



Fjölljóseindajónun CH_2Br_2

Gleypni og rofferli

Hafdís Inga Ingvarsdóttir



Raunvísindadeild
Háskóli Íslands
2012

Fjölljóseindajónun CH_2Br_2

Gleypni og rofferli

Hafdís Inga Ingvarsdóttir

10 eininga ritgerð sem er hluti af
Baccalaureus Scientiarum gráðu í efnafræði

Leiðbeinandi:
Prof. Ágúst Kvaran

Raunvísindadeild
Verkfræði- og náttúruvísindasvið
Háskóli Íslands
Selfossi, janúar 2012

Fjölljóseindajónun CH_2Br_2 - Gleypni og rofferli.
10 eininga ritgerð sem er hluti af *Baccalaureus Scientiarum* gráðu í efnafræði

Höfundarréttur © 2012 Hafdís Inga Ingvarsdóttir
Öll réttindi áskilin

Raunvísindadeild
Verkfræði- og náttúruvísindasvið
Háskóli Íslands
VRII, Hjarðarhagi 2-6
107 Reykjavík

Sími: 525 4632

Skráningarupplýsingar:
Hafdís Inga Ingvarsdóttir, 2012, *Fjölljóseindajónun CH_2Br_2 - Gleypni og rofferli*,
BS ritgerð, Raunvísindadeild, Háskóli Íslands, 23 bls.

Hér með lýsi ég því yfir að ritgerð þessi er samin af mér og að hún hefur hvorki að hluta né í heild verið lögð fram áður til hærri prófgráðu.

Hafdís Inga Ingvarsdóttir

Útdráttur

Margir telja að eyðing ósonlagsins muni hafa mikil áhrif á framtíð jarðarinnar og líf á henni. Mennirnir hafa átt þátt í eyðingunni með losun ósoneyðandi efna út í umhverfið. Í þessari rannsókn er ósoneyðandi efnið CH_2Br_2 skoðað með tilliti til þess hvernig það gæti brotnað niður í sameindabrot fyrir tilverknað sólarinnar. (2+n) REMPI var notað til þess að skoða hvernig örvað CH_2Br_2 brotnar niður í sameindabrot, sem síðan jónast, fyrir bylgjutölubilið $76000\text{ cm}^{-1} - 82420\text{ cm}^{-1}$. Jónirnar sem sástu voru C^+ , CH^+ , CH_2^+ , H^+ , $^{79}\text{Br}^+$ og $^{81}\text{Br}^+$. Það að óbundið kolefni skyldi sjást býður upp á ýmsa möguleika á nýjum tengjamyndunum. 1D-REMPI róf var reiknað fyrir hverja jón fyrir sig og sýndu rófin fyrir brómjónirnar skarpar atómlínur en samfelld róf fyrir hinar jónirnar. Á rófunum fyrir brómjónirnar sástu allar 15 atómlínurnar sem fræðilega var mögulegt að sjá. Rófin fyrir C^+ , CH^+ og CH_2^+ voru áþekkt í lögun og aðeins sást d-Rydberg og p-Rydberg ástönd en engin s-Rydberg ástönd. Toppur fyrir Rydberg ástöndin 6d ($\delta = 1.03$) og 10p ($\delta = 2.72$) komu fram á öllum þremur rófunum. Á C^+ rófinu var stór toppur sem sást ekki á hinum rófunum en hann endurspeglar Rydberg ástandið 7d ($\delta = 1.23$). Engar C^+ atómlínur sástu á bylgjutölubilinu en fræðilega hefðu átt að sjást 27 C^+ atómlínur. Reiknuð var út orka allra mögulegra samsetninga á klofnun CH_2Br_2 til þess að meta hvaða rofferli væru líklegust fyrir hverja jón. Fyrir C^+ koma $\text{C}^* + \text{HBr} + \text{HBr}$, $\text{C}^* + \text{H}_2 + \text{Br}_2$, $\text{C} + \text{HBr} + \text{HBr}$ og $\text{C} + \text{H}_2 + \text{Br}_2$ öll til greina. Fyrir CH_2^+ eru bæði $\text{CH}_2 + \text{Br} + \text{Br}$ og $\text{CH}_2 + \text{Br}_2$ líkleg. Fyrir CH^+ er líklegasta rofferlið $\text{CH} + \text{HBr} + \text{Br}$ og fyrir Br^+ er líklegasta rofferlið $\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}$ þar sem þau eru langlægst í orku.

Abstract

Many consider that ozone depletion will have an integral part on the future of the Earth and life on Earth. Humans have had their part in the depletion by releasing ozone depleting chemicals into the environment. In this research, the ozone depleting chemical CH_2Br_2 is analyzed with respect to how sunrays could possibly dissociate the molecule, into molecular fractions. (2+n) REMPI was used to study how excited CH_2Br_2 dissociates into molecular fractions, which then are ionized, for the wavenumber region $76000\text{ cm}^{-1} - 82420\text{ cm}^{-1}$. The ions that were observed were C^+ , CH^+ , CH_2^+ , H^+ , $^{79}\text{Br}^+$ and $^{81}\text{Br}^+$. The fact that an unattached carbon was observed offers variety of possibilities for forming new chemical bonds. 1D-REMPI spectra was calculated for each ion observed. The 1D-REMPI spectra for $^{79}\text{Br}^+$ and $^{81}\text{Br}^+$ showed distinctive atomic lines, but the other spectra were continuous. The spectra for the bromine ions showed all the 15 atomic lines that were theoretically possible to see. The spectra for C^+ , CH^+ and CH_2^+ were all similar in shape and they only showed d-Rydberg and p-Rydberg states but no s-Rydberg states. Peaks that reflect the Rydberg states 6d ($\delta = 1.03$) and 10p ($\delta = 2.72$) were observed on all the three spectra. On the 1D-REMPI spectrum for C^+ there was a large peak observed that was not observed on the other spectra but it reflects the Rydberg state 7d ($\delta = 1.23$). No C^+ atomic lines were observed in the explored wavenumber region but it was theoretically possible to observe 27 C^+ atomic lines for this region. Energy was calculated for all possible combinations for dissociation of CH_2Br_2 to evaluate which dissociation pathway is the most likely one for each ion. For C^+ can $\text{C}^* + \text{HBr} + \text{HBr}$, $\text{C}^* + \text{H}_2 + \text{Br}_2$, $\text{C} + \text{HBr} + \text{HBr}$ and $\text{C} + \text{H}_2 + \text{Br}_2$ all be considered. For CH_2^+ are both $\text{CH}_2 + \text{Br} + \text{Br}$ and $\text{CH}_2 + \text{Br}_2$ probable. For CH^+ the most likely dissociation pathway is $\text{CH} + \text{HBr} + \text{Br}$ and for Br^+ the most likely way is $\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}$, because these pathways are by far the lowest in energy.

Efnisyfirlit

Myndir.....	viii
Töflur.....	ix
Skammstafanir	x
Þakkir	xi
1 Inngangur.....	1
2 Efni, tækjabúnaður og aðferðir.....	3
3 Niðurstöður	5
4 Greining á niðurstöðum	7
4.1 C ⁺	8
4.2 CH ⁺	9
4.3 CH ₂ ⁺	9
4.4 H ⁺	11
4.5 Br ⁺ atómlínur.....	12
4.6 C ⁺ atómlínur.....	15
4.7 Rofferli CH ₂ Br ₂	16
5 Lokaorð	19
Heimildir	20
Viðauki A	21

Myndir

Mynd 1.1 Gleyfniróf CH_2Br_2 ásamt hugmyndum um Rydberg ástönd fyrir þrjár s-Rydberg raðir.....	2
Mynd 3.1 Heildarmassaróf CH_2Br_2 samsett úr mörgum massarófum fyrir bylgjutölubilið $76000\text{ cm}^{-1} - 82420\text{ cm}^{-1}$	5
Mynd 3.2 Stækkaðir toppar C^+ , CH^+ , CH_2^+ og CH_3^+ af heildarmassarófi CH_2Br_2 , sem er samsett úr mörgum massarófum, og spannar bylgjutölubilið $76000\text{ cm}^{-1} - 82420\text{ cm}^{-1}$	6
Mynd 3.3 Massaróf CH_2Br_2 fyrir bylgjutölubilið $82120\text{ cm}^{-1} - 82300\text{ cm}^{-1}$, þar sem toppurinn vegna H^+ kemur sterkt fram..	6
Mynd 4.1 1D-REMPI róf af C^+ ásamt d-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 0.97-1.30$ og p-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 2.55-2.72$	8
Mynd 4.2 Rofferlismynd sem sýnir líkleg rofferli CH_2Br_2 til myndunar C^+ jónar þar sem sést að 4 hv þurfi til að hitta á 7d Rydberg ástandið fyrir $\delta = 1.23$	8
Mynd 4.3 1D-REMPI róf af CH^+ ásamt d-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 0.97-1.30$ og p-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 2.55-2.72$	9
Mynd 4.4 1D-REMPI róf af CH_2^+ ásamt d-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 0.97-1.30$ og p-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 2.55-2.72$	9
Mynd 4.5 1D-REMPI róf af H^+ . Innfellt er stækkað róf af stóra toppnum við 82261 cm^{-1}	11
Mynd 4.6 1D-REMPI róf af Br^+ . Innfellt er stækkað róf af toppunum frá $81680\text{ cm}^{-1} - 82420\text{ cm}^{-1}$	12
Mynd 4.7 Brómatómlínur vegna (2+n)-REMPI $\text{Br}(4s^24p^5; ^2\text{P}_{3/2})$ og $\text{Br}^*(4s^24p^5; ^2\text{P}_{1/2})$ ásamt fræðilegum gildum.....	14
Mynd 4.8 Líklegustu rofferli CH_2Br_2 til myndunar C^+ jónar.....	17

Töflur

Tafla 4.1 Samantekt yfir Rydberg ástönd og δ -gildi sem koma fram á 1D-REMPI rófum C^+ , CH^+ og CH_2^+ ásamt mældum og reiknuðum gildum þeirra.	10
Tafla 4.2 Brómatómlínur vegna (2+n)-REMPI af $Br(4s^24p^5; ^2P_{3/2})$ og $Br^*(4s^24p^5; ^2P_{1/2})$	13
Tafla 4.3 Kolefnisatómlínur vegna (2+n)-REMPI af $C(2s^22p^2; ^3P_0)$, $C(2s^22p^2; ^3P_1)$, $C(2s^22p^2; ^3P_2)$ og $C^*(2s^22p^2; ^1D_2)$	15
Tafla 4.4 Orka allra mögulegra samsetninga á klofnun CH_2Br_2 miðað við hverja jón fyrir sig. Feitletrað eru þau rofferli, sem koma til greina sem möguleg rofferli.....	16
Tafla 4.5 Tafla yfir tengiorku (D).	17

Skammstafanir

REMPI = Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation

TOF = Time of Flight

IE = Ionisation Energy

Þakkir

Victor Huasheng Wang og Yingming Long fá þakkir fyrir aðstoð við rannsókn. Gísli Hólmar Jóhannesson fær þakkir fyrir yfirllestur handrits. Sérstakar þakkir fær Ágúst Kvaran fyrir aðstoð við greiningu niðurstaðna og yfirllestur handrits.

1. Inngangur

Mikið hefur verið rætt um eyðingu ósonlagsins og hvaða áhrif hún hefur á framtíð lífs á jörðinni. Vísindamenn hafa uppgötvað að mennirnir hafa átt þátt í eyðingunni með því að losa ósoneyðandi efni út í umhverfið. Þessi ósoneyðandi efni eru freonefni, sem inniheldur bæði halógenana flúor og klór, og önnur efni sem innihalda halógena. Freonefni hafa lengi verið notuð sem kæliefni í t.d. ískápa og sem drifefni í úðabrúsa.¹ Af öðrum efnum sem innihalda halógena var t.d. CH₃Br notað sem meindýraeitur² og CFBr₃ í slökkvitæki.³ Til þess að skilja betur þessi ósoneyðandi efni er áhugavert að skoða hvernig þau brotna niður í heiðhvolfinu fyrir tilverknað sólarinnar. Útfjólubláir geislar sólarinnar dynja á efninu og við það myndast halíð radikal, þ.e. bróm, flúor, jod eða klór. Þessi radikal binst síðan ósonsameind og hrifsar frá henni einu súrefnisatómi. Þá er ósonsameindin (O₃) orðin að súrefnissameind (O₂) og hefur því fækkað um eina ósonsameind. Ósonlagið ver líf á jörðinni fyrir skaðlegum útfjólubláum geislum sólarinnar. Þegar ósonlagið þynnist ná útfjólubláu geislarnir frekar niður að jörðu og gróðurhúsaáhrif aukast.⁴ Ferlinu þegar geislar sólarinnar brjóta ósoneyðandi efnið niður er hægt að líkja eftir með því að láta háorkulasergeisla dynja á efninu sem á að skoða. Þessi aðferð er kölluð fjöllumjósindajónun eða REMPI.

REMPI er skammtöfun fyrir Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation og byggist aðferðin á því að aflmiklum lasergeislablossum er skotið á efni í gasfasa. Við það gleypir sameindin ljóseindir og fer í orkuríkt Rydberg ástand og klofnar við það í sameindabrot. Þessi sameindabrot gleypa síðan eina eða fleiri ljóseindir í viðbót og við það jónast þau. Fjöldi ljóseinda sem sameindin gleypir fer eftir tíðni lasergeislans og orkuþrepum og er gefinn til kynna með (m+n) REMPI þar sem m er fjöldi ljóseinda sem sameindin gleypir til að örvast og n er fjöldi ljóseinda sem sameindabrot gleypir til þess að jónast.⁵

Í þessari rannsókn var (2+n) REMPI notað til þess að skoða hvernig CH₂Br₂ brotnar niður í jónir á bylgjutölubílinu 76000 cm⁻¹ – 82420 cm⁻¹.

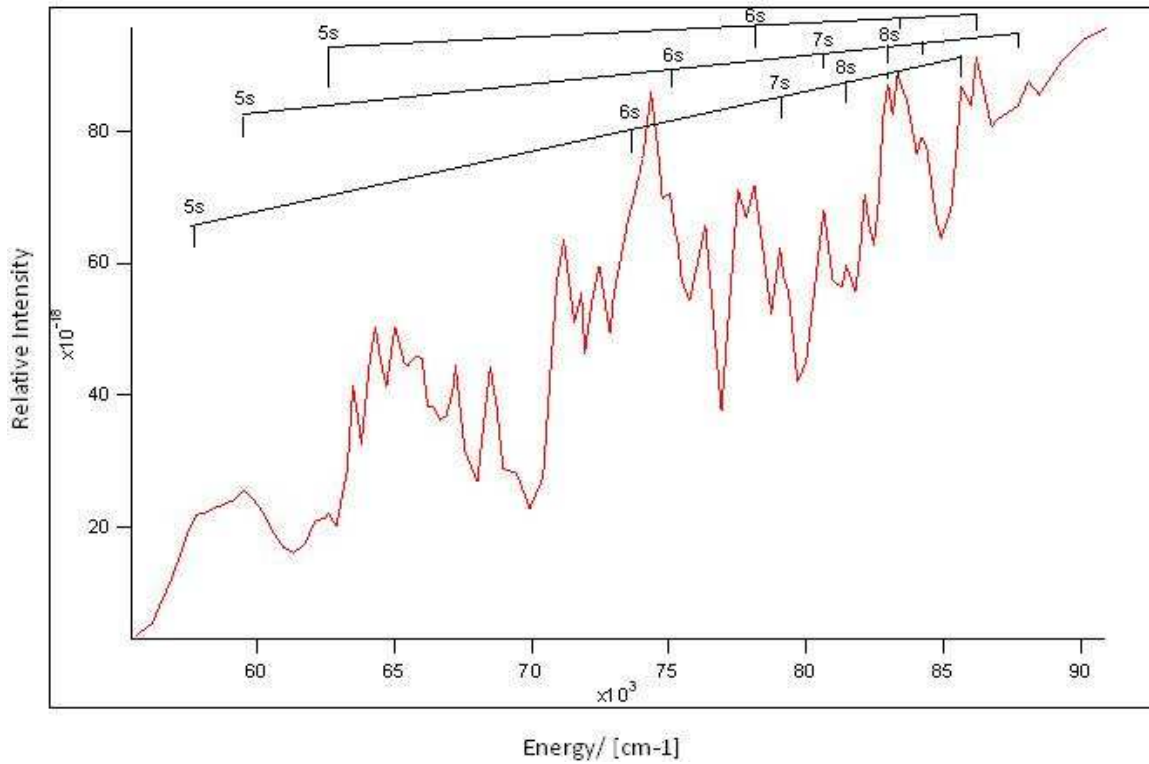
¹ Zumdahl, Steven S. 1998.

² Ebbing, Darrel D. og Steven D. Gammon. 2009.

³ Muir, Patricia. 2008

⁴ Beder, Sharon.

⁵ Kristján Matthíasson, Victor Huasheng Wang og Ágúst Kvaran. 2006.



Mynd 1.1. Gleypniróf CH_2Br_2 ásamt hugmyndum um Rydberg ástönd fyrir þrjár s-Rydberg raðir.⁶

CH_2Br_2 hefur ekki verið mikið rannsakað fyrir bylgjutölubilið $76000 \text{ cm}^{-1} - 82420 \text{ cm}^{-1}$ en gleypnirófið hér að ofan og Rydberg raðirnar eru úr grein Causley og Russell frá 1974. Þetta gleypniróf sýnir einnar ljóseindar gleypni en í þessari rannsókn er gleypnin tveggja ljóseinda. Samkvæmt grein Causley og Russell endurspeglar einnar ljóseindar gleypnirófið aðeins s-Rydberg ástönd.

⁶ Causley, G. C. og B. R. Russell. 1975.

2. Efni, tækjabúnaður og aðferðir

Mælingar voru gerðar á CH_2Br_2 sem er á fljóttandi formi við stofuhita. Efnið var fært yfir á gasform með þrýstigildru til þess að hægt yrði að nota REMPI aðferðina. Það er gert þannig að CH_2Br_2 á vökvaformi er sett í gildru, sem er í vatnsbaði. Argon á gasformi er síðan leitt inn í gildruna svo að þrýstingurinn hækkar og við það hækkar hitastigið og CH_2Br_2 fer yfir á gasform.

Stillanleg örvunargeislun var fengin með Excimer lasergeisla frá Lambda Physik COMPex 205 og Coherent ScanMate Pro litlaser, sem hafði púlstíðnina 5-10 Hz, og fór lasergeislinn síðan í tíðnitvöfaldara. Litarefni C-503 og C-480 voru notuð við rannsóknina. Hreinu CH_2Br_2 á gasformi var dælt út um spýttara, sem var opinn í 180 μs , og í jónunarklefa þar sem háorkulasergeislinn dundi á efninu og jónaði það. Jónirnar voru síðan dregnar í gegnum TOF-klefa (Time of Flight) þar sem massaminnstu jónirnar koma fyrst í gegn og massamestu síðast. Úr TOF-klefanum var jónunum beint á MCP- skynjaraplötur og merkin voru þaðan leidd í 400 MHz LeCroy 44MXs-A sveiflusjá, sem skráir merkin með tilliti til tíma. Síðan er fundið massaróf svo hægt sé að ákvarða hvaða jónir myndast. Til þess er notað þekkt samband milli flug tíma (TOF tíma) jónar og massa hennar:

$$t_{TOF} = a\sqrt{M_w} + b \quad (2.1)$$

þar sem t_{TOF} er flug tími jónar, M_w massi hennar og a og b eru fastar. Þetta var gert fyrir bylgjutölubilið $76000 \text{ cm}^{-1} - 82420 \text{ cm}^{-1}$ þar sem skannað var fyrir 35 cm^{-1} bil í einu. Heildarfjöldi rófa var því u.þ.b. 50.

Hver toppur á massarófi táknar eina jón og hver toppur á öllum 50 massarófunum er tegraður til að mynda 1D REMPI róf. Síðan eru öll 50 1D REMPI rófin fyrir hverja jón sett saman í eitt róf sem spannar þá allt bylgjutölubilið $76000 \text{ cm}^{-1} - 82420 \text{ cm}^{-1}$. Næst þarf að gera nokkrar leiðréttingar fyrir jónastyrkinn (e. Ion Yield). Fyrst þarf að leiðrétta mun á jónastyrknum milli byrjunar og enda hverrar mælingar. Síðan þarf að leiðrétta mun á jónastyrk milli hverra tveggja skanna. Það er gert þannig að jónastyrkur fyrsta bylgjulengdarbilsins af þessum 50 er hafður fastur og hin bilin leiðrétt með tilliti til þess samkvæmt eftirfarandi jöfnu:

$$I_{leiðrétt} = \frac{I_{mælt}}{P^n} \quad (2.2)$$

þar sem I er jónastyrkurinn, P er afl leysis fyrir hverja mælingu og n er fjöldi ljóseinda sem þarf til að mynda jónina. Í þessari rannsókn var gert ráð fyrir að $n = 2$ í öllum tilvikum.

Að lokum þarf að gera línulega leiðréttingu þar sem mismunur í jónastyrk var ennþá til staðar. Það er gert samkvæmt eftirfarandi jöfnu:

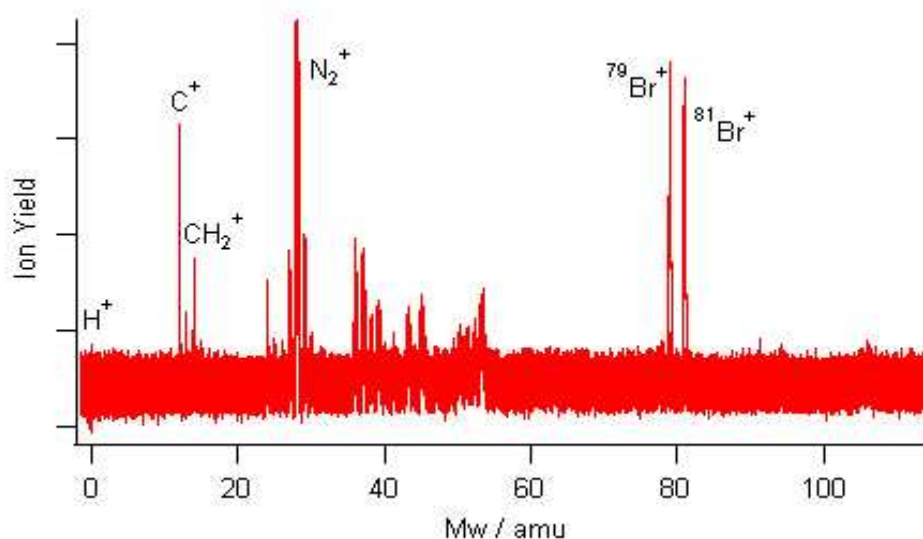
$$P = \left[\frac{P_e - P_0}{\tilde{v}_e - \tilde{v}_0} \right] \cdot \tilde{v} + \left(P_0 - \left[\frac{P_e - P_0}{\tilde{v}_e - \tilde{v}_0} \right] \cdot \tilde{v}_0 \right) \quad (2.3)$$

þar sem P_0 er afl leysisins í byrjun skannsins og P_e er afl hans í lokin. \tilde{v}_0 er bylgjutalan í byrjun skannsins, \tilde{v}_e er bylgjutalan í lokin og \tilde{v} er bylgjutöluvektorinn.

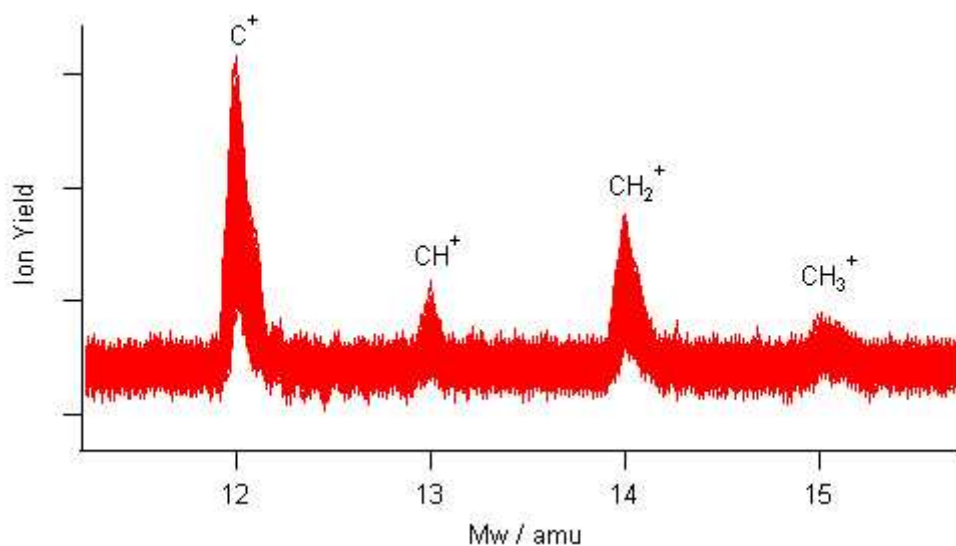
3. Niðurstöður

Niðurstöður mælinga með REMPI aðferðinni eru birtar á myndum 3.1, 3.2 og 3.3 á formi massarófa sem voru reiknuð út frá jöfnu 2.1. Langstærsti toppurinn á massarófinu er vegna N_2^+ og er það vegna óhreininda úr andrúmsloftinu. Þekktur jónmassi N_2^+ er góð viðmiðun fyrir staðsetningu hinna toppanna til að ákvarða mólmassa. Ómerktu topparnir eru einnig vegna óhreininda. Brómsamsæturnar, $^{79}Br^+$ og $^{81}Br^+$, eru auðþekkjjanlegir á massarófinu og hafa jónmassana 79 og 81. Eins og sést á mynd 3.2 eru fjórir toppar í röð með jónmassanna 12, 13, 14 og 15. Þessir toppar eru vegna jónanna C^+ , CH^+ , CH_2^+ og CH_3^+ . Líklegt er að alla þessa toppa megi rekja að mestu til CH_2Br_2 nema CH_3^+ , sem er vegna óhreininda. Toppur vegna C^+ og CH_2^+ eru talsvert stærri en CH^+ en oft var erfitt að greina hann á rófunum. Einnig er hægt að greina topp vegna H^+ á flestum rófunum en hann er alltaf mjög lítill nema á rófinu fyrir bylgjutölubilið $82120\text{ cm}^{-1} - 82300\text{ cm}^{-1}$ þar sem H^+ toppurinn kemur mjög sterkt fram og minnir mjög á atómlínu eins og sést á mynd 3.3.

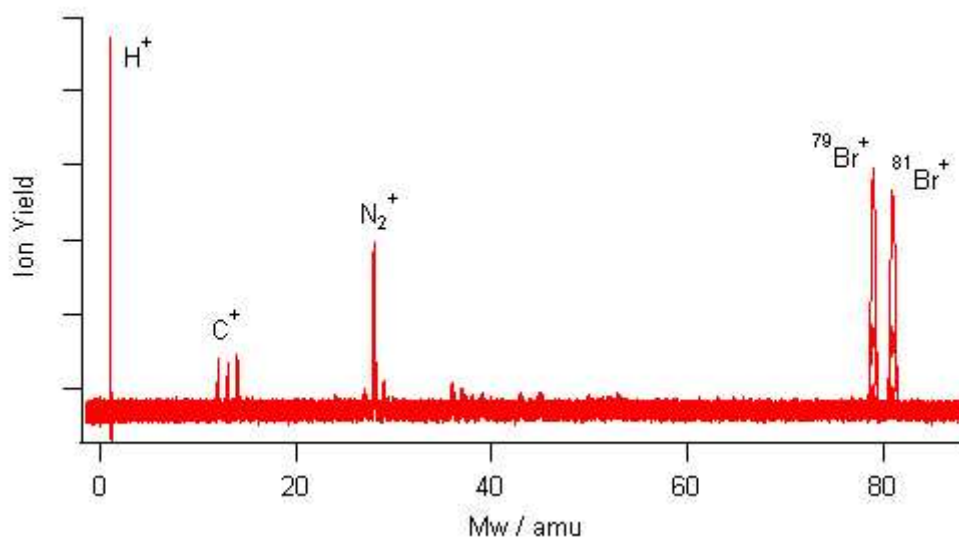
Hvorki sést toppur vegna móðurjónarinnar $CH_2Br_2^+$ né vegna annarra stærri jóna, s.s. HBr^+ , $CH_nBr_m^+$ ($n = 0-2$ og $m = 1-2$) eða Br_2^+ á massarófunum.



Mynd 3.1. Heildarmassaróf CH_2Br_2 samsett úr mörgum massarófum fyrir bylgjutölubilið $76000\text{ cm}^{-1} - 82420\text{ cm}^{-1}$.



Mynd 3.2. Stækkaðir toppar C⁺, CH⁺, CH₂⁺ og CH₃⁺ af heildarmassarófi CH₂Br₂, sem er samsett úr mörgum massarófum, og spannar bylgjutölubilið 76000 cm⁻¹ – 82420 cm⁻¹.



Mynd 3.3. Massaróf CH₂Br₂ fyrir bylgjutölubilið 82120 cm⁻¹- 82300 cm⁻¹, þar sem toppurinn vegna H⁺ kemur sterkt fram.

4. Greining á niðurstöðum

1D-REMPI rófin í þessum kafla voru fengin með aðferðinni sem var lýst í kafla 2 og jöfnum 2.2 og 2.3.

Í rannsókninni var gert ráð fyrir tveggja ljóseinda gleypni þar sem það er langlíklegast. Samkvæmt valreglunni $\Delta l = \pm 1$ fyrir hvora ljóseind og ef farið er frá p-Rydberg ástandi ættu aðallega að mælast tilfærslur í p-Rydberg ástönd en engin s-Rydberg ástönd eða d-Rydberg ástönd. Reynslan segir þó að tilfærslur í d-Rydberg ástönd gætu mælst og þess vegna voru þau einnig skoðuð fyrir 1D-REMPI rófin sem og s-Rydberg ástönd. Engar tilfærslur mældust í s-Rydberg ástönd en það mældust tilfærslur í d-Rydberg ástönd.

Töflu yfir reiknuð grunnorkugildi s-, p- og d-Rydberg ástanda má finna í viðauka A en gildin eru reiknuð á eftirfarandi hátt:⁷

$$\tilde{\nu} = IE - \left[\frac{R}{(n - \delta)^2} \right] \quad (4.1)$$

þar sem IE er jónunarorkan 83962.28 cm^{-1} , R er Rydberg fastinn $109737.311 \text{ cm}^{-1}$, n er aðalskammtatalan (e. Principal Quantum Number) og δ er skammtafrávik (e. quantum defect), en það lýsir frávik Rydberg raðanna (e. Rydberg Series) frá hegðun Rydberg raða vetnisatómsins.

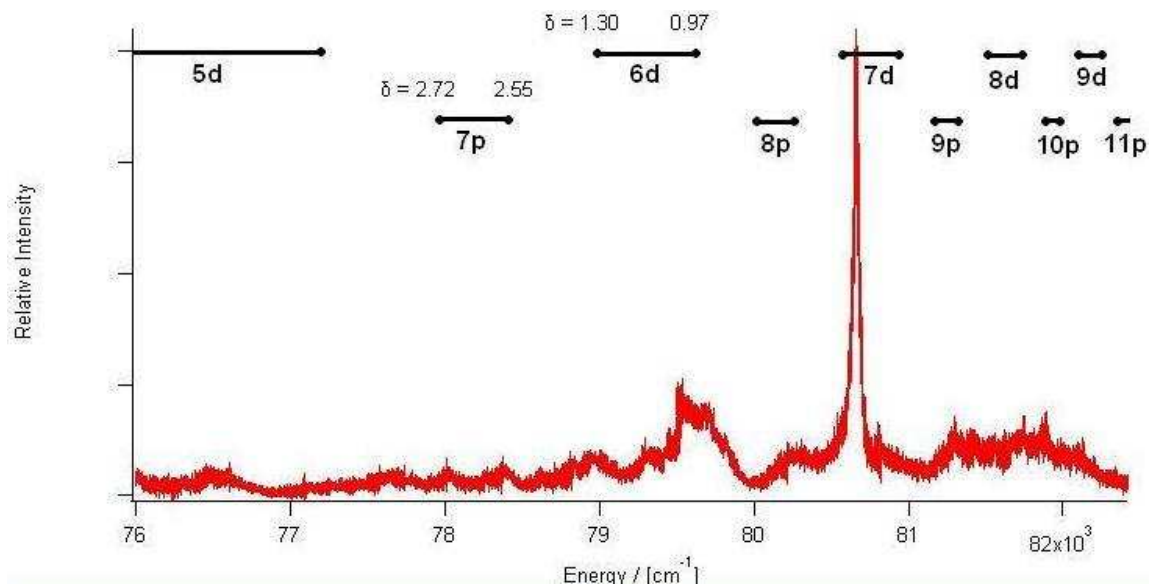
Fyrir s-Rydberg ástöndin var grunnorka þeirra reiknuð fyrir $\delta = 3.01 - 3.09$, fyrir d-Rydberg ástöndin var grunnorka þeirra reiknuð fyrir $\delta = 0.97 - 1.30$ og fyrir p-Rydberg ástöndin var grunnorka þeirra reiknuð fyrir $\delta = 2.55 - 2.72$. δ -gildin fyrir s-Rydberg ástöndin eru fengin úr grein Causley og Russell⁸ og δ -gildin fyrir d-Rydberg ástöndin og p-Rydberg ástöndin eru fengin úr grein Kvaran.⁹

⁷ Causley, G. C. og B. R. Russell. 1975.

⁸ Causley, G. C. og B. R. Russell. 1975.

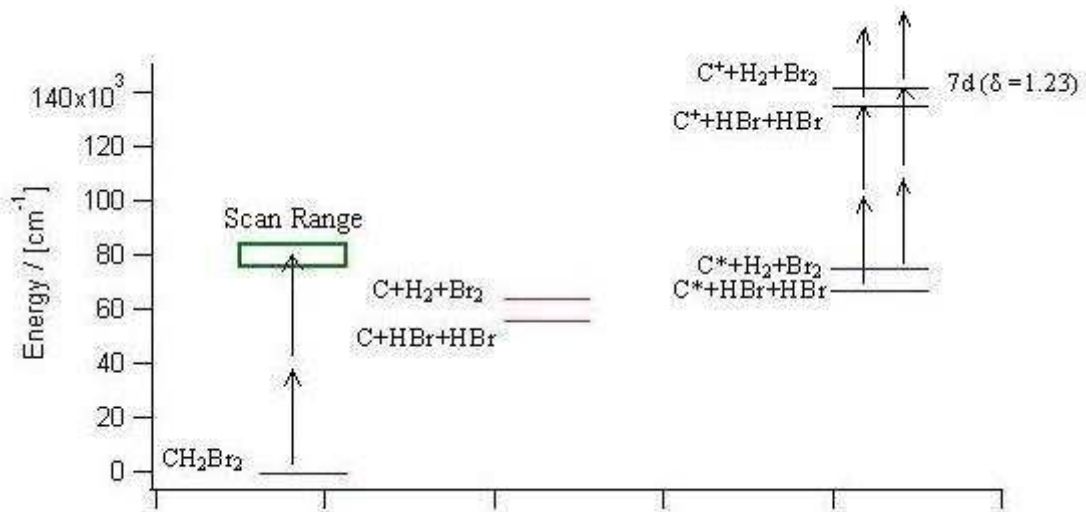
⁹ Ágúst Kvaran, Kári Sveinbjörnsson, Jingming Long og Huasheng Wang. 2011.

4.1 C⁺



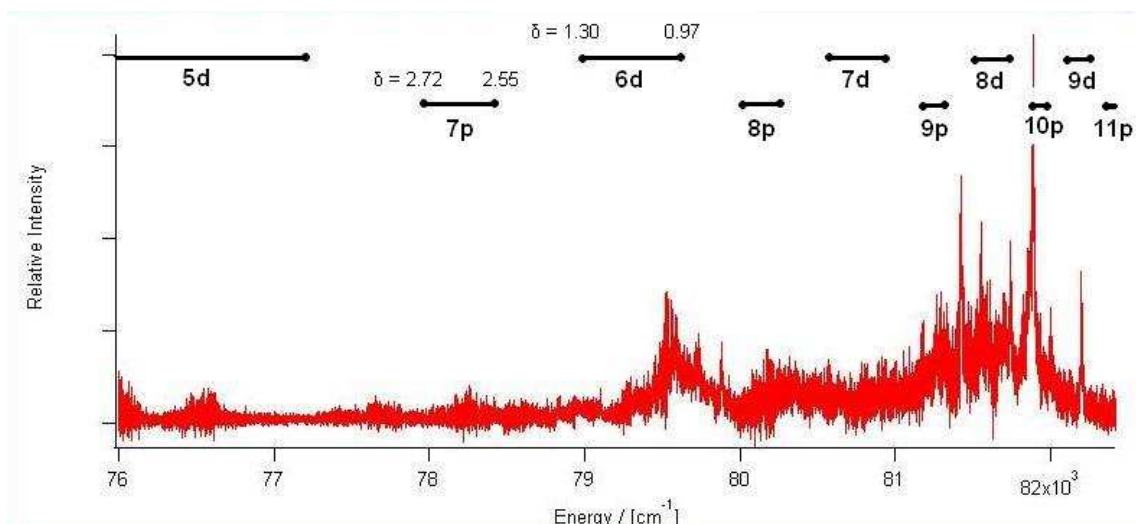
Mynd 4.1. 1D-REMPI róf af C⁺ ásamt d-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 0.97$ - 1.30 og p-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 2.55$ - 2.72 .

Athygli veður að C⁺ toppurinn við 80664 cm^{-1} kemur afar sterkt fram á rófinu. Svona sterkur toppur kemur ekki fram á CH⁺ eða CH₂⁺ rófinu. Tilfærslulíkur (e. Transition Probability) eru miklu meiri þegar aðeins þarf að nota 4 ljóseindir í stað 5 ljóseinda til að mynda C⁺ jón. Ástæðan fyrir því að C⁺ toppurinn er svona sterkur á rófinu er því líklega að það hafi hist þannig á að nákvæmlega fjórar ljóseindir hafi þurft til að hitta á 7d Rydberg ástandið fyrir $\delta = 1.23$ en reiknað gildi þess er 80666 cm^{-1} .



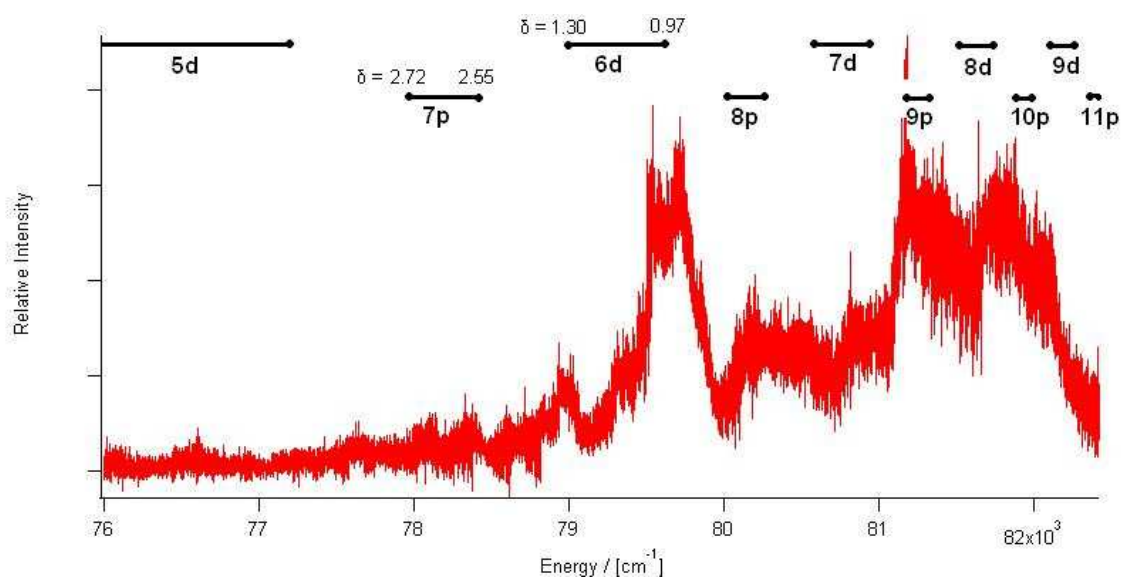
Mynd 4.2. Rofferlismynd sem sýnir líkleg rofferli CH₂Br₂ til myndunar C⁺ jónar þar sem sést að 4 hv þurfi til að hitta á 7d Rydberg ástandið fyrir $\delta = 1.23$.

4.2 CH⁺



Mynd 4.3. 1D-REMPI róf af CH⁺ ásamt d-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 0.97$ - 1.30 og p-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 2.55$ - 2.72 .

4.3 CH₂⁺



Mynd 4.4. 1D-REMPI róf af CH₂⁺ ásamt d-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 0.97$ - 1.30 og p-Rydberg ástöndum fyrir $\delta = 2.55$ - 2.72 .

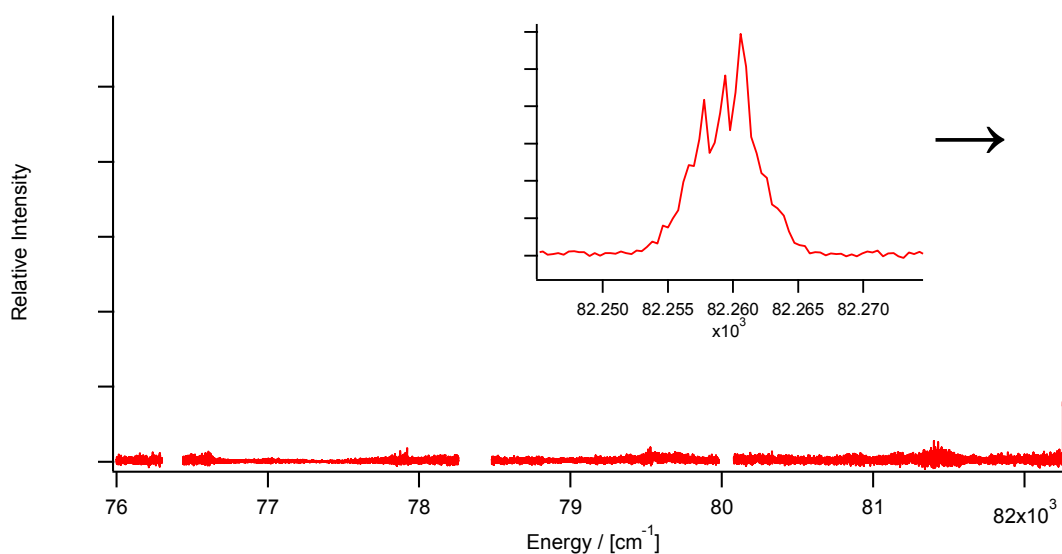
Tafla 4.1. Samantekt yfir Rydberg ástönd og δ -gildi sem koma fram á 1D-REMPI rófum C^+ , CH^+ og CH_2^+ ásamt mældum og reiknuðum gildum þeirra.

	Rydberg ástand	$\delta_{\text{mælt}}$	Mælt gildi	$\delta_{\text{reiknað}}$	Reiknað gildi
C^+	6d	1.031	79 518	1.03	79 520
	7d	1.232	80 664	1.23	80 666
	9p	2.582	81 298	2.58	81 300
	10p	2.718	81 893	2.72	81 892
CH^+	6d	1.031	79 518	1.03	79 520
	8p	2.601	80 198	2.60	80 200
	10p	2.723	81 890	2.72	81 892
CH_2^+	6d	1.030	79 520	1.03	79 520
	8p	2.601	80 197	2.60	80 200
	9p	2.722	81 178	2.72	81 180
	10p	2.725	81 889	2.72	81 892

Rydberg ástandið 6d fyrir $\delta = 1.03$ kemur fram á öllum þremur rófunum sem og Rydberg ástandið 10p fyrir $\delta = 2.72$ en stærsti toppurinn á CH^+ rófinu endurspeglar það ástand. Rydberg ástandið 8p fyrir $\delta = 2.60$ kemur fram á bæði CH^+ og CH_2^+ rófinu en ekki C^+ rófinu.

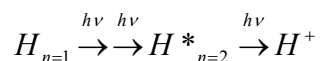
7d Rydberg ástandið fyrir $\delta = 1.23$ sem endurspeglar stóra toppinn á C^+ rófinu kemur ekki fram á rófunum fyrir hinar jónirnar en fyrir utan þennan topp eru öll þrjú rófin svipuð í lögun og þá sérstaklega C^+ og CH_2^+ rófin.

4.4 H⁺



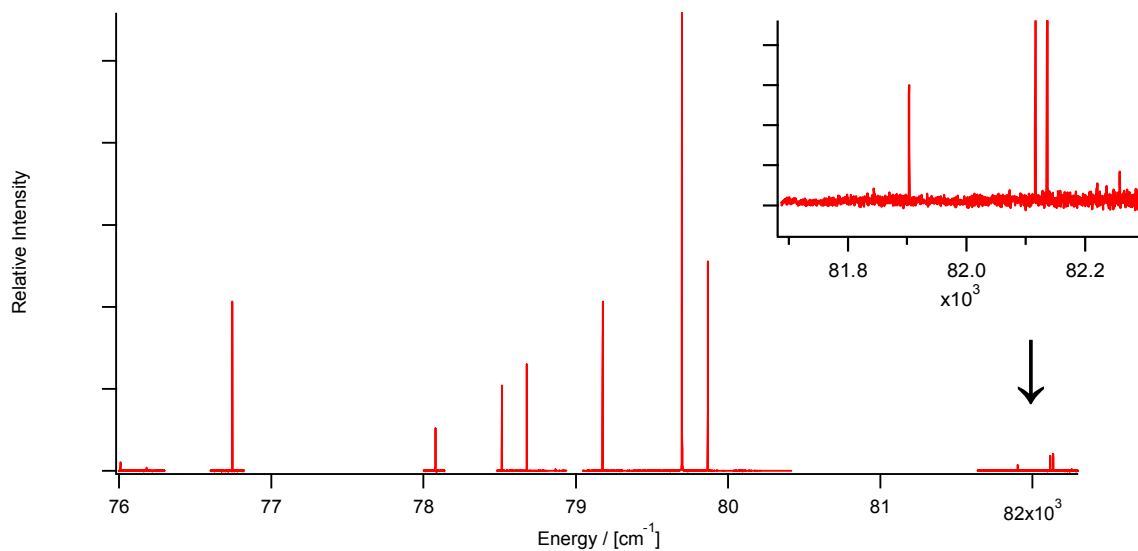
Mynd 4.5. 1D-REMPI róf af H⁺. Innfellt er stækkað róf af stóra toppnum við 82261 cm⁻¹.

1D-REMPI-rófið af H⁺ sýnir einn stóran topp við 82261 cm⁻¹, sem í fyrstu virtist vera atómlína en við nánari athugun kom í ljós að þessi toppur er ekki skarpur heldur frekar breiður og klofinn í þrennt eins og sést á innfelledu myndinni á mynd 4.5. Það gefur til kynna að þessi toppur sé ekki atómlína. Ástæðan fyrir því að þessi toppur kemur fram á rófinu er líklega vegna þess að eftirfarandi jónun á sér stað:



Ástæðan fyrir því að toppurinn er ekki skarpur heldur þríklofinn gæti verið vegna þess að gleypnin hafi orðið áður en að H slitnaði frá CH₂Br₂, þ.e. einhversstaðar á ferlinu frá örvun CH₂Br₂ og þar til tengi rofnar.

4.5 Br⁺ atómlínur



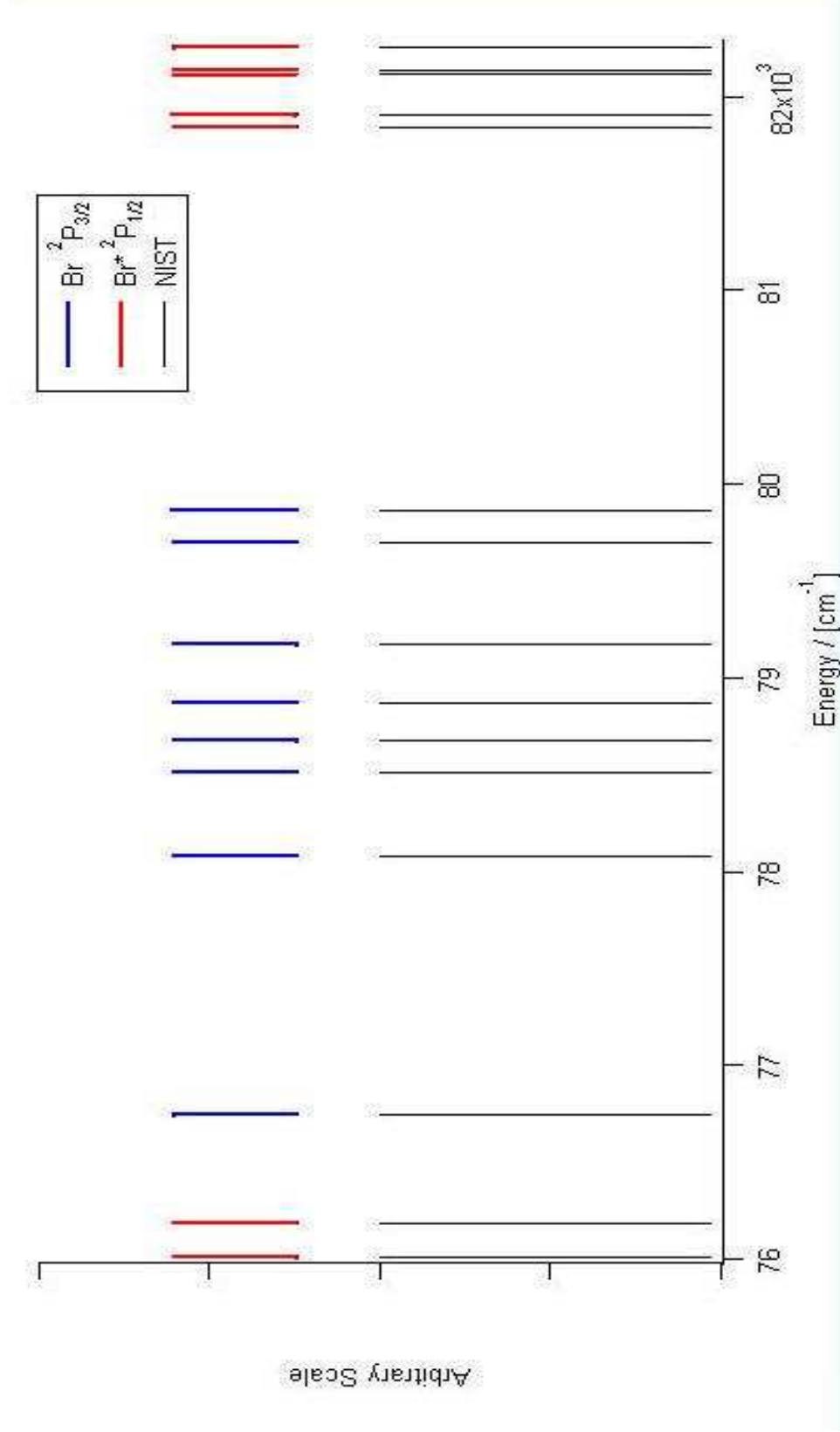
Mynd 4.6. 1D-REMPI róf af Br⁺. Innfellt er stækkað róf af toppunum frá 81680-82420 cm⁻¹.

REMPI-rófið fyrir brómjónirnar var ekki samfellt róf með breiðum toppum eins og C⁺, CH⁺ og CH₂⁺ rófin heldur aðeins skarpar atómlínur. Fræðilega átti að vera hægt að sjá 15 atómlínur á þessu bylgjutölubili og sáust þær allar en komu þó missterkt fram. Atómlínurnar og staðsetningar þeirra ásamt fræðilegum staðsetningum má sjá í töflu 4.2 og á mynd 4.7.

Tafla 4.2. Brómatómlínur vegna (2+n)-REMPI af $\text{Br}(4s^24p^5; ^2P_{3/2})$ og $\text{Br}^*(4s^24p^5; ^2P_{1/2})$.

Configuration	Terms/ $^{2S+1}X_J$	$\text{Br}(4s^24p^5; ^2P_{3/2})$		$\text{Br}^*(4s^24p^5; ^2P_{1/2})$	
		þetta verkefni	NIST ¹⁰	þetta verkefni	NIST ⁸
$4s^24p^4(^3P_2)5p$	$^4P_{5/2}$		74 672.32		
	$^4P_{3/2}$		75 009.13		71 323.89
	$^4P_{1/2}$		75 814.00		72 128.76
	$^4D_{7/2}$		75 521.50	Ekki leyfilegt	
	$^4D_{5/2}$		75 697.05		72 011.81
	$^4D_{3/2}$	76 745	76 743.08		73 057.84
$4s^24p^4(^3P_1)5p$	$^2S_{1/2}$	78 078	78 076.00		74 390.76
	$^2D_{5/2}$	78 514	78 511.60		74 826.36
	$^2D_{3/2}$	78 678	78 676.65		74 991.41
	$^4D_{1/2}$	78 867	78 865.72		75 180.48
	$^4S_{3/2}$	79 176	79 178.33		75 493.09
$4s^24p^4(^3P_0)5p$	$^2P_{3/2}$	79 698	79 695.89	76 009	76 010.65
	$^2P_{1/2}$	79 866	79 868.03	76 182	76 182.79
$4s^24p^4(^3P_2)6p$	$^4P_{5/2}$			81 844	81 842.58
	$^4P_{3/2}$			81 903	81 902.06
	$^4P_{1/2}$			82 116	82 114.95
	$^4D_{7/2}$			Ekki leyfilegt	
	$^4D_{5/2}$			82 136	82 136.29
	$^4D_{3/2}$			82 259	82 259.62
$4s^24p^4(^1D)5p$	$^2F_{7/2}$			Ekki leyfilegt	
	$^2F_{5/2}$				83 376.99
	$^2F_{3/2}$				83 575.05
	$^2F_{1/2}$				83 814.79

¹⁰ National Institute of Standards and Technology.



Mynd 4.7. Brómatómlínur vegna (2+n)-REMPI Br($4s^24p^5; ^2P_{3/2}$) og Br*($4s^24p^5; ^2P_{1/2}$) ásamt fræðilegum gildum.

4.6 C⁺ atómlínur

Tafla 4.3. Kolefnisatómlínur vegna (2+n)-REMPI af C(2s²2p²; ³P₀), C(2s²2p²; ³P₁), C(2s²2p²; ³P₂) og C*(2s²2p²; ¹D₂).

Configuration	Terms / ^{2S+1} X _J	C(2s ² 2p ² ; ³ P ₀)		C(2s ² 2p ² ; ³ P ₁)		C(2s ² 2p ² ; ³ P ₂)	
		Petta verkefni	NIST ⁷	Petta verkefni	NIST ⁷	Petta verkefni	NIST ⁷
2s ² 2p3p	³ P ₀		71 351.51		71 335.11		
	³ P ₁		71 364.90		71 348.50		71 321.50
	³ P ₂		71 385.38		71 368.98		71 341.98
2s ² 2p4p	³ D ₁	—	80 782.51	—	80 766.11	—	80 739.11
	³ D ₂	—	80 801.27	—	80 784.87	—	80 757.87
	³ D ₃	—	80 834.61	—	80 818.21	—	80 791.21
	³ P ₀	—	81 311.01	—	81 294.61	—	81 267.61
	³ P ₁	—	81 325.67	—	81 309.27	—	81 282.27
	³ P ₂	—	81 343.99	—	81 327.59	—	81 300.59

C*(2s ² 2p ² ; ¹ D ₂)			
Configuration	Terms / ^{2S+1} X _J	Petta verkefni	NIST ⁷
2s ² 2p4p	¹ D ₂		71 577.16
	¹ S ₀		72 059.08
2s ² 2p5p	¹ D ₂		75 207.18
	¹ S ₀		75 432.55
2s ² 2p6p	¹ D ₂	—	77 025.63
	¹ S ₀	—	77 148.41
2s ² 2p7p	¹ D ₂	—	78 067.74
	¹ S ₀	—	78 148.41
2s ² 2p8p	¹ D ₂	—	78 720.93
	¹ S ₀	—	78 768.01
2s ² 2p9p	¹ D ₂	—	79 157.47
	¹ S ₀	—	79 188.98
2s ² 2p10p	¹ S ₀	—	79 485.48

Samkvæmt fræðilegum gildum á staðsetningum atómlína áttu mögulega að sjást 27 C⁺ atómlínur á bylgjutölubílinu 76000 cm⁻¹- 82420 cm⁻¹ en engin C⁺ atómlína var sjáanleg á rófunum.

4.7 Rofferli CH₂Br₂

Áhugavert var að reikna út orku allra mögulegra samsetninga á klofnun CH₂Br₂ til þess að reyna að meta hvaða rofferli, þ.e. hvernig sameindin brotnar niður í sameindabrot áður en jónun á sér stað, væri líklegust í tilfelli hvernar jónar fyrir sig. Þau rofferli, sem koma til greina sem möguleg rofferli eru þau sem eru lægri í orku en örvunarorkan, en hún er einhvers staðar á skannsvæðinu, þ.e. milli 76000 cm⁻¹ og 82420 cm⁻¹.

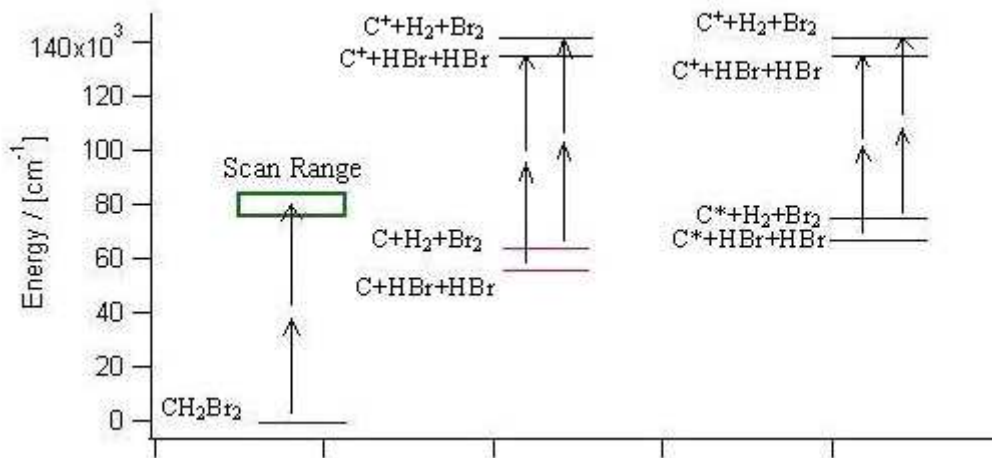
Tafla 4.4. Orka allra mögulegra samsetninga á klofnun CH₂Br₂ miðað við hverja jón fyrir sig. Feitletrað eru þau rofferli, sem koma til greina sem möguleg rofferli.

Jón	Samsetning	Bylgjutala [cm ⁻¹]
C ⁺	C+H+H+Br+Br	117 276
	C+H+H+Br ₂	101 167
	C+HBr+H+Br	86 513
	C+H₂+Br+Br	80 862
	C*+H₂+Br₂	74 946
	C*+HBr+HBr	65 945
	C+H₂+Br₂	64 753
	C+HBr+HBr	55 752
H ⁺	C+H+H+Br+Br	117 276
	C+H+H+Br ₂	101 167
	CH+H+Br+Br	88 937
	C+HBr+H+Br	86 513
	CH+H+Br₂	72 829
	CBr+H+HBr	62 689
	CBr₂+H+H	—
	CHBr+H+Br	—
CH ⁺	CH+H+Br+Br	88 937
	CH+H+Br₂	72 829
	CH+HBr+Br	58 175
CH ₂ ⁺	CH₂+Br+Br	51 822¹¹
	CH₂+Br₂	35 713
Br ⁺	C+H+H+Br+Br	117 276
	CH+H+Br+Br	88 937
	C+HBr+H+Br	86 513
	C+H₂+Br+Br	80 862
	CH+HBr+Br	58 175
	CH₂+Br+Br	51 822
	CHBr+H+Br	—
CH₂Br+Br	24 681¹²	

¹¹ Sharma, P., R. K. Vatsa, D. K. Maity og S. K. Kulshreshtha. 2003.

¹² Sharma, P., R. K. Vatsa, D. K. Maity og S. K. Kulshreshtha. 2003.

Þar sem aðeins komu fram toppar á massarófunum vegna jónanna H^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ og Br^+ , þ.e. ekki vegna stærri jóna s.s. HBr^+ , $CH_nBr_m^+$ ($n = 0-2$ og $m = 1-2$) eða Br_2^+ er ekki hægt að segja til með neinni vissu hvaða rofferli er rétt fyrir hverja jón. Líklegustu rofferlin eru þó þau sem eru orkulægst vegna þess að hjá þeim er fjöldi slitinna tengja að frádragnum mynduðum tengjum lægstur. Fyrir C^+ eru líklegustu rofferlin $C^*+HBr+HBr$, $C^*+H_2+Br_2$, $C+HBr+HBr$ eða $C+H_2+Br_2$ þar sem orka þeirra er undir 76000 cm^{-1} og því lægri en örvunarorkan, en $C+H_2+Br+Br$ kemur þó einnig til greina þar sem hún er á skannsvæðinu. Fyrir CH^+ er líklegasta rofferlið $CH+HBr+Br$ og fyrir CH_2^+ koma bæði rofferlin, $CH_2+Br+Br$ og CH_2+Br_2 , til greina. Fyrir Br^+ er langlíklegasta rofferlið CH_2Br+Br þar sem sú samsetning er langorkulægst.



Mynd 4.8. Líklegustu rofferli CH_2Br_2 til myndunar C^+ jónar.

Til þess að reikna út orku þessara mismunandi rofferla var tengiorka notuð en hún segir hversu mikil orka vinnst eða tapast þegar tengi brotnar eða myndast. Almennt gildir að þegar tengi brotnar hækkar orkan. Tengiorka mismunandi sameinda er gefin í töflu 4.5¹³ og dæmi um útreikning er fyrir neðan töfluna.

Tafla 4.5. Tafla yfir tengiorku (D).

	Tengiorka [cm^{-1}]
D(CH-H)	37 116
D(C-H)	28 338
D(H-Br)	30 762
D(H-H)	36 413
D(Br-Br)	16 108
D(C-Br)	23 824

¹³ Morrison, R. T. 2005.

Orka $\text{CH}_2 + \text{Br} + \text{Br}$ er þekkt svo sú orka og mismunandi tengiorka var notuð til þess að reikna hin ýmsu rofferli. Hér er dæmi um útreikning $\text{C} + \text{HBr} + \text{HBr}$:

$$\text{CH}_2 + \text{Br} + \text{Br} + D(\text{CH-H}) + D(\text{C-H}) = \underline{\text{H} + \text{H} + \text{C} + \text{Br} + \text{Br}}:$$

$$51822 \text{ cm}^{-1} + 37116 \text{ cm}^{-1} + 28338 \text{ cm}^{-1} = \underline{117276 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\text{H} + \text{H} + \text{C} + \text{Br} + \text{Br} - 2D(\text{H-Br}) = \underline{\text{HBr} + \text{C} + \text{HBr}}:$$

$$117276 \text{ cm}^{-1} - 2 \cdot 30762 \text{ cm}^{-1} = \underline{55752 \text{ cm}^{-1}}$$

Hér er dæmi um útreikning $\text{C}^* + \text{HBr} + \text{HBr}$:

$$E(\text{C}^*(^1\text{D}_2)) = 10193 \text{ cm}^{-1} \text{ }^{14}$$

$$\text{HBr} + \text{C} + \text{HBr} + E(\text{C}^*(^1\text{D}_2)) = \underline{\text{HBr} + \text{C}^* + \text{HBr}}$$

$$55752 \text{ cm}^{-1} + 10193 \text{ cm}^{-1} = \underline{65945 \text{ cm}^{-1}}$$

¹⁴ National Institution of Standards and Technology.

5. Lokaorð

REMPI-TOF aðferðinni var beitt á CH_2Br_2 fyrir bylgjutölubilið $76000\text{ cm}^{-1} - 82420\text{ cm}^{-1}$ og fengust massaróf sem sýndu toppa vegna jónanna C^+ , CH^+ , CH_2^+ , H^+ , $^{79}\text{Br}^+$ og $^{81}\text{Br}^+$. Massarófin voru síðan meðhöndluð frekar til þess að fá 1D-REMPI róf fyrir hverja jón.

Í þessari rannsókn var gert ráð fyrir tveggja ljóseinda gleypni en gleypnirófið á mynd 1.1 úr grein Causley og Russell er vegna einnar ljóseindar gleypni. Samkvæmt greininni endurspeglar einnar ljóseindar gleypnirófið aðeins s-Rydberg ástönd en engin s-Rydberg ástönd mældust í þessari rannsókn, heldur aðeins p-Rydberg ástönd og d-Rydberg ástönd.

1D-REMPI rófin fyrir C^+ , CH^+ og CH_2^+ voru svipuð í lögun en einn stór toppur kom fram á C^+ rófinu sem kom ekki fram á hinum. Líklega hefur hist þannig á að nákvæmlega fjórar ljóseindir hafi þurft til að hitta á 7d Rydberg ástandið fyrir $\delta = 1.23$ en tilfærslulíkur eru miklu meiri þegar aðeins þarf að nota 4 ljóseindir í stað 5 ljóseinda. Erfitt er að segja með nokkurri vissu um rofferli C^+ en þau sem eru líklegust eru $\text{C}^* + \text{HBr} + \text{HBr}$, $\text{C}^* + \text{H}_2 + \text{Br}_2$, $\text{C} + \text{HBr} + \text{HBr}$ og $\text{C} + \text{H}_2 + \text{Br}_2$. Fræðilega hefðu átt að sjást C^+ atómlínur á bylgjutölubílinu en engin atómlína kom fram á rófunum.

Á 1D-REMPI rófinu fyrir CH^+ er stærsti toppurinn 10p Rydberg ástandið fyrir $\delta = 2.72$ en það ástand kemur einnig fram á rófunum fyrir C^+ og CH_2^+ . Líklegasta rofferli CH^+ er $\text{CH} + \text{HBr} + \text{Br}$ þar sem það er orkulægst.

Á 1D-REMPI rófinu fyrir CH_2^+ kemur toppurinn fyrir 6d Rydberg ástandið fyrir $\delta = 1.03$ sterkt fram en hann kemur einnig fram á rófunum fyrir C^+ og CH^+ . Ekki er hægt að segja til um hvort að $\text{CH}_2 + \text{Br}_2$ sé rétta rofferlið eða $\text{CH}_2 + \text{Br} + \text{Br}$ en bæði eru orkulág.

1D-REMPI rófið fyrir H^+ sýnir einn stóran topp við 82261 cm^{-1} , sem er líklega vegna $\text{H}_{n=1} \rightarrow \text{H}_{n=2}^* \rightarrow \text{H}^+$ jónunar.

1D-REMPI rófið fyrir Br^+ sýnir 15 missterkar atómlínur eða allar atómlínurnar sem átti fræðilega að vera hægt að sjá á bylgjutölubílinu. Langlíklegasta rofferli Br^+ er $\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}$ þar sem það er langorkulægst.

Notkun REMPI aðferðarinnar á CH_2Br_2 gaf massaróf sem sýndu toppa vegna jónanna C^+ , CH^+ , CH_2^+ , H^+ , $^{79}\text{Br}^+$ og $^{81}\text{Br}^+$ og því má leiða líkum að sömu jónir myndist í heiðhvolfinu ef að geislar sólarinnar ná að kljúfa CH_2Br_2 . Þessar jónir bjóða upp á marga möguleika á tengjamyndun og þá sérstaklega jónirnar sem innihalda kolefni og er það spennandi viðfangsefni til frekari rannsókna.

Heimildir

- (1) Zumdahl, Steven S. 1998. *Chemical Principles*. Third Edition. Bls. 715. Houghton Mifflin Company, Boston.
- (2) Ebbing, Darrel D. og Steven D. Gammon. 2009. *General Chemistry*. Ninth Edition. Bls. 917. Houghton Mifflin Company, Boston.
- (3) Muir, Patricia. 2008. Stratospheric Ozone Depletion. *Oregon State University*. Sótt 10 júlí 2011 af <http://people.oregonstate.edu/~muirp/stratozo.htm>
- (4) Beder, Sharon. The Hole Story: Ozone Depletion Research in the Areas of Medical, Biological and Veterinary Science, Physics, Pharmacy and Physiology. *University of Wollongong, Australia*. Sótt 10. júlí 2011 af <http://www.uow.edu.au/~sharonb/HoleStory/intro/intro3.html>
- (5) Kristján Matthíasson, Victor Huasheng Wang og Ágúst Kvaran. 2006. Fjölljóseindajónun NO sameindarinnar. *Tímarit um raunvísindi og stærðfræði*, 4. árg. 1. hefti 2007.
- (6) Causley, G. C. og B. R. Russell. 1975. Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of the Bromomethanes. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 62, No. 3.
- (7) National Institute of Standards and Technology. NIST Atomic Database (Version 4) Sótt 22. júní 2011 af <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- (8) Sharma, P., R. K. Vatsa, D. K. Maity og S. K. Kulshreshtha. 2003. Laser Induced Photodissociation of CH₂Cl₂ and CH₂Br₂ at 355 nm: an Experimental and Theoretical Study. Sótt 9. mars 2011 af <http://www3.hi.is/~agust/rannsoknir/papers/CH2X2/cpl382-637-03.pdf>
- (9) Morrison, R. T. 2005. Organic Chemistry. *Internet Archive*. Sótt 9. mars 2011 <http://www.archive.org/stream/organicchemistry031426mbp/organicchemistry031426mbp-djvu.txt>
- (10) Ágúst Kvaran, Kári Sveinbjörnsson, Jingming Long og Huasheng Wang. 2011. Two-dimensional REMPI of CF₃Br: Rydberg states and photofragmentation channels. *Chemical Physics Letters*, 516(2011) 12-16.
- (11) National Institution of Standards and Technology. NIST Atomic Spectra Database Levels Data. Sótt 22. nóvember 2011 af <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/energy1.pl>

Viðauki A. Reiknuð gildi á s-, p- og d-Rydberg ástöndum samkvæmt jöfnu 4.1.

		δ										
n		3.01	3.02	3.03	3.04	3.05	3.06	3.07	3.08	3.09		
s	6	71 688	71 605	71 522	71 437	71 352	71 266	71 180	71 092	71 003		
	7	77 069	77 035	77 000	76 964	76 929	76 893	76 857	76 821	76 784		
	8	79 555	79 537	79 520	79 502	79 484	79 466	79 447	79 429	79 410		
	9	80 904	80 894	80 883	80 873	80 863	80 852	80 842	80 831	80 820		
	10	81 716	81 710	81 703	81 697	81 690	81 684	81 677	81 671	81 664		
	11	82 243	82 239	82 235	82 230	82 226	82 222	82 217	82 213	82 208		
	12	82 604	82 601	82 598	82 595	82 592	82 589	82 586	82 583	82 580		
	13	82 863	82 861	82 858	82 856	82 854	82 852	82 849	82 847	82 845		
			δ									
	n		2.55	2.56	2.57	2.58	2.59	2.60	2.61	2.62	2.63	
	p	6	74 743	74 689	74 635	74 580	74 525	74 469	74 413	74 357	74 300	
		7	78 421	78 396	78 371	78 345	78 320	78 294	78 268	78 242	78 216	
		8	80 268	80 254	80 240	80 227	80 213	80 199	80 185	80 171	80 157	
9		81 325	81 316	81 308	81 300	81 292	81 283	81 275	81 266	81 258		
10		81 985	81 980	81 974	81 969	81 964	81 958	81 953	81 947	81 942		
11		82 425	82 422	82 418	82 414	82 411	82 407	82 403	82 400	82 396		
12		82 733	82 731	82 728	82 726	82 723	82 720	82 718	82 715	82 712		
		δ										
n		2.64	2.65	2.66	2.67	2.68	2.69	2.70	2.71	2.72		
p		6	74 242	74 184	74 125	74 066	74 006	73 946	73 885	73 824	73 762	
		7	78 190	78 163	78 136	78 109	78 082	78 055	78 027	78 000	77 972	
		8	80 143	80 128	80 114	80 100	80 085	80 070	80 056	80 041	80 026	
	9	81 249	81 241	81 232	81 224	81 215	81 206	81 197	81 189	81 180		
	10	81 936	81 931	81 925	81 920	81 914	81 909	81 903	81 897	81 892		
	11	82 392	82 388	82 385	82 381	82 377	82 373	82 369	82 366	82 362		
	12	82 710	82 707	82 704	82 702	82 699	82 696	82 693	82 691	82 688		

		δ									
n		0.97	0.98	0.99	1.00	1.01	1.02	1.03	1.04	1.05	
d	4	72 010	71 930	71 850	71 769	71 688	71 605	71 522	71 437	71 352	
	5	77 205	77 172	77 138	77 104	77 069	77 035	77 000	76 964	76 929	
	6	79 625	79 608	79 590	79 573	79 555	79 537	79 520	79 502	79 484	
	7	80 944	80 934	80 924	80 914	80 904	80 894	80 883	80 873	80 863	
	8	81 742	81 735	81 729	81 723	81 716	81 710	81 703	81 697	81 690	
	9	82 260	82 256	82 252	82 248	82 243	82 239	82 235	82 230	82 226	
	10	82 616	82 614	82 611	82 608	82 604	82 601	82 598	82 595	82 592	

		δ									
n		1.06	1.07	1.08	1.09	1.10	1.11	1.12	1.13	1.14	
d	4	71 266	71 180	71 092	71 003	70 914	70 823	70 732	70 640	70 546	
	5	76 893	76 857	76 821	76 784	76 747	76 710	76 673	76 635	76 597	
	6	79 466	79 447	79 429	79 410	79 392	79 373	79 354	79 335	79 316	
	7	80 852	80 842	80 831	80 820	80 810	80 799	80 788	80 778	80 767	
	8	81 684	81 677	81 671	81 664	81 657	81 651	81 644	81 637	81 630	
	9	82 222	82 217	82 213	82 208	82 204	82 199	82 195	82 191	82 186	
	10	82 589	82 586	82 583	82 580	82 577	82 574	82 571	82 568	82 564	

		δ									
n		1.15	1.16	1.17	1.18	1.19	1.20	1.21	1.22	1.23	
d	4	70 452	70 357	70 260	70 163	70 065	69 965	69 865	69 763	69 660	
	5	76 559	76 520	76 481	76 442	76 403	76 363	76 323	76 282	76 241	
	6	79 297	79 278	79 258	79 239	79 219	79 199	79 179	79 159	79 139	
	7	80 756	80 745	80 734	80 723	80 711	80 700	80 689	80 678	80 666	
	8	81 624	81 617	81 610	81 603	81 596	81 589	81 582	81 575	81 568	
	9	82 181	82 177	82 172	82 168	82 163	82 159	82 154	82 149	82 145	
	10	82 561	82 558	82 555	82 552	82 548	82 545	82 542	82 539	82 536	

	δ										
	1.24	1.25	1.26	1.27	1.28	1.29	1.30				
d	69 557	69 452	69 345	69 238	69 130	69 020	68 909				
n	4	5	6	7	8	9	10				
	76 200	76 159	76 117	76 075	76 032	75 990	75 946				
	79 119	79 099	79 078	79 057	79 037	79 016	78 995				
	80 655	80 643	80 632	80 620	80 608	80 597	80 585				
	81 561	81 554	81 547	81 539	81 532	81 525	81 518				
	82 140	82 135	82 131	82 126	82 121	82 116	82 111				
	82 532	82 529	82 526	82 522	82 519	82 516	82 512				