

Azobentseenin ja 4,4'-dibromoazobentseenin
fotonin absorptiota seuraavat prosessit:
fotoisomerisaatio ja fragmentaatio

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2024
LuK Kerttu-Inkeri Pusa
Tarkastajat:
Prof. Edwin Kukk
Dos. Johannes Niskanen

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

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Pusa, Kerttu-Inkeri Azobentseenin ja 4,4'-dibromoazobentseenin fotonin absorptiota seuraavat prosessit: fotoisomerisaatio ja fragmentaatio

Pro Gradu, 44 s.

Fysiikka

Lokakuu 2024

Azobentseeni on aromaattinen azoyhdiste, jossa typpisiltaan on kiinnittynyt kaksi bentseenirengasta. Bentseenirenkaat voivat avaruudellisesti sijoittua joko samalle tai eri puolille typpisiltaa; molekyyllä on siis E- ja Z-muodot (trans- ja cis-isomeerit). Azobentseenin sovellusten kannalta mielenkiintoinen ominaisuus onkin sen isomerisaatio. Sekä $E \rightarrow Z$ - että $Z \rightarrow E$ -isomerisaatio voi tapahtua fotonin absorptioon seurauksena. Azobentseenin tapauksessa erityisen merkittävää on tämän fotoisomerisaation aallonpituusriippuvuus: isomerisaation tapahtumisen todennäköisyys riippuu molekyylin virittävän fotonin energiasta. Muun muassa tästä syystä azobentseenin isomerisaatiomekanismia tutkitaan edelleen laajasti.

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin kahta molekyyliä: azobentseeniä ja bromisubstituoitua azobentseenijohdannaisista, 4,4'-dibromoazobentseeniä. Kokeellisessa osuudessa tehtiin kahdenlaiset mittaukset. Näytemolekyyleille määritettiin absorptiospektrit mittaamalla ellipsometrillä näytteen läpäisevän valon intensiteetti aallonpituuden funktiona. Näytemolekyylien fragmentaatiota tutkittiin käyttäen ionin lentoaika-spektrometriaa. Molekyylejä ionisoitiin valenssikuorelta, minkä seurauksena ne saattavat fragmentoitua. Syntyvien fragmenttien massat määritettiin lentoaika-spektrometrillä. Tässä työssä tarkoituksena on määrittää, mitkä sidokset azobentseenistä katkeavat, ja fragmentoituuko bromisubstituoitu 4,4'-dibromoazobentseeni samalla tavalla.

Tulosten perusteella voidaan sanoa, että molempien näytemolekyylien tapauksessa merkittävin fragmentaatiokanava on sama: sidos typpisillan ja bentseenirenkaan välillä katkeaa. Myös muita huomattavan intensiteetin piikkejä vastaavat fragmentaatiokanavat ovat näytemolekyyleille yhteneviä.

Asiasanat: azobentseeni, 4,4'-dibromoazobentseeni, fotoisomerisaatio, absorptiospektroskopia, fragmentaatio, ionin lentoaika-spektrometria

Sisällys

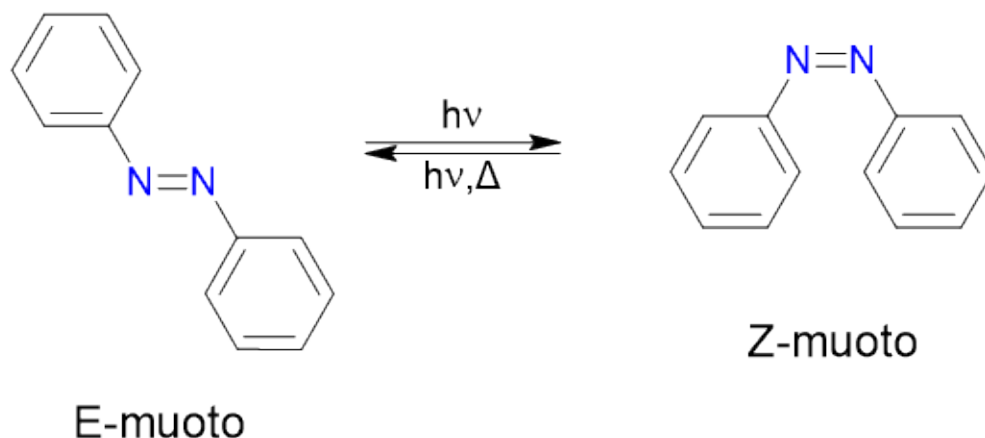
| | |
|--|-----------|
| Johdanto | 1 |
| 1 Fysikaalinen lähtökohta | 3 |
| 1.1 Molekyyliorbitaalit ja fotonin vuorovaikutus aineen kanssa | 3 |
| 1.1.1 Azobentseenin absorptiospektri | 6 |
| 1.2 Isomerisaatio | 8 |
| 1.2.1 Born–Oppenheimer-approksimaatio ja kartiomaiset leikkaus- kohdat | 8 |
| 1.2.2 Azobentseenin isomerisaatiomekanismit ja aallonpituusriippu- vainen valokemia | 9 |
| 1.3 Molekyylin fragmentaatio | 12 |
| 2 Menetelmät | 14 |
| 2.1 Absorptiomittaus ellipsometrillä | 14 |
| 2.2 Ionin lentoaikaspektrometria | 15 |
| 3 Mittaukset sekä mittaustulosten käsittely ja analyysi | 18 |
| 3.1 Absorptiomittaukset | 18 |
| 3.2 Ionin lentoaikamittaukset | 21 |
| 3.2.1 Mittaustulosten kalibrointi | 22 |
| 3.2.2 Mittaustulosten analyysi: azobentseeni | 23 |
| 3.2.3 Mittaustulosten analyysi: 4,4'-dibromoazobentseeni | 31 |
| 4 Vertailu ja johtopäätökset | 37 |
| 4.1 Absorptiospektrit | 37 |
| 4.2 Fragmentaatiokanavat | 38 |

Johdanto

Molekyylejä, joiden ominaisuuksia voidaan kontrolloida käyttäen valoa, kutsutaan fotokytkimiksi (*engl. photoswitch*). Molekyyli siis absorboi fotonin, mikä voi aiheuttaa muutoksen esimerkiksi sen geometriassa tai absorptiospektrissä. Tätä muutosta voidaan käyttää hyväksi useissa eri tyypisissä sovelluksissa. Yksi tunnetuimmista fotokytkinmolekyyleistä on azobentseeni. Tämä aromaattinen azo-yhdiste löydettiin vuonna 1834 [1]. Azobentseenin fotoisomerisaatiota hyödynnetäänkin useilla eri aloilla – sitä myös tutkitaan edelleen huomattavan paljon.

Suuri osa azobentseenin edistyneistä sovelluskohteista hyödyntää molekyyliä nimenomaan fotokytkimenä. Kuitenkin jo vuonna 1861 azobentseenillä oli kaupallinen sovelluskohde: ensimmäinen atsoväri eli aniliininkeltainen [1]. Väriaineteollisuus on edelleen keskeinen sovelluskohde azobentseenille, mutta kun vuonna 1937 molekyylin havaittiin isomerisoituvan valon vaikutuksesta, alettiin sille kehittää sovelluskohteita lukuisilla eri aloilla, esimerkiksi lääketieteessä sekä tiedonsiirrossa ja tallentamisessa [1]. Azobentseenejä käytetään myös niin kutsuttuina molekyylikoneina (*engl. molecular machine*). Farmakologian alalta mainittakoon mielenkiintoisena esimerkkinä kipulääkkeet, joiden aktiivisuutta pyritään kontrolloimaan näkyvällä valolla. Lääkemolekyylisiin, esimerkiksi fentanyyliin, liitetään azobentseeni, eli niin kutsuttu fotokytkin [2]. Kipulääkkeen aktiivisuutta voisi siis kontrolloida valolla, mikä olisi hyödyksi sen kipua lievittävien vaikutusten ja toisaalta addiktoivien sivuvaikutusten erottamisessa. [1]

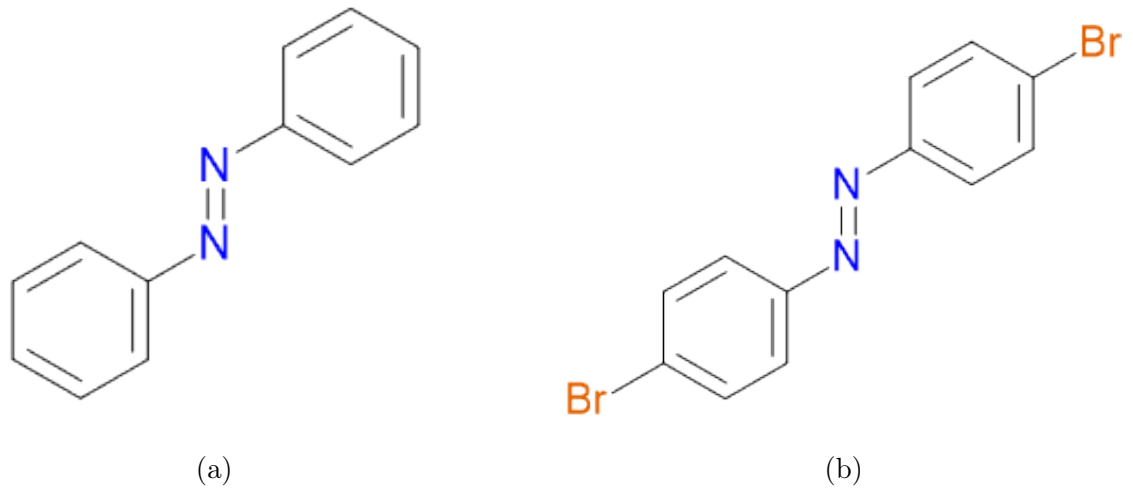
Azoyhdisteet sisältävät azoryhmän eli typpisillan $-N=N-$. Azobentseeni on aromaattinen azoyhdiste, jossa typpisiltaan on kiinnittynyt kaksi bentseenirengasta. Azobentseeneillä esiintyy cis- ja trans-isomeerit. Cis-isomeerissä (Z-muoto) bentseenirenkaat ovat kiinnittyneet samalle puolelle typpisiltaa, trans-isomeerissä (E-muoto) eri puolille. Isomerisaatio E- ja Z-muotojen välillä voi azobentseeneissä tapahtua valon tai lämmön vaikutuksesta. Molekyylin isomerisoituessa sen geometria



Kuva 1: Azobentseenin E- ja Z-muodot sekä mahdolliset isomerisaatioreaktiot. On huomattavaa, että fotonien absorptio voi aiheuttaa isomerisaation molempiin suuntaan $E \rightarrow Z$ ja $Z \rightarrow E$. E-muoto on termodynaamisesti Z-muotoa stabiilimpi, joten termoinen isomerisaatio tapahtuu vain suuntaan $Z \rightarrow E$.

muuttuu, mikä johtaa muuttuneeseen vuorovaikutukseen ympäristön kanssa. Kun azobentseeniä tutkitaan ja hyödynnetään fotokytkenä, on nimenomaan fotoisomerisaatio oleellinen prosessi. [3, 4] Kuvassa 1 on esitetty rakennekaavat azobentseenin E- ja Z-muodoille. Kuvassa 2 on esitetty azobentseenimolekyylit, joihin tämä opinnäytetyö keskittyy: azobentseeni sekä 4,4'-dibromoazobentseeni.

Tässä opinnäytetyössä on tarkoitus tutustua azobentseenin ominaisuuksiin ja isomerisaatiomekanismiin. Erityisen mielenkiintoinen azobentseenin ominaisuus on sen aallonpituusriippuvainen valokemia; molekyylin isomerisoitumisen todennäköisyys riippuu virittävän fotonin energiasta. Isomerisaatiomekanismia ei vielä täysin tunneta, ja sitä tutkitaan edelleen muun muassa tekemällä simulaatioita mutta myös kokeellisesti. Tämän työn kokeellisessa osuudessa on tarkoitus analysoida azobentseenin sekä bromisubstituoidun johdannaismolekyylin, 4,4'-dibromoazobentseenin, absorptiospektrejä ja fragmentaatiota. Tulevaisuudessa on tarkoitus tutkia azobentseenin $E \rightarrow Z$ -isomerisaation mekanismia – tutkimuksessa tietoa sen fragmentaatiokanavista voidaan hyödyntää.



Kuva 2: Rakennekaavat tutkituille azobentseeni-molekyyleille. Tässä molemmat molekyylit ovat E-muodossa (trans-isomeereja). a) Azobentseeni b) 4,4'-dibromoazobentseeni

1 Fysikaalinen lähtökohta

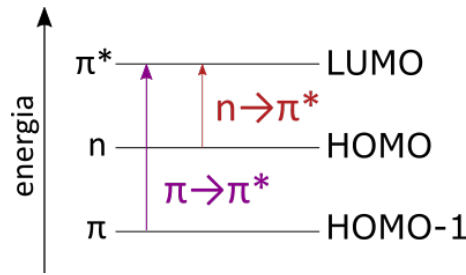
Tässä luvussa esittelen molekyylyfysiikan teoreettista taustaa, fotonin vuorovaikutusta molekyylin kanssa ja vuorovaikutusta seuraavia mahdollisia prosesseja. Havainnollistan kutakin ilmiötä esittelemällä azobentseenin ominaisuuksia.

1.1 Molekyyliorbitaalit ja fotonin vuorovaikutus aineen kanssa

Atomin elektronilla on aaltofunktio, josta voidaan määrittää sille todennäköisyysjakauma eli todennäköisyystiheys atomissa. Elektronin aaltofunktiota kutsutaan myös atomiorbitaaliksi. Vastaavaa funktio voidaan määrittää myös elektronille, joka on usemman ytimen vaikutus kentässä, eli osana molekyyliä. Tätä funktiota kutsutaan molekyyliorbitaaliksi (MO). Molekyyliorbitaalit käsitellään tässä lyhyesti ja yleisellä tasolla, eikä esimerkiksi niiden muodostamista matemaattisesti esitetä. Atomiorbitaalien lineaarikombinaatio -menetelmässä (LCAO, *engl. linear combination*

of atomic orbitals) atomiorbitaaleista tehdään lineaarikombinaatioita – tuloksena saadaan molekyyliorbitaaleja, joille molekyylin elektronit sijoittuvat. Yksinkertaisin molekyyliorbitaali voidaan matemaattisesti muodostaa vetymolekyylille H_2 , kun kahden vetyatomin $1s$ atomiorbitaalit muodostavat kaksi σ -orbitaalia. Sitovassa orbitaalissa σ (*engl. bonding orbital*) positiivisten atomiydinten välissä on suuri elektronitiheys. Hajottavassa orbitaalissa σ^* (*engl. anti-bonding orbital*) elektronitiheys ydinten välissä on pienentynyt. Atomiorbitaalien kombinaatio voi siis johtaa stabiiliin tai epästabiiliin molekyyliin, riippuen siitä, ovatko elektronit sijoittuneet sitoville vai hajottaville molekyyliorbitaaleille. Atomien välisen suoran suhteen kohtisuorista atomiorbitaaleista, eli p-orbitaaleista, taas muodostetaan π -orbitaalit. Kuten σ -orbitaalin tapauksessa, myös π -orbitaaleja on kaksi: π - ja π^* -orbitaalit. Mainittakoon myös n-orbitaali, joka ei osallistu atomien sitoutumiseen eli on ns. sitomaton orbitaali (*engl. non-bonding orbital*). [5–8]

Molekyylillä on perustilassa jokin elektronikonfiguraatio, eli sen elektronit ovat asettuneet molekyyliorbitaaleille tietyllä tavalla. Molekyyli voi olla stabiili tai epästabiili riippuen siitä, missä suhteessa sitovat ja hajottavat molekyyliorbitaalit on miehitetty. Kun molekyyli absorboi fotonin, se virittyy, eli molekyyliissä oleva elektroni siirtyy orbitaalilta toiselle. Jos absorboidun fotonin energia taas on tarpeeksi suuri, voi elektroni myös irrota molekyylistä, eli molekyyli voi ionisoitua. Molekyylin elektronikonfiguraatio ja edelleen elektroninen energiatila siis muuttuu, ja tuloksena on joko stabiili tai epästabiili molekyyli. Kuvassa 3 on esitetty esimerkki π - ja n-orbitaaleista, niiden suhteellisista energioista ja mahdollisista virityksistä. Tässä esimerkissä absorboitu fotoni luovuttaa energiansa esimerkiksi π -orbitaalilla olevalle elektronille, joka siirtyy korkeammassa energiassa olevalle π^* -orbitaalille: molekyylin elektronikonfiguraatio muuttuu. Molekyylin virityksiä käsitellessä on hyödyllistä puhua myös niin kutsutuista rajaorbitaaleista (*engl. frontier orbital*). Ylin miehitetty molekyyliorbitaali eli HOMO (*engl. highest occupied molecular orbital*) on nimensä



Kuva 3: Molekyyliorbitaalit π , n ja π^* sekä niiden suhteelliset energiat. Lisäksi kuvaan on merkitty mahdolliset viritykset $\pi \rightarrow \pi^*$ ja $n \rightarrow \pi^*$. Kuvaan on merkitty myös molekyyliorbitaaleja vastaavat azobentseenin rajaorbitaalit.

mukaisesti energialtaan korkein molekyyliorbitaali, jolla on elektroneja. Vastaavasti alin miehittämätön molekyyliorbitaali eli LUMO (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*) on energialtaan alin molekyyliorbitaali, jolla ei ole elektroneja. [5, 9]

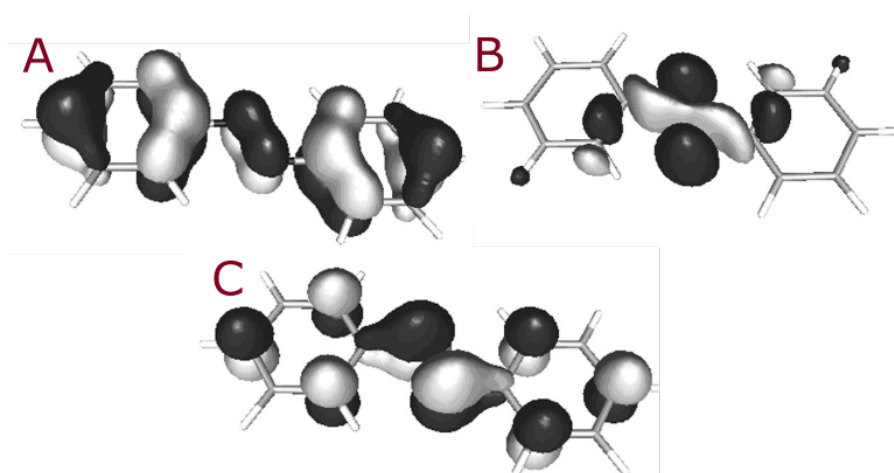
Molekyyli ei absorboi valoa yhtä tehokkaasti kaikilla aallonpituuksilla. Tietylle yhdisteelle on siis mahdollista mitata sille ominainen absorptiospektri. Beerin ja Lambertin laki kuvaa valon intensiteetin vaimenemisesta, kun se kulkee väliaineessa:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}. \quad (1)$$

Tässä I_0 on valon intensiteetti ennen väliainetta, I on intensiteetti, kun valo on kulkenut matkan l ja α on yhdisteelle ominainen absorptiokerroin (*engl. absorption coefficient*). Absorptiokerroin on verrannollinen väliaineen molekyylitiheyteen ρ sekä niin kutsuttuun molekyylin absorptiovaikutusalaan σ (*engl. cross section*), joka kuvaa yhden molekyylin laskennallista pinta-alaa fotonin absorptiolle. Näille suureille pätee

$$\alpha \left[\frac{1}{\text{m}} \right] = \rho \left[\frac{1}{\text{m}^3} \right] \cdot \sigma [\text{m}^2]. \quad (2)$$

Absorptiovaikutusala, ja niin ikään myös absorptiokerroin, ovat riippuvaisia valon aallonpituudesta. Tietyillä aallonpituuksilla absorptiovaikutusala, ja edelleen absorptiokerroin, on suurempi, jolloin väliaine absorboi enemmän fotoneita ja läpi pää-

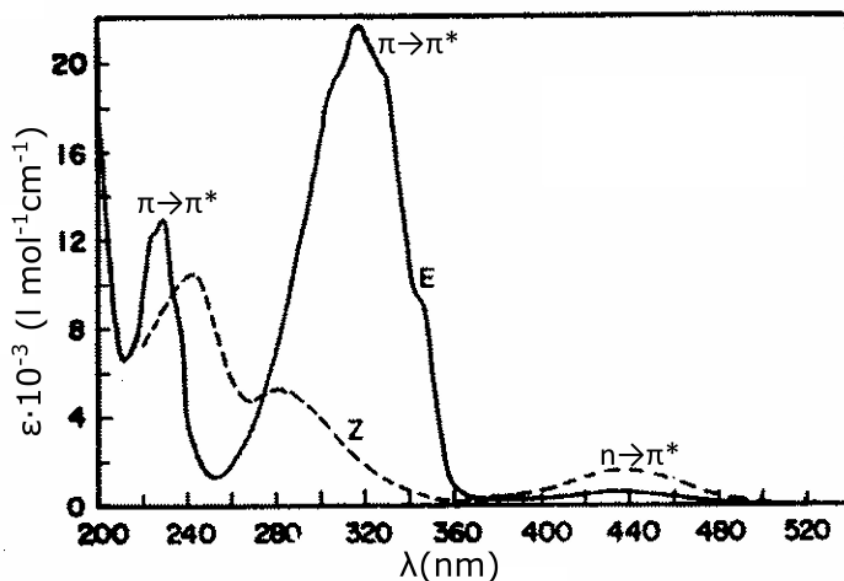


Kuva 4: Azobentseenin E-muodon molekyyliorbitaalit. A: HOMO-1, B: HOMO ja C: LUMO. Kuvassa aaltofunktion eri merkit (+/-) on esitetty eri väreillä, mustalla ja harmaalla. Muokattu lähteestä [11].

sevän valon intensiteetti pienenee. Absorptiospektrissä nähdään siis piikkejä aallonpituusalueilla, joita vastaava fotonin energia on otollinen virittämään elektronin orbitaalilta toiselle. Transmissiospektrissä vastaavilla aallonpituusalueilla on kuoppia. [5, 10]

1.1.1 Azobentseenin absorptiospektri

Kuvassa 4 on esitetty azobentseenin E-muodon molekyyliorbitaalit HOMO-1, HOMO ja LUMO, joista ensimmäinen tarkoittaa toiseksi ylintä miehitettyä molekyyliorbitaalia. Molekyyliorbitaalit esitetään yleensä – kuin myös kuvassa 4 – niin kutsuttuina rajapintoina, eli pintoina, joilla todennäköisyystiheys on vakio. Pinta valitaan niin, että se on havainnollinen kuvaus elektronin todennäköisyystiheydestä, tyypillisesti siitä jää pinnan sisäpuolelle 90 %. Typpisillan kaksoissidoksessa HOMO vastaa sitomatonta n-orbitaalia ja HOMO-1 sitovaa π orbitaalia. LUMO taas vastaa typpisillan kohdalla hajottavaa π^* -orbitaalia. Nämä myös kuvassa 3 esitetyt molekyyliorbitaalit ovat osallisena, kun azobentseenimolekyyli absorboi fotoneita. [5, 11]



Kuva 5: Azobentseenin E- ja Z-muotojen absorptiospektrit, eli molaarinen absorptiokerroin ε aallonpituuden λ funktiona. Tämä spektri on mitattu etanoliliuoksessa. Muokattu lähteestä [4].

Azobentseeni absorboi valoa UV/Vis -alueella. E-azobentseenin absorptiospekt-rissä, joka on esitetty kuvassa 5, esiintyy kaksi erottuvaa aallonpituuskaistaa (*engl. spectral band*) [1, 12]. E-azobentseenin absorptiospekt-rissä on maksimi (ns. "piikki") välillä 400 nm - 500 nm, n-heksaaniin liuotetulle E-azobentseenille aallonpituudella $\lambda_{max} = 449$ nm [4]. Tämä piikki vastaa symmetriakiellettyä¹ $n \rightarrow \pi^*$ -siirtymää, eli HOMO \rightarrow LUMO -siirtymää [11]. Spektrin UV-alueella on kaksi piikkiä, jot-ka vastaavat eri $\pi \rightarrow \pi^*$ -siirtymiä; $\lambda_{max} = 316$ nm (transitio delokalisoitunut koko molekyylin alueella) ja $\lambda_{max} = 229$ nm (transitio bentseenirenkaissa) [4, 11, 14]. Mai-nittakoon, että absorptiospektri azobentseenin Z-muodolle poikkeaa huomattavasti E-muodon spektristä [14]. Kuvassa 5 on esitetty absorptiospektri myös azobentsee-nin Z-muodolle.

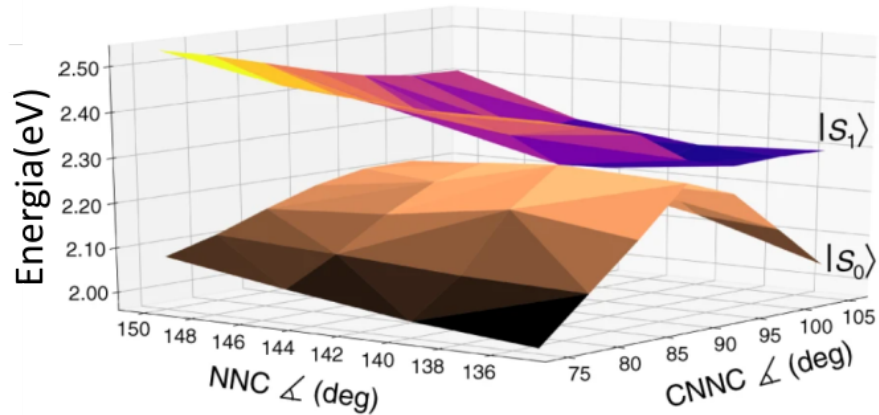
¹Kielletty siirtymä havaitaan spektrissä heikkona piikkinä johtuen vibronisista prosesseista. [5, 13]

1.2 Isomerisaatio

Molekyylin virityttyä se relaxoituu takaisin perustilaan. Tähän transitoon voi molekyylin rakenteesta riippuen liittyä isomerisaatio. Molekyylin isomeereillä on sama molekyylikaava, mutta isomerian tyypistä riippuen joko erilainen rakennekaava tai erilainen atomien tai ryhmien avaruudellinen suuntautuminen. Isomeerit, joissa atomit ovat sitoutuneet samalla tavalla mutta suuntautuneet avaruudellisesti eri tavoin, ovat stereoisomeerejä. Cis-trans-isomeria on yksi stereoisomerian alalaji, jossa atomiryhmät ovat joko samalla puolella (cis) tai eripuolella (trans) suhteessa johonkin vertailukohtaan, esimerkiksi kaksoissidokseen. [9]

1.2.1 Born–Oppenheimer-approksimaatio ja kartiomaiset leikkauskohdat

Isomerisaatioon voi liittyä molekyylin siirtyminen virittyneestä tilasta perustilaan ilman fotonin emissiota. Tähän liittyvät kartiomaiset leikkauskohdat (*engl. conical intersection, CI*) ja Born–Oppenheimer(BO)-approksimaatio. Born–Oppenheimer-approksimaation mukaan molekyylissä olevien atomien ytimet ovat elektroneihin verrattuna niin massiivisia, että niiden voidaan olettaa olevan liikkumattomia suhteessa elektroneihin. Täten elektronien ja ydinten aaltofunktioita voidaan käsitellä erillisinä. Kartiomainen leikkauskohta (CI) on piste, jossa Born–Oppenheimer-approksimaatio rikkoutuu. BO-approksimaation rikkoutuessa elektroni- ja ydinsysteemien aaltofunktiot kytkeytyvät ja systeemien välillä voi siirtyä energiaa. Tilanteissa, joissa ydinten välinen etäisyys on otollinen, kahden eri elektronisen tilan potentiaalienergiapinnat voivat olla hyvin lähellä toisiaan. Tällöin elektronisysteemin energianvaihto ydinsysteemin kanssa riittää siihen, että eri elektronisten tilojen potentiaalienergiapinnat voivat leikata ja molekyyli voi vaihtaa energiatilaa ilman fotonin emissiota. Kuvassa 6 on esitetty esimerkki kartiomaisesta leikkauskohdasta azobentseenin tapauksessa. Kuvassa on esitetty potentiaalienergiat sekä perustilalle



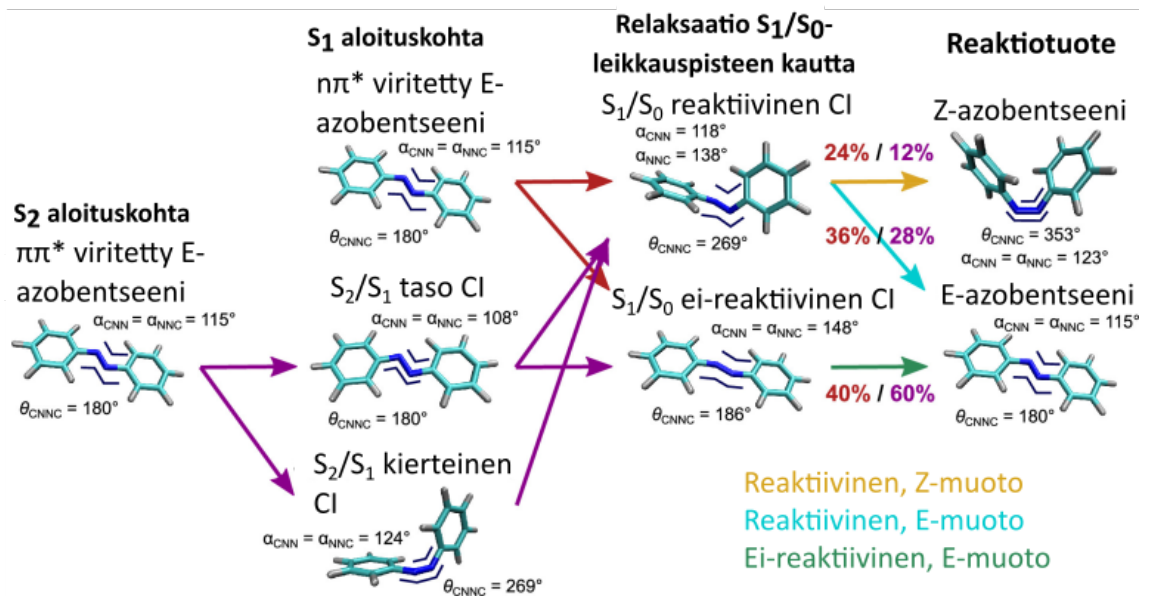
Kuva 6: Azobentseenin elektronisen perustilan potentiaalienergia (ruskea) ja ensimmäisen virittyneen tilan potentiaalienergia (violetti) on esitetty kahden sidosten välisen kulman funktiona. Potentiaalienergiapinnat leikkaavat kartiomaisessa leikkauskohdassa. Muokattu lähteestä [18].

S_0 että ensimmäiselle virittyneelle tilalle S_1 pintana kahden atomiydinten järjestäytymistä kuvaavan kulman funktiona. [5, 6, 15–17]

1.2.2 Azobentseenin isomerisaatiomekanismit ja aallonpituusriippuvainen valokemia

Kun azobentseeni absorboi fotonin, se voi siirtyä perustilasta (S_0) kahteen eri virittyneeseen singlettitilaan: S_1 tai S_2 . Energiassa alempi $n \rightarrow \pi^*$ -siirtymä johtaa S_1 -tilaan, kun taas $\pi \rightarrow \pi^*$ -siirtymä johtaa S_2 -tilaan. Azobentseenin virittyneen tilan relaksaatio perustilaan tapahtuu pääosin ilman fotonin emissiota², ja saattaa johtaa molekyylin isomerisoitumiseen. Isomerisaatiomekanismi riippuu siitä, mihin tilaan molekyyli on alunperin virittynyt. Isomerisaatio E-muodosta Z-muotoon voi tapahtua kääntymällä (*engl. inversion*), kiertymällä (*engl. torsion*) tai nämä yhdistävällä mekanismilla. Tutkimusta azobentseenien isomerisaatiomekanismeista tehdään edel-

²Azobentseenit eivät emittoi fotoneita merkittävillä kvanttiyhötysuhteilla (*engl. quantum yield*). Emissiospektrissä näkyy hyvin heikko ja leveä, taustaan verrattavissa oleva, piikki. [4, 19]



Kuva 7: Azobentseenin fotoisomerisaatiomekanismit. Kuvassa violetit nuolet vastaavat $\pi \rightarrow \pi^*$ -viritystä seuraavia relaksaatiopolkuja ja punaiset nuolet niin ikään $n \rightarrow \pi^*$ -viritystä seuraavia polkuja. Kuvaan on merkitty myös kutakin polkua vastaavat reaktiotuotteiden osuudet. Keltainen, sininen ja vihreä nuoli kertovat reaktiotuotteita vastaavat lopulliset relaksaatiopolut. Muokattu lähteestä [13].

leen. [1, 20]

Tällä hetkellä yleisesti hyväksytty teoria fotoisomerisaatiomekanismista on se, että S_2 -tila relaksoituu perustilaan S_1 -tilan kautta. Yu et al. [13] on simuloinut azobentseenin virittymistä seuraavaa dynamiikkaa – tuloksissa eritellään kaksi S_1 -tilan relaksaatiopolkua. Azobentseenin E-muodon virittyttyä $n \rightarrow \pi^*$ -siirtymän seurauksena S_1 -tilaan, se relaksoituu perustilaan kahden vaihtohtoisen S_1/S_0 kartiomaisen leikkauskohdan (CI) kautta, päätyen joko Z-muotoon tai takaisin E-muotoon. Isomerisaatio (E \rightarrow Z) tapahtuu kääntöavustetulla kiertymisellä (*engl. inversion-assisted torsion*). Jos azobentseenin E-muoto virittyy $\pi \rightarrow \pi^*$ -siirtymän seurauksena S_2 -tilaan, tapahtuu relaksaatio kahden CI:n kautta: S_2/S_1 ja S_1/S_0 . Eri virityksistä seuraavat isomerisaatiomekanismit on esitetty kuvassa 7. [1, 13, 20]

Azobentseenin isomerisaation aallonpituusriippuvuus on eräs syy sen tutkimisel-

le. Isomerisaation kvanttiyhötysuhde³ on $\pi \rightarrow \pi^*$ -siirtymän seurauksena noin 0,10-0,15 eli noin puolet $n \rightarrow \pi^*$ -siirtymää vastaavasta kvanttiyhötysuhteesta 0,20-0,28 [13]. Selitys aallonpituusriippuvuudelle löytyy $\pi \rightarrow \pi^*$ - ja $n \rightarrow \pi^*$ -virityksiä seuraavista erilaisista relaksaatiopoluista. Seuraavaksi eriteltävät – sekä kuvassa 7 esitetyt – relaksaatiopolut on simuloitu tiheysfunktionaaliteorialla (*eng. density functional theory, DFT*) [13]. Näiden simulaatioiden tulosten on todettu olevan yhtäpitäviä kokeellisten tulosten, muun muassa reaktiotuotteita (azobentseenin E- ja Z-muodot) vastaavien kvanttiyhötysuhteiden, kanssa. Azobentseenin relaksaatiopolkuja on simuloitu myös ottaen huomioon liuottimen vaikutus [21]. Myös nämä tulokset ovat sopusoinnussa tässä tarkasteltavan simulaation tulosten kanssa.

Azobentseenin E-muodon $n \rightarrow \pi^*$ -viritys (S_1) purkautuu kahden vaihtoehtoisen CI:n kautta; "reaktiivinen" CI voi johtaa onnistuneeseen E \rightarrow Z -isomerisaatioon eli reaktiotuote voi olla molekyylin Z-muoto tai E-muoto, "ei-reaktiivinen" CI taas johtaa aina takaisin E-muotoon. Reaktiivisen CI:n kautta tapahtuvassa relaksaatiossa molekyylin geometria muuttuu sekä kääntyen että kiertyen. Ei-reaktiivisessa CI:ssa molekyyli pysyy likimain tasossa. Molekyylin $n \rightarrow \pi^*$ -virityksistä 60 % relaksoituu perustilaan reaktiivisen CI:n kautta ja 40 % ei-reaktiivisen CI:n kautta. Reaktiiviset relaksaatiot voidaan edelleen jakaa Z-muotoon johtaviin (24 %) ja takaisin E-muotoon johtaviin tapauksiin (36 %). Kaiken kaikkiaan $n \rightarrow \pi^*$ -virityksen seurauksena 24 % molekyyleistä isomerisoituu ja yhteensä 76 % pysyy E-muodossa. [13]

Energiassa korkeampi $\pi \rightarrow \pi^*$ -viritys (S_2) relaksoituu ensin S_1 -tilaan kahden vaihtoehtoisen CI:n kautta: tasossa tapahtuva CI tai kierteinen CI. Sen jälkeen S_1 -tilan relaksaatio tapahtuu edellä kuvattujen leikkauskohtien kautta; vaihtoehdot ovat siis samat kuin suoraan S_1 -tilaan tapahtuvan $n \rightarrow \pi^*$ -virityksen jälkeen. Vain 12 % S_2 -tilaan virittyneistä molekyyleistä relaksoituu S_1 -tilaan kierteisen CI:n

³(*engl. quantum yield*) Kvanttiyhötysuhde on reagoivien molekyylien määrän suhde absorboitujen fotonien määrään. [4]

kautta, mutta sen seurauksena niiden geometria S_1 -tilassa on otollinen isomerisaation kannalta, sillä se on jo merkittävästi kiertynyt – tällöin reaktiivinen CI johtaa Z-muotoon 67 %:ssa tapauksista. Suurin osa (88 %) S_2 - S_1 -relaksaatioista tapahtuu tasomaisen CI:n kautta. Tällöin ei-reaktiivinen S_1 - S_0 -relaksaatio on huomattavasti todennäköisempi ja lisäksi reaktiivinen CI johtaa Z-muotoon pienemmällä todennäköisyydellä (14 %). Kaiken kaikkiaan $\pi \rightarrow \pi^*$ -viritystä seuraavista relaksaatiopoluista 28 % johtaa reaktiivisen CI:n kautta takaisin E-muotoon, 60 % johtaa ei-reaktiivisen CI:n kautta E-muotoon ja vain 12 % johtaa E \rightarrow Z -isomerisaatioon, vertaa 24 % $n \rightarrow \pi^*$ -virityksen tapauksessa. Tämän vuoksi azobentseenin isomerisaation kvanttihyötysuhde riippuu molekyylin virittävän fotonin aallonpituudesta. [13]

1.3 Molekyylin fragmentaatio

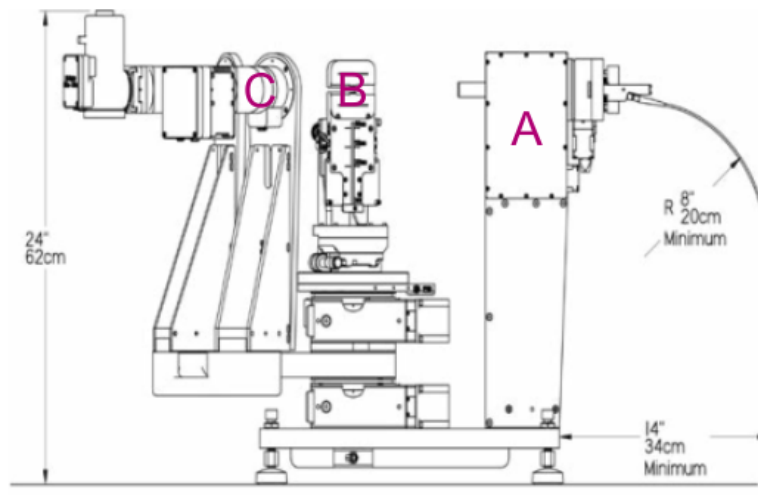
Kun molekyyli absorboi fotonin, voi sen elektroni virittymisen sijaan irrota molekyylistä, jos fotonin energia on ollut suurempi kuin ionisaatioenergia. Kun neutraalista molekyylistä irtoaa niin kutsuttu fotoelektroni, syntyy positiivisesti varautunut radikaali molekyyli-ioni $M^{+\bullet}$. Ionisoituneen molekyylin elektroninen rakenne on merkittävästi muuttunut, joten se voi olla epästabiili. Molekyylille voi myös jäädä ylimääräistä energiaa. Usein ionisaatio johtaakin molekyylin hajoamiseen eli fragmentaatioon; epästabiili emomolekyyli hajoaa palasiksi eli fragmenteiksi. Molekyylissä tietyillä sidoksilla on suurempi taipumus katketa kuin toisilla – syntyvät fragmentit eivät siis ole sattumanvaraisia. Katkeava sidos voi olla esimerkiksi se, josta fotoelektroni on irronnut. Toisaalta positiivinen varaus voi vetää puoleensa elektronin viereisestä sidoksesta, joka niin ikään voi hajota. Myös parittoman elektronin taipumus pariutumiseen voi johtaa sidoksen katkeamiseen. [22–25]

Ionisoivan fotonin energiasta riippuen elektroni voi irrota molekyylin valenssiorbitaalilta tai sisäorbitaalilta. Kun molekyylin valenssiorbitaalilta irtoaa elektroni,

syntyy yksinkertaisesti varautunut molekyyli-ioni $M^{+\bullet}$, joka voi edellä esitetyillä tavoilla fragmentoitua. Fragmentaatiossa varauksen voi saada vain yksi molekyylin palasista. Jos kuitenkin fotoelektroni irtoaa molekyylin sisäorbitaalilta, molekyylin ionisaatiota voi seurata Auger–Meitner-hajoaminen tai jopa niiden kaskadi⁴. Tämän seurauksena molekyylistä irtoaa useita elektroneja ja molekyyli-ionista tulee moninkertaisesti varattu. Molekyyli hajoaa Coulombisella räjähdyksellä (*engl. Coulomb explosion*) useiksi palasiksi, kun positiivisesti varautuneet atomit hylkivät toisiaan. Tämän tyyppisessä hajoamisessa useampi syntyvistä fragmenteista voi saada varauksen. [27]

Tässä opinnäytetyössä azobentseenin ja 4,4'-dibromoazobentseenin fragmentaatiota tutkitaan käyttämällä ionin lentoaikaspektroskopialla ja näytemolekyylit ionisoidaan helium- ja argon-kaasupurkauslamppuilla. Ionisoivien fotonien energia riittää ionisoimaan ainoastaan molekyylien valenssiorbitaaleja. On huomattava, että vain varauksen saanut fragmentti voidaan havaita lentoaikaspektrometrillä. Tulevassa tutkimuksessa azobentseenimolekyylejä on tarkoitus ionisoida energettisemmillä fotoneilla, jolloin molekyylit hajoavat Coulombisella räjähdyksellä. Kun useammat fragmentit saavat varauksen, voidaan ne myös havaita. Tämän työn tarkoitus on selvittää, mitkä sidokset azobentseeni- ja 4,4'-dibromoazobentseenimolekyyleistä todennäköisesti katkeavat – näiden sidosten voidaan olettaa olevan samoja sekä Coulombisen räjähdysten että valenssiorbitaalien ionisaatiota seuraavan hajoamisen tapauksessa.

⁴(*engl. Auger–Meitner cascade*) Kun sisäorbitaalilta irtoaa elektroni, sen jättämään aukkoon siirtyy elektroni ylemmältä energiatilalta. Tämän seurauksena emittoituu fotoni, joka voi edelleen aiheuttaa elektronin irtoamisen molekyylistä. Seuraa siis kaskadi, joka johtaa moninkertaisesti varautuneeseen ioniin. [26]



Kuva 8: Kaaviokuva mittauksissa käytetystä ellipsometrillä. Muokattu lähteestä [29].

2 Menetelmät

2.1 Absorptiomittaus ellipsometrillä

Azobentseeninäytteen absorptiospektrit mitattiin ellipsometrillä. Ellipsometria on menetelmä, jolla voidaan saada tietoa näytteen ominaisuuksista käyttäen polarisoidua valoa. Valon polarisaatio muuttuu, kun se heijastuu näytteen pinnasta tai kulkee sen läpi. Muutoksia analysoimalla voidaan saada tietoa näytteen pinnasta ja rakenteesta. Tässä opinnäytetyössä ellipsometriä käytettiin ainoastaan yksinkertaiseen transmissiomittaukseen. Kuvassa 8 on esitetty kaaviokuva käytetystä ellipsometrillä. [28, 29]

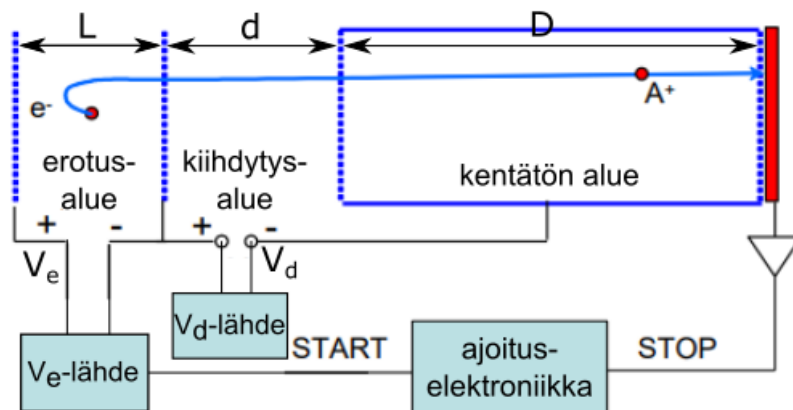
Laitteiston valonlähde on ksenon-kaasupurkauslamppu, kuvassa 8 merkitty A:lla. Kaasupurkauslampussa on putkessa kahden elektrodin välissä kaasua, jonka läpi kulkee sähkövirta. Elektronit virittävät tai ionisoivat kaasun atomeita. Ionisaatiossa irronneet elektronit edelleen kiihtyvät sähkökentässä ja virittävät uusia atomeita. Virittyneet atomit palaavat takaisin perustilaan eli relaxoituvat emittoiden fotoneita. Fotonien energia riippuu atomin energiatilojen välisestä erosta; emittoituvan valon

aallonpituus on siis kullekin alkuaineelle ominainen. Tässä käytetty kaasu, ksenon, emittoi fotoneita huomattavan monella aallonpituudella. Laitteistossa on valonlähteen yhteydessä myös monokromaattori – tämän ja ksenonin lähes jatkuvan spektrin ansiosta mittauksia voidaan tehdä valon aallonpituuden funktiona. [30–32]

Kuvassa 8 B:llä on merkitty näyteteline ja C:llä merkitään ilmaisinta. Sekä näytetelinettä että ilmaisinta voidaan kiertää – ellipsometrisiä ja heijastuvan valon mittauksia tehdessä nimenomaan valonsäteen tulokulma suhteessa näytteen pintaan onkin oleellinen. Yksinkertaista transmissio- eli läpäisymittausta tehdessä tulokulma on kuitenkin 0° . Monokromaattinen valonsäde läpäisee näytteen, ja ilmaisimella mitataan siihen osuvan valon intensiteetti. Ennen varsinaista mittausta mitataan taustaintensiteetti aallonpituuden funktiona samoilla mittaussparametreilla kuin varsinaisen mittaus. Mittausohjelmisto vähentää tämän taustan automaattisesti mitattua datasta, joten tuloksena saadaan näytteen läpäisevän valon suhteellinen osuus aallonpituuden funktiona. Transmissiospektristä voidaan määrittää absorptiospektri käyttäen Beerin ja Lambertin lakia (1); tämä on esitetty kappaleessa 3.1.

2.2 Ionin lentoaikaspektrometria

Ionin lentoaikaspektrometriassa määritetään ionin massan M ja varauksen Q suhde. Wiley–McLaren-lentoaikaspektrometri koostuu kolmesta alueesta: erotusalue (*engl. extraction region*), kiihdytysalue (*engl. acceleration region*) ja kentätön alue (*engl. field-free drift region*) [33]. Erotusalueella näytemolekyylit ionisoidaan ja ohjataan kohti kiihdytysaluetta sähkökentällä $\varepsilon_s = \frac{V_e}{L}$, missä V_e on erotusjännite (*engl. extraction voltage*) ja L on erotusalueen pituus. Kiihdytysalueella ionit kiihdytetään sähkökentässä $\varepsilon_d = \frac{V_d}{d}$, missä V_d on kiihdytysjännite ja d on kiihdytysalueen pituus. Suurimman osan lentoajastaan ionit kulkevat kentättömässä alueessa (pituus D), jossa ionit erotellaan massa-varaus-suhteen mukaan. Kentättömän alueen päässä ionit havaitaan ilmaisimella. Kuvassa 9 on esitetty tyypillisen Wiley–McLaren-



Kuva 9: Kaavakuva Wiley–McLaren-tyypin ionin lentoaikaspektrometrinä. Kuvaan on merkitty myös jännitelähteet erotus- ja kiihdytysjännitteille. Muokattu lähteestä [34].

spektrometrin kaavakuva, johon on merkitty myös edellä mainittuja jännitteitä ja dimensioita. [33, 34]

Erotusalueella näyttemolekyylit voidaan erilaisissa mittaajärjestelyissä ionisoida monilla eri menetelmillä, esimerkiksi käyttäen elektronisuihkua, synkrotronisäteilyä tai kaasupurkauslamppua [34]. Ionisaatiolähteen valinta riippuu suuresti siitä, millä energialla molekyylejä halutaan ionisoida. Tässä opinnäytetyössä tehdyissä mittauksissa käytettiin heliumilla ja argonilla täytettyjä kaasupurkauslamppuja. Kaasupurkauslampun toimintaperiaate on lyhyesti esitetty kappaleessa 2.1.

Kun ionit saapuvat kentättömälle alueelle, niillä on liike-energia E_k , joka riippuu ionin saamasta alkuperäisestä liike-energiasta, sekä erotus- ja kiihdytysalueiden sähkökentistä. Lentoajan johtamiseksi merkitään tätä energiaa $E_k = \frac{1}{2}mv^2$, missä m on ionin massa ja v on sen vauhti, kun se poistuu kiihdytysalueelta. Erotusalueelle kytketty jännite V_e on huomattavasti pienempi kuin kiihdytysjännite V_d ; voidaan siis olettaa, että ioni saa suurimman osan liike-energiastaan kiihdytysalueella, eli jännitteessä V_d . Yksinkertaisuuden vuoksi voidaan siis tehdä approksimaatio, että

ionin saapuessa kiihdytysalueelle sillä on vain potentiaalienergiaa $E_p = qV_d$, missä q on ionin varaus ja V_d on kiihdytysjännite. Kiihdyttävässä sähkökentässä potentiaalienergia E_p muuttuu siis kineettiseksi energiaksi E_k ja voidaan merkitä $E_p = E_k$ eli

$$qV_d = \frac{1}{2}mv^2.$$

Ionin vauhti pysyy vakiona kiihdytyksen jälkeen kentättömällä alueella, joten sitä voidaan merkitä $v = \frac{D}{t}$, missä t on ionin kentättömällä alueella viettämä aika. Saadaan siis

$$\begin{aligned} qV_d &= \frac{1}{2}m\left(\frac{D}{t}\right)^2 \\ t^2 &= \frac{D^2m}{2qV_d} \\ t &= \frac{D}{\sqrt{2V_d}}\sqrt{\frac{m}{q}}. \end{aligned}$$

Lentoajan kaavassa esiintyvistä suureista D ja V_d riippuvat vain koejärjestelystä, joten kerroin $\frac{D}{\sqrt{2V_d}}$ olkoon vakio c . On myös huomioitava aika, joka ionilla kuluu erotus- ja kiihdytysalueilla kulkemiseen; otetaankin käyttöön vakio T_0 . Lopullinen mitattu lentoaika on tällöin muotoa

$$T = T_0 + c\sqrt{\frac{M}{Q}}, \quad (3)$$

missä lisäksi M on ionin massa ja Q on sen varaus. Kertoimet T_0 ja c määritetään kokeellisesti mitatuista tuloksista käyttäen kalibrointiin lentoaikaspektristä kahta tunnettua piikkiä. Lentoajan riippuvuus massa-varaus-suhteen neliöjuuresta pätee myös todelliselle koejärjestelylle, ja muun muassa ionin alkuperäinen liike-energia tulee huomioitua, kun kalibrointi tehdään käyttäen todellista, mitattua dataa.

Kunkin ionin massa-varaus-suhteen määrittämiseksi on siis mitattava sen lentoaika eli määritettävä aloitushetki (ionin syntyminen) ja lopetushetki (ionin osuminen ilmaisimelle). Lopetussignaali saadaan suoraan ilmaisimelta, mutta aloitushetken määrittäminen voidaan tehdä usealla eri tavalla. Erotusalueen jännitelähde – V_e kuvassa 9 – voi tuottaa joko vakiojännitettä tai jännitepulsseja. Vakiojännitteen tapauksessa ionisaatiohetken määrittämiseksi voidaan käyttää ionisaatiolähdettä, joka toimii pulsseittain. Jos taas erotusalueelle on kytketty pulssimuotoinen jännite V_e , voidaan jännitepulssia käyttää myös ajoituksen aloitussignaalina. Jännitepulssien taajuus on valittava niin, että myös hitaimmat – eli raskaimmat – ionit ehtivät ilmaisimelle ennen seuraavaa jännitepulssia. Kuvassa 9 on esitetty nimenomaan pulssimuotoista erotusjännitettä käyttävä mittausjärjestely. [34]

Mittauksesta saadaan tulokseksi siis ilmaisimelle osuneiden ionien määrä lentoajan funktiona eli spektri, joka voidaan edelleen kalibroida massa-asteikoille. Lentoaikaspektrin intensiteetti- ja pikki-akselit ovat todellisessa mittauksessa leventyneitä, eli kaikki samanmassaiset ionit eivät osu ilmaisimelle samaan aikaan. Hajontaa lentoaikaan aiheuttaa muun muassa se, että kaikki ionit eivät synny samassa kohdassa eli ne matkustavat jonkin vaihtelevan etäisyyden s_0 erotusalueella. Myös ionien alkuperäisessä liikemäärässä ja edelleen liike-energiassa on vaihtelua. Piikkien kaventamiseksi ja resoluution parantamiseksi spektrometrin dimensiot ja jännitteet valitaan niin, että ne täyttävät niin kutsutut Wiley–McLaren-ehdot. [33, 34]

3 Mittaukset sekä mittaustulosten käsittely ja analyysi

3.1 Absorptiomittaukset

Azobentseeni- ja 4,4'-dibromoazobentseeninäytteiden absorptiospektrit mitattiin J. A. Woollam VASE ellipsometrillä. Mittaukset tehtiin maaliskuussa 2024. Mittaus-

laitteiston toimintaperiaate on esitelty kappaleessa 2.1.

Absorptiomittauksia varten näytteet valmistettiin höyrystämällä jauhemaista näytettä ohuelle lasilevyille. Alustavia mittauksia tehtiin näytteille, jotka oli valmistettu liuottamalla jauhetta n-heksaaniin ja pudottamalla lasilevyille muutamia pisaroita.

Alustavissa mittauksissa 4,4'-dibromoazobentseeninäytteelle mitattiin ellipsometrillä sekä valon reflektoituva osuus että sen transmittoituva osuus. Tuloksista huomattiin, että reflektion osuus oli hyvin pieni ja näin ollen se voitiin jättää tulosten analyysissä huomiotta. Höyrystämällä valmistetuille azobentseeni- ja 4,4'-dibromoazobentseeninäytteille mitattiinkin vain transmittoituvan eli näytelevyn läpäisevän valon osuus. Mittaus tehtiin valonsäteen tulokulmalla 0° ja toistettiin muutamille eri näytelevyn kohdille. Ennen varsinaista koetta mitattiin samoilla mittausparametreilla tausta, jonka mittausohjelmisto automaattisesti vähentää varsinaisesta datasta. Tuloksena saatiin siis suhteellinen transmittoituva intensiteetti valon aallonpituuden funktiona.

Beerin ja Lambertin laista (1) voidaan johtaa lauseke absorbanssille A . On huomattava, että yhtälössä (1) sekä intensiteetit I ja I_0 että absorptiokerroin α ovat valon aallonpituudesta λ riippuvaisia. Yhtälöstä (1) voidaan ratkaista absorptiokerroimen α ja näytteessä kuljetun matkan l tulo:

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)l} \\ \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} &= e^{-\alpha(\lambda)l} \\ \ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} &= -\alpha(\lambda)l \\ \alpha(\lambda)l &= \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}. \end{aligned}$$

Tiedetään siis, että reflektoituva intensiteetin osuus on niin pieni, että se voidaan approksimoida nollassi. Transmittoituvalla intensiteetillä voidaan siis kirjoit-

taa $I(\lambda) = T(\lambda) \cdot I_0(\lambda)$, missä I on näytteen läpäissyt intensiteetti, T on transmitoituva osuus (yksikötön suhteellinen arvo) ja I_0 on alkuperäinen intensiteetti.

Saadaan siis

$$\alpha(\lambda)l = \ln \frac{I_0(\lambda)}{T(\lambda) \cdot I_0(\lambda)}$$

$$\alpha(\lambda)l = \ln \frac{1}{T(\lambda)}.$$

Tässä absorptiokertoimen α ja näytteessä kuljetun matkan l tulo on absorbanssi A eli

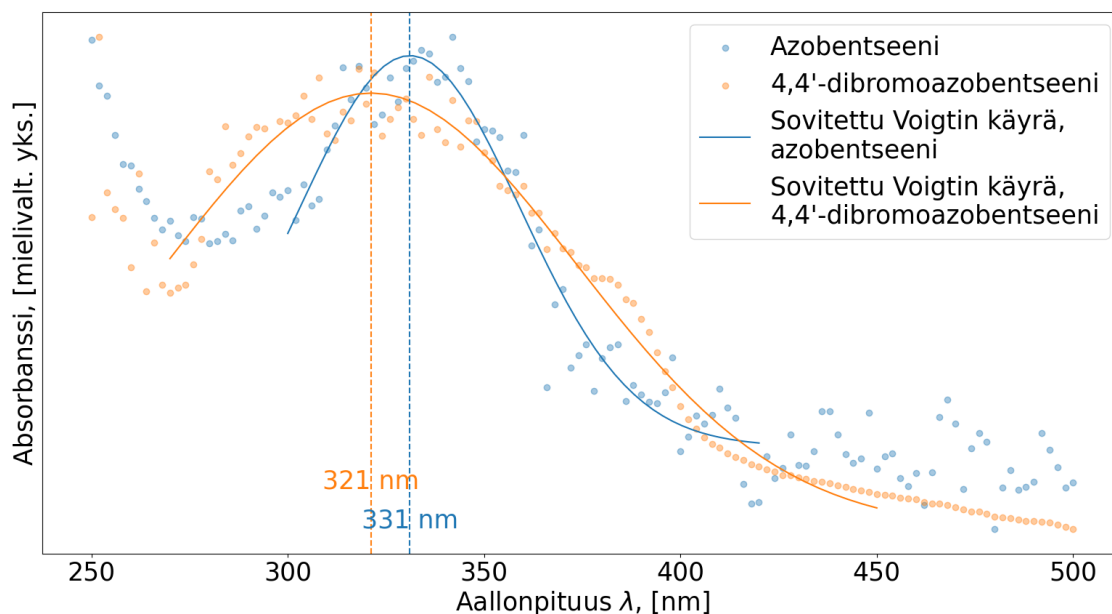
$$A = \ln \frac{1}{T(\lambda)}. \quad (4)$$

Kaavalla (4) saadaan mitatusta $T(\lambda)$:sta määritettyä absorbanssi ja edelleen näytteen absorptiospektri.

Kuvassa 10 on esitetty molemmille näytteille määritetyt absorptiospektrit aallonpituusalueella 250 nm - 500 nm. Spektreissä havaittuihin piikkeihin on sovitettu Voigtin jakauma⁵ piikin huipun paikan määrittämiseksi. Myös sovitukset sekä piikkien huiput on esitetty kuvassa.

Mittauksista mainittakoon, että vaikka reflektoituneen valon osuus oli hyvin pieni, merkittävä osa valosta todennäköisesti kuitenkin sirosi epätasaisesta näytteen pinnasta. Tätä eri suuntiin siroavaa valoa ei käytetyllä ellipsometrillä pystytty mitataamaan, joten sen vaikutusta tuloksiin ei voida huomioida. Siroamisen seurauksena varsinainen mitattava intensiteetti oli melko pieni, ja näin ollen kohina on suhteessa voimakkaampaa.

⁵Voigtin jakauma on Gaussin ja Lorentzin jakaumien konvoluutio. Voigtin jakaumaa käytetään usein spektrimuotoisen datan analysoinnissa. Tässä yhteydessä sovitettua jakaumaa käytetään kuitenkin ainoastaan piikin huipun paikan löytämiseen. [35]



Kuva 10: Azobentseeni- ja 4,4'-dibromoazobentseeninäytteille mitatut absorptiospektrit. Kuvassa on esitetty myös sovitetut Voigtin käyrät ja sovituksista saadut piikkien keskikohdat (katkoviiva).

3.2 Ionin lentoaikamittaukset

Mittaukset tehtiin maaliskuussa 2024 Wiley-McLaren ionin lentoaikaspektrometrillä materiaalitutkimuksen laboratoriossa. Lentoaikaspektrometrin toimintaperiaate on esitelty kappaleessa 2.2.

Mittaukset tehtiin ensin azobentseenille (E-muoto). Jauhemaista näytettä asetettiin astiassa uuniin, jonka lämpötilaa voidaan kontrolloida. Näyte on saatava höyrystymään erotusalueelle (kuva 9), jossa sen molekyyliä voidaan ionisoida. Azobentseeni-näyte höyrystyi jo huoneenlämpötilassa ($t = 23, 1^\circ\text{C}$), joten uunia ei tarvinnut lämmittää ollenkaan. Sen sijaan 4,4'-dibromoazobentseeni ei höyrystynyt vielä huoneenlämmössä, joten uunia, jossa näyteastia oli lämmitettiin noin $63\text{ }^\circ\text{C}$:n asti, joskin näyte höyrystyi jo noin $48\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa.

Mittaukset tehtiin tyhjiössä – paine näytekammiossa oli suuruusluokaltaan 10^{-6} – 10^{-7} mbar. Tyhjiö ei kuitenkaan ollut absoluuttinen, eli kammioon höyrystetyn näy-

temolekyylin lisäksi siellä esiintyi niin kutsuttuja jäännöskaasuja. Lentoaikaspekt-rissä esiintyy siis näytemolekyylin ja sen fragmenttien lisäksi aina myös epäpuhtauk-sista johtuvia piikkejä. Merkittävistä jäännöskaasuista mainittakoon vesi-, typpi- ja happimolekyylit.

Näytteelle mitattiin useita ionin lentoaikaspektrejä käyttäen ionisointiin sekä ar-gonilla että heliumilla täytettyjä kaasupurkauslamppuja. Argon-lampun spektrissä on useita vahvoja viivoja, tässä oletetaan, että ionisoivien fotonien energia $h\nu$ on 11,8 eV [36]. Fotonin energialle käytetään tässä merkintää $h\nu$, missä h on Planckin vakio ja ν on fotonin taajuus. Vastaavasti helium-lampulle oletetaan, että ionisoin-nin kannalta merkittävä viiva on fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV [36]. Mittausdata, eli ilmaisimelle osuneiden ionien määrä (intensiteetti) lentoajan funktiona, tallen-nettiin mittalaitteeseen yhdistetylle tietokoneelle. Spektrien analysointi tehtiin Igor Pro 9.05 -ohjelmalla.

3.2.1 Mittaustulosten kalibrointi

Alunperin lentoaika-asteikolla [ns] oleva spektri on kalibroitava, jotta intensiteet-tipiikkejä vastaavat massat ja edelleen molekyylin fragmentit voidaan määrittää. Kuten kappaleessa 2.2 on esitetty, ionin lentoaika on muotoa

$$T = T_0 + c\sqrt{\frac{M}{Q}}, \quad (5)$$

missä M on ionin massa, Q sen varaus ja T_0 sekä c ovat kertoimia, jotka voidaan määrittää mittausdatasta kalibroimalla. Näissä mittauksissa näytemolekyylit ioni-soituivat vain yhdesti eli $Q = 1e$. Kukin spektri kalibroitettiin käyttämällä kahta tun-nistettua piikkiä. Azobentseenille käytettiin emomolekyylin piikkiä ($M=182$ u), jonka voitiin hyvällä varmuudella olettaa olevan spektrissä suurimmalla lentoajalla esiin-tyvä merkittävän intensiteetin piikki. Toiseksi piikiksi valittiin pienimmän lentoajan piikki, jolla on tarpeeksi intensiteettiä sen tunnistamiseen, tässä tapauksessa vesi ($M=18$ u) fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) mitatuille spektreille ja happi ($M=32$

u) fotonin energialla $h\nu=11,8$ eV (Ar) mitatuille spektreille. Seuraavassa on esitetty esimerkkinä azobentseenille fotonin energialla $h\nu=11,8$ eV (Ar) mitatun spektrin kalibrointi, eli kertoimien T_0 ja c määrittäminen ratkaisemalla yhtälöryhmä. Käytännössä spektrit kalibroidiin Igor Pro -ohjelmistoon rakennetulla makrolla, joka käyttää juurikin kahta tunnettua piikkiä. Hapen (32 u) piikki esiintyy esimerkkspektrissä lentoajalla 5968 ns ja azobentseeniemomolekyylin (182 u) piikki lentoajalla 14040 ns. Näistä arvoista voidaan ensin määrittää massan ja varauksen suhde näille ioneille:

$$\frac{M}{Q_{\text{O}_2}} = \frac{32\text{u}}{e} = 32\frac{\text{u}}{e}$$

$$\frac{M}{Q_{\text{emo}}} = \frac{182\text{u}}{e} = 182\frac{\text{u}}{e}.$$

Sijoittamalla arvot kaavaan 5 saadaan yhtälöpari

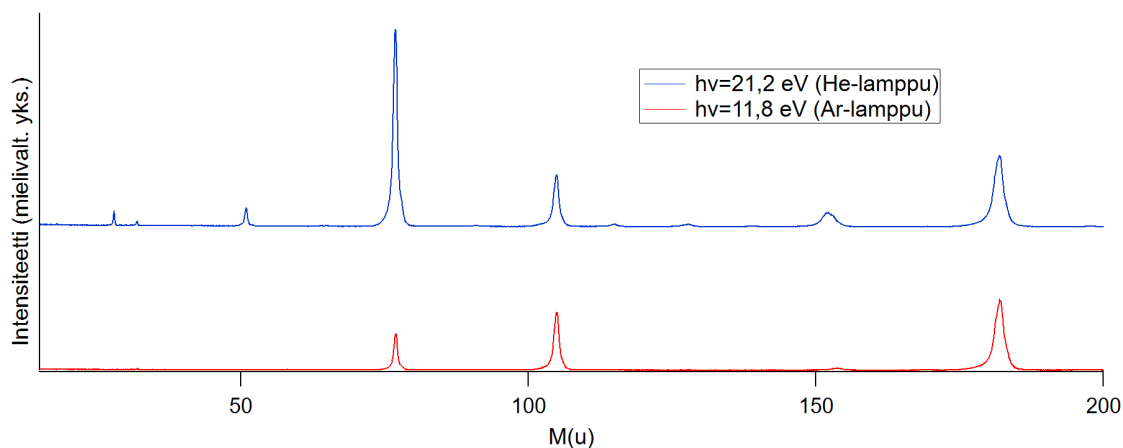
$$\begin{cases} 5968\text{ns} & = T_0 + c \cdot \sqrt{32\frac{\text{u}}{e}} \\ 14040\text{ns} & = T_0 + c \cdot \sqrt{182\frac{\text{u}}{e}}. \end{cases}$$

Yhtälöparista saadaan kertoimille arvot $T_0 \approx 139,20$ ns ja $c \approx 1030,4 \frac{\text{ns}}{\sqrt{\text{u}/e}}$.

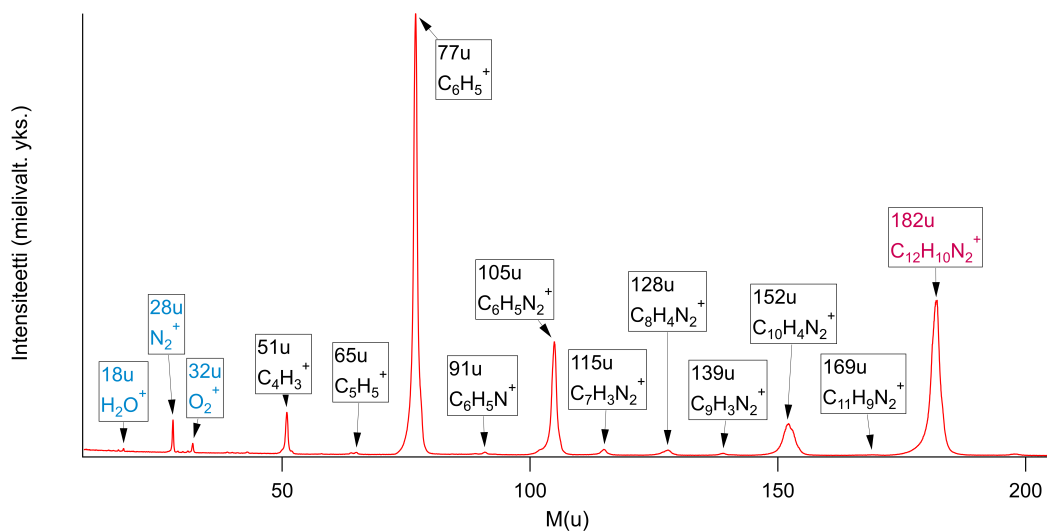
3.2.2 Mittaustulosten analyysi: azobentseeni

Kuvassa 11 on esitetty azobentseenille molemmilla fotonin energioilla, $h\nu=21,2$ eV (He) ja $h\nu=11,8$ eV (Ar), mitatut spektrit. Spektrit on esitetty massa-asteikolla ja ne on normalisoitu emomolekyylin piikin ($M=182$ u) suhteen; intensiteetin yksikkö on siis mielivaltainen.

Kuten kuvasta 11 nähdään, fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) mitatussa spektrissä näkyy useampia piikkejä, sillä energettisemmät fotonit fragmentoivat näyttemolekyylejä tehokkaammin. Tämän vuoksi analysoidaan tarkemmin nimenomaan fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) mitattuja spektrejä ja tunnistetaan niissä esiintyvät fragmentit. Kuvassa 12 on esitetty azobentseeninäyteelle fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) mitattu spektri – tässä on summattu kaksi saman mittaussarjan spektriä taustan ja kohinan osuuden pienentämiseksi sekä analyysin helpottamiseksi.



Kuva 11: Azobentseenille sekä fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) että $h\nu=11,8$ eV (Ar) mitatut spektrit massa-asteikolla. Spektrit on normalisoitu emomolekyyliä vastaavan piikin ($M=182$ u) suhteen.



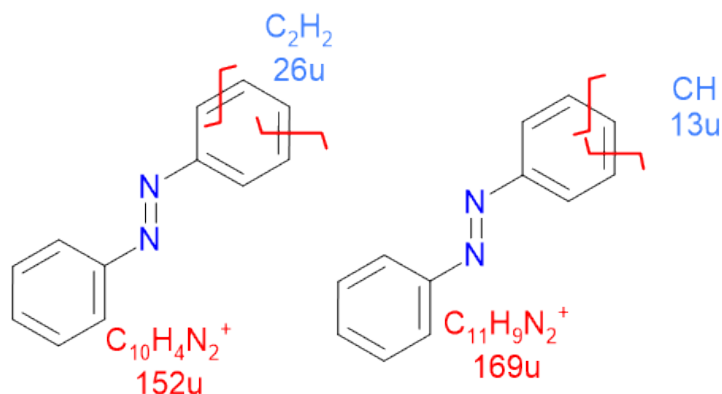
Kuva 12: Fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) azobentseenille mitattu spektri sekä merkittävimpiä piikkejä vastaavat ionit. Sinisellä merkityt ionit ovat jäännöskaasuja, punaisella on merkitty emomolekyylin ioni ja mustalla merkityt ovat emomolekyylin fragmentteja.

Taulukko I: Merkittävät azobentseenin fragmentit, niiden massat sekä vastaavien piikkien intensiteetit prosentteina emomolekyylin piikin intensiteetistä.

| M(u) | Fragmentti | Suht. int. (%) | M(u) | Fragmentti | % |
|------|---------------|----------------|------|---------------------|-------|
| 51 | $C_4H_3^+$ | 7.3 | 115 | $C_7H_3N_2^+$ | 2.9 |
| 52 | $C_4H_4^+$ | 0.3 | 128 | $C_8H_4N_2^+$ | 3.3 |
| 64 | $C_5H_4^+$ | 0.3 | 139 | $C_9H_3N_2^+$ | 1.1 |
| 65 | $C_5H_5^+$ | 0.4 | 141 | $C_9H_5N_2^+$ | 0.3 |
| 76 | $C_6H_4^+$ | 3.6 | 151 | $C_{10}H_3N_2^+$ | 2.2 |
| 77 | $C_6H_5^+$ | 110.8 | 152 | $C_{10}H_4N_2^+$ | 11.9 |
| 78 | $C_6H_6^+$ | 9.9 | 153 | $C_{10}H_5N_2^+$ | 8.9 |
| 91 | $C_6H_5N^+$ | 0.7 | 154 | $C_{10}H_6N_2^+$ | 1.8 |
| 102 | $C_6H_2N_2^+$ | 0.7 | 169 | $C_{11}H_9N_2^+$ | 0.3 |
| 105 | $C_6H_5N_2^+$ | 37.0 | 182 | $C_{12}H_{10}N_2^+$ | 100.0 |
| 106 | $C_6H_6N_2^+$ | 2.9 | | | |

Spektristä määritettiin intensiteetti- ja massat sekä lentoajassa, ja pinta-ala. Tämä tehtiin sovittamalla mittausdataan Voigtin käyriä Igor Pro-ohjelmistoon tehdyillä makroilla. Merkittävimpiä piikkejä vastaavat massat ja mahdolliset fragmentit on esitetty taulukossa I. Tarkempi tarkastelu on rajattu piikkeihin, joiden intensiteetti on yli 0,3% emomolekyylillä vastaavan piikin intensiteetistä. Suhteelliset intensiteetit on myös esitetty taulukossa I. Eräitä merkittävimpiä fragmentteja on merkitty myös kuvaan 12.

Tarkastellaan fragmentteja alkaen raskaimmasta. Mainittakoon, että seuraavaksi esiteltävät fragmentit ovat vain yksi tulkinta spektrissä esiintyvillä piikeillä ja niitä vastaavilla massoilla. Lisäksi spektriä tarkasteltaessa on huomattava, että emomolekyylin ionisoiduttua, ja sen seurauksena hajottua, vain yksi fragmenteista voi saada varauksen. Varautunut fragmentti eli ioni nähdään spektrissä, mutta sen neutraalia

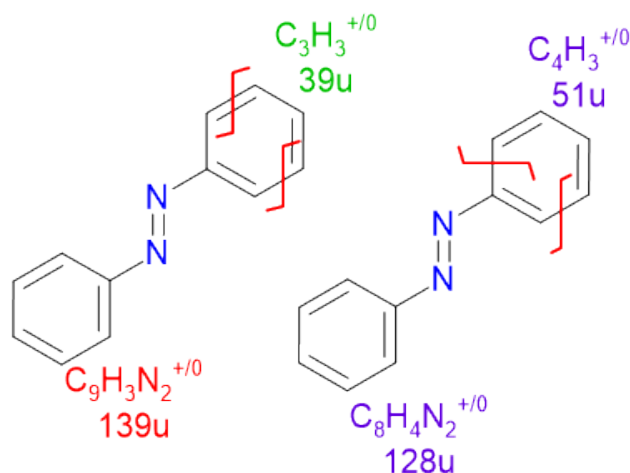


Kuva 13: Azobentseenin rakennekaava, johon on punaisilla viivoilla merkitty katkeavat sidokset. Punaisella merkityt fragementit 152 u ja 169 u nähdään spektrissä, sinisellä merkityjä neutraaleja fragementteja ei nähdä.

vastakappaletta ei voida havaita. Hajoamiskanavia havainnollistavissa rakennekaavakuvissa neutraalit fragementit on merkitty sinisellä.

Kohdassa $M = 169$ u nähdään melko heikko piikki, joka vastaa fragmenttia $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2^+$. Vastaava emomolekyylin fragmentaatio on esitetty kuvassa 13. Emomolekyylistä on siis irronnut yksi hiili ja yksi vety. Seuraava piikki on huomattavasti intensiivisempi, kohdassa $M = 152$ u. Vastaava fragmentti on $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2^+$, eli emomolekyylistä on siis irronnut kaksi hiiltä ja kuusi vetyä. Myös tämä on esitetty kuvassa 13. Pienemmällä intensiteetillä esiintyvät myös ionit 151 u, 153 u ja 154 u. Niin tässä tutkitussa spektrissä kuin yleisestikin ionin lentoaikaspektreissä näkyy usein niin kutsuttuja piikkisarjoja yhden atomimassayksikön välein; pääosin samasta fragmentista on irronnut eri määrä vetyä. Jatkossa muun muassa rakennekaavoja esittävässä kuvissa ja vertailevassa analyysissä mainitaan piikkisarjan framenteista se, joka esiintyy spektrissä suurimmalla intensiteetillä.

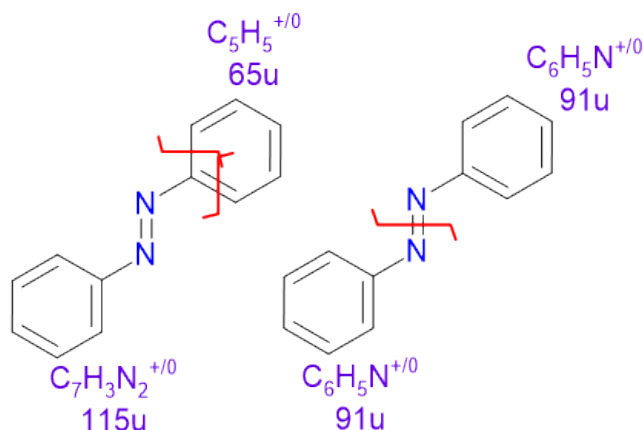
Seuraava piikki on kohdassa $M = 139$ u – vastaava fragmentti on $\text{C}_9\text{H}_3\text{N}_2^+$. Tämä on esitetty kuvassa 14. Emomolekyylistä on siis irronnut kolme hiiltä ja 7 vetyä. Myös tästä fragmentista esiintyy versio, jossa on eri määrä vetyä: 141 u, $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2^+$. Piikki kohdassa 128 u vastaa fragmenttia $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2^+$. Emomolekyylistä on siis irron-



Kuva 14: Azobentseenin rakennekaava, johon on punaisilla viivoilla merkitty katkeavat sidokset. Punaisella merkitty fragmentti 139 u nähdään spektrissä. Vihreällä merkitty fragmentti 39 u voidaan nähdä spektrissä hyvin pienellä intensiteetillä. Violetilla merkityt fragmentit nähdään spektrissä.

nut neljä hiiltä ja kuusi vetyä. Myös tämä on esitetty kuvassa 14. Fragmentin 128 u tapauksessa spektrissä nähdään myös sen ns. vastakappale 51 u ($C_4H_3^+$). Nämä ionit eivät voi olla peräsin samoista hajoamistapahtumista. Kun emomolekyylistä katkevat nämä sidokset, varaus jää osassa tapauksista suuremmalle ja osassa pienemmälle fragmentille. Fragmentit, joiden syntyessä varaus voi jäädä kummalle tahansa fragmenteista, on esitetty kuvissa violetilla värillä. Lisäksi mainittakoon, että fragmentin 51 u yhtä vetyä raskaampi versio 52 u esiintyy myös spektrissä.

Kohdassa $M = 115$ u on piikki, joka vastaa fragmenttia $C_7H_3N_2^+$. Emomolekyylistä on irronnut fragmentti $C_5H_5^+$ ($M = 65$ u) sekä lisäksi kaksi vetyä. Tämä on esitetty kuvassa 15. Myös tässä hajoamistapahtumassa varaus voi jäädä kummalle tahansa fragmentille, spektrissä havaitaan piikit myös kohdissa $M = 65$ u ja $M = 64$ u. Kohdassa $M = 91$ u havaitaan melko heikko piikki. Massa 91 u vastaa täsmälleen puolikasta azobentseeniä – molekyylistä on katkennut typpisilta ja muodostunut kaksi samankokoista fragmenttia. Myös fragmentti 91 u on esitetty kuvassa

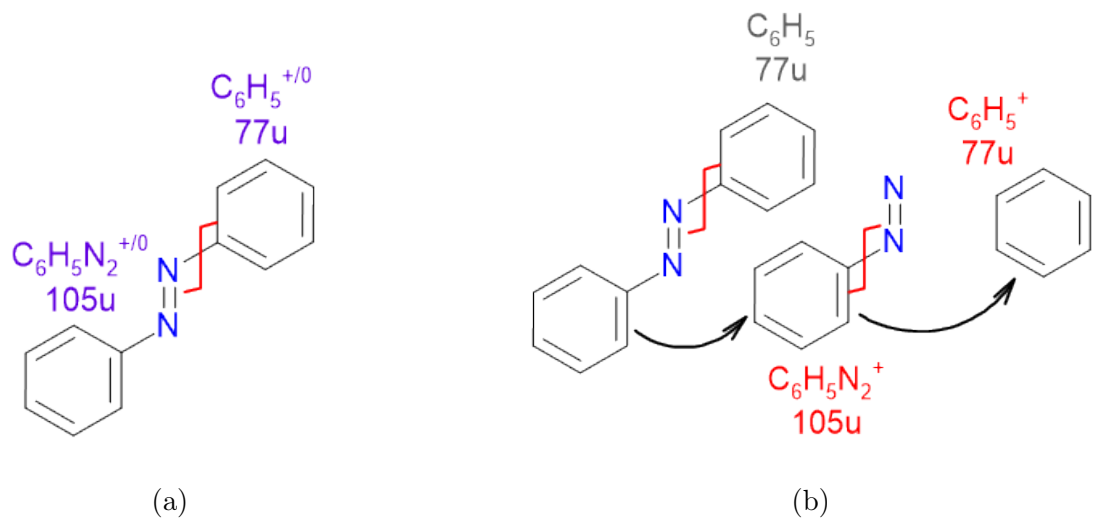


Kuva 15: Azobentseenin rakennekaava, johon on punaisilla viivoilla merkitty katkeavat sidokset. Violetilla merkityt fragmentit nähdään spektrissä.

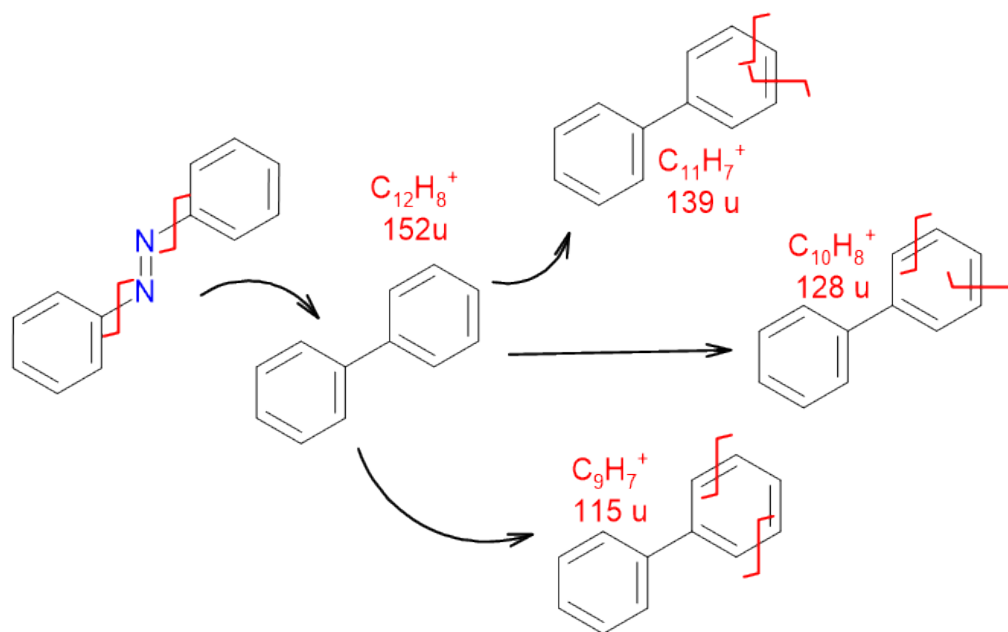
15.

Spektrissä on huomattavan intensiivinen piikki kohdassa $M = 105$ u. Piikkiä vastaa fragmentti $C_6H_5N_2^+$, eli emomolekyylistä on irronnut bentseenirengas ($M = 77$ u). Tämä fragmentaatio on esitetty kuvassa 16. Fragmentista 105 u havaitaan myös yhtä vetyä raskaampi versio 106 u sekä kolmea vetyä kevyempi 102 u. Myös bentseenirenkaan ioni havaitaan spektrissä; kohdassa $M = 77$ u nähdään erittäin intensiivinen piikki. Piikkiin tehdystä sovituksesta selviää, että myös versioita 76 u ja 78 u muodostuu. Hajoamiskanavan, jossa toinen bentseenirenkaista irtoaa typpisillasta voidaan sanoa olevan azobentseenin valenssikuoren ionisaatiota seuraavassa hajoamisessa merkittävin, sillä molempia fragmentteja vastaavat piikit esiintyvät hyvin intensiivisinä. Mainittakoon, että kirjallisuudessa [37, 38] on todettu, että todennäköisesti fragmentti 77 u syntyy, kun fragmentti 105 u hajoaa edelleen menettäen kaksi typpiatomia. Myös tämä fragmentaatiopolku on esitetty kuvassa 16. Mainittakoon, että myös fragmentit 51 u, 52 u, 64 u ja 65 u voivat seurata siitä, kun bentseeninrenkas (77 u) hajoaa edelleen.

Kirjallisuudessa [37–39] on esitetty vaihtehtoinen fragmentaatioiden sarja azobentseenimolekyylille. Vaikka kirjallisuudessa esitetty fragmentaatioiden sarja eroaa



Kuva 16: Azobentseenin rakennekaava, johon on punaisilla viivoilla merkitty katkeavat sidokset. a) Yksinkertainen fragmentaatio, jossa varaus jää hajoamistapauksessa jommalle kummalle fragmentille. Spektrissä nähtävät fragmentit on esitetty violetilla. b) Kirjallisuudessa [37, 38] esitetty fragmentaatiopolku. Harmaalla merkitty fragmentti 77 u ei siis todennäköisesti saa varausta ja punaisella merkitty 105 u hajoaa edelleen fragmentiksi 77 u.

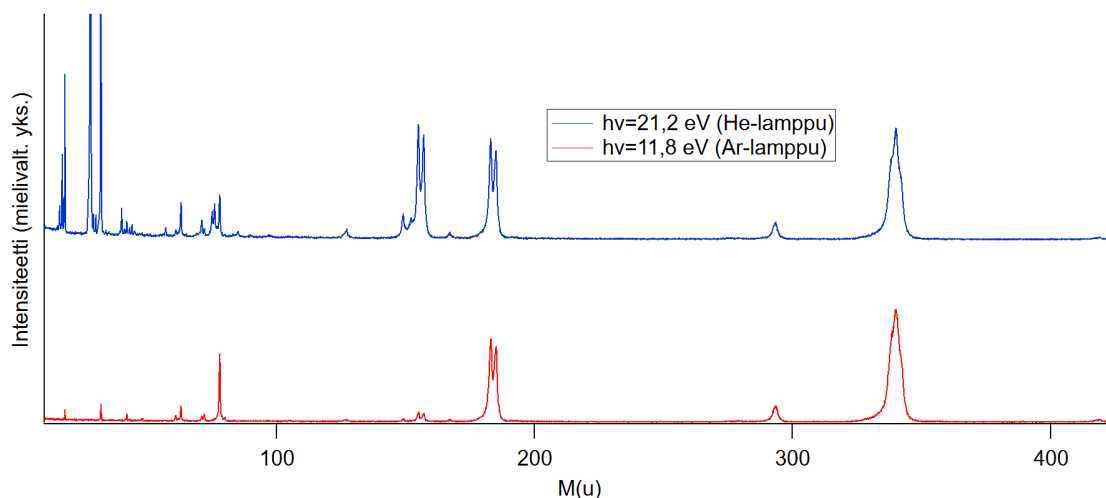


Kuva 17: Azobentseenin fragmentaatiopolku, joka alkaa typpisillan irtoamisella ja bentseenirenkaiden yhdistymisellä. Punaisella merkityt fragmentit nähdään spektrissä.

edellä esitetystä, molemmat tulkinnat spektrissä havaittaville massoille ovat teorias-
sa mahdollisia. Carlini et al. [37] on tutkimuksessaan ionin lentoaikaspektroskopian
lisäksi tehnyt myös PEPICO⁶-mittauksia. Tutkimuksessa on myös simuloitu mole-
kyylin fragmentaatiota ja laskettu eri elektronisten tilojen orbitaalien sidosenergioi-
ta. Tutkimuksessa esitetyt fragmentaatiopolut on siis voitu todeta energeettisesti
edullisiksi ja näin ollen todennäköisiksi.

Oleellisin ero on se, että fragmentit 151 u - 154 u syntyvät, kun emomolekyylistä
irtoaa typpisilta (N_2 , 28 u) [37]. Bentseenirenkaat eivät siis aluksi hajoa, vaan typpi-
silta irtoaa ja renkaat yhdistyvät. Tästä ensimmäisestä fragmentaatiosta voi seurata
toisen bentseenirenkaan hajotessa myös spektrissä havaittavat fragmentit 139 u, 128
u ja 115 u. Tämä fragmentaatiopolku on esitetty kuvassa 17.

⁶(*engl. photoelectron-photoion coincidence*) Koinsidenssimittauksessa havaitaan useampi samas-
ta tapahtumasta peräisin oleva hiukkanen. PEPICO-mittauksessa havaitaan ioni ja elektroni. [34]

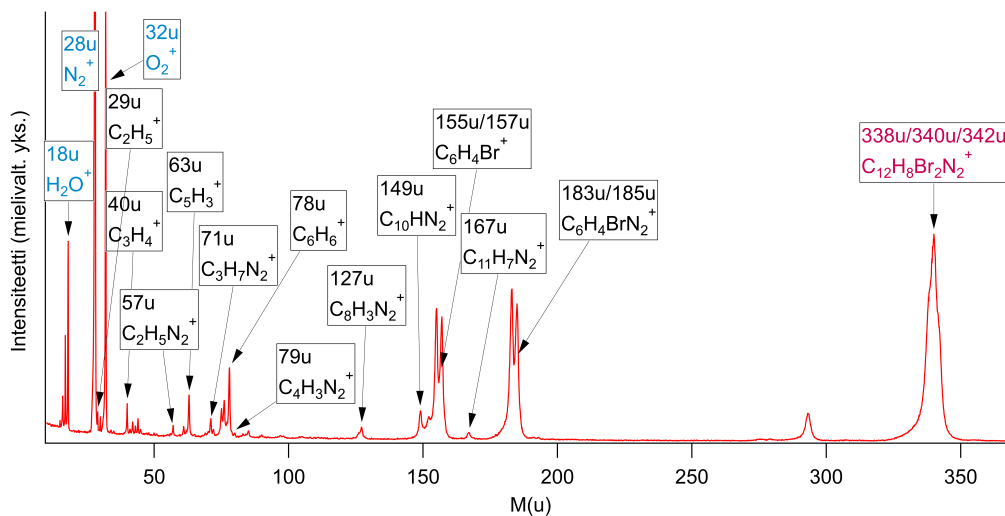


Kuva 18: 4,4'-dibromoazobentseenille sekä fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) että $h\nu=11,8$ eV (Ar) mitatut spektrit massa-asteikolla. Spektrit on normalisoitu emomolekyyliä vastaavan triplettiin (M=338/340/342 u) suhteen. Fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) mitatussa spektrissä jäännöskaasuista typen ja hapen piikit ovat huomattavan intensiiviset, joten ne on tässä kuvassa leikattu.

3.2.3 Mittaustulosten analyysi: 4,4'-dibromoazobentseeni

Sekä mittaukset että tulosten analysointi tehtiin 4,4'-dibromoazobentseenille samankaltaisesti kuin perusmuotoiselle azobentseenille. Näytettä piti lämmittää uunilla noin lämpötilaan 47 °C, jotta sitä höyrystyi tarpeeksi; tarkemmin analysoitavat spektrit mitattiin lämpötilavälillä 47 °C - 50 °C. Kuvassa 18 on esitetty näytteelle sekä fotonin energialla $h\nu=11,8$ eV (Ar) että $h\nu=21,2$ eV (He) mitatut spektrit, jotka on normalisoitu emomolekyyliä vastaavan triplettiin (M=338/340/342 u) suhteen. 4,4'-dibromoazobentseeniemomolekyyli havaitaan spektrissä triplettinä, sillä molekyylissä olevilla bromiatomeilla esiintyy luonnossa kahta eri isotooppia, ^{79}Br ja ^{81}Br , joista molekyylissä voi olla kolme eri kombinaatiota. Isotooppien suhteelliset runsaudet luonnossa ovat $50,7\%$ ^{79}Br -isotooppia ja $49,7\%$ ^{81}Br -isotooppia.

Erityisesti fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) mitatussa spektrissä voidaan nähdä näytteen lämmittämisen vaikutus; jäännöskaasuja ja epäpuhtauksia nähdään



Kuva 19: Fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) 4,4'-dibromoazobentseenille mitattu spektri sekä merkittävimpiä piikkejä vastaavat ionit. Sinisellä merkityt ionit ovat jäännöskaasuja, punaisella on merkitty emomolekyylin ioni ja mustalla merkityt ovat emomolekyylin fragmentteja.

spektrissä enemmän ja suuremmilla intensiteeteillä, typen ja hapen piikit onkin kuvassa 18 katkaistu. Kuten perusmuotoisen azobentseenin tapauksessa, analysoidaan myös 4,4'-dibromoazobentseenin spektreistä tarkemmin fotonin energialla $h\nu=21,2$ eV (He) mitattuja. Kuvassa 19 on esitetty kahden lämpötilavälillä $47\text{ °C} - 50\text{ °C}$ mitatun saman mittaussarjan spektrin summa.

Piikkien paikat ja vastaavat massat sekä intensiteetit on määritetty kuten azobentseenin tapauksessa. Rajataan jälleen tarkempi tarkastelu piikkeihin, joiden intensiteetti on vähintään 0,3 % emomolekyylä vastaavan triplettipiikin intensiteetistä. Näitä piikkejä vastaavat massat, fragmentit ja niiden suhteelliset intensiteetit on esitetty taulukossa II. Myös kuvaan 19 on merkitty eräitä tunnistettuja fragmentteja.

Mainittakoon, että spektrissä havaittiin piikkejä, joita ei kyetty tunnistamaan emomolekyylin fragmenteiksi tai yleisiksi jäännöskaasuiksi. Pienellä intensiteetillä (<1% emosta) havaitaan piikit kohdissa 85 u, 275 u, 279 u, 418 u ja 419 u. Hie-

Taulukko II: Merkittävät 4,4'-dibromoazobentseenin fragmentit, niiden massat sekä vastaavien piikkien intensiteetit prosentteina emomolekyylin piikin intensiteetistä.

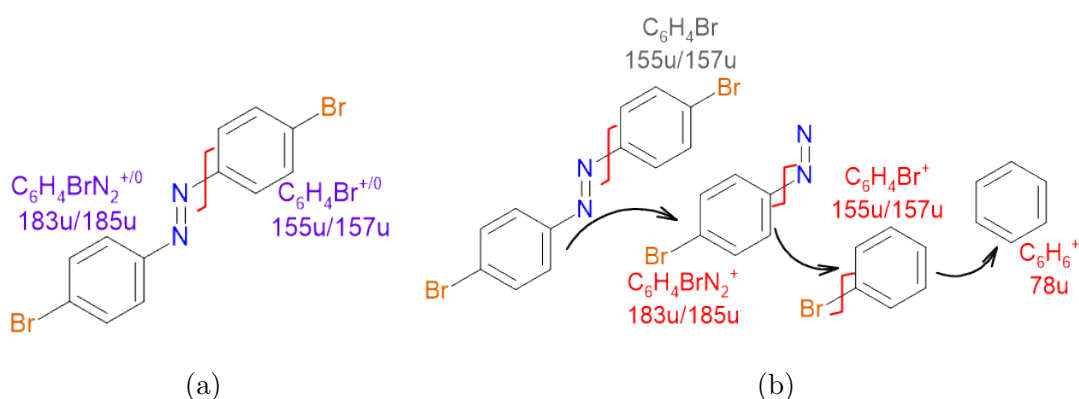
| M(u) | Fragmentti | Suht. int. (%) | M(u) | Fragmentti | % |
|------|---------------|----------------|-------------|----------------------------|-------|
| 29 | $C_2H_5^+$ | 0.4 | 76 | $C_6H_4^+$ | 2.2 |
| 30 | $C_2H_6^+$ | 0.4 | 77 | $C_6H_5^+$ | 0.6 |
| 40 | $C_3H_4^+$ | 0.9 | 78 | $C_6H_6^+$ | 4.3 |
| 42 | $C_3H_6^+$ | 0.4 | 79 | $C_4H_3N_2^+$ | 0.3 |
| 44 | $C_3H_8^+$ | 0.5 | 127 | $C_8H_3N_2^+$ | 1.8 |
| 57 | $C_2H_5N_2^+$ | 0.4 | 149 | $C_{10}HN_2^+$ | 3.8 |
| 61 | C_5H^+ | 0.4 | 152 | $C_{10}H_4N_2^+$ | 2.4 |
| 63 | $C_5H_3^+$ | 2.0 | 155/157 | $C_6H_4Br^+$ | 34.9 |
| 71 | $C_3H_7N_2^+$ | 1.0 | 167 | $C_{11}H_7N_2^+$ | 1.0 |
| 72 | C_6^+ | 0.4 | 183/185 | $C_6H_4BrN_2^+$ | 44.3 |
| 75 | $C_6H_3^+$ | 1.5 | 338/340/342 | $C_{12}H_8Br_2N_2^+$ (emo) | 100.0 |

man suuremmalla intensiteetillä esiintyvät piikit 293 u ja 294 u. Kuitenkin kaikkien mainittujen piikkien voidaan olettaa vastaavan esimerkiksi uunista peräisin olevia epäpuhtauksia.

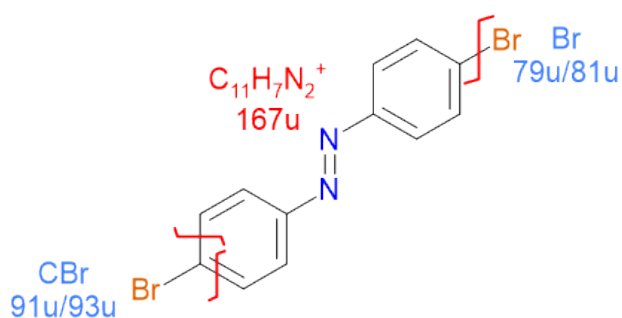
Spektrin piikeistä ensimmäinen, joka voidaan tunnistaa 4,4'-dibromoazobentseenin fragmentiksi on intensiivinen duplettipiikki kohdassa 183 u/185 u. Duplettirakenteesta voidaan päätellä, että fragmentissa on yksi bromiatomi, josta esiintyy luonnossa kaksi isotooppia kahden massayksikön erolla. Kevyempi isotooppi (79 u) on luonnossa hieman runsaampi, joten vasemmanpuoleinen piikki on hieman oikeanpuoleista intensiivisempi. Dupletti 183 u/185 u vastaa fragmenttia $C_6H_4BrN_2^+$. Fragmentti on esitetty kuvassa 20. Spektrissä havaitaan myös tämän ionin niin kutsuttu vastakappale, duplettipiikki kohdassa 155 u/157 u. Molekyylistä siis katkeaa sidostyypisillan ja bentseenirenkaan välillä; vastaava sidos katkeaa myös perusmuotoisessa azobentseenissä, kun fragmentit 105 u ja 77 u syntyvät. Ilman tietoa fotoelektronin energiasta tai fragmentaation mallinnusta ei voida tarkemmin sanoa millainen fragmentaatio johtaa näihin ioneihin. Voi tapahtua vain yksi fragmentaatio, missä varaus voi jäädä kummalle tahansa fragmentille (20a) tai ensin irronnut fragmentti voi hajota edelleen (20b), kuten kirjallisuudessa [37, 38] on perusmuotoiselle azobentseenille esitetty. Spektrissä esiintyy myös bentseenirengasta vastaavat piikit (72 u - 78 u), myös tämä fragmentti voi seurata edellä mainittua fragmentaatioiden sarjaa, kuten kuvassa 20b.

Spektrissä esiintyy pienellä intensiteetillä piikki kohdassa 167 u. Se vastaa fragmenttia $C_{11}H_7N_2^+$, joka on esitetty kuvassa 21. Emomolekyylistä irtoaa siis bromiatomit ja yksi hiiliatomi toisesta bentseenirenkaasta.

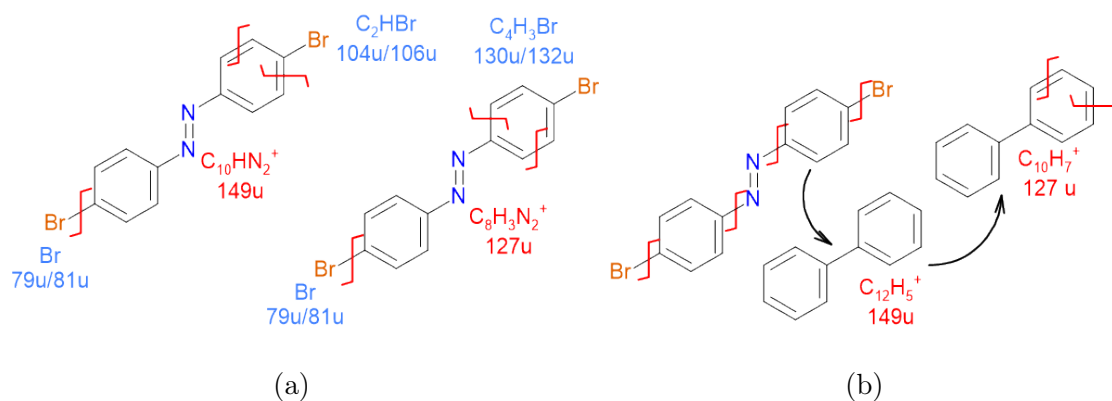
Spektrissä havaitaan piikit 152 u, 149 u ja 127 u. Vastaavat fragmentit voivat syntyä kahdella tavalla: toinen bentseenirengas hajoaa tai molekyylistä irtoaa ensin tyypisilta, kuten edellä, ja kirjallisuudessa [37–39] kuvailtiin perusmuotoisen azobentseenin tapauksessa. Bromatun azobentseenin fragmentaatiota ei tietäakse-



Kuva 20: 4,4'-dibromoazobentseenin rakennekaava, johon on punaisilla viivoilla merkitty katkeavat sidokset. a) Yksinkertainen fragmentaatio, jossa varaus jää hajoamistapahtumassa jommalle kummalle fragmentille. Spektrissä nähtävät fragmentit on esitetty violetilla. b) Fragmentaatiopolku, jossa fragmentti 183 u/185 u hajoaa edelleen fragmentiksi 155 u/157 u ja bentseenirenkaaksi. Harmaalla esitetty fragmentti 155 u/157 u ei siis todennäköisesti saa varausta ja punaisella merkityt fragmentit nähdään spektrissä. Vastaava fragmentaatio perusmuotoiselle azobentseenille on esitetty lähteissä [37, 38].



Kuva 21: 4,4'-dibromoazobentseenin rakennekaava, johon on punaisilla viivoilla merkitty katkeavat sidokset. Punaisella merkitty fragmentti 167 u nähdään spektrissä, sinisellä merkityjä fragmentteja ei havaita.

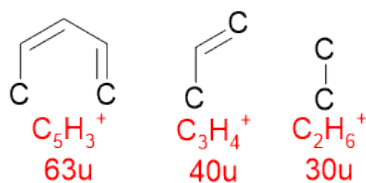


Kuva 22: 4,4'-dibromoazobentseenin rakennekaava, johon on punaisilla viivoilla merkitty katkeavat sidokset. a) Yksinkertaiset fragmentaatiot, punaisella merkityt fragmentit havaitaan spektrissä, sinisellä merkittyjä ei havaita. b) 4,4'-dibromoazobentseenin fragmentaatiopolku, joka alkaa bromiatomien ja typpisillan irtoamisella sekä bentseenirenkaiden yhdistymisellä. Punaisella merkityt fragmentit nähdään spektrissä.

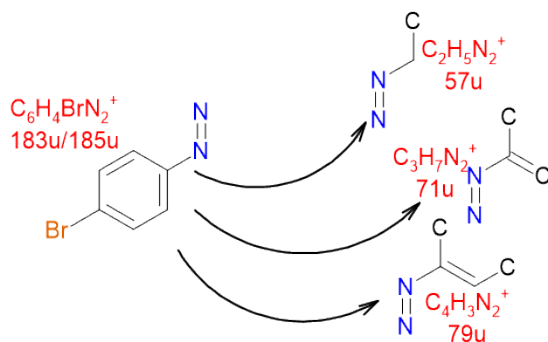
ni ole aiemmin mallinnettu eikä kirjallisuudesta myöskään löydy tietoa orbitaalien sidosenergioista. Pelkkien tässä opinnäytetyössä mitattujen fragmenttien massojen perusteella onkin mahdotonta sanoa, kummalla tavalla molekyyli fragmentoituu. 4,4'-dibromoazobentseenille 149 u vastaa siis fragmenttia $C_{10}HN_2^+$ tai fragmenttia $C_{12}H_5^+$. Vastaavasti fragmentti 152 u on tästä kolme vetyä raskaampi. Piikkiä 127 u taas vastaa joko ioni $C_8H_3N_2^+$ tai $C_{10}H_7^+$. Molemmat fragmentaatiopolut on esitetty kuvassa 22.

Spektrissä nähdään bentseenirengasionia vastaava piikki – fragmentti syntyy, kun emomolekyylistä katkeaa sidos bentseenirenkaan ja typpisillan välillä ja bentseenirenkaasta irtoaa bromiatomi. Mahdollinen fragmentaatiopolku on esitetty kuvassa 20b. Kun bentseenirengas hajoaa edelleen, syntyvät fragmentit 63 u, 61 u, 44 u, 42 u, 40 u, 30 u ja 29 u. Fragmenteissa on viisi, kolme tai kaksi hiiliatomia ja vaihteleva määrä vetyjä. Fragmentit 63 u, 40 u ja 30 u on esitetty kuvassa 23.

Spektrissä havaitaan piikit kohdissa 57 u, 71 u ja 79 u. Nämä massat vastaavat



Kuva 23: Bentseenirenkaan hajotessa syntyviä fragmentteja. Fragmenteista esiintyy spektrissä myös versiot, joissa on eri määrä vetyjä.



Kuva 24: Rakennekaavat fragmenteille 57 u, 71 u ja 79 u.

fragmenteja $C_2H_5N_2^+$, $C_3H_7N_2^+$ ja $C_4H_3N_2^+$. Fragmentit on esitetty kuvassa 24. Emomolekyylistä on irronnut toinen bentseenirenkaista, minkä lisäksi bentseenirengas, joka on kiinni typpisillassa, hajoaa. On myös huomattava, että näissä fragmentaatiokanavissa on tapahtuttava merkittävästi vetyjen uudelleenjärjestäytymistä.

4 Vertailu ja johtopäätökset

Tässä opinnäytetyössä tarkoituksena oli selvittää, käyttäytyykö 4,4'-dibromoazobentseeni samankaltaisesti kuin perusmuotoinen azobentseeni. Vertailua voidaan tehdä molekyylien absorptiospektreille ja fragmentaatiokanaville.

4.1 Absorptiospektrit

Sekä azobentseeni- että 4,4'-dibromoazobentseeninäytteille mitatuista absorptiospektreistä pystyttiin tunnistamaan yksi intensiivisin piikki: symmetriasallittu aal-

lonpituuskaista, joka vastaa $\pi \rightarrow \pi^*$ -siirtymää (S_2 -tilaan). Absorptiospektrit on esitetty kappaleessa 3.1 kuvassa 10. Perusmuotoisen azobentseenin intensiivisin absorptiopiikki esiintyy aallonpituudella 331 nm. Tämä poikkeaa vastaavasta kirjallisuusravosta (316 nm [4]) hieman. Ero johtunee muun muassa esitetyistä virhelähteistä mittauksessa; todennäköisesti suuri osa näytteeseen osuvasta valosta siroaa, mikä kasvattaa kohinan osuutta lopullisesta signaalista, mikä edelleen aiheuttaa epätarkuutta lopputulokseen. Myös käytetty liuotin voi vaikuttaa näytteelle mitattuun absorptiospektriin. Tässä työssä tehdyn mittauksen näytteen valmistuksessa ei käytetty liuotinta. Bromisubstituoidulle näytteelle, 4,4'-dibromoazobentseenille, havaittiin absorptiopiikki kohdassa 321 nm. Myös tämä arvo poikkeaa vastaavasta kirjallisuusravosta 343 nm [40] ja virhelähteiden voidaan olettaa olevan samoja kuin azobentseenin tapauksessa. On myös huomattava, että bromatun azobentseenin spektrissä piikki on leveämpi kuin perusmuotoisen azobentseenin spektrissä. Kaiken kaikkiaan mittaustulosten perusteella voidaan todeta, että molemmat näytteet absorboivat intensiivisimmin samalla aallonpituusalueella.

4.2 Fragmentaatiokanavat

Tämän työn keskeinen tarkoitus oli selvittää, mitkä sidokset azobentseeni- ja 4,4'-dibromoazobentseenimolekyyleistä katkeavat herkästi, kun molekyyli ionisoidaan.

Azobentseenin fragmenteista selkeästi runsaimmat ovat $C_6H_5N_2^+$ ($M=105$ u) ja $C_6H_5^+$ ($M=77$ u). Kirjallisuudessa esitetään, että fragmentit syntyvät todennäköisesti sarjassa, eli fragmentti 105 u hajoaa edelleen fragmentiksi 77 u [37]. Joka tapauksessa todennäköisimmin azobentseenin valenssikuoren ionisaation seurauksena katkeaa sidos typpisillan ja bentseenirenkaan väliltä. Merkittävistä fragmenteista mainittakoon myös 152 u. Massa 152 u voi vastata joko fragmenttia $C_{10}H_4N_2^+$ tai fragmenttia $C_{12}H_8^+$. Molekyylistä siis joko hajoaa toinen bentseenirenkaista tai siitä irtoaa typpisilta. Typpisillan irtoaminen ja sitä seuraava bentseenirenkaiden yhdis-

tyminen esitetään kirjallisuudessa todennäköisempänä fragmentaatiokanavana perustuen muun muassa orbitaalienergialaskuihin [37].

4,4'-dibromoazobentseenin massaspektrissä intensiivisimmät piikit ovat dupletit 183 u/185 u ja 155 u/157 u. Vastaavat fragmentit ovat $C_6H_4BrN_2^+$ ja $C_6H_4Br^+$. Myös bromisubstituoidusta azobentseenistä katkeaa todennäköisimmin sidos typpisillan ja bentseenirenkaan väliltä; molemmat syntyvät fragmentit havaitaan spektrissä intensiivisinä. On huomattava, että molemmat fragmentit sisältävät bromiatomin, eli sidos bentseenirenkaan ja bromin välillä ei aina katkea. Spektrissä havaitaan myös fragmentteja, joissa ei ole bromia. Esimerkiksi fragmentti $C_6H_6^+$ (bentseenirengas) syntyy, kun emomolekyylistä irtoaa typpisillan ja toisen bentseenirenkaan lisäksi myös bromiatomi. Bromatun azobentseenin spektrissä havaitaan piikit massoilla 149 u ja 152 u. Kuten azobentseenin tapauksessa, myös nämä fragmentit voivat seurata typpisillan irtoamisesta ($M=149$ u: $C_{12}H_5^+$) tai bentseenirenkaan hajoamisesta ($M=149$ u: $C_{10}HN_2^+$).

Azobentseenistä ja 4,4'-dibromoazobentseenistä siis katkeaa todennäköisimmin sidos bentseenirenkaan ja typpisillan välillä, kun taas bentseenirenkaan hajoaminen on harvinaisempaa mutta sitä esiintyy kuitenkin havaittavissa olevilla intensiteeteillä. Edellä on käsitelty intensiivisimmät molempien molekyylien osalta yhtenevät fragmentaatiokanavat. Nämä fragmentit on koottu myös taulukkoon III. Taulukossa on esitetty myös muut fragmentit, joille löytyy vastineet molempien näytteiden spektreistä: azobentseenille 128 u, 65 u ja 169 u. On huomattava, että fragmenttien massat eroavat joitain atomimassayksiköitä, sillä vaikka fragmentit ovat pääasiassa samoja, eli esimerkiksi hiili- ja typpiatomien väliltä katkeavat vastaavat sidokset, saattaa fragmenteissa olla eri määrä vetyjä. Fragmentit on taulukossa esitetty järjestyksessä azobentseenin piikkien intensiteetin mukaan, lähtien intensiivisimmästä. Vastaavat fragmentit on lueteltu samassa järjestyksessä 4,4'-dibromoazobentseenille – lisäksi vastaavat fragmentit on esitetty samalla värillä.

Taulukko III: Fragmentit, jotka esiintyvät molempien näytteiden, azobentseenin ja 4,4'-dibromoazobentseenin, spektreissä. Fragmentin massan ja molekyylikaavan lisäksi on kerrottu, mitkä sidokset emomolekyylistä katkeavat. Vastaavat fragmentit on taulukossa esitetty samalla värillä.

Azobentseeni

| M(u) | Fragmentti | Katkeavat sidokset |
|------|--------------------------------|---|
| 77 | $C_6H_5^+$ | Sidos typpisillan ja bentseenirenkaan välillä katkeaa. |
| 105 | $C_6H_5N_2^+$ | Sidos typpisillan ja bentseenirenkaan välillä katkeaa. |
| 152 | $C_{10}H_4N_2^+ / C_{12}H_8^+$ | Toinen bentseenirenkaista hajoaa TAI typpisilta irtoaa. |
| 128 | $C_8H_4N_2^+ / C_{10}H_8^+$ | Toinen bentseenirenkaista hajoaa. |
| 65 | $C_5H_5^+$ | Emomolekyylistä irronnut bentseenirengas hajoaa edelleen. |
| 169 | $C_{11}H_9N_2^+$ | Emomolekyylistä irtoaa yksi hiiliatomi. |

4,4'-dibromoazobentseeni

| | | |
|---------|------------------------------|---|
| 155/157 | $C_6H_4Br^+$ | Sidos typpisillan ja bentseenirenkaan välillä katkeaa. |
| 183/185 | $C_6H_4BrN_2^+$ | Sidos typpisillan ja bentseenirenkaan välillä katkeaa. |
| 78 | $C_6H_6^+$ | Fragmentista 155u/157u irtoaa bromiatomi. |
| 149 | $C_{10}HN_2^+ / C_{12}H_5^+$ | Toinen bentseenirenkaista hajoaa TAI typpisilta irtoaa. |
| 127 | $C_8H_3N_2^+ / C_{10}H_7^+$ | Toinen bentseenirenkaista hajoaa. |

Jatkuu seuraavalla sivulla

Taulukko III: jatkuu edelliseltä sivulta

4,4'-dibromoazobentseeni

| | | |
|-----|------------------|---|
| 63 | $C_5H_3^+$ | Emomolekyylistä irronnut bentseenirengas hajoaa edelleen. |
| 167 | $C_{11}H_7N_2^+$ | Emomolekyylistä irtoaa yksi hiiliatomi. |

Kaiken kaikkiaan tulosten perusteella voidaan sanoa, että fragmentaatiokanavat ovat suurelta osin yhtenevät azobentseenille ja 4,4'-dibromoazobentseenille. Mainittakoon esimerkiksi, että todennäköisimmin katkeava sidos on molemmissa molekyyleissä typpisillan ja bentseenirenkaan välinen sidos. Tulos on tulevan tutkimuksen kannalta edullinen, sillä 4,4'-dibromoazobentseenin voidaan fragmentaatiokanavien osalta olettaa edustavan melko hyvin myös perusmuotoisen azobentseenin käytöstä.

Viitteet

- [1] F. A. Jerca, V. V. Jerca ja R. Hoogenboom, *Nature reviews. Chemistry* **6**, 51 (2022).
- [2] M. Schönberger ja D. Trauner, *Angewandte Chemie (International ed.)* **53**, 3264 (2014).
- [3] H. Rau, kirjassa *Photochromism : molecules and systems*, rev. ed., toimittanut H. Durr ja H. Bouas-Laurent (Elsevier, 2003).
- [4] H. Rau, kirjassa *Photoreactive organic thin films*, toimittanut Z. Sekkat ja W. Knoll (Academic Press, 2002).
- [5] P. Atkins, kirjassa *Atkins' Physical chemistry*, 9th ed., toimittanut J. D. Paula (Oxford University Press, 2010).
- [6] W. Demtröder, *Atoms, molecules and photons: An introduction to atomic-, molecular- and quantum-physics* (Springer, 2006).
- [7] T. A. Albright, J. K. Burdett ja M.-H. Whangbo, *Orbital interactions in chemistry*, 2nd ed. (John Wiley Sons Hoboken, N.J, 2013).
- [8] J. Daintith, kirjassa *A dictionary of physics.*, 6th ed., toimittanut J. Daintith (Oxford University Press, 2009).
- [9] *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, toimittanut V. Gold (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019).
- [10] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 2020).
- [11] Y. Dou, Y. Hu, S. Yuan, W. Wu ja H. Tang, *Molecular physics* **107**, 181 (2009).
- [12] C. Cojocaru, A. Airinei ja N. Fifere, *SpringerPlus* **2**, 1 (2013).
- [13] J. K. Yu, C. Bannwarth, R. Liang, E. G. Hohenstein ja T. J. Martinez, *Journal of the American Chemical Society* **142**, 20680 (2020).
- [14] F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot ja C. Len, *Tetrahedron* **65**, 10105 (2009).
- [15] H. Nakamura, kirjassa *Introduction to Nonadiabatic Dynamics* (WORLD SCIENTIFIC, 2019), luku Introduction: What Is Nonadiabatic Transition?
- [16] D. R. Yarkony, *Accounts of chemical research* **31**, 511 (1998).
- [17] W. Domcke, D. Yarkony ja H. Koppel, kirjassa *Conical intersections electronic structure, dynamics spectroscopy*, 15th ed., toimittanut W. Domcke, D. Yarkony ja H. Koppel (World Scientific, 2004).

- [18] J. Fregoni, G. Granucci, E. Coccia, M. Persico ja S. Corni, *Nature communications* **9**, 4688 (2018).
- [19] H. Satzger, S. Spörlein, C. Root, J. Wachtveitl, W. Zinth ja P. Gilch, *Chemical physics letters* **372**, 216 (2003).
- [20] E. M. Tan, S. Amirjalayer, S. Smolarek, A. Vdovin, F. Zerbetto ja W. J. Buma, *Nature communications* **6**, 5860 (2015).
- [21] R. Liang, *Journal of chemical theory and computation* **17**, 3019 (2021).
- [22] J. H. Gross, kirjassa *Mass Spectrometry: A Textbook*, 3rd ed. (Springer Nature, 2017), luku 6. Fragmentation of Organic Ions and Interpretation of EI Mass Spectra.
- [23] E. de. Hoffmann, kirjassa *Mass spectrometry principles and applications.*, 3rd ed., toimittanut V. Stroobant (J. Wiley, 2007), luku 7. Fragmentation Reactions.
- [24] D. L. Pavia, kirjassa *Introduction to Spectroscopy*, 5th ed. (Cengage Learning, 2014), luku 4. Mass Spectrometry.
- [25] H.-F. Grützmacher, kirjassa *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, toimittanut J. C. Lindon (ElsevierOxford, 1999), pp. 637–648.
- [26] D. Matsakis, A. Coster, B. Laster ja R. Sime, *Physics Today* **72**, 10 (2019).
- [27] S. W. Crane, J. W. L. Lee, M. N. R. Ashfold ja D. Rolles, *Physical Chemistry Chemical Physics* **25**, 16672 (2023).
- [28] J. B. Theeten ja D. E. Aspnes, *Annual Review of Materials Science* **11**, 97 (1981).
- [29] J. Woollam, VASE ELLIPSOMETER brochure, 2022,
<https://www.jawoollam.com/download/pdfs/vase-brochure.pdf>,
Viitattu: 23.7.2024.
- [30] G. Lister, J. Lawler, W. Lapatovich ja V. Godyak, *Reviews of Modern Physics* **76**, 541 (2004).
- [31] R. Karlicek, C.-C. Sun, G. Zissis ja R. Ma, kirjassa *Handbook of advanced lighting technology*, toimittanut R. Karlicek, C.-C. Sun, G. Zissis ja R. Ma (Springer, 2017), luku 8. Conventional Light Sources.
- [32] R. Paschotta, Gas Discharge Lamps, RP Photonics Encyclopedia,
https://www.rp-photonics.com/gas_discharge_lamps.html,
Viitattu: 24.9.2024.
- [33] W. C. Wiley ja I. H. McLaren, *Review of Scientific Instruments* **26**, 1150 (1955).
- [34] E. Kukk, *Electron and ion spectroscopy - Lecture notes*, Turun yliopisto, 2014.

- [35] G. Pagnini ja R. K. Saxena, A note on the Voigt profile function, 2008.
- [36] J. E. Sansonetti ja W. C. Martin, Journal of Physical and Chemical Reference Data **34**, 1559 (2005).
- [37] L. Carlini, F. Montorsi, Y. Wu, P. Bolognesi, R. Borrego-Varillas, A. R. Casavola, M. C. Castrovilli, J. Chiarinelli, D. Mocchi, F. Vismarra, M. Lucchini, M. Nisoli, S. Mukamel, M. Garavelli, R. Richter, A. Nenov ja L. Avaldi, The Journal of Chemical Physics **158**, 054201 (2023).
- [38] D. Srzic, M. Žinić, Z. Meić, G. Czira ja J. Tainás, Organic Mass Spectrometry **27**, 1305 (1992).
- [39] P. Natalis ja J. Franklin, International journal of mass spectrometry and ion physics **40**, 35 (1981).
- [40] R. Zhen, W. Lu, Y. Zhou, M. Feng ja Y. Wang, Organic Polymer Material Research **1**, 6–8 (2019).