isotooppien suhteelliset osuudet luonnossa ovat noin 99,63 % ja 0,37 % [29].

3.2 Trimetyyli(trifluorometyyli)silaanin lentoaikaspektrien mittaaminen

TMSCF_3 on huoneenlämmössä nestemäinen, ja sitä höyrystyy pienissä määrin mitauskammioon. Näytettä säteilytettiin ensin heliumlampun säteilyllä ja sitten argonlampun säteilyllä. Molemmilla energioilla mitattiin kaksi eri rinnakkaista mittausta, joiden kaikkien pituus oli 300 s. Samalla seurattiin myös kaasupurkauslampun säteilyilmaisimella aiheuttamaa fotovirtaa, joka on mitta säteilyn intensiteetille, sekä painetta mittauskammiossa ja kaasupurkauslampussa.

Lentoajat voidaan karkeasti muuttaa ionien massoiksi edellä esitetyn kalibroin-



Kuva 9. Mitatut massaspektrit molemmilla käytetyillä fotonin energioilla. Ylempäsä, sinisessä spektrissä on käytetty argonlampun säteilyä, ja alemmassa, punaisessa spektrissä heliumlampun säteilyä.

nin mukaan, kun jälleen oletetaan ionien sähkövarauksen olevan yksi alkeisvaraus ja pyöristetään atomimassayksiköissä ilmoitetut massat lähimpään kokonaislukuun. Näin määritettiin muutamia intensiivisimpiä piikkejä vastaavat ionit spektrissä, jossa ionisaatiolähteenä oli heliumlamppu, ja saatiin lisää (m,T) -pareja suurelta lentoaikaväliltä. Kun näihin pisteisiin sovitetaan yhtälön (23) mukainen käyrä, saadaan lopulliset kalibrointiparametrit:

$$\begin{cases} T_0 = 145,534 \text{ ns} \\ C = 1052,69 \sqrt{\frac{\text{e}}{\text{u}}} \text{ ns} \end{cases} \quad (24)$$

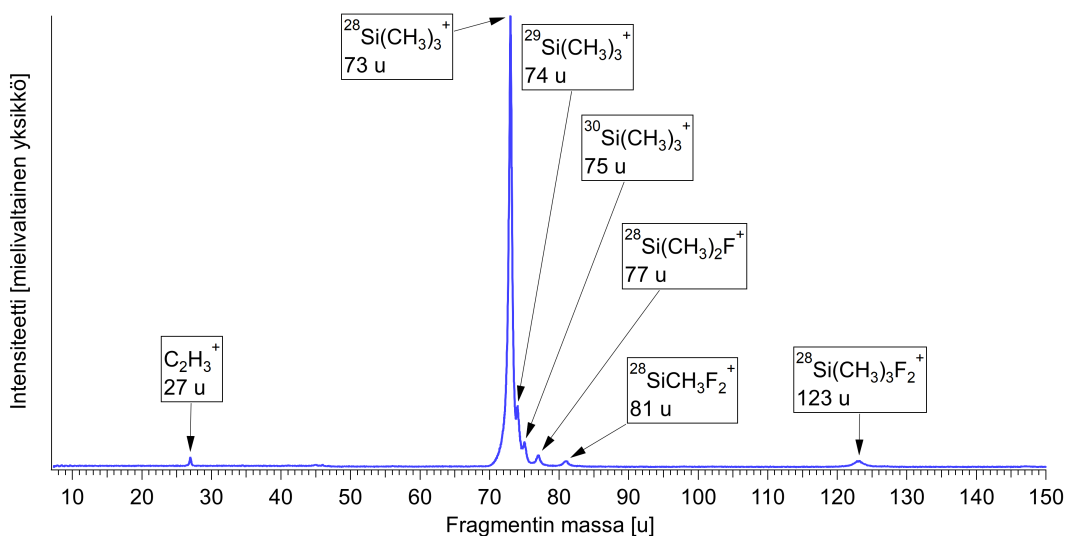
Näillä parametreilla muodostetut massaspektrit molemmilla fotonien energioilla on esitetty kuvassa 9. Kuvasta nähdään heti, että energialla $h\nu = 11,8 \text{ eV}$ spektriä dominoi suuri piikki spektrin keskellä massalla 73 u, kun taas energialla $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ korkeita piikkejä on enemmän. Energian kasvattaminen siis avaa uusia fragmentaatiokanavia.

TMSCF₃:n molekyyli massa on $m = 142 \text{ u}$, ja massaspektrissä esiintyvät fragmentit voidaan tunnistaa vertaamalla niiden massaa tähän emomolekyylin massaan; esi-

merkiksi piikki massalla $m = 123$ u vastaa fragmenttia, jossa emomolekyylistä on irronnut yksi fluoriatomi, jonka massa siis on $m = 19$ u. Piillä on kolme stabiilia isotooppia ^{28}Si , ^{29}Si ja ^{30}Si , joiden suhteelliset osuudet luonnossa ovat 92,23 %, 4,68 % ja 3,09 % [29]. Näin ollen piitä sisältävät fragmentit voidaan tunnistaa lentoaikaspektrissä siitä, että heti piikin oikealla puolella on kaksi matalampaa piikkiä. Sellaisten piikkien tapauksessa, joissa ^{28}Si -isotoopinkin piikki on heikko, nämä raskaampien isotooppien piikit ovat tosin äärimmäisen matalia, eivätkä ne välttämättä ole havaittavissa.

Fotonin energialla $h\nu = 11,8$ eV spektrissä on havaittavissa hyvin matalat piikit massoilla 45 u ja 46 u, mutta näiden todettiin olevan peräisin muualta kuin tutkista näytteestä; tähän palataan tarkemmin luvussa 4. Fotonin energialla $h\nu = 21,2$ eV spektrissä on nähtävissä jäännöskaasuista peräisin olevia piikkejä. Massalla $m = 32$ u on nähtävillä pieni piikki, joka todennäköisimmin on peräisin happimolekyylionista O_2^+ . Teoriassa se voisi massansa puolesta vastata myös fragmenttia $^{28}\text{SiH}_4^+$, mutta kyseinen ioni on hyvin epästabiili [30]. Massan $m = 28$ u piikki voi olla peräisin joko tyypestä N_2^+ tai piistä $^{28}\text{Si}^+$. Piin osuuden määrittämiseksi määritettiin ensin ionien O_2^+ ja N_2^+ suhteelliset osuudet ilman lentoaikaspektristä. Kun oletetaan kaasujen esiintyvän samoissa suhteissa myös jäännöskaasuina, voidaan suhteellisten osuuksien avulla laskea piistä peräisin olevan intensiteetin osuus. Vertaamalla piin isotooppien jakaumaa spektreissä havaittuihin intensiteettisuhteisiin voitiin massan $m = 47$ u tapauksessa määrittää samanmassaisten fragmenttien $^{30}\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2^+$ ja $^{28}\text{SiF}^+$ osuudet. Muiden piikkien osalta intensiteetit täsmäivät piin isotooppikoostumukseen.

Taulukossa I on esitetty syntyvät fragmentit sekä niiden massat. Piikkeihin sovitettiin Voigtin käyrät, ja piikkien absoluuttiset intensiteetit saatiin näiden piikkien pinta-aloista. Tämä tehtiin molemmille rinnakkaisista mittausajoista, ja suhteelliset intensiteetit määritettiin jakamalla kunkin piikin absoluuttisten intensiteettien



Kuva 10. Massaspektri, jossa ionisaatiolähteenä on käytetty argonlamppua ($h\nu = 11,8 \text{ eV}$), ja johon on merkitty fragmentit, joiden suhteellinen intensiteetti $\geq 1 \%$.

keskiarvo kaikkien piikkien keskiarvojen summalla. Summasta jätettiin pois sellaisten piikkien intensiteetit, joiden todettiin olevan peräisin muualta kuin näytteestä. Sama prosessi toistettiin erikseen kummankin eri fotonin energian tapauksessa. Massaspektit, joihin on tunnistettu merkittävimpiä fragmentteja, on esitetty kuvissa 10 ja 11.

3.2.1 Fragmentaatiokanavat

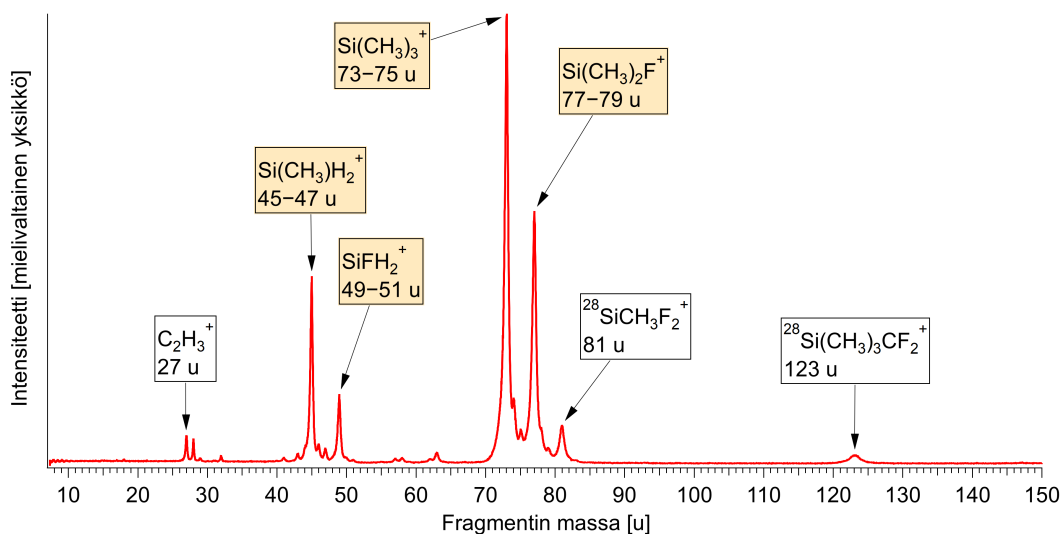
Tarkastellaan mahdollisia hajoamisreittejä spektreissä havaittujen fragmenttien syntymiselle. Koska ionisaatio tapahtuu tyhjiössä, ionin ja neutraalin molekyylin välisiä reaktioita ei voi tapahtua; toisin sanoen ioni ei voi kaapata itselleen osia muista molekyyleistä, vaan kaikkien havaittavien fragmenttien täytyy syntyä ionin sisäisten prosessien seurauksena. Yleisesti ottaen fotodissosiaatioprosessin tuloksena syntyy kationi ja neutraali radikaali [31]. Toisiintumisreaktioiden tuloksena kationista voi myös irrota sähköisesti neutraaleja molekyylifragmentteja [21].

Halogenoitujen silaanien massaspektrejä tutkittaessa on kirjallisuudessa havaittu merkittävän monimutkaisia uudelleenjärjestäytymiä ja halogeeniatomien siirtymiä. Erityisesti niillä on taipumus muodostaa fragmentteja, joissa on piin ja halogeenin

Taulukko I. Massaspektreissä havaittavat fragmentit sekä niiden suhteelliset osuudet. Fragmenteilla, joille on ilmoitettu kolmen massan sarja, piin isotooppikoostumus on nähtävillä massaspektreissä, ja ilmoitettu intensiteetti on isotopomeerien intensiteettien summa. Muutoin merkinnällä Si tarkoitetaan kevyintä isotooppia ^{28}Si .

m [u]	Fragmentti	Suht. int., He [%]	Suht. int., Ar [%]
127	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3^+$	0	0,1
123	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CF}_2^+$	1,9	2,6
81	$\text{SiCH}_3\text{F}_2^+$	3,5	1,0
77–79*	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$	25,2	1,2*
73–75	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$	42,9	93,7
63	$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{FH}^+$	0,9	0
62	SiCH_3F^+	0,3	0
58	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$	0,4	0
57	$\text{SiCH}_3\text{CH}_2^+$	0,4	0
55	SiC_2H_3^+	0,1	0
49–51	SiFH_2^+	5,9	0
47	SiF^+	0,1	0
45–47	$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2^+$	15,1	0
44	$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}^+$	0,6	0
43	SiCH_3^+	0,2	0
41	SiCH^+	0,3	0
29	SiH^+	0,1	0
28	Si^+	0,2	0
27	C_2H_3^+	1,7	1,2

*Argonlampun säteilyllä ionisoitaessa havaitaan vain kevyin isotooppi ^{28}Si , eli kaikki intensiteetti on peräisin massalta $m = 77$ u.



Kuva 11. Massaspektri, jossa ionisaatiolähteenä on käytetty heliumlamppua ($h\nu = 21,2$ eV), ja johon on merkitty fragmentit, joiden suhteellinen intensiteetti ≥ 1 %. Fragmentit, joiden osalta piin isotooppikoostumus on selvästi nähtävillä kolmen piikin sarjana, on merkitty oranssilla värillä.

välinen sidos, vaikka alkuperäisessä molekyylissä halogeeni ja pii olisivat kaukana toisistaan. Trimetyylisilyyli-trifluoroasetaatin $\text{CF}_3\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$ massaspektrejä mitattaessa on havaittu fragmentteja $\text{SiCH}_3\text{F}_2^+$ ja SiFH_2^+ [32]. Fluorofenyyl- ja trifluorometyylifenyyl-trimetyylisilaaneja tutkittaessa on havaittu fragmentteja SiF^+ . Näistä jälkimmäisen tapauksessa on havaittu lisäksi fragmentteja $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2^+$, joita on havaittu myös fluorobentsyyli-trimetyylisilaanien massaspektreissä [33]. Tämä on merkittävää, sillä Si-F -sidos muodostuu ionin toisiintumisprosesseissa, vaikka piin ja halogeenin välissä olisi kokonainen COO-ryhmä tai bentseenirengas. Lisäksi analysoitaessa lukuisia eri trimetyylisilyylien johdannaisten massaspektrejä on havaittu, että trimetyylisilyyliryhmän sekä jonkin elektronegatiivisen atomin sisältävät molekyylit yleisesti ottaen muodostavat fragmentteja, joissa elektronegatiivinen atomi sitoutuu piihin; erityisesti muodostuu juuri fragmentteja $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}^+$, missä X on halogeeniatomi [34]. Kaikki edellä mainitut fragmentit on nähtävillä myös nyt mitatuissa massaspektreissä, erityisesti kun ionisaatiolähteenä on käytetty heliumlamppua.

Tutkittaessa erilaisten halogeenisubstituoitujen silaanien ja metyyლისilaanien ominaisuuksia laskennallisesti Coupled Cluster -teorialla on havaittu, että Si-F -sidoksen dissosiaatioenergia on huomattavasti suurempi kuin C-F -sidoksen dissosiaatioenergia. $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{F}$ -isomeerit ovat aina epästabiilimpia kuin H_2SiFCH_3 -isomeerit, eli toisin sanoen fluorille on energettisesti suotuisampaa sitoutua piihin kuin metyyliin. Tämä voidaan selittää sillä, että piin ja fluorin välillä on suuri elektronegatiivisuusero, mikä johtaa sidoksen suureen ioniluonteeseen ja näin ollen vahvaan sidokseen. Metyyლისubstituutio piissä lisää Si-F -sidoksen dissosiaatioenergiaa eli stabiloi kyseistä sidosta. Toisaalta myös halidisubstituutio piissä lisää Si-C -sidoksen dissosiaatioenergiaa ainakin $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{X}$:n tapauksessa. [35] Tämä osaltaan selittää sen, miksi $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$ -fragmentteja, joissa piihin on sitoutunut sekä fluoriatomi että metyyliiryhmiä, havaitaan mitatuissa spektreissä niin paljon.

Näillä tuloksilla on vahva korrelaatio halogeeniatomin elektronegatiivisuuden kanssa, ja näin ollen fluorattujen ja kloorattujen silaanien tuloksien voidaan olettaa olevan samankaltaisia, sillä kloori on myös hyvin elektronegatiivinen halogeeni [35]. Myös tutkittaessa 1-halogenoituja silasykloheksaaneja on havaittu, että pii ja halogeeni pysyvät aina sitoutuneena toisiinsa muiden halogeenien paitsi jodin tapauksessa [36]. Useiden α -kloorattujen silaanien massaspektreissä suurin piikki on massalla $m = 73$ u, vastaten fragmenttia $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, joka on myös nyt mitatuissa spektreissä selvästi suurin piikki. Trimetyyli(triklorometyyli)silaanin massaspektreissä muut merkittävimmät piikit ovat massoilla 113 u, 45 u, 43 ja 93 u, vastaten fragmentteja $\text{SiCH}_3\text{Cl}_2^+$, $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2^+$, SiCH_3^+ ja $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ [37]. Näitä fragmentteja vastaavat fluorianalogit ovat nähtävissä myös nyt mitatuissa spektreissä, joskin fragmenttien suhteelliset osuudet ovat erilaiset kloorianalogiin verrattuna ja massan 43 u piikki on hyvin pieni.

Useat kirjallisuudessa esitetyt fragmentaatiokanavat halogenoiduille silaaneille alkavat metyyliiryhmän $-\text{CH}_3$ irtoamisella. Myös raskaammat molekyylit kuten esi-

merkiksi $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{R}_f)_{4-n}$, missä R_f on perfluoroalkyylietteriketju, fragmentoituvat tyypillisesti menettämällä ensin joko metyyliryhmän tai koko R_f -ketjun [38]. Näin ollen esitän spektreissä näkyville merkittävimmille fragmenteille (suhteellinen intensiteetti ≥ 1 %) seuraavia hajoamisreittejä, järjestettynä fragmentaation alkamis- ja etenemistavan mukaan:

Trifluorometyyliryhmän irtoaminen

- $m = 73$ u, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$. Trifluorometyyliryhmä irtoaa Si-C -sidoksen katketessa.
- $m = 45$ u, $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2^+$. Trifluorometyyliryhmä irtoaa. Jäljelle jääneessä fragmentissa kaksi metyyliryhmää yhdistyvät ja muodostavat etyyliryhmän, minkä jälkeen irtoaa neutraali eteeni C_2H_4 . Kaksi vetyatomia sitoutuu piihin prosessin yhteydessä.

Metyyliryhmän irtoaminen

- $m = 77$ u, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$. Molekyylistä irtoaa yksi metyyliryhmä. Yksi fluoriatomeista sitoutuu piihin, ja molekyylistä irtoaa neutraali difluorokarbeeni CF_2 . Toinen mahdollinen vaihtoehto on, että ennen kuin trifluorometyyliryhmä ehtii irrota, yksi fluoriatomi ja metyyliryhmä vaihtavat paikkaa, jolloin irtoaakin neutraali difluoroetyyliradikaali $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$.
- $m = 49$ u, SiFH_2^+ . Tämä fragmentti syntyy fragmentin $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$ hajotessa edelleen: toisiintumisreaktion myötä ionista irtoaa neutraali eteeni C_2H_4 .
- $m = 81$ u, $\text{SiCH}_3\text{F}_2^+$. Molekyylistä irtoaa yksi metyyliryhmä. Toisiintumisreaktioiden seurauksena kaksi fluoriatomeista sitoutuu kiinni piihin ja yksi metyyliryhmistä sitoutuu trifluorometyyliryhmän hiiliatomiin, ja molekyylistä irtoaa neutraali vinyylifluoridi $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$.
- $m = 27$ u, C_2H_3^+ . Fragmentin $\text{SiCH}_3\text{F}_2^+$ syntymistä edeltävä prekursori ei fragmentoidukaan suoralla sidoksen katkeamisella, vaan toisiintumisreaktioi-

den ketju jatkuu: Si-C sidos katkeaa ja Si-F sidos muodostuu, jolloin syntyvä neutraali fragmentti on trifluorimetyylisilaani SiF_3CH_3 .

Fluoriatomin irtoaminen

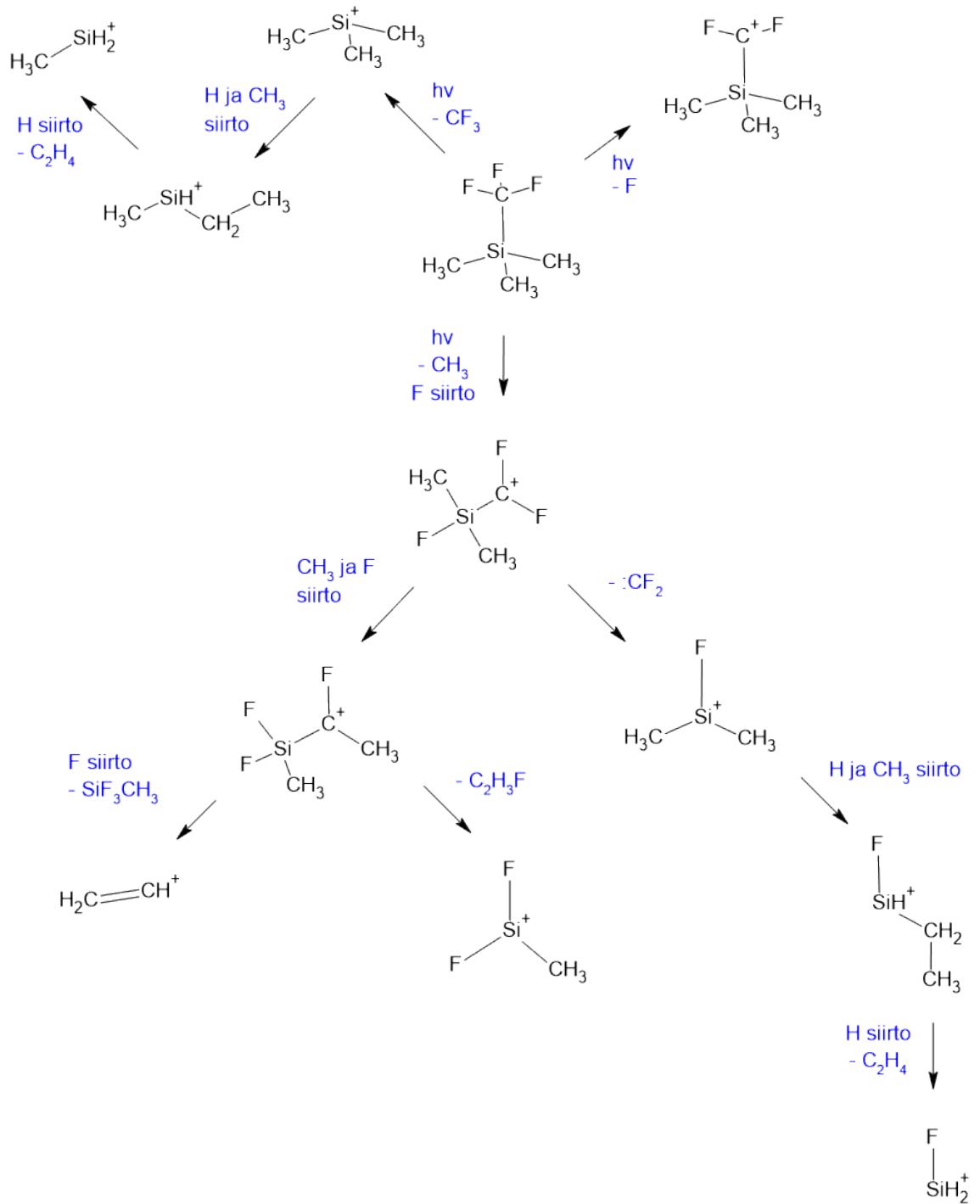
- $m = 123$ u, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CF}_2^+$. Hiilen ja fluorin välinen sidos katkeaa trifluoromeetyyliryhmässä, jolloin fluoriatomi irtoaa molekyylistä.

Edellä käsitellyssä kirjallisuudessa on esitetty vastaavia hajoamisreittejä muille halogenoiduille silaaneille lukuun ottamatta fragmenttia C_2H_3^+ , jolle esitetty hajoamisreitti perustellaan luvussa 4. Kaikki esitetyt hajoamisreitit on koottu yhteen kuvassa 12.

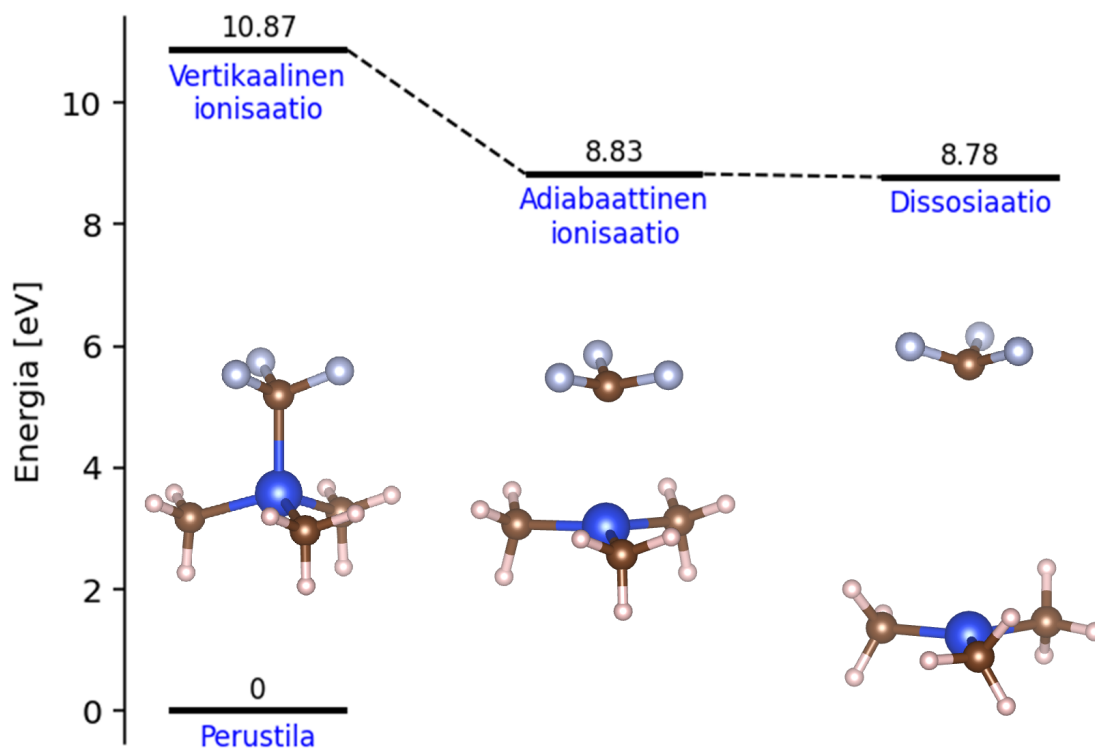
3.3 Laskennalliset tulokset

Kaikki laskennalliset ominaisuudet määritettiin Orcalla [39] käyttäen Hartree–Fock -laskentaa, ja kaikissa laskuissa käytetty kantajoukko oli jul-cc-pV(T+d)Z [40–43]. Duplettitilassa olevien fragmenttien osalta käytettiin rajoitettua avoimen kuoren Hartree–Fock -laskentaa (engl. Restricted Open shell Hartree–Fock, ROHF), jotta spin-kontaminaation [44] aiheuttamilta ongelmilta vältyttäisiin. Kantajoukkoa valitessa huomioitiin toisaalta se, että tuloksista tulisi mahdollisimman tarkat, ja toisaalta myös se, että laskut saadaan tehtyä järkevässä ajassa. Valittu kantajoukko muistuttaa yleisemmin käytettyä kantajoukkoa aug-cc-pVTZ [40, 41], mutta se sisältää ylimääräisen korkeaeksponenttisen d-funktion kolmannen jakson atomeille, mikä parantaa tulosten konvergoitumista [42], ja diffuusit funktiot on poistettu vetyatomeista, mikä pienentää laskuaikaa ilman havaittavaa vaikutusta tulosten tarkkuuteen [43].

Aluksi optimoitiin TMSCF_3 -molekyylin geometria ja määritettiin sen kokonaisenergia; luvun 1.1.2 kuvissa 3 ja 4 olevat molekyyliorbitaalit on visualisoitu tämän



Kuva 12. Esitetyt hajoamisreitit merkittävimmille fragmenteille.



Kuva 13. Energiatasokaavio TMSiF₃:n ionisaatio- ja dissosiaatioprosessille.

optimoinnin tuloksista. Tämän jälkeen määritettiin vertikaalisesti ionisoidun molekyylin energia sekä optimoitiin ionisoidun molekyylin geometria. Optimoidussa geometriassa CF₃-ryhmä irtoaa spontaanisti ionisoidusta molekyylistä, mikä viittaa siihen, että molekyyli-ioni ei ole stabiili. Tämän myötä optimoitiin fragmenttien Si(CH₃)₃⁺ ja ·CF₃ geometriat sekä määritettiin niiden energiat. Energioiden erotuksista saadaan määritettyä TMSiF₃:n vertikaalinen ja adiabaattinen ionisaatioenergia sekä reaktioon $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CF}_3 \xrightarrow{h\nu, -e} \text{Si}(\text{CH}_3)_3^+ + \cdot\text{CF}_3$ liittyvä dissosiaatioenergia. Energiat sekä optimoituja geometrioita on esitetty kuvassa 13. Energiatasokaaviosta nähdään, että kyseessä on todennäköisesti dissosiativinen tila; energian paikallista minimikohtaa ei ole havaittavissa, vaan energia laskee koko prosessin ajan tutkittujen pisteiden osalta.

Määritetyt energiat eivät välttämättä ole erityisen tarkkoja, sillä Hartree–Fock-menetelmä ei huomioi elektronikorrelaatiota, mutta kvalitatiivinen kuva potenti-

aalienergiapinnan muodosta pätee. Myös muille mahdollisille syntyville fragmenteille laskettiin dissosiaatioenergioita. Näissä laskuissa optimoitiin eri fragmenttien geometriat, minkä jälkeen energia laskettiin käyttämällä toisen kertaluvun Møller–Plesset -häiriöteoreettista korjausta (myöhemmin "MP2"). Kyseessä on post-Hartree–Fock -menetelmä, jossa elektronikorrelaatiota käsitellään häiriönä hamiltoniiniin samaan tapaan kuin luvussa 1.2.1 käsiteltiin fotonin absorptiota. MP2 toimii hyvin monissa sovelluksissa, mutta antaa huonoja tuloksia, kun HOMO- ja LUMO-orbitaalien välinen energiaero on hyvin pieni [45], kun systeemi on supramolekulaarinen ja sisältää merkittäviä ei-kovalenttisia vuorovaikutuksia [46] tai on siirtymämetalleja sisältävä kompleksi [47]. Näin ollen sitä ei ole järkevää käyttää kaukana systeemin tasapainogeometriasta, mutta voidaan käyttää tekemään korjauksia laskennallisiin energioihin fragmenttien optimigeometriossa ja näin ollen apuna tarkempien dissosiaatioenergioiden laskemisessa. Eri dissosiaatioreaktioiden laskennallisia energioita on esitetty taulukossa II.

Laskennallisia tuloksia tarkasteltaessa on syytä huomioida, että erityisesti toisiintumisreaktioita sisältäviin dissosiaatioihin voi liittyä transiitiloja, joiden energia on suurempi kuin lopullinen dissosiaatioenergia. Laskennallinen dissosiaatioenergia ei siis ole sama asia kuin fragmentin ilmestymisenergia (engl. appearance energy). Laskennallisiin tuloksiin myös väistämättä liittyy epätarkkuuksia, joskin karkeimmat virheet on eliminoitu post-Hartree–Fock -korjauksen käytöllä. MP2-menetelmän osalta suurimpien virheiden on raportoitu olevan dissosiaatioenergioiden osalta noin 30 kJ/mol, mikä vastaa noin 0,31 eV molekyyliä kohti, eikä kantajoukon suurentamisella triplazeeta-tasoa (TZ) suuremmaksi ole osoitettu olevan havaittavaa vaikutusta tulosten tarkkuuteen [48].

Taulukko II. Dissosiaatioprosessien laskennallisia energioita. Eri hajoamisreitit on jaoteltu eri väreihin. ΔE_{step} on yksittäisen dissosiaatioprosessin energia kahden ensimmäiseksi ilmaistun fragmentin syntyessä ja ΔE_{tot} on koko hajoamissarjan dissosiaatioenergia MP2-korjauksella laskettuna. ΔE_{HF} on ΔE_{tot} ilman MP2-korjausta, eli pelkkä Hartree–Fock-dissosiaatioenergia.

Syntyvät fragmentit	ΔE_{step} [eV]	ΔE_{tot} [eV]	ΔE_{HF} [eV]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+ + \cdot\text{CF}_3$	10,40	10,40	8,78
$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \cdot\text{CF}_3$	3,14	13,54	11,40
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CF}_2^+ + \cdot\text{F}$	15,81	15,81	10,44
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3^+ + \cdot\text{CH}_3$	11,57	11,57	9,97
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+ + :\text{CF}_2 + \cdot\text{CH}_3$	0,47	12,04	9,94
$\text{SiH}_2\text{F}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + :\text{CF}_2 + \cdot\text{CH}_3$	3,48	15,51	12,95
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3^+ + \cdot\text{CH}_3$	11,57	11,57	9,97
$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{F}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{F} + \cdot\text{CH}_3$	-1,88	9,69	7,88
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+ + \cdot\text{CF}_2\text{CH}_3$	9,13	9,13	7,50
$\text{SiH}_2\text{F}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \cdot\text{CF}_2\text{CH}_3$	3,48	12,60	10,52
$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \cdot\text{H} + \text{SiCH}_3\text{CF}_3\text{H}_2$	16,06	16,06	13,93
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+ + \cdot\text{CF}_3$	10,40	10,40	8,78
$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{SiH}_3\text{CH}_3 + \cdot\text{CF}_3$	5,56	15,96	13,37
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3^+ + \cdot\text{CH}_3$	11,57	11,57	9,97
$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{SiF}_3\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3$	-2,45	9,12	6,75

4 Tulosten analysointi

Mitatuissa massaspektreissä ei ole havaittavissa piikkiä ionisoitunutta kokonaista TMSCF_3 -molekyyliä vastaavalla massalla $m = 142$ u, eli mittaustulosten mukaan $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CF}_3^+$ ei ole stabiili ioni. Selvästi suurimmat piikit havaitaan massalla $m = 73$ u, mikä siis vastaa trifluorometyyliryhmän irtoamista ionisoidusta molekyylistä. Tämän fragmentaatioreitin osuus on heliumlampun säteilyllä yhteensä 42,9 % ja argonlampun säteilyllä jopa 93,7 %. Tätä havaintoa tukee myös laskennalliset tulokset: niiden mukaan ionisoidulle molekyyllille on energeettisesti suotuisaa irrottaa CF_3 -ryhmä, ja tähän dissosiaatioprosessiin liittyvä potentiaalienergiapinta ei sisällä minimikohtaa, joka mahdollistaisi molekyyli-ionin ehjänä säilymisen. Tämä havaitaan sekä kvantitatiivisesti laskennallisista energioista että kvalitatiivisesti molekyyli-ionin optimoidusta geometriasta.

Tälle todennäköisimmälle hajoamisprosessille laskettu dissosiaatioenergia on 10,40 eV. Molekyylistä voi ionisaation seurauksena irrota myös metyyliiryhmä, mikä puolestaan vaatii laskutulosten mukaan 11,57 eV energiaa. Tämä on hieman vähemmän kuin argonlampun emittoiman säteilyn energia $h\nu = 11,8$ eV. Yleisesti ottaen dissosiaatioprosesseissa voi esiintyä korkeaenergisiä transiitiloja, joiden kautta reaktio kulkee. Ilman toisiintumista tapahtuvissa suorissa sidosten katkeamisissa tällaisia tiloja ei kuitenkaan tyypillisesti ole, vaan energia kasvaa koko dissosiaatioprosessin ajan [25]. Näin ollen myös argonlampun säteily pystyy laskutulosten mukaan ionisoimaan molekyylin ja irrottamaan siitä metyyliiryhmän. Myös tämä tulos on sopusoinnussa kokeellisten tulosten kanssa, sillä käytettäessä argonlamppua ionisatiolähteenä massaspektrissä havaitaan pieniä määriä fragmentteja, jotka kirjallisuuden perusteella todennäköisimmin syntyvät metyyliiryhmän irtoamisen tuloksena.

Metyyliiryhmän irtoamista vastaavaa fragmenttia $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3^+$ ($m = 127$ u) havaitaan spektreissä äärimmäisen vähän; argonlampun tapauksessa sen suhteellinen intensiteetti on 0,1 % ja heliumlampun tapauksessa sitä ei havaita lainkaan. Lasken-

nallisten tulosten mukaan kyseiselle fragmentille on energeettisesti suotuisaa irrottaa itsestään neutraali vinyylifluoridi C_2H_3F , jolloin havaitaan fragmentti $Si(CH_3)F_2^+$. Tämä kuitenkin vaatii merkittävää uudelleenjärjestäytymistä, sillä kaksi fluoriatomiä siirtyy trifluorometyyliryhmästä piihin ja yksi metyyliiryhmä siirtyy piistä irtoavaan neutraaliin fragmenttiin. Koska myös fragmenttia $Si(CH_3)_2CF_3^+$ havaitaan pieniä määriä, dissosiaatioprosessiin liittyy transitiotila, jonka energia on hieman tämän fragmentin energiaa suurempi. Metyyliiryhmän irtoamisen jälkeen fragmentaatio voi tapahtua myös difluorokarbeenin CF_2 irtoamisella, jolloin havaitaan fragmentti $Si(CH_3)_2F^+$. Tämä reaktio puolestaan vaatii energiaa, joskin hyvin vähän; laskutulosten mukaan tarvittava energia on 0,47 eV. Tällöin kokonaisdissosiaatioenergia on 12,04 eV, joka on hieman argonlampun säteilyn energiaa suurempi. Näin ollen kyseistä fragmenttia ei pitäisi ainakaan tällä fragmentoitumisreitillä esiintyä argonlampulla säteilytettäessä. Toisaalta laskennallinen dissosiaatioenergia ja argonlampun emittoiman säteilyn energia ovat hyvin lähellä toisiaan; niiden erotus on vain 0,24 eV, joka sopii MP2:n tyypilliseen virhemarginaaliin. Lisäksi on syytä huomioda, että argonlampun säteily ei ole täysin monokromaattista, vaan se emittoi pienellä intensiteetillä säteilyä myös hieman suuremmilla energioilla kuin 11,8 eV [49].

Joka tapauksessa fragmenttia $Si(CH_3)_2F^+$ havaitaan myös argonlampulla säteilytettäessä pieniä määriä. Kyseiselle fragmentille esitettiin myös toinen mahdollinen syntymekanismi, jossa metyyliiryhmä ja fluoriatomi vaihtavat paikkaa ennen kuin trifluorometyyliryhmä ehtii irrota, jolloin irtoava neutraali fragmentti on difluoroeetyliiradikaali $C_2H_3F_2$. Tälle prosessille laskettu dissosiaatioenergia on 9,13 eV, joka on lähes 3 eV matalampi kuin edellä esitettyssä kaksivaiheisessa dissosiaatioprosessissa. Toisaalta C_2H_3F ja CF_2 irtoamisen sisältävät fragmentaatiopolut on esitetty kirjallisuudessa [32], ja fragmentoitumisreaktiot tapahtuvat siten, että syntyvät tuotteet ovat mahdollisimman stabiileja, jolloin usein irtoaa tiettyjä, stabiileja tuot-

teita [25]. Suorat sidosten katkeamiset myös tyypillisesti tapahtuvat nopeammassa aikaskaalassa kuin toisiintumisreaktiot [21].

Vertailtaessa kummallakin fotonin energialla ionisoitaessa syntyvien fragmenttien osuuksia huomataan, että erityisesti fragmentin $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$ osuus kasvaa erittäin paljon fotonin energian kasvaessa (1,2 % \rightarrow 25,2 %). Tämä selittyy kvasitasapainoteorian avulla: dissosioitumiseen käytettävissä olevan energian kasvaessa dissosiaatioreaktioiden, erityisesti suorien sidoskatkosten, nopeusvakiot kasvavat nopeasti [21], ja laskennallisten tulosten mukaan argonlampun säteilyn energia riittää juuri ja juuri metyylyryhmän irtoamisella alkavien fragmentoitumisten käynnistämiseen. Tämä myös viittaa siihen, että fragmentti $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$ syntyy juuri metyylin irtoamista seuraavalla difluorokarbeenin irtoamisella.

Fragmentti $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2^+$ ($m = 45$ u) syntyy todennäköisimmin fragmentin $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ hajotessa edelleen, jolloin irtoaa neutraali eteeni C_2H_4 . Laskennallinen dissosiaatioenergia tälle prosessille on 13,54 eV, joka on merkittävästi suurempi kuin argonlampun säteilyn energia. Myös argonlampun tapauksessa kuitenkin havaittiin hyvin pienet, keskenään yhtä suuret piikit massoilla 45 u ja 46 u. Piikkien matalasta intensiteetistä johtuen massan 46 u piikki ei voi olla peräisin isotopomeeristä $^{29}\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2^+$, jolloin ainoa mahdollinen vaihtoehto olisi $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_3^+$. Tämä ei kuitenkaan ole stabiili ioni [50]. Näin ollen voidaan todeta, että kyseiset pienet piikit eivät argonlampun tapauksessa ole peräisin tutkitusta näytteestä. Heliumlampun tapauksessa energia riittää helposti fragmentin $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2^+$ syntymään, ja se onkin 3. yleisin fragmentti, kun ionisointiin käytetään heliumlamppua.

Toinen vain heliumlampulla säteilytettäessä havaittava fragmentti on SiFH_2^+ , joka todennäköisimmin syntyy fragmentin $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$ hajotessa edelleen, jolloin siitä irtoaa neutraali eteeni. Kyseiselle lähtöfragmentille esitettiin kaksi mahdollista syntymekanismia, ja kummankin näistä tapauksessa SiFH_2^+ syntyminen vaatii laskutulosten mukaan niin paljon energiaa, ettei sitä pitäisi esiintyä argonlampulla säteily-

tettäessä (15,51 eV ja 12,60 eV). Laskennalliset ja kokeelliset tulokset ovat siis tässä tapauksessa yhtenevät.

Fragmentti $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CF}_2^+$ ($m = 123$ u) vastaa fluoriatomin irtoamista emomolekyylistä. Tälle reaktiolle laskettu dissosiaatioenergia on 15,81 eV, joka on merkittävästi suurempi kuin argonlampun säteilyn energia. Kyseistä fragmenttia kuitenkin havaitaan myös argonlampulla säteilytettäessä. Ainoa muu mahdollinen fragmentti samalla massalla vastaisi yhden metyyliryhmän sekä neljän yksittäisen vetyatomin irtoamista, joka on hyvin epätodennäköinen fragmentaatiokanava. Näin ollen voidaan todeta, että laskennallinen dissosiaatioenergia on liian suuri. Taulukossa II on listattu myös laskennalliset dissosiaatioenergiat ilman MP2-korjausta. Verrattaessa korjattuja ja korjaamattomia energioita huomataan, että MP2-korjatut energiat ovat tyypillisesti noin 1,5–2,5 eV korjaamattomia energioita suuremmat. Tämän fragmentin tapauksessa ero on kuitenkin jopa yli 5 eV. Todennäköisimmin siis MP2-korjaus aliarvioi elektronien korrelaatioenergian fragmentissa $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CF}_2^+$, jolloin hajoa- mistuotteiden kokonaisenergian tulos on liian suuri. Teoriassa on myös mahdollista, että kyseinen piikki on peräisin jostakin spektrometrissä olevasta epäpuhtaudesta, sillä sen intensiteetti ei ole merkittävästi muuttunut ionisointienergiaa muutettaessa.

Fragmentti massalla $m = 27$ u vastaa fragmenttia C_2H_3^+ , joka on havaittavista fragmenteista ainoa, joka ei sisällä piitä. Kyseessä on epätyypillinen fragmentti, sillä halogenoitujen silaanien dissosiaatioreaktioissa positiivinen varaus jää tyypillisesti piitä sisältävälle fragmentille, johtuen piin matalasta elektronegatiivisuudesta hiileen ja halogeeneihin nähden [37]. Fragmenttia C_2H_3^+ ei myöskään ole raportoitu minkään vastaavan molekyylin massaspektrissä tutkitun kirjallisuuden osalta [32–34, 37, 38, 50, 51]. Kyseisen fragmentin osalta tarkasteltiin useita mahdollisia erilaisia syntymekanismeja. Yksi mahdollinen vaihtoehto on jonkinlainen emomolekyylin toisiintumisprosessi, jossa fragmentaation tuloksena on fragmentti C_2H_3^+ , neutraali metyyli(trifluorometyyli)silaani $\text{SiCH}_3\text{CF}_3\text{H}_2$ sekä yksi vetyatomi H. Ky-

seinen fragmentti voisi syntyä myös trifluorometyyliryhmän irtoamisen jälkeen vastaavalla tavalla kuin fragmentti $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2^+$: neutraalin eteenin irtoamisen sijaan irtoaakin C_2H_3^+ , ja elektroni jää neutraalille metyyliisilaanille SiH_3CH_3 . Molemmissa näistä tapauksista dissosiaatioenergia on merkittävän suuri (16,06 eV ja 15,96 eV), selvästi argonlampun säteilyn energian yläpuolella. Huomattavaa on myös, että tässä tapauksessa myös MP2-korjaamattomat dissosiaatioenergiat ovat suuria (13,93 eV ja 13,37 eV). Sen sijaan reaktio, jossa fragmentin $\text{SiCH}_3\text{F}_2^+$ syntymistä edeltävä prekursori toisiintuu edelleen ja syntyy neutraali trifluorimetyyliisilaani SiF_3CH_3 sekä fragmentti C_2H_3^+ , on energeettisesti mahdollinen. Sähkövarauksen epätyypillinen päätyminen hiilivetyfragmentille selittyy sillä, että fluoriatomien suuri elektronegatiivisuus kompensoi piiatomin elektropositiivisuutta.

Vertailtaessa fragmenttien $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$, $\text{SiF}_2\text{CH}_3^+$ sekä SiF_3CH_3 syntyprosessien dissosiaatioenergioita (12,04 eV, 9,69 eV, 9,12 eV) huomataan, että mitä useampi fluoriatomi on sitoutuneena piihin, sitä matalampi kokonaisenergia saavutetaan. Kuitenkin vertailtaessa näiden fragmenttien suhteellisia intensiteettejä huomataan, että suuremmalla fotonin energialla fragmenttien syntymistodennäköisyys on pienempi enemmän Si-F -sidoksia sisältäville fragmenteille (25,2 %, 3,5 %, 1,7 %). Kuvassa 12 esitetystä fragmentaatiokanavien koonnista nähdäänkin, että uuden Si-F sidoksen muodostuminen kilpailee aina suoran Si-C -sidoskatkoksen kanssa. Pienemällä fotonin energialla intensiteetit ovat keskenään lähes yhtä suuret (1,2 %, 1,0 %, 1,2 %). Tämä sopii kvantasapainoteorian tulokseen, jonka mukaan suorien sidoskatkosten nopeusvakiot kasvavat toisiintumisreaktioiden nopeusvakioita nopeammin dissosiaatioon käytettävissä olevan energian kasvaessa.

Suuremmalla fotonin energialla syntyy lisäksi pienellä intensiteetillä paljon muitakin fragmentteja, jotka todennäköisesti syntyvät näiden oleellisimpien fragmenttien hajotessa edelleen. Esimerkiksi SiCH_3F^+ ($m = 62$ u) syntymekanismiksi on helppo perustella hajoaminen edelleen fragmentista $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$ metyyliiryhmän ir-

toamisella. SiCH_3FH^+ ($m = 63$ u) puolestaan todennäköisesti syntyy samankaltaisessa prosessissa, mutta irtoavasta metyylyliryhmästä jääkin yksi vetyatomi kiinni fragmenttiin. Tällaisten fragmenttien dissosiaatioenergetiikkaa ei ole tarkasteltu laskennallisesti, sillä laskennallisten tulosten oikeellisuuteen vaikuttaa oleellisesti, onko esitetty fragmentoitumispolku oikea myös neutraalien fragmenttien osalta. Merkittävimpien fragmenttien osalta fragmentoitumispolut on melko suoraviivaisia päätellä ja perustella kirjallisuuden avulla. Fragmenttien hajotessa yhä pienempiin osiin syntyviä tuotteita sekä niiden rakenneisomeerejä voidaan kuitenkin lähinnä arvailla, sillä sähköisesti neutraaleja fragmentteja ei voida havaita massaspektrometrisillä menetelmillä, eikä TMSCF_3 :n dissosiaatiodynamiikasta ole valmiiksi olemassaolevaa tietoa saatavilla.

Pienemmän intensiteetin fragmenteista erityisen mielenkiintoinen on Si^+ , sillä sen syntyminen vaatii jokaisen neljän sidoksen katkeamisen piiatomin ympäriltä. Vertailukohtana voidaan käyttää tetrametyylisilaania $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, jolle on kirjallisuudessa ilmoitettu fragmenttien $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ja Si^+ ilmestymisenergioiksi 12,0 eV ja 17,9 eV [52]. Koska TMSCF_3 :n tapauksessa fragmentin $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ syntyminen vaatii vähemmän kuin 12,0 eV energiaa ja heliumlampun säteilyn energia on suurempi kuin 17,9 eV, voidaan todeta, että massalla $m = 28$ u todella on mahdollista havaita fragmentti Si^+ jäännöstyyppikaasun N_2^+ lisäksi.

Yhteenveto

Ionisoitu trimetyyli(trifluorometyyli)silaani ei ole stabiili, vaan se fragmentoituu aina. Merkittävin fragmentaatiokanava on trifluorometyyliryhmän irtoaminen, joka matalalla fotonin energialla $h\nu = 11,8$ eV kattaa yli 90 % kaikista fragmentoitumisista. Molekyyli-ioni, josta on irronnut metyylyliryhmä, on myös erittäin epästabiili ja fragmentoituu herkästi edelleen. Metyylyliryhmän irtoamisella alkavia fragmentaatiokanavia karakterisoi fragmentit, joissa muodostuu Si-F -sidoksia toisiintumisreaktioi-

den tuloksena. Nämä reaktiot ja niiden sarjat voivat olla merkittävän monimutkaisia ja monivaiheisia.

Fragmentoitumistapa riippuu vahvasti ionisointienergiasta. Energian kasvattaminen 21,2 eV:n lisää metyyliryhmän irtoamisella alkavien fragmentaatiokanavien todennäköisyyttä merkittävästi sekä myös mahdollistaa uusia, monivaiheisia fragmentoitumisten sarjoja.

Fragmentin $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CF}_2^+$ osalta kokeellisten ja laskennallisten tulosten välillä on ristiriita; tämä fragmentti havaitaan matalammalla ionisaatioenergialla kuin laskutulosten mukaan pitäisi olla mahdollista. Todennäköisimmin laskennallinen dissosiaatioenergia on tämän fragmentin osalta liian suuri. Muutoin kokeelliset ja laskennalliset tulokset ovat yhteneviä. Tulokset ovat myös yhteneviä teorian sekä olemassaolevan kirjallisuuden kanssa, mikä tukee esitettyjä fragmentaatiokanavia.

Positiivinen sähkövaraus jää yli 98 % tapauksista piiatomin sisältävälle fragmentille. Poikkeuksen muodostaa fragmentti C_2H_3^+ , jonka todennäköisin syntymekanismi onnistuttiin päättämään laskennallisten dissosiaatioenergioiden perusteella: metyyliryhmän irtoamista seuraa pitkä toisiintumisreaktioiden sarja, jolloin syntyvä neutraali fragmentti on SiF_3CH_3 .

Viitteet

- [1] R. P. Singh ja J. M. Shreeve, *Tetrahedron* **56**, 7613 (2000).
- [2] X. Liu, C. Xu, M. Wang ja Q. Liu, *Chemical Reviews* **115**, 683 (2015).
- [3] R. Filler ja R. Saha, *Future Medicinal Chemistry* **1**, 777 (2009).
- [4] M. Novás ja M. J. Matos, *Molecules* **30**, 3009 (2025).
- [5] H. D. Young, R. A. Freedman, A. L. Ford ja F. W. Sears, *Sears and Zemansky's university physics : with modern physics*, 11th ed. (Pearson Addison-Wesley San Francisco, 2003).
- [6] P. Atkins ja R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, 5th ed. (Oxford University Press Oxford, 2011).
- [7] D. J. Griffiths ja D. F. Schroeter, *Introduction to quantum mechanics*, 3rd ed. (Cambridge University Press Cambridge, 2018).
- [8] H. Haken ja H. C. Wolf, *The Physics of Atoms and Quanta: Introduction to Experiments and Theory, Advanced Texts in Physics*, 7th ed. (Springer Nature Berlin, Heidelberg, 2006).
- [9] P. Atkins, J. De Paula ja J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*, 11th ed. (Oxford University Press Oxford, 2018).
- [10] W. Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum-Physics, SpringerLink Bücher* (Springer Berlin Heidelberg Berlin, Heidelberg, 2006).
- [11] D. C. Harris ja M. D. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy : an introduction to vibrational and electronic spectroscopy* (Oxford University Press New York, NY, 1978).
- [12] A. R. Leach, *Molecular modelling : principles and applications*, 2nd ed. (Pearson Education Harlow, 2001).
- [13] D. Shoba, S. Periandy, M. Karabacak ja S. Ramalingam, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **83**, 540 (2011).
- [14] Z. Ul-Haq ja J. D. Madura, *Frontiers in Computational Chemistry: Volume 2* (Bentham Science Publishers United States, 2015), pp. 27–70.
- [15] H. Levola, väitöskirja, Turun yliopisto, 2016.
- [16] G. Viehhauser ja T. Weidberg, *Detectors in Particle Physics: A Modern Introduction*, 1st ed. (CRC Press Boca Raton, 2024).
- [17] M. Joiner ja A. v. d. Kogel, *Basic clinical radiobiology*, 5th ed. (CRC Press Boca Raton, 2018).

- [18] L. Pihlava, väitöskirja, Turun yliopisto, 2024.
- [19] H. Sato, *Chemical Reviews* **101**, 2687 (2001).
- [20] P. Sindhu, *Elements of Molecular Spectroscopy* (New Academic Science Kent, United Kingdom, 2009).
- [21] J. H. Gross, *Mass Spectrometry* (Springer International Publishing Cham, 2017).
- [22] A. Westman-Brinkmalm ja G. Brinkmalm, kirjassa *Mass Spectrometry*, 1 ed., toimittanut R. Ekman, J. Silberring, A. Westman-Brinkmalm ja A. Kraj (Wiley, 2008), pp. 15–87.
- [23] E. Kukk, *Electron and Ion Spectroscopy lecture notes*, 2019.
- [24] W. C. Wiley ja I. H. McLaren, *Review of Scientific Instruments* **26**, 1150 (1955).
- [25] R. Ketola, T. Kotiaho, R. Kostiainen, P. Vainiotalo ja Suomen massaspektrometrian seura, *Massaspektrometrian perusteet* (Suomen massaspektrometrian seura Klaukkala, 2010).
- [26] I. Ferrer ja E. M. Thurman, *Liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry : principles, tools, and applications for accurate mass analysis, Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications ; v.254*, 1st ed. (Wiley Hoboken, NJ, 2008).
- [27] D. Ascenzi, E. Erdmann, P. Bolognesi, L. Avaldi, M. C. Castrovilli, R. Thisen, C. Romanzin, C. Alcaraz, I. Rabadan, L. Mendez, S. Díaz-Tendero ja A. Cartoni, *Physical Chemistry Chemical Physics* **25**, 24643 (2023).
- [28] J. M. Wallace ja P. V. Hobbs, *Atmospheric science: an introductory survey*, No. volume 92 in *International geophysics series*, 2nd ed. (Academic press Amsterdam Paris, 2006).
- [29] K. J. R. Rosman ja P. D. P. Taylor, *Pure and Applied Chemistry* **70**, 217 (1998).
- [30] W. Genuit ja T. R. Govers, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **62**, 341 (1984).
- [31] E. d. Hoffmann ja V. Stroobant, *Mass spectrometry : principles and applications.*, *New York Academy of Sciences*, 3rd ed. (J. Wiley Chichester, West Sussex, England, 2007).
- [32] S. Mori, F. Okada, O. Sekiguchi, M. Fujishige, R. Koitabashi ja S. Tajima, *Journal of Organometallic Chemistry* **527**, 277 (1997).
- [33] M. E. Freeburger, B. M. Hughes, G. R. Buell, T. O. Tiernan ja L. Spialter, *The Journal of Organic Chemistry* **36**, 933 (1971).
- [34] D. J. Harvey ja P. Vouros, *Mass Spectrometry Reviews* **39**, 105 (2020).

- [35] D. J. Grant ja D. A. Dixon, *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 3656 (2009).
- [36] A. Bodi, K. Sigurdardóttir, A. Kvaran, R. Bjornsson ja I. Arnason, *The Journal of Physical Chemistry A* **120**, (2016).
- [37] D. R. Dimmel, C. A. Wilkie ja F. Ramon, *The Journal of Organic Chemistry* **37**, 2665 (1972).
- [38] C. S. Saba ja K. J. Eisentraut, *Organic Mass Spectrometry* **21**, 807 (1986).
- [39] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **12**, 1606 (2022).
- [40] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [41] D. E. Woon ja T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [42] T. H. Dunning, K. A. Peterson ja A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **114**, 9244 (2001).
- [43] E. Papajak ja D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 10 (2011).
- [44] A. S. Menon ja L. Radom, *The Journal of Physical Chemistry A* **112**, 13225 (2008).
- [45] I. Sawicki, V. Triglione, S. Jana ja S. Śmiga, *Journal of Chemical Theory and Computation* **21**, 2928 (2025).
- [46] B. D. Nguyen, G. P. Chen, M. M. Agee, A. M. Burow, M. P. Tang ja F. Furche, *Journal of Chemical Theory and Computation* **16**, 2258 (2020).
- [47] J. Shee, M. Loipersberger, A. Rettig, J. Lee ja M. Head-Gordon, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **12**, 12084 (2021).
- [48] E. I. Izgorodina, M. L. Coote ja L. Radom, *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 7558 (2005).
- [49] J. E. Sansonetti ja W. C. Martin, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **34**, 1559 (2005).
- [50] S. K. Shin, R. R. Corderman ja J. L. Beauchamp, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **101**, 257 (1990).
- [51] E. Kukk, K. Kooser, D. T. Ha, S. Granroth ja E. Nõmmiste, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **43**, 065103 (2010).
- [52] J. J. De Ridder ja G. Dijkstra, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **86**, 737 (1967).