

Femtosekund fotodissociation af diodethen

Specialeafhandling om laserexcitation på femtosekund skala - teoretiske og eksperimentelle undersøgelser af diodethen samt opbygning af instrumenter og programmer til eksperimentelt brug.

af Rasmus Bøg Hansen

Københavns Universitet, Kemisk Institut

26. august 2009

Sammenfatning

Denne specialerapport har fotoexcitation og -ionisering som sit hovedemne. Særligt er diiodethen undersøgt for sin reaktionsdynamik ved absorption af fotoner i UV-området.

Første del handler således om diiodethens reaktionsdynamik på femtosekund tids-skala ved fotonabsorption. Med teoretiske undersøgelser forsøges de mulige reaktion-ers energiforhold og reaktionsveje undersøgt.

Anden del beskriver et instrument til femtosekund fotonabsorption. Dette instrument og dets virkemåde er beskrevet. I denne del er desuden beskrivelsen af det program, som blev udviklet for at opsamle data fra instrumentet og belyser en række problemstillinger og praktiske forhold. Her er de teoretiske resultater for diiodethen desuden eftervist eksperimentelt.

I bilagene findes en brugervejledning til selvsamme program. Det viser sig i praksis at selv brugervenlige programmer giver væsentligt bedre udbytte for brugerne med en brugervejledning ved hånden.

Summary

This master thesis has photo excitation and -ionization as the primary topic. Specifically diiodo ethene has been theoretically analyzed with regard to absorption of photons in the UV area of the electromagnetic spectrum.

The first part is a research on the reaction dynamics for diiodo ethene on femtosecond time scale. Utilizing theoretical research the involved reactions and energy relations of those reactions are analyzed.

The second part is a description of the instrument built to analyze photo absorption on a femtosecond time scale. The instrument is described as well as its function. In this part you will also find a description of the program developed to make data acquisition and instrument control along with some practical considerations. Here you will also find a set of experimental results for diiodoethene.

The appendix includes a user manual for the program in part two. Users can benefit from a manual even for programs with simple user interfaces.

Indholdsfortegnelse

Sammenfatning	i
Summary	iii
Forord	ix
1 Indledning	1
1.1 Historisk perspektiv	1
1.2 Diiodethen	2
2 Kvantekemiske beregninger	3
2.1 Diiodethen	3
2.1.1 Problemstilling	3
2.1.2 Reaktionsveje	3
2.2 Kvantemekaniske beregninger	5
2.2.1 Geometriberegninger	5
2.2.2 G2-metoden	6
2.2.3 Basissæt for iod	8
2.2.4 Ioniseringsenergier	9
2.2.5 Potentialflader	9
2.3 Beregninger	10
2.3.1 Strategi for beregninger	10
2.3.2 <i>cis-trans</i> -isomerisering	11
2.3.3 Iodtab	12
2.3.4 Energiberegninger	14
2.3.5 Reaktions- og ioniseringsenergier	16
2.3.6 Energiniveauer og reaktionsveje	19
2.4 Sammendrag	21

3	Eksperimentel femtosekund fotodissociation	23
3.1	Pumpe-probe	23
3.2	Optisk opstilling	26
3.3	Molekylstråle og reaktionskammer	27
3.4	Detektor	28
3.4.1	Massespektrometer	28
3.4.2	Fotoelektrondetektor	29
3.5	Program til dataopsamling	30
3.5.1	Indledende overvejelser	31
3.5.2	Beskrivelse af programkomponenter	31
3.5.2.1	Kontrol af translationsbænk	32
3.5.2.2	Dataopsamling	34
3.5.2.3	Datahåndtering	36
3.5.2.4	Brugerflade og programkontrol	37
3.5.2.5	Tekniske aspekter	39
3.5.3	Sammendrag	39
3.6	Samlet apparat	40
3.7	Undersøgelse af diiodethen	41
3.7.1	Eksperimentet	41
3.7.2	Måledata	42
3.7.3	Diskussion	45
3.7.4	Konklusion	46
4	Konklusion	47
A	Programvejledning	55
A.1	Inden programmet tages i brug	55
A.2	Den grafiske brugerflade	56
A.2.1	Programfladens elementer	56
A.3	Dataopsamling	57
A.3.1	Begreber og metoder	58
A.3.2	Indstilling af programmet	58
A.3.3	Opsamling af TOF-spektrum	59
A.3.4	Udvælgelse af flyvetider	60
A.3.5	Opsamling af transient	60
A.4	Særlige funktioner	61
A.4.1	Kalibrering	61

A.4.1.1	Kalibrering af translationsbænk	61
A.4.1.2	Kalibrering af datakort	61
A.5	Datafiler	62
B	Eksempler på datafiler	63
B.1	Pumpe-probe TOF-spektrum (.pps)	63
B.2	Pumpe-probe deltransient (.ppd)	64
B.3	Pumpe-probe totaltransient (.ppd)	64

Forord

Denne specialerapport repræsenterer afslutningen af min kandidatuddannelse i kemi på Københavns Universitet. Jeg vil benytte lejligheden til at takke Theis I. Sølling, der som vejleder gennem forløbet har været en stor hjælp med sin vedholdende og kyndige vejledning. Jeg har været yderst tilfreds med ham som vejleder.

Jeg vil takke Nerijus Rusteika, Martin Rosenberg og Theis for et godt samarbejde i forbindelse med bygningen af instrumentet og udviklingen af programmet hertil.

Steen Hammerum har med sin store viden om sprog og almen dannelse såvel som naturligvis kemi givet væsentlige bidrag indenfor alle tre områder gennem specialeforløbet.

Jeg vil også benytte lejligheden til at takke Massespektrometrisk Forskningsenhed for ikke blot for fagligt velfunderede gruppemøder men også for kage og hyggeligt samvær.

Til sidst vil jeg takke Katrine på hjemmefronten for korrekturlæsning såvel som forståelse gennem forløbet og Ingeborg for at minde mig om, at der er meget andet i verden end speciale.

Kapitel 1

Indledning

1.1 Historisk perspektiv

En meget stor og væsentlig del af kemien har i mange år været reaktionsdynamik. Energiforhold i kemiske reaktioner samt reaktionsmekanismer og produkter er en vigtig del af dette, men også reaktionshastigheder er i mange tilfælde væsentlige.

I forbindelse med kvantemekanikken kom også en lang række kvantekemiske modeller for kemiske problemstillinger til verden.⁸¹ Disse har vist sig at være nyttige værktøjer og er et godt supplement til eksperimentelle undersøgelser af reaktionsdynamik. Ikke før computeren blev opfundet og videreudviklet til tilstrækkelig regne- og lagerkapacitet, var det muligt at udregne molekylære eller reaktionsdynamiske størrelser baseret på disse beregnings- og datatunge modeller.

I dag er kvantekemiske beregninger en væsentlig del af reaktionsdynamikundersøgelser og det er muligt at udregne mange termokemiske størrelser og undersøge fænomener fra reaktionsdynamikken med ganske god nøjagtighed.

Kemiske reaktioner forløber med meget varierende hastigheder. Kemisk bindingsbrydning i relativt simple molekyler sker typisk på en tidsskala på 10 fs - 1000 fs; tiden for en molekylær vibration.²

Tidligere var det ikke muligt at bygge instrumenter med tilstrækkelig høj tidsopløsning til at undersøge reaktioner på femtosekund skala, men med moderne pulsede lasere er det muligt at undersøge bindingsbrydninger og andre hurtige reaktioner, mens de sker. A.H. Zewail fik i 1999 tildelt Nobelprisen for sit arbejde med femtosekund laser-spektroskopi; et arbejde som var med til at gøre denne type undersøgelser mulige.³

1.2 Diiodethen

Diiodethen er en forbindelse, som viser sig at tabe iod ved belysning. Således kan diiodethen i praksis ikke henstå i glas ved normalt dagslys uden at dekomponere.

Diiodethen taber iod ved denne fotokemiske reaktion, men der vides meget lidt om den kemiske proces bag dette iodtab.

Det er kendt at de to isomerer af diiodethen (*cis* og *trans*) er i stand til at isomerisere, men at dette er forbundet med en energibarriere ved stuetemperatur. Denne isomerisering kan have relevans for tab af iod ved belysning af diiodethen.

Ved excitation af diiodethen med UV-lys dannes en anslået tilstand. Herfra tabes iod som nævnt, enten enkeltvis eller samtidig. De to isomerer, *cis* og *trans* kan have forskellige reaktionsmekanismer eller måske isomerisere som en del af mekanismen.

Jeg vil derfor undersøge reaktionen ved hjælp af hurtige femtosekund laserpulser i såkaldte pumpe-probe eksperimenter. Ved hjælp af disse eksperimenter håber jeg at se signal - eller mangel på samme - fra de forskellige produkter. Desuden håber jeg at skabe et billede af de mulige reaktioners reaktionshastighed. Støttet af kvantemekaniske beregninger af reaktionsenergi og energibarrierer vil jeg forsøge at belyse reaktionsmekanismen ved excitationen af diiodethen.

Kapitel 2

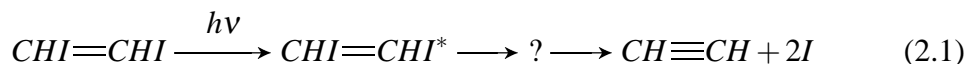
Kvantekemiske beregninger

2.1 Diiodethen

Diiodethen er et molekyle, som relativt let exciteres og ioniseres af fotoner fra en pulset laser. Diiodethen vil herved vise tab af iod. Reaktanter og produkter kan studeres og beskrives, men den hurtige reaktionshastighed gør, at reaktionen kun i ringe grad er undersøgt tidligere.

2.1.1 Problemstilling

I sin simpleste form kan reaktionen beskrives som tab af iod ved absorption af lys:



Dette er dog en grov generalisering og jeg vil ved hjælp af kvantekemiske beregninger forsøge at kortlægge og beskrive de forskellige mulige reaktionsveje. Reaktionen sker i vacuum og der kan derfor ses bort fra intermolekulære vekselvirkninger[†].

Ikke blot kan reaktionen ske både som koncerteret reaktion og som trinvis reaktion; tillige kan *trans*- og *cis*-formerne vise sig at reagere forskelligt.

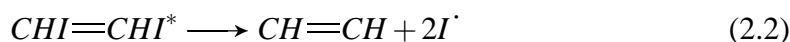
2.1.2 Reaktionsveje

cis- og *trans*-formen af diiodethen forventes at reagere ad forskellige reaktionsveje. Enkelte mulige reaktionsveje kan dog vise sig at være næsten ens. Desuden må man tage højde for, at rotation omkring dobbeltbindingen kan ske i de exciterede tilstande;

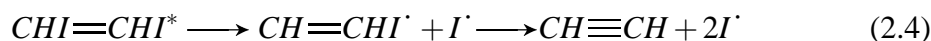
[†]Da exciterede tilstande er involveret i reaktionen og på grund af solventeffekter, kan reaktionen vise sig at løbe anderledes i solvent end i vacuum.

noget som i grundtilstanden normalt ikke vil ske på grund af energibarrieren forbundet hermed.

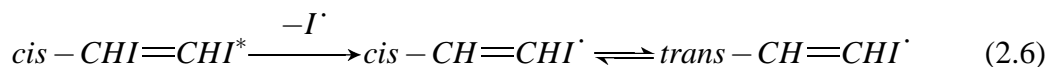
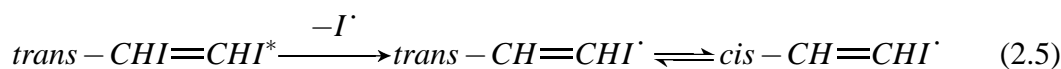
Reaktionen kan som nævnt ske som en koncerteret eller en trinvis reaktion. Således kan tab af de to iodatomer ske samtidigt. Dette kan ske ved at undersøge samtidig strækning af de to bindinger til iod. For *cis*-formens vedkommende kan dette ske som direkte tab af molekylært iod eller som to enkelte iodatomer. *trans*-formen kan formentlig ikke tabe molekylært iod direkte på grund af iodatomernes store indbyrdes afstand.



Reaktionen kan desuden løbe trinvis og altså tabe et iodatom for derefter at tabe det andet:



Reaktionsproduktet efter tab af et enkelt iodatom fra *trans*- såvel som *cis*-diiodethen er som udgangspunkt på *trans*- eller *cis*-form. Der kan muligvis som en del af reaktionsvejen ske en omdannelse mellem disse[†].



Ved et typisk pumpe-probe-eksperiment (se kapitel 3) bliver molekylet exciteret med en foton (pumpen) og ioniseres herefter med en eller flere fotoner. Potentielt er det muligt at ionisere langs hele reaktionskoordinaten, og det er derfor væsentligt at udregne ioniseringsenergier for samtlige species i de nævnte reaktioner.

Jeg vil i det følgende forsøge at belyse de forskellige mulige reaktionsveje ved hjælp af kvantemekaniske beregninger for både ioner såvel som neutrale species.

[†]Det er velkendt, at diiodethen ikke isomeriserer mellem *cis* og *trans*, da denne isomerisering har en ved stuetemperatur uoverkommelig energibarriere. Dette vil blive belyst senere.

2.2 Kvantemekaniske beregninger

Ved hjælp af kvantemekaniske beregningsmetoder, kan man beregne molekylgeometrier, dannelsesenergier, ioniseringsenergier og andre kemiske størrelser, som er i rimelig overensstemmelse med virkeligheden. Kvantemekaniske beregninger foretages ved hjælp af modeller af molekylets elektroner, kerner og orbitaler. Da der principielt er et uendeligt antal orbitaler og dermed vekselvirkninger mellem disse, er beregningerne tilnærmelser til virkeligheden.

Ved hjælp af *ab initio*-beregninger, kan man bestemme mange af disse størrelser og egenskaber. Enhver beregning foretages med en beregningsmetode, som typisk er en model af molekylets bølgefunktioner. Beregningsmetoden beskriver den måde, hvorved elektroner og orbitaler vekselvirker med hverandre og med atomkernernes elektrostatiske felter.

I en beregning skal man desuden gøre brug af et basissæt, der beskriver de orbitaler, som medtages i beregningen.

Der findes desuden sammensatte beregningsmetoder, hvor man ved brug af flere forskellige beregningsmetoder og basissæt kan opnå mere nøjagtige resultater (se afsnit 2.2.2).

Beregningerne er udført i programkomplekset Gaussian 03.⁴ Dele af beregningerne er dog udført i Gaussian 98, som blot er en ældre version af programkomplekset.

2.2.1 Geometriberegninger

Geometriberegninger er alle lavet med tæthedsfunktionalteori (DFT) med B3LYP-metoden.^{5,6} B3LYP viser sig nyttig til beregning af mindre molekyler med atomer fra første og anden periode. Med et passende basissæt for iod (se afsnit 2.2.3) er metoden desuden nyttig til beregning af mindre molekyler med iod.

Af B3LYP-beregningerne kan man desuden beregne molekylets vibrationsfrekvenser. Disse benyttes til udregning af nulpunktsvibrationsenergien (ZPVE), som fås direkte fra beregningen. ZPVE er et energibidrag, som vibrationerne i molekylet giver, selv ved det absolutte nulpunkt.

Frekvensberegninger og geometrioptimeringer er foretaget med Pople-basissættet 6-31+G(*d,p*) med kernepotentialer for iod medtaget (se 2.2.3).

De af Gaussian udregnede ZPVE-værdier skal normalt skaleres med en faktor afhængigt af den benyttede metode. For B3LYP er denne 1,006.⁷ Jeg har derfor valgt at undlade at skalere ZPVE.

2.2.2 G2-metoden

Til beregning af dannelsesenergi har jeg benyttet en modificeret udgave af Gaussian-2-metoden (G2),¹¹ da G2 som udgangspunkt ikke er defineret for iod. G2 er en videreudvikling af G1-metoden,¹² som baserer sig på Møller-Plesset-perturbationsteori (MP)⁸ og *quadratic configuration interaction* (QCISD).⁹

Energiberegningerne i G1 såvel som G2 foretages ved fastholdt geometri. Denne skal altså være bestemt med andre beregningsmetoder inden G1- eller G2-beregningerne foretages (afsnit 2.2.1). G2 er en sammensat metode, der baserer sig på en grundlæggende energiberegning som herefter korrigeres af en række beregninger. Disse korrektioner afhjælper alle forskellige mangler i den grundlæggende beregning. Der benyttes i disse beregninger forskellige metoder og basissæt, og iod er ikke beskrevet af disse basissæt. Særlige midler må derfor tages i brug for species indeholdende iod (se afsnit 2.2.3).

Energier udregnet med G1 og G2 er som udgangspunkt energier ved 0 K. Det er muligt at udregne energien ved højere temperaturer, men mine undersøgelser er fokuseret på 0 K, da instrumentet beskrevet i kapitel 3 fungerer nær det absolutte nulpunkt.

G1-metoden tager udgangspunkt i en fjerdeordens MP-energiberegning, som har en række mangler og derfor giver resultater, som i mange tilfælde er endog langt fra eksperimentelt bestemte energier og derfor i dårlig overensstemmelse med virkeligheden. G1-metodens mål er derfor at justere den beregnede MP4-energi med nogle af disse mangler.

Diffuse *sp*-funktioner viser sig væsentlige for anioner og lone pairs.¹² Der korrigeres for disse med differencen mellem energierne udregnet med de to basissæt 6-311G** og 6-311+G**. Denne korrektion kaldes $\Delta(+)$.

Hydrogen har med sin ene besatte *s*-orbital en meget lille polariserbarhed. Tungere atomer med *p*- samt særlig *d*- og *f*-orbitaler har en større polariserbarhed. MP forudsætter, at *d* og *f* er additive, men for atomer tungere end hydrogen viser dette sig at være en dårlig tilnærmelse. Der korrigeres derfor for fraværet af additivitet med differencen mellem MP4-energien med basissættene 6-311G** og 6-311G**(2*df*). Denne korrektion kaldes $\Delta(2df)$.

MP-teorien har nogle væsentlige mangler særligt for lange bindinger samt for umættede forbindelser.¹⁰ Kvadratisk konfigurationsvekselvirkning[†] viser sig at tage højde for disse mangler i MP-teorien. Denne korrektion udregnes som differencen mellem QCISD(T)/6-311G** og MP4-energien på 6-311G**-niveau. Denne korrektion kaldes $\Delta(QCI)$.

[†]*Quadratic configuration interaction*

Den resulterende G1-energi udregnes til slut som det nævnte udgangspunkt udregnet på MP4/6-311G**-niveau korrigeret med de tre ovenfor nævnte korrektioner. Herefter korrigeres den udregnede energi for nulpunktsvibrationsenergien (ZPVE) samt *High-Level Correction* (HLC)[‡].

$$E(G1) = E(MP4/6 - 311G^{**}) + \Delta(+)+\Delta(2df) + \Delta(QCI) \quad (2.7)$$

$$E_0(G1) = E(G1) + E(HLC) + E(ZPVE) \quad (2.8)$$

G1-metoden giver i mange tilfælde gode resultater, men den har fortsat en række mangler. Således forventes det i G1, at diffuse *sp*-funktioner og polarisationskorrektionen (*2df*) er additive. Denne antagelse giver anledning til en fejl som for enkelte typer forbindelser (særlig ioniske¹¹) kan blive endog ganske stor.

G1-energien korrigeres derfor med kombinerede diffuse *sp*-funktioner og de højere polarisationsfunktioner (*2df*) på atomer tungere end hydrogen; 6-311+G(*2df,p*). Dette skal sammenlignes med de adskilte bidrag fra diffuse *sp*-funktioner (6-311+G(*d,p*)) og højere polarisationsfunktioner (6-311G(*2df,p*)).

$$\Delta_1 = \Delta(+2df) - \Delta(+)-\Delta(2df) \quad (2.9)$$

Herudover foretages en korrektion, hvor en ekstra *p*-funktion tilføjes til hydrogenatomer og en ekstra *d*-funktion tilføjes til alle øvrige atomer (6-311+G(*3df,2p*)). Dette skal ses i forhold til den tidligere korrektion med kun 2 *d*-funktioner og 1 *p*-funktion. Denne korrektion (Δ_2) viser en generel forbedring i forhold til G1 men særligt for hydrider fra første periode.

$$\Delta_2 = \Delta(+3df) - \Delta(+2df) \quad (2.10)$$

G2-korrektionerne udregnes i modsætning til G1-korrektionerne på MP2-niveau. Det viser sig i praksis, at MP2 er tilstrækkeligt for at få gode resultater,¹¹ så de ekstra beregningsomkostninger ved at bruge MP4 kan udelades.

HLC fra G1 skal udelades ved G2 og en korrigeret HLC skal i stedet benyttes. Denne er bestemt således, at en lang række eksperimentelle data giver overensstemmelser med mindst mulig gennemsnitlig afvigelse.¹¹ Denne er bestemt til 1,14 millihartree pr. valenselektronpar og 0,19 millihartree pr. uparret valenselektron i molekylet. Til sidst skal ZPVE lægges til. ZPVE skal naturligvis ikke adderes i både G1-udgangspunktet og det endelige G2-resultat; ZPVE skal kun adderes til G2.

[‡]Upaarrede og parrede valenselektroner giver begge et bidrag til HLC. HLC fastsættes således at G1-energien er i overensstemmelse med eksperimentelle data for H og H₂.

$$E(G2) = E(G1) + \Delta_1 + \Delta_2 \quad (2.11)$$

$$E_0(G2) = E(G2) + E_{G2}(HLC) + E(ZPVE) \quad (2.12)$$

G2-metoden giver for mindre molekyler bestående af elementer fra de første to perioder i det periodiske system en energiberegning, som afspejler virkeligheden med en god tilnærmelse. G2-beregningen er en tilnærmelse til en beregning på QCISD(T)/6-311+G***(2df)* men giver gode resultater med væsentlig mindre beregningsomkostninger.¹¹

2.2.3 Basissæt for iod

Basissættene for G2 er som nævnt velegnet til beregninger på molekyler med atomer fra første og anden periode men som udgangspunkt ikke for tungere atomer, herunder iod[†].

Det er muligt at foretage beregninger ved at medtage alle orbitaler i iod i beregningerne. Dette betyder i praksis at det er nødvendigt at medregne 46 virtuelle α -spinorbidaler[‡] for hvert iodatom. Når beregningsomkostningerne for G2 afhænger af antallet α -orbitalerne i femte potens,¹¹ giver dette nogle ganske voldsomme beregningsomkostninger, og det er derfor ønskeligt at benytte et simplere basissæt.

Ved at betragte de inderste orbitaler i et atom som en statisk kerne (*frozen core*), kan mængden af orbitaler medtaget i beregningen reduceres drastisk. For at opnå dette tildeles disse orbitaler et potentiale (*effective core potential*, ECP) udregnet ved *ab initio*-beregninger. Dette kan gøres ved justering af kerneorbitalerne ved Hay-Wadt-metoden (HW-ECP)¹⁴ eller ved justering af orbitalernes energier (Stuttgart, S).¹⁵ Begge metoder er tilnærmelser til metoden med alle elektroner medtaget men er væsentlig mindre krævende med hensyn til beregningsressourcer. For iod synes HW-ECP-metoden at give bedre resultater end Stuttgart-metoden for dannelsesenergier[§].¹³ Resultaterne er tillige sammenlignelige med metoden, hvor alle elektronerne medregnes.

Jeg har valgt at benytte HW-ECP til beregning af G2-energier for species indeholdende iod i denne specialerapport; herefter betegnet G2(ECP).

[†]Basissættene for G2 er ikke defineret for iod og uden en videreudvikling af G2-metoden er G2 derfor ikke mulig at bruge for molekyler indeholdende iod.

[‡] α -spinorbidaler er besatte orbitaler mens β -spinorbidaler er ubesatte.

[§]Stuttgart-metoden giver bedre resultater for proton- og methylokation-affiniteter, men dannelsesenergier er mere relevant for denne specialerapport, og her giver HW-ECP bedst resultater.

2.2.4 Ioniseringsenergier

Ved ionisering med fotoner løsriveres en elektron fra molekylet, som på denne måde ioniseres uden at nå at relaxere eller på anden måde kompensere for den pludselige ionisering. Den dannede ion har derfor samme geometri som den tilstand, den blev ioniseret fra.

Da en relaxeret ion typisk vil have en anden geometri end den ikke-ioniske tilstand, vil den dannede ion altså være en vibrationelt exciteret ion (“varm ion”), som kan relaxere til en ionisk grundtilstand. Energiforskellen mellem grundtilstanden og ionen med samme geometri som grundtilstanden kaldes den vertikale ioniseringsenergi[†].

Det er ikke muligt at udregne et nulpunktsvibrationsbidrag for ioner dannet ved vertikal ionisering. Da der er tale om vibrationelt anslåede ioner, kan disse ikke bringes til det absolutte nulpunkt uden at relaxeres vibrationelt. Derfor udregnes den vertikale ioniseringsenergi for et molekyle, A, uden hensyntagen til nulpunktsbidraget ifølge ligning 2.11:

$$E'(G2) = E(G2) + E(HLC) \quad (2.13)$$

$$IE(A) = E'(G2, A^{+\cdot}) - E'(G2, A) \quad (2.14)$$

Den dannede ion vil under normale omstændigheder relaxere til sin grundtilstand i bunden af sin potentialbrønd. På Figur 2.1 ses dannelsen af den exciterede ion, som herefter har mulighed for at relaxere til sin ioniske grundtilstand.

Den adiabatisk ioniseringsenergi er forskellen mellem grundtilstanden og den relaxerede ion, mens den vertikale ioniseringsenergi kan ses som energibarrieren for ionisering ved fotonionisering. For den relaxerede ion er nulpunktsbidraget udregnet, og her kan dette medtages:

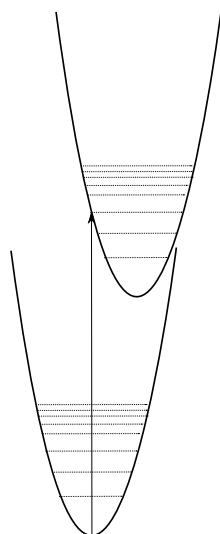
$$IE(A) = E_0(G2, A^{+\cdot}) - E_0(G2, A) \quad (2.15)$$

Ioniseringsenergiene er udregnet med G2(ECP) (og G2 for species uden iod).

2.2.5 Potentialflader

Potentialflader er ligesom frekvensberegninger og geometrioptimeringer undersøgt med B3LYP-funktionalet med basissættet 6-31+G(d,p).

[†]Den vibrationelt exciterede ion ligger lodret over den ikke-ioniske tilstand i et typisk reaktionskoordinatdiagram; se Figur 2.1.



Figur 2.1: Ionisering - vertikal ioniseringsenergi ift. adiabatisk ioniseringsenergi. Når et molekyle ioniseres af en foton, sker dette øjeblikkeligt og molekylet får ikke tid til at relaxere. Den umiddelbart dannede ion vil altså have samme geometri som molekylet. Dette vil typisk ikke være samme geometri som den relaxerede ion og der er derfor tale om en vibrationelt anslået (“varm”) ion. Den “varme” ion er således den anslåede ion, som relaxerer til sin ioniske grundtilstand.

Der er foretaget en geometrioptimering ved hvert punkt langs reaktionskoordinaten. For hvert punkt er der foretaget en energiberegning som tillige giver energien for de første fire exciterede tilstande.

Energiudviklingen for grundtilstanden og de exciterede tilstande langs reaktionskoordinaten kan nu visualiseres og undersøges nærmere.

2.3 Beregninger

2.3.1 Strategi for beregninger

For at belyse tab af iod fra diiodethen har jeg taget de tidligere nævnte beregningsmetoder i brug. Da molekylet jo som bekendt har to isomerer (*trans* og *cis*), har jeg i første omgang undersøgt omdannelsen mellem disse og undersøgt hvorvidt denne er mulig i grundtilstanden hhv. exciterede tilstande.

Herefter har jeg undersøgt tab af iod fra molekylet; både simultant og trinvis. Sammenligningen af trinvist og simultant tab samt sammenligningen mellem disse to muligheder i de to isomerer, kan muligvis fortælle hvilke reaktionsveje, der i praksis er

mulige og sandsynlige.

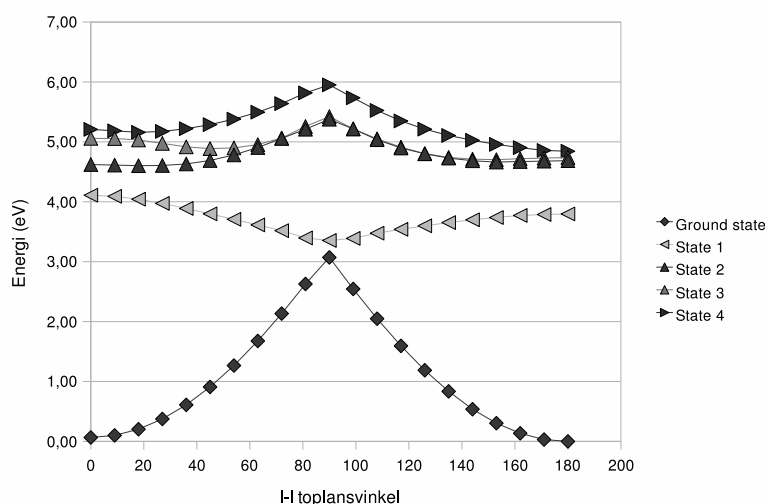
Da molekylet eller produkterne til sidst ioniseres for at kunne detekteres, har jeg desuden udregnet vertikale såvel som adiabatiske ioniseringsenergi for alle involverede species.

Til sidst har jeg forsøgt at kortlægge energiniveauerne for de implicerede species. Under hensyntagen til de tidligere fundne reaktionsveje, barrierer og energiniveauer, kan det forhåbentlig bringe et mere komplet billede af iodtabet.

2.3.2 *cis-trans*-isomerisering

Et væsentligt aspekt i reaktionen er omdannelse mellem *cis*- og *trans*-diiodethen.

cis-trans-isomeriseringen er undersøgt med beregninger. *cis*- og *trans*-isomererne blev først geometrioptimeret på UHF/3-21G-niveau. Herefter undersøgte jeg rotationen omkring dobbeltbindingen på B3LYP/6-31G(d)-niveau; denne potentialenergioverflade blev undersøgt ved at ændre toplansvinklen mellem iodatomerne i 20 trin på hver 9 grader. For hvert trin blev de fire første exciterede tilstande udregnet på tidsafhængigt B3LYP-niveau.



Figur 2.2: *cis-trans*-isomerisering. Her ses energiudviklingen (relativt til *trans*, som er den laveste energi) af grundtilstanden samt de første fire anslåede tilstande (S_1 , S_2 , S_3 og S_4) som funktion af toplansvinklen mellem iodatomerne (således er *cis* til venstre). Det ses at alle tilstande bortset fra S_1 har energimaksimum ved transition state ved 90° mens S_1 har energiminimum ved 90° . Der er altså ingen energibarriere forbundet med omdannelse mellem *cis* og *trans*.

Som det ses på Figur 2.2 ligger transition state for isomerisering mellem *cis* og *trans* ved 90° toplansvinkel mellem iodatomerne. Energimaksimum for isomeriseringen er 3 eV i forhold til *cis*-formen. *trans*-formen ligger ca. 0,07 eV lavere i energi end *cis*-formen[†]. Energibarrieren for isomeriseringen er altså 3 eV.

Første exciterede tilstand, S_1 , har en omvendt potentialenergioverflade set i forhold til grundtilstanden. S_1 har energiminimum ved 90° , hvor grundtilstanden har energimaksimum. Den meget beskedne energiforskel på 0,29 eV mellem minimum for S_1 og maksimum for grundtilstanden antyder, at der kan være tale om et konisk skæringspunkt ved 90° . Excitation til S_1 viser sig at være en HOMO/LUMO-overgang.

Anden exciterede tilstand, S_2 , har en potentialenergioverflade med samme form som grundtilstanden. Såfremt molekylet exciteres til S_2 (eller for den sags skyld S_3 eller S_4 , som begge har samme form) vil molekylet have en barriere som i grundtilstanden. Isomeriseringen er derfor ikke mulig ligesom i grundtilstanden, medmindre den absorberede foton har tilstrækkelig overskudsenergi til denne barriere. Energibarrieren for S_2 er dog væsentlig mindre (0,7 eV) end barrieren for grundtilstanden (3 eV).

Barrieren for excitation til S_1 i *cis*-formen er 4,0 eV; excitation af *trans* kræver 3,8 eV. *trans* ligger 0,26 eV lavere i energi for første exciterede tilstand i forhold til *cis*; altså en lille stabilisering af *trans*-isomeren i S_1 -tilstanden i forhold til *cis*-isomeren sammenlignet med disses grundtilstande.

Der er altså ingen energibarriere for omdannelse mellem *cis*- og *trans*-diiodethen i S_1 -tilstanden. Idet diiodethen exciteres med en foton i enten *cis* eller *trans* til første exciterede tilstand, kan de to former altså frit omdannes til hverandre. Det tab af iod, der ses som følge af excitation med fotoner, kan altså involvere en isomerisering mellem *cis* og *trans* efter excitationen men før selve tabet af iod.

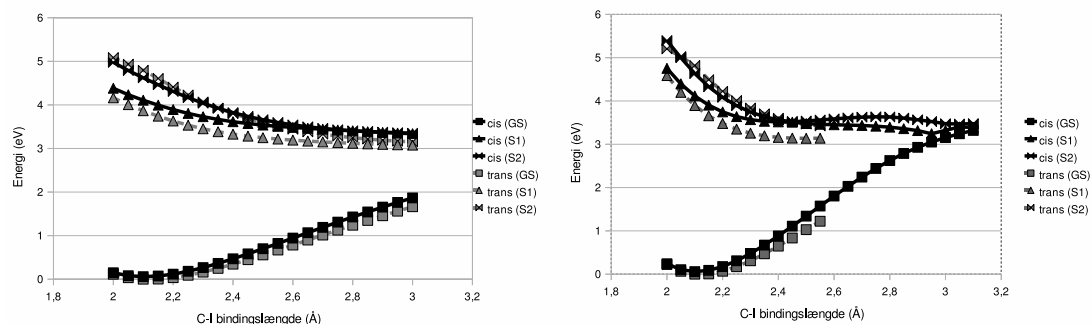
2.3.3 Iodtab

Som tidligere nævnt kan iod tabes et ad gangen eller begge samtidig. Ved at undersøge potentialoverfladen for strækning af carbon-iod-bindingerne, kan man opnå et bedre billede af iodtabet.

For både *cis* og *trans* blev potentialenergioverfladen for strækning af carbon-iod-bindingen til et henholdsvis begge iodatomer undersøgt.

Figur 2.3 viser tab af et iodatom hhv. samtidigt tab af to iodatomer. Det ses, at for begge isomerer er potentialoverfladen for grundtilstanden stejlere for tab af to iodatomer fremfor blot et; med andre ord er tab af blot et enkelt iodatom mere favorabelt

[†]Denne beskedne stabilisering skyldes den større steriske hindring mellem iodatomerne i *cis*-formen.



Figur 2.3: Strækning af 1 hhv. 2 bindinger til iod. Til venstre ses potentialfladen for tab af et iodatom for både *trans*- og *cis*-diiodethen. Til højre ses samme potentialflade for samtidigt tab af to iodatomer.

end tab af begge. I begge tilfælde synes der at være en monoton energiudvikling og der lader ikke til at være et transition state.

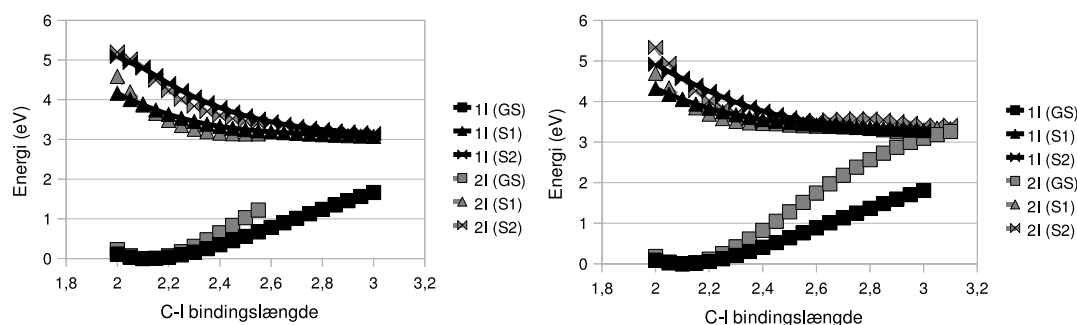
Både S_1 og S_2 viser i modsætning til grundtilstanden en frastødning mellem carbon og iod. Der er således i S_1 - og S_2 -tilstand en energigevinst ved tab af et såvel som to iodatomer og disse reaktioner er altså favorable blot molekylet er exciteret til S_1 eller S_2 .

Tab af et enkelt iodatom viser en monoton udvikling i energien og for hverken *cis* eller *trans* er der krydsning af S_1 og S_2 . Samtidigt tab af to iodatomer viser derimod et noget mere komplekst mønster. *trans* udviser et monotont energifald for både S_1 og S_2 og disse krydser ikke. I *cis* falder S_1 og S_2 derimod sammen ved 2,5 Å for derefter påny at udvise et energigab mellem S_1 og S_2 ved længere strækning af C-I-bindingerne.

Ikke overraskende viser grundtilstanden en tendens til at to iodatomer er energimæssigt dyrere at tabe end et enkelt iodatom over hele potentialoverfladen. For S_1 såvel som S_2 er det faktisk energimæssigt dyrere at tabe et enkelt iodatom end at tabe begge. For *trans* gælder dette over hele potentialfladen, mens det for *cis*-isomerens vedkommende ikke gælder omkring 2,5 Å, hvor S_1 og S_2 stort set er sammenfaldende. I Franck-Condon-området og ved længere strækning (2,6 Å - 3,1 Å) viser *cis* samme mønster som *trans*.

I Figur 2.4 ses tab af et iodatom hhv. samtidigt tab af to iodatomer for *trans* (venstre) og *cis* (højre). Her ses det at *trans*-isomerens har en helt monoton udvikling for tab af både et og to iodatomer samt for både grundtilstand, S_1 og S_2 . *cis*-isomerens viser en langt mindre monoton udvikling for samtidigt tab af to iodatomer, mens energiudviklingen for tab af et enkelt iodatom ligner den tilsvarende energiudvikling for *trans* meget.

Det ses altså, at tab af et enkelt iodatom i *trans* og *cis* giver lignende energiudvikling.



Figur 2.4: Strækning af bindinger til iod i diiodethen. Til venstre ses potentialfladerne for tab af både et og to iodatomer i *trans*-diiodethen, mens grafen til højre viser samme potentialflade for *cis*.

Dette tyder på, at energiforholdene og reaktionsmekanismerne ligner hinanden meget.

Samtidigt tab af to iodatomer viser derimod en forskellig energiudvikling mellem *cis* og *trans*. *trans* udviser en monoton udvikling for både grundtilstand, S_1 og S_2 . *cis* derimod mister monotoniciteten omkring 2,5 Å, hvor energien af S_2 endda stiger en lille smule. S_1 og S_2 er i *cis* sammenfaldende omkring 2,5 Å, mens der i *trans* fortsat er et gab mellem S_1 og S_2 . I *cis* bliver energien i S_2 større for tab af to iodatomer fremfor blot et; noget som *trans* ikke synes at vise tegn på.

Ovenstående antyder altså at samtidigt tab af to iodatomer foregår forskelligt for *cis* og *trans*. Den store afstand mellem iodatomerne i *trans* gør at disse ikke kan vekselvirke når bindingerne strækkes. I *cis* er afstanden mellem iodatomer dog væsentlig mindre og der er derfor mulighed for vekselvirkning mellem disse når bindingerne strækkes.

Der er derfor tydelige tegn på, at iodatomerne vekselvirker i *cis* efterhånden som bindingerne mellem carbon og iod svækkes. Det er derfor rimeligt at antage, at *cis*-isomeren kan tabe molekylært iod i et trin fra en exciteret tilstand, mens *trans* udelukkende kan tabe disse som atomart iod.

2.3.4 Energiberegninger

For at skabe et bedre kendskab til mulige reaktionsveje, er det væsentligt at se på de involverede reaktionsenergier og -barrierer.

Det er naturligvis væsentligt at have reaktionsenergier for den undersøgte reaktions forskellige reaktionsveje. Den undersøgte reaktion går gennem neutrale trin, men detektion foregår som beskrevet i kapitel 3 ved at ionisere de neutrale species for derefter at detektere ionerne i et massespektrometer eller de frigivne elektroner i en fotoelektron-detektor efter ionisering. Det er derfor væsentligt at kende ioniseringsenergiene









fra de forskellige tilstande.

Ved at kende alle energier for de i reaktionerne involverede species, er det muligt at skabe overblik over sandsynligheden for at de enkelte reaktioner kan finde sted ved givne excitations- og ioniseringsenergi. Således er G2(ECP)-energiene for grundtilstand, exciterede ioner (dvs. dannet ved vertikal ionisering) og relaxerede ioner beregnet for involverede species nævnt i afsnit 2.1.2. Disse energier findes i Tabel 2.1. Bemærk at “CHCHI, I-tab” ikke tidligere har optrådt i nærværende specialerapport. Dette er transition state for tab af det andet iodatom fra CHCHI. Denne tilstand er interessant for at kunne sige noget om en eventuel energibarriere for tab af det andet iodatom.

De vertikale og adiabatisk ioniseringsenergi (IE) er gengivet i Tabel 2.2. Udover ioniseringsenergiene er relaxationsenergien tillige angivet som den ekstra energi, der i tillæg til den adiabatisk ioniseringsenergi kræves for at passere gennem den exciterede ion.

Fraværet af en barriere for atomart iod skyldes, at der her ikke er noget nulpunktsbidrag. Nulpunktsbidraget kommer fra molekylets vibrationer, som et frit atom naturligvis ikke kan have. Relaxation af ionen sker ved at molekylet omarrangerer atomkernerne for at kompensere for det ændrede elektriske felt, der følger af den forsvundne elektron; noget som atomart iod naturligvis ikke er i stand til.

Tabel 2.1: G2(ECP)-energi (hartree) for involverede species.

		Grundtilstand	Vert. ion ^(a)	Adiab. ion
<i>cis</i> -CHI=CHI		-99,87187	-99,57197	-99,54713
<i>trans</i> -CHI=CHI		-99,87280	-99,57478	-99,55067
<i>cis</i> -CH=CHI [·]		-88,45349	-88,14762	-88,16820 ^b
<i>trans</i> -CH=CHI [·]		-88,45767	-88,15514	-88,16819 ^b
I ₂		-22,68307	-22,33375	-22,33670
I [·]		-11,30806	-10,88206	-10,88206
CH≡CH		-77,15465	-76,76143	-76,74102
<i>cis/trans</i> transition state		-99,77004	-99,51166	-99,58237
CHCHI [·] , I-tab		-88,46748	-88,15444	-88,19592 ^c

^(a) Vertikale ionenergi indeholder ikke ZPVE, se afsnit 2.2.4.

^(b) *cis*- og *trans*-CHCHI-ionerne relaxerer til samme ion.

^(c) Når denne ioniseres, relaxerer den til samme ion som *cis*- og *trans*-CHCHI.

Tabel 2.2: Ioniseringsenergies (eV) for involverede species. Relaxationsenergien er den ekstra energi krævet for vertikal ionisering i tillæg til energien krævet for dannelse af den relaxerede ion. Dette skyldes at fotoionisering altid går over den anslåede ion for at danne den relaxerede ion.

	Vertikal IE	Adiabatisk IE	Relaxationsenergi
<i>cis</i> -CHICI	8,97	8,77	0,19
<i>trans</i> -CHICI	8,91	8,7	0,2
<i>cis</i> -CHCHI'	8,99	7,71	1,28
<i>trans</i> -CHCHI'	8,92	7,82	1,09
I ₂	9,45	9,36	0,09
I'	11,51	11,51	0
CHCH	11,31	11,18	0,14
<i>cis/trans</i> transition state	7,72	-	-
CHCHI', I-tab	8,87	-	-

2.3.5 Reaktions- og ioniseringsenergies

Reaktionsenergies er udregnet som difference mellem produkt(er) og reaktant:

$$\Delta E = \Delta E(\text{produkter}) - \Delta E(\text{reaktanter}) \quad (2.16)$$

Energibarrieren er den højeste energi langs reaktionskoordinaten. I nogle tilfælde vil der ingen energibarriere være (f. eks. i tilfældet hvor der tabes iod fra exciteret diiodethen [afsnit 2.3.3] eller isomerisering mellem *cis*- og *trans*-diiodethen exciteret til S₁ [afsnit 2.3.2]), mens f. eks. ionisering ofte vil have den vertikale ioniseringsenergi som barriere (se Tabel 2.2).

Jeg har for overskuelighedens skyld inddelt reaktionsenergies i tre kategorier. Først gengiver jeg i Tabel 2.3 reaktionsenergies for neutrale reaktanternes reaktion til neutrale produkter. Desuden er angivet dannelsesenergies for reaktanternes i forhold til disses grundtilstand. I afsnit 2.3.2 og 2.3.3 ses at stort set ingen af disse reaktioner har nogen energibarriere (undtagelsen er tab af det andet iodatom fra CHCHI-fragmentet).

Det ses at tab af kun ét iodatom er mindre favorabelt end tab af to. Såfremt der kun tabes et iodatom ser vi, at det resulterende fragment har ingen eller en ubetydelig barriere for at tabe det andet iodatom. Dette stemmer overens med tidligere undersøgelser (afsnit 2.3.3), som tillige viser at tab af to atomer ikke bare er mere favorabelt men endda synes at ske lettere.

Det ses desuden at tab af molekylært iod er langt mere favorabelt end tab af to atom-

Tabel 2.3: Reaktionsenergi for reaktioner fra neutrale reaktanter til neutrale produkter. Dannelsesenergien er den energi som kræves for at danne udgangsproduktet; dette er i de fleste tilfælde energien krævet for at danne den anslåede tilstand. Alle energier er i eV.

	Reaktionsenergi	Barriere	Dannelse
<i>cis</i> -CH ₂ CHI* → <i>cis</i> -CH ₂ CHI' + I'	2,98	-	4,04
<i>trans</i> -CH ₂ CHI* → <i>trans</i> -CH ₂ CHI' + I'	2,89	-	3,8
<i>cis</i> -CH ₂ CHI* → CHCH + 2I'	2,73	-	4,04
<i>trans</i> -CH ₂ CHI* → CHCH + 2I'	2,76	-	3,8
<i>cis</i> -CH ₂ CHI* → CHCH + I ₂	0,92	-	4,04
<i>trans</i> -CH ₂ CHI* → CHCH + I ₂ ^(a)	0,95	-	3,8
<i>cis/trans</i> transition state	-	2,78 ^(b)	-
<i>cis</i> -CH ₂ CHI' → CHCH + I'	-0,25	-0,07 ^(c)	2,98
<i>trans</i> -CH ₂ CHI' → CHCH + I'	-0,14	0,04 ^(c)	2,89

^(a) *trans*-diiodethen skal isomerisere til *cis*-diiodethen for at kunne tabe molekylært iod.

^(b) Isomeriseringen mellem *cis* og *trans* er en reversibel proces, som for den første exciterede tilstand (S₁) er uden energibarriere (se afsnit 2.3.2). Energibarrieren her er angivet i forhold til grundtilstanden.

^(c) Tab af iod fra CH₂CHI-fragmentet har en energibarriere, der er så lille at tabet reelt er barriereløst.

are iodatomer. *cis*-isomeren viser tegn på vekselvirkninger mellem to iodatomer under strækningen af bindingerne til iod (afsnit 2.3.3) og kan derfor formentlig uden videre tabe molekylært iod. *trans*-diiodethen har samme energigevinst ved tab af molekylært iod, men da der her ikke synes at være nogen vekselvirkning under strækningen af bindingerne, må det formodes at tab af molekylært iod kun kan ske efter isomerisering til *cis*-formen.

Har molekylet absorberet tilstrækkelige mængder energi, kan ionisering ske. Tabel 2.4 viser reaktionsenergi, barriere (når der faktisk er en barriere) samt dannelsesenergien (for CH₂CHI-fragmenterne svarer dannelsesenergien til summen af dannelsesenergien for den exciterede reaktant og reaktionsenergien for dannelsen af fragmentet).

Det ses, at der kræves endog ganske store energimængder for at danne ioner (fra 6,24 eV til 10,6 eV) i tillæg til energien krævet for at excitere diiodethen. Reaktionsenergiene overstiger alle ioniseringsenergien for diiodethen. Såfremt molekylet absorberer en så stor energimængde fra starten, er det tvivlsomt om nogle af disse reak-

Tabel 2.4: Reaktionsenergier for reaktioner fra exciterede reaktanter til ioniske produkter. Dannelsesenergien er igen den energi, som kræves for at danne udgangsprodukterne. I diiodethens tilfælde er det energien krævet for at danne den anslåede tilstand. Alle energier er i eV.

	Reaktionsenergi	Barriere	Dannelse
$cis\text{-CHICHI}^* \rightarrow cis\text{-CHCHI}^{\cdot} + \text{I}^+$	14,4	-	4,04
$cis\text{-CHICHI}^* \rightarrow cis\text{-CHCHI}^+ + \text{I}^{\cdot}$	10,7	-	4,04
$trans\text{-CHICHI}^* \rightarrow trans\text{-CHCHI}^{\cdot} + \text{I}^+$	14,4	-	3,8
$trans\text{-CHICHI}^* \rightarrow trans\text{-CHCHI}^+ + \text{I}^{\cdot}$	10,7	-	3,8
$cis\text{-CHICHI}^* \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}^{\cdot} + \text{I}^+$	14,2	-	4,04
$cis\text{-CHICHI}^* \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + 2\text{I}^{\cdot}$	13,9	-	4,04
$cis\text{-CHICHI}^* \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}_2^{+\cdot}$	10,3	-	4,04
$trans\text{-CHICHI}^* \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}^{\cdot} + \text{I}^+$	14,3	-	3,8
$trans\text{-CHICHI}^* \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + 2\text{I}^{\cdot}$	13,9	-	3,8
$trans\text{-CHICHI}^* \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}_2^{+\cdot (a)}$	10,3	-	3,8
$cis\text{-CHCHI}^{\cdot} \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}^+$	11,3	-0,07	7,02
$cis\text{-CHCHI}^{\cdot} \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + \text{I}^{\cdot}$	11,0	-0,07	7,02
$trans\text{-CHCHI}^{\cdot} \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}^+$	11,4	0,04	6,69
$trans\text{-CHCHI}^{\cdot} \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + \text{I}^{\cdot}$	11,0	0,04	6,69

^(a) *trans*-diiodethen skal isomerisere til *cis*-diiodethen for at kunne tabe iod.

tioner finder sted; en så stor mængde energi ville ionisere diiodethen før nogle af disse reaktioner får mulighed for at finde sted.

I Tabel 2.5 findes reaktionsenergier, energibarrierer og dannelsesenergier (stadig relativt til diiodethen) for reaktioner med ioner som både reaktanter og produkter.

Reaktionsenergiene for de ioniske fragmentationsreaktioner ligger fra 1,6 eV til 5,7 eV. Flere af disse fragmenteringer kan altså ske med relativt beskedne overskud af energi. Det ses tydeligt, at dannelsen af $\text{I}_2^{+\cdot}$ -ionen er ganske favorabel og forbundet med de laveste reaktionsenergier. Igen er det et krav, at *trans*-diiodethen er omlejret til *cis*-formen før den kan tabe molekylært iod.

Dannelse af I^+ -ionen er energimæssigt dyr ligesom dannelsen af $\text{CHCH}^{+\cdot}$ -ionen. Der er dog en lille (ca. 0,3 eV) fordel ved at danne $\text{CHCH}^{+\cdot}$ -ionen fremfor I^+ -ionen.

Da vi tidligere har set, at ioniske produkter formentlig ikke dannes direkte fra de anslåede tilstande, er disse reaktioner udelukkende interessante i forbindelse med ionfragmentering efter ionisering med en eller flere yderligere fotoner.

Tabel 2.5: Reaktionsenergi for reaktioner fra exciterede reaktanter til ioniske produkter. Dannelsesenergien er den energi som kræves for at danne reaktantionen; denne energi kan findes i de to foregående tabeller (2.3 og 2.4). Alle energier er i eV.

	Reaktionsenergi	Barriere	Dannelse
$cis\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow cis\text{-CHCHI}^{\cdot} + \text{I}^+$	5,72	-	8,97
$cis\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow cis\text{-CHCHI}^+ + \text{I}^{\cdot}$	1,92	-	8,97
$cis\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}^{\cdot} + \text{I}^+$	5,47	-	8,97
$cis\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}_2^{+\cdot}$	1,51	-	8,97
$cis\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + \text{I}_2$	3,32	-	8,97
$cis\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + 2\text{I}^{\cdot}$	5,13	-	8,97
$trans\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow trans\text{-CHCHI}^{\cdot} + \text{I}^+$	5,7	-	8,91
$trans\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow trans\text{-CHCHI}^+ + \text{I}^{\cdot}$	2,01	-	8,91
$trans\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}^{\cdot} + \text{I}^+$	5,56	-	8,91
$trans\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}_2^{+\cdot(a)}$	1,6	-	8,91
$trans\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + \text{I}_2^{(a)}$	3,42	-	8,91
$trans\text{-CHICHI}^{+\cdot} \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + 2\text{I}^{\cdot}$	5,23	-	8,91
$cis\text{-CHCHI}^+ \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}^+$	3,55	-0,07	10,88
$cis\text{-CHCHI}^+ \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + \text{I}^{\cdot}$	3,22	-0,07	10,88
$trans\text{-CHCHI}^+ \rightarrow \text{CHCH} + \text{I}^+$	3,55	0,04	10,92
$trans\text{-CHCHI}^+ \rightarrow \text{CHCH}^{+\cdot} + \text{I}^{\cdot}$	3,22	-0,04	10,92

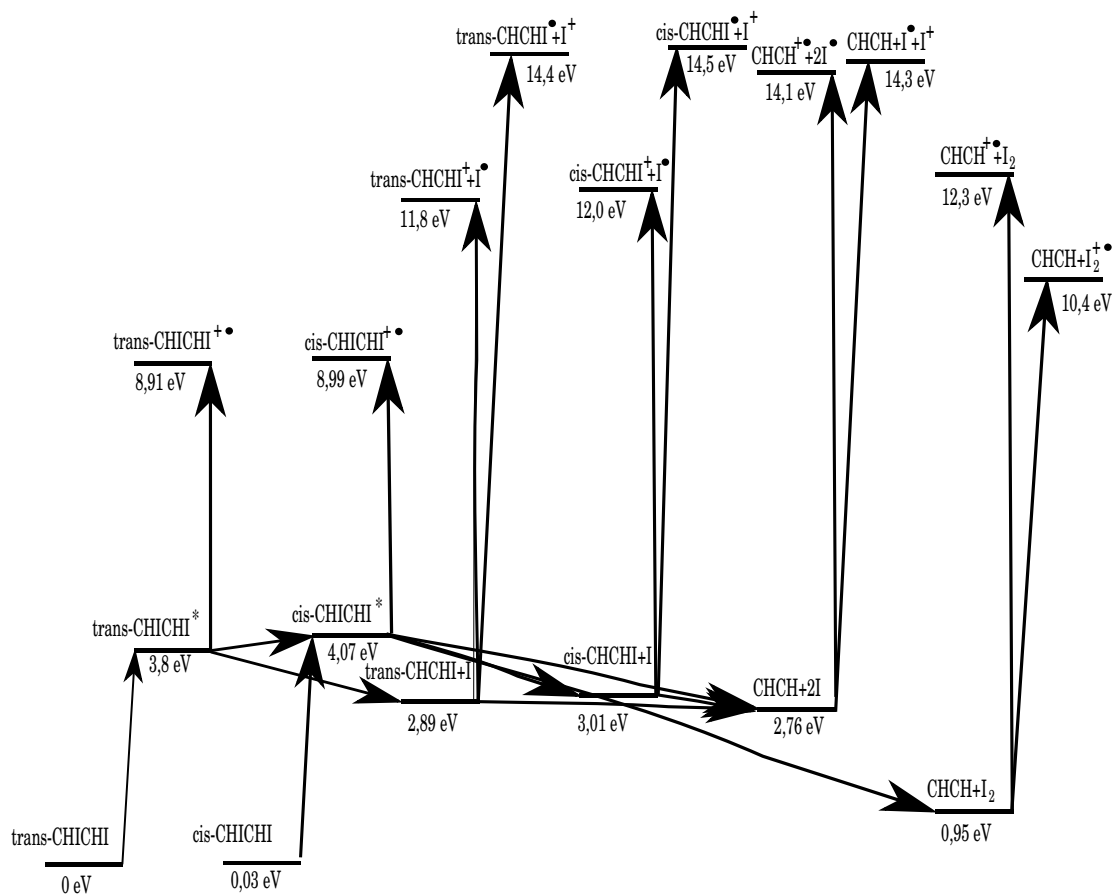
^(a) *trans*-diiodethen skal isomerisere til *cis*-diiodethen for at kunne tabe molekylært iod.

2.3.6 Energiniveauer og reaktionsveje

Som beskrevet i 2.3.2 kan det nu fastslås, at omdannelse mellem *trans* og *cis* inden tab af iod faktisk er muligt. Denne isomerisering vides desuden at være uden energibarriere for den første exciterede tilstand (S_1), mens den anden exciterede tilstand har en energibarriere ligesom grundtilstanden for isomerisering mellem *cis* og *trans*, dog væsentlig mindre end for grundtilstanden.

Udover dette er molekylet i stand til at tabe iod fra exciterede tilstande uden en energibarriere. *trans*-diiodethen taber fortrinsvis iodatomerne et ad gangen, mens *cis*-forbindelsen gerne taber molekylært iod fremfor at tabe iodatomerne enkeltvis (se afsnit 2.3.3).

I afsnit 2.3.5 er en lang række reaktionsenergi angivet og det er overvejende sandsynligt, at der ikke dannes ioner som følge udelukkende af excitation med en enkelt foton. Ionreaktionerne kan imidlertid give en bedre viden om fragmentationsmønstrene efter ionisering med en eller flere yderligere fotoner.



Figur 2.5: Reaktionsdiagram. Her ses alle involverede species sammen med deres energier, afbildet relativt med energien ud af Y-aksen. Alle energier er i eV. Desuden vises de tidligere nævnte reaktioner; dog er reaktioner med ioniske reaktanter udeladt.

I Figur 2.5 ses energier for de involverede species i et reaktionsdiagram. Desuden er vist de nævnte reaktionsveje. Reaktionsveje med ioner som reaktant er udeladt for overblikkets skyld, da de som bekendt ikke er relevante før molekylet er ioniseret med yderligere en eller flere fotoner.

Af reaktionsdiagrammet ses, at exciteret diiodethen på både *cis*- og *trans*-form ligger over produkterne i energi. Sammenholdt med de foregående undersøgelser fremgår det af energidiagrammet, at *cis*-diiodethen kan tabe både et og to iodatomer. Da energiudviklingen for tab af et og to iodatomer er meget ens langs reaktionskoordinaten, må det formodes at samtidig tab af to iodatomer, der som molekylært iod har den laveste energi, må være den fremherskende.

For *trans*-diiodethens vedkommende, kan direkte tab af to iodatomer også ske. Da

trans-diiodethen ikke kan tabe molekylært iod, er tab af et iodatom hhv. samtidigt tab af to iodatomer de to relevante reaktioner at se på. Som det ses i Figur 2.4, er energiudviklingen mere stejl for samtidigt tab af to iodatomer i forhold til blot et. Samtidigt tab af to iodatomer som atomart iod må derfor formodes at dominere, selvom tab af blot et iodatom fortsat vil være til stede.

trans-isomeren har imidlertid i anslået tilstand vist sig at være i stand til at isomerisere til *cis*. Da *cis* i modsætning til *trans* kan tabe molekylært iod med en væsentlig større energigevinst end tab af to atomare iodatomer, kan denne reaktion vise sig at være til stede eller endda dominere reaktionerne for anslået *trans*-diiodethen. For at undersøge disse reaktioner, må reaktionsdynamikken undersøges eksperimentelt. Dette kan f. eks. ske med instrumentet beskrevet i kapitel 3.

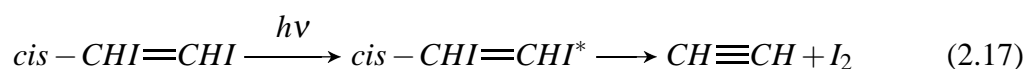
For at tab af molekylært iod fra *trans*-diiodethen kan finde sted, må molekylet være anslået til første anslåede tilstand (S_1). Dette kræver hhv. 3,8 eV for *trans* og 4,04 eV for *cis* og kan derfor ske med den tredje harmoniske (ω_3 , 266 nm, 4,55 eV) foton frembragt af instrumentet i kapitel 3.

Herefter kan reaktionsdynamikken undersøges ved at ionisere molekylet med yderligere fotoner ved forskellige tidsforsinkelser og på denne måde måle reaktionshastigheden for de konkurrerende reaktioner. I Tabel 2.2 ses ioniseringsenergier for neutrale species og i Tabel 2.5 ses reaktionsenergier for ioniserede molekyler. Det fremgår af disse, at der skal bruges mellem 4,42 eV og ca. 10 eV i tillæg til excitationens energien for at løsrive en elektron. Diiodethens exciterede tilstande kan altså i princippet undersøges med den tredje harmoniske (ω_2 , 266 nm, 4,55 eV). For at ionisering skal kunne finde sted, må der bruges fler-fotonabsorption, såfremt den anden harmoniske (ω_2 , 400 nm, 3,05 eV) bruges som probe, eller man må bruge fotoner med en kortere bølgelængde (dvs. ultraviolet).

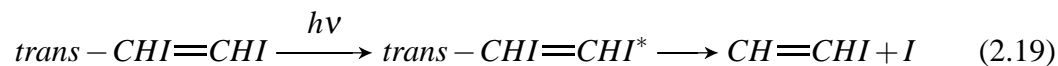
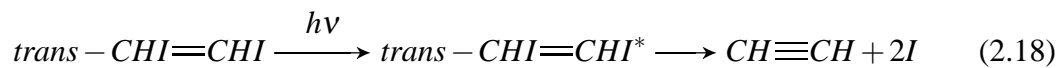
Eksperimentelle undersøgelser af diiodethen findes i afsnit 3.7.

2.4 Sammen drag

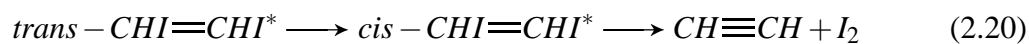
Som vi har set, er diiodethen i anslået tilstand i stand til at tabe sine iodatomer. Teoretiske undersøgelser har vist, at dette kan ske ved tab af et iodatom eller ved samtidigt tab af to. Det ses også at tabet fra *cis* kan ske som molekylært iod og at denne reaktion som den energetisk mest favorable sandsynligvis er den dominerende:



trans-diiodethen derimod er ikke i stand til direkte at tabe molekylært iod og her ses formentlig i stedet direkte tab af et og to iodatomer:



Udover dette viser det sig at *trans*-diiodethen er i stand til at omlejre til *cis*-diiodethen, hvorfra molekylært iod kan tabes som den energetisk mest favorable reaktion. Hvorvidt denne reaktion dominerer eller forekommer i mindre grad afhænger af reaktionshastigheden for omlejringen og for direkte tab af iodatomer. Dette må undersøges eksperimentelt.



Kapitel 3

Eksperimentel femtosekund fotodissociation

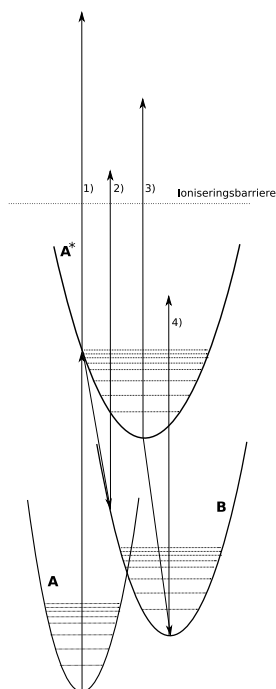
Molekylreaktioner på femtosekund skala har med tidligere tiders teknologi været vanskelig eller endog umuligt at undersøge. Med moderne udstyr med høj tidsopløsning er dette blevet muligt og kemi på femtosekund skala er derfor vokset fra ikke-eksisterende til et bredt felt på få årtier.

Pumpe-probe eksperimenter er et eksempel på en teknik til at observere reaktioner i gasfase på femtosekund skala. Jeg vil i dette kapitel beskrive pumpe-probe eksperimentet og apparatet, der er bygget til netop disse eksperimenter.

3.1 Pumpe-probe

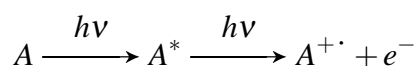
I såkaldte pumpe-probe eksperimenter udnytter man, at molekyler kan absorbere fotoner. Ved en sådan absorption vil fotonens energi excitere molekylet til en højere-liggende elektronisk eller vibrationel tilstand. I de fleste tilfælde vil molekylet forsøge at omfordele denne energi, f. eks. ved konformationsændring, bindingsbrydning og -dannelse eller - såfremt tilstrækkelig energi blev absorberet fra fotonen - udsendelse af en elektron.

Pumpe-probe eksperimentet indebærer at man beskyder det isolerede molekyle i gasfase med en laserpuls. Denne laserpuls kaldes pumpen og dennes energi er utilstrækkelig til ionisering og "pumper" derfor molekylet til en exciteret tilstand. Herefter lader man molekylet henfalde i et stykke tid og beskyder påny molekylet med en laserpuls kaldet probepulsen; eventuelt med en anden energi. Probepulsen vil have tilstrækkelig energi til at ionisere molekylet, medmindre dette er henfaldet til en lavtliggende energitilstand i mellemtiden.

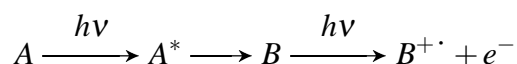


Figur 3.1: Energidiagram for en typisk reaktion på femtosekund tidsskala. Tilstanden A anslås til A^* af en foton (pumpen). A^* er således en tilstand, som både er elektronisk anslået (f. eks. til S_1) og vibrationelt anslået. Herefter ioniseres molekylet efter en tidsforsinkelse med yderligere fotoner (proben). Den anslåede tilstand kan nu enten ioniseres fra den vibrationelt anslåede tilstand (1), fra den vibrationelt relaxerede og elektronisk anslåede tilstand (3), fra et reaktionsprodukts (B) vibrationelt anslåede tilstand (2) eller fra reaktionsproduktets vibrationelt relaxerede tilstand (4). Det kan være ønskeligt at justere probens energi - bølgelængden såvel som pulsintensiteten - således at ikke alle ioniseringer kan finde sted og på denne måde gøre resultaterne simplere at tyde.

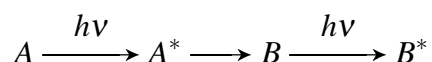
Såfremt molekylet ikke henfalder mellem fotonerne fra de to pulser eller disse rammer uden forsinkelse, ioniseres molekylet direkte af de to fotoner (1 i Figur 3.1):



Når molekylet at henfalde til en anden elektronisk tilstand, vibrationel tilstand eller en ny konformation før probepulsen absorberes, kan der stadig observeres et ionsignal såfremt den nye tilstand ligger energimæssigt højt nok til at ioniseres af probepulsen (3 og 2 i Figur 3.1). De frigivne fotoelektroner vil dog have en anden kinetisk energi, da de er løsrevet fra en anden tilstand:



Såfremt molekylets nye tilstand ligger lavt i energi eller denne når at henfalde yderligere, vil fotonerne i probepulsen have utilstrækkelig energi til ionisering og der vil ikke ses noget signal (4 i Figur 3.1):



Det ioniserede molekyle registreres nu af en detektor. Dette vil ofte være et massepektrometer, men kan være en vilkårlig iondetektor. Det er desuden muligt at detektere de løsrevne elektroner (fotoelektroner).

Pumpepulsens bølgelængde vil ofte være justeret således, at en foton er i stand til at excitere det undersøgte molekyle men ikke ionisere molekylet. Det er oftest nødvendigt at justere pulsintensiteten, så kun en foton absorberes. Da probepulsen skal ionisere molekylet, vil pulsintensiteten ofte være væsentlig højere for at sikre en større sandsynlighed for absorption af flere fotoner og dermed større sandsynlighed for ionisering.

De forskellige reaktionsveje, som molekylet kan henfalde ad, vil have forskellige reaktionshastigheder, ligesom et ioniserbart henfaldsprodukt kan reagere med en anden hastighed end det ioniserede udgangsmolekyle. Laves pumpe-probeeksperimentet med forskellige forsinkelser mellem pumpe- og probepuls, vil ionsignalet bestå af ioner fra alle ioniseringsprocesserne, og disse kan have forskellig tidsafhængighed.

Fotoelektronspektrene indeholder oplysninger om energitilstanden, som de forskellige ioniseringer er sket fra. Dette skyldes at de løsrevne elektronernes kinetiske energi er direkte afhængig af den molekylets elektroniske tilstand på ioniseringstidspunktet.

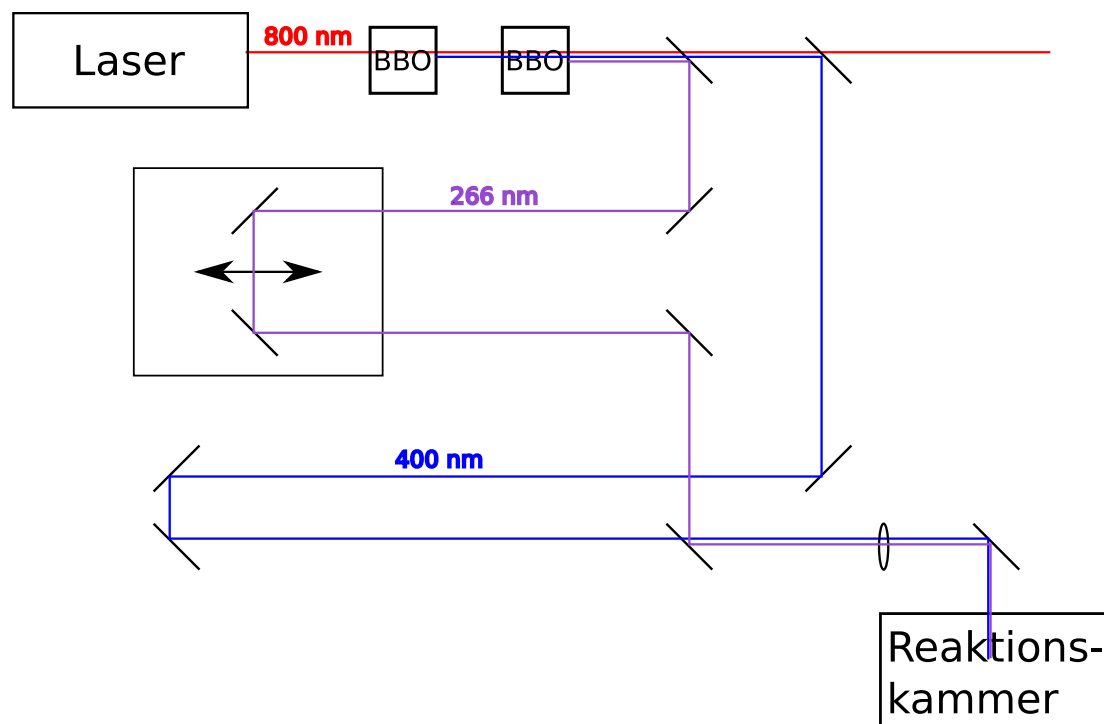
Sammenholdes data fra massespektrometret med data fra fotoelektrondetektoren, får man bedre mulighed for at se, hvilke reaktioner der sker mellem pulserne. Massepektrene har tildels intensiteter men også fragmentationsmønstre, mens fotoelektronspektrene tillige indeholder oplysninger om molekylets tidsudvikling fra excitation til ionisering.

Resultaterne fra pumpe-probe-eksperimenter kan således bruges til ikke blot at undersøge hvilke reaktioner, der sker i det exciterede molekyle, men også reaktionshastighederne for disse reaktioner. I visse tilfælde kan også energibarrierer for disse reaktioner undersøges.

3.2 Optisk opstilling

Apparatets optiske opstilling dækker over dannelse af lyspulsen i lasersystemet samt styring og manipulation af lyspulserne indtil disse når reaktionskammeret. Opstillingen kan ses i Figur 3.2 og er beskrevet i nærmere detaljer herunder.

Formålet med den optiske opstilling er at generere to lyspulser - pumpen og proben - med forskellig energi og lede disse til reaktionskammeret med en kontrollerbar forsinkelse mellem.



Figur 3.2: Apparatets optiske opstilling. En 800 nm laserpuls passerer gennem to filtre som ved hjælp af frekvensfordobling danner pulser på 266 nm og 400 nm. Disse styres ved hjælp af spejle, således at de ankommer til reaktionskammeret med en forsinkelse, som det er muligt at indstille ved at bevæge to af disse spejle. Resultatet er to laserpulser, der ankommer til samme sted i reaktionskammeret med en velkendt forsinkelse.

I Ti:Safir lasersystemet generes fundamentalpulser med en bølglængde på 800 nm med en energi på 1 mJ. Der udsendes pulser med en frekvens på 1 kHz og for hver puls udsendes et synkroniseringssignal (se afsnit 3.6).

Fundamentalpulsen passerer først igennem en β -bariumboratkrystal (BBO). Her samles to fotoner til en ved en proces kaldet frekvensfordobling, hvorved der dannes en foton med bølglængden 400 nm. Denne foton kaldes den anden harmoniske (2ω). Umiddelbart efter, passerer pulsen igennem endnu en β -bariumboratkrystal, der samler

en fundamentalfoton med den anden harmoniske og danner den tredje harmoniske (3ω) med bølgelængden 266 nm.

Pulsen passerer nu gennem et spejl, som reflekterer 3ω og lader øvrige bølgelængder passere. 3ω reflekteres nu af et spejl og ledes hen til to spejle på en bevægelig slæde, som herved kan forlænge eller forkorte vejen.

2ω passerer det nævnte spejl, som leder 3ω bort til slæden. Herefter reflekteres 2ω af et spejl, der lader fundamentalpulsen passere. 2ω reflekteres nu af to spejle, som sikrer at 2ω har en total afstand til ionkilden, som kan sammenlignes med 3ω .

2ω passerer nu gennem et spejl, der reflekterer 3ω . De to pulser følger nu samme vej og passerer gennem en linse, der fokuserer dem i samme punkt i reaktionskammeret. De reflekteres nu begge af et spejl, der leder dem ind i reaktionskammeret.

Ved at bevæge bænken med de to spejle frem eller tilbage, gøres lysvejen og dermed rejsetiden for 2ω længere eller kortere. Det er således muligt på denne måde at kontrollere forsinkelsen mellem pumpe- og probepulserne.

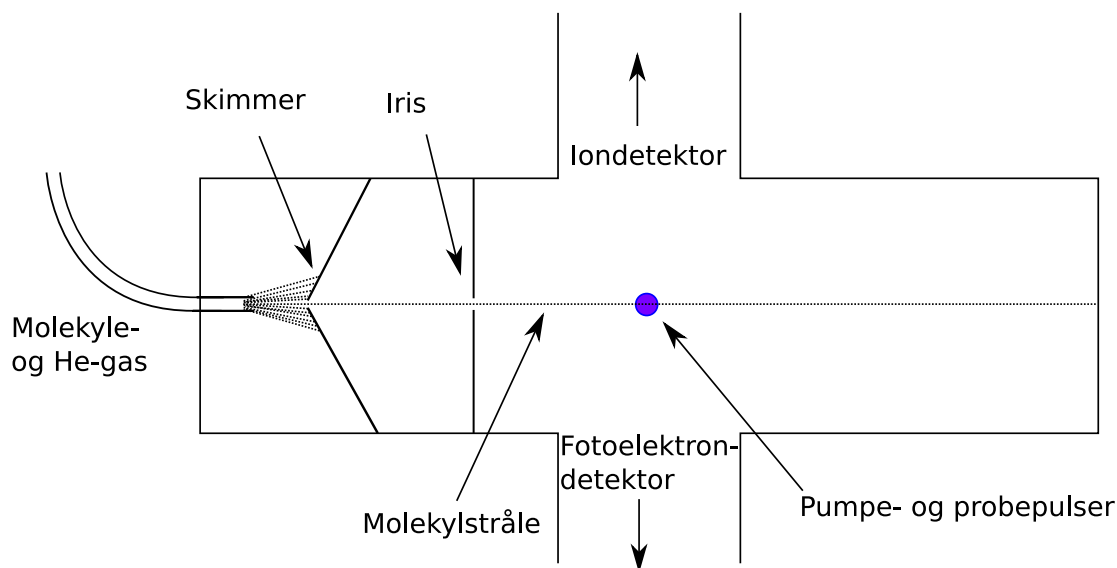
3.3 Molekylstråle og reaktionskammer

I reaktionskammeret exciteres og ioniseres de isolerede molekyler af laserpulserne. For at molekylerne skal kunne betragtes som isolerede ledes de ind i reaktionskammeret som en molekylstråle (se Figur 3.3).

Prøven gennembobles med heliumgas og ledes ind i reaktionskammerets første del gennem en $100\ \mu\text{m}$ dyse. Første del af reaktionskammeret har et tryk i størrelsesordenen 10^{-7} bar og gassen undergår her en supersonisk adiabatisk ekspansion. Herved sænkes den vibrationelle energi til nær 0 K og omsættes til kinetisk energi. Molekylernes retning er ikke veldefineret og derfor ledes de nu gennem en skimmer; en omvendt konisk dyse med $150\ \mu\text{m}$ diameter.

Efter skimmeren passerer en lille del af molekylerne ind i andet kammer, som har et tryk i størrelsesordenen 10^{-10} bar. Mellem andet og tredje kammer er placeret en iris, som fokuserer molekylstrålen inden den ledes ind i tredje kammer. I tredje kammer rammes molekylstrålen af laserpulserne og exciteres/ioniseres her.

Da molekylerne gennem reaktionskammeret er faldet voldsomt i temperatur og tryk og har gennemgået den adiabatiske ekspansion, kan de nu i praksis betragtes som værende i deres vibrationelle grundtilstand og uden vekselvirkninger med andre molekyler.



Figur 3.3: I reaktionskammeret føres molekylstrålen igennem en skimmer, som begrænser mængden af stof samt fokuserer strålen. Herefter passerer molekylstrålen en iris, som fokuserer molekylstrålen yderligere. Til sidst når molekylstrålen laserpulserne, som anslår og ioniserer molekylerne. Et massespektrometer og et fotoelektronspektrometer er koblet til for at kunne måle de resulterende ioner og fotoelektroner.

3.4 Detektor

Efter ionisering af molekylerne i molekylstrålen med fotonerne i laserpulserne, kan ioner og løsrevne elektroner detekteres i hhv. et massespektrometer og en fotoelektron-detektor.

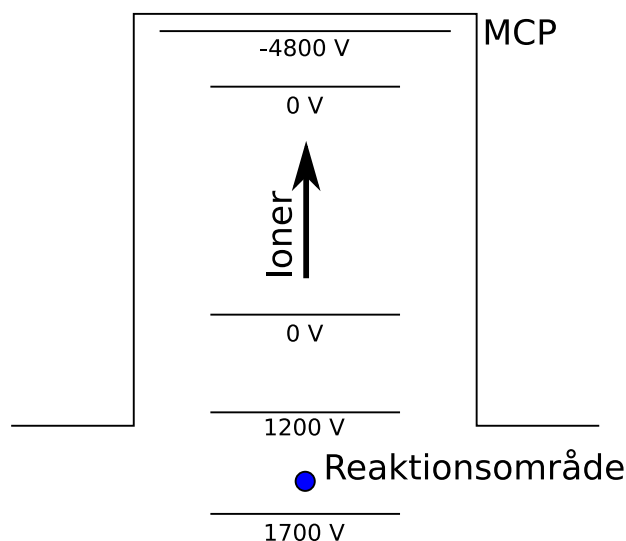
3.4.1 Massespektrometer

Det tilsluttede massespektrometer er et flyvetidsmassespektrometer (time-of-flight, TOF). Dette består af et langt rør (flyvetidsrøret), hvorover der er lagt en accelerationsspænding. I enden af røret er der placeret en MCP-detektor. Se Figur 3.4

Ionerne drages bort fra reaktionsområdet af en spænding på 250 V og accelereres herefter med 1200 V. Dette giver dem samme kinetiske energi og dermed forskellig hastighed baseret på deres masse ($E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$).

Ionerne passerer derefter gennem røret med forskellig hastighed og accelereres til sidst med 4800 V umiddelbart inden MCP-detektoren. Denne acceleration giver ionerne en større kinetisk energi, så de giver et stærkere signal i detektoren.

I en MCP-detektor (Multi-Channel Plate) rammer ionen en plade med mange små



Figur 3.4: Massespektrometret er et klassisk flyvetidsinstrument, som først accelererer ionerne med 1200 V. Efter at have passeret gennem flyvetidsrøret, accelereres ionerne voldsomt med 4800 V for at give dem en stor kinetisk energi inden de rammer MCP-detektoren. Således adskilles ioner med forskellig masse, fordi de får forskellig hastighed gennem flyvetidsrøret.

kanaler. Ionens energi frigives til detektoren, som derved udsender en kaskade af elektroner. Disse elektroner kan igen ramme siden af kanalen og frigive yderligere elektroner. Når disse forlader kanalen rammer de selve detektoren og giver anledning til et signal, som er mange gange stærkere end ionen i sig selv havde givet. MCP-pladen fungerer altså som en forstærker inden den egentlig detektor.

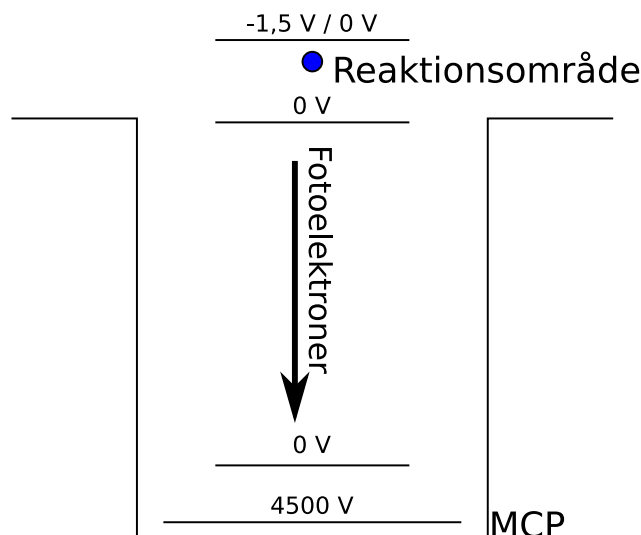
Ioner med forskellig masse vil således have forskellig flyvetid gennem flyvetidsrøret og kan derfor skelnes, da de ankommer til MCP-detektoren med forskellige tidsforsinkelser efter ioniseringen.

De nævnte accelerationsspændinger kan justeres efter det enkelte eksperiment.

3.4.2 Fotoelektrondetektor

Der løsriveres elektroner ved ioniseringen af molekylerne. De løsrevne elektroner kaldes ofte for fotoelektroner. Elektronerne kan frigives fra forskellige elektroniske tilstande med forskellig energi. De forskellige elektroniske energiniveauer giver anledning til forskellig kinetisk energi af den løsrevne elektron.

Variationen i kinetisk energi betyder at elektronerne har forskellige hastigheder ($E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$). Da elektronerne alle har samme masse, skal disse ikke exciteres til samme kinetiske energi på samme måde som ionerne, men snarere skal deres kinetiske



Figur 3.5: Fotoelektron-detektoren accelererer under normale omstændigheder ikke elektronerne frigivet ved ioniseringen (men giver dog mulighed for 1,5 V acceleration). Deres kinetiske energi og dermed hastighed er afhængigt af den tilstand, de frigives fra, og det er derfor ikke ønskeligt at justere på denne. Kort inden MCP-detektoren accelereres de med 4800 V for at give dem tilstrækkelig kinetisk energi til at give et kraftigt signal.

energi forsøges bevaret.

Apparatet er udstyret med mulighed for at accelerere elektronerne med 1,5 V, såfremt der skal udføres eksperimenter, der måtte kræve dette.

Elektronerne passerer gennem et flyvetidsrør svarende til det i massespektrometret og accelereres umiddelbart inden MCP-detektoren med 4500 V. Dette giver elektronerne samme kinetiske energi ved ankomsten til MCP-detektoren og giver dermed signaler af samme størrelsesorden. Se Figur 3.5.

Elektroner løsrevet fra en given elektronisk tilstand vil altid have samme kinetiske energi og dermed hastighed. Det er derfor muligt at skelne fotoelektroner fra forskellige elektroniske tilstande fra hinanden i fotoelektronspektret ud fra deres flyvetid.

3.5 Program til dataopsamling

For en effektiv styring af instrumenter og dataopsamling, er det væsentligt at have et velfungerende stykke programmel til formålet. En effektiv og stabil instrumentstyring og -sekvens er vigtig, men lige så vigtigt er brugervenligheden; apparatet skulle gerne kunne bruges af teknisk personale uden detaljeret kendskab til programmets og appa-

ratets interne opbygning.

Et andet væsentligt aspekt er programmets interne opbygning. Det er væsentligt at have en overskuelig opbygning, så arbejdsbyrden ved fremtidig fejlretning og vedligeholdelse gøres mindst muligt. Ved en passende modulær opbygning skaber man bedre overblik over programmet, ligesom udvikling og tilføjelse af ny funktionalitet bliver en lettere opgave.

Udskiftning af komponenter i apparaturet kan forekomme, når udstyr går i stykker eller erstattes med udstyr med anden funktionalitet. En modulær opbygning af hovedprogrammet gør udskiftning af programkomponenter som eksempelvis drivere til en meget enklere proces.

Jeg har under design og udvikling af programmet forsøgt at leve op til disse krav til design og opbygning. Jeg vil i dette kapitel nærmere beskrive opbygning og implementation af programmet. I Bilag (A) forefindes en brugsanvisning til samme program.

Jeg valgte navnet "FEPP" til programmet: Femtosekund Excitation Pumpe-Probe.

3.5.1 Indledende overvejelser

Jeg vil gennemgå programmets opbygning og sammensætning og forsøge at give læseren et overblik; især, men ikke udelukkende, med henblik på fremtidige ændringer i programmet, såfremt nyt udstyr tages i brug eller nye funktioner ønskes implementeret.

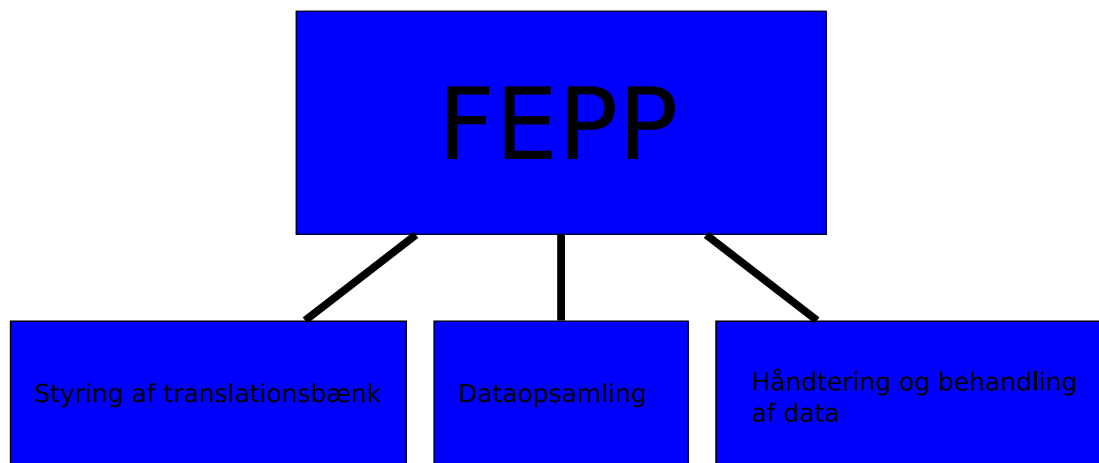
Som udgangspunkt benyttede jeg et program med lignende funktionalitet fra Jorge Peón Peralta, UNAM, Mexico. Programmet benytter andre fysiske enheder (translationsbænk, dataopsamlingskort), så disse komponenter måtte udskiftes. Senere i forløbet viste det sig, at flere komponenter måtte skiftes, da store dele af programmet var skrevet specifikt for det oprindelige udstyr. I praksis er kun ganske få dele af Jorges oprindelige program nu tilbage.

LabVIEW blev valgt som det naturlige programmeringssprog, da det oprindelige program var programmeret i dette sprog. I praksis viste LabVIEW sig at være velegnet til kommunikation med laboratorieudstyr, herunder især dataopsamlingskortet, mens meget strukturel programmering formentlig havde været gjort enklere og mere elegant i et traditionelt tekstbaseret programmeringssprog som f. eks. C++.

I figur 3.6 ses programmets opbygning fremstillet grafisk.

3.5.2 Beskrivelse af programkomponenter

FEPP er opbygget af en række programkomponenter, der som sagt så vidt muligt er modulært opbygget; f. eks. er kontrol af translationsbænk en afgrænset del af program-



Figur 3.6: Strukturel opbygning af programmet. Her ses hovedmodulen og de tre grundlæggende undermoduler, der hver især kan udskiftes/ændres uden at ændre på de øvrige dele af programmet.

met ligesom dataopsamling og brugerflade.

Labview-programmers delkomponenter kaldes “VI-moduler” og er selvstændige filer med en afgrænset funktionalitet. I FEPP består delkomponenterne (figur 3.6) af flere VI-moduler. Strukturen af VI-modulerne er vist i figur 3.7. Programmet gør desuden brug af en del indbyggede VI-moduler fra LabView.

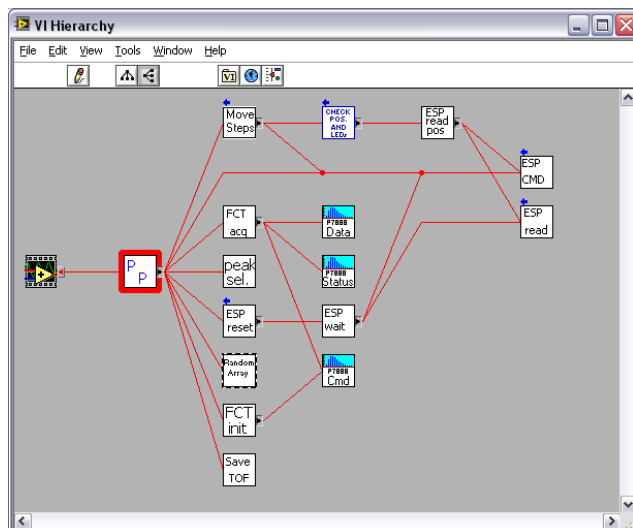
I de følgende afsnit vil jeg beskrive de enkelte delkomponenter i programmet.

3.5.2.1 Kontrol af translationsbænk

Translationsbænken bevæger spejlene og forkorter eller forlænger dermed lysets vej. På denne måde styres forsinkelsen mellem pumpe- og probepulserne. Translationsbænken er en metalslæde, hvorpå spejlene er monteret. Den bevæges af en motor i diskrete trin (steps) på $0,5\mu\text{m}$.

Translationsbænken kontrolleres af en controller, som er tilsluttet computeren via en serielport. Styringen fra computeren foregår via et veldefineret kommandosprog, som er beskrevet af producenten.¹⁶ Kommunikationen foregår derfor igennem Labviews funktioner til seriel kommunikation.

Såfremt man ønsker at skifte til en længere translationsbænk for at kunne opnå større forsinkelse mellem pumpe- og probepulserne, er det muligt at udskifte translationsbænken uden at rette i programmet, såfremt translationsbænken er understøttet af controlleren. Controllere fra samme producent kan på tilsvarende vis udskiftes uden programændringer, så længe de benytter samme kommandosprog og er tilsluttet via serielport.



Figur 3.7: Strukturel opbygning af programmet. Her ses de i programmet involverede moduler og disses indbyrdes relationer. Moduler fra LabView er udeladt i dette diagram.

Før translationsbænken kan benyttes, skal serielporten konfigureres og controlleren nulstilles. Konfigurationen af serielporten sker først og indebærer at sætte kommunikationshastighed til 19200 baud, som controlleren forventer. Herefter startes controlleren; motoren tændes, korrekte måleenheder (motortrin - *steps*) sættes, slæden køres til nulpunktet og modulet venter til controlleren er klar. Dette sker altsammen fra VI-modulet “ESP Reset”.

VI-modulet “ESP CMD” sender en vilkårlig kommando til controlleren og er altså en hjælpefunktion. På tilsvarende vis er “ESP Read” en hjælpefunktion, som aflæser et eventuel svar fra controlleren. “ESP Wait” er en hjælpefunktion, der aflæser controllerens status indtil denne er klar; denne funktion benyttes til at vente på at controlleren og translationsbænken er klar til brug. “ESP Read Pos” aflæser translationsbænkens nuværende position og omregner denne til lysets ekstra rejsetid langs translationsbænken. Denne omregning gøres ved hjælp af lysets hastighed ($3 \cdot 10^{-4}$ m/ps og translationsbænkens trinstørrelse ($0,5 \mu\text{m}$). Man skal her huske at lyset skal bevæge sig langs translationsbænken i begge retninger. Dette modul regner i picosekunder men viser desuden translationsbænkens absolutte position i trin.

Da alle disse hjælpefunktioner var på plads, var det meget simple at implementere en overordnet styring af translationsbænken. Således kan den overordnede styring nu laves uden at disse komponenter behøver kendskab om det underliggende hardware.

“Check Pos and LEDs” aflæser translationsbænkens nuværende position og viser

denne i den grafiske brugerflade.

Når modulet "Move Steps" kaldes, venter dette på at translationsbænken er klar, såfremt den er i bevægelse. Herefter sender den en kommando til controlleren og beder slæden bevæge sig til det ønskede punkt (dette skal som i "ESP Read Pos" omregnes fra picosekunder til trin (steps)). Herefter venter modulet til bevægelsen er færdiggjort og aflæser derefter position og opdaterer brugerfladen i programmet ved at kalde "Check Pos and LEDs".

Programmet kan nu i grove træk styre translationsbænken udelukkende ved at kalde modulerne "ESP Reset" og "Move Steps". Dette indebærer at translationsbænken kan skiftes ud med en anden uden at ændre andre dele af programmet end de hardware-specifikke moduler.

Hovedmodulet har et enkelt direkte kald til "ESP Cmd". Her defineres nulpunktet for slæden og er en del af kalibreringen af slæden. Dette bryder den modulære struktur og der må tages højde for dette kald, såfremt controlleren udskiftes med en anden.

3.5.2.2 Dataopsamling

Dataopsamling foregår med et FastcomTech P7888-2 multiscalerkort.¹⁷ Dette er et PCI-kort som er monteret direkte i computeren og som kommunikerer gennem en installeret driver.

Dette multiscalerkort er et kort til opsamling af data med ultrahurtig tidsopløsning; kortet har således en tidsopløsning på 2ns. Til kortet kan sluttes et synkroniseringssignal og to datasignaler; i vores tilfælde er iondetektoren og fotoelektrondetektoren de to datasignaler. Når dataopsamling er aktiv registreres en gang hvert andet nanosekund, hvorvidt der er signal eller ej; der kan altså registreres en fotoelektron/ioner hvert andet nanosekund.

Kortet har blandt sine mange indstillinger mulighed for at starte, når det modtager et eksternt startsignal. Således er den pulsede laser koblet til "START"-indgangen på kortet. Når kortet er klar, starter det dataopsamling ved modtagelse af et startsignal fra laseren; altså når en laserpuls forlader laseren. Herefter modtages datasignal fra hhv. iondetektoren og fotoelektrondetektoren på dataindgangene "STOP1" og "STOP2". Når der modtages et signal, tælles en ion på det pågældende tidspunkt.

Multiscalerkortet har mulighed for at automatisere denne kørsel af flere omgange, hvorved de opsamlede data adderes med et væsentligt bedre signal/støj-forhold. Da laseren udsender pulser med en frekvens på 1kHz, kan der opsamles op til 1000 kørsler pr. sekund, såfremt de stillede parametre tillader dette (se 3.5.2.5).

Under en kørsel sørger driveren for overførsel af data til computerens hukommelse,

og man kan derfor aflæse måledata efter kørslen. Måledata er således antal signaler (i vores tilfælde antal ioner/fotoelektroner) som funktion af tiden.

Multiscalerkortet kommer med en meget omfattende og veldokumenteret¹⁸ grænseflade til LabView og denne del af programmet er derfor ikke voldsomt komplekst. Modulerne til styring af datakortet kaldes alle FCT (FastComTech).

“FCT Init” nulstiller datakortet og sætter en række indstillinger som altid vil være ens. En evt. kørende dataopsamling stoppes, driverens konfigurationsfil indlæses og indledende forsinkelse stilles i trin af 16 ns. Her stilles også maksimal dataopsamlingstid, altså hvor lang tid et spektrum skal strække sig over, samt ROI (Region Of Interest) til samme område, da vi senere selv foretager databehandling og udvælgelse af data.

“FCT Acq” foretager en enkelt dataopsamling. Såfremt datakortet er aktivt, stoppes dette inden en dataopsamling startes. Først stilles kortet til at køre flere enkelte spektre (sweeps) og adderer disse til et totalspektrum (Sweep Mode). I et givet “sweep” kan kun detekteres en ion/fotoelektron pr. signal; antallet af “sweeps” er med andre ord det maksimale antal fotoelektroner/ioner, der kan detekteres på et givet tidspunkt efter laserens synkroniseringssignal. Antallet af sweeps, start-forsinkelse og dataopsamlingstid stilles efter “sweep mode”. Herefter startes kørslen, der ventes 50ms (se 3.5.2.5) og når kortet er færdigt, aflæses data og returneres. Kortet skal altså startes og stoppes før og efter hvert sweep.

“FCT Acq” tillader at opsamle data mens datakortet er i en konstant kørende tilstand, “continuous”. I denne tilstand nulstilles datakortet kun inden den første måling laves (hvorvidt det er første måling kan ses på data i hovedprogrammet) og sættes i stedet til ikke at stoppe. Således optages “sweeps” til datakortet stoppes. Herefter slettes spektret i driveren. modulet venter i et antal millisekunder svarende til antal sweeps, der skal optages. Data kan nu aflæses, men da man er afhængig af det præcise aflæsningstidspunkt, kan man ikke være sikker på antallet af optagne sweeps. Data normaliseres derfor til det ønskede antal sweeps.

Når spektret er opsamlet, konverterer “FCT Acq” data til en tabel med signal som funktion af tidspunkt fra modtagelsen af synkroniseringssignalet fra laseren. Da tiden ikke er en del af data returneret fra datakortets underliggende driver, skal denne tilføjes til tabellen. Den resulterende tabel over måledata returneres; dog returneres i stedet en fejlmelding, hvis dataopsamlingen mislykkes.

Dataopsamlingen består udelukkende af disse to moduler. Såfremt datakortet skiftes ud med et andet, kan det i programmet skiftes ved blot at udskifte disse to moduler.

3.5.2.3 Datahåndtering

Rå data fra "FCT Acq" består basalt set blot af et massespektrum. Ud fra dette massespektrum kan udvælges flere toppe og ikke blot en enkelt. Arealet af toppe i spektret udregnes i "Peak sel"-modulet. Her skal specificeres tidspunkter og bredder for alle toppe, der ønskes udvalgt. Arealet af toppen udregnes i dette modul og returneres. Såfremt der ikke specificeres enkelte toppe, integreres det totale spektrum.

Data opsamles i kørsler, hvor en enkelt kørsel i realiteten er et massespektrum. En kørsel foretages ved et kald til "FCT Acq" og massespektret returneres. Herefter integreres de valgte toppe i "peak sel". Køres der flere kørsler ved forskellig pumpe/probe-forsinkelse, kan man for hver enkelt af de valgte toppe konstruere en såkaldt transient. En kørsel kan vises så snart den er kørt og transienten kan fremvises efterhånden som kørslerne skrider frem.

En transient er signalets intensitet i forhold til forsinkelsen mellem pumpe- og probe-pulserne. Man ser altså på henfaldet af den exciterede tilstand, som pumpepulsen bringer molekylet i. Når proben absorberes, kan det exciterede molekyle stadig være intakt eller det kan have reageret til flere forskellige reaktionsprodukter. Det kan derfor være nyttigt at kunne se på flere samtidige toppe i massespektret i samme transient.

Når et massespektrum er opsamlet, kan data i ubehandlet form gemmes i en fil til senere databehandling. Sammen med data bliver parametrene for kørslen gemmes (sweep time, køretid mv.) samt en dato for kørslen. Dette viser sig i praksis meget nyttigt, da data derved bliver meget nemmere at finde rundt i. Disse oplysninger gemmes i sidehovedet i filen, efterfulgt af rå data: Flyvetid, datakanal 1 og datakanal 2. Der opsamles altså data på begge kanaler samtidig, men kun en datakanal benyttes til udregning af transienten; ønsker man transienten beregnet for den anden datakanal, kan rå data benyttes til at beregne denne. Et massespektrum gemmes så snart det er optaget i modulet "Save TOF". Det er valgfrit om de enkelte massespektre gemmes.

Transienten beregnes som beskrevet løbende efterhånden som kørslerne skrider frem. Når hele målingen er færdig, er den endelige transient beregnet og kan gemmes. Som før gemmes informationer om kørslen - pumpe/probe-forsinkelse, antal målinger mv. i sidehovedet i filen sammen med datoen for kørslen. I sidehovedet er også en liste over målte toppe og disses bredde. Herefter følger data: Pumpe/probe-forsinkelse efterfulgt af integralerne for toppene i samme rækkefølge som toppene er nævnt i sidehovedet. Data gemmes altid og dette sker i modulet "Save TOF".

Et eksempel på disse filformater findes i Bilag B.

Transienten kan kun beregnes på en datakanal ad gangen og altså kun beregnes for fotoelektroner eller ioner. Når "FCT Acq" kaldes, angives, hvilken datakanal (STOP1

eller STOP2 - internt i programmet angivet som 1 hhv. 2) transienten skal beregnes ud fra.

Udover de her nævnte moduler, inkluderer programmet et modul, "Randomize array", som arrangerer en tabel i tilfældig rækkefølge.

3.5.2.4 Brugerflade og programkontrol

Brugerfladen og programmets synlige kontroller og funktioner findes alle i hovedmodul, "FEPP". Selve modulet er ganske omfattende, men indeholder programmets 7 hovedfunktioner, som jeg vil gennemgå i dette afsnit.

Grafisk udseende: Det oprindelige program af Jorge Peón Peralta havde en meget omfattende mængde funktionalitet, som var målrettet mod det måleudstyr, det blev benyttet til. Fremfor at skulle lave omfattende ændringer i rutiner såvel som brugerflade for at tilpasse til vores måleudstyr, valgte jeg derfor at skrive modulet helt om. Designet af brugerfladen blev lavet så simpelt og gennemskueligt som muligt, da dette vil gøre den daglige arbejdsgang lettere og skabe mindre mulighed for at gøre fejl ved brugen af programmet. Programmet er opbygget af en række tydeligt adskilte dele (se figur A.1 med veldefinerede funktioner, som er nærmere beskrevet i A.2. Programmets brugerflade er nærmere beskrevet i Bilag A.

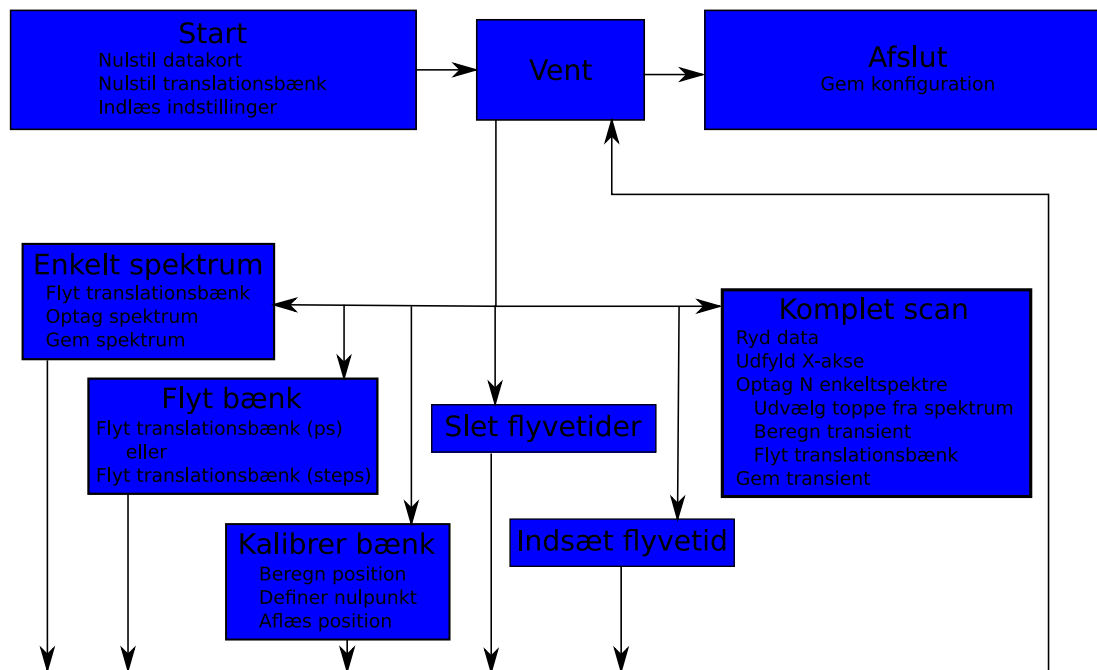
Rutiner i hovedmodulet: Hovedmodulets forløb er gengivet i figur 3.8.

Når programmet startes, indlæses programkonfigurationen fra en konfigurationsfil. Herefter nulstilles datakort samt translationsbænk og spejlene køres til nulpunktet. Nulpunktet er defineret ved en tidligere kalibrering (se afsnit 3.5.2.1) eller til nulpunktet defineret fra fabrikken - midten af bænken.

Herefter kan indstillinger i programmet justeres af brugeren og programmet venter på at brugeren vælger en funktion. Når en funktion er udført, returnerer programmet til dette sted og venter påny på brugeren. Når brugeren vælger at afslutte programmet, gemmes konfigurationen og programmet afsluttes.

Brugeren kan vælge at flytte slæden manuelt. Dette gøres med knapperne "MOVE" og kan gøres i enten picosecunder (forsinkelse mellem pumpe- og probepulser) eller i trin ("steps"). Dette gøres med samme funktion og kan benyttes til kalibrering af nulpunktet mellem pumpe- og probepuls.

Når nulpunktet er fundet, kan denne indstilling gemmes med "Define this position home". Her beregnes slædens absolutte position i trin ("steps") og gemmes i hukom-



Figur 3.8: Strukturel opbygning af hovedmodulet. Her kan programvejen følges afhængigt af hvilke handlinger brugeren foretager.

melsen, der sendes en nulpunktskommando til controlleren og indikatorerne i brugerfladen opdateres.

Der kan indsættes nye flyvetider i tabellen over flyvetider. Den nye flyvetid og topbredden indsættes i en tabel, som først benyttes ved databehandling. Tabellen over flyvetider kan desuden ryddes helt.

Ved kørsel af et enkeltspektrum (“Run single acquisition”) optages et enkelt massepektrum ved en given tidsforsinkelse mellem pumpe- og probepuls. Her flyttes spejlene til den ønskede forsinkelse, et spektrum optages og data gemmes. Da der kun optages et enkelt spektrum, beregnes der ikke en transient.

Når brugeren vælger at optage et fuldt pumpe-probe-spektrum, slettes resultatdata først. Herefter udfyldes en tabel med alle forsinkelser, der skal undersøges. Denne liste kan arrangeres i tilfældig rækkefølge; dette gør at en evt. systematisk ændring i signalet undervejs i stedet optages som støj. Herefter optages et spektrum svarende til alle forsinkelser. For hvert spektrum beregnes arealet af alle udvalgte toppe, transienten beregnes, hvis ønsket gemmes massespektret og herefter flyttes spejlene. Transienten gemmes til sidst. Såfremt flere kørsler er valgt, gentages processen og transienterne lægges sammen. Dette har i princippet samme resultat som at køre med flere målinger pr. massespektrum, men da målingerne startes over en længere periode, er det mindre sandsynligt at en ændring i signalet over tid, fejltolkes som et egentligt signal. Som

nævnt i afsnit 3.5.2.3) beregnes udelukkende ud fra en datakanal og brugeren skal derfor vælge “STOP1” eller “STOP2”.

3.5.2.5 Tekniske aspekter

Undervejs i udviklingen af programmet, opstod der en række tekniske aspekter, som jeg vil bruge et par ord på.

Det viser sig i praksis, at tidsmæssige aspekter er yderst vigtige, særlig i forbindelse med datakortet. Datakortet kører med meget høj tidsopløsning i forhold til meget computerudstyr og det er derfor væsentligt at det kan nå at aflevere opsamlede måledata. Dertil bruges en ultrahurtig intern hukommelse. Denne skal imidlertid klargøres før en måling kan startes og alle kredsløb skal sættes korrekt. Datakortet og driveren til dette klarer dette for brugeren, men klargøringen tager et øjeblik, som man må vente på; derfor er det vigtigt at vente på at målingen faktisk starter. I praksis viste 50ms sig at være tilstrækkeligt.

Udover dette, har datakortet en dødtid efter dataopsamling, hvor data afleveres til computeren og kredsløbene stilles tilbage. Det betyder at en ny dataopsamling ikke nødvendigvis kan startes umiddelbart efter den første; først når dødtiden er overstået, kan en dataopsamling startes. Med korte flyvetider (disse kaldes “Sweep time” i datakortet), er målingen færdig længe før næste måling (“Sweep”) begynder og dødtiden har ingen betydning. Når flyvetiden kommer i nærheden af tiden mellem to “Sweeps” (i vores tilfælde laserpulser), kan dødtiden lappe over to “sweeps”, og man må derfor springe en puls over, før den næste måling startes. I praksis kan lange flyvetider derfor føre til en fordoblingen af tiden til at optage målinger.

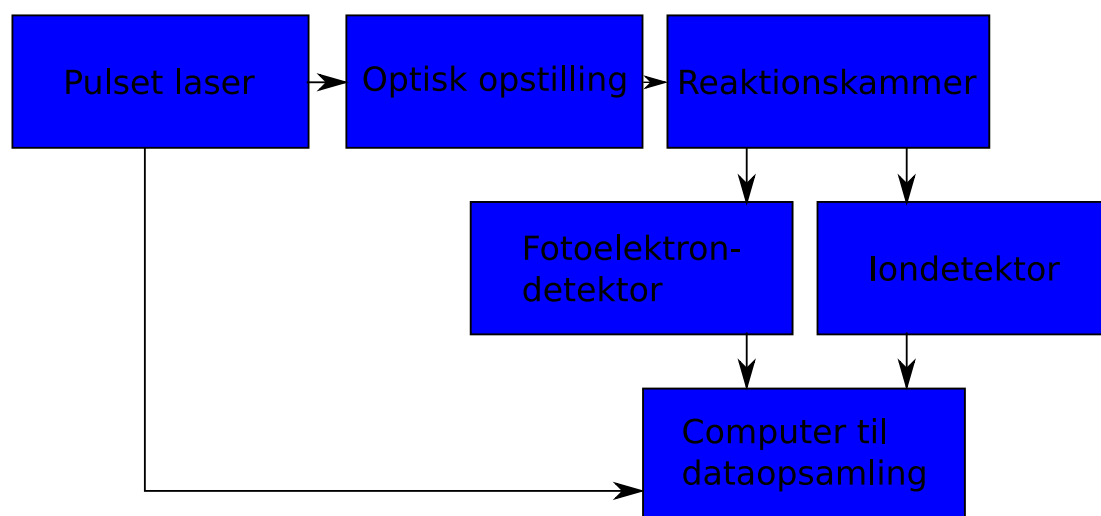
Opsamler man f. eks. data med en 1000 “sweeps” pr. scan, kan der i teorien opsamles 1000 “sweeps” pr. sekund idet laserens pulsfrekvens er 1KHz. Når starttiden tages i betragtning, er denne tid en smule højere (1050ms pr. scan); hertil skal lægges den tid computeren bruger på at beregne mellem scans. Typisk vil den indledende ventetid forlænge målingen med 5-10%.

3.5.3 Sammendrag

Labview viste sig at være et nyttigt programmeringssprog til opsamling af laboratoriedata og kontrol af instrumenter. Med den modulære opbygning af programmet, er det min opfattelse, at der er lykkedes at skrive et velfungerende og overskueligt program. Programmet kan lave basal dataanalyse, men gemmer stadig alle måledata, så der er muligt at lave yderligere dataanalyse på et senere tidspunkt.

3.6 Samlet apparat

I det fuldstændige apparat (se Figur 3.9) sendes laserpulserne fra laseren gennem den optiske opstilling og pumpe- og probepulserne rammer molekylstrålen i reaktionskammeret adskilt af den indstillede tidsforsinkelse. Her ioniseres molekylerne og detekteres i et massespektrometer ligesom de løsrivne elektroner detekteres i en fotoelektron-detektor



Figur 3.9: Apparatets samlede opbygning. Her ses at laseren udsender laserpulsen, som passerer gennem den optiske opstilling til reaktionskammeret. Herefter måles de frigivne ioner og elektroner i detektorerne og disse data opsamles af computeren med FEPP-programmet. Laseren udsender et start-signal til computeren, når laserpulsen udsendes, således at computeren ved hvornår det skal starte dataopsamlingen.

Data opsamles i en computer udstyret med et indstikskort, der med høj tidsopløsning (2ns) kan registrere signaler fra fotoelektron- og iondetektorerne. Laserens udsender desuden et synkroniseringssignal, der er sluttet til computeren.

Computeren registrerer således hvornår en laserpuls afsendes fra laseren. En måling kan startes, når pulsen afsendes fra laseren og data kan herefter opsamles fra massespektrometer og fotoelektron-detektor.

Spejlenes bevægelse i den optiske opstilling kan desuden kontrolleres fra samme computer og der er dermed basis for at stort set al instrumentstyring og dataopsamling kan foretages fra computeren med det beskrevne program.

3.7 Undersøgelse af diodethen

Det ovenfor beskrevne instrument kan benyttes til at undersøge diodethen, som jeg har undersøgt teoretisk i kapitel 2.

Det er her interessant at undersøge, hvorvidt exciteret diodethen kan tabe et iodatom, to iodatomer eller molekylært iod. Herudover er det desuden interessant at undersøge disse reaktioners forløb på femtosekund-skala; i praksis ved at se på deres afhængighed af tiden mellem pumpen og proben. Således kan f. eks. tab af molekylært iod fra *trans*-diiodethen muligvis være forsinket af isomeriseringen mellem *trans*- og *cis*-diiodethen.

Mine undersøgelser er fokuseret på *trans*-diiodethen.

3.7.1 Eksperimentet

Instrumentet stiller udover fundamentalpulsens på 800 nm også den anden og tredje harmoniske puls (ω_2 og ω_3) på 400 nm og 266 nm til rådighed. Som beregninger har vist, kræves hhv. 3,8 eV og 4,04 eV for at excitere *trans*- og *cis*-diiodethen til S_1 . ω_3 (266 nm) er pulser af fotoner med en energi på 4,66 eV. Således er 266 nm tilstrækkelig til at excitere diiodethen - *cis* såvel som *trans*. Det er sandsynligt at ramme S_1 uden at ramme S_2 eller højere tilstande ved at bruge 266 nm som pumpe.

400 nm pulsen bruger jeg som probe. Da ioniseringsenergiene for de involverede species ligger mellem 8,91 eV og 11,51 eV mens probefotonernes energi er 3,1 eV, er det altså nødvendigt at absorbere flere probefotoner for at ionisere molekylerne.

For at undgå absorption af flere pumpefotoner, er det nødvendigt at justere intensiteten af pumpepulsens så lavt som muligt. Da pulsen har en nogenlunde veldefineret bølgelængde, har fotonerne omtrent samme energi og en lavere energi betyder derfor færre fotoner med deraf følgende mindre sandsynlighed for fler-fotonabsorption. Målingerne er optaget med en pumpeintensitet på 1,1 μJ .

I ionkilden bevæger molekylerne sig i molekylstrålen med en ikke uanselig hastighed.[†] Efter ioniseringen bevæger de sig fortsat med denne hastighed på tværs af flyvetidsrørets retning. I praksis viste det sig at dette gjorde det svært at fokusere ionerne på MCP-detektoren, hvorfor accelerationsspændingen i stedet blev sat til 2000 V, mens ionerne blev ekstraheret ud af reaktionsområdet med ca. 1000 V.

Før de to pulser rammer molekylstrålen, er molekylerne ikke i stand til at ioniseres, og der vil ikke ses noget signal (kun baggrund). Pumpepulsens alene er ikke i stand til at ionisere molekylet direkte, så fra denne ankommer vil der intet signal være. Såfremt

[†]En molekylstråle bestående af ren helium har en hastighed på ca. 1700 m/s. Med tungere molekyler som diiodethen i molekylstrålen bliver denne noget langsommere.

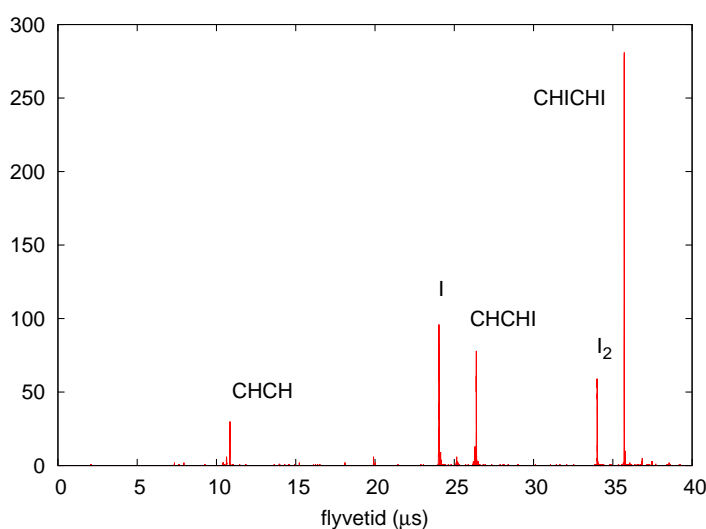
den exciterede ion har en reaktionsvej med et ionisk produkt vil der dog ses et signal herfra; ligeså kan der muligvis observeres et lille signal fra absorption af flere pumpefotoner[†]. Når probepulsen rammer molekylstrålen ioniseres molekylerne og der bør ses et tydeligt signal. Rammerpumpe- og probepulsen molekylstrålen samtidig vil en stor del af molekylerne sandsynligvis absorbere begge og ioniseres direkte og dermed give det kraftigste signal fra molekylarionen. Rammer probepulsen efter pumpepulsen, får molekylet tid til at reagere, og der vil derfor formentlig ses et fald i molekylarionens signal, mens andre reaktionsveje kan have en anderledes tidsudvikling. Det er derfor muligt at søge efter $t=0$ (når pulserne rammer uden tidsforskel) ved at finde det sted hvor molekylarionen har stærkest signal kort efter et signal i det hele taget ses.

Når $t=0$ er fundet, kan et massespektrum optages. Ved $t=0$ vil direkte ionisering ses. Her vil der dannes mest af molekylarionen og der kan derfor måles et massespektrum, der viser et typisk fragmenteringsmønster for molekylarionen.

Toppene i massespektret kan nu tilordnes og toppene svarende til interessante ioner kan udvælges. Disse toppes udvikling som funktion af tidsforskellen mellem pulserne kan nu følges ved at justere tidsforskellen og måle antallet af ioner til hver enkelt tidsforskel.

3.7.2 Måledata

Da pumpe- og probepulsen ramte molekylstrålen samtidig, lykkedes det at optage et massespektrum, som ses i Figur 3.10. Tilordningen af toppene ses i Tabel 3.1.



Figur 3.10: Time-of-flight spektrum af *trans*-diiodethen.

[†]Dette er ikke ønskeligt og grunden til at pumpeintensiteten sættes så lavt som muligt.

Tabel 3.1: Toppe i massespektret

Ion	Flyvetid (μs)	Masse (au)
CHICHI^+	35,7	280
I_2^+	34,0	254
CHCHI^+	26,4	153
I^+	24,0	127
CHCH^+	10,9	26

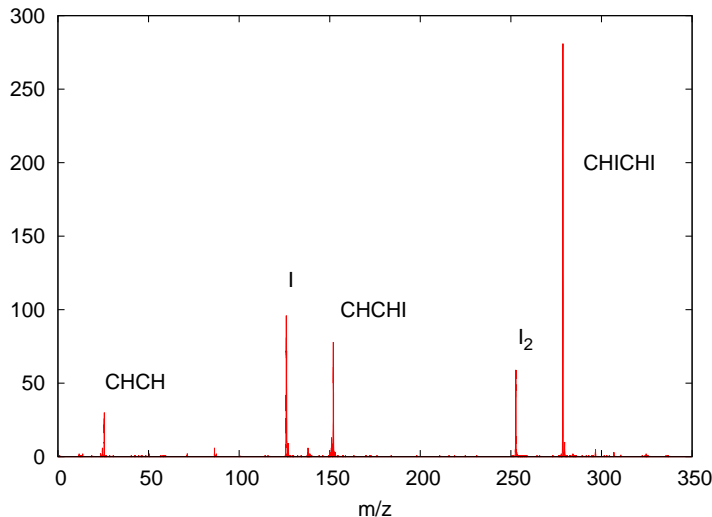
Flyvetiden kan matematisk beskrives med:

$$t = C_1 + C_2 \cdot \sqrt{m/z} \quad (3.1)$$

Jeg har beregnet C_2 ved at sammenligne toppene for molekylarionen og toppen for acetylen:

$$t_{\text{CHICHI}} - t_{\text{CHCH}} = C_2 \cdot \sqrt{m_{\text{CHICHI}}/z} - C_2 \cdot \sqrt{m_{\text{CHCH}}/z} \quad (3.2)$$

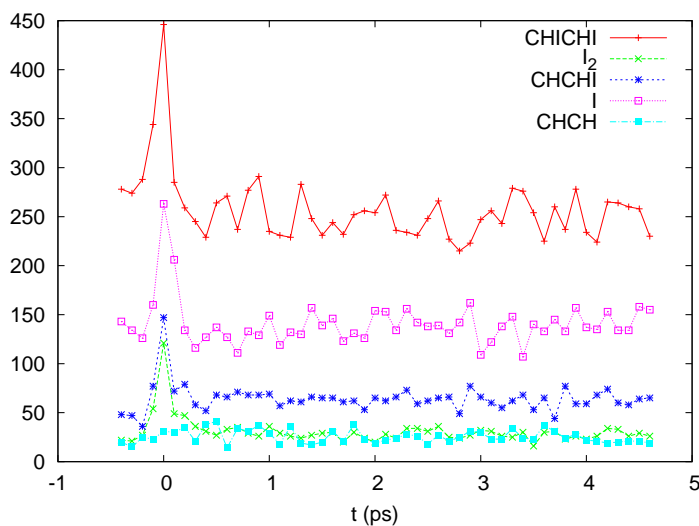
Dette giver $C_2=2,13715$. Det er nu muligt at udregne C_1 ved hjælp af ligning 3.1 og toppen for acetylen til $C_1=-0,0413595^\dagger$. Det er nu muligt at omregne time-of-flight-spektrummet til et egentligt massespektrum. Dette ses i Figur 3.11.

Figur 3.11: Massespektrum af *trans*-diiodethen.

Med toppene i massespektret tilordnet, er det muligt at undersøge den tidsmæssige udvikling af *trans*-diiodethens massespektrum optaget ved forskellige forsinkelser

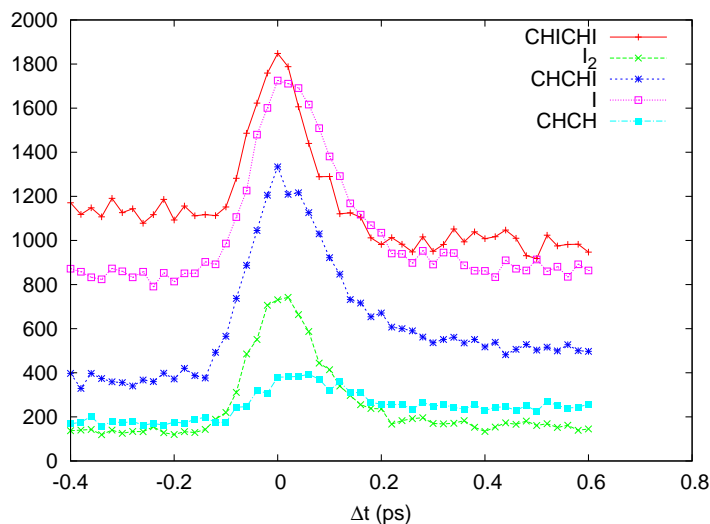
[†] C_2 beregnes ved hjælp af de øvrige toppe til mellem -0,04136 og -0,04846, så der er rimelig overensstemmelse mellem toppene.

mellem pumpe- og probepulserne. I massepektret integreres hver enkelt top, som ønskes undersøgt. Intensiteten - og dermed antallet af ioner - af toppene kan nu plottes som funktion af forsinkelsen mellem pumpe- og probepulsen. Programmet FEPP (se bilag A) gør dette for en, når man har udvalgt de rette ioner.



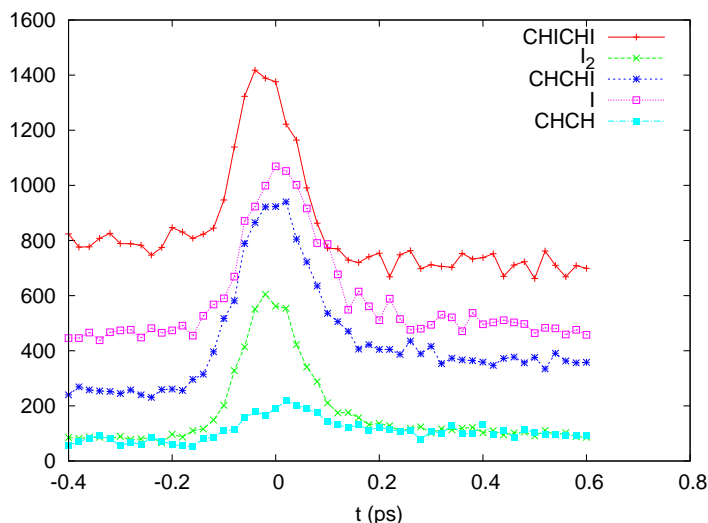
Figur 3.12: Iontransienter for *trans*-diiodethen op til 5 ps tidsforskel mellem pumpe og probe.

I figur 3.12 ses den tidsmæssige udvikling af ionstrømmen optaget over 5ps. Her ses kun hurtig reaktionsdynamik og alle de undersøgte reaktionsprodukter synes at dannes indenfor 0,5 ps. Jeg så ingen reaktionsdynamik ved 10 ps tidsskala.



Figur 3.13: Iontransienter for *trans*-diiodethen med $1,1\mu\text{J}$ pumpepuls.

På grund af den hurtige reaktionsdynamik, optog jeg transienterne over 1 ps under samme omstændigheder som ved 5 ps. I disse transienter (se figur 3.13) ses den korte reaktionsdynamik for diiodethen og de fire reaktionsprodukter.



Figur 3.14: Iontransienter for *trans*-diiodethen med $0,7\mu\text{J}$ pumpepuls.

I et forsøg på at undgå absorption af to pumpepulser (og dermed mulighed for direkte ionisering af pumpen) blev intensiteten af pumpen justeret ned til $0,7\mu\text{J}$ mod før $1,1\mu\text{J}$. For at opnå et tilsvarende signal/støj-forhold blev antallet af scans sat op fra 3 til 4. Iontransienten ses i figur 3.14.

Iontransienten for molekylarionen har en henfaldstid på $\tau_{CHICHI} \approx 0,1$ ps. CHCHI, I, I_2 og CHCH har alle henfaldstider på $\tau \approx 0,2$ ps. Henfaldstiden for CHCH er imidlertid vanskelig at fastslå på grund af det lave signal.

3.7.3 Diskussion

Af spektrene fremgår det, at *trans*-diiodethen er i stand til at tabe både et enkelt iodatom såvel som molekylært iod. Iodionen er stærkt fremherskende

Tilsyneladende forstærkes molekylarionens dominans i iontransientspektret, når pumpepulsens intensitet sænkes. Det må derfor formodes at en del af ionsignalerne ved $1,1\mu\text{J}$ pumpepuls skyldes absorption af to pumpefotoner; et fænomen som mindskes, når intensiteten af pumpepuls sænkes.

Ionernes henfaldstider på $\tau \approx 0,2$ ps synes dog ikke at ændre sig, og ligeledes synes molekylarionens henfaldstid fortsat at være $\tau \approx 0,1$ ps, når pumpens intensitet sænkes. Den lavere pumpeintensitet synes altså at mindske absorption af flere fotoner, men det synes ikke at ændre på henfaldstiderne for de enkelte ioner.

Fraværet af reaktionsdynamik på længere tidsskala antyder at alle reaktionerne foregår på den meget korte tidsskala. Anslået diiodethen præges af et tydeligt tab af et enkelt iodatom at dømmes efter den store intensitet af I^+ - og $CHCHI^+$ -toppene.

Den meget lave intensitet af acetylentoppen skyldes formentlig den høje ioniseringsenergi (se afsnit 2.2.4). Acetylen kan stamme fra tab af to iodatomer, samtidig eller et ad gangen. Desuden kan det stamme fra fraspaltningen af molekylært iod.

Interessant er det at finde molekylært iod i spektrene. Det vidner om at tab af iod ikke bare er en mulighed men er en reaktion, som faktisk foregår i væsentligt omfang. Da *trans*-diiodethen skal omlejres til *cis*-isomeren for at tabe molekylært iod (se afsnit 2.3.2), vidner den hurtige reaktionsdynamik om, at denne isomerisering foregår på en meget hurtig tidsskala.

3.7.4 Konklusion

Ud fra måleresultaterne i dette kapitel ses det, at anslået *trans*-diiodethen er i stand til at tabe et enkelt iodatom som den fremherskende reaktion. Dette tab sker på ≈ 1 ps tidsskala.

Det er desuden muligt for molekylet at omlejres til *cis*-isomeren og tabe molekylært iod. Denne reaktion foregår ligeledes på hurtig tidsskala, men er ikke fremherskende på trods af at den er energetisk mest favorabel.

Tab af enkelte iodatomer er formentlig fremherskende af to årsager. For det første er reaktionen barriereløs fra den exciterede diiodethen og sker repulsivt langs hele reaktionskoordinaten. For det andet kræver tab af molekylært iod den nævnte omlejring til *cis*-isomeren og er essentielt set en reaktion i to trin. Exciteret til S_1 ligger *cis*-isomeren en smule højere i energi end *trans*-isomeren, så der er desuden en lille barriere forbundet med denne reaktionsvej.

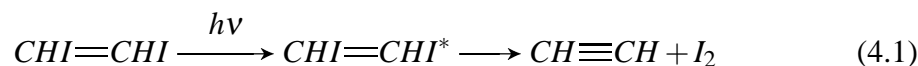
trans-isomeren er altså domineret af tab af enkelte iodatomer. Der ses dog et væsentligt bidrag fra tab af molekylært iod efter omlejring til *cis*-isomeren.

cis-isomeren exciteret til S_1 kan tabe molekylært iod direkte langs en koordinat som er barriereløs og repulsiv langs næsten hele reaktionskoordinaten. Det er derfor sandsynligt at *cis*-isomeren vil have tab af molekylært iod - den mest energimæssigt favorable reaktion - som den dominerende reaktion. *cis* vil formentlig fortsat udvise tab af enkelte iodatomer.

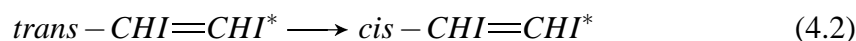
Kapitel 4

Konklusion

Teoretiske undersøgelser i denne specialerapport har vist (kapitel 2), at diiodethen er i stand til at tabe molekylært iod fra første anslåede tilstand (S_1):



trans-diiodethen kan dog på grund af steriske hindringer ikke dette og må derfor omlejre til *cis*-diiodethen først; en reaktion der i den første anslåede tilstand ikke er forbundet med en energibarriere:



Begge isomerer er desuden i stand til at tabe to monoatomare iodatomer samtidig eller enkeltvis. For *cis* giver ingen af disse reaktioner formentlig væsentlig konkurrence til tab af molekylært iod, da ingen af reaktionerne er forbundet med en barriere og molekylært iod har den største energigevinst.

Reaktionerne for *trans*-diiodethen er blevet undersøgt eksperimentelt. Disse undersøgelser viser, at tab af enkelte iodatomer er den fremherskende reaktion. Tab af molekylært iod sker også, men i mindre grad. Reaktionerne foregår begge på 1 ps tidskala og den nødvendige omlejring fra *trans* til *cis* sker derfor ganske hurtigt. I *trans*-isomerer er der altså et ekstra trin og en ganske lille barriere (*cis*-isomerer ligger en smule højere i energi end *trans*) og et ekstra trin og reaktionen favoriseres derfor ikke. Der er grund til at tro, at tab af molekylært iod vil være den fremherskende i *cis*-isomerer.

Til de eksperimentelle undersøgelser blev benyttet det i kapitel 3 beskrevne instrument. Her kan man med et pumpe-probe-eksperiment først anslå et molekyle med en ultrakort laserpuls og efter en variabel forsinkelse ionisere det med yderligere en laser-

puls. Ved at undersøge de resulterende ioner og fotoelektroner, er det muligt at sige noget om den tilstand, ionen blev dannet fra. Det er med andre ord muligt at undersøge reaktionsdynamikken på en meget hurtig tidsskala og dermed følge reaktionen og ikke bare se på produkterne.

Under opbygningen af dette instrument, skulle der udvikles et program, der var i stand til at opsamle data og styre instrumentet. Afsnit 3.5 beskriver et sådant program til femtosekund fotonabsorptionsspektroskopi. Under design og opbygning af programmet blev det besluttet at lave en modulær opbygning for at sikre nem udskiftning af komponenter, en simpel brugerflade for at sikre nem brug af programmet, mulighed for at udvælge flere ioner for at minimere den følgende databehandling samt mulighed for at gemme alle måledata for senere databehandling af mere avanceret karakter. Programmering af et sådant program giver en bedre forståelse for maskinel opsamling af eksperimentelle måledata. Programmet har siden været i brug og brugt af andre²⁰ til praktisk brug.

En brugervejledning til programmet var en nødvendighed for at brugere skal have mulighed for at benytte programmet uden vanskeligheder. Denne brugervejledning findes i bilag A.

Litteraturliste

- [1] Slater, J. C., *Phys. rev.*, **81**, 385 (1951)
- [2] Zewail, A. H., *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 5660 (2000)
- [3] Zewail, A. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2586 (2000)
- [4] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [5] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G., *J. Phys. Chem.*, **100**, 12974 (1996)
- [6] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372 (1993)
- [7] Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L., *J. Chem. Phys.*, **111**, 11683 (2007)
- [8] Møller, C.; Plesset, M.S., *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934)
- [9] Pople, J. A.; Head-Gordon, M., *J. Chem. Phys.*, **87**, 5968 (1987)
- [10] Frisch, M. J.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **80**, 3265 (1994)

- [11] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **94**, 7221 (1991)
- [12] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A., *J. Chem. Phys.*, **90**, 5622 (1989)
- [13] Glukhovtsev, M. N.; Pross, A.; McGrath, M. P.; Radom, L., *J. Chem. Phys.*, **103**, 1878 (1995)
- [14] Wadt, W. R.; Hay, P. J., *J. Chem. Phys.*, **82**, 284 (1985)
- [15] Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll H.; Preuss, H., *Mol. Phys.*, **80**, 1431 (1993)
- [16] Newport ESP-100 Motion Controller Driver User Manual, *Newport Corporation* (2000).
- [17] P7888-2(E) User Manual, *Fast ComTec GmbH* (2005)
- [18] Model P7888, DLL Software Interface, 32 bit version, User Manual, *Fast ComTec GmbH* (2003)
- [19] Tsunami manual, *Spectra Physics* (2002)
- [20] Rosenberg, M., *Eksperimentelle og teoretiske undersøgelser af Barton-reaktionen*, , Specialerapport fra Københavns Universitet (2008)

Figurliste

2.1	Energidiagram for ionisering	10
2.2	<i>cis-trans</i> -isomerisering	11
2.3	Strækning af 1 hhv. 2 bindinger til iod	13
2.4	Strækning af bindinger til iod i trans hhv. cis	14
2.5	Reaktionsenergidiagram	20
3.1	Energidiagram	24
3.2	Apparatets optiske opstilling	26
3.3	Reaktionskammeret	28
3.4	Massespektrometeret	29
3.5	Fotoelektrondetektor	30
3.6	Programopbygning	32
3.7	Strukturel opbygning af programmet	33
3.8	Strukturel opbygning af hovedmodulet	38
3.9	Apparatets samlede opbygning	40
3.10	Time-of-flight spektrum af diiodethen	42
3.11	Massespektrum af diiodethen	43
3.12	Iontransienter over 5 ps	44
3.13	Iontransienter ved 1,1 μ J	44
3.14	Iontransienter ved 0,7 μ J pumpe	45
A.1	Programmets brugerflade	57

Tabelliste

2.1	G2(ECP)-energier	15
2.2	Ioniseringsenergier	16
2.3	Reaktionsenergier, neutrale produkter	17
2.4	Reaktionsenergier, ionprodukter	18
2.5	Reaktionsenergier, ioner	19
3.1	Toppe i massespektret	43

Bilag A

Programvejledning

FEPP er et program til instrumentstyring og dataopsamling med en pulset laser på femtosekund skala og Time-of-Flight (TOF) massespektrometri samt fotoelektronopsamling. Den tekniske opbygning af programmet er beskrevet i afsnit 3.5. I dette bilag vil jeg gennemgå indstilling og brug af programmet.

A.1 Inden programmet tages i brug

Inden målinger kan foretages i FEPP, skal det eksperimentelle udstyr sluttet til. Det er vigtigt, at specielt translationsbænken er sluttet til og tændt inden programmet startes, da programmet ellers ikke korrekt kan kommunikere med udstyret.

Translationsbænken sluttet til Newport ESP-100 controlleren, som sluttet til computerens serielport (COM1). Controlleren skal være tændt, inden programmet startes.

Laserens synkroniseringsdel (*Sync out*) sluttet til START-indgangen på Fastcomtec P7888-2E Multiscaler datakortet. Det er vigtigt at laseren er sat til at sende *sync*-signalet som *falling edge*. Hvis dette ikke kan lade sig gøre, skal der mellem laseren og START indsættes en signalinvertering.

Signalet fra Time-of-Flight-instrumentet forbindes til STOP1-indgangen på Fastcomtec P7888-2E-kortet.[†] På samme vis tilsluttes signalet fra fotoelektron-detektoren til STOP2-indgangen. Disse signaler skal, såfremt de er for svage, forstærkes, men skal dog ligge mellem -3V og 3V.

Driver til multiscaler-datakortet skal være installeret og P7888-serveren skal køre i baggrunden, gerne med real-time prioritet. Se manualen¹⁷ til disse for yderligere oplysninger og vejledning til multiscalerkortet.

[†]Kortet er et PCI-indstikskort og stikkene forefindes derfor bagpå PC'en.

A.2 Den grafiske brugerflade

Når alt udstyr som beskrevet ovenfor er tilsluttet og tændt, kan programmet startes. Dette sker ved at klikke på FEPP-ikonet i Hurtig Start, Programmer eller på Skrivebordet; alternativt kan programmet startes ved dobbeltklik på fepp.exe i installationskataloget. Når programmet senere skal afsluttes, gøres dette ved klik på knappen *QUIT*; programmet vil dog først afsluttes når en eventuel kørende dataopsamling er afsluttet.

Programmet har kun et vindue. Her foregår indstilling af slæden med spejle, dataopsamlingskortet mv. Her ses også data efterhånden som de opsamles og fremgangen i dataopsamlingen.

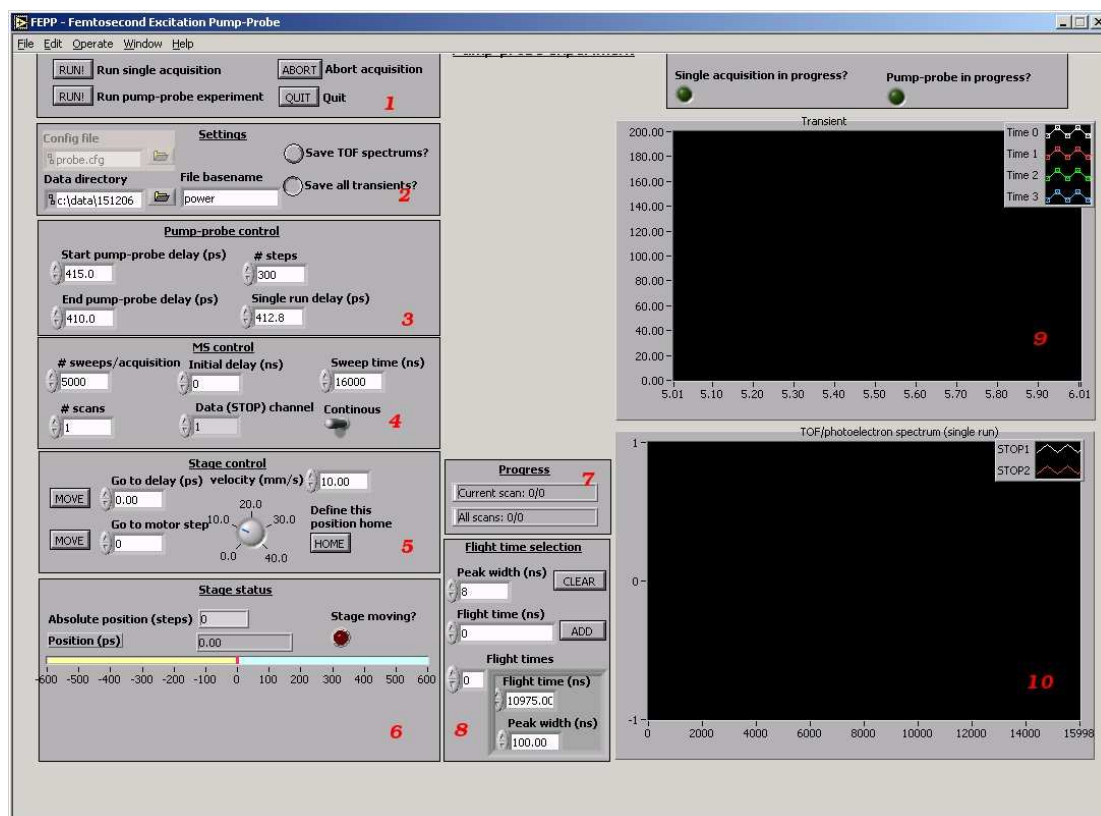
Når programmet startes, indlæses indstillinger fra konfigurationsfilen. Herefter startes translationsbænken og datakortet klargøres til brug. Når "Stage moving" slukker, er programmet klar til brug.

Inden programmet afsluttes, gemmes alle indstillinger, herunder kalibrering, i konfigurationsfilen; se afsnit A.4.1 om kalibrering.

A.2.1 Programfladens elementer

I figur A.1 ses programmet med forskellige elementer på brugerfladen markeret.

- (1) Generel programkontrol. Her styres den overordnede funktionalitet af programmet, som start af dataopsamling, afslutning af programmet og afbrydelse af en kørende dataopsamling.
- (2) Generelle indstillinger. Her indstilles konfigurationsfilen til multiscalerkortet, hvor data skal gemmes og hvilke filnavne, de skal have samt hvorvidt alle opsamlede data skal gemmes eller kun de endelige spektre.
- (3) Pumpe-probe-indstillinger. Her indstilles pumpe- og probepulsernes indbyrdes forsinkelse.
- (4) Massespektrometerindstillinger. Her stilles på multiscaler-kortet, som opsamler data fra massespektrometeret og fotoelektron-detektoren.
- (5) Indstilling af translationsbænk. Her stilles og kalibreres (for kalibrering, se afsnit A.4.1) translationsbænken (slæden) med spejlene monteret. Almindelig bevægelse i forbindelse med målinger sker dog ikke her, men i (3).
- (6) Statusindikatorer for translationsbænken. Her vises bænkens position samt hvorvidt den er i bevægelse.



Figur A.1: Programmets brugerflade

- (7) Fremgangen i den nuværende måling. Her vises hvor mange scans af den nuværende dataopsamling, der er kørt, samt hvor mange dataopsamlinger der er optaget.
- (8) Udvælgelse af flyvetider og topbredder. Transienten konstrueres ud fra integrallerne i disse toppe.
- (9) Transienten af de opsamlede data. Denne opdateres løbende efterhånden som målingen skrider frem.
- (10) Det sidst opsamlede Time-of-Flight-spektrum (TOF) eller fotoelektronspektrum for det kørende scan vises her efterhånden som det opsamles.

A.3 Dataopsamling

Inden dataopsamling kan påbegyndes, skal det eksperimentelle udstyr være tilsluttet som beskrevet i afsnit A.1. Programmet startes og konfigurationsfilen, *fepp.ini* ind-

læses automatisk, ligesom multiscalerkortet initialiseres og gøres klar til brug. Translationsbænken startes ligeledes automatisk og bevæges til startpositionen. *Stage moving* slukker og programmet er klart til dataopsamling.

A.3.1 Begreber og metoder

Programmet kan opsamle TOF- og fotoelektronspektre enkeltvis. Dette sker ved først at flytte translationsbænken og dermed spejlene for at forlænge eller forkorte lysvejen for pumpepulsen. På denne måde kontrolleres forsinkelsen mellem pumpe- og probepulserne.

Når spejlene er på plads, kan en måling igangsættes. Multiscalerkortet kører nu et antal *sweeps*. Et sweep består i at tælle ioner i et tidsinterval (*Sweep time*), som defineres ud fra laserens affyrings-tidsfase. Målingen kan forsinkes og først påbegyndes et antal nanosekunder efter laseren (*Initial delay* – afrundes til nærmeste 16ns); dette kan eksempelvis bruges til at optage data i et bestemt masseområde, f. eks. hvis man ønsker at ens måledata skal fylde mindre. I trin af 2ns registreres om en ion/fotoelektron har ramt detektoren. Multiscalerkortet lægger alle disse sweeps sammen og returnerer det resulterende TOF- eller fotoelektronspektrum (*acquisition*) til programmet.

En transient opsamles ved først at bevæge spejlene til startforsinkelsen og derefter i et antal trin (*# steps*) bevæge dem til slutforsinkelsen. Dette kaldes et *scan*. Efterhånden som et scan optages, vises dette i *Progress*-indikatoren. Der kan optages 1 sweep pr. laserpuls; da laseren har en frekvens på 1000Hz, tager det altså 1s at optage et scan-trin (*acquisition*) på 1000 sweeps.

Programmet er indrettet til at kunne optage flere scans og addere disse for at opnå bedre signal-/støjforhold. Dette indstilles i *# Scans* og efterhånden som de enkelte scans er færdiggjort vises den totale fremgang i *Progress*.

A.3.2 Indstilling af programmet

Før en måling (TOF/fotoelektron-spektrum såvel som transient) igangsættes, skal indstillinger i *Settings* indstilles.

Config file indeholder konfigurationsfilen til multiscalerkortet. Her kan stilles på mere hardware-specifikke indstillinger, som sjældent vil være nødvendige. I denne fil findes tærskelværdierne for de i multiscalerkortet indbyggede diskriminatorer. Se afsnittet om kalibrering (A.4.1) for praktisk indstilling af disse samt manualen til multiscalerkortet¹⁷ for mere teknisk information. Konfigurationsfilen ligger normalt i samme katalog som programmet køres fra.

I *Data directory* vælges hvor i det lokale filsystem måledata skal gemmes og *File basename* vælger en skabelon for filnavnet. Udover skabelonen tilføjes dato (på formen *ååååmmdd*) evt. sekvensnummer samt en filendelse (.pps for TOF-data og .ppd for transient-data).

Ved at aktivere *Save TOF-spectrums* kan man vælge at gemme alle TOF/fotoelektron-data opsamlet under målingen. For lange datakørsler kan dette generere overordentligt mange datafiler. Ved *Single acquisition* gemmes TOF/fotoelektron-data altid uafhængigt af denne indstilling. På tilsvarende vis gemmes de enkelte transient-spektre for hvert scan, når *Save all transients* er valgt. Det akkumulerede transient-spektrum gemmes altid, uanset hvad denne indstilling er sat til.

A.3.3 Opsamling af TOF-spektrum

Såfremt man ønsker kun at optage et enkelt TOF- eller fotoelektronspektrum uden opsamling af en transient, kan programmet klare dette. Det er normalt en ganske hurtig operation, som typisk kan bruges til udvælgelse af toppe til opsamling af en transient.

Filkatalog (*Data directory*) for data samt basisfilnavn (*Base filename*) vælges og den ønskede forsinkelse mellem pumpe- og probepuls (*Single run delay*) stilles. *# sweeps/acquisition*, *Initial delay*, *Sweep time* og *Data channel* stilles som ønsket. *# sweeps/acquisition* fortæller multiscalerkortet, hvor mange sweeps et TOF-spektrum (*acquisition*) skal bestå af. Med *Data channel* vælger man hvilken input-kanal på multiscalerkortet (STOP1, STOP2 osv.) data skal opsamles fra; typisk vil 1 være tilsluttet Time-of-Flight detektoren og 2 tilsluttet fotoelektron-detektoren.

Run single acquisition starter nu dataopsamlingen. De resulterende data består udelukkende af et TOF-spektrum. Dette gemmes til den valgte fil og vises i *TOF/photoelectron spectrum (single run)*. Der vises ikke nogen transient.

Bemærk at skalaerne for akserne på begge spektre kan justeres ved at højreklikke på skalaen, deaktivere automatisk skalering og indtaste måleområdet ved de yderste skalamærker. Retur til normal indstilling sker ved at højreklikke på akserne og tilvælge automatisk akseskalering.

Opsamling af et TOF- eller fotoelektronspektrum kan ikke afbrydes, men vil typisk være af kort varighed. *Single acquisition in progress?* vil være tændt, når et enkelt TOF-spektrum opsamles.

A.3.4 Udvalgelse af flyvetider

FEPP kan udvælge flere toppe i TOF- eller fotoelektronspektret samtidig. Disse vælges i *Progress*-sektionen af programmet. Toppens flyvetid angives i *Flight time* og toppens bredde angives i *Peak width* og knappen *ADD* tilføjer herefter toppen til listen af toppe. Såfremt der i forvejen er definerede toppe, kan disse slettes med *CLEAR*.

Ved at vælge indekset ud for flyvetiderne, kan de enkelte flyvetider såvel som topbredder ses og rettes.

Flyvetider benyttes udelukkende ved opsamling af transienter og ikke ved opsamling af TOF/fotoelektronspektre.

A.3.5 Opsamling af transient

Ved opsamling af en transient vælges først filkatalog for måledata (*Data directory*) og basisfilnavn (*Base filename*), samt hvorvidt TOF/fotoelektrondata skal gemmes (*Save TOF-spektrums*). Såfremt løbende data gemmes, vil det ofte resultere i ganske mange filer og et filkatalog til hver måling vil normalt være at ønske.

Intervalleret for forsinkelsen mellem pumpe- og probepulsen indstilles (*Start pump-probe delay*, *End pump-probe delay*) og antallet af trin dette interval skal opdeles i med *# steps*. Normalt vil data opsamles med monotone ændringer i forsinkelsen fra start til slut, altså sekventielt. Ønskes data i stedet optaget med forsinkelserne i tilfældig rækkefølge, fjernes markeringen i *Sequential scan*.

Multiscalerkortet indstilles i *# sweeps/acquisition*, *Initial delay* og *Sweep time*. Datakilden – dvs. Time-of-Flight eller fotoelektron-spektre – vælges i *Data channel*.

Udvalgte toppe og topbredder indsættes i *Flight time selection*, så programmet kan udregne transienter for samtlige valgte toppes integraler.

I *# scans* vælges hvor mange scans, der skal opsamles og adderes. Såfremt transienterne skal gemmes enkeltvis, kan dette tilvælges ved at slå *Save all transients* til. Den akkumulerede transient vil altid blive gemt. En enkelt transient kan under gunstige forhold give gode resultater, mens svage signaler kan fordre opsamlingen af flere transienter for at opnå et godt signal-/støjforhold.

Målingen startes med *Run pump-probe experiment*. Såfremt målingen ønskes afbrudt, kan dette gøres ved klik på *Abort acquisition*. Bemærk dog at dataopsamlingen først vil blive afbrudt efter det kørende scan.

Undervejs vises den akkumulerede transient i *Transient*. Målingens fremgang vises i *Progress*; herunder både hvor langt det nuværende scan er samt hvor mange scans, der er kørt i alt.

A.4 Særlige funktioner

A.4.1 Kalibrering

Programmet vil i mange tilfælde køre problemfrit uden en kalibrering, men en kalibrering kan give bedre måleresultater og spare tidsforbrug ved den følgende databehandling.

A.4.1.1 Kalibrering af translationsbænk

Når translationsbænken initialiseres, flyttes slæden til midt på translationsbænken. Dette nulpunkt er i forhold til eksperimentet ganske tilfældigt sat og programmet giver derfor mulighed for at kalibrere slæden i forhold til eksperimentet. Nulpunktet i eksperimentet er den placering af slæden, hvor der ingen forsinkelse mellem pumpe- og probepulserne er.

For at kalibrere denne indstilling, skal man foretage en måling af en transient. Når nulpunktet (dvs. Ops forsinkelse mellem pumpe- og probepuls) for denne er fundet, indtastes nulpunktet i *Go to delay* Klik nu *Move stage*, vent på at *Stage moving* slukker og herefter *Define this position home*.

A.4.1.2 Kalibrering af datakort

Multiscalerkortet kommer med standardindstillinger, som typisk vil dække de fleste behov. Tærskelværdierne for dataindgangene (STOP1 og STOP2) samt synkroniseringsindgangen (START) kan være nødvendige at stille på.

Detektering af en ion/fotoelektron giver anledning til en elektrisk impuls med en vis amplitude. For at registrere disse impulser, skal multiscalerkortets inputkanaler stilles til en elektrisk tærskelværdi som ligger under denne amplitude; samtidig skal den være høj nok til ikke at registrere støj.

Programmet understøtter ikke direkte kalibrering af disse tærskelværdier, hvorfor MCDWIN eller P7888-server må tages til hjælp her.

I *Input thresholds* (se P7888-manualen¹⁷ s. 5-5) stilles tærskelværdierne for Start, Input1 og Input2 til disse er tilfredsstillende. I Settings-dialogen vælges nu *Save Sett*.

I programkataloget for P7888-serveren (typisk C:\p7888) findes nu konfigurationsfilen, typisk p7888.cfg, som åbnes. De to linjer, som starter med *dac01=* og *dac23=* kopieres præcis som de står til FEPP-programmets -multiscaler-konfigurationsfil, som angivet i *Config file*. De to linjer, som i forvejen findes i filen, slettes.

Programmet genstartes og de nye tærskelværdier tages automatisk i brug.

A.5 Datafiler

Uddata gemmes i datafiler i et format, som jeg her vil beskrive. Formatet er konstrueret til på enkel vis at kunne læses og behandles automatisk af programmer til databehandling; tillige er det læsbart med det menneskelige øje.

Datafilerne findes i to varianter: Pumpe-probe data, .ppd (transient) og pumpe-probe spektre, .pps (TOF/fotoelektronspektre).

Formatet for de to filtyper er næsten ens og består først af et hoved, hvor indstillingerne på kørselstidspunktet og andre køretidsinformationer kan findes. Hovedet indledes altid med et versionsnummer for datafilen (f. eks. "PP-version: 1"), så programmer kan tage højde for ændringer i formatet.

Data i de enkelte spektre (TOF/fotoelektron) består af tre kolonner adskilt af tabulatortegnet. Første kolonne angiver tiden fra starten af spektret i ns, de to følgende kolonner angiver antallet af opsamlede ioner/fotoelektroner fra STOP1 hhv. STOP2.

Data i transienten består ligeledes af et antal kolonner adskilt af tabulatortegnet. Første kolonne indeholder tidsforsinkelsen mellem pumpe- og probepuls; de følgende kolonner indeholder integralerne af de valgte toppe i samme rækkefølge som angivet i hovedet.

Såfremt en kørsel består af flere scans, kan transient-spektre fra de enkelte scans (deltransienter) gemmes separat. Disse har intet sidehoved, da alle relevante informationer står i sidehovedet for totaltransienten eller er en del af filnavnet.

Et eksempel på datafiler findes i Bilag B. Her TOF-spektret fra 2. sekvens i en transient kørsel (der indekseres fra 0), herefter en deltransient og til sidste totaltransient-spektret.

Bilag B

Eksempler på datafiler

B.1 Pumpe-probe TOF-spektrum (.pps)

```
PP-version: 1
Date: 18/11-2008
Run: 0
Sweeps: 12000
Runtime: 30000,000000
Delay: -96,750000
Idelay: 0
====
0 0 0
2 0 0
4 0 0
6 0 0
8 0 0
[...]
23296 0 3
23298 0 10
23300 0 3
23302 0 8
23304 0 11
23306 0 5
[...]
29992 0 0
29994 0 0
29996 0 0
29998 0 0
```

B.2 Pumpe-probe deltransient (.ppd)

```

2425,000 3576,000 2320,000 319,000 1011,000 1804,000 1539,000
 219,000 1020,000
2881,000 3851,000 2421,000 331,000 1188,000 1944,000 1506,000
 216,000 1029,000
2628,000 3272,000 2288,000 264,000 1169,000 1543,000 1346,000
 189,000 923,000
2675,000 3705,000 2433,000 332,000 1129,000 1904,000 1594,000
 211,000 1057,000
2646,000 3200,000 2369,000 276,000 1096,000 1618,000 1326,000
 185,000 882,000

```

B.3 Pumpe-probe totaltransient (.ppd)

```

PP-version: 1.1
Date: 18/11-2008
Steps: 100
Sweeps: 10000
Runtime: 30000
Start: -97,750000
Stop: -92,800000
Idelay: 0
Channel: 2
Peak width: 50
Sequential: FALSE
Flight times: 11138,000000(50,000000) 11548,000000(50,000000)
              11736,000000(50,000000) 11932,000000(50,000000)
              13390,000000(50,000000) 13730,000000(50,000000)
              16194,000000(50,000000) 17814,000000(50,000000)
              18076,000000(50,000000)
====
-92,897 16866,000 23932,000 14486,000 2694,000 7025,000
 12312,000 10623,000 1374,000 6647,000

```