

Misonidatsolin ja  
1-(2,3-epoksi-propyyli)-2-nitroimidatsolin  
fragmentaatio fotoionisaation vaikutuksesta

Pro Gradu  
Turun yliopisto  
Fysiikan ja tähtitieteen laitos  
Fysiikka  
2020  
LuK Lassi Pihlava  
Tarkastajat:  
FT Eero Itälä  
Prof. Edwin Kukk

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

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Pihlava, Lassi Misonidatsolin ja 1-(2,3-epoksi-propyyli)-2-nitroimidatsolin fragmentaatio fotoionisaation vaikutuksesta

Pro Gradu, 71 s.

Fysiikka

Helmikuu 2020

---

Syövän sädehoidossa syöpäsolujen DNA:han pyritään aiheuttamaan pysyviä vaurioita ionisoivalla säteilyllä, minkä seurauksena solut kuolevat. Koska säteily vaurioittaa myös kasvainta ympäröiviä terveitä soluja, on tärkeää saavuttaa hoidon tavoitteet mahdollisimman pienellä säteilyannoksella. Syöpäkudos on usein niukkahappista solujen hallitsemattoman kasvun johdosta, mikä tekee kudoksesta resistentimmän säteilylle kuin normaalisti hapettuneen kudoksen. Yksi ratkaisu tähän ongelmaan on sädeherkistävien lääkemolekyylien käyttö.

Tässä tutkielmassa tarkasteltiin misonidatsolin ja 1-(2,3-epoksi-propyyli)-2-nitroimidatsolin fragmentaatiota valenssi-kuoren fotoionisaation jälkeen. Molekyyleistä misonidatsoli on tunnettu sädeherkiste. 1-(2,3-epoksi-propyyli)-2-nitroimidatsolilla ei tiedetä olevan sädeherkistäviä ominaisuuksia mutta sillä on misonidatsolin tavoin 2-nitroimidatsoli-rakenne. Tutkielman tarkoituksena on vertailla miten eri funktionaaliset ryhmät molekyylien hajoamiseen.

Työn kokeellinen osuudessa näytteille tehtiin kahdenlaisia mittauksia. Molekyylejä tutkittuun ensiksi lentoaikamassaspektrometrian avulla käyttäen eri fotonin energioita. Lisäksi tehtiin koinssidenssimittauksia, joissa havaitaan samaan ionisaatiota-  
pahtumasta lähtevä fotoelektroni ja ioni. Tällöin saadaan tietoa ionisoituneen elektronin alkutilan vaikutuksesta molekyylin hajoamiskanavaan. Tulosten perusteella molemmilla molekyyleillä hajoaminen alkaa usein NO<sub>2</sub>-ejektiolla, mihin liittyy pieni fotoelektronin sidosenergia. Tätä lukuunottamatta funktionaalisen ryhmän vaihtuminen johtaa hyvin erityyppisiin hajoamiskanaviin ja PEPICO-karttoihin. Tulosten perusteella 1-(2,3-epoksi-propyyli)-2-nitroimidatsolilla voi mahdollisesti olla sädeherkistäviä ominaisuuksia kuten misonidatsolillakin.

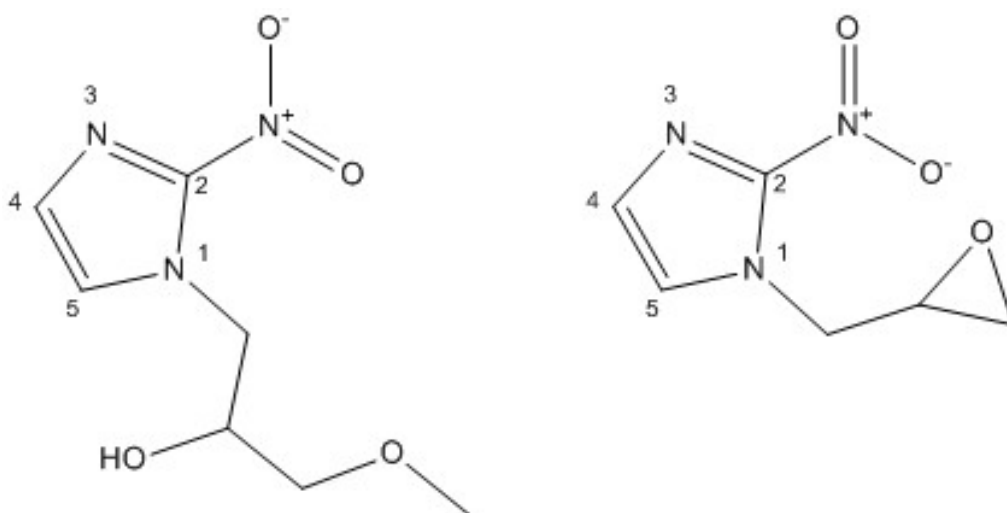
Asiasanat: Misonidatsoli, 1-(2,3-epoksi-propyyli)-2-nitroimidatsoli, sädeherkiste, fotoionisaatio, fragmentaatio, lentoaikamassaspektrometria, elektronispektrometria, PEPICO, tyhjiötekniikka

# Sisältö

<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>1 Sädehoito ja -herkisteet</b>	<b>2</b>
<b>2 Fysikaalinen lähtökohta</b>	<b>7</b>
2.1 Molekyylit . . . . .	7
2.2 Fotonien vaikutus molekyyleihin . . . . .	11
2.3 Fragmentaatio . . . . .	14
<b>3 Mittausmenetelmät</b>	<b>16</b>
3.1 Lentoaikamassaspektrometria . . . . .	16
3.2 Elektronispektrometria . . . . .	22
3.3 PEPICO . . . . .	27
<b>4 Tyhjiötekniikasta</b>	<b>31</b>
<b>5 Mittaukset</b>	<b>37</b>
5.1 Laitteisto ja mittausten tekeminen . . . . .	37
5.2 Kalibrointi ja tulosten käsittely . . . . .	38
<b>6 Tulokset</b>	<b>43</b>
6.1 Misonidatsoli . . . . .	43
6.2 1-(2,3-epoksipropyyli)-2-nitroimidatsoli . . . . .	53
6.3 Vertailu ja päätelmiä . . . . .	60
<b>Yhteenveto</b>	<b>68</b>

## Johdanto

Tässä pro gradu -tutkielmassa tarkastellaan kahden orgaanisen molekyylin, misonidatsolin ja 1-(2,3-epoksipropyyli)-2-nitroimidatsolin (engl. 1-(2,3-epoxypropyl)-2-nitroimidazole), fragmentaatiota valenssikuoren ionisaation vaikutuksesta. Molekyylien rakenteet on esitetty kuvassa 1. Misonidatsoli on tunnettu sädeherkistävä molekyyli [1, 2, 3] ja 1-(2,3-epoksipropyyli)-2-nitroimidatsoli (jatkossa 1-Ep-2-Niz) valittiin toiseksi molekyyliksi samankaltaisen rakenteensa vuoksi. Molemmissa molekyyleissä on 2-nitroimidatsoli -rakenne eli imidatsolirengas, jonka toisen paikkanumeron kohdalle on kiinnittynyt nitrorihmä  $\text{NO}_2$ . Eroavaisuudet löytyvät imidatsolin ensimmäisen paikan tyypeen kiinnittyneestä hiilivetyketjusta. Misonidatsolilla ketjussa on neljä hiiltä, eetterin happisilta kahden hiilen välissä ja ketjuun kiinnittynyt hydroksyyli-ryhmä. 1-Ep-2-Niz:n ketjussa on puolestaan kolme hiiltä, joista kaksi kuuluu epoksidi- eli sykliiseen eetterirakenteeseen. Opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia miten näiden funktionaalisten ryhmien vaihtuminen vaikuttaa 2-nitroimidatsolin fragmentaatioon.



Kuva 1. Tutkittavien molekyylien rakennekaavat. Vasemmalla misonidatsoli ( $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ ; molekyyli massa: 201,18 u, jossa u on atomimassayksikkö) ja oikealla 1-(2,3-epoksipropyyli)-2-nitroimidatsoli ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ ; molekyyli massa: 169,14 u) [1, 4].

# 1 Sädehoito ja -herkisteet

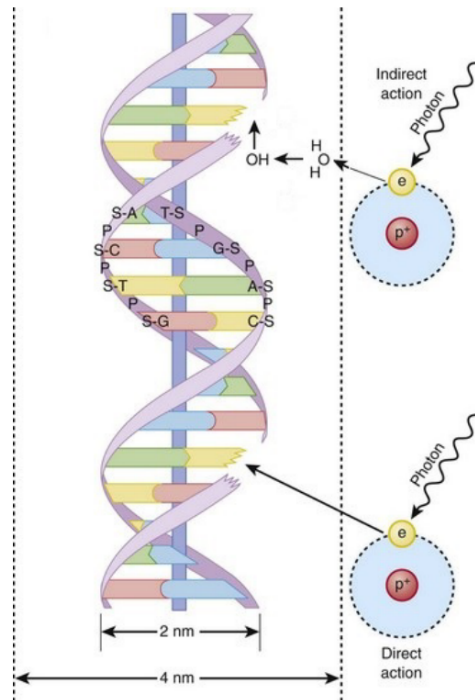
Syövän sädehoidossa syöpäkudosta vaurioitetaan ja tuhoetaan ionisoivalla säteilyllä. Hoidosta riippuen voidaan käyttää joko hiukkas- tai sähkömagneettista säteilyä. Vauriot syntyvät monella eri tavalla ja mekanismit jaetaan yleisesti suoraan ja epäsuoraan tapaan. Suorassa vaikutusmekanismissa säteily vaurioittaa soluja ionisoidulla DNA-molekyylejä ja tämä on pääasiallinen vaikutustapa varatuilla hiukkasilla kuten  $\alpha$ -hiukkasilla ja elektroneilla [5]. Sähkömagneettinen säteily ja neutronisäteily puolestaan vaikuttavat DNA:han enimmäkseen epäsuorasti muiden molekyylien kautta. Korkeaenergiset fotonit kulkevat kehossa keskimäärin huomattavasti pidemmälle kuin esimerkiksi  $\alpha$ -hiukkaset ja säteilyn vaikutusala yksittäisen molekyylin kanssa on hyvin pieni. Ihmisen koostumuksesta yli puolet on vettä, joten todennäköisimmin fotonit ionisoivat vesimolekyylejä. Lopullinen haluttu vaurio DNA:han syntyy veden radiolyysistä vapautuneen sekundäärisen, suoraan ionisoivan elektronisäteilyn tai muodostuneiden yhdisteiden vaikutuksesta. Kuvassa 2 on kuvattu säteilyn epäsuoraa vaikutusmekanismia. [5, 6]

Vesimolekyylin ionisaatio aloittaa kuvassa 3 esitetyn sarjan reaktioita, joissa muodostuu useita soluille haitallisia lopputuotteita. Esimerkkinä voidaan tarkastella kuvan vasemmassa laidassa tapahtuvaa reaktiota

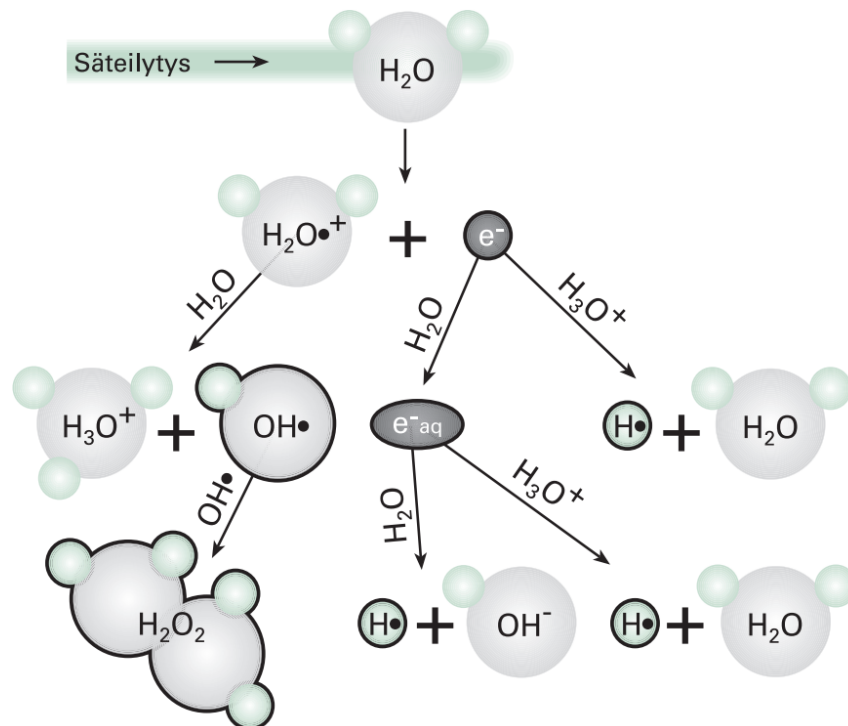


Muodostunut  $\text{OH}^\bullet$  on hydroksyyli-radikaali. Vapaa radikaali on atomi tai yhdiste, jolla on yksi tai useampi pariton valenssielektroni. Pariton elektroni tekee radikaalista hyvin reaktiivisen ja radikaali pyrkiikin muodostamaan elektronipareja (luku 2.1). Koska radikaaleilla on usein suuri sisäenergia, radikaali voi jopa katkoa ympäristöstään löytyvien molekyylien sidoksia sitoutuen itse sidoksen paikalle [8]. Esimerkiksi radikaali  $R^\bullet$  voi hajottaa molekyylin  $AB$  seuraavasti:





Kuva 2. Epäsuorassa vaikutustavassa säteily itse ei vaurioita kohdemolekyyliä vaan vauriot syntyvät primäärisäteilyn vapauttaman sekundäärisäteilyn tai radikaalien vaikutuksesta. Luonnollisesti säteily voi ionisoida DNA-molekyyliä suoraan mutta epäsuora tapa on huomattavasti todennäköisempi. [7]



Kuva 3. Yhden vesimolekyylin ionisaation aiheuttama tapahtumaketju ympäristön kanssa. Kuvan keskellä e<sup>-</sup><sub>aq</sub> on vesimolekyyliin sitoutunut elektroni. Mustalla reunuksella merkityt molekyylit ja atomit ovat hyvin reaktiivisia ja kykenevät vaurioittamaan solua. [5]

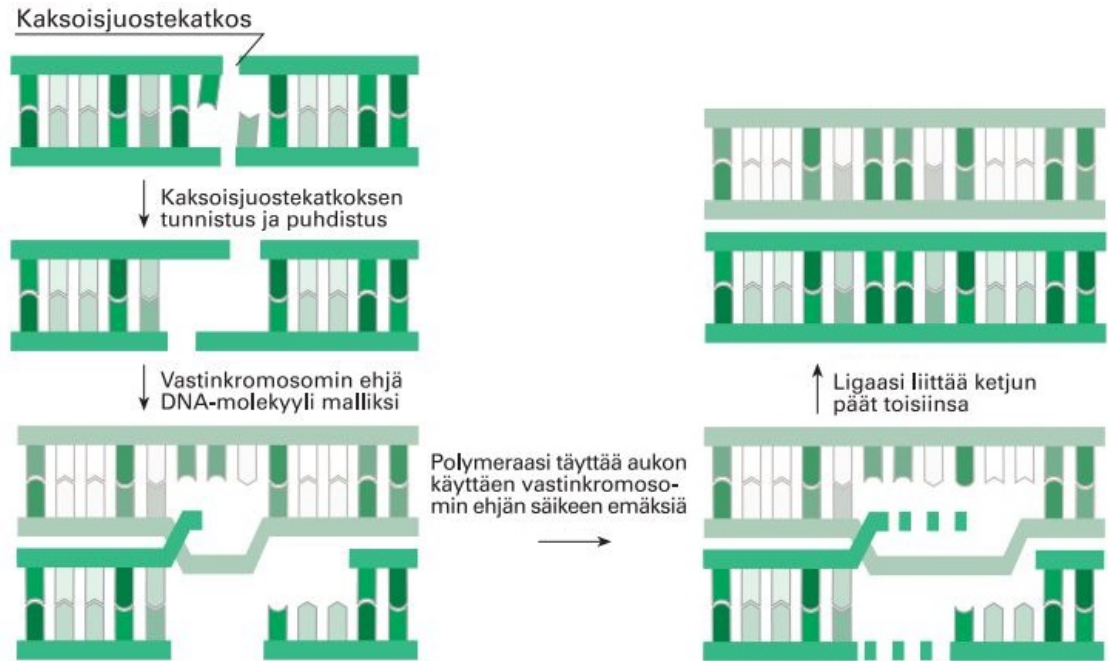
Reagoidessaan ympäristön molekyylien kanssa radikaali vapauttaa uusia radikaaleja tai muita haitallisia yhdisteitä. [9]

Orgaanisilla molekyyeillä on lähes aina parillinen määrä elektroneja, jolloin ionisaation yhteydessä niistä tulee radikaaleja ioneja [10]. Kuvassa 3 edellä syntynyt hydroksyyli-radikaali löytää toisen hydroksyyli-radikaalin ja lopulta reaktiosta muodostuu vetyperoksidi  $H_2O_2$ , joka on voimakas hapetin. Tämä tarkoittaa, että vetyperoksidi hapettaa muita yhdisteitä vastaanottaen niiltä elektroneja aiheuttaen solulle vaurioita mm. katkomalla sidoksia solun molekyyeissä. [5, 9]

Solun elinkyvyn kannalta vaarallisinta on, jos säteily kulkee solun tuman läpi. Tällöin säteily voi vuorovaikuttaa DNA:n kanssa aiheuttaen peruuttamatonta vahinkoa. Pienet vauriot DNA:ssa ja virheet DNA:n kopioimissa solun jakautumisen yhteydessä ovat hyvin yleisiä, joten soluilla on käytössään laaja arsenaali korjausmekanismeja [5]. DNA-vaurioiden vakavuus riippuukin siitä, miten hyvin solu kykenee korjaamaan niitä. Esimerkiksi DNA:n toisen rihman katkeaminen johtaa harvoin solun kuolemaan, sillä rihman katkennut osa voidaan korjata hyödyntämällä ehjää, komplementaarista DNA-rihmaa. Huomattavasti vaarallisempia ovat tilanteet, joissa DNA:n molemmat juosteet katkeavat läheltä toisiaan ja samalla alueella on muitakin vaurioita. DNA-molekyylit on pakattu solun tumaan hyvin tehokkaasti; yhden solun 46:n kromosomin DNA-kaksoisrihman yhteispituus on noin kaksi metriä tuman halkaisijan ollessa noin kuusi mikrometriä [11]. Tiheään ionisoiva säteily, kuten  $\alpha$ -hiukkaset, aiheuttavat DNA:han tämän vuoksi laajoja vaurioituneita alueita. Pelkän kaksoisjuostekatkoksen korjaaminen on mahdollista kuten kuvassa 4 huomataan, vaikkakin haastavampaa kuin pienemmän vaurion korjaaminen. [5, 6]

Riittävän suuri säteilyannos tiettyyn kohtaan solussa voi johtaa solukuolemaan, joko apoptoosiin tai nekroosiin. Nekroosi aiheutuu ulkopuolisesta ärsytyksestä, kuten hyvin voimakkaasta säteilystä tai kudolvauriosta, ja johtaa solun kalvojen hajoamiseen. Solun sisällön vuotaminen solujen väliseen tilaan saa aikaan tulehdusreaktion

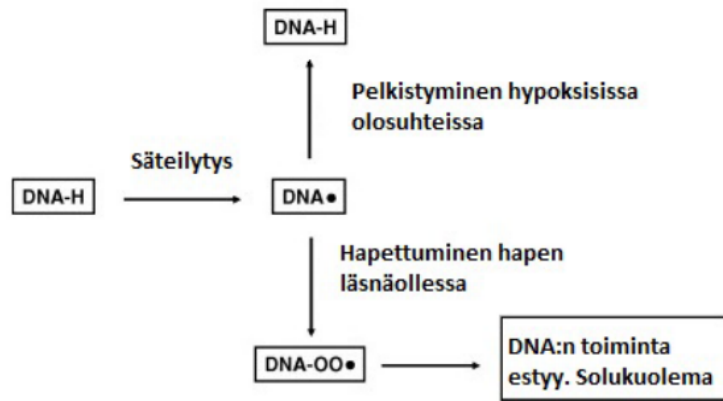




Kuva 4. DNA-molekyylin kaksoisjuostekatkoksen korjaaminen käyttämällä mallina vastinkromosomin ehjää komplementaarista DNA-rihmaa. Muokattu lähteestä [5].

ympäröivässä kudoksessa. Apoptoosi puolestaan on ohjattu solukuolema, jossa solun kalvot pysyvät ehjinä. Solukierron aikana on vaiheita, joissa solu tarkistaa DNA:n eheyttä. Tarpeeksi vakavat DNA-vauriot jäävät näissä vaiheissa kiinni ja solu pilkkoo DNA:n ja muut rakenteensa hallitusti. Seula ei kuitenkaan ole täydellinen ja säteilyn aiheuttamia mutaatioita voikin periytyä tytär soluille. [5, 6]

Erityyppiset terveet kudokset ja syöpäkasvaimet sietävät säteilyä hyvin vaihtelevia määriä [6]. Mitä suurempi kudoksen sädeherkkyys on, sitä suurempi vaste tietyllä säteilyannoksella saadaan. Sädeherkiste on mikä tahansa yhdiste, joka kasvattaa kudoksen sädeherkkyttä jollakin mekanismilla. Happi on tällä hetkellä yksi tärkeimmistä sädeherkisteistä ja sillä on suuri merkitys sädehoidon tehokkuuteen. Kun hapen määrää kudoksessa lähdetään nostamaan liki nolasta, sädeherkkyys kasvaa nopeasti ja lopulta saturoituu noin kolminkertaiseksi hapen osapaineen ollessa yli 20 mmHg [12, 13]. Vertailun vuoksi hapen osapaine keuhkoista lähtevässä veressä on noin 105 mmHg, kudoksissa 40 mmHg soluhengityksen vuoksi ja luurankolihasissa



Kuva 5. Yksinkertaistettu vuokaavio DNA-radikaalin kehittymisestä ilman happea ja hapen kanssa.

rasituksen aikana jopa 20 mmHg [14].

Hapen vaikutus selitetään yleensä OFH:n (oxygen fixation hypothesis) avulla (kuva 5). Mm. veden ionisaatiosta syntyneet vapaat radikaalit pystyvät katkomaan DNA-molekyylistä kovalentteja sidoksia ja irrottamaan vetyatomeja:



DNA-radikaali  $\text{DNA}^\bullet$  voidaan palauttaa korjausmekanismeilla takaisin alkuperäiseen muotoon DNA-H. Happimolekyyli voi kuitenkin estää korjausprosessin sitoutumalla radikaaliin muodostaen peroksidiradikaalin  $\text{DNA-O}_2^\bullet$  tehden vauriosta pysyvän. Happi voi myös sitoutua muihin vapautuneisiin radikaaleihin muodostaen haitallisia happiradikaaleja. [13]

Syöpäkudos on usein niukkahappista hallitsemattoman solunjakautumisen ja kasvaneen energiankulutuksen vuoksi. Syöpäsolujen metabolia on muutenkin muuttunut verrattuna terveisiin soluihin ja lisääntyneen energiankulutuksen lisäksi mm. anaerobisen soluhengityksen osuus on kasvanut huomattavasti hapen läsnäollessakin [11]. Tämän vuoksi kasvain voi olla huomattavasti resistentimpi säteilylle kuin ympäröivä terve kudos. Säteihoidon oikeutus- ja optimointiperiaatteiden mukaan hoidosta saatavan hyödyn on oltava haittaa suurempi ja haluttu vaikutus tulee saada aikaan

niin pienellä säteilyaltistuksella kuin käytännössä mahdollista [15]. Niukkahappisten syöpäkudosten sädeherkkyttä pyritäänkin kasvattamaan mahdollisimman suureksi sädeherkisteiden avulla. Koska happea kuluu kaikkialla kehossa ja terveessäkin kudoksessa hapen konsentraatio pienenee hyvin nopeasti etäisyyden kasvaessa lähimmästä hiussuonesta [2], merkittävä happikonsentraation kasvattaminen kasvaimessa voi olla haastavaa. Solut eivät käytä muita sädeherkisteitä metaboliassaan hapen tavoin, joten sädeherkistävät molekyylit voivat diffusoitua kauemmas verisuonista. On myös mahdollista käyttää sädeherkisteitä yhdessä esimerkiksi nanopartikkelien kanssa, jolloin sädeherkisteet voidaan saada hakeutumaan kasvaimeen tehokkaammin [16].

Misonidatsoli ja monet muut nitroimidatsolit ovat happea jäljitteleviä (oxygen mimetic) sädeherkisteitä. Molekyylien tarkkaa toimintaperiaatetta ei tiedetä mutta sen arvellaan perustuvan rakenteen nitror ryhmän suureen elektroniaffiniteettiin eli kykyyn vetää elektroneja puoleensa. Koko molekyyli tai jokin sen fragmentti (erityisesti typpioksidi NO) sitoutuu DNA-radikaaliin hapen tavoin tehden DNA:n korjaamisesta mahdotonta. Muitakin teorioita toiminnasta on olemassa mutta hapen jäljittelyä pidetään todennäköisimpänä vaihtoehtona, sillä nitroimidatsolit parantavat sädeherkkyttä vain vähähappisessa ympäristössä. Tämän voidaan olettaa johtuvan siitä, että nitroimidatsoli ja happi kilpailevat kineettisesti mahdollisuudesta sitoutua DNA-radikaaliin. Hapen läsnä ollessa nitroimidatsolit eivät ehdi reagoida happea matalamman reaktiivisuutensa vuoksi. [2, 3]

## 2 Fysikaalinen lähtökohta

### 2.1 Molekyylit

Atomi rakentuu positiivisesta ytimeistä ja sen ympärillä liikkuvista negatiivisista elektroneista. Hiukkasten kvanttimekaanisen luonteen vuoksi tarkkaa sijaintia tai

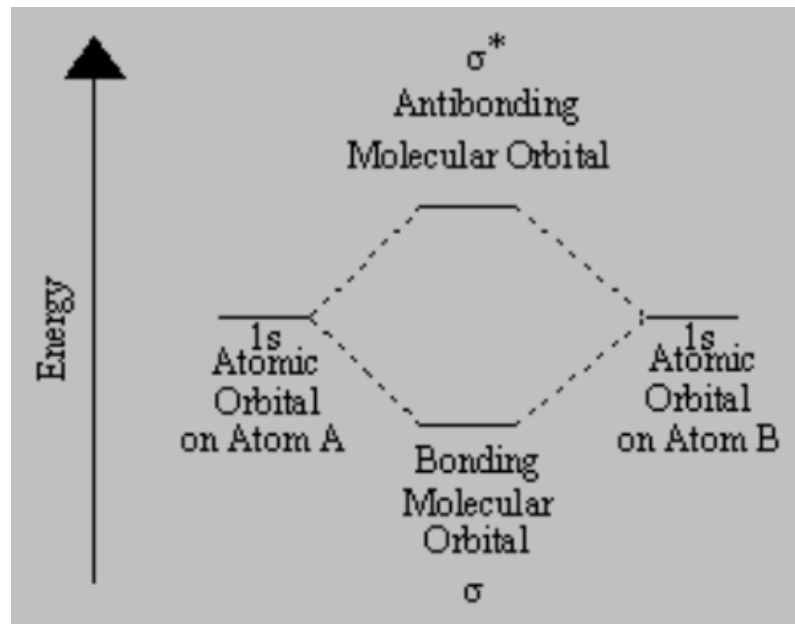
rataa elektroneille ei voida määrittää mutta ne ovat asettuneet hyvin määritellyille energiatasoille. Jokaisella elektronilla on sitä kuvaava aaltofunktio, joka voidaan ratkaista Schrödingerin yhtälöstä

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (4)$$

jossa  $\hat{H}$  on Hamiltonin operaattori,  $\Psi$  aaltofunktio ja  $E$  systeemin energia. Laskemalla aaltofunktion itseisarvon neliö saadaan (normalisoinnin jälkeen) todennäköisyystiheys, joka kuvaa todennäköisyyttä löytää elektroni tietystä paikasta. Aluetta, jossa elektroni on 90-95% todennäköisyydellä, kutsutaan atomiorbitaaliksi. Kuhunkin orbitaalin liittyvä kvanttimekaaninen tila voidaan identifioida uniikilla pää-, sivu- ja magneettisen kvanttiluvun kombinaatiolla. Jotkin atomin energiatasot ovat degeneroituneet ja niihin liittyy useampi kuin yksi orbitaali. Lähempi tarkastelu paljastaa energiatasojen hienorakenteen, jotka voidaan selittää mm. spin-rata vuorovaikutuksella ja relativistisilla korjauksilla. Koska elektronit ovat spin-1/2 -hiukkasia, noudattavat ne kaikkien fermionien tapaan Paulin kieltosääntöä. Tämän vuoksi yhdelle orbitaalille mahtuu vain kaksi elektronia. Kaikki systeemit pyrkivät minimoimaan oman energiansa eivätkä atomit ole poikkeus. Perustilassa energiatasot täyttyvät elektroneilla yksi kerrallaan alimmasta energiatasosta lähtien. [8, 17, 18]

Atomit muodostavat laajempia kokonaisuuksia (esim. molekyylejä, ioneja, hiloja) mikäli se on systeemille energeettisesti edullista. Yksinkertaisimmissa malleissa (kuten Lewisin mallissa) molekyylin elektronien ajatellaan kuuluvan tietyille atomeille. Kovalenttinen sidos syntyy, kun vierekkäiset atomit jakavat valenssielektroneja keskenään. Muodostamalla elektronipareja atomit voivat lopulta saavuttaa oktetin eli tilan, jossa atomilla on kahdeksan valenssielektronia ympärillään. Todellisuudessa tilanne on toinen, sillä atomiorbitaalit eivät pysy staattisina kahden atomin läheisyydessä toisiaan. Tarkempi kuvaus saadaan molekyyliorbitaaliteorialla. [8, 18]

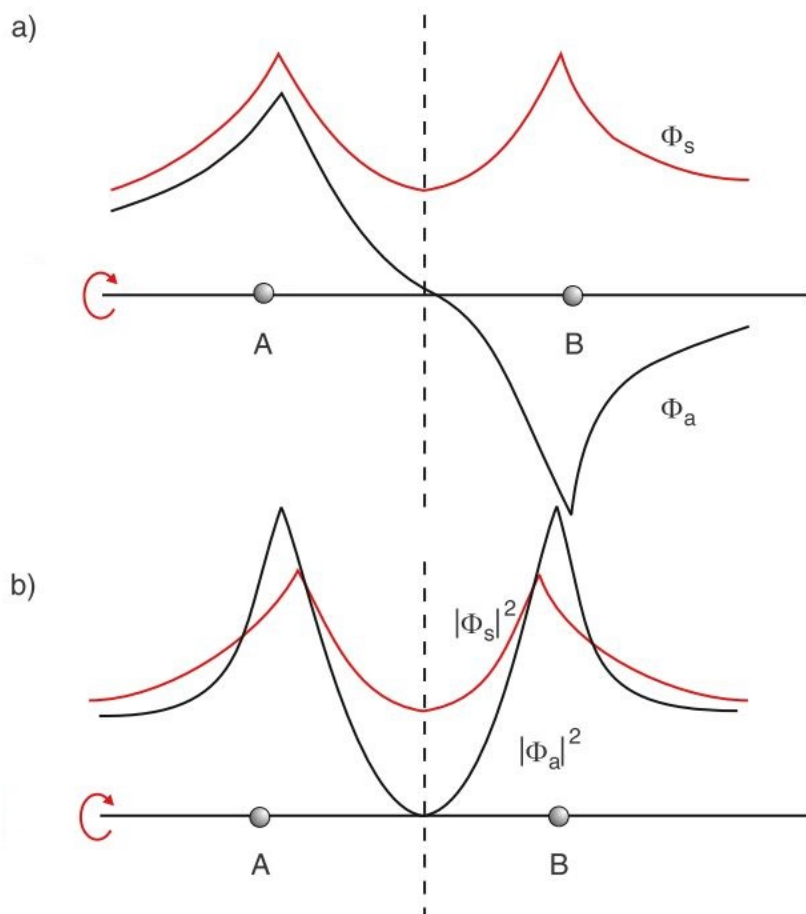
LCAO-aproksimaation (Linear combination of atomic orbitals) mukaan molekyyliorbitaalit voidaan muodostaa atomiorbitaalien lineaarikombinaationa atomior-



Kuva 6. Esimerkiksi kahden vetyatomien 1s-atomiorbitaaleista muodostuu vetymolekyylin kaksi molekyyliorbitaalia, joista toinen on sitova ja toinen hajottava. Sitovan orbitaalin energia on pienempi kuin yksittäisten atomiorbitaalien. [19]

bitaalien interferoidessa keskenään. Kahdesta vuorovaikuttavasta atomiorbitaalista muodostuu niin ikään kaksi molekyyliorbitaalia konstrukttiivisen ja destruktiivisen interferenssin johdosta. Konstrukttiivisesta interferenssistä muodostuvan sitovan (bonding) molekyyliorbitaalin energia on matalampi kuin erillisten atomiorbitaalien ja destruktiivisen interferenssin hajottavan (anti-bonding) orbitaalin energia on korkeampi. Kuvassa 6 on esitetty yksinkertaistettu energiadiagrammi atomi- ja molekyyliorbitaaleista. Diatomisen molekyylin tapauksessa aaltofunktioita on havainnollistettu kuvassa 7. Sitovalla orbitaalilla olevilla elektroneilla on suuri todennäköisyys olla atomien välissä. Hajottavalla orbitaalilla elektronitiheys atomien välissä on taasen pieni, mikä johtaa suurempaan Coulombin repulsioon ydinten välillä. Mikäli jokin orbitaali ei kykene vuorovaikuttamaan muiden kanssa, muodostaa se sitomattoman (nonbonding) molekyyliorbitaalin, jonka energia on sama kuin atomiorbitaalin. [8]

Moniatomisilla molekyyyleillä orbitaalit muodostuvat samalla tavalla mutta nii-

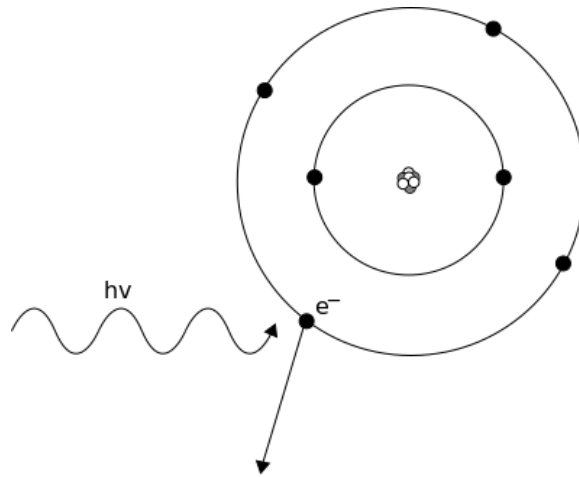


Kuva 7. Atomien A ja B muodostaman molekyylin a) sitova  $\Phi_s$  ja hajottava  $\Phi_a$  molekyyliorbitaali ja b) niitä vastaavat todennäköisyystiheydet [17].

den havainnollistaminen kuvilla on haastavampaa, sillä molekyyliorbitaalit levittäytyvät koko molekyylin yli. LCAO-menetelmän yleinen muoto on

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i \quad (5)$$

jossa  $\Psi$  on molekyyliorbitaali,  $\psi_i$  atomiorbitaali ja  $c_i$  kyseisen atomiorbitaalin painotuskerroin. Summa käy läpi kaikki molekyylin valenssiorbitaalit. Painotuskerroin riippuu mm. valenssiorbitaalien geometrioiden yhteensopivuudesta ja energioista. Sempien kuorien atomiorbitaalit vuorovaikuttavat ympäristön kanssa vain hyvin vähän, joten niiden elektronien voidaan ajatella olevan lokalisoituneen pääasiassa atomien ympärille. Valenssielektronit ovat puolestaan delokalisoituneet entistä enem-



Kuva 8. Valosähköisen ilmiön aiheuttama fotoionisaatio.

män eikä tietyn elektronin voida enää ajatella liittyvän pelkästään juuri tiettyyn molekyyli sidokseen. Perinteiset kovalenttiset sidokset ovat kuitenkin erittäin hyödyllisiä tarkasteltaessa molekyylien rakennetta ja fragmentaatiota. [8, 17]

## 2.2 Fotonien vaikutus molekyyliin

Fotonin energia on suoraan verrannollinen sen taajuuteen  $\nu$  kaavan

$$E = h\nu \quad (6)$$

mukaisesti, jossa  $h$  on Planckin vakio ja energiastaan riippuen fotonit voivat vuorovaikuttaa aineen kanssa eri tavoin [18]. Tämän tutkielman kannalta tärkein prosessi on kuvassa 8 kuvattu fotoionisaatio, jossa atomi tai molekyyli absorboi fotonin ja emittoi elektronin.

Kuten jo aiemmin on todettu, elektronien energiat atomeissa ja molekyyliissä ovat kvantittuneet. Kun elektroni absorboi fotonin, kaikki fotonin energia siirtyy elektronille ja fotoni katoaa. Tapahtuma on kuitenkin mahdollista vain, jos fotonin energia on juuri oikea siirtämään elektronin korkeammalle energiatasolle tai tarpeeksi suuri vapauttamaan elektronin kokonaan. Fotonin irrottamaa elektronia

kutsutaan yleisesti fotoelektroniksi. Fotoionisaatiossa



energia riittää elektronin irrottamiseen ja molekyylistä tulee positiivisesti varautunut kationi. Selvästi osa fotonin energiasta kuluu ionisaatioon ja ylijäävästä osuudesta tulee energian säilymislain vuoksi elektronin liike-energiaa

$$E_{kin} = h\nu - I, \quad (8)$$

missä  $I$  on kyseisen elektronin ionisaatioenergia [18]. Todellisuudessa esitetty yhtälö on kuitenkin vain approksimaatio [20], sillä käytännössä aina osa energiasta siirtyy molekyyllille esimerkiksi värähtelyn tai rotaation muodossa. Molekyyleissä on myös useita elektroneja eri sidosenergioilla. Nämä kaksi syytä johtavat molekyyllille omanlaiseen fotoelektronispektrin energiajakaumaan, kun mittauksia tehdään vakioisella ionisoivan säteilyn energialla.

Vaikka fotonin energia ei riittäisikään ionisaatioon, voi fotoni silti absorboitua. Kun molekyylin (tai muun vastaavan systeemin) energia on pienin mahdollinen, kutsutaan sen tilaa perustilaksi. Kaikki muut korkeamman energian tilat ovat viritettyjä tiloja. Fotovirittyminen



on mahdollista, vain jos fotonin energia täyttää ehdon

$$h\nu = E_f - E_i, \quad (10)$$

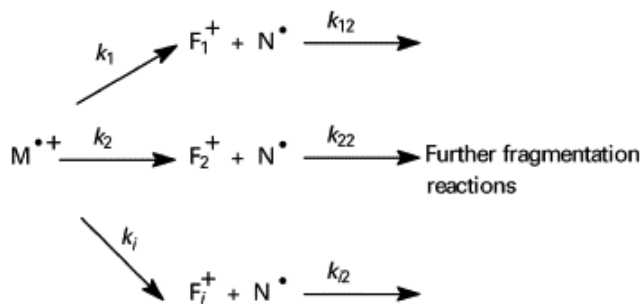
jossa  $E_f$  on viritettyneen tilan energia ja  $E_i$  alkuperäisen energiatason energia. Elektroneihin liittyvien energiatasojen lisäksi molekyyllillä on kvantittuneita rotaatio- ja vibraatioenergiatiloja. Yleisesti siirtymät rotaatio- ja vibraatiotilojen välillä ovat melko pieniä ja vastaavat mikroaalto- ja infrapunäsäteilyjen energiaa. Elektronisiin tiloihin liittyvät energiat ovat yleensä suurempia. [18]



Virittymisen tai ionisaation jälkeen on mahdollista palata takaisin alkuperäiseen perustilaan. Ionisaation kohdalla vaaditaan tietenkin elektronin sieppaamista systeemin vaikutuspiiriin. Energian on edelleenkin säilyttävä, joten alemmalle energiatasolle siirryttäessä ylimääräinen energia on luovutettava pois esimerkiksi fotoemission muodossa. Relaksoituessaan perustilaan atomi emittoi itselleen tyypillisiä fotoneja riippuen siirtymistä, joiden kautta perustilaan paluu tapahtuu. Koska eri atomien energiatasojen tarkat energiat ovat uniikkeja, erilaiset siirtymät johtavat alkuaineelle karakteristiseen emissiospektriin, joka koostuu diskreeteistä spektriviivoista.

Erikoistapauksena voitaneen mainita Auger-prosessit, joissa ionisoidaan tai viritetään sisäkuoren elektroni ja syntynyt aukko täytetään korkeamman energiataason elektronilla. Relaksaatiosta ylijäävän energian turvin atomista emittoituu ns. Auger-elektroni. Sisäkuoren ionisaatio voi siis johtaa kaksinkertaisesti varattuihin ioneihin. Auger-siirtymät ja röntgensäteilyn emittoiminen ovat keskenään kilpailevia prosesseja ja Auger-prosessi on yleisempää kevyillä alkuaineilla (järjestysluku  $Z < 30$ ) [17]. Sisempien kuorien elektronit ovat tiukemmin sidottuja atomiin kuin valenssielektronit, joten Auger-prosessit vaativat korkeaenergisiä fotoneja kuin valenssikuoren fotoionisaatio.

Tässä työssä ionisaatioon käytettiin UV-fotoneja, joiden energia riittää vain löyhästi sidottujen valenssielektronien irrottamiseen [21]. Tällöin kaikkien muodostuvien molekyyli-ionien varaus on  $+1$ . Ionisaation jälkeen molekyylin tila ei välttämättä ole enää stabiili ja systeemi pyrkii energeettisesti suotuisampaan tilaan molekyylin hajoamisella pienempiin osiin eli fragmentaatiolla. Koeasetelma on verrannollinen sädehoitoon, jossa vesimolekyyleistä vapautunut sekundäärinen elektronisäteily kykenee irrottamaan muista molekyyleistä uusia valenssielektroneja. Kokeet olisi myös voitu tehdä samalla mittausmenetelmällä käyttäen elektroni-ionisaatiota fotoionisaation sijasta mutta tällöin olisi menetetty tietoa molekyyliorbitaalien energioista. Ionisaation jälkeisten fragmentaatioprosessien voidaan kuitenkin olettaa olevan



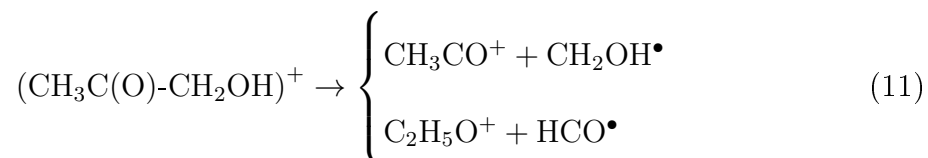
Kuva 9. Radikaali molekyyli-ioni  $M^{\bullet+}$  hajoaa todennäköisyydellä  $k_i$  positiiviseksi fragmentiksi  $F_i^+$  ja neutraaliksi radikaaliksi  $N_i^\bullet$ . Hajoamistuotteet voivat olla epästabiliileja välitiloja, jotka fragmentoituvat omia hajoamiskanaviaan pitkin. [10]

samoja ionisaatiotavasta riippumatta, joten tulokset ovat relevantteja.

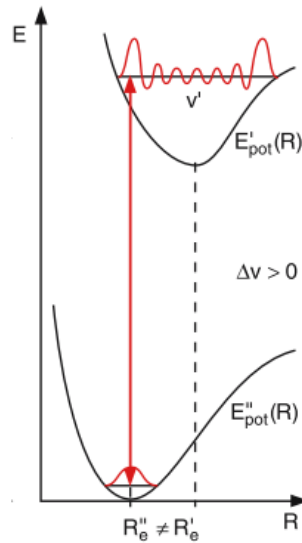
## 2.3 Fragmentaatio

Fragmentaatiossa molekyyli ei hajoa pienemmiksi paloiksi täysin satunnaisesti vaan prosessi seuraa systeemille ominaisia hajoamiskanavia, joilla on omat todennäköisyytensä. Esimerkki tästä on esitetty kuvassa 9. Massaspektrometriassa (luku 3.1) hajoamisreittien todennäköisyyksiä voidaan arvioida piikkien korkeuksien avulla: mitä korkeampi fragmentin piikki on, sitä todennäköisempi prosessi.

Havaitut fragmentit voidaan tunnistaa niiden massan ja alkuperäisen molekyylin avulla. Fragmentin rakenne voi löytyä helposti katkaisemalla jokin emomolekyylin Lewisin mallin sidos mutta aina tämä ei ole mahdollista. Esimerkkinä tästä on asetolin hajoaminen matalilla energioilla:



Ylemmässä reaktiossa tuotteet saadaan suoraviivaisesti katkaisemalla molekyyli kahtia mutta  $\text{HCO}^\bullet$ :n irtoaminen alkuperäisestä rakenteesta alemmassa reaktiossa vain sidoksia katkomalla ei taasen ole mahdollista [20]. Systeemissä täytyy siis tapahtua uudelleenjärjestäytymistä.



Kuva 10. Esimerkki Franck-Condon-periaatteen mukaisesta siirtymästä elektronisten tasojen välillä. Pystyakselilla energia ja vaaka-akselilla ydinten välinen etäisyys. [17]

Ionisaatio muuttaa molekyylin sähköistä potentiaalikenttää ja muodostuneen ionin geometria tasapainossa eroaa alkuperäisestä molekyylistä. Siirtymä elektronisten tilojen välillä on hyvin nopea verrattuna atomiytimien siirtymiseen tasapainoasemiin, mikä vastaa kuvan 10 mukaista pystysuoraa siirtymää energiadiagrammissa. Koska fotonin liikemäärä on hyvin pieni, ydinten välinen etäisyys pysyy vakiona fotoionisaation aikana ja molekyyli päättyy virittyneelle vibraatioenergiatasolle ionin perustilan sijasta. Todennäköisyydet päätyä eri vibraatiotasolle voidaan laskea Franck-Condon-periaatteen avulla mutta suurin todennäköisyys on tilalla, joka ei vaadi molekyylin geometrian muuttumista. Elektronin ionisaatioenergia ei ole tällöin täysin yksiselitteinen ja molekyylien kohdalla voidaan puhua sekä adiabaattisesta ionisaatioenergiasta (energiaero molekyylin perustilan ja ionin perustilan välillä) että vertikaalisesta energiasta (energia, joka vaaditaan elektronin poistamiseen ja ionin virittämiseen). [17]

Ionisaation jälkeen molekyyli on korkeassa energiatilassa. Matalan paineen vuoksi relaxoituminen molekyyli-örmäysten kautta on epätodennäköistä ja molekyylin

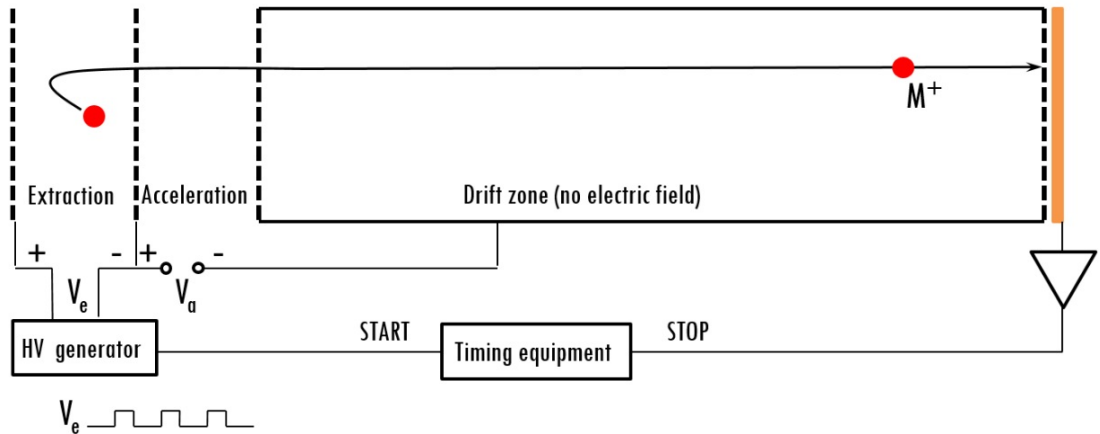
näkökulmasta fotonin emittoiminen tapahtuu liian hitaasti, joten molekyylin on helppompaa käyttää ylimääräistä energiaa molekyylin sisäisiin reaktioihin [10]. Nämä prosessit voivat sisältää esim. molekyylin rakenteen uudelleenjärjestäytymistä tai sisäenergian jakautumista värähtelyn muodossa molekyylin eri osille. Voimakas värähtely voi katkaista sidoksen, jonka sidosenergia on liian pieni, jolloin molekyyli hajoaa fragmenteiksi. Tietenkään molekyyli-ionin ei ole pakko hajota, mikäli systeemi voi päästä sopivassa aikaskaalassa suotuisampaan energiatilaan muilla keinoin, kuten elektronitransitiolla. Kun molekyyllillä on enemmän energiaa, yhä usemmat reaktiot mahdollistuvat eri reaktioiden aktivoitumisenergioiden ylittyessä [8].

Irronneen fotoelektronin alkutila vaikuttaa muodostuvan ionin luonteeseen. Sitovalta orbitaalilta lähtenyt elektroni heikentää kyseistä sidosta ja jättää molekyylin epästabiihimpaan tilaan kuin vastaavan sidoksen hajottavalta orbitaalilta irronnut valenssielektroni. Elektronin sidosenergia vaikuttaa suoraan molekyyli-ionin energiaan. Syvältä energiatasolta irronnut elektroni jättää molekyylin huomattavasti korkeampaan energiaan kuin perustilassa oleva ionin, mikä johtaa eri fragmentaatiokanaviin. PEPICO-mittauksissa eri energioiden elektronit voidaan yhdistää tiettyihin fragmentteihin, mikä sisältää tietoa mm. eri molekyyliorbitaalien vahvuuksista.

## 3 Mittausmenetelmät

### 3.1 Lentoaikamassaspektrometria

Lentoaikamassaspektrometriassa ionit separoidaan ajassa niiden massan ja varauksen perusteella. Kuvan 11 yksinkertaistetussa mallissa Wiley-McLaren -tyyppinen massaspektrometri koostuu erotusalueesta (engl. extraction region), kiihdytysalueesta, sähkökentättömästä alueesta (drift zone) ja detektorista. Erotusalueen näytealueella muodostuneet ionit erotellaan neutraaleista molekyyleistä sekä mahdollisesti muodostuneista vastakkaismerkkisistä ioneista sähkökentällä, joka ohjaa positiiviset



Kuva 11. Kaaviokuva lentoaikamassaspektrometrinä.[22]

ionit kiihdytysalueelle. Kiihdytyksen jälkeen ionit kulkeutuvat sähkökentättömälle alueelle, jonka toisessa päässä on detektori.

Spektrometrillä on tarkoitus mitata aikaa, joka yksittäisillä ioneilla kestää kulkea detektorille. Lentoaikojen mittaamista varten laitteiston täytyy kuitenkin tietää milloin kello on käynnistettävä. Tämä tapahtuu helposti käyttämällä pulssimaista jännitettä  $V_e$  erotusalueella kuten kuvassa 11. Jännitteen kytkeytyminen päälle toimii signaalina mittauksen käynnistämiseksi. Pulssien pituus ja taajuus on säädetty sopivaksi, jotta mahdollisimman moni ioni ehtisi poistua erotusalueelta ja päätyä detektorille ennen uuden pulssin alkua. Vaihtoehtoisesti voitaisiin porrastaa ionien muodostumista tai näytteen syöttöä laitteistoon. Mikäli jännite  $V_e$  olisi vakio eikä mitään porrastusta käytettäisi ioneja saapuisi detektorille jatkuvasti satunnaisessa järjestyksessä eikä identifiointia pystyttäisi tekemään mittauksen perusteella. Toki tietoa saataisiin ionisaatioiden lukumäärästä.

Erotusalueelle tuotujen ionien liike-energiat ja nopeudet vaihtelevat. Lisäksi ionien sijainneissa on pientä vaihtelua, osa ioneista on lähempänä kiihdytysalueen reunaa ja osa kauempana. Jännitepulssin kytkemisen jälkeen positiiviset ionit, jotka liikkuvat jo valmiiksi detektoria kohti, kulkevat sähkökentässä vain lyhyen matkan. Vastakkaiseen suuntaan aluksi liikkuneet ionit puolestaan hidastavat aluksi vauh-

tiaan, kääntyvät ja kulkevat kiihtyvässä liikkeessä kiihdytysalueen reunalle. Koska sähkökentän ioneihin kohdistama voima on konservatiivinen, erotusalueen jännitteen ioneihin tekemä työ on riippumaton ionin kulkemasta reitistä. Mikäli kahdella saman varauksisella ionilla on aluksi sama liike-energia, energiat ovat edelleen yhtäsuuret ionien päästessä kiihdytysalueelle, vaikkakin saapumisajat voivat erota.

Ioneilla on siis pieni liike-energia niiden saapuessa kiihdytysalueelle mutta valtaosa lopullisesta liike-energiasta saavutetaan kiihdytysalueen jännitteellä  $V_a$ . Käytetyssä laitteistossa muodostuvien ionien varaus  $q = 1$ , minkä vuoksi kiihdytysalueen sähkökenttä tekee kaikkiin varauksiin yhtä suuren työn. Ionien nopeudet kiihdytyksen jälkeen siis vaihtelevat pääosin niiden massan perusteella ja hieman erilaisten alkuarvojen vuoksi. Sähkökentättömällä alueella ionit kulkevat vakionopeudella ja ionit saapuvat detektorille eri ajanhetkinä riippuen niiden nopeuksista, jolloin niiden massa/varaus -suhde voidaan selvittää. Varauksen ollessa kaikilla ioneilla sama, suhteen lisäksi saadaan suoraan tietää ionin massa.

Tarkastellaan ionien liikettä matemaattisesti ja yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan, että kaikki ionit lähtevät liikkeelle kiihdytysalueen reunalta levosta. Alussa partikkeleilla on vain potentiaalienergiaa  $P$ , joka muuttuu liike-energiaksi  $E_{kin}$

$$E_{kin} = P \quad (12)$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = qU \quad (13)$$

jossa  $m$  on ionin massa,  $v$  vauhti,  $q$  varaus ja  $U$  jännite. Koska kappaleen vauhti ei muutu kiihdytyksen jälkeen, vauhti voidaan ilmoittaa myös sähkökentättömän alueen pituuden ja matkaan kuluvan ajan avulla

$$v = \frac{L}{t} \quad (14)$$

jolloin

$$\frac{1}{2}m\left(\frac{L}{t}\right)^2 = qU \quad (15)$$

$$t^2 = \frac{mL^2}{2qU} \quad (16)$$

$$t = (\pm)L\sqrt{\frac{1}{2U}}\sqrt{\frac{m}{q}} \quad (17)$$

$$= C\sqrt{\frac{m}{q}} \quad (18)$$

missä  $C$  on vain käytetystä laitteistosta riippuva tekijä. Systeemin ajanmittaus aloitetaan yleensä erotusalueen jännitepulssein luomisesta, joten lopulliseen mitattuun aikaan  $T$  on lisättävä tekijä  $T_0$ , joka kuvaa aikaväliä mittauksen alkamisesta ionien saapumiseen sähkökentättömälle alueelle. Havaittu lentoaika on siis muotoa

$$T = C\sqrt{\frac{m}{q}} + T_0 \quad (19)$$

minkä avulla mitattu lentoaikaspektri voidaan muuttaa massaspektriiksi. Vastaava johtaminen voidaan tehdä realistisemmalle tilanteelle, jossa ionit lähtevät liikkeelle erotusalueen näytealueelta alkunopeudella  $\bar{v}_0$  satunnaisesti suuntiin. Tällöinkin päädytään lopulta kaavan 19 muotoon, joskaan  $C$  ja  $T_0$  eivät ole arvoiltaan samat kuin edellisessä, hyvin yksinkertaisessa mallissa. Kerroin  $C$  riippuu silti edelleen pelkästään laitteistosta. [17, 23]

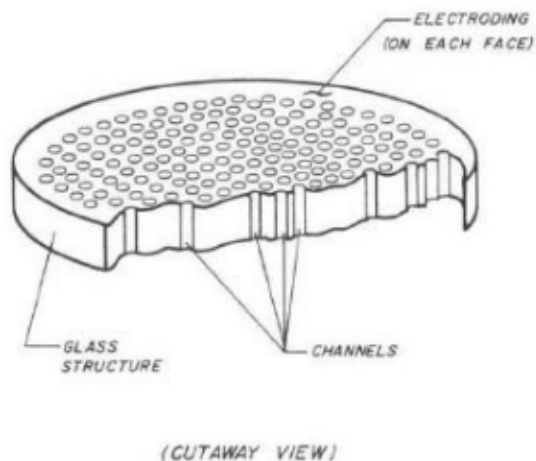
Vaihtelut ionien alkupaikoissa ja -liikemäärissä leventävät havaittuja signaali-piikkejä mutta resoluutiota voidaan parantaa fokusoimalla ioneja Wiley-McLaren ehtojen avulla. Aloitetaan tarkastelemalla fokusointia paikan suhteen. Koska osa samanmassaisista ioneista on aluksi lähempänä kiihdytysalueen reunaa, erotusalueen sähkökenttä tekee niihin vähemmän työtä kuin syvemmällä kentässä olleisiin ioneihin. Tämän vuoksi pidemmän matkan kulkeneilla ioneilla on kiihdytyksen jälkeä suurempi nopeus kuin lähellä reunaa olleilla ioneilla. Jos sähkökentätön alue on tarpeeksi pitkä, nopeammat ionit saavat hitaammat ionit kiinni. Partikkelit ovat

samassa pisteessä, kun lentoajan derivaatta tarkastellun etäisyyden funktiona on nolla. Matemaattinen tarkastelu paljastaa, että vaadittu sähkökentättömän alueen pituus riippuu kiihdytysalueen pituudesta, ionien keskimääräisestä alkuetäisyydestä kiihdytysalueesta ja käytettyjen sähkökenttien voimakkuuden suhteesta. Koska laitteen geometrisia ominaisuuksia pidetään vakioina käytännön syistä, fokusointi tehdään pelkästään säätämällä jännitteitä.[17, 24, 25]

Tarkastellaan seuraavaksi vastakkaisiin suuntiin samalla vauhdilla aluksi kulkevia ioneja, jotka lähtevät liikkeelle samasta pisteestä. Toinen ioni kulkee kohti korkeampaa potentiaalia, kääntyy ja palaa lähtöpisteeseen, jonka jälkeen ioni kulkee täysin samalla nopeudella kuin alunperin detektoria kohti kulkenut ioni. Ionien detektorille saapumisen välinen aikaero on sama kuin toisen ionin liikemäärän kääntymiseen kulunut aika. Aikaeroa ei voida eliminoida mutta sen merkitystä voidaan pienentää joko pidentämällä sähkökentättömän alueen pituutta ja/tai asettamalla ionit lähemmäs kiihdytysaluetta sekä lyhentämällä kiihdytysalueen pituutta. Sähkökentättömän alueen pidentäminen yksinkertaisesti pidentää ionien lentoaikaa, jolloin kääntymisen kuluneen ajan suhde koko lentoaikaan pienenee. Spektrometria ei voida kuitenkaan voida pidentää mielivaltaisesti pitkäksi resoluution parantamiseksi. Jännitteet vaikuttavat vain ionien spektrometrin keskiakselin suuntaisiin nopeuden komponentteihin. Akselin suhteen radiaalisten nopeuden komponenttien vuoksi ioneita ajautuu pois keskiakselilta. Mikäli lentoaika on liian pitkä, ioneita voi osua laitteen seinämiin eikä niitä havaita. Lentoajan ollessa suurempi kuin alunperin radiaalisesti liikkuneen ionin maksimilentoaika, millä ioni voidaan havaita, laitteen transmissio vastaavien ionien osalta huononee. Kentätöntä aluetta pidennettäessä on siis samalla suurennettava jännitteitä  $V_e$  ja  $V_a$ , mikäli transmissio ei haluta heikkenevän. [24, 25]

On hyvä korostaa, että erot ionien lähtötiloissa aiheuttavat vain pientä levenemää spektriviivoissa. Kammiossa kaasumolekyyleillä on käytännössä vain termistä





Kuva 12. Mikrokanavalevyn leikkauskuva [27].

energiaa ja keskimääräinen translaatioenergia on

$$\bar{E}_{kin} = \frac{3}{2}k_bT \quad (20)$$

missä  $k_b$  on Boltzmannin vakio ja  $T$  lämpötila [26]. Huoneenlämpötilassa  $k_bT \approx \frac{1}{40}$  eV [26]. Ioneja kiihdytetään satojen volttien jännitteillä, joten alkutilalla on käytännössä vaikutusta vain mittausten resoluutioon. Huomattavasti suuremmat levenemät spektriviivoissa viittaavat erilaisiin dissosiaatioprosesseihin fragmenttien muodostumisessa.

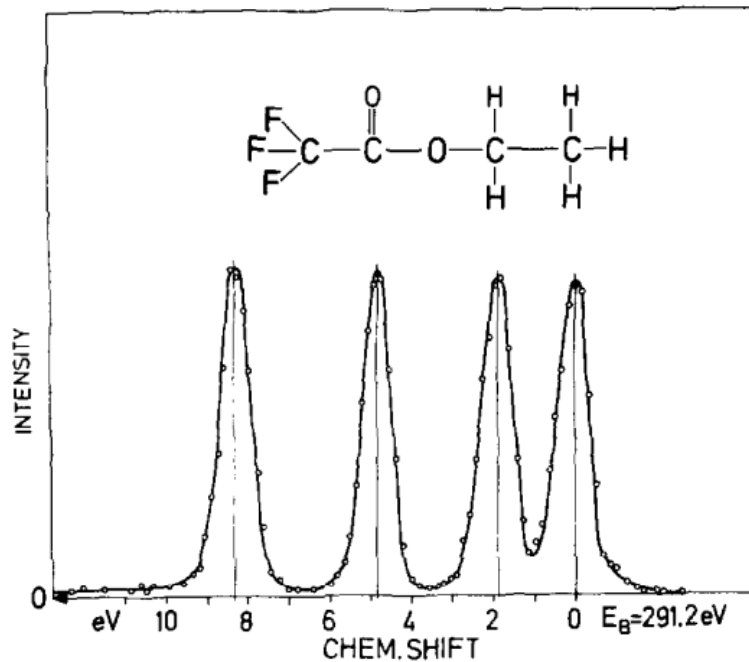
Tutkittavien ionien havaitsemiseen laitteistossa käytetään mikrokanavalevyä (engl. MCP, multi-/microchannel plate). MCP on lyijyglasista valmistettu levy, jonka läpi kulkee lukuisia ohuita kapillaareja kuten kuvassa 12 voidaan nähdä. Kapillaarien sisähalkaisijat ovat yleensä noin 10-25  $\mu\text{m}$  ja kapillaarit on päällystetty jollain elektroneja helposti emittoivalla materiaalilla. Kapillaarin päiden välille on myös kytketty jännite. Kun ioni osuu detektoriin, irroittaa se pinnasta elektroneja, joiden lukumäärä on verrannollinen saapuvan ionin energiaan. Yksittäisen ionin tai sen irrottamien elektronien varaus on hyvin pieni ja vaikea mitata, minkä vuoksi signaalia onkin vahvistettava. Jos irronnut elektroni ajautuu kapillaariin, sähkökenttä alkaa kiihdyttämään sitä kapillaarin läpi. Hyvin todennäköisesti elektroni ei kul-

je täysin kapillaarin suuntaisesti vaan törmäilee seinämiin. Kiihdytyksestä saadun energian turvin elektroni irroittaa uusia elektroneja, jotka voivat puolestaan irroittaa lisää elektroneja muodostaen elektronikaskadin tai -vyöryn. Vahvistunut signaali kerätään MCP:n takana anodille. Vahvistusta voidaan lisätä käyttämällä useampaa MCP:tä peräkkäin tai säätämällä kapillaarien rakennetta valmistuksen yhteydessä. [27, 22, 28]

Jokaisella MCP:n kapillaarilla on omat koordinaatit, joten detektoria voidaan käyttää paikkaherkkänä detektorina pelkän ionien havaitsemisen ja signaalin vahvistamisen lisäksi. Signaalin keräämiseen on tällöin käytettävä esimerkiksi viivästintä (engl. delay line), resistiivistä anodia tai CCD-kameraa, jolla kuvataan fluoresoivaa pintaa, jonka elektronit saavat emittoimaa valoa [28]. Tehdyissä mittauksissa spektrometrillä mitattiin vain ionien lentoaikaa mutta laitteistolla olisi mahdollista mitata myös havaittujen ionien etäisyys spektrometrin keskiakselista. MCP-levyn takana on kymmenen sisäkkäistä anodirengasta, jotka on kytketty viivästyspiiriin. Ionin lentoaika mitataan edelleen suoraan MCP-levyltä, jonka jälkeen elektronivyöry jatkaa kulkuaan anodirenkaille. Eri renkailta saatava signaali luetaan eri ajanhetkinä ja vierekkäisten renkaiden välinen viivästys tunnetaan. Vertaamalla näiden kahden signaalin välistä aikaeroa saadaan tietää mille renkaalle elektronit osuivat. [23]

### 3.2 Elektronispektrometria

Elektronispektrometria on kokoelma menetelmiä, joilla tutkitaan näytteestä emittoituneita tai sironneita elektroneja [22]. Spektrin muodostamista varten laitteisto erottelee elektronit toisistaan niiden liike-energian perusteella. Spektristä voidaan nähdä esimerkiksi näytteestä irroitettujen elektronien sidosenergiat. Koska mittauksissa käytetty elektronispektrometri oli puolipalloanalysointori (hemispherical analyser), keskitytään tarkastelussa vain siihen ja jätetään muut spektrometri-tyypit

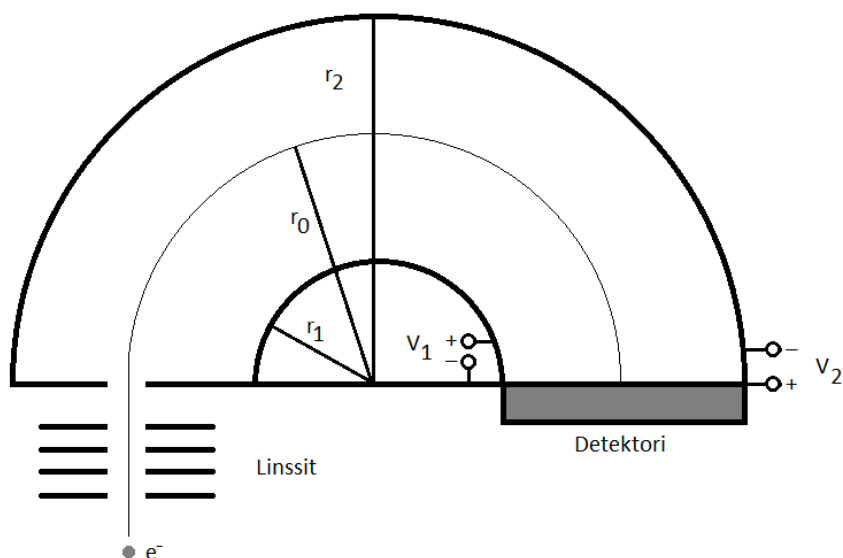


Kuva 13. Etyylitrifluoroasetaattimolekyylin ( $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) C 1s elektronispektri, jossa eri kemiallisessa ympäristössä olevat hiiliatomit erottuvat toisistaan kemiallisten siirtymien vuoksi [29].

käsittelyn ulkopuolelle. Esimerkkikuva elektronispektristä on esitetty kuvassa 13.

Käytetyn elektronispektrometrin toimintaperiaatetta voidaan lähteä tarkastelemaan kuvan 14 avulla. Laitteisto voidaan jakaa kolmeen osaan: linssisysteemiin, puolipalloanalysaattoriin ja detektoriin.

Linssisysteemi on kaksiosainen. Ensimmäisen osan tehtävänä on säätää näytteestä muodostuvan kuvan suurennosta ja systeemin hyväksymiskulmaa. Näytteestä vapautuvien elektronien voidaan olettaa emittoituvan isotrooppisesti kaikkiin suuntiin ja analysaattoriin päästäkseen elektronien on kuljettava pienen aukon kautta. Vaikka erotusalueen jännitepulssi voikin ohjata elektroneja hieman kohti analysaattoria, vain pieni osa kaikista elektroneista voidaan havaita. Ensimmäisen linssin avulla voidaan siis kasvattaa sitä avaruuskulmaa, jonka suuntaan emittoituneet elektronit päätyvät lopulta analysaattoriin. Linssisysteemin jälkimmäinen osa säätää elektronien energiaa ja huolehtii, että koko systeemin polttopiste on analysaattorin aukon koh-



Kuva 14. Yksinkertaistettu malli puolipalloanalysaattorista.

dalla. Energian säätö tapahtuu sähkökentällä, joka joko kiihdyttää tai hidastaa elektroneja. Linssisysteemillä elektronin, jonka alkuperäinen liike-energia oli  $E_{kin}$ , energia muutetaan uuteen arvoon  $E_{pass}$ . Kaikissa mittauksissa oli valittu  $E_{kin} = 8$  eV ja  $E_{pass} = 50$  eV.[17, 22, 30]

Spektrometrin analysaattori muodostuu kahdesta samankeskisestä puolipallosta, joiden säteet ovat  $r_1$  ja  $r_2$  kuvan 14 mukaisesti. Linssien jälkeisen aukon kautta elektronit pääsevät puolipallojen väliseen tyhjään tilaan. Lisäksi, kuten kuvasta 14 voidaan huomata, sisempi puolipallo on asetettu sähköiseen potentiaaliin  $V_1$  ja ulompi vastaavasti potentiaaliin  $V_2$ . Potentiaaleille pätee  $V_1 > V_2$ . Pintojen välissä on siis sähkökenttä, jota voidaan tarkastella helposti pallokoordinaatistossa. Etäisyydellä  $r$  puolipallojen keskipisteestä ( $r_1 \leq r \leq r_2$ ), sähkökenttä on muotoa

$$\vec{E}(r) = \frac{(V_1 - V_2) r_1 r_2}{(r_2 - r_1) r^2} \hat{r} \quad (21)$$

missä  $\hat{r}$  on koordinaatiston radiaalinen yksikkövektori. Koska elektroneiden varaus on negatiivinen ( $q = -e$ , missä  $e$  on alkeisvaraus), sähkökenttä kohdistaa niihin voiman

$$\bar{\mathbf{F}} = \bar{\mathbf{E}}q \quad (22)$$

$$= -\frac{(V_1 - V_2) r_1 r_2 e}{(r_2 - r_1) r^2} \hat{\mathbf{r}} \quad (23)$$

Tarkastellaan elektronia, joka saapuu analysaattoriin raosta säteen  $r_0 = (r_1 + r_2)/2$  kohdalla. Oletetaan, että elektronin nopeusvektori on analysaattorin reunalla täysin kohtisuorassa sähkökenttään verrattuna. Jotta elektroni elektroni kulkisi aina detektorille asti pitkin analysaattorin keskilinjaa  $r_0$ , sähkökentästä aiheutuvan kiihtyvyyden tulee kumota koordinaatiston valinnasta johtuvan keskipakoisvoiman kiihtyvyyden [22]. Nyt molemmat kiihtyvyydet ovat radiaalisia, joten yksikkövektorit voidaan supistaa pois.

$$\bar{\mathbf{a}}_0 = -\bar{\mathbf{a}} \quad (24)$$

$$\frac{v_0^2}{r_0} = -\frac{F}{m} \quad (25)$$

$$r_0 = -\frac{mv_0^2}{F} \quad (26)$$

$$r_0 = -\frac{2E_{kin}}{F} \quad (27)$$

$$r_0 = -\frac{2E_{kin}(r_2 - r_1) r_0^2}{-(V_1 - V_2) r_1 r_2 e} \quad (28)$$

$$r_0 = \frac{(V_1 - V_2) r_1 r_2 e}{2E_{kin}(r_2 - r_1)} \quad (29)$$

Tietyllä halutulla energialla varustettu elektroni saadaan siis kulkemaan keskilinjaa  $r_0$  pitkin säätämällä pelkästään puolipallojen välistä jännitettä, sillä puolipallojen säteet ja elektronin varaus ovat vakioita. Tämä valittu kineettinen energia on linssisysteemillä säädetty läpäisyenergia  $E_{pass}$ . Elektronit, joiden energia on pienempi kuin  $E_{pass}$ , asettuvat radoille, jotka ovat keskilinjan sisäpuolella. Vastaavasti energian ollessa läpäisyenergiaa suurempi, elektronin rata kulkee keskilinjan ulkopuolella. Tällöin vain tietyllä energiavälillä läpäisyenergian ympärillä olevat elekt-

ronit päätyvät detektorille asti muiden elektronien törmätessä analysaattorin seinämiin.

Puolipalloanalysaattorin teoreettinen resoluutio on muotoa

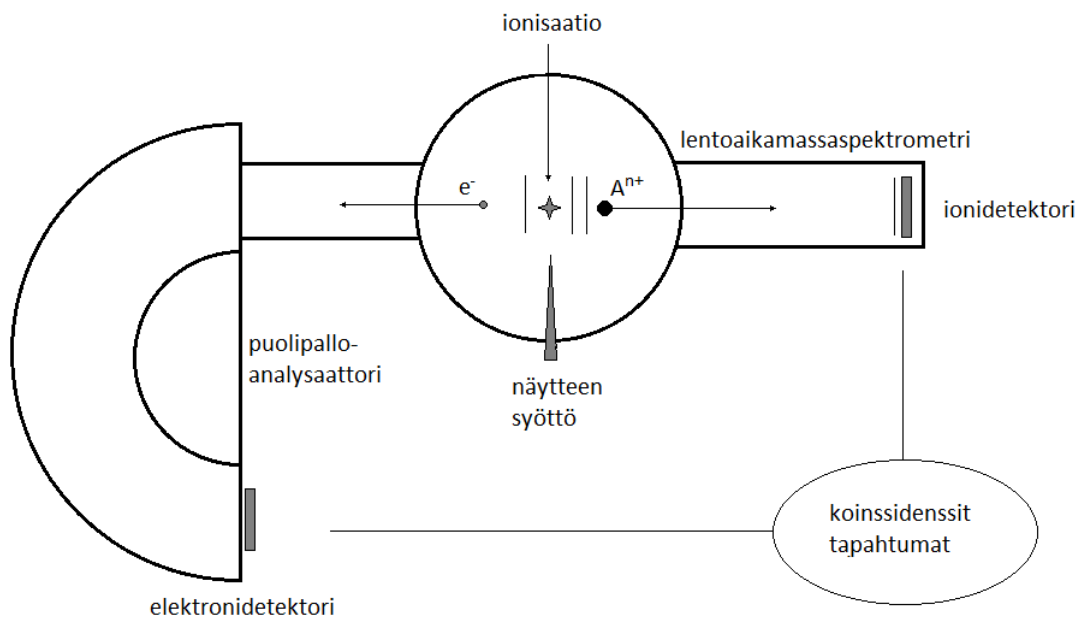
$$R = \frac{\Delta E}{E} = \frac{w_1 + w_2}{r_0}, \quad (30)$$

jossa  $\Delta E$  on tarkasteltavan piikin puoliarvoveveys,  $E$  piikkiä vastaava energia eli elektronin liike-energia,  $w_1$  sisääntuloraon leveys ja  $w_2$  ulosmenoraon leveys. Kun analysaattorin jännitteiden avulla pyyhkäistään tutkittavan energia-alueen yli, resoluutio pysyy vakiona ja piikkien leveydet kasvavat energian kasvaessa. Piikkien leveminen voidaan välttää tekemällä pyyhkäisy linssijännitteiden avulla. Sen sijaan että  $E_{pass}$  arvoa muutettaisiin skannauksen aikana,  $E_{pass}$  pidetään vakiona ja tietyn energian elektronit joko hidastetaan tai kiihdytetään valittuun arvoon. Tällöin kaikki spektrin viivat vastaavat energiaa  $E_{pass}$  ja resoluutio on

$$R = \frac{\Delta E}{E_{pass}} \quad (31)$$

Mittauksen jälkeen eri piikkejä vastaavat alkuperäiset energiat voidaan laskea linssijännitteistä. Käyttämällä pienempää läpäisyenergiaa voidaan spektreissä erottaa pienempiä yksityiskohtia mutta hidastava jännite pienentää spektrometrin jo valmiiksi pientä transmissiota, jolloin näytteen signaali voi peittyä taustakohinaan. [22]

Tässä työssä käytetyssä elektronispektrometrissa käytettiin MCP-detektoria, kuten lentoaikamassaspektrometrissakin. Detektoria käytettiin paikkaherkässä moodissa ja signaali kerättiin resistiivisellä anodilla. Yhden elektronivyöryn aiheuttama jännitepulssi mitataan neliskulmaisen anodin kulmista ja vertaamalla pulssien korkeuksia voidaan päätellä alkuperäisen elektronin osumakohta. PEPICO-mittauksissa (luku 3.3) spektrometrissä ei käytetty ulosmenorakoa vaan detektorin paikkaherkyyttä hyödynnettiin energian määrittämisessä (luku 5.2). Analysaattorin dispersion ansiosta detektorille voitiin kerätä energiat  $E_{pass} \pm 10\%$ . Säättämällä ennen mittauksia linssijännitteet ja  $E_{pass}$  sopivasti koko mittauksen kannalta mielenkiintoinen



Kuva 15. Pääpiirteinen kaavio PEPICO-laitteistosta.

energia-alue voitiin mitata samanaikaisesti ilman jännitteillä tehtävää pyyhkäisyä. [23, 22, 30]

### 3.3 PEPICO

Tutkittavien näytemolekyylien ionisaatio- ja fragmentaatiotapahtumissa vapautuu elektroneja, ioneja ja neutraaleja fragmentteja. Jotta tapahtumista voitaisiin muodostaa mahdollisimman tarkka kuva, havaintoihin tulisi sisällyttää mahdollisimman suuri osa kaikista vapautuneista hiukkasista. Koinssidenssimittauksissa tutkitaan vähintään kahta hiukkasta, jotka ovat lähtöisin samasta tapahtumasta [22]. Erilaisia mittaamenetelmiä koinssidenssitapahtumia varten on useita ja tässä pro gradu -tutkielmassa menetelmäksi valittiin PEPICO (photoelectron photoion coincidence spectroscopy).

PEPICO:ssa tarkoituksena on havaita samasta ionisaatiotapahtumasta lähtöisin oleva elektroni ja ioni. Kuvassa 16 esitetyllä laitteistolla näytteestä voidaan mi-

tata samanaikaisesti elektroni- ja ionispektrit. Tulokset voidaan esittää PEPICO-karttana (ionien lentoaika vs. elektronien energia), jossa havaittu tapahtuma vastaa yhtä pistettä [22]. Signaalin intensiteetti esitetään yleensä värikoodattuna z-akselilla. Koinssidenssimittausten tekemisen kannalta on hyödyllistä käyttää ionisaatioon fotoneja, sillä fotonit menettävät absorboituessaan kaiken energiansa, jolloin systeemin kokonaisenergian muutos tunnetaan. Fotoelektronien energian mittaamisella saadaan tällöin tietoa kyseisten elektronien sidosenergioista. Elektronisäteilyn elektronit puolestaan menettävät vain satunnaisen määrän energiaa törmätessään molekyyliin ja vastaavanlaisten mittausten tekeminen vaatisi kahden koinssidensielektronin (ionisaatioon käytetyn elektronin ja fotoelektronin) havaitsemisen ionin lisäksi.

Koelaitteistossa tarvittavat fotonit tuotettiin kaasupurkauslampulla, jossa kahden elektrodin välissä olevaa kaasua ionisoidaan. Lampun jännite kiihdyttää kato-dilta irronneita elektroneja, kunnes niiden energia on tarpeeksi suuri kaasun virit-tämiseen tai ionisoimiseen. Relaksoituessaan takaisin perustilaansa kaasun atomit emittoivat karakteristista säteilyä. Sähkökenttä tekee työtä myös uusiin vapautu-neisiin varauksiin, jotka voivat edelleen ionisoida seuraavia atomeja ja tapahtuma-ketju jatkuu. Lampussa oleva paine täytyy pitää tarpeeksi pienenä (luokkaa  $10^{-1}$  tai  $10^{-2}$  mbar kaasusta riippuen), jotta varaukset ehtivät saada ionisaatioenergian verran energiaa vapaan matkansa (luku 4) aikana. Kaasuina lampussa käytettiin heliumia, argonia, kryptonaa tai ksenonia.

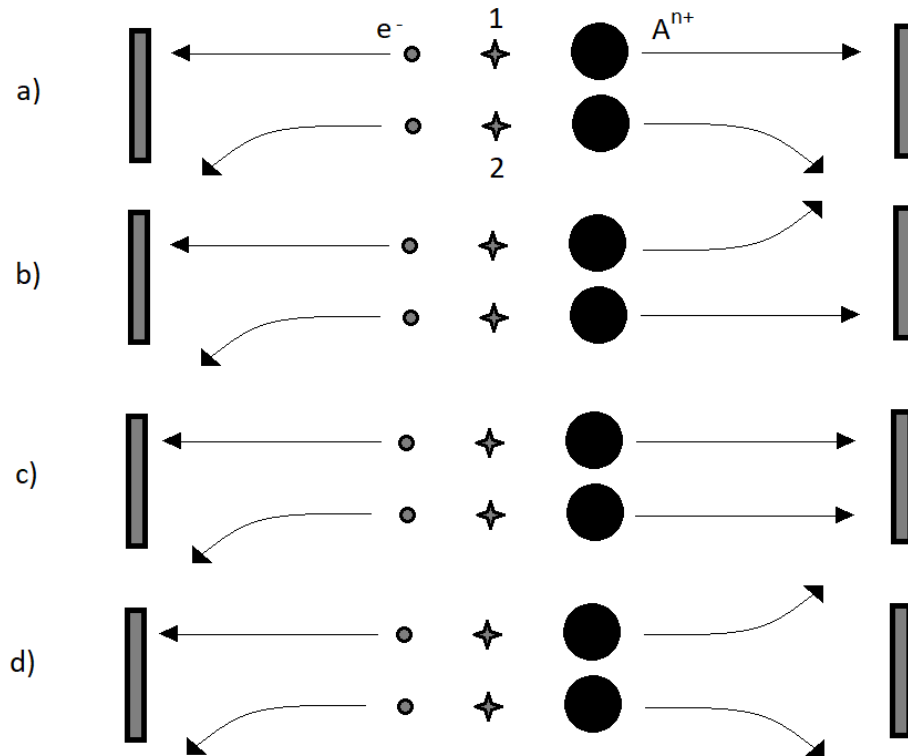
Näytteestä on teknisesti ongelmattomasti kerätty yhtä aikaa sekä elektronispektri että kationien lentoaikaspektri mutta koinssidenssidataa mittausta ei sisällä. Koin-sidenssimittausten haaste onkin tunnistaa, mitkä ionit ja elektronit ovat lähtöisin samasta tapahtumasta. Tämän lisäksi elektronispektrometri havaitsee vain hyvin pienen osan kaikista vapautuneista elektroneista (noin 0,1% [23]), joten mittausda-tassa olisi paljon ioneja, joille ei löydy vastinparia. Ratkaisuna on käyttää havaittu-



ja elektroneja merkkinä käynnistää lentoaikamassaspektrometrin mittausaika. Koska elektronin massa on hyvin pieni verrattuna ionien massoihin, elektronit myös liikkuvat huomattavasti nopeammin kuin ionit. Detektorille saapuva elektroni on merkki ionisaatiosta ja tietyn aikavälin sisällä elektronin havaitsemisesta havaittu ioni voi liittyä juuri tähän koinssidenssitapahtumaan.

Elektronin käyttäminen aloitussignaalina (electron trigger) ei kuitenkaan takaa, että elektroni ja ioni ovat lähtöisin samasta molekyylistä. Kuvassa 16 on esitetty tilanne, jossa kaksi atomia tai molekyyliä ionisoituu samanaikaisesti ja vain yksi elektroni havaitaan. Mittausdata koostuu kuvan kohtien a-d tapauksista mutta vain a-kohta, jossa kyseessä on oikea koinssidenssi (true coincidence), sisältää hyödyllistä tietoa. Vääriä koinssidenssejä (false coincidence), joissa havaitaan elektroni ja ioni eri ionisaatiotapahtumista, ei voida erottaa oikeista koinssidensseistä suoraan ja niiden vaikutus dataan on otettava huomioon ja poistettava lopullisista tuloksista. [23]

Väärien koinssidenssien määrää voidaan pyrkiä vähentämään alentamalla ionisaatioiden määrää. Mitä suurempi ionisaatiotaajuus on, sitä todennäköisemmin kaksi tai useampi ionisaatio tapahtuu liian samanaikaisesti eikä laitteisto kykene erottamaan niitä toisistaan. Koska elektronit toimivat aloitussignaalina, mikä käynnistää pulssimaisen erotusjännitteen, näytealueelle kertyy vääriä ioneja. Jännitepulssien välillä on voinut olla ionisaatiota, joiden elektronit ovat jääneet havaitsematta [22]. Koska jännite ei ole ollut päällä, nämä ionit ovat jääneet näytealueelle. Helpoiten väärien koinssidenssien karsiminen tapahtuu säätämällä lampun apertuuria, mikä rajoittaa näytteen luokse pääsevien fotonien lukumäärää. Luonnollisesti myös näytemolekyylien lukumäärällä on vaikutusta mutta nopea ja tarkka hienosäätö on haastavaa, sillä näytettä höyrystetään kammioon lämmityselementin avulla. Ionisaatiotaajuutta säätäessä on lisäksi otettava huomioon vaikutus mittausaikaan: ionitaajuutta ei voida laskea mielivaltaisen pieneksi, sillä mittauksiin halutaan hyvä statistiikka, mikä vaatii useita havaintoja.



Kuva 16. Mahdolliset todelliset ja väärät koinssidenssit kahdelle kahdelle ionisaatiotapahtumalle. a) Oikea koinssidenssi. Havaittu elektroni ja ioni ovat lähtöisin samasta atomista. b) Väärä koinssidenssi. Elektroni ja ioni lähtöisin eri atomeista. c) Oikea ja väärä koinssidenssi. d) Ei koinssidenssia.

Kaikesta huolimatta data sisältää vääriä koinssidenssitapahtumia, joita ei voida suoraan erottaa oikeista koinssidensseista. Epäsuora tapa on kuitenkin olemassa. Elektronien aiheuttamien aloitussignaalien ohella käytetään keinotekoisia aloitussignaaleja (random trigger), jotka tehdään halutulla taajuudella toimivalla pulssi-generaattorilla. Koska keinotekoiseen aloitussignaaliin ei liity havaittua elektronia, voidaan olettaa, että kaikki tällöin havaitut ionit liittyvät väärin koinssidensseihin. Elektronin havaitsemisen jälkeen tehdyt mittaukset ovat puolestaan sekoitus oikeita ja vääriä koinssidensseja. Keskimäärin elektronisignaalin ja keinotekoisien signaalien jälkeisissä mittauksissa on samat vääristä koinssidensseista peräisin olevat ionit ja erot mittauksissa aiheutuvat juuri oikeiden koinssidenssien ioneista. Tällöin oikeiden

koinssidenssi-ionien keskimääräinen lukumäärä  $\bar{N}^{true}$  on

$$\bar{N}^{true} = \bar{N}^{co} - \bar{N}^{rnd} \quad (32)$$

jossa  $\bar{N}^{co}$  on keskimääräinen ionien lukumäärä elektronisignaalin jälkeen ja  $\bar{N}^{rnd}$  keinotekoisien signaalien jälkeen. Väärät koinssidenssit voidaan siis keskimäärin poistaa mitatusta datasta. Tulosten käsittelyssä käytetty Igor Pro 5.02 -ohjelma makroineen tekee tämän vähennyksen, jolloin päästään käsiksi oikeiden koinssidenssitapahtumien PEPICO-dataan. [23]

## 4 Tyhjiötekniikasta

Tyhjiö tarkoittaa tilavuutta, josta on pumpattu kaasut ja höyryt pois niin tarkoin kuin on tarpeellista tai mahdollista. Absoluuttisessa tyhjiössä ei ole lainkaan ainetta mutta käytännön tyhjiöissä on aina ns. jäännöskaasua. Lisäksi kaikissa tyhjiöissä on sähkömagneettista säteilyä, kosmista säteilyä sekä virtuaalihiukkasia. Esitetty tyhjiön määritelmä on melko laaja, joten onkin tarkoituksenmukaista jaotella erilaiset tyhjiöt taulukossa 1 esitettyihin tyhjiöalueisiin jäännöskaasun paineen perusteella. Tyhjiöt muodostetaan erityisiin metallisiin (esim. ruostumaton teräs tai myymetalli) tyhjiökammioihin, jotka on suunniteltu kestämään paine-eroista aiheutuvat merkittävät voimat ja vääntömomentit särkymättä. [21]

Kaasujen poistaminen kammioista pumpuilla on aluksi helppoa. Mitä pidemmälle pumppaus etenee, sitä vaikeampaa jäännöskaasun määrän vähentäminen on. Lopulta systeemi saavuttaa tasapainotilan, jossa paine ei enää alene jatkuvasta pumppauksesta huolimatta. Pumpun tehtävä muuttuu tällöin tyhjiötä muodostavasta siitä ylläpitäväksi. Tyhjiökammioihin vuotaa aina jossain määrin kaasuja ulkopuolelta ja kammion seinämiin on sitoutunut kaasua ja höyryä, jotka irtoavat lämpöliikkeen vuoksi. Pumppauksen lopettamisen jälkeen tyhjiökammiot alkavatkin heti täyttyä

hiljalleen. Tyhjiötä voidaan parantaa käyttämällä tehokkaampia tai painealueelle paremmin soveltuvia pumppuja, kammion seinämien paahdolla ja paremmalla tiivistyksellä. [21]

Taulukko 1. Tyhjiöiden luokittelu eri painealueilla [21].

Tyhjiöalue	$p$ [Pa]
Karkeatyhjiö	$10^5 - 10^2$
Välityhjiö	$10^2 - 10^{-1}$
Suurtyhjiö	$10^{-1} - 10^{-4}$
Hyvä suurtyhjiö	$10^{-4} - 10^{-7}$
Ultratyhjiö	$10^{-7} - 10^{-10}$
Hyvä ultratyhjiö	$10^{-10} >$

Ioni- ja elektronispektroskopia edellyttävät tyhjiöön käyttämistä. Mittauksia varten paine kammiossa laskettiin luokkaan  $10^{-6}$  mbar ( $1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$ ), joka on suurtyhjiön ja hyvän suurtyhjiön rajamailla [21]. Tärkein syy paineen laskemiselle on tutkittavien partikkelien vapaan matkan kasvattaminen. Vapaa matka  $\lambda$  eli keskimääräinen törmäysväli tarkoittaa etäisyyttä, jonka partikkelit kulkevat keskimäärin kahden peräkkäisen törmäyksen välillä. NTP-olosuhteissa yksi kuutiosenttimetri kaasua sisältää noin  $10^{19}$  kaasumolekyyliä, jotka ovat jakautuneet tasaisesti koko tilavuuteen. Systemin ollessa termisessä tasapainossa molekyylien vauhdit noudattavat Maxwell-Boltzmannin vauhtijakaumaa [18]. Molekyylien hyvin pienestä koosta huolimatta on helppo kuvitella, että molekyylit törmäilevät kaiken aikaa kammion seinämiin ja toisiinsa. Seinämiin kohdistuva paine muodostuu lukuisista pienistä törmäyksistä. Mittausten kannalta törmäykset kammion reunoihin ovat liki irrelevantteja mutta molekyylien väliset törmäykset on otettava huomioon. Jos näytealueelta detektoreita kohti kiihdytetyt kationit ja elektronit ajatellaan hiukkassuihkuina, on hyvin todennäköistä, että suihkun molekyylit törmäävät muihin

kaasun molekyyleihin. Mitä korkeampi kaasun paine ja suihkun kulkema matka on, sitä suurempi törmäystodennäköisyys on. Törmäykset muuttavat hiukkasten vauhteja ja kulkusuuntia, jolloin hiukkasia poistuu suihkusta ja detektorille päätyy vain osa kaikista alkuperäisistä kationeista ja elektroneista. Vaikka tutkittava partikkeli pääsisikin detektorille törmäyksistään huolimatta, on sen liike-energia todennäköisesti muuttunut törmäyksettömään tilanteeseen verrattuna. Mittaukset perustuvat ionien lentoajan ja elektronien kineettisen energian määrittämiseen, joten on selvää, etteivät molekyyli-törmäykset ole toivottavia.

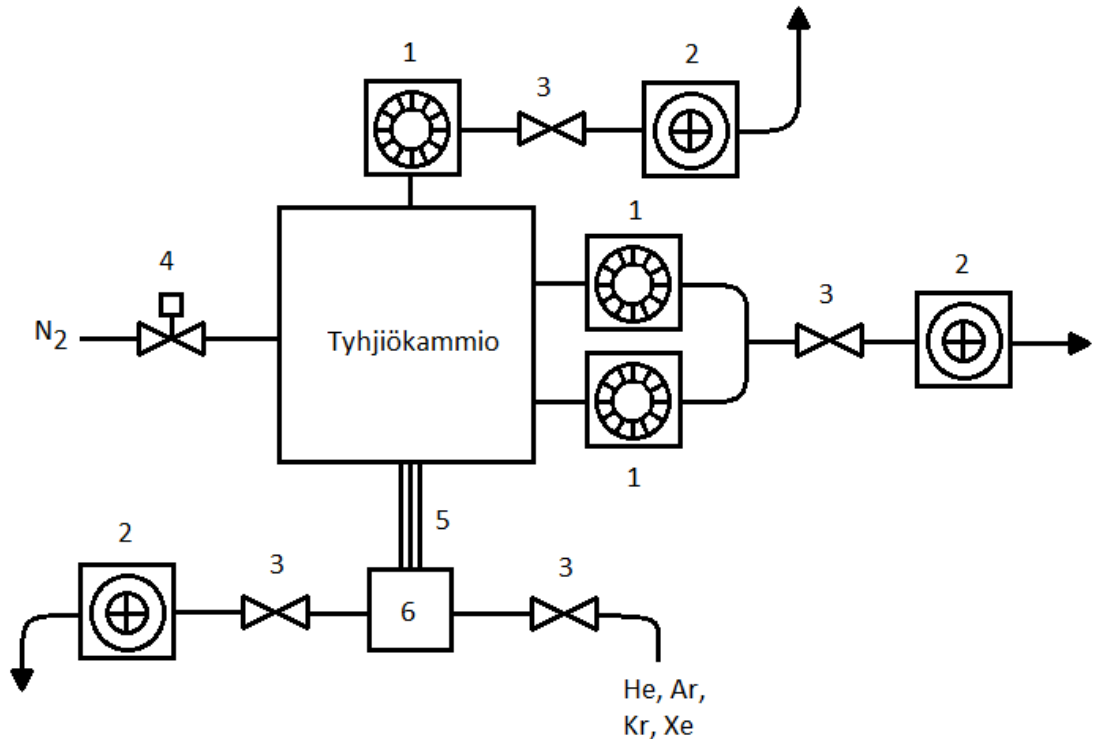
Kuten todettua, yksinkertaisena ratkaisuna pulmaan on paineen alentaminen. Kun aiemmin mainitun kuutiosenttimetrin paine on  $10^{-6}$  mbar lämpötilan pysyessä vakiona, tilavuudessa on enää  $10^{10}$  molekyyliä [21]. Samalla myös molekyylien törmäystaajuus pienenee. Oletetaan esimerkin kaasun olevan puhdasta tyyppiä. Tällöin yhden typpimolekyylin keskimääräinen törmäystaajuus muihin molekyyleihin laskee arvosta  $7,4 \cdot 10^9$  kpl/s arvoon 7,4 kpl/s [21]. Toki törmäyksiä tapahtuu edelleen kaiken kaikkiaan paljon mutta lähtötilanteeseen verrattuna muutos on hyvin suuri. Kammion lopullinen paine valitaan siten, että kationien ja elektronien vapaat matkat ovat pidempiä kuin etäisyys detektorille. Tällöin valtaosa partikkeleista päätyy detektorille asti törmäämättä kertaakaan jäännöskaasuun. Esimerkin termisessä tasapainossa olevan tyypin vapaa matka muuttuu samalla painevälillä arvosta 64 nm arvoon 64 m [21]. Tehokkaammalla pumppausjärjestelmällä voidaan päästä vielä huomattavasti pienempiinkin paineisiin ja törmäystaajuuksiin. Käytetty paine on kuitenkin täysin riittävä tehtyihin mittauksiin.

Toinen syy tyhjiön käytölle on itse jäännöskaasu. Kaasupurkauslampusta emittoituneet fotonit ionisoivat jäännöskaasua siinä missä näytemolekyylijäkin, mikä tietenkin havaitaan käytetyillä detektoreilla. Mitatuissa spektreissä nähdäänkin aina signaali jäännöskaasusta (pääosin  $N_2$  ja  $O_2$ , vaihtelevia määriä vettä) mutta tyhjiössä näytteen signaalit ovat tarpeeksi intensiivisiä erottuakseen selvästi. Mikäli painet-

ta nostettaisiin, jäännöskaasun piikkien suhteelliset intensiteetit nousevat. Spektrin muodon muuttumista voitaisiin kompensoida kasvattamalla näytemolekyylien konsentraatiota ionisaatioalueella. Näytealue on vain pieni osa kammion tilavuudesta ja kaasut pyrkivät leviämään tasaisesti koko tilavuuteen, joten tietyllä ajanhetkellä vain pieni osa kaikista höyrystyneistä näytemolekyyleistä on käytettävissä. Tällöin mittauksissa tarvittaisiin suurempia määriä näytettä.

Havaittavien partikkelien määrää halutaan myös säädellä, sillä detektoreilla voidaan havaita vain rajallinen määrä saapuvia hiukkasia aikayksikössä. Detektoreilla on itselleen ominainen aika, kuinka kauan detektorilla kestää hiukkasen havaitsemisen jälkeen palata tilaan, jossa seuraava partikkeli voidaan havaita (engl. dead time) [28]. Mikäli näytteestä ja jäännöskaasusta tulee detektorille liian paljon partikkeleja, osa näytteestä jää havaitsematta. Signaalin saturoituminen voi vääristää spektrin eri piikkien suhteellisia intensiteettejä, mikä voi johtaa väärin johtopäätöksiin. Paineen lisäksi detektorille saapuvaa hiukkasvuota säädellään kaasupurkauslampun apertuurin kokoa muuttamalla, mikä vaikuttaa näytealueelle saapuvan valon intensiteettiin.

Tarkastellaan vielä kuvassa 17 esitetyn pumppausaseman toimintaa. Kammio pumpataan tyhjäksi kolmella turbomolekyyli-pumpulla ja kahdella mekaanisella esipumpulla. Pumppaus aloitetaan mekaanisten pumppujen suorittamalla karkeapumpauksella ja turbopumput käynnistetään vasta paineen ollessa tarpeeksi matala (luokkaa 0,01 – 1 mbar). Karkeapumpauksen jälkeen mekaaniset pumput suorittavat esipumppausta ja kuljettavat edelleen turbopumppujen poistamaa kaasua. Kun kammio halutaan avata, turbo- ja esipumppujen välissä olevat venttiilit suljetaan ja turbopumppujen kierrosnopeutta alennetaan rauhallisesti, kunnes pumput lopulta pysähtyvät. Tällöin turbopumput pumppaavat kaasua vain venttiiliin asti ja systeemin paine alkaa hitaasti nousta. Venttiilit myös estävät kammioista aiemmin poistetun aineen ja esipumppujen öljyn kulkeutumisen kammioon. Kammion annetaan täyttyä hiljalleen itsekseen ja lopuksi kammio täytetään kuivalla typpikaasulla

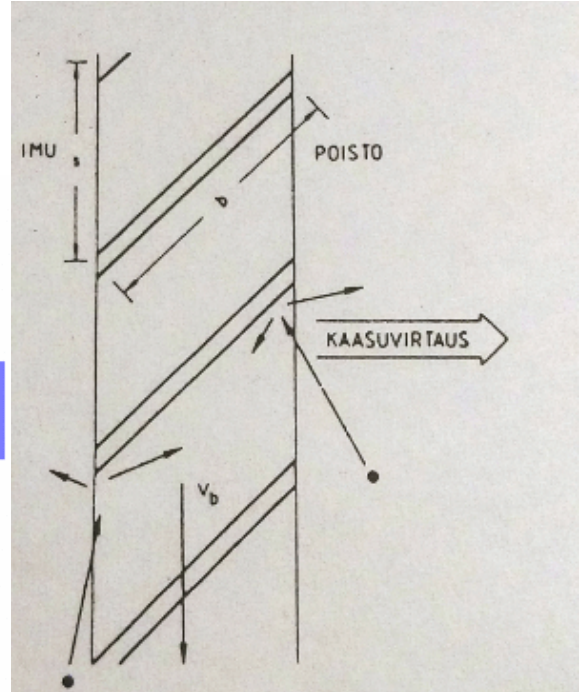
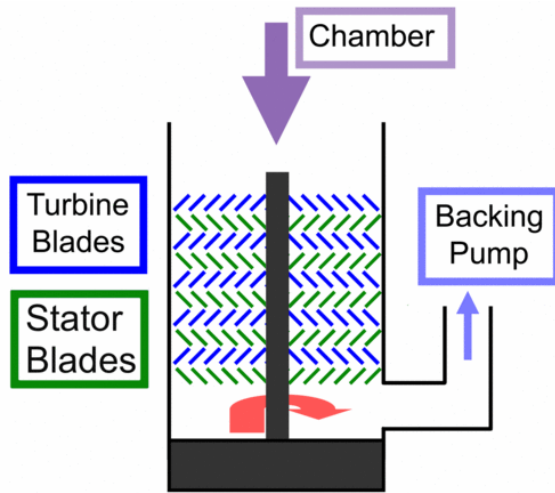


Kuva 17. Tutkielmassa käytetty pumppausasema; 1 turbopumppu, 2 mekaaninen pumppu, 3 venttiili, 4 ilmausventtiili, 5 lasikapillaari, 6 lamppu. Mittalaitteet (ei kuvassa) ovat osa tyhjiökammiota.

ilmaushanan kautta.

Laitteiston pumput työntävät pumppuun joutunutta kaasua poispäin kammios-  
ta ja lopulta kokonaan ulos systeemistä. Mitään kaasua imevää tai vetävää voimaa  
systeemissä ei ilmene. Paineen ollessa tarpeeksi suuri kaasun sanotaan olevan vis-  
koottisessa tilassa. Paine- ja lämpötilaerot tasaantuvat melko nopeasti lämpöliik-  
keen vuoksi, mikä ilmenee diffuusiona, ja hyvin yleisten molekyyli-törmäysten vuok-  
si molekyyliellä on makroskooppisesta näkökulmasta kollektiivista liikettä. Kaasu  
pyrkii täyttämään uudelleen tilavuuden, josta kaasua on pumpattu pois. Kaasus-  
sa voidaan havaita merkittäviä viskoottisia virtauksia. Suurtyhjiöalueella kaasu on  
jo hyvin harvaa ja molekyyli-törmäykset ovat harvinaisempia kuin törmäykset kam-  
mion seinämiin. Tällöin kaasu on molekyyli-tilassa ja yksittäisen molekyylin liike on  
enimmäkseen riippumatonta muista molekyyleistä. Jäännöskaasun viskositeetti on

käytännössä hävinnyt ja viskoottiset virtaukset ovat vaihtuneet satunnaisempaan molekyylivirtaukseen. [21]



Kuva 18. Turbopumpun rakenne [31].

Kuva 19. Yksittäisen roottorin siiven rakenne. Siiven ratanopeus on kuvassa alaspäin, mikä aiheuttaa kaasuvirtauksen oikealle. [21]

Yleisesti mekaaniset pumput ottavat sisäänsä kaasutilavuuden ja siirtävät sen pumpun ulkopuolelle mekaanisen liikkeen avulla. Pumppausteho kuitenkin heikenee paineen laskiessa, koska tietyssä tilavuudessa olevien molekyyliden lukumäärä pienenee. Turbomolekyylipumppu eli turbopumppu kuuluu mekaanisiin pumppuihin mutta sen toiminta-alue ulottuu huomattavasti pienempiin paineisiin erilaisen toimintaperiaatteen vuoksi. Pumpussa on turbiinimainen siipipyörästö, joka koostuu pyörivistä roottoreista ja paikoillaan pysyvistä staattoreista kuten kuvassa 18 nähdään. Pumpun toiminta on esitetty kuvassa 19. Siivekkeet on asetettu vinoon kulmaan, jolloin kaasumolekyylit saavat keskimäärin lisää liikemäärää pois päin kammiosta törmätessään roottoriin. Jotta pumppuun päätyneet molekyylit eivät pääsisi pakenemaan takaisin tyhjiökammioon, siivekkeiden nopeuden täytyy olla samaa



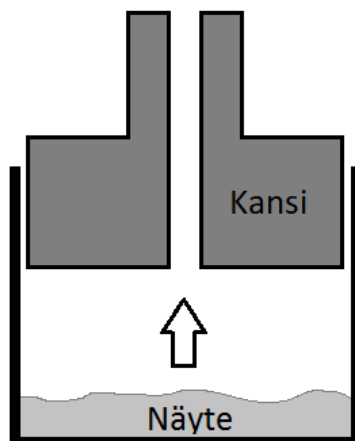
luokkaa molekyylien termisen nopeuden kanssa. Turbopumpun pyörimisnopeus onkin usein kymmeniätuhansia kierroksia minuutissa. Tämä asettaakin suuria vaatimuksia pumpun rakenteelle. [21]

## 5 Mittaukset

### 5.1 Laitteisto ja mittausten tekeminen

Tutkielman kokeellisessa osiossa käytetyn laitteiston toimintaperiaatteita on selvitetty edellisissä luvuissa. Elektronispektrometrinä käytettiin Omicron EA-125 puolipalloanalysointia, jonka alkuperäinen detektorori on vaihdettu Quantar:in resistiiviseen anodi detektoriin. Analysointia varten sisääntuloraon leveys oli 1 mm ja  $E_{pass}$  oli säädetty arvoon 50 eV. Kationit havaittiin laboratorion rakentamalla, Wiley-McLaren -ehdot täyttävällä lentoaikamassaspektrometrillä. Mittausdata saatiin suoraan työpisteen tietokoneelle, josta tiedostot voitiin ottaa talteen myöhempää analyysiä varten. Kaikki tulokset käsiteltiin Igor Pro 5.02 -ohjelmalla, jossa käytettiin laboratorion omia makroja. Osaan kuvaajista tehtiin loppuviimeistely Igor Pro 7.08-ohjelmalla. Molekyylien rakennekaavat on piirretty ChemDraw Professional -ohjelmalla.

Molemmat tutkittavat näyteaineet ovat huoneen lämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa kiinteässä olomuodossa. Mittauksia varten näytettä on siis höyrystettävä erotusalueelle, jossa molekyylit voidaan ionisoida. Näyte asetettiin kuvassa 20 esitetyn kaltaiseen astiaan. Astia itse oli uunissa, jonka lämpötilaa voitiin säädellä lämmityselementillä. Höyrystyneet molekyylit poistuvat astiasta kannessa olevan reiän kautta. Misonidatsoli alkoi höyrystämään tehokkaasti lämpötilan ollessa noin 60 °C mutta lämpötilan annettiin nousta yksittäisissä mittauksissa jopa 108 °C asti näytteen vähentyessä, jotta signaali saataisiin tarpeeksi voimakkaaksi. 1-Ep-2-Niz:n tapauksessa lämpötilaksi riitti 40 °C.



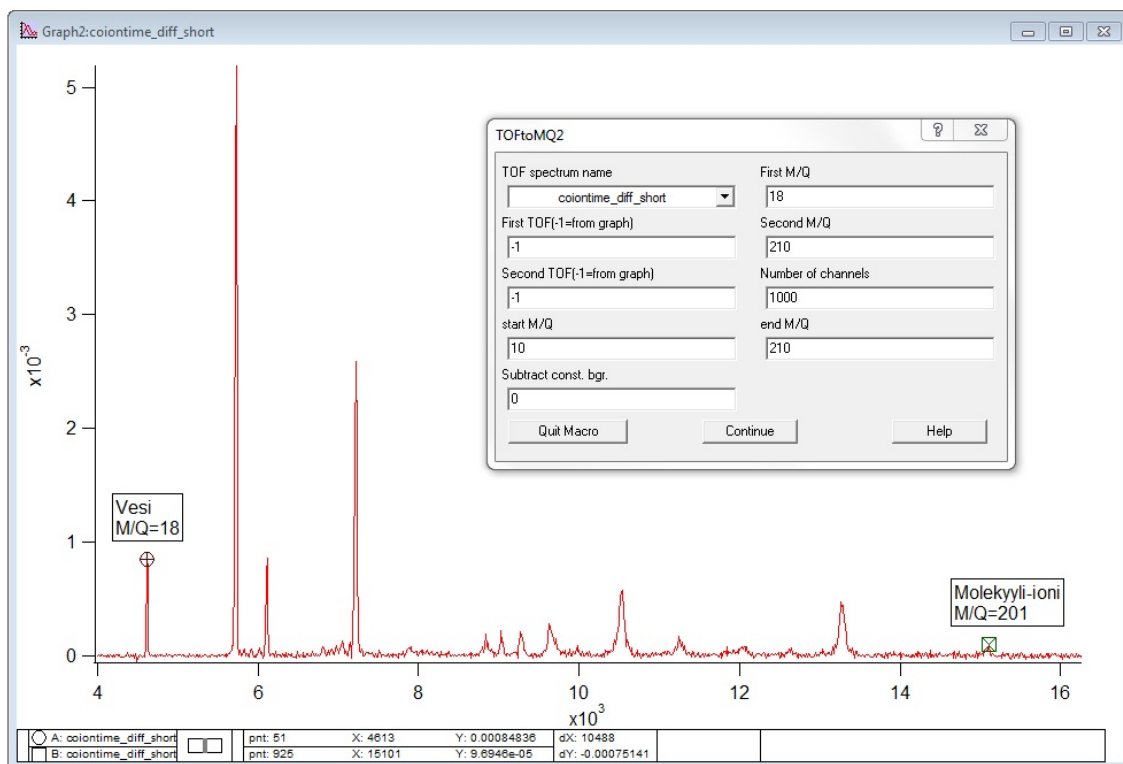
Kuva 20. Kaaviokuva näyteastiasta. Höyrystyneet näytemolekyylit poistuivat astiasta mittausalueelle kannen reiän kautta.

Mittauksia ei tehty yhdellä istumalla vaan usealla kerralla kesällä 2018 ja keväällä 2019. Koska mitattavaa näytettä oli vaihdettava välillä ja kammio ei ollut aina suljettuna, joissakin yksittäisissä mittauksissa voi näkyä epäpuhtauksia edellisestä näytteestä yms. Ionisaatioon tarvittavat UV-fotonit tuotettiin kaasupurkauslampulla. Kaikissa PEPICO-mittauksissa lampussa käytettiin heliumia ja mitattaessa pelkkiä lentoaikamassaspektrejä heliumin lisäksi käytettiin argonia, kryptonin ja ksenonia.

## 5.2 Kalibrointi ja tulosten käsittely

Kaikkia lukuisia mittaussarjoja ei ole tarpeen analysoida erikseen yksi kerrallaan vaan sarjoja voidaan yhdistää. Lähtökohtaisesti oletetaan, että samalla molekyylillä ja samalla lampun kaasulla tehdyt mittaukset ovat samankaltaisia eli spektrissä näkyy täsmälleen samat näytteestä tulevat piikit. Yhdistämällä spektrit yhdeksi taustakohinan ja mahdollisten epäpuhtauksien merkitys lopullisessa spektrissä pienenee.

Analyysi aloitettiin muuntamalla ionien lentoaikaspektrien vaaka-akseli massa-



Kuva 21. Spektrin lentoaika-akseli muutettiin massa-akseliksi asettamalla kursorit kahden tunnetun piikin ( $\text{H}_2\text{O}^+$  ( $m_1 = 18$ ) ja  $\text{M}^+$  ( $m_2 = 201$ )) päälle ja valitsemalla "Rebin TOF to M 2 peaks"-toiminto. Piikkejä vastaavien massojen avulla tietokone voi ratkaista kaavan 19 kertoimet  $C$  ja  $T_0$ .

akseliksi kuvan 21 mukaisesti tunnistamalla spektreistä kaksi piikkiä. Tunnettuina piikkeinä voitiin käyttää muun muassa jäännöskaasuja ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  ja  $\text{O}_2$ ) ja alkuperäisiä molekyyli-ioneja. Ohjelmisto tekee muunnoksen massa-akseliin kaavan 19 avulla muodostetun yhtälöparin avulla, josta ratkaistaan kertoimet  $C$  ja  $T_0$ . Valittujen ionien lentoajat on näkyvissä kuvan 21 alaosassa:  $T_1 = 4613$  ns ja  $T_2 = 15101$  ns.

$$\begin{cases} T_1 = T_0 + C\sqrt{m_1} \\ T_2 = T_0 + C\sqrt{m_2} \end{cases} \quad (33)$$

Ratkaistaan aluksi vakio  $C$ :

$$C(\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}) = T_2 - T_1 \quad (34)$$

$$C = \frac{T_2 - T_1}{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}} = \frac{(15101 - 4613)\text{ns}}{\sqrt{201 \text{ u}} - \sqrt{18 \text{ u}}} \quad (35)$$

$$= 1055,68 \text{ ns/u}^{1/2} \quad (36)$$

Vakion  $C$  avulla yhtälöparin jälkimmäisestä yhtälöstä voidaan ratkaista  $T_0$ :

$$T_0 = T_2 - C\sqrt{m_2} = 15101 \text{ ns} - 1055,68 \text{ ns/u}^{1/2} \cdot \sqrt{201 \text{ u}} \quad (37)$$

$$= 134,2 \text{ ns} \quad (38)$$

Lentoaika on siis misonidatsolilla tehdyissä mittauksissa muotoa

$$T = 1055,68 \text{ ns/u}^{1/2} \cdot \sqrt{m/q} + 134,2 \text{ ns}. \quad (39)$$

1-Ep-2-Niz:llä lentoaika on vastaavasti

$$T = 1056,94 \text{ ns/u}^{1/2} \cdot \sqrt{m/q} + 144,8 \text{ ns}. \quad (40)$$

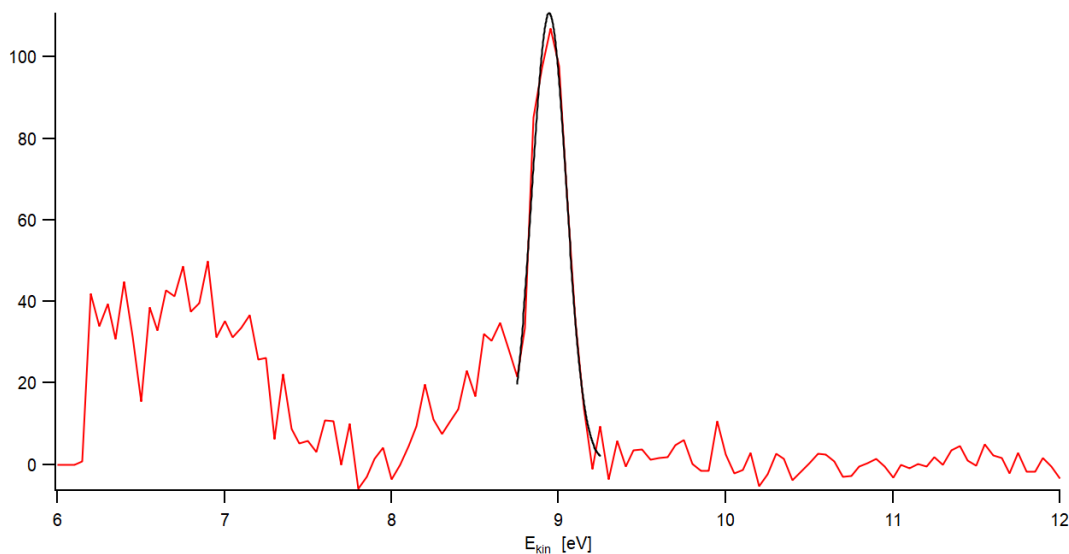
Tässä vaiheessa elektronispektri kuvaa havaittujen elektronien lukumäärää paikan funktiona. Koska osumapaikka detektorilla riippuu elektronin energiasta, kalibraatiomittausten avulla spektri voidaan muuntaa energia-akselille. Mittauksissa tarkkailtiin argonin 3p-elektronien aiheuttamaa piikkiä muuttaen samalla parametria  $E_{center}$  arvosta 7,0 eV arvoon 1,5 eV puolen elektronivoltin hyppäyksillä, jolloin tarkasteltava piikki siirtyy mittausalueen poikki. Kun havaittujen elektronien liikeenergian ja parametrin  $E_{center}$  erotus esitetään piikin sijainnin funktiona, pisteisiin voidaan sovittaa käyrä  $y = K_0 + K_1x + K_2x^2$ . Argonin 3p valenssielektroneilla on spin-rata silpouman vuoksi kaksi energiatasoa (15,7 ja 15.9 eV),joista sidosenergianna  $BE$  laskuissa käytettiin ensimmäistä [32]. Ionisaatiossa käytettiin heliumin UV-alueen spektriviivaa, jonka aallonpituus  $\lambda = 58,4 \text{ nm}$  [33]. Tämä vastaa fotonin energiaa  $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ , jolloin irrotettujen 3p-elektronien energia on

$$E_{kin} = h\nu - BE = 21,2 \text{ eV} - 15,7 \text{ eV} = 5,5 \text{ eV}. \quad (41)$$

Toki heliumilla on monia muitakin spektriviivoja [33]. Koska laitteistossa ei ole monokromaattoria, kaikkien näiden eri energioiden fotoneja päätyy näytealuelle. Vaikutus mittauksiin on kuitenkin vähäinen, sillä esim. näkyvän valon ja lähi-UV:n fotoneilla ei ole tarpeeksi energiaa ionisoidakseen molekyyliä. PEPICO-mittauksissa laitteiston asetuksilla säädetään mitattava energia-alue, jolloin mitausdatasta putoavat pois liian energettisten fotonien aiheuttamat ionisaatiota-  
pahtumat. Jäljelle jääneiden ylimääräisten spektriviivojen suhteelliset intensiteetit ovat hyvin pieniä verrattuna käytettyyn viivaan. Liki kaikkien mitattujen PEPICO-tapahtumien voidaankin olettaa aiheutuneen valituista 21,2 eV fotoneista.

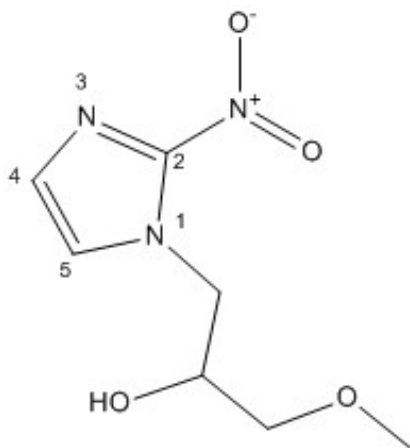
Selvittämällä Ar 3p -piikkien sijainti eri parametrin  $E_{center}$  arvoilla voidaan tehdä kalibraatiokäyrä läpäisyenergialla  $E_{pass} = 50 \text{ eV}$ . Koska varsinaisissa mittauksissa käytettiin aina samaa läpäisyenergiaa, kalibraation sovituseroavien  $K_{0-2}$  avulla elektronien osumapaikka MCP-detektorilla voidaan muuntaa fotoelektronin kineettiseksi energiaksi käyttäen IgorPro-ohjelman 'Convert el coord. to energy' -makroa.

Koinssidenssimittausten data esitetään 2D-histogrammina, jossa x-akselilla on fotoelektronin liike-energia, y-akselilla ionin lentoaika ja z-akselilla signaalin intensiteetti värikoodattuna. Ohjelmistolla voidaan automaattisesti vähentää mittauksissa määritetyt väärät koinssidenssit. Kuvaajat ovat tässä vaiheessa melko kohinaisia, joten niitä voidaan yrittää siistiä ajamalla läpi 'Smooth 2D'-makroa muutaman kerran. Kaiken kaikkiaan käsittely tekee kuvaajista sumeampia ja levittää piikkejä mutta tärkeät asiat paljon helpommin nähtävissä. Kuvissa on vielä paljon pieniä, merkityksettömiä piikkejä, joita voidaan poistaa säätämällä intensiteettiväliä, jolle valittu väriskaala sovitetaan. Nostamalla alarajaa kaikkein matalimmat piikit jäävät kuvasta pois ja laskemalla maksimia korkeimpien piikkien intensiteetit saadaan saturoitumaan.



Kuva 22.  $\text{H}_2\text{O}^+$ :n ionituotto fotoelektronin liike-energian funktiona misonidatsolin PEPICO-mittauksista. Piikin keskikohta (8,95 eV) etsittiin sovittamalla gaussin funktio piikin kohdalle.

Lopuksi kuvaajien energia-akseli käännetään liike-energiasta elektronien sidosenergiaksi. Tämä voidaan tehdä kahdella eri tavalla. Ensimmäisessä tavassa hyödynnetään kalibraatioparametreja  $K_{0-2}$ . Koinssidenssidataan liittyvästä lentoaikaspektistä valitaan jokin tunnettu piikki (nyt  $\text{H}_2\text{O}$ ) kursoreilla ja käytetään makroa 'Make PIY curve'. Tehdyssä kuvaajassa 22 nähdään kyseisen piikin ionituotto fotoelektronin liike-energian funktiona. Maksimikohdaksi kuvasta voidaan lukea 8,95 eV, mikä vastaa 12,25 eV:n sidosenergiaa. Kirjallisuudessa veden sidosenergiaksi tiedetään 12,62 eV [34] eli kuvaajaan täytyy tehdä 0,37 eV siirto. Tämä tapahtuu vähentämällä 0,37 parametrissa  $K_0$ . Akseli saadaan puolestaan käännettyä vaihtamalla parametrien  $K_1$  ja  $K_2$  etumerkit. Tämän jälkeen PEPICO-kartat tehdään uudestaan käyttämällä parametrien  $K_{0-2}$  korjattuja arvoja. Vaihtoehtoisesti sidosenergia-akseli voidaan saada asettamalla kursori jonkin tunnetun piikin päälle PEPICO-kartassa ja käyttämällä makroa 'convert2BE', jossa ohjelmalle kerrotaan suoraan tämän piikin sidosenergia.



Kuva 23. Misonidatsoli  $C_7H_{11}N_3O_4$ ; molekyyli massa: 201,18 u.

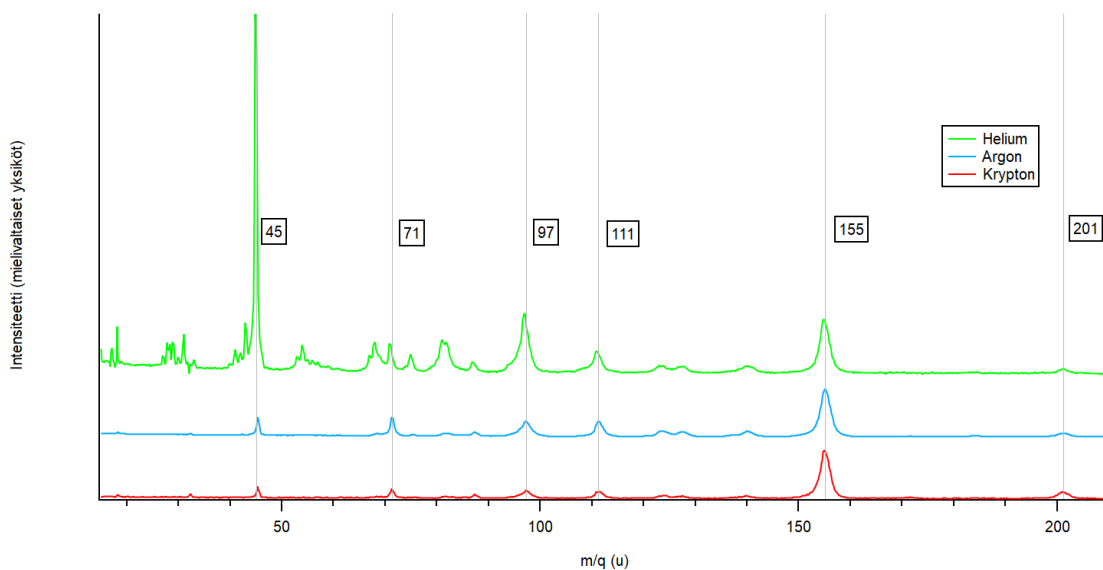
## 6 Tulokset

Tarkastellaan tässä luvussa mittaustuloksia ja tunnistetaan fragmentteja. Kuten luvussa 1 on todettu, orgaanisilla molekyyleillä on lähes aina parillinen määrä elektroneja ja ionisoituessaan niistä tulee radikaaleja ioneja [10]. Tästä syystä hajoamistuotteiden joukossa on runsaasti radikaaleja mutta yksinkertaisuuden vuoksi radikaalin merkki  $\bullet$  on jätetty pois fragmenttien tunnistuksesta.

### 6.1 Misonidatsoli

Misonidatsolin (kuva 23) eri fotonin energioilla mitatut massaspektrit sekä PEPICO-kartta ovat nähtävissä kuvissa 24 (spektrit normalisoitu piikin 155 suhteen) ja 25. Kuvassa 26 on erikseen heliumilla mitattu massaspektri, johon on merkitty tunnistettuja fragmentteja. Fragmentit on myös kerätty taulukkoon 2 ja tärkeimmät hajoamiskanavat on esitetty kuvassa 27. Aloitetaan spektrien tarkastelu raskaimmista fragmenteista.

Misonidatsolin rakenne koostuu imidatsolirenkaasta, jonka 2-paikan hiileen on kiinnittynyt nitroriippä. Ensimmäisen paikan tpestä lähtee kolmen hiilen hiiliveetytetju, jonka toiseen hiileen on sitoutunut hydroksyyliiryppä. Kolmanteen hiileen



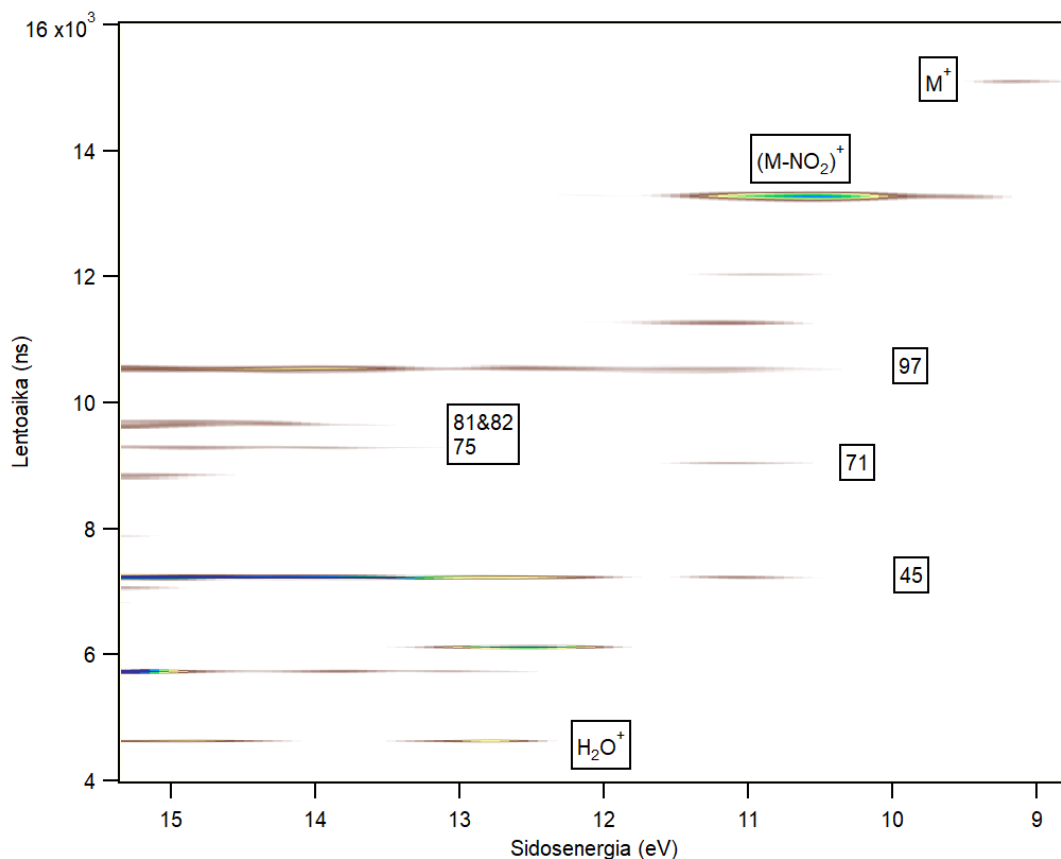
Kuva 24. Misonidatsolin massaspektrit eri fotonin energioilla mitattuna. Heliumilla  $h\nu = 21,22$  eV, argonilla  $11,62$  eV ja kryptonilla  $10,00$  eV. Kaikki spektri on normalisoitu piikkiin  $155$  u ( $(M - \text{NO}_2)^+$ ) suhteen.

(imidatsolirenkaasta laskien) on sitoutunut metyyliryhmä happisillan välityksellä. Näiden funktionaalisten ryhmien avulla molekyylin rakenne voidaan ilmaista muodossa  $\text{NO}_2\text{-C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{-C}_3\text{H}_5\text{(-OH)-O-CH}_3$ .

Piikki  $201$  vastaa molekyyli-ionia  $M^+$ . Tarkemmin ottaen molekyylin massa on  $201,18$  u mutta massaspektroskopiassa tyypillisesti riittää käyttää kokonaislukuja [35, 36, 37]. Kaikki atomimassat on annettu yksiköissä u ja tästedes puhuttaessa massapiikeistä käytetään vain numeroita.  $M^+$  ei ole lopullinen tila kovinkaan monessa hajoamiskanavassa, sillä piikin korkeus on hyvin matala jopa pienillä fotonin energioilla mitattuna ja kaikissa spektreissä on paljon muita fragmentteja.

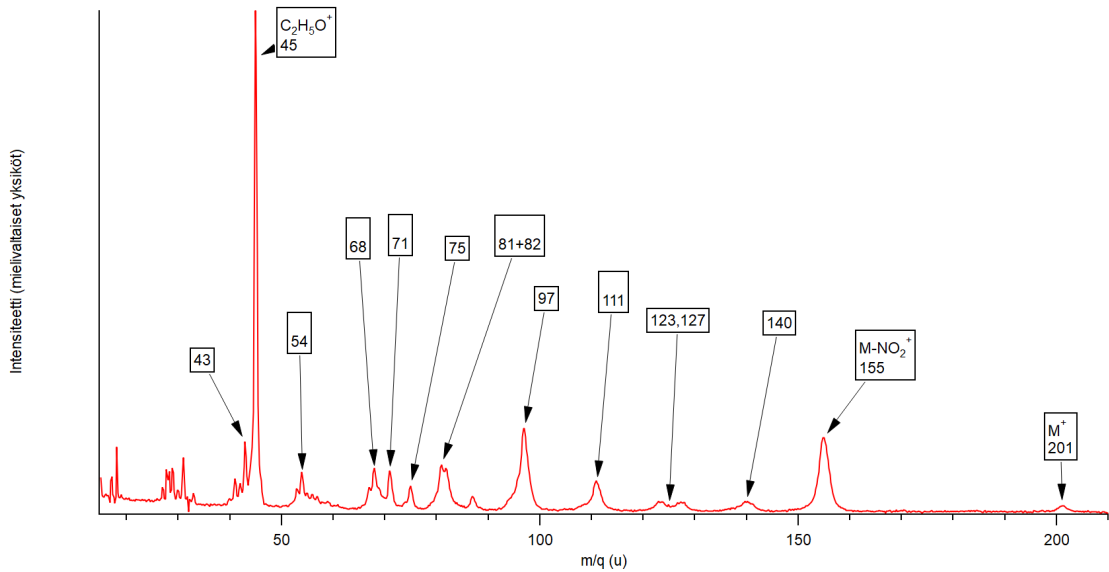
Seuraavaksi vuorossa on piikki massalla  $155$ , joka saadaan irroittamalla rakenteesta nitroryhmä. Fragmentti on siis  $(M - \text{NO}_2)^+$  eli  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2^+$ , johon liittyy neutraali  $\text{NO}_2$ -fragmentti. Varaus jää lähes aina raskaammalle fragmentille, sillä varautuneen nitroryhmän piikkiä  $46$  ei löydy mittauksista. Nitroryhmä voi tuki hajota edelleen mutta taustan vähennyksen jälkeen fragmentteja, joiden massa on alle  $40$  on melko vähän.





Kuva 25. Misonidatsolin PEPICO-kartta.

$NO_2$ :n irtoaminen on hyvin merkittävä hajoamiskanava ja argonilla ja kryptonilla mitatuissa spektreissä tätä kuvaava massapiikki 155 onkin korkein. Heliumillakin mitattuna kyseinen piikki on kolmanneksi korkein. Fragmenttien energiariippuvuus voidaan havaita helposti PEPICO-kartasta. Kartan oikeassa yläkulmassa heikosti näkyvä signaali on molekyyli-ionista ( $M^+$ ) ja hieman alempana vasemmalla erottuu voimakkaasti  $(M - NO_2)^+$  (155 u) (noin 13 300 ns). Tämän kuvion maksimi löytyy noin 1 eV korkeammalla sidosenergialla mutta signaali jatkuu likimain samaan sidosenergiaan asti, jossa  $M^+$  muodostuu. Molekyyli-ioni voi siis fragmentoitua helposti edelleen  $(M - NO_2)^+$ :ksi, mikä selittää molekyyli-ionin vähäisyyden spektreissä.  $(M - NO_2)^+$ :n maksimin (10,5 eV) tienoilla myös monet muut hajoamiskanavat mahdollistuvat, vaikkakin niiden todennäköisyydet ovat vielä pieniä (vrt. Kriikaasulla mitattu massaspektri). Heliumilla mitatun spektrin kaksi tärkeintä piikkiä



Kuva 26. Heliumilla (21,22 eV) mitattu misonidatsolin massaspekttri, johon on tunnistettu eri fragmentteja.

(45 ja 97) erottuvatkin myös pienemmällä fotonin energioilla mutta niihin liittyvä sidosenergia on suurempi kuin  $(M - \text{NO}_2)^+$ :lla. PEPICO-kartassa 45 erottuu selvästi lentoajan 7000 ns tienoilla. Tätä kevyemmät vahvat signaalipiikit kuuluvat jäännöskaasulle ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  ja  $\text{O}_2^+$ ), joka on vähennetty pois TOF-spektreistä. Useat fragmentit näkyvät laajalla elektronin energia-alueella ja osa fragmenteista liittyy selvästi useaan molekyyliorbitaliin. Tämä viittaa siihen, että kyseessä on useita hajoamiskanavia, joiden varatut hajoamistuotteet eroavat rakenteeltaan toisistaan, mutta omaavat silti saman massan.

Massaspektreissä seuraavaksi vuorossa on hyvin matala piikki 140 ja todennäköisesti kyseessä on  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+$  eli  $(M - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O})^+$ . Hiilivetyketju katkeaa tällöin toisen ja kolmannen hiilen välistä (edelleen imidatsolirenkaan suunnasta laskien), jonka lisäksi ionista irtoaa yksi happiatomi, joka irtoaa mahdollisesti nitroryhmästä. Toinen vaihtoehto on hydroksyyli-ryhmä mutta tällöin hydroksyylin vedyn on siirryttävä ionin puolelle. Neutraalien fragmenttien massat ovat 45 ja 16. Piikki 45 on heliumilla mitatun spektrin korkein piikki, joten varaus voi suurella todennä-

köisyydellä jäädä myös  $C_2H_5O$ :lle. Toinen piikkiin 45 luultavasti kontribuoiva fragmentaatio liittyy piikkiin 111. Fragmentille 111 on kaksi vaihtoehtoa, kuten taulukosta 2 huomataan. Ensimmäisessä vaihtoehdossa molekyyli-ionista irtoaa  $C_2H_4O$  ja nitroriippymä  $NO_2$ , mikä muistuttaa paljon fragmentin 140 hajoamiskanavaa. Toisessa vaihtoehdossa hiilivetyketju katkeaaakin jo ensimmäisen ja toisen hiilen välistä irroittaen neutraalin fragmentin  $C_3H_6O_2$  (74 u), minkä lisäksi nitroriippymästä irtoaa toinen happi. Molemmissa fragmentin 111 hajoamiskanavissa positiiviseen ioniin siirtyy yksi vety neutraaleilta fragmenteilta. Jos varaus jääkin aiemmin neutraaleille fragmenteille, vedynsiirtoa ei tapahdu ja havaitaan piikit 45 ja 75. Yksinkertaisimmillaan fragmentti 45 saadaan irroittamalla emomolekyylistä pelkkä  $C_2H_5O$ , jolloin jäljelle jäisi iso neutraali fragmentti  $C_5H_6N_3O_3$ , jonka massa on 156. Piikkiä 156 ei kuitenkaan ole havaittavissa, joten voidaan päätellä, että kyseinen fragmentti on hyvin epästabili ja varauksen jäädessä sille ioni fragmentoituu edelleen ioneiksi, joiden massat ovat 140 u ja 111 u.

Massapiikki 127 liittyy edellä mainittuun fragmenttiin 74 ollen  $(M - C_3H_6O_2)^+$  eli  $C_4H_5N_3O_2^+$ . Reaktio vaatii vedynsiirron positiiviseen ioniin. Varauksen jäädessä kevyempään fragmenttiin vedynsiirtoa ei tapahdu ja havaitaan piikki 75. Fragmentista 127 voi edelleen irrota toinen nitroriippymän happiatomi, jolloin jäljelle jää 111 u -fragmentti, kuten aiemmin mainittu.

Fragmentti 123 on  $C_6H_6N_2O^+$  ja se saadaan irroittamalla rakenteesta nitroriippymä ja katkaisemalla sidos hiilivetyketjun kolmannen hiilen ja happisillan hapen väliltä. Jälkimmäisestä neutraalista fragmentista siirtyy ionille yksi vetyatomi ja jäljelle jää neutraali  $CH_2O$  (30 u). Piikit 123 ja 127 ovat hyvin matalia ja melko merkityksettömiä kaikilla kolmella kaasulla mitattuna.

Piikkille 111 on jo käyty läpi kaksi vaihtoehtoista syntytapaa edellisissä kappaleissa. Kolmas muodostumistapa liittyy piikkiin 71. Tällöin koko sivuketju  $C_4H_9O_2$  (89 u) irtoaa 2-nitroimidatsolirakenteesta (112 u). Varauksen jäädessä rengasraken-

teen puolelle ionista irtoaa yksi vety, jolloin jäljelle jäävät  $C_3HN_3O_2^+$  (111 u) ja neutraalit  $C_4H_9O_2$  (89 u) ja H. Jos varaus jää puolestaan toiselle fragmentille, hiilivetyketjusta irtoaa edelleen hydroksyyliiryhmä ja yksi vety. Fragmentti 71 on siis  $C_4H_7O^+$  ja siihen liittyvät neutraalit fragmentit  $C_3H_3N_3O_2$  (113 u) ja OH (17 u) tai  $C_3H_2N_3O_2$  (112 u) ja  $OH_2$  (18 u).

Seuraava fragmentti, jota ei ole vielä tarkasteltu on 97. Kyseinen piikki erottuu selvästi kaikissa spektreissä ja sen suhteellinen korkeus kasvaa verrattuna piikkiin 155 (jonka suhteen TOF-spektrit normalisoitiin) energian kasvaessa. Fragmentti voi muodostua kolmen eri fragmentaatiokanavan seurauksena. Ensimmäisessä tapauksessa molekyylistä katkeaa sidos imidatsolirenkaan ja hiilivetyketjun ensimmäisen hiilen välistä, nitror ryhmästä irtoaa toinen happi ja neutraalista fragmentista siirtyy ionille yksi vetyatomi. Havaittu fragmentti olisi tällöin  $C_3H_3N_3O^+$  ja neutraalit fragmentit  $C_4H_8O_2$  ja O. Raskaamman neutraalin fragmentin massa on 88 u. Spektreistä ei löydy piikkiä 88 mutta 87 on olemassa. 87 u -fragmentti voidaan siis muodostaa samasta hajoamiskanavasta varauksen jäädessä hiilivetyketjun puolelle mutta tämä vaatisi vielä yhden ylimääräisen vetyatomin siirtymisen imidatsolirenkaan puolelle.

Toinen mahdollinen vaihtoehto fragmentille 97 on  $C_4H_5N_2O^+$ , joka saadaan irrottamalla molekyylistä  $C_3H_6O_2$  (74 u) ja NO. Molekyylistä siis katkeaa sidos ketjun ensimmäisen ja toisen hiilen välistä ja lähtevän nitror ryhmän  $NO_2$  toinen happi irtoaa ja sitoutuu renkaan 2-paikan hiileen. NO-ejektio vaatii siis molekyylin geometrian uudelleenjärjestäytymistä, jollaista on havaittu mm. nitroimidatsolien tapauksessa [36, 37, 38]. Lisäksi ioniin täytyy siirtyä yksi ylimääräinen vety. Spektreissä on piikki 75, jota vastaava fragmentti voidaan muodostaa helposti katkaisemalla hiilivetyketju samasta paikasta ilman vedynsiirtoa ja jättämällä varaus kevyemmälle fragmentille. 75 ei kuitenkaan ole kovinkaan tärkeä piikki.

Kolmas vaihtoehto fragmentille 97 on  $C_3HN_2O_2^+$ . Tällöin imidatsolirenkaasta katkaistaan sidokset ensimmäisen paikan typhen ympäriltä, jolloin typpi jää kiinni neut-

Taulukko 2. Misonidatsolin mahdolliset fragmentit ja niiden massat. Neutraalien fragmenttien massat ovat suluisissa.

$m$ (u)	Havaittu fragmentti	Neutraali fragmentti
201	$C_7H_{11}N_3O_4^+$ eli $M^+$	
155	$C_7H_{11}N_2O_2^+$	$NO_2$ (46)
140	$C_5H_6N_3O_2^+$	$C_2H_5O$ (45); $O$ (16)
127	$C_4H_5N_3O_2^+$	$C_3H_6O_2$ (74)
123	$C_6H_6N_2O^+$	$NO_2$ (46); $CH_2O$ (30)
111	$C_5H_7N_2O^+$	$NO_2$ (46); $C_2H_4O$ (44)
	$C_4H_5N_3O^+$	$C_3H_6O_2$ (74); $O$ (16)
	$C_3HN_3O_2^+$	$C_4H_8O_2$ (88); $H$
97	$C_3H_3N_3O^+$	$C_4H_8O_2$ (88); $O$ (16)
	$C_4H_5N_2O^+$	$C_3H_6O_2$ (74); $NO$ (30)
	$C_3HN_2O_2^+$	$C_4H_8NO$ (86); $OH$ (17); $H$
87	$C_4H_9NO^+$	$C_3HN_2O_2$ (97); $OH$ (17)
	$C_4H_9NO^+$	$C_3H_2N_2O_2$ (98); $O$ (16)
	$C_4H_7O_2^+$	$C_3H_2N_2$ (66); $NO_2$ (46); $2H$
82	$C_3H_2N_2O^+$	$C_4H_9O_2$ (89); $NO$ (30)
	$C_4H_6N_2^+$	$C_3H_5O_2$ (73); $NO_2$ (46)
81	$C_3HN_2O^+$	$C_4H_9O_2$ (89); $NO$ (30); $H$
	$C_4H_5N_2^+$	$C_3H_6O_2$ (74); $NO_2$ (46)
75	$C_3H_7O_2^+$	$C_4H_4N_3O_2$ (126)
71	$C_4H_7O^+$	$C_3H_2N_3O_2$ (112); $OH$ (17); $H$
68	$C_3H_4N_2^+$	$C_4H_7O_2$ (87); $NO_2$ (46)
	$C_3H_2NO^+$	$C_4H_9NO_2$ (103); $NO$ (30)
54	$C_3H_4N^+$	$C_3H_2N_2O_2$ (98); $CH_3O$ (31); $OH$ (17); $H$
	$C_3H_4N^+$	$C_4H_7NO_2$ (101); $NO_2$ (46)
45	$C_2H_5O^+$	$C_5H_6N_3O_3$ (156)
43	$C_3H_7^+$	$C_3H_2N_3O_2$ (112); $CH_3O$ (31); $OH$ (17)

raaliin fragmenttiin  $C_4H_9NO_2$  (103 u). Ionista irtoaa myös yksi vetyatomi. Varaus voi tietenkin jäädä myös toiselle fragmentille mutta piikkiä 103 ei havaita missään spektrissä. Jos fragmentista 103 irroitetaan edelleen hydroksyyli ryhmä OH saadaan piikki 87, kuten fragmentin 97 ensimmäisessä vaihtoehtoisessa hajoamiskanavassa. Näin muodostuva 87 u -fragmentti vaatii yhden ylimääräisen vedyn, joka voidaan saada nitroimidatsolin puoleisen fragmentin lisäksi myös hydroksyyli ryhmästä.

Fragmentilla 87 on vielä kolmas hajoamiskanava: molekyylistä katkeaa sidos hiilivetyketjun ensimmäisen hiilen ja imidatsolirenkaan 1-typen välistä varauksen jäädessä hiilivetyketjuun. Lisäksi ionista irtoaa kaksi vetyä. Neutraali fragmentti on tällöin  $C_3H_4N_3O_2$  (114 u), josta voidaan irroittaa edelleen  $NO_2$  muodostaen piikin 66 fragmentin  $C_3H_4N_2^+$ . Hajoamisesta vapautuu kaksi vetyatomia.

Piikit 82 ja 81 liittyvät toisiinsa läheisesti ja ero fragmenttien välillä liittykin pelkästään vedynsiirtoon. Käsitellään tämän johdosta fragmentit yhdessä. Kumpikin on likimain yhtä todennäköinen (81 hieman todennäköisempi) ja mikäli massapiikit lasketaan yhteen on summapiikki korkeampi kuin 97 tai 155. Fragmenttien taustalla on kaksi hajoamiskanavaa. Fragmentin 81 ensimmäinen vaihtoehto on  $C_3HN_2O^+$ . Kyseessä on pelkkä imidatsolirengas, josta on irronnut sekä  $NO_2$  että koko sivuketju  $C_4H_{10}O_2$  (90 u). Ionista on lisäksi irronnut yksi vetyatomi. Toisessa vaihtoehdossa havaittu fragmentti 81 on  $C_4H_5N_2^+$ , jossa ionista on irronnut nitroryhmä ja hiilivetyketju on katkennut ensimmäisen ja toisen hiilen välistä irroittaen neutraalin fragmentin  $C_3H_6O_2$  (74 u). Reaktio vaatii yhden ionille siirtyvän vedyn.

Fragmentti 68 voidaan muodostaa myös NO-ejektiolla  $NO_2$ -ejektion sijasta. Nitroryhmän hajoamisen ja geometrian uudelleenjärjestäytymisen lisäksi molekyylistä irtoaa koko sivuryhmä imidatsolirenkaan ensimmäisen typen kanssa. Kationi on tällöin  $C_3H_2NO^+$  ja neutraalit fragmentit ovat  $C_4H_9NO_2$  (103 u) ja NO (30 u).

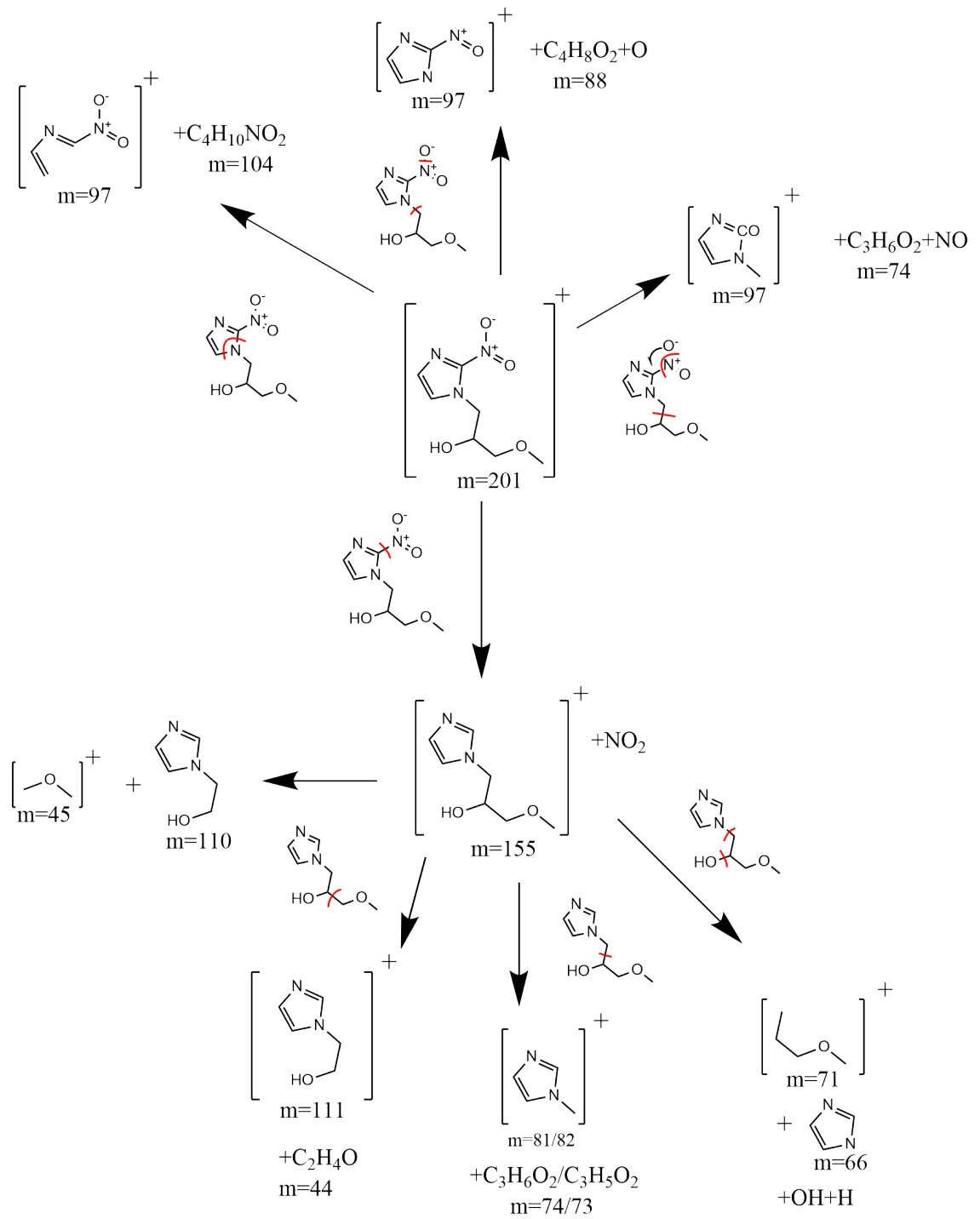
Piikin 54 fragmentti on  $C_3H_4N^+$  ja se voidaan muodostaa kahdella eri tavalla. Ensimmäisessä vaihtoehdossa fragmentti koostuu hiilivetyketjun kolmesta hiilestä

ja imidatsolirenkaan ensimmäisen paikan tyypestä. Fragmentista täytyy myös siirtyä pois yksi vety. Tässä reaktiossa vapautuu siis ionin lisäksi neutraalit  $C_3H_2N_2O_2$  (98 u),  $CH_3O$  (31 u),  $OH$  (17 u) ja  $H$  (1 u). Tätä hajoamiskanavaa käsiteltiin myös fragmentin 97 kolmantena vaihtoehtona.

Myös toisessa mahdollisessa reitissä fragmentin 54 muodostumiselle katkaistaan samat sidokset imidatsolirenkaasta irroittaen renkaasta tyyppi sivuketjuineen mutta varaus jätetään tällä kertaa renkaan puolelle. Lisäksi rakenteesta irtoaa nitroryhmä ja ioniin siirtyy kaksi vetyatomia. Neutraalit fragmentit ovat  $C_4H_7NO_2$  (101 u) ja  $NO_2$  (46 u).

Kuvassa 26 erottuu selvästi piikki 43. Tätä vastaava fragmentti on todennäköisesti  $C_3H_7^+$  eli pelkkä kolmen hiilen hiilivetyketju. Molekyylistä saatavassa hiilivetyketjussa on kuitenkin alunperin vain viisi vetyatomia, joten rakenteeseen täytyy siirtyä kaksi vetyä. Neutraalit fragmentit olisivat tällöin  $C_3H_2N_3O_2$  (112 u),  $CH_3O$  (31 u) ja  $OH$  (17 u), joista on vielä poistettava kaksi vetyä. Mahdollisia kombinaatioita vedynsiirroille on useita. Siirtämällä vain yksi vety tai ei yhtään, saadaan muodostettua matalan intensiteetin fragmentit 40 ja 39.

Lopuksi spektreihin ilmestyy suuremmilla fotonin energioilla hieman kevyitä fragmentteja, joita on listattu taulukkoon 3. Muutaman atomin fragmentteja on mahdollista muodostaa useilla eri tavoilla alkuperäisestä molekyylistä, joten yksittäisiä hajoamiskanavia ei lähdetä tarkastelemaan. Osa piikeistä kuuluu selvästi jäännöskaasulle ( $H_2O^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ) ja nämä pyrittiinkin vähentämään massaspektreistä pois. Tausta erottuu kuitenkin hyvin voimakkaasti PEPICO-kuvaajasta, jossa taustavähennystä ei tehty. Vähennys ei onnistunut aivan täydellisesti, mikä aiheuttaa epäsäännöllisyyksiä spektrin viivanmuotoon fragmenttien rykelmässä massan 30 ympärillä. Kevyiden fragmenttien piikit ovat kuitenkin matalia, joten tällä ei liene suurtakaan merkitystä kokonaisuuden kannalta. Mahdolliset kevyet fragmentit ovat samoja myös 1-Ep-2-Niz:lle ja kevyitä fragmentteja tullaan tarkastelemaan enem-



Kuva 27. Misonidatsolin tärkeimpiä hajoamiskanavia. Rakenteisiin ei ole merkitty vetyatomeja.



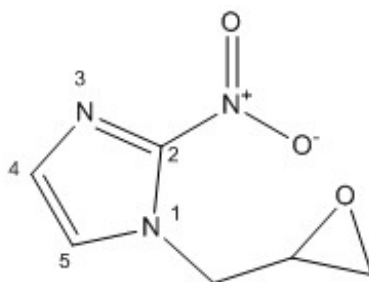
Taulukko 3. Misonidatsolin ja 1-Ep-2-Niz-molekyylin massaspektrien kevyitä fragmentteja.

$m$ (u)	Fragmentti
16	O <sup>+</sup>
17	OH <sup>+</sup>
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , CHN
28	N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , CHO <sup>+</sup>
30	NO <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
31	CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
32	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>4</sub> O <sup>+</sup>

män luvussa 6.3.

## 6.2 1-(2,3-epoksi-propyyli)-2-nitroimidatsoli

Kuvan 28 1-Ep-2-Niz-molekyylissä on 2-nitroimidatsoli-rakenne (imidatsolirenkaaseen kiinnittynyt nitroryhmä) kuten misonidatsolissa ja ero molekyyliden välillä löytyy nitroimidatsoliin sitoutuneesta funktionaalisesta ryhmästä. Funktionaalisessa ryhmässä on kolmen hiilen hiilivetyketju, jossa sama happiatomi on sitoutunut ketjun toiseen ja kolmanteen hiileen (imidatsolista suunnasta laskien) muodostaen sykli- sen epoksidirakenteen. Molekyylin rakennekaava on C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, mikä voidaan jao- tella myös edellä mainittujen osien mukaan NO<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O. Eri fotonin ener- giolla mitatut massaspektrit ovat kuvassa 30 ja heliumilla mitattu PEPICO-kartta kuvassa 31. Tunnistettuja fragmentteja on merkitty kuvan 32 heliumilla mitattuun massaspektriin ja fragmentit on lisäksi listattu taulukkoon 4. Tärkeimpiä hajoamis- kanavia on myös piirretty kuvaan 29.



Kuva 28. 1-Ep-2-Niz-molekyylin  $C_6H_7N_3O_3$ ; molekyylimassa: 169,14 u.

Molekyylioni  $M^+$  (169 u) erottuu kaikissa kuvaajissa hyvin. Toisin kuin misonidatsolissa, molekyylionin osuus spektreissä on merkittävä ja piikin intensiteetti on samaa luokkaa fragmenttien kanssa. Funktionaalisen ryhmän vaihtuminen nähtävästi stabiloi molekyylin valenssi-ionisaation yhteydessä eikä 1-Ep-2-Niz fragmentoidu yhtä paljon kuin misonidatsoli.

Irrottamalla molekyylionista neutraali  $NO_2$  saadaan  $C_6H_7N_2O^+$  (123 u). Varaus jää tässä reaktiossa pääsääntöisesti raskaammalle fragmentille sillä  $NO_2^+$ -ionia (46 u) ei havaittu. Jokaisessa spektrissä on tosin piikki 30, joka voisi olla fragmentti  $NO^+$ . Mikäli varaus jää irronneelle nitroryhmälle, ioni siis fragmentoituisi edelleen irrottamalla happiatomin. Vaihtoehtoisesti rakenteessa tapahtuu uudelleenjärjestäytymistä, jossa  $NO^+$  irtoaa ja O jää kiinni imidatsolirenkaaseen. On kuitenkin huomioitava, että edellämainittu reaktio ei tule olemaan ainoa, jossa nitroryhmä irtoaa. Piikkiin 30 kontribuoi useampi fragmentaatioprosessi, joten eri hajoamiskanavien todennäköisyyksistä ei voi tehdä suoraan johtapäätöksiä piikin perusteella. Nitroryhmän vapautumisella lienee merkitystä molekyylin mahdolliselle sädeherkistävälle vaikutukselle, sillä vapautuneiden happiradikaalien ja erityisesti typpioksidin ajatellaan edistävän sädeherkistävyyttä, kuten aiemmin mainittu.

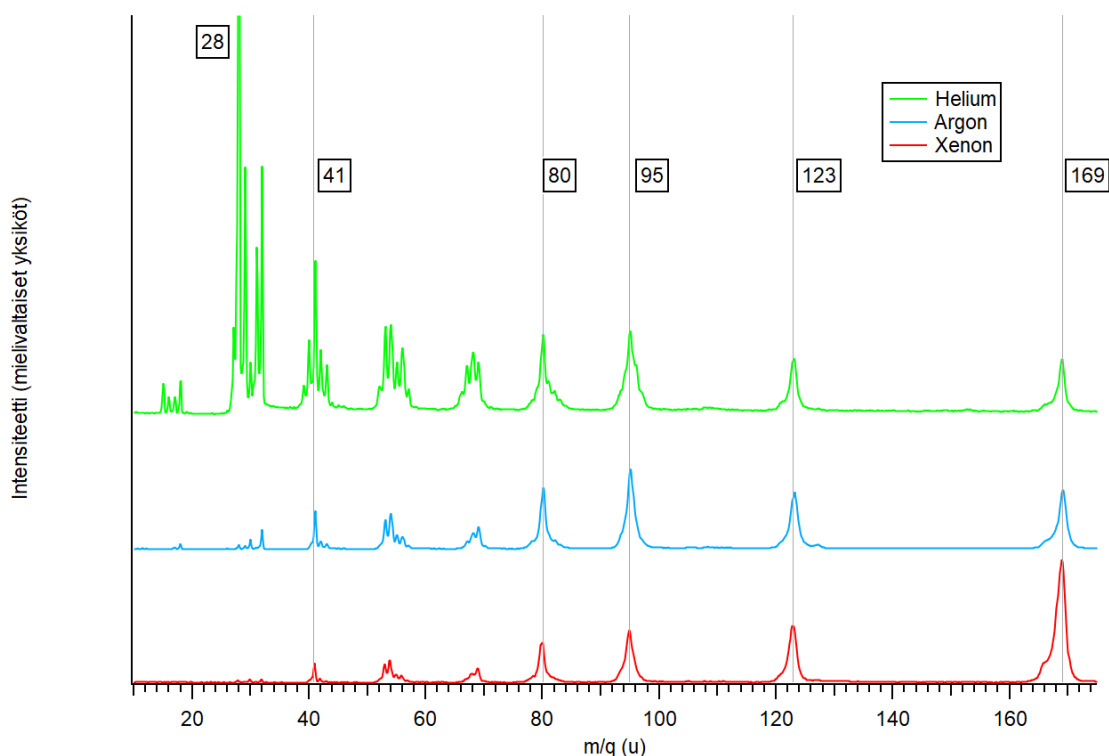
Kuten misonidatsolilla myös 1-Ep-2-Niz-molekyylillä  $M^+$  ja  $(M - NO_2)^+$  liittyvät korkeimpiin mitattuihin elektronin liike-energioihin eli pienimpiin sidosenergioihin.  $(M - NO_2)^+$ :sta vain hieman suuremmalla sidosenergialla ilmestyvät pääosin



Taulukko 4. 1-Ep-2-Niz-molekyylin mahdollisia fragmentteja ja niiden massat. Kevyimmät fragmentit ovat samoja kuin misonidatsolilla taulukossa 3

$m$ (u)	Havaittu fragmentti	Neutraali fragmentti
169	$C_6H_7N_3O_3^+$ eli $M^+$	
123	$C_6H_7N_2O^+$	$NO_2$ (46)
96	$C_4H_4N_2O^+$	$C_2H_3O$ (43); $NO$ (30)
95	$C_5H_7N_2^+$	$NO_2$ (46); $CO$ (28)
	$C_3HN_3O^+$	$C_3H_5O$ (57); $O$ (16); $H$ (1)
82	$C_3H_2N_2O^+$	$C_3H_5O$ (57); $NO$ (30)
80	$C_4H_4N_2^+$	$NO_2$ (46); $C_2H_3O$ (43)
67, 68, 69	$C_2HN_2O^+$ (69)	$C_3H_5O$ (57); $NO$ (30); $CH$ (13)
	$C_3H_2NO^+$ (68)	$C_3H_5NO$ (71); $NO$ (30)
	$C_3H_2N_2^+$ (66)	$C_3H_5O$ (57); $NO_2$ (46)
53, 54, 55, 56	$C_2H_5O^+$ (57)	$C_3H_2N_3O_2$ (112)
	$C_3H_5N^+$ (55)	$C_3H_2N_2O_2$ (98); $O$ (16)
	$C_2HNO^+$ (55)	$C_4H_6NO$ (84); $NO$ (30)
	$C_2HNO^+$ (55)	$C_3H_5O$ (57); $NO$ (30); $CHN$ (27)
	$C_3H_2N^+$ (52)	$C_3H_5NO$ (71); $NO_2$ (46)
40, 41, 42, 43	$C_2H_3O^+$ (43)	$C_4H_4N_3O_2$ (126)
	$C_3H_5^+$ (41)	$C_3H_2N_3O_2$ (112); $O$ (16)
	$C_2H_3N^+$ (41)	$C_3H_2N_2O_2$ (98); $CH_2O$ (30)
	$C_2H_2N^+$ (40)	$C_4H_5N_2O_2$ (129)
	$C_2HN^+$ (39)	$C_4H_6NO$ (84); $NO_2$ (46)
	$C_2HN^+$ (39)	$C_3H_5O$ (57); $NO_2$ (46); $CHN$ (27)

kaikki loput fragmentit. Kuvassa 30 huomataankin, että käytännössä kaikki massa-  
piikit erottuvat jo pienimmällä fotonin energialla. Fotonin energian kasvaessa vain  
piikkien suhteelliset intensiteetit muuttuvat (raskaimpien ionien osuus pienenee ja  
kevyempien kasvaa). Heliumilla mitattaessa spektriin saadaan lisäksi korkeat piikit  
 $m/q = 30$  tienoille, jotka tulevat jäännöskaasusta.



Kuva 30. 1-Ep-2-Niz-molekyylin massaspektrit heliumilla (21,22 eV), argonilla (11,62 eV) ja xenonilla (8,43 eV) mitattuna. Normalisoitu piikin 123 ( $(M - \text{NO}_2)^+$ ) suhteen. Pysty akseli on rajattu siten, että taustaan kuuluva piikki 28 ei näy kokonaan, jolloin muut piikit erottuvat paremmin.

Fragmentille 95 on kaksi vaihtoehtoa:  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$  ja  $\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}^+$ .  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$  saadaan irrottamalla molekyylistä  $\text{NO}_2$  ja katkaisemalla sivuketjusta sidokset ketjun toisen hiilen ja hapen väliltä sekä toisen ja kolmannen hiilen väliltä. Lisäksi sivukejtusta irronneesta fragmentista siirtyy ioniin kaksi vetyä, jolloin neutraaliksi fragmentiksi jää  $\text{CO}$  (28 u). Toinen vaihtoehto  $\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}^+$  saadaan puolestaan irrottamalla molekyylistä koko sivuketju  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$  (57 u), nitroryhmän toinen happi ja yksi vetyatomi.

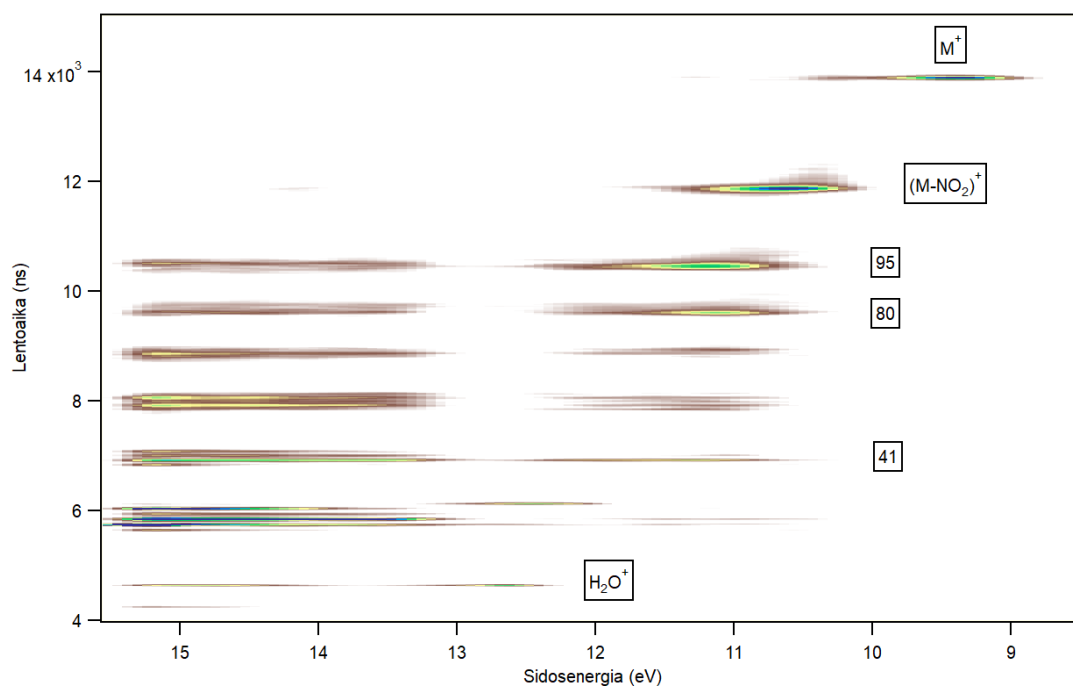
Esitetyissä reaktioissa varaus jää lähes poikkeuksetta 95 u massaiseen fragmenttiin, sillä piikkiä 46 ei ole ja 57 on hyvin matala. Kuvassa 32 näkyy voimakas 28 u massapiikki mutta piikki tulee jäännöskaasusta sillä matalilla fotonin energioilla piikkiä ei ole ja PEPICO-kuvaajasta nähtiin, että 95 fragmenttiin liittyvän fotoelektronin sidosenergia on pieni.

Piikki 80 saadaan helposti irrottamalla molekyylistä neutraali  $\text{NO}_2$  (46 u) ja  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  (43 u) katkaisemalla sidos ketjun ensimmäisen ja toisen hiilen välistä. Varattu fragmentti on siis  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2^+$ . Varaus voi myös jäädä epoksidirakenteeseen, sillä fragmentti 43 havaitaan vaikkakin sitä vastaava piikki on matalahko.

Seuraavaksi vuorossa on piikkien 67, 68 ja 69 rykelmä. Piikkejä voidaan muodostaa kahden eri hajoamiskanavan kautta tekemällä eri määriä vedynsiirtoja. Irrottamalla molekyylistä koko sivuryhmä  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$  (57 u) ja nitroryhmä jäljelle jää imidatsolirengas  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^+$  (66 u). Fragmenttia 66 ei ole mutta siirtämällä ioniin yksi tai kaksi vetyatomia saadaan muodostettua fragmentit 67 ja 68. Piikki 69 voidaan saada aikaan lähtemällä liikkeelle imidatsolirenkaasta (66 u), liittämällä fragmenttiin nitroryhmän toinen happi ja irrottamalla renkaasta neljännen tai viidennen paikan hiili vetyineen. Fragmentista voidaan muodostaa 68 u painava fragmentti poistamalla viimeinenkin vety.

Siirryttäessä edelleen kohti kevyempiä fragmentteja, tulee jälleen vastaan useamman vierekkäisen piikin rypäs. Piikit ovat 53, 54, 55 ja 56. Reunoilla on lisäksi hyvin matalat piikit 52 ja 57. Piikkien taustalla on mahdollisesti muutama hajoamiskanava, jotka menevät päällekkäin siirreltäessä vetyatomeja varattujen ja neutraalien fragmenttien välillä. Tämän vuoksi tarkastellaan vain helposti muodostettavia fragmentteja ja jätetään yksittäisten vetyatomien siirtymiset huomiotta.

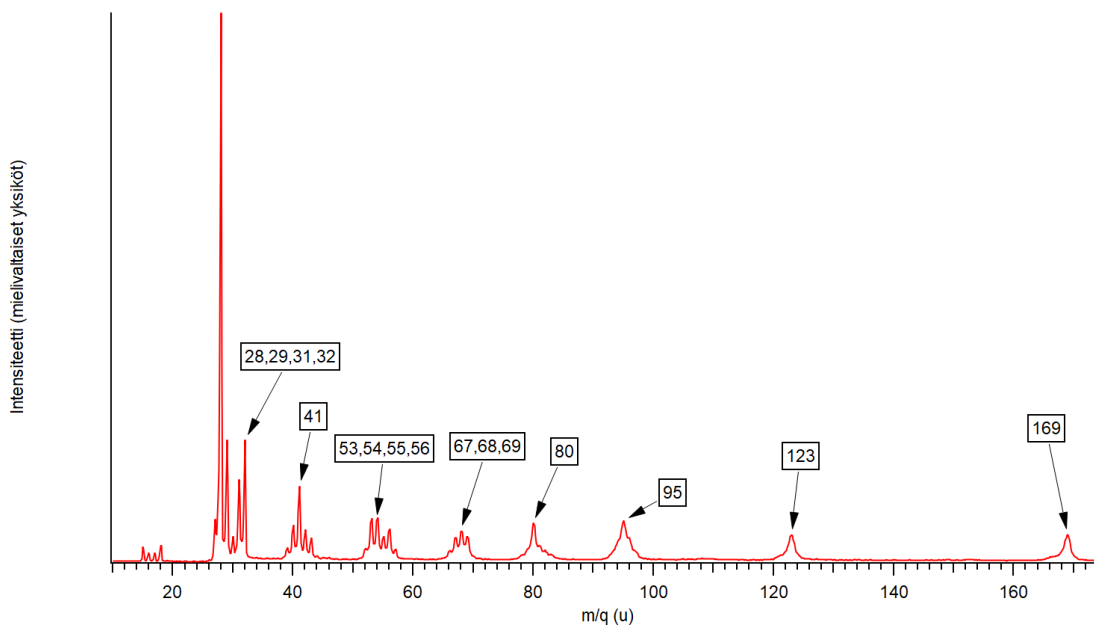
Fragmentti 57 on jo muutamassa hajoamiskanavassa mainittu  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$  eli nitroimidatsolirakenteeseen liittynyt funktionaalinen ryhmä. Fragmentti 55 on  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$  eli samainen sivuketju, johon on päähän jäänyt imidatsolirenkaan toinen typpi atomi



Kuva 31. Heliumilla (21,22 eV) tehdyt 1-Ep-2-Niz-molekyylin PEPICO-mittaukset.

ja josta on irronnut epoksidirakenteen happi. Fragmentti  $C_3H_2N^+$  (52 u) on lähtöisin prosessista, jossa molekyylistä irtoaa nitror ryhmä ja imidatsolirenkaan ensimmäisen paikan tyyppi sivuketjuineen. Fragmentit 53, 54 ja 56 voidaan muodostaa näistä kolmesta fragmentista poistamalla tai lisäämällä vetyatomeja.

Seuraavaksi kevyemmät fragmentit ovat myös tiiviissä rykelmässä, jossa ovat piikit 40, 41, 42 ja 43. Reunalla on lisäksi hyvin matala 39. Piikeistä 41 on huomattavasti muita korkeampi. Fragmentti 43 on selvästi sivuketjun epoksidirengas  $C_2H_3O^+$ , 41 voidaan puolestaan muodostaa kahdella eri tavalla. Ensimmäisessä vaihtoehdossa molekyylistä irroitetaan 2-nitroimidatsoli ja epoksidirakenteen happi, jolloin varattu fragmentti on  $C_3H_5^+$ . Toisessa vaihtoehdossa varaus jätetään jälleen sivuketjuun mutta molekyylistä katkaistaan sidokset imidatsolirenkaan ensimmäisen ja toisen atomin sekä ensimmäisen ja viidennen atomin väliltä. Fragmentista irroitetaan myös ketjun kolmas hiili ja happi, jolloin varattu fragmentti on  $C_2H_3N^+$  ja neutraalit fragmentit  $C_3H_2N_2O_2$  (98 u) ja  $CH_2O$  (30 u). Fragmentit 40 ja 39 muodostetaan pilkkomalla



Kuva 32. 1-Ep-2-Niz-molekyylin TOF heliumilla (21,22 eV).

imidatsolirengasta eri tavoin. Fragmentti 40 saadaan ottamalla renkaasta atomit 3, 4 ja 5 ( $C_2H_2N^+$ ) vetyineen. 39 u -fragmentti ( $C_2HN^+$ ) saadaan vastaavasti ottamalla renkaasta atomit 2, 3 ja 4 tai 5, 1 ja 2.

Fragmentit 39, 52, 66, 80 ja 95 voidaan muodostaa  $NO_2$ -ejektion kautta. Tämä voidaan korvata  $NO$ -ejektiolla muun fragmentaation pysyessä samana, jolloin saadaan vastaavasti fragmentit 55, 68, 82 ja 96. Fragmentille 95 korvaamista ei voi tehdä, sillä massapiikkiä 111 ei havaita.

Spektreissä näkyy myös keveyempiä fragmentteja, jotka ovat kuitenkin samoja kuin mitä taulukossa 3 on jo esitetty misonidatsolin yhteydessä.

### 6.3 Vertailu ja päätelmiä

Molekyylin PEPICO-kartat ovat silmämääräisestikin hyvin erilaiset. Misonidatsolilla fragmentit ovat selvästi erillään toisistaan ja esiintyvät kartassa pääosin tietyllä sidosenergialla. Poikkeuksena ovat fragmentit 97 ja 45, jotka ovat levinneet laajemmalle energia-alueelle. Fragmentille 97 oli esitetty kolme erilaista hajoamiskanavaa



ja PEPICO-kartassa voidaankin havaita ainakin kolme paikallista maksimia, joista korkein on sidosenergialla 14 eV (kaksi muuta 12,5 eV ja 11,3 eV). Eri maksimit voivat liittyä eri hajoamiskanaviin. Muut PEPICO-kartassa näkyvät misonidatsolin tietyn massaiset fragmentit muodostuvat todennäköisesti pääosin vain yhden hajoamiskanavan kautta. PEPICO-kartassa ei kuitenkaan näy kaikki massaspektreissä näkyvät piikit. Kuvassa 26 erottuu selvästi piikki 54, joka näkyy muihin piikkeihin verrattuna hyvin heikosti PEPICO-kartan vasemmassa reunassa. Kyseisen fragmentin maksimi on mitatun energia-alueen ulkopuolella suuremmalla sidosenergialla. Fragmentille ehdotetuissa fragmentaatioissa katkottiin sidoksia imidatsolirenkaasta, joten nämä hajoamiset vaativat nähtävästi enemmän energiaa kuin suurin osa muista ehdotetuista hajoamisista.

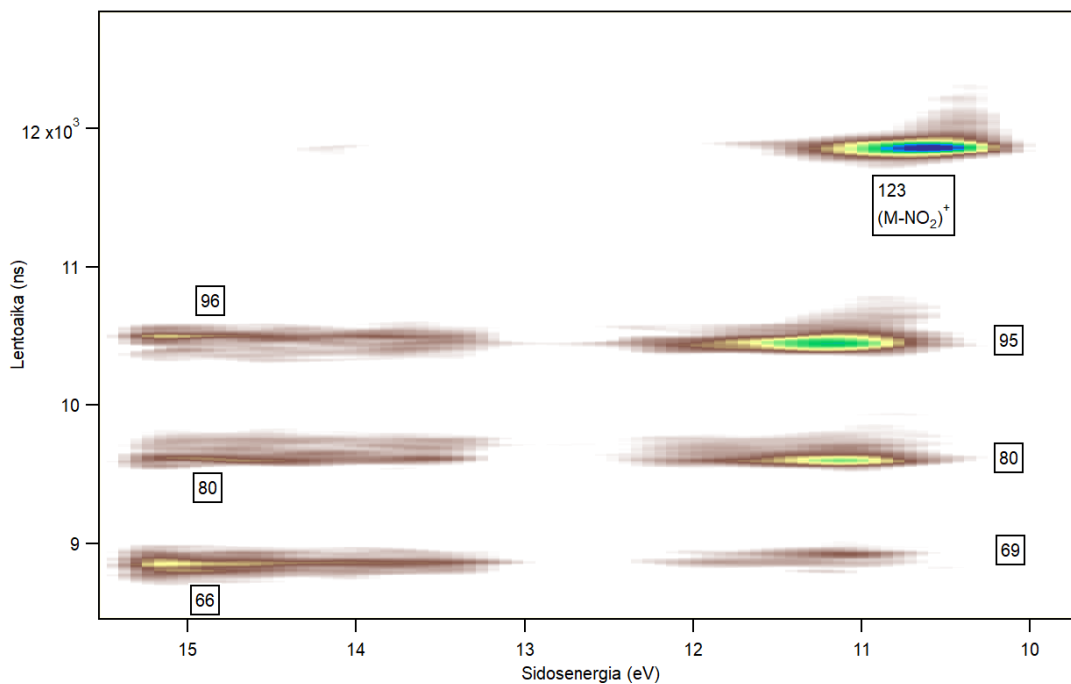
Huomattava ero molekyylien massaspektreissä liittyy emomolekyyliin  $M^+$ : 1-Ep-2-Niz:llä molekyyli-ionin piikki on merkittävä kun taas misonidatsolilla piikki on hyvin matala. Misonidatsolin molekyyli-ionin vähyys on havaittu myös aiemmissä tutkimuksissa [37].

1-Ep-2-Niz:n fragmentit muodostavat puolestaan muutaman vierekkäisen massan rykelmiä, joista 95, 80, 68 ja 54 tienoilla olevat rykelmät esiintyvät kahdella sidosenergian alueella (n. 15,5 eV - 13,1 eV ja 12,2 eV - 10,5 eV). Fragmentti 41 esiintyy myös selvästi kahdella eri sidosenergialla mutta sen ympärillä olevat fragmentit näkyvät vain korkeammalla sidosenergialla. Kevyemmät fragmentit painottuvat myös pääosin suuremmalle sidosenergialle. Yhdellä massayksiköllä eroavia fragmentteja voidaan helposti muodostaa vedynsiirroilla, joten eri sidosenergioilla näkyvät fragmentit ovat mahdollisesti peräisin eri hajoamiskanavista. 1-Ep-2-Niz:n PEPICO-kartassa samalla lentoajalla mutta eri sidosenergialla havaitut koinssidenssitapahtumat voivat liittyä samaan hajoamiskanavaan ja 'aukko' piikkien välissä muodostuu, koska molekyylissä ei yksinkertaisesti ole elektronitiheyttä kyseisellä energialla. Toinen vaihtoehto on se, että tapahtumat liittyvät eri hajoamiskanaviin. Kuten kuvassa

29 on esitetty, NO<sub>2</sub> irtoamisen jälkeen ioni voi fragmentoitua vielä edelleen muodostaen fragmentit 95, 80, 66 ja 52 (+ mahdolliset vedynsiirrot). PEPICO-kartassa näiden piikkien matalamman sidosenergian maksimit ovat energia-akselilla melko lähellä fragmenttia (M – NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, joten on mahdollista, että nämä maksimit muodostuvat NO<sub>2</sub>-ejektion kautta.

Kuvassa 33 on esitetty tarkemmin PEPICO-kartta 1-Ep-2-Niz:n raskaista fragmenteista. Kartassa huomataan (M – NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>:lla selvä pystysuuntainen 'häntä'. Vastaava spektrin rakenne on havaittu ja selitetty nitroimidatsoleihin kuuluvan metronidatsolin tapauksessa [39]. Häntä viittaa metastabiiliin emokationiin (tässä tapauksessa M<sup>+</sup>), joka hajoaa ekstraktio- ja/tai kiihdytysalueella lentäessään kohti detektoria. Tämän vuoksi osalla (M – NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>-fragmenteista on pidempi lentoaika kuin niillä pitäisi  $m/q$ -suhteensa perusteella olla. Häntä on myös kartassa piikin oikeassa reunassa. Molekyylin saadessa juuri sen verran energiaa, että fragmentin (M – NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> muodostuminen tulee mahdolliseksi, emokationin hajoaminen tapahtuu verrattain hitaasti. Energian kasvaessa systeemi pääsee selvästi tämän kynnyksen yli ja fragmentaatio alkaa tapahtumaan nopeasti eikä häntää enää havaita. Mahdollisesti myös fragmentilla 95 voidaan nähdä heikosti vastaava häntä ja hännän hieman erilainen muoto voi johtua kohinan poistamisesta. Mikäli kyseessä on häntä, voisi se tukea päätelmää siitä, että matalammalla sidosenergialla havaitut tapahtumat liittyvät NO<sub>2</sub>-ejektioon.

Kuvassa 33 nähdään, että fragmentin 95 vasemmalla puolella erottuu fragmentti 96. Massan 96 u fragmentti voidaan tietenkin muodostaa massan 95 u fragmentista vedynsiirron avulla. PEPICO-kartassa fragmentteja vastaavat kuviot ovat kuitenkin selvästi eri sidosenergioilla, minkä vuoksi on todennäköistä, että kyseessä on täysin eri hajoamiskanava. Luvussa 6.2 piikin 96 ehdotettiin muodostuvan NO-ejektion kautta. NO:n irtoaminen ja molekyylin rakenteen uudelleenjärjestäytyminen vaatii luultavasti enemmän energiaa kuin pelkän nitror ryhmän irrottaminen, joten havain-

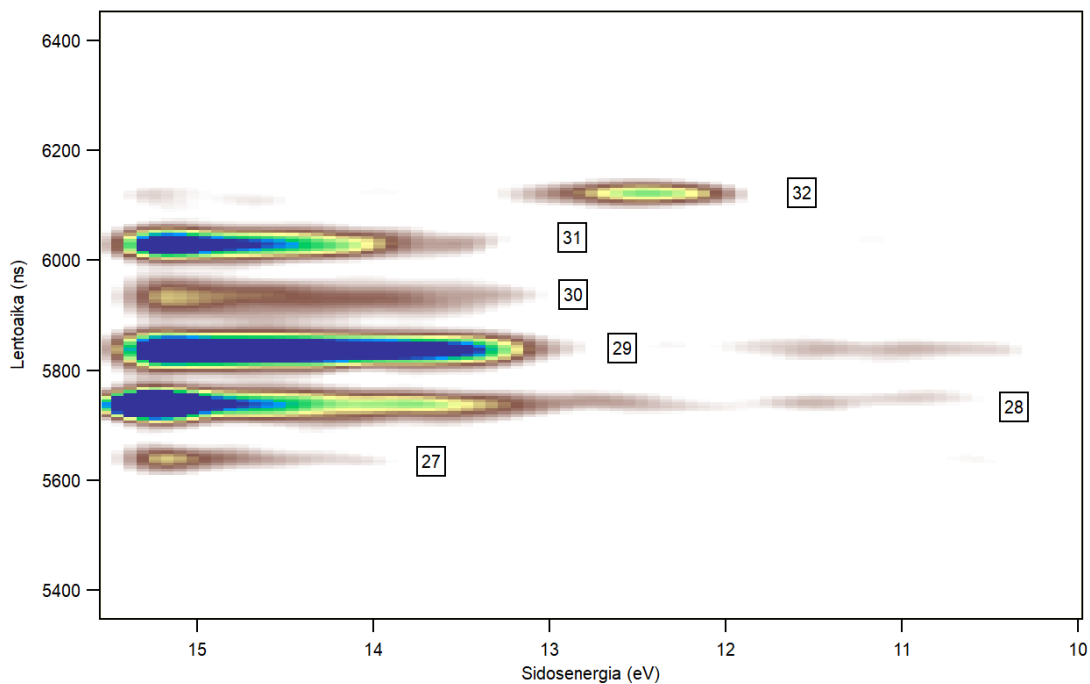


Kuva 33. 1-Ep-2-Niz-molekyylin PEPICO-kartan raskaat fragmentit ja kunkin alueen intensiivisimmän piikin  $m/q$ . Kartassa erottuu selvästi pystysuuntainen häntä fragmentilla  $(M - \text{NO}_2)^+$ .

to sopii ehdotettuun hajoamiskanavaan. Myös fragmentit 68 ja 80 erottuvat samalla sidosenergia-alueella (15,3 eV - 13,1 eV) kuin 96 u -fragmentti, joten on mahdollista, että nämäkin fragmentit muodostuisivat NO-ejektiolla. Ehdotetuissa hajoamiskanavissa fragmenttiin 80 liittyy  $\text{NO}_2$ :n irtoaminen, joka nähdään ainakin matalammalla sidosenergialla. NO-ejektiolla on muodostettu massan 82 u fragmentti, jolla on kaksi vetyä, jotka voisivat irrota jättäen jäljelle fragmentin 80 korkeammalla sidosenergialla.

1-Ep-2-Niz:n kaltaista PEPICO-tapahtumien järjestäytymistä kahteen energia-alueeseen ei havaita misonidatsolilla, vaan kuvassa 27 esitetyt  $\text{NO}_2$ :n irtoamiseen liittyvät fragmentit ovat selvästi eri sidosenergioilla. Misonidatsolin PEPICO-kartassa ei myöskään näy  $(M - \text{NO}_2)^+$ -kuviossa (tai missään muussakaan kuviossa) pystysuuntaista häntää.

Misonidatsolilla muodostuu hyvin vähän kevyitä varattuja fragmentteja ( $m \approx$



Kuva 34. 1-Ep-2-Niz-molekyylin PEPICO-kartan kevyet fragmentit.

30 u) ja kuvan 25 PEPICO-kartasta erottuukin oikeastaan vain jäännöskaasun tyyppi (28 u) ja happi (32 u). Muutamassa esitetystä hajoamiskanavassa vapautuu neutraaleja kevyitä fragmentteja. 1-Ep-2-Niz:llä tilanne on toinen ja kuvan 31 PEPICO-kartassa havaitaan voimakkaita signaaleja  $m \approx 30$  u tienoilla. PEPICO-kartta tästä alueesta on esitetty erikseen kuvassa 34. Koska ero molekyylien välillä on merkittävä, käydään tämä kuva läpi tarkemmin.

Jäännöskaasun tyyppi näkyy kuvassa noin sidosenergialla 15,6 eV ja happi sidosenergialla 12,3 eV [34]. Typen maksimi jää hieman mittausalueen ulkopuolelle mutta kartassa näkyy intensiivisen piikin reuna. Loput kuviot tulevat näytteestä. Fragmentit massoilla 29, 30 ja 31 näkyvät samoilla sidosenergian arvoilla, joten voidaan olettaa, että fragmentit ovat samankaltaisia ja ero on pelkästään vetyatomien määrässä. Tällöin fragmentit 29, 30 ja 31 olisivat  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+$  ja  $\text{CH}_3\text{O}^+$ . Poistamalla kaikki vedyt jäljelle jää  $\text{CO}^+$ , mikä voisi aiheuttaa 28 u -fragmentin PEPICO-kuvion selvän levenemisen sidosenergian 13 eV tienoille, mitä ei havaita misonidatsolilla. Jos

päätelmä on oikein, fragmentin 30 joukossa ei ole typpioksidia  $\text{NO}^+$  merkittävästi. Massaa 30 vastaava PEPICO-kuvio on toisaalta joka tapauksessa heikko. 1-Ep-2-Niz:n sivuryhmä on  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$  ja esitetyt fragmentit saadaan helposti ryhmän päästä katkaisemalla kaksi sidosta ketjun toisen hiilen jälkeen. Vastaava fragmentti saataisiin myös misonidatsolista katkaisemalla vain yksi sidos. Tätä ei kuitenkaan havaita, mikä johtuu misonidatsolin hyvin vahvasta taipumuksesta muodostaa fragmentti 45 eli  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ .

Korkeammalla fotonin energialla (60 eV) misonidatsolilla tehdyissä mittauksissa  $(\text{M} - \text{NO}_2)^+$  (155 u) vieressä nähdään  $(\text{M} - \text{NOOH})^+$  (154 u) ja molemmat fragmentit esiintyvät samalla sidosennergian arvolla [37]. Tämän työn mittauksissa massaresoluutio ei ole tarpeeksi hyvä näiden piikkien erottamiseen toisistaan. Kuvassa 26 fragmentin 155 vasemmassa kyljessä voidaan nähdä pieni levenemä  $m/q = 154$  u kohdalla mutta kyseessä voisi olla aivan yhtä hyvin esim. erotuskyvystä johtuvaa piikin levenemää ellei tulosta voisi verrata muihin tutkimuksiin. Joko kyseistä fragmenttia ei ole tai fragmentit  $(\text{M} - \text{NOOH})^+$  ja  $(\text{M} - \text{NO}_2)^+$  liittyvät samaan sidosenergiaan ja  $(\text{M} - \text{NOOH})^+$ -piikin intensiteetti on matala peittyen intensiivisen  $(\text{M} - \text{NO}_2)^+$ -piikin alle. Todennäköisempänä voidaan kuitenkin pitää fragmentin puuttumista, sillä nitroimidatsoleilla ei aina havaita fragmenttia  $(\text{M} - \text{NOOH})^+$  [36, 37, 38] tai fragmentit  $(\text{M} - \text{NOOH})^+$  ja  $(\text{M} - \text{NO}_2)^+$  voivat esiintyä selvästi eri sidosennergian arvoilla [39].

Koska molemmissa tutkituissa molekyyleissä on 2-nitroimidatsoli-rakenne ja työn tarkoituksena on tarkastella funktionaalisen ryhmän vaikutusta fragmentaatioon, on mielenkiintoista vertailla tuloksia pelkälle 2-nitroimidatsolille tehtyihin tutkimuksiin. Mittauksissa, joissa fotonin energia oli 60 eV, havaitaan hyvin selvästi fragmentit  $(\text{M} - \text{NO})^+$  ja  $\text{NO}^+$  sekä hieman matalammat mutta silti merkittävät piikit ioneille  $\text{M}^+$ ,  $(\text{M} - \text{NO}_2)^+$  ja  $\text{NO}_2^+$  [36]. Toisessa tutkimuksessa 2-nitroimidatsolia ionisoitiin 21,2 eV fotoneilla, jolloin havaittiin merkittävästi fragmenttien  $(\text{M} - \text{NO})^+$

ja  $\text{NO}^+$  tuottoa muttei liki yhtään  $\text{NO}_2^{(+)}$ -ejektiota [38].  $(\text{M} - \text{NO}_2)^+$  piikin puuttuminen 2-nitroimidatsolilla tehdyissä koinssidenssimittauksissa on kiinnostavaa (käytetty fotonin energia ja mitattava energia-alue ovat samat kuin tässä työssä) ottaen huomioon  $(\text{M} - \text{NO}_2)^+$ -fragmenttien runsauden misonidatsolilla ja 1-Ep-2-Niz:llä. Molemmissa viitatuissa tutkimuksissa fragmentteihin  $(\text{M} - \text{NO})^+$  ja  $\text{NO}^+$  liittyvien fotoelektronien sidosenergiat olivat noin 11,5 eV. Myös EID-menetelmällä (electron induced dissociation) ja CID-menetelmällä (collision induced dissociation) tehdyissä mittauksissa havaittiin 2-nitroimidatsolin hajoamisen liittyvän lähes aina jollain tavalla nitror ryhmään, joko koko ryhmä tai osa ryhmästä irtoaa molekyylistä [40]. Lisäksi negatiivisen  $\text{NO}_2^-$ -ionin vapautuminen liittyy 2-nitroimidatsolin fragmenttaatioon kaliumatomin ja molekyylin välisellä törmäyksellä toteutetun elektroninsiirron jälkeen [41]. Kumman tahansa funktionaalisen ryhmän lisääminen siis vähentää todennäköisyyttä  $\text{NO}$ :n irtoamiselle ja käytännössä lopettaa  $\text{NO}^+$ :n sekä  $\text{NO}_2^+$ :n vapautumisen.

Misonidatsolille tehdyt mittaukset ovat hyvin linjassa aiemman misonidatsolille tehdyn tutkimuksen kanssa [37]. Merkittävä ero kyseisen tutkimuksen ja tämän työn välillä on käytetty fotonin energia (60 eV vs. tämän työn 21,2 eV), joka vaikuttaa molekyylin hajoamiskanavien todennäköisyyksiin. Spektreissä nähdään hyvin vähän molekyyli-iona  $\text{M}^+$ , kevyiden fragmenttien ( $m < 40$  u) tuotto on hyvin vähäistä ja kolme intensiivisintä piikkiä ovat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$  (45 u),  $(\text{M} - \text{NO}_2)^+$  (155 u) ja 97 u massainen fragmentti, jolle on useampia mahdollisia rakenteita. Tässä työssä piikki 97 on hieman intensiivisempi kuin piikki 155 toisin kuin viitatussa tutkimuksessa, jossa piikki 155 on huomattavasti intensiivisempi kuin piikki 97. Ero johtunee käytetyistä fotonin energioista. Kuten aiemmin todettua, misonidatsolilla on aiemmin havaittu fragmentti  $(\text{M} - \text{NOOH})^+$ , jota ei kuitenkaan ole nyt havaittu johtuen mahdollisesti resoluutiosta. Aiempia tutkimuksia 1-Ep-2-Niz-molekyylin fragmentaatiosta ei löydetty yhtään, joten tehdyillä mittauksilla on selvä uutuusarvo.

Erilaisilla nitroimidatsolit (mm. misonidatsoli, 1-Ep-2-Niz, 2-nitroimidatsoli, nitoratsoli, 4(5)-nitroimidatsoli, metronidatsoli, 1-metyyli-5-nitroimidatsoli) hajoavat fotoionisaation jälkeen hyvin eri tavoin [36, 37, 38, 39, 42] eikä yleispätevää nyrkkisääntöä fragmentaatioille voida antaa. Usein tärkeimpiin hajoamiskanaviin liittyy koko nitroryhmän tai pelkän typpioksidin irtoaminen joko neutraalina tai varattuna mutta tätä ei havaita aina eikä rakenteesta voi suoraan etukäteen päätellä tärkeimpiä hajoamiskanavia.

## Yhteenveto

Lentoaikaspektroskopia ja koinssidenssimittaukset tarjoavat oivalliset työkalut molekyylien fragmentaation tarkasteluun. Etenkin PEPICO-kartat havainnollistavat hyvin eri hajoamiskanavien todennäköisyyksiä ja riippuvuutta molekyyliin tuodusta energiasta.

Misonidatsolin ja 1-(2,3-epoksi-propyyli)-2-nitroimidatsolin PEPICO-kartat ovat hyvin erilaisia ja nitroimidatsolin funktionaalisen sivuryhmän vaihtuminen johtaa selvästi erilaisiin hajoamisprosesseihin: misonidatsolin tietyn massaiset fragmentit muodostuvat pääosin yksittäisiä hajoamiskanavia pitkin kun taas 1-Ep-2-Niz:n massaspektrin piikkeihin kontribuoi useampia hajoamiskanavia ja spektreissä havaitaan huomattavasti enemmän vierekkäisiä piikkejä. Kumpikaan molekyyli ei vapautta  $\text{NO}^+$ - tai  $\text{NO}_2^+$ -ioneja mutta neutraalin  $\text{NO}_2$  vapautuminen on hyvin merkittävää kummallakin molekyylillä. Lisäksi neutraalin  $\text{NO}$  irtoaminen liittyy joihinkin hajoamiskanaviin. Misonidatsolilla näille kanaville on vaihtoehtoja, joten  $\text{NO}$ :n vapautumista ei voida varmistaa muttei myöskään sulkea pois tulosten perusteella. Mikäli  $\text{NO}$ :n irtoamista todella tapahtuu, ei kyseessä ole misonidatsolille tärkeä hajoamiskanava. Tämä on linjassa korkeammalla fotonin energialla (60 eV) tehtyjen misonidatsolin mittausten kanssa [37]. 1-Ep-2-Niz:llä fragmenttiin 96 liittyy todennäköisesti  $\text{NO}$ -ejektio mutta tämä hajoamiskanava ei ole kovinkaan merkittävä.  $\text{NO}$

on sädeherkiste [43] ja NO<sub>2</sub> voimakas hapetin [44], joten 1-(2,3-epoksipropyyli)-2-nitroimidatsolilla voisi tulosten perusteella olla sädeherkistäviä ominaisuuksia miso-nidatsolin tavoin. Tämän varmistaminen vaatii kuitenkin lisätutkimuksia.



## Viitteet

- [1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Misonidazole>, 19.8.2019.
- [2] S. Lehnert, *Radiosensitizers and Radiochemotherapy in the Treatment of Cancer*. (CRC Press, 2015), pp. 29–31, 46.
- [3] K. Agrawal ja M. Sakaguchi, Nitroimidazole radiosensitizers for hypoxic tumor cells and compositions thereof, US patent 4,462,992, 1984.
- [4] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-2-3-Epoxypropyl-2-nitroimidazole>, 19.8.2019.
- [5] W. Paile, *Säteilyn terveysturvakeskus* (Säteilyturvakeskus, 2002).
- [6] A. Ojala, M. Pitkänen ja P. Kellokumpu-Lehtinen, *Duodecim* **112**, 1679 (1996).
- [7] E. Hall, *Pediatr Radiol* **39**, 57 (2009).
- [8] P. Atkins ja J. de Paula, *Atkin's Physical Chemistry*, 10th ed. (Oxford University Press, 2014).
- [9] S. Zumdahl ja D. DeCoste, *Chemical Principles*, 7th intern ed. (Brooks/Cole, 2013), p. 1010.
- [10] H.-F. Grützmacher, in *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, edited by J. C. Lindon, G. E. Tranter ja J. L. Holmes (Academic Press, 2000), pp. 637–648.
- [11] B. Alberts *et al.*, *Molecular Biology of the Cell*, 6th ed. (Garland Science, 2015), pp. 179, 1098.
- [12] A. D. Conger, *Radiology* **66**, 63 (1956).
- [13] D. R. Grimes ja M. Partridge, *Biomed. Phys. Eng. Express* **1**, (2015).
- [14] G. Tortora ja B. Derrickson, *Principles of Anatomy & Physiology*, 14th ed. (Wiley, 2014), pp. 864–867.
- [15] O. Pukkila, *Säteilyn käyttö* (Säteilyturvakeskus, 2004).
- [16] M. R. Gill *et al.*, *Nanoscale* **10**, 10596 (2018).
- [17] W. Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons - An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum-Physics* (Springer, 2006), pp. 55–58, 159, 229, 326, 336, 455.
- [18] H. Young ja R. Freedman, *University Physics with Modern Physics*, 13th ed. (Pearson, 2012).

- [19] <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch8/mo.html>.
- [20] T. Baer, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, edited by J. C. Lindon, G. E. Tranter ja J. L. Holmes (Academic Press, 2000), pp. 1831–1839.
- [21] A. Fontell *et al.*, *Tyhjiötekniikka* (Suomen tyhjiöseura ry, 1986).
- [22] E. Kukk, Electron and ion spectroscopy - Lecture notes, 2014.
- [23] E. Kukk, PEPICO data analysis Software for Igor Pro - User's manual, 2007.
- [24] W. C. Wiley ja I. H. McLaren, *The Review of Scientific Instruments* **26**, (1955).
- [25] T. Baer ja W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics : Theory and Experiments*. (Oxford University Press, 1996), p. 447.
- [26] D. V. Schroeder, *An Introduction to Thermal Physics* (Pearson, 1999), pp. 12,13.
- [27] J. L. Wiza, *Nuclear Instruments and Methods* **162**, 587 (1979).
- [28] E. Kukk, Radiation and particle detectors - Lecture notes, 2016.
- [29] U. Gelius *et al.*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2**, 405 (1973).
- [30] E. Kukk, OmiStar Omicron EA-125 – Quantar Electron Analyser User's Manual version 2.0, 2015.
- [31] [https://www.wikiwand.com/en/Turbomolecular\\_pump](https://www.wikiwand.com/en/Turbomolecular_pump), 4.12.2019.
- [32] A. Thompson *et al.*, *X-ray data booklet*, 2nd ed. (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001).
- [33] National Institute of Standards and Technology, Strong Lines of Helium (He), <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/heliumtable2.htm>, 20.8.2019.
- [34] K. Kimura *et al.*, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules* (Japan Scientific Societies Press, 1981), pp. 25, 26, 33.
- [35] E. Itälä *et al.*, *The Journal of Chemical Physics* **142**, 194303 (2015).
- [36] P. Bolognesi *et al.*, *The Journal of Chemical Physics* **145**, 191102 (2016).
- [37] J. Chiarinelli *et al.*, *Frontiers in Chemistry* **7**, 329 (2019).
- [38] E. Itälä *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A* **123**, 3074 (2019).
- [39] E. Itälä, J. Niskanen, L. Pihlava ja E. Kukk (unpublished).
- [40] L. Feketeová *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 12598 (2015).

- [41] M. Mendes, G. Garcia, M.-C. Bacchus-Montabonel ja P. Limao-Vieira, International Journal of Molecular Sciences **20**, (2019).
- [42] E. Itälä *et al.*, Journal of Mass Spectrometry **52**, 770 (2017).
- [43] B. T. Oronsky, S. J. Knox ja J. J. Scicinski, Translational Oncology **5**, 66 (2012).
- [44] [http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=fi&p\\_card\\_id=0930-&p\\_version=2](http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0930-&p_version=2) , 24.2.2020.