

# Merkkipaaluja 50 vuoden mittaisessa molekyyllifysiikan tutkimuksessa infrapunaspektroskopian menetelmällä ja menetelmän kehitystyössä Oulussa

V.-M. Horneman 2009

## LAITEKEHITYSTYÖTÄ ALUSTA LÄHTIEN

Pian Oulun yliopiston 1958 tapahtuneen perustamisen ja fysiikan laitoksen toiminnan käynnistämisen 1959 jälkeen aloitettiin Oulussa myös molekyylien tutkimus infrapunaspektroskopian menetelmillä. Laitoksen ensimmäinen esimies professori Pentti Tuomikoski (1912-2002) antoi nuorille assistenteille Rauno Anttilalle ja Matti Tillille tehtäväksi rakentaa kaasumaisten näytteiden tutkimukseen soveltuvan hyvän erotustarkkuuden spektrometrin, jolla voitaisiin tehdä kokeellisia mittauksia molekyylien kvanttimekaanisten teorioiden todentamiseksi. Anttila lähetettiin opintomatkalle Ruotsiin Lundin yliopistoon, jossa alan tutkimusta oli harjoitettu jo aiemmin. Siellä saattoi nähdä toiminnassa useampiakin spektrometrejä. Muutaman viikon vierailun tuloksena oli päätös rakentaa Ouluunkin Pfund-tyyppinen hilaspektrometri Lundissa olleen laitteen esimerkkiä noudattaen.

Tuomikoski kuitenkin ymmärsi, että itse rakentamalla tutkimuslaite on käyttökunnossa vasta muutaman vuoden päästä. Laiterakentamiseen sisältyy myös monia riskejä. Siksi Tuomikoski ryhtyi hetimiten myös hankkimaan kaupallista valmista spektrometriä. Perusteluna oli myös, että hankittavalla laitteella oli tarkoitus tutkia molekyyliä nesteolomuodossa.

## OULUN YLIOPISTON ENSIMMÄINEN INFRAPUNASPEKTROMETRI

Määrärahojen saanti isoihin hankintoihin on Suomen yliopistoissa aina vaatinut kovan väänön. Niinpä hankintaa päästiin toteuttamaan vuonna 1961. Yhteistyössä Kemian laitoksen kanssa hankittiin sitten 1962 englantilaisen Unicam Instrumetns Ltd. valmistama Unicam Sp 100 -spektrometri. Se oli Oulun yliopiston ensimmäinen infrapunaspektrometri.



Kuva 1. Unicam -spektrometri kuvattuna laitoksen 30-vuotisjuhlien yhteydessä 1989, jo käytöstä poistettuna.

Siinä infrapunasäteilyn aallonpituus- (taajuus-, aaltoluku-) erottelu oli toteutettu hilan ja prisman avulla.

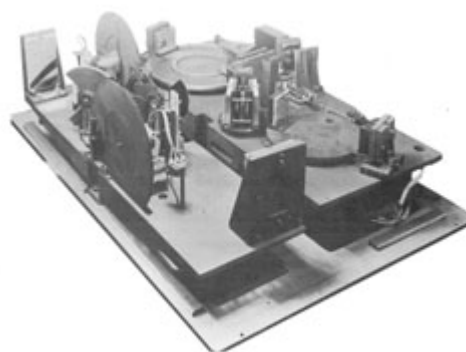
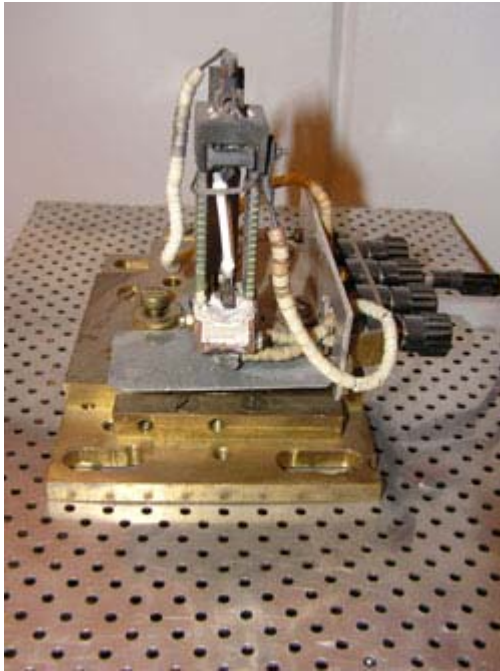


Fig.3 Photometer and Monochromator Girders

Kuva 2. Unicamin optis-mekaaninen konstruktio. (laitteen käyttöoppaasta)

Unicamin erotustarkkuus oli  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Spektroskopiassa on tapana käyttää aaltolukusuuretta, joka on aallonpituuden käänteisarvo. Sen yksikkö on  $\text{cm}^{-1}$ . Unicamin toiminta-alue oli  $650\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  (15.4 - 2.5 mikrometriä). Säteilylähteenä käytettiin Nernstin sauvaa, joka on ke-

raamista materiaalia ja se voidaan sähkövirran avulla saada hehkumaan 1800 K:n lämpötilassa. Muodoltaan lähde on sauvamainen, sillä se oli suunniteltu nimenomaan hila- tai prismaspektrometrejä varten. Niissä käytetään pitkulaista rakoa monokromaattorissa hilan ensin hajottaman säteilyspektrin aallonpituuksien erottamiseen ennen ilmaisinoptiikkaa.



Kuva 3. Nernst-säteilylähde. Teline ei ole Unicam-spektrometrissä vaan myöhemmin itse rakennetuista laitteista.

Infrapunasäteilyn ilmaisimena Unicamissa käytettiin Golay-kennoa. Siinä on pieni kammio ( $1 \text{ mm}^3$ ), jonka toiseen hyvin lämpösäteilyä absorboivaa ainetta olevaan seinämään havaittava lämpösäteily johdetaan, jolloin kammion sisällä olevan kaasun lämpenee. Sen myötä kasvava paine pullistaa vastakkaisista kammion ohutta seinämää. Seinämän liike havaitaan optisen viisarin avulla.



Kuva 4. Säteily ilmaistiin Golay-detektorilla

Unicam-spektrometrillä mitattiin nestemäisten näytteiden spektrejä professori Pentti Tuomikosken tutkimustyöhön. Osa Jaakko Elorannan lisensiaattitutkimuksen "*Studies on infrared spectrum of pyrrole 1968*" mittauksista tehtiin Unicamilla. Aikaisemmin Eloranta oli rakentanut spektrometriin ensimmäisen Oulussa tehdyn kaasukyvetin.

Jaakko Eloranta, *Long path cell for Unicam SP 100 infrared spectrometer*. Rev. Scient. Instr. 37 1966.

Tutkimustulosten julkaiseminen kansainvälisissä tiedelehdissä käynnistyi 1960-luvulla verkkaisesti. Elorannan artikkeli taitaa kuulua ensimmäisten joukkoon infrapunaspektroskopiassa. Saattaa olla jopa ensimmäinen. Kirjoittajan tietolähteet eivät ainakaan sisällä aikaisempaa tietoa. Kuvaavaa on, että Elorannan artikkeli liittyi laitekehitykseen, josta oli tuleva vankka perusta Oulun infrapunatutkimuksessa.

Unicamin hyödyntämisessä tutkimustyössä myöhemmin Kalevi Jolma teki mittausyhteistyötä Tuomikosken assistenttina mutta hänen opinnäytetyönsä perustuvat Fourier-spektrometrillä tehtyihin mittauksiin. Unicamin toiminta-aika oli 1962-1975.



Kuva 5. 1970-luvulla Unicam-spektrometrillä tehtiin joitakin tutkimuksia ilmakehän painetta suuremmissa kaasunpaineissa olevista molekyyleistä. Näihin mittauksiin käytettiin kuvan lujarakenteista kyvettä.

## ENSIMMÄINEN OULUSSA RAKENNETTU INFRAPUNASPEKTROMETRI

Anttilan ja Tillin suunnitteleman Pfund-hilaspektrometrin Oulun version mekaaniset osat valmistettiin laitoksen omassa pajassa, joka sijaitsi kontinkankaalla. Päävastuu osien valmistuksesta oli Osmo Lassilalla, jonka tarkkaa hienomekaniikkaa olivat myös optiikan säätömekanismit.

Laitoksen päätoimipaikka oli myös Kontinkankaalla, siellä olleissa parakeissa mutta 1960-luvun alkuvuosina molekyyelifysiikan laboratorio, jossa myös yliopiston ensimmäiset NMR-spektrometrin olivat, sijaitsi silloisen opettajien valmistuslaitoksen kellarissa. Oulun yliopistohan oli silloin hajasijoitettuna ympäri kaupunkia.



Kuva 6. Rauno Anttila asentamassa Pfund-spektrometriä



Kuva 7. Matti Tilli (taimainen) ja Rauno Anttila virittelevät spektrometrin elektronikka, jonka ensimmäinen versio oli toteutettu elektroniputkilla.

Laitteen valmistus edistyi 1960-luvun alkuvuosina niin, että Anttila saattoi kuvata laitteen toimintaa ja ominaisuuksia lisenšiaattityössään.

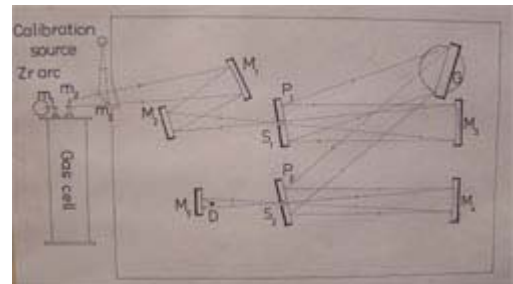
Anttila Rauno, *Pfund-tyyppinen hilaspektrometri. Detektorin rekisteröinti sekä spektrometrin testausta ja ominaisuuksia* (1965).

Matti Tilli siirtyi muualle töihin ja spektrometrin lopullinen toteutus jäikin Anttilan huoleksi. Tilli teki kuitenkin lisenšiaattityön spektrometrin rakentamisesta ja se valmistui muutaman vuoden päästä 1968:

Matti Tilli, *Pfund-tyyppinen spektrometri. Mekaaninen rakenne, asennus, toimintatapa ja rekisteröinti* (1968).



Kuva 8. Pfund-peilejä

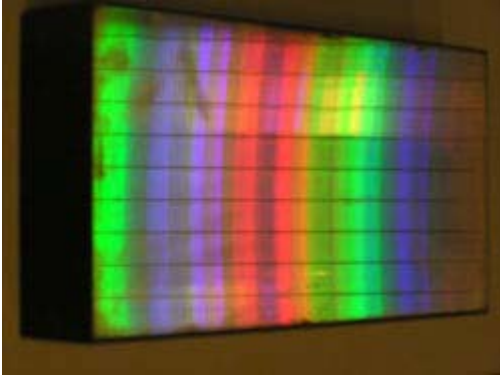


Kuva 9. Pfund-spektrometrin periaate ja säteenkulku.

9) läpi kuvaaville pallopeilille M3. Vastaavasti säteily ohjataan ulos monokromaattoriosasta, jonka muodostavat P1, M3, hila G, M4 ja P2, toisen Pfund-peilin P2 läpi. Näin saadaan optiikan pääkseli samansuuntaiseksi pallopeilin keskipisteen kautta kulkevan säteen kanssa ja vältetään pallopeilin tavallisimmalta kuvausvirheeltä.

Pfund-optiikalla tarkoitetaan ratkaisua, jossa säteily ohjataan reiällä varustettun tasopeilin P1 (Kuva

Lähteenä spektrometrissä käytettiin aluksi Zr-sauvaa ja myöhemmin samanlaista Nernst-lähdettä kuin Unicam-spektrometrissä. Ensimmäisessä versiossa säteilyn ilmaisimena (D) käytettiin valomonistinta, joka myöhemmin korvattiin paremmin infrapuna-alueella toimivalta lyijysulfidi- (PbS) puolijohdeilmaisimella.



Kuva 10. Loisteputkivalaisimen spektri Pfund-laitteessa käytössä olleella heijastushilalla

Infrapunasäteilyn taajuuksien erotteluun Pfund-spektrometrissä käytettiin 250 mm leveää ns. Blaze-heijastushilaa, jossa oli 300 uuretta/mm. Spektrometrin teoreettinen paras erotustarkkuus (resoluutio) oli  $0.07 \text{ cm}^{-1}$ . Sillä voitiin mitata aaltolukualueella  $3600\text{-}16000 \text{ cm}^{-1}$ .

Optiikka oli pölysuojattu ohuella peltikuorella mutta se toimi ilmanpaineessa, mikä rajoitti sen käyttömahdollisuuksia. Toki siinä oli mahdollista käyttää typpihuuhtelua, kun mitattiin alueella, jossa on voimakkaita ilman molekyylien ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) absorptioita.

Ensimmäiset todelliset mittaukset molekyylianalyysiä varten tehtiin vuonna 1966. Seuraavana vuonna Anttila täydensi vielä mittauksia väitöskirjaansa "*Construction of a high resolution grating spectrometer for the near infrared and measurements of some chloroform bands (1967)*" varten. Työ koostui spektrometrin kuvauksesta ja kloroformin tutkimisesta laitteella mitattujen spektrien avulla. Väitös oli ensimmäinen Oulussa tehty infrapunaspektroskopiaa ja molekyylifysiikkaa käsittelevä työ. Väitöstyö julkaistiin Suomalaisen tiedeakatemian julkaisussa *Annales academiae scientiarum Fennicae* sarjassa A 1967.

Ensimmäiset todelliset mittaukset molekyylianalyysiä varten tehtiin vuonna 1966. Seuraavana vuonna



Kuva 11. Spektrometri valmiina "Kaljusen", silloisen OVL:n johtajan mukaan nimityssä, kellarissa.



Kuva 12. Spektrometri Linnanmaan spektrometrihallissa

Kun fysiikan laitos sai tilat 1973 valmistuneesta yliopiston uudesta Linnamaan rakennuskompleksista, siirrettiin Pfund-spektrometri uuteen infrapunalaboratorioon (suureen spektrometrihalliin). Kuori sai silloin sinisen värinsä. Kuva 12 on otettu 1989 laitoksen 30-vuotisjuhlien aikoihin, jolloin laite oli ollut käyttämättömänä jo kymmenkunta vuotta.

Pfund-spektrometrillä tehtyihin molekyyli tutkimuksiin liittyen Mikko Huhanantti teki lisenssiaatitutkimuksen "*Monohaloasetyleenien infrapuna-spektreistä (1973)*". Myös osa Jaakko Elorannan lisenssiaatitutkimuksen "*Studies on the infrared spectrum of pyrrole (1968)*" kokeellisista mittauksista on tehty Pfundilla.

Mikko Huhanantti väitteli spektrometrin mittaustuloksilla tohtoriksi 1973 aiheesta "*Investigations of the rotation-vibration spectra of monohaloacetylenes*"

Pfund-spektrometrin aktiivinen käyttöaika jatkui vuoteen 1975 asti. Sen jälkeen se viriteltiin Veli-Matti Hornemanin toimesta vielä käyttökuntoon 1970-1980-lukujen vaihteessa, kun sel-

vitettiin hilaspektrometrien käyttömahdollisuutta diodilaserlähteen monokoromaattorina. Siihen tarkoitukseen ryhdyttiin kuitenkin kunnostamaan toista laitoksella rakennettua spektrometriä, josta kirjoitetaan myöhemmin.

Edellä mainittujen julkaisujen lisäksi Pfund-spektrometrillä tehtyjä tutkimuksia ovat:

Anttila R., *Measurement of the Rotational Constant of the Benzene Molecule from the Structure of the  $\nu_7 + \nu_{16}$  Near Infrared Vibration Band*, Z. Naturforschung 23a, 1089, 1968.

Anttila R. and M. Huhanantti, *Study of the rotation-vibration band  $2\nu_4$  of  $\text{CH}_3\text{F}$* , Can. J. Phys. 46, 2025-2031, 1968.

Anttila R. and M. Huhanantti, *Measurements of the Structures of Some Infrared Bands of  $\text{CH}_3\text{CN}$* , Ann. Acad. Sci. Fenn. AVI, 293, 1-5, 1968.

Anttila R. and M. Huhanantti, *Investigation of the Structure of the  $n_1$  Band of Monochloroacetylene*, Z. Naturforschung 23a, 2098-2099, 1968.

Huhanantti M. and R. Anttila, *Investigation of the rotational structures in the  $\nu_1$  and  $2\nu_1$  bands of monobromoacetylene*, Can. J. Phys. 47, 1617-1620, 1969.

Huhanantti M. and R. Anttila, *Investigation of some Infrared Bands of Monoiodoacetylene*, Can. J. Phys. 48, 2753-2760, 1970.

Anttila R. and M. Huhanantti, *The  $\nu_1$  and  $2\nu_1$  Infrared Bands of Monofluoroacetylene*, Z. Naturforschung 26a, 1847-1851, 1971.

Anttila R. *Near Infrared Spectrum of  $\text{CD}_3\text{CN}$* , J. Mol. Spectrosc. 41, 487-499, 1972.

Anttila R., S. Jaakkonen and T. Sahlström, *Investigation of some vibration-rotation bands of methyl acetylene in the near infrared*, Spectrochim. Acta 28A, 1615-1623, 1972.

Oulun Infrapunatutkimusryhmän kansainvälinen yhteistyö käynnistyi saksalaisten tutkijoiden kanssa. Samalla käynnistyi myös kloroformi-molekyylin tutkimus, joka huipentui 3-vuosikymmentä myöhemmin. Ensimmäisenä tuloksena tästä tutkimuksesta julkaistiin 1972 artikkeli Molecular Physics -lehdessä

Ruoff A. und R. Anttila, *Bandenkontursimulation des Kombinationstones  $\nu_1 + \nu_4$  von  $\text{CHCl}_3$* , Molec. Phys. 24, 1233-1239, 1972.

Jaakkonen S., M. Huhanantti and R. Anttila, *The structure of the CD-stretching vibration band  $2\nu_1$  of  $\text{H}_3\text{C-C=C-D}$* , Comment, Phys. Math. 42, 316-318, 1972.

Anttila, R., S. Jaakkonen, and M. Huhanantti, *The vibration bands  $n_1$  and  $2\nu_1$  of methyl acetylene- $d_1$* , Ann. Acad. Sci. Fenn., A VI Physica, 401, 1973.

Huhanantti, M., *Study of the C-D Stretching vibration bands  $n_1$  of  $\text{DCCF}$  and  $\text{DCCBr}$* , Z. Naturforsch., 29a, 698, 1974.

Anttila, R. and M. Huhanantti, *Fermi resonance in the spectrum of deuterated monofluoroacetylene*, J. Mol. Spectrosc., 54, 64, 1975.

Huhanantti, M., R. Anttila, and H. Ruotsalainen, *The spectrum of  $\text{HCCF}$  around  $2200 \text{ cm}^{-1}$* , Spectrochim. Acta, 31A, 1403, 1975.

Ruoff, A., H. Bürger, S. Biedermann, and R. Anttila, *Das Fermi-Dublett ( $\nu_3 + \nu_6$ )/ $\nu_4$  von  $\text{DCF}_3$* , Spectrochim. Acta, 31A, 1099, 1975

## VALINNAN PAIKKA

1960-luvun lopulla Pentti Tuomikoski halusi pelata varman päälle, kun hän käynnisti melkein yhtä aikaa kahden erityyppisen spektrometrin kehitystyön. Toisaalta tarkoitus oli rakentaa entistä parempi ja vakuuimissa toimiva hilaspektrometri. Ehkäpä epävarmempana vaihtoehtona lähdettiin kehittämään Fourier-spektroskopiaa, jonka ensi askeleet oli otettu Ranskassa kyseisen vuosikymmenen alkuvuosina.

## FOURIER-SPEKTROSKOPIAA

Laitoksen esimiehellä Pentti Tuomikoskelle oli muodostunut tavaksi antaa hankkeet sopivalle parivaljakolle. Fourier-muunnosinfrapuna-spektrometrin toteutus annettiin Jyrki Kauppinen ja Matti Taanilan tehtäväksi. Työ käynnistettiin Kontinkankaan parakissa, jossa Fysiikan laitos silloin toimi. Kuva 13. on ko. laboratoriosta.



Kuva 13. Matti Taanila (vas) ja Jyrki Kauppinen sekä rakenteilla oleva Fourier-infrapunaspektrometri Kontinkankaalla 1970-luvun alussa.

Alkuvaiheen toteutuksessa oli runsaasti ongelmia ratkottavana ja monta vuotta ehti vierähtää ennen kuin ensimmäinen laitteella mitattu spektroskooppinen tutkimus voitiin julkaista 1973. Se oli

Jokisaari, J. and J. Kauppinen, *Vapor-phase far-infrared spectrum and double minimum potential function of trimethylene oxide*, J. Chem. Phys., 59, 2260, 1973.

Erotustarkkuus em. työhön liittyvissä mittauksissa oli vaatimaton  $0.25 \text{ cm}^{-1}$ .

Taanila siirtyi toisen työnantajan palvelukseen ja Kauppinen jatkoi kehitystyön vetäjänä. Hän julkaisi ensimmäinen englanninkielisen kuvauksen spektrometristä amerikkalaisessa Applied Optics-lehdessä 1975:

Kauppinen, J., *Double-beam high resolution Fourier spectrometer for the far infrared*, Appl. Opt., 14, 1987, 1975.

Sitä ennen olivat valmistuneet Kauppinen ja Taanilan lisensiaattitutkimukset:

Kauppinen Jyrki, *Michelsonin interferometriin perustuva Fourier-spektrometri* (1972).

Taanila Matti, *Kaukaisen infrapunon Fourier-spektrien laskeminen kokeellisesta interferogrammista* (1973).

Fourier-spektrometrin interferometrin mekaniikan toteutus asetti tekijöille aikaisempaa suuremmat tarkkuusvaatimukset. Liikkuvan peilin piti pysyä hallinnassa käytettävän aallonpituuden murto-osien tarkkuudella koko liikkeen matkalla. Ensimmäisen



Kuva 15. Pyörivällä siipirattaalla katkottiin infra-punasäteilyä Fourier-spektrometrissäkin aluksi.



Kuva 14. Liikkuvan peilin kelkan 1. Versio.

radan pituus oli yli metri, mutta peilin kuljettamisessa tarvittu kelkka vei siitä osansa niin, että maksimissaan liikerata olisi ollut yli 60 cm. Liikkuvaa peiliä ajettiin ensimmäisissä toteutuksissa laakeroidun kelkan avulla (Kuva 14) kolmioprofiilisen kiskon päällä. Myöhemmin laakerointi korvattiin isompikehäisillä 8 laakerilla, 4 kummallakin sivulla. Alkuvaiheissa ei kuitenkaan voitu käyttää koko liikerataa hyväksi. Peili kallisteli liikkeen aikana ja käytössä olleen matkanmittauslaserinkaan puolesta koko matkaa ei voitu hyödyntää.

Ilmaisimena Fourier-spektrometrissä käytettiin Golay-kennoa, joka oli tuttu laitoksen aikaisemmista spektrometreistä. Sen taajuusvaste on hyvä vain pienillä taajuuksilla ( $f < 20\text{Hz}$ ). Sen vuoksi alkuvaiheessa spektrometrissä käytettiin signaalin käsittelyssä hilaspektrometreistä tuttua amplitudimodulaatiota. Siinä säteilysignaali moduloidaan vakiotaajuudella esim. mekaanisella katkojalla. Tässä laitteessa käytettiin kuvan 15 mukaista peilikatkojaa - katkojan siivet ovat tasopeilejä. Ilmaisimelta saatu sähköinen signaali käsiteltiin vaiheherkällä vahvistintekniikalla (=demodulaatio).



Kuva 16. Integroiva digitaalinen volttimittari.

Ensimmäiset interferogrammit rekisteröitiin piirturilla mutta varsinaisissa tuotantomittauksissa käytettiin jo kuvan 16. integroivaa digitaalista volttimittaria. Sen ulostulosta saatiin signaali digitaalisessa muodossa tietokoneeseen lukua varten. Fourier-infrapunaspektrometri olikin ensimmäisiä laitteita, jossa mittausdata taltioitiin tietokoneen avulla. Itse asiassa tietokoneiden kehitys vasta avasi tien Fourier-tekniikan soveltamiselle spektroskopiassa, sillä Fourier-muunnosten laskeminen suurimmista datamääristä ei onnistunut muuten. Aina 1980-luvulle asti järkevän hintaisten nopeiden riittävän suuren muistin omaavien tietokoneiden puute jarrutti omalta osaltaan Fourier-infrapunaspektroskopian kehitystä.

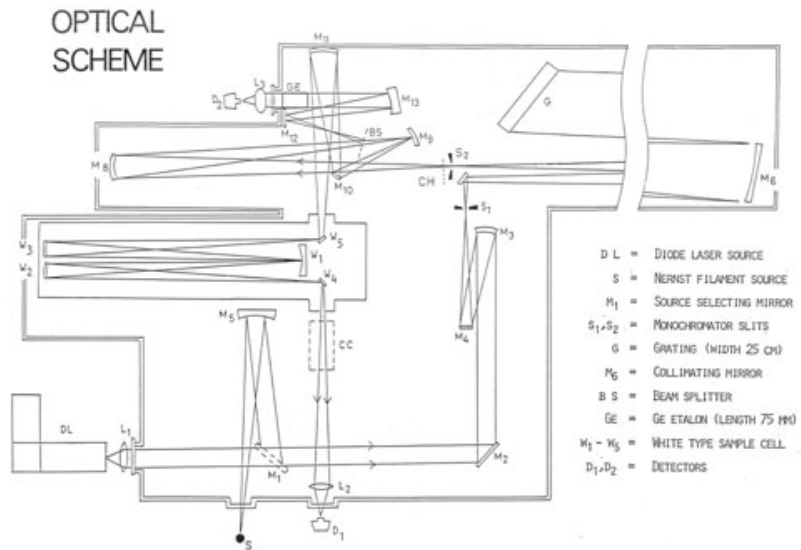
Kun mittauksia tehtiin työtä

Anttila, R., J. Kauppinen, M. Huhanantti, and T. Kärkkäinen, *The bending vibration bands  $\nu_4$  and  $\nu_5$  of HCCI*, *J. Mol. Spectrosc.*, 64, 460, 1977.

varten, käytössä oli Hewlett Packard 21MX tietokone. Silloin voitiin laskea 8192 pisteen Fourier-muunnos. Resoluutio  $0.03\text{cm}^{-1}$  oli kertalukua parempi kuin ensimmäisessä työssä.

## LITROW-TYYPPIINEN HILASPEKTROMETRI

Ensimmäistä Oulussa rakennettua infrapunaspektrometriä ei voitu käyttää vakuuissa, mikä rajoitti mittausteorien valintaa. Mittauksia ei voitu tehdä sellaisilla aallonpituusalueella, jossa ilman kaasulla, varsinkin vedellä ja hiilidioksidilla, on voimakkaita spektrejä, ei voitu tehdä mittauksia. Tämän vuoksi laitoksen esimies Pentti Tuomikoski antoi 1967 Seppo Jaakkoselle ja Tapani Shalströmille tehtäväksi suunnitella ja toteuttaa uusi laite, jossa tämä puute olisi eliminoitu. Toisena tavoitteena oli myös toteuttaa paremman erotustarkkuuden omaava spektrometri.



Kuva 17. Kaavio Litrow-hilaspektrometrin optiikan toteutuksesta. S on tavallinen hehkuva lähde. Kaaviossa on esitetty myös myöhemmin toteutetun diodilaserlähteen DL asennus.

Mualla onnistuneesti toteutettujen esikuvien mukaisesti päädyttiin rakentamaan ns. Litrow-tyyppinen hilaspektrometri, jonka monokromaattori perustuu yhden raon ja yhden peilin käyttöön.



Kuva 18. Perinteisenä lähteenä Litrow-spektrometrissä käytettiin Nernst-sauvaa, jonka sytyttäminen vaati esilämmityksen.

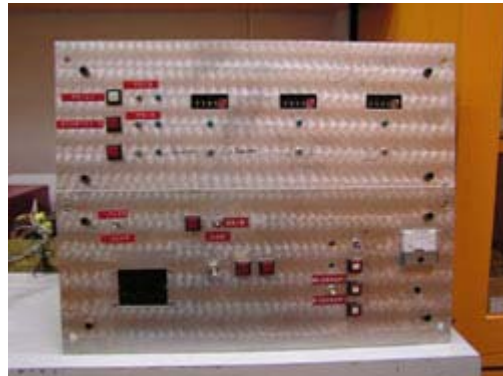


Kuva 19. Spektrometrin toiminnan kannalta tärkeä raon säätö tehtiin motorisoidulla hammaspyörävaihteistolla.



Kuva 20. Tärkeimpien peilien säädössä vaaditaan mikrometriä tarkkuutta.

Spektrometrin rakentaminen oli laitoksen työpajan mekaniikoille ja laboratoriomestareille haasteellinen työ. Varsinkin kun toteutettavana oli samaan aikaan kahden spektrometrin rakentaminen. Hilaspektrometrissä toteutettiin runsaasti sähköisiä säätöjä, joita voitiin ohjata laitteen ulkopuolelta ohjauspaneelista (Kuva 21). Aikaisemmin mainitun Kauko Lassilan lisäksi metallityöpajassa työskentelivät Kauko ja Keijo Hägg. Sähkölaitteiden toteutuksesta vastasi Pertti Matila.



Kuva 21. Spektrometrin ohjauselektronikka.

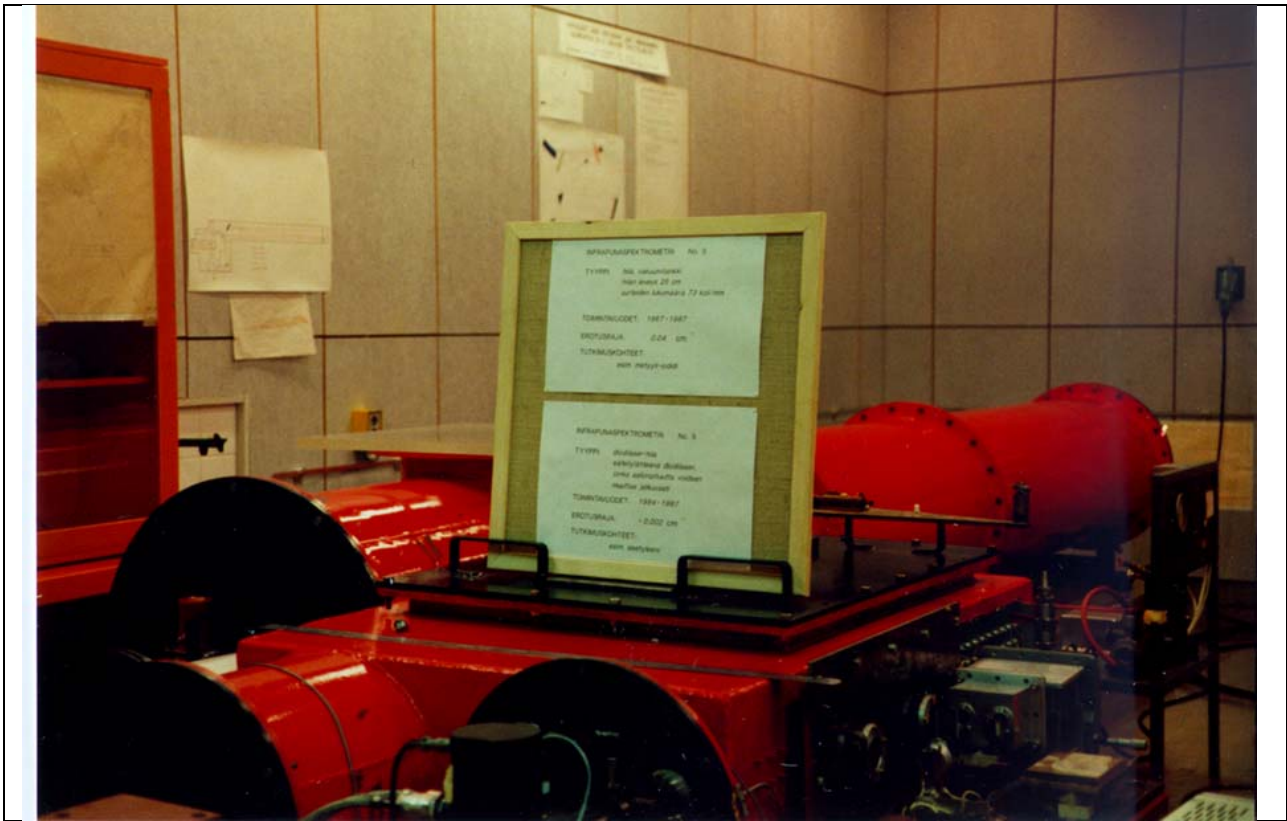


Kuva 22. Aikaisignaalia rekisteröivä piirturi.

Vielä 1970-luvullakin mittaukset rekisteröitiin analogisten piirtureiden avulla (kuva 22). Spektrien paikat mitattiin piirturipaperilta viivoittimella.

Jaakkosen ja Shalströmin toimesta spektrometri oli 1970-luvun alkuvuosina mittauskunnossa mutta ehkäpä Fourier-spektroskopiasta saadut ensimmäiset lupaavat tulokset laskivat miesten motivaatiota, koska viimeinen väntö jäi tekemättä. Molemmat siirtyivät muualle töihin eikä spektrometrillä mitattu tässä vaiheessa yhtään julkaisukelpoista tulosta. Näytti,

että monivuotinen työ valui hukkaan.



Kuva 23. Litrow-infrapunaspektrometri, punainen putki, koko komeudessaan kuvattuna laitoksen 30-vuotisnäyttelyn yhteydessä 1989, jolloin se oli vielä kasassa, joskin käyttämättömänä. Kokonaispituutta on yli 6 metriä.

“Punainen putki” oli huoneen kokoinen laitos. Vaikka laitteella ei 1970-luvulla saatu tehtyä yhtään kelpo mittausta, koki se 1980-luvulla uuden tulemisen. Vasta 1990-luvun loppupuolella laite sitten purettiin ja kuoret myytiin metallinkeräykseen. Sen 30-vuotinen historia oli viimein ohi.

## FOURIER-TEKNIIKAN VOITTO

Sen jälkeen, kun laitos siirtyi uusiin tiloihin Linnanmaalle, IR-laboratorion varustusta voitiin parantaa ja silloiset tietokone-expertit Teuvo Kärkkäinen ja Esko Kyrö tulivat mukaan Fourier-spektrometrin kehitysryhmään, alkoi Fourier valtakausi infrapunaspektroskopiassa.



Kuva 24. Kauppinen, Kärkkäinen, Graner ja Kyrö Fourier-spektrometrin datankäsittelyn hermokeskuksessa, tietokonehuoneessa

Veden puhtaan rotaation tutkimuksesta, jonka ensimmäisiä tuloksia julkaistiin 1978:

Kauppinen, J., T. Kärkkäinen, and E. Kyrö, *High-resolution spectrum of water vapour between 30 and 720  $\text{cm}^{-1}$* , J. Mol. Spectrosc., 71, 15, 1978.

voidaan katsoa käynnistyneen Oulussa tehtyjen [tarkkuusmittausten](#). Fourier-spektrometrin interferometrin toisen peilin liikkeen pituudesta määräytyvä instrumentaalinen erotustarkkuus oli mittauksessa  $0.012 \text{ cm}^{-1}$ .

Datan käsittelyllä on Fourier-spektroskopiassa tärkeä sijansa. Päätteenä oli silloin legendaarinen Teletype.

Ranskalaistutkijan Georges Granerin vierailusta käynnistyi pitkäaikainen yhteistyö Paris-Sud-yliopiston Infrapunalaboratorion ja Oulun tutkimusryhmien välille ja Georgesin ja Raunon

henkilökohtainen ystävyys. Ensimmäisen vierailun tuloksena julkaistiin deuteroidun metyyli-bromidin kolmannen perusvärähdyksen ja  $\text{HCF}_3$  -molekyylin kahden värähdysvyön tutkimukset:

Anttila, R., T. Kärkkäinen, J. Kauppinen, and G. Graner, *High resolution infrared spectrum of the  $\nu_3$  band of  $\text{CD}_3\text{Br}$* , J. Mol. Spectrosc., 75, 70, 1979.

Graner, G., R. Anttila, and J. Kauppinen, *High resolution infrared spectrum of the  $\nu_3$  and  $\nu_6$  bands of  $\text{HCF}_3$  and of their hot bands*, Mol. Phys., 38, 103, 1979.

1970-luvun puolenvälin jälkeen spektrometri vakiinnutti asemansa yhtenä alan parhaista tutkimuslaitteista. Silloin alkoi molekyyelifysiikan tuloksellinen tutkimuskausi infrapunaspektroskopian osalta. Hyvät mittaustulokset käynnistivät myös monipuolisen kansainvälisen yhteistyön.



Kuva 25. Piekkola ja Pajot siirtämässä nesteheliumia varastosäiliöstä Pajotin näyttedewariin.

Ranskalainen puolijohdetutkija Pajot vieraili Oulussa mittaamassa 1970-luvun loppupuolella (kuva 25). Näytteen tutkimus tehtiin kaukaisen infrapunan alueella lähellä absoluuttisen nollopisteen lämpötilaan. Jäähdytykseen käytettiin nestemäistä heliumia, jolla normaalipaineessa lämpötila on noin 4 K. Teknikko Markku Piekkola oli silloin laitoksen kylmänesteiden ekspertti. Yhdessä Pajotin kanssa (Kuva 25 hän huolehti nesteen siirrosta näyttedewariin, joka sitten sijoitettiin Fourier spektrometriin.

Tutkimuksen tulokset julkaistiin Solid State Communications lehdessä:

Pajot, B., J. Kauppinen, and R. Anttila, *High resolution study of the group V impurities absorption in silicon* Solid State Communications, 31, 759, 1979.



Kuva 26. Assistentti Risto Paso opastaa ranskalaistutkijoita mittaustulosten tulkinassa.

Yhteistyö ranskalaisten kanssa jatkui, kun spektroskopisti Betrencourt-Stirnmann oli Oulussa mittaamassa 1977 metyylibromidia miehensä kanssa (kuva 26).

Vaikka hyvä erotustarkkuus antoi spektristä entistä yksityiskohtaisemman kuvan, toi spektrien tulkinnaan toisaalta myös lisää vaikeutta. Kokeellisten mittausten analyysi vei aikaa niin, että tulokset voitiin julkaista vasta 1980-luvun puolella:

Betrencourt-Stirnmann, C., R. Paso, J. Kauppinen, and R. Anttila, *The Coriolis interaction between the fundamentals  $\nu_2$  and  $\nu_5$  of  $\text{CD}_3\text{Br}$* , J. Mol. Spectrosc., 87, 506, 1981.

Paso, R., J. Kauppinen, R. Anttila, and C. Betrencourt-Stirnmann, *Infrared spectrum of the  $\nu_6$  band of  $\text{CD}_3\text{Br}$* , J. Mol. Spectrosc., 85, 232, 1981.

Alkuvaiheessa otanta suoritettiin stabiloimattoman monimoodisen HeNe-laserin avulla. Sen resonaattorin pituus rajoitti kuitenkin käytettävää optista matkaeroa ja siten laitteen erotustarkkuutta. Ennen kuin voitiin hankkia stabiloitu 1-moodilaser siirryttiin käyttämään pitkän resonaattorin omaavaa argon-ionilaseria (Kuva 27). Kaikissa 1970-luvun jälkipuoliskon mittauksissa käytettiin nimenomaan sitä peilin paikan määrittämiseen.



Kuva 27. Tehokas Argon-ionilaser

Vuosikymmenen viimevuosien mittauksissa, esim. Lineaarisen rikkihiilimolekyylin alimman perusvärähdysvyyön työssä:

Jolma, K. and J. Kauppinen, *High-resolution infrared spectrum of CS<sub>2</sub> in the region of the bending fundamental  $\nu_2$* , J. Mol. Spectrosc., 82, 214, 1980.

ja samoihin aikoihin julkaistussa alleenin tutkimuksessa

Hegelund, F., R. Anttila, and J. Kauppinen, *The high resolution infrared spectrum of the  $\nu_{11}$  band of allene-d<sub>4</sub>*, J. Mol. Spectrosc., 81, 164, 1980.

voitiin raportoida saavutetun 0.01 cm<sup>-1</sup> resoluution. Viimeksi mainitulla työllä käynnistyi pitkäaikainen yhteistyö tanskalaisen alleenitutkijan Flemming Hegelundin kanssa. Hegelund oli mukana myös ensimmäisessä metyylijodiditutkimuksessa:

Anttila, R., M. Koivusaari, J. Kauppinen, E. Kyrö, and F. Hegelund, *The  $\nu_3$  band of CD<sub>3</sub>I around 500 cm<sup>-1</sup>*, J. Mol. Spectrosc., 84, 225, 1980.

Anttilan johtaman tutkimusryhmän yhtenä tärkeimpänä tutkimuskohteena olivat metyylihalogenidit, joista ehkä kattavin tutkimussarja syntyi vuosien mittaan juuri metyylijodidista.



Kuva 29. Uutena Fourier-spektroskopian kehittäjien joukkoon tuli 1979 Veli-Matti Horneman (oikealla) aluksi kehittämään laskentamenetelmiä, myöhemmin elektroniikka, instrumentointia ja optiikkaa.



Kuva 28. Tanskalainen Flemming Hegelund Jarmo Lohilahden vastaväittäjänä 2006.

## KILPAILUA MOLEKYyli- JA ATOMIFYSIIKAN PROFESSUURISTA

1979 tuli haettavaksi molekyyli- ja atomifysiikan sillä tavalla määritelty professuuri, että sekä Rauno Anttila, joka oli ollut vuodesta 1968 lähtien apulaisprofessorin virassa, että dosentti Jyrki Kauppinen olivat vahvoilla hakuprosessissa. Anttila oli päteväitynyt tutkijana aluksi kokeellisen hilaspektrometrin rakentaja ja sittemmin molekyyliutkimuksessa spektrien tulkitsijana. Hänen opetusansionsa olivat kiistattomat. Kauppisen ansiolina oli Fourier-infrapunaspektroskopian instrumentaalisten ja laskentamenetelmien kehittäminen. Aikai-

semmin menestyksellistä ja kumpaakin hyödyttäneitä yhteistyötä tehneiden tutkijoiden välille kehittyi vakava erimielisyys siitä, kumpi on pätevämpi virkaan. Erimielisyyden selvittäminen halvaannutti varsinkin IR-tutkimusryhmän työn kuukausiksi mutta oli sillä vaikutuksia myös laajemmin laitoksella. IR-ryhmässä työskennelleet assistentit jakaantuivat osapuolten kannattajiin. Horneman, joka oli työskennellyt Kauppisen ohjauksessa, oli asemansa vuoksi Kauppisen leirissä. Kyrö, joka myös työskenteli aktiivisesti Fourier-spektroskopiassa, pyrki olemaan tilanteessa puolueeton. Muut olivat enemmän Anttilan taustajoukoissa. Tilanetta käsiteltiin monissa kokouksissa ja niiden ulkopuolella ryhmä sai kuunnella varsinkin aktiivisemmän Kauppisen perusteluja niin, että varsinaisesta työstä ei tahtonut tulla mitään. Samalla Anttilan ja Kauppisen yhteistyö loppui kokonaan. Tilanne rauhoittui, kun Kauppinen lähti vuodeksi tutkijaksi Kanadaan. Riita ja sen ratkaisemattomuus vaikutti kuitenkin merkittävästi infrapunatutkimuksen ratkaisuihin pitkälle tulevaisuuteen.

Tekesin ja yliopiston rahoituksen turvin laitokselle tilattiin kapean viivanleveyden omaava diodilaserlähde. Tarkoituksena oli käyttää diodilaseria toisaalta Fourier-spektrometrin lähteenä ja toisaalta rakentaa erityinen diodilaser-spektrometri. Diodilaser Fourier-spektrometrin lähteenä jäi ajatuksen asteelle. Koskaan ei tehty edes koemittauksia.

Kauppisen Kanadan matkan aikana Esko Kyrö teki Fourier-spektrometrillä muutamia mittauksia. Ennen matkaansa Kauppinen vannotti, ettei spektrometriä saa käyttää mittauksiin, jotka hyödyttäisivät Anttilaa. Muuten ryhmä keskittyi kehittämään diodilaserspektroskopiaa ja sitä varten palattiin myös takaisin hilaspektroskopian kehittämiseen.

Kauppinen keskittyi Kanadassa resoluution laskennalliseen parantamiseen. Tuloksena syntyi Fourier-self-dekonvoluutio -menetelmä:

Kauppinen, J., D. Moffatt, D. Cameron, and H. Mantsch, *Noise in Fourier self-deconvolution*, Appl. Opt., 20, 1866, 1981.

Kauppinen, J., D. Moffatt, H. Mantsch, and D. Cameron, *Self-deconvolution and first order derivatives using Fourier transforms*, Anal. Chem. 53, 1454, 1981.

Kauppinen, J., D. Moffatt, H. Mantsch, and D. Cameron, *Fourier self-deconvolution: A method for resolving intrinsically overlapped bands*, Applied Spectrosc., 35, 271, 1981.

Kauppinen, J., *Fourier self-deconvolution in spectroscopy*, Chapter 4 in Spectrometric Techniques, 3, 199, edited by G. Vanasse, Academic Press, 1983.

Kauppisen Kanadan vierailun anti on ehkä tyypillinen esimerkki siitä, miten muualla työskentely vaikuttaa tutkimukseen. Spektrien laskennallisesta käsittelystä tuli Kauppisen tutkimuksiin sivuhaara, joka poiki myöhemmin toisenkin mitatun informaation erotustarkkuuden parantamismenetelmän. Toiminta jatkui aina kaupallistamiseen asti. Tutkijalle ja yhteiskunnallekin tästä koitui hyötyä mutta Oulun infrapunatutkimukselle tästä annista ei juurikaan ollut hyötyä.

No, poikkesi Kauppisen vierailun anti tavallisesta siinä mielessä, että hän oli Kanadassakin menetelmän kehityksen liikkeelle paneva taho. Tavallisempaa on, että tutkijavieraan mukaan tarttuu paikallista tietämystä. Vieraana ollaan oppimassa muilta, hyötymässä muiden työstä Japanin ja Kiinan tapaan.

Vuoden tauon jälkeen Fourier-spektroskopian kehitystyö Oulussa sai uutta puhtia. Tähän työhön keskittyivät Jyrki Kauppinen ja Veli-Matti Horneman. Risto Paso jatkoi Esko Kyrön kanssa diodilaserspektroskopian kehittämistä. Fourier-spektroskopian kehitystyöhön ja veden rotaation analyysiin liittyneen Väitöstyönsä.

Kyrö, Esko: Computation system of a Fourier spectrometer and the rotation spectrum of water (1981).

jälkeen Kyrö tosin lähti vuodeksi USA:han, jossa hän osallistui laserspektroskopian tutkimuksiin

Kyrö, E., S.G. Lieb, and J.W. Bevan, *High resolution  $n_1$  spectrum of propyne; application of a micro-computer-controlled infrared-acoustic color center laser spectrometer*, Rev. Sci. Instrum., 53, 10, 1982.

Kyrö, E., R. Warren, K. McMillan, M. Eliades, D. Danzeiser, P. Shoja-Chagnervand, S.G. Lieb, and J.W. Bevan, *Preliminary rovibrational analysis of the  $V_6 + V_1 - V_6$  vibration in HCNHF*, J. Chem. Phys., 78, 5881, 1983.

Kyrö, E., P. Shoja-Chagnervand, K. McMillan, M. Eliades, D. Danzeiser, and J.W. Bevan, *Rotational-vibration analysis of the  $V = 0, V_6 + V_1 - V_6$  subband in the hydrogen-banded system  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^1\text{H}^{19}\text{F}$* , J. Chem. Phys., 79, 78, 1983.

Kyrö, E., P. Shoja-Chagnervand, M. Eliades, D. Danzeiser, S.G. Lieb, and J.W. Bevan, *Broadband  $V_3$  sub-doppler spectrum of HCN: Molecular beam spectrometer*, Can. J. Chem., 63, 1870, 1985.

## DIODILASERSPEKTROSKOPIAA

Kun Anttilalta tyrehtyi kokeellisten Fourier-spektrometrin mittaustulosten saanti, käynnisti hän vanhojen hilaspektrometrien kunnostuksen lähinnä käytettäväksi diodilaser-lähteen yhteydessä. Ajatuksena hänellä oli kuitenkin myös se, että spektrometrejä voitaisiin käyttää myös perinteisten lähteiden kanssa. Laitoksella oli kaksi käyttämätöntä itse rakennettua spektrometriä. Litrow-spektrometri oli uudempaa tuotantoa ja se toimi vakuumitankissa. Sillä ei kuitenkaan oltu onnistuttu mittaamaan yhtään julkaisukelpoista spektriä siihen mennessä. Pfund-spektrometri oli Anttilan itsensä rakentama lempilapsi mutta sen erotustarkkuus oli huonompi ja siitä puuttui vakuumitankki. Varmuuden vuoksi Anttila kuitenkin päätti käynnistää molempien spektrometrien kunnostuksen. Horneman määrättiin kunnostamaan Pfund ja muut ryhmän jäsenet käynnistivät punaisen putken virittelyn. Pfund tulikin pikavauhtia mittauskuntoon ja sillä tehtiin muutamia mittauksia oppilastöitä varten. Sen jälkeen Horneman liittyi punaisen putken korjaajiin. Optiikan toimivuus laskettiin uudelleen ja havaittiin, että muutamassa kohdassa peilien mitoituksessa ei alun perin oltu huomioitu kaikkien säteiden kulkua. Sen vuoksi signaali-kohinasuhteessa ei saavutettu parasta mahdollista tulosta. Osa peileistä uusittiin.

Alkuvaiheen jälkeen varmistuttiin, että Litrow-spektrometri saataisiin toimintakuntoon. Silloin päätettiin, että laitoksella olleista kahdesta hilaspektrometristä nimenomaan Litrow-spektrometri viritellään diodilaserkäyttöön. Diodilasersäteily muodostuu hyvin monokromaattisista osista, laserviivoista, joiden aallonpituuskaista on niin kapea, että niitä voidaan käyttää sinällään erotustarkkaan molekyylien spektroskooppiseen tutkimukseen. Näitä laserviivoja, joita kutsutaan myös moodeiksi, on kuitenkin runsaasti ja niiden erottamiseen tarvitaan monokromaattori, jonka jälkeen jäljelle jäävä yksi viiva on käyttökelpoinen molekyylitutkimuksessa. Pelkästään moodien erottamiseen Litrow-spektrometri oli kuitenkin aivan liian järeä ja tarkka laite. Toisena tavoitteena oli kuitenkin samalla saada laite, jolla voitaisiin mitata hyvällä erotustarkkuudella spektrejä myös perinteistä lähdeä käyttäen.

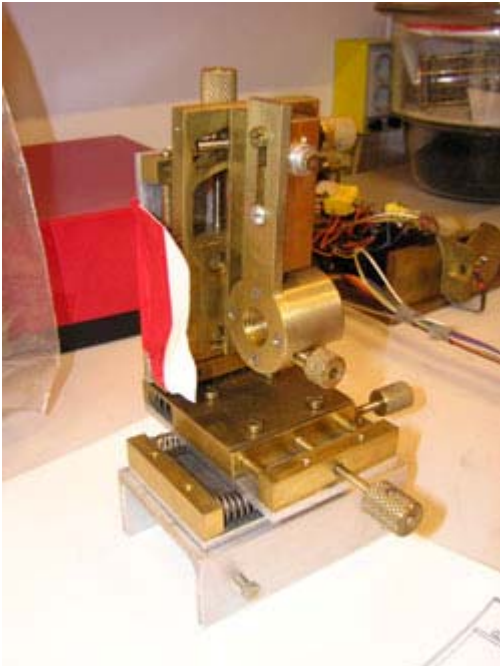
Aluksi spektroskopistit Risto Paso, Esko Kyrö, Matti Koivusaari ja Veli-Matti Horneman työskentelivät tiiviisti laitteen uusimistyössä niin, että välillä kiireisimpänä aikana olivat itse sorvaamassa ja jyrsimässä osia spektrometriin laitoksen metallityöpajassa. Aika pian vastuu toteutuksesta jäi kuitenkin pääasiassa Pason ja Hornemanin harteille, jotka saivat laitteen toimintakuntoon 1980. Kauppisen Kanadasta paluun jälkeen Horneman siirtyi Anttilan suostumuksella Kauppisen ainoaksi assistentiksi ja osallistui jatkossa jälleen Fourier-spektroskopian kehittämiseen. Paso jatkoi spektrometrin virittelyä diodilaserkäyttöön. USA:ssa työskentelyn jälkeen Kyrö osallistui hänen rinnallaan kehitystyöhön.



Kuva 30. Kyrön suunnittelema äänirautakatkoja asennettiin uusittuun spektrometriin



Kuva 31. Laitteeseen ostettiin uudet puolijohdedetektorit, kuvassa oleva indium-antimoni (InSb) ja elohopea-cadmium-telluridi (MCT) ilmaisain.



Kuva 32. Spektrometriin hankittiin erityinen sylinterilinssi, jolla voitiin optimoida hilan ja raon muodostaman viivamaisen lähteen kuvautuminen detektorille.



Kuva 33. Esko Kyrö toimi tuolloin laboratorioinsinöörin sijaisena ja osallistui diodilaserspektrometrin kehitystyöhön. Tässä hän on säättämässä diodilaserlähdettä.

Signaalinkäsittelyssä vaiheherkkä detektointi toteutettiin uuden tyyppisellä vahvistintekniikalla:

Veli-Matti Horneman. *Double Coherent Amplifier*, Report no. 112/1988, Department of Physics, University of Oulu

Hilan kääntymisen seurantaan kehitettiin interferometrinen järjestelmä:

R. Paso and V.-M. Horneman. *Interferometric Grating Control*, -Report no. 93/1982, Department of Physics, University of Oulu, pp. 22, (1982).

Myös koko hilan kääntömekanismi ja hilapöytä toteutettiin entisestä poikkeavalla menetelmällä. Se on kuvattu julkaisussa, jossa kuvataan muutenkin uusittu spektrometri:

Veli-Matti Horneman ja Risto Paso. *Littrow-Hilaspektrometrin kunnostus, (Renovation of a Littrow-type grating spectrometer)* Report no. 100/1984, Department of Physics, University of Oulu, pp. 51, (1984).

Osa Risto Pason väitöskirjan *Rotation-vibration spectroscopy of certain symmetric top molecules 1985*

mittauksista tehtiin uusitulla spektrometrillä.

Uusitukin diodilaser-hilaspektrometrin toiminta-aika jäi muutamaan vuoteen. Edellä mainittujen julkaisujen lisäksi sillä tehdyistä tutkimuksista on raportoitu seuraavasti:

Paso, R., V.-M. Horneman, and R. Anttila, *Analysis of the  $\nu_1$  band of  $CH_3I$* , J. Mol. Spectrosc., 101, 193, 1983.

Kyrö, E. and R. Paso, *Tunable diode laser spectrum of the  $\nu_2$  band of acetonitrile*, J. Mol. Spectrosc., 110, 164, 1985.

Paso, R., *Diode laser spectroscopy of the  $\nu_4$  band of  $^{13}CD_3I$* , J. Mol. Spectrosc., 114, 126, 1985.

Paso, R., E. Kyrö, and R. Anttila, *A diode laser study of the  $\nu_4$  band of  $CD_3Br$* , Can. J. Phys., 65, 703, 1987.

Alanko, S., R. Paso, and R. Anttila, *A diode laser-grating study of the  $\nu_2+\nu_5$  band of  $C_2D_2$* , Z Naturforsch. **42a** 1247-1252, 1987.

Hila-diodilaser-kehitystyön lisäksi Anttila turvasi kokeellisten mittaustulosten saannin sopimalla yhteistyöstä parisilaisen infrapunalaboratorion kanssa. Hän työskentelikin 1980 luvulla siellä lyhyen ajan. Tämän yhteistyön hedelmiä ovat mm.:

Anttila, R., R. Paso, and G. Guelachvili, *A high resolution infrared study of the  $n_4$  band of  $CH_3I$* , J. Mol. Spectrosc., 119, 190, 1986.

Pekkala, K., R. Anttila, R. Paso, and G. Guelachvili, *Simultaneous analysis of the coupled band system  $2\nu_2$ ,  $\nu_2$   $\nu_3$ , and  $2\nu_5$  of  $CD_3I$* , J. Mol. Spectrosc., 125, 358, 1987.

Pekkala, K., R. Anttila, G. Graner, and G. Guelachvili, *The infrared spectrum of  $CD_3CN$  around 5 mm;  $2n_6$ ,  $n_3 + n_6$ ,  $2n_3$  and  $n_1$  bands*, J. Mol. Spectrosc. 139, 377-404, 1990.

Itse asiassa Kari Pekkalan väitöskirjan kaikki työt ovat Guelachvilin mittaamia.

## Fourier-spektroskopian kehittäminen jatkuu

Irrallisilla resonaattorin peileillä varustetusta Spectra Physics:n HeNe-laserista rakennettiin stabiloitu 1-moodilaser (kuva 35). Se mahdollisti peilin paikan mittauksen puolesta koko matkan mittaamisen alkuperäisellä liikkuvan peilin radalla. Mutta vasta dynaaminen liikkuvan peilin säädön käyttöön otto avasi lopullisesti tien radan päähän asti. (J. Kauppinen and V.-M. Horneman. *Tilt Free Movement of a Mirror*. Research Reports in Optics, symposium of optics, November 23, 1981.)



Kuva 34. MMC-amplifier rakennettiin ohjaamaan dynaamista peilin säätöä.



Kuva 35. Laitoksella toteutettu stabiloitu 1-mooditoiminen HeNe-laser.

Järjestelmään kuului erityinen ohjausvahvistin (Moving Mirror Control MMC), joka sai peilin asennosta kertovat laser-interferenssisignaalit kolmelta liikkuvan peilin kehikkoon asennetuilta diodi-ilmaisimelta. Korjaussignaalilla ajettiin peilin asennon säätömoottoreita. Peilin liikkeestä tuleva instrumentaalinen resoluutio oli silloin  $0.0045 \text{ cm}^{-1}$ . Lähelle sitä päästiin pari vuotta myöhemmin julkaistussa työssä:

Jolma, K., J. Kauppinen, and V.-M. Horneman, *Vibration-rotation spectrum of  $\text{N}_2\text{O}$  in the region of the lowest fundamental  $\nu_2$* , J. Mol. Spectrosc., 101, 278, 1983.

Työssä raportoitiin saavutetun  $0.005 \text{ cm}^{-1}$  erotustarkkuuden. Instrumentaalisen resoluution paranemisen myötä kasvoivat myös rekisteröitävien tiedostojen koot. Myös laskettavien Fourier-muunnosten kokoa piti kasvattaa.

Kuten aikaisemmin jo viitattiin, Fourier-spektroskopiassa päästiin tosissaan liikkeelle vasta, kun riittävän suuriin laskentakapasiteettiin yltäviä tietokoneita oli saatava. Ouluun hankittiin 1970-luvun puolivälissä



Kuva 36. Fourier-spektrometrin tietokonevarustus

Hewlet-Packardin valmistama minitietokoneeksi silloin luokiteltu laitteisto M21. Alkujaan ohjelmat ajettiin siihen reikänauhalla ja tuloksetkin säilöttiin samalla tallennusmenetelmällä. Alkuvaiheessa suurin muunnoskoko oli 8192. Myöhemmin laitteisto varustettiin kahdella 1 Mt:n kiintolevyllä. Nämä näkyvät oheisessa kuvassa vasemman puoleisen yksikön alaosassa kahtena tummana osana. Myöhemmin 1970-80-luvun vaihteessa tietokoneeseen hankittiin 20 Mt:n kiintolevy-yksikkö (kuvan oikeassa alanurkassa). Tässä vaiheessa voitiin laskea 16384 pisteen Fourier-muunnos. Keskusmuistin lisäyksen jälkeen muunnoskoko kasvoi 13072 pisteeseen. Spektrometrissä tehtyjen parannusten ansioista, voitiin mitata paremmalla resoluutiolla ja interferogrammit olivat edelleen liian suuria. Sen vuoksi digitaalista suodatusta käytettiin aina ennen muunnosten laskemista. 1980-luvun alussa Kajaani-elektronikalta saatiin siellä ylijäämäksi jäänyttä tietokonevarustusta, josta kasattiin

erillinen tietokone mittaustietojen digitoimiseksi ja keräystä varten. Laskentaa varten mitatut interferogrammit siirrettiin em. tietokoneeseen.

Kauppinen esitteli dynaamisella peilinsäädöllä varustetun interferometrin käyttöä tarkkuusmittauksissa Sapporon tieteellisessä kokouksessa Japanissa 1984:

J. K. Kauppinen and V.-M. Horneman. The Use of Michelson Interferometer for Infrared Wavelength Standards, The 13th Congress of the International Commission for Optics, 20.-24.8. 1984, Sapporo, Japan.

Samaisessa kokouksessa raportoitiin eräessä esityksessä myös kuutionurkkapeilin käyttöä interferometrin peilinä ja sitä kuinka sillä voidaan päästä eroon peilin kallistelu aiheuttamasta haitasta. Kauppinen innostui kokouksen jälkeen asiasta ja hän ymmärsi, että kuutionurkkainterferometrin avulla peilin liikerataa voitaisiin selvästi pidentää.



Kuva 37. Fourier-spektrometrin kehittämistyössä 1960-luvun lopulla aloittanut Jyrki Kauppinen veti kehittämisprojektia 1980-luvun puoleen väliin asti.

## KUUTIONNURKKAINFEROMETRI

Dynaamisesti säädetyn tasopeili-interferometrin elinikä jäi näin lyhyeksi, kun 1984 ryhdyttiin jo toteuttamaan seuraavaa parannusta spektrometrissä. Kauppinen keskittyi optiikan ja mekaniikan suunnitteluun. Horneman hankki Kajaani-elektronikalta siellä epäkurantiksi käyntyä tietokonevarustusta ja kasasi niistä uuden mittaustietokoneen ja ohjelmoi uudelleen mitaus- ja laskentaohjelmat. Nyt vasta luovuttiin hitaasta integroivasta digitaalivolttimittarista interferogrammin rekisteröinnissä. Mittauksissa ja laskennassa oli omat HP 1000-sarjan tietokoneensa. Ensimmäistä kertaa uusitusta kuutionnurkkainferometrillä ja pitkällä radalla varustetusta Fourier-spektrometristä raportoitiin 1985 kansainvälisissä kokouksissa:

V.-M Horneman and J. Kauppinen. *High Accurate IR Spectra with A Cube Corner Interferometer*, 1985 International Conference on Fourier and Computerized Infrared Spectroscopy, Ottawa, Canada, June 24.-28.1985.

J. Kauppinen and V.-M. Horneman. *Cube Corner Interferometer With The Resolution of About 0.001  $cm^{-1}$* , Ninth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Riccione, 16.-20. September 1985.

Noihin aikoihin kansainvälisessä IR-yhteisössä oli valmisteilla tarkkuusmittaustuloksina aaltolukustandardeja sisältävä kirja. Oulussa lupauduttiin tuottamaan mittaustulokset alueelle 500-900  $cm^{-1}$ . Kyseeseen tulleet veden, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>:n ja OCS:n spektrit oli mitattu spektrometrin edellisillä versioilla mutta koska juuri oli saatu toimintakuntoon uusi spektrometri, jolla tulokset ennusteiden mukaan olisivat vielä paremmat, houkutus näyttää maailmalle oli liian suuri. Jopa uhkarohkeasti standardikirjaa varten ryhdyttiin tuottamaan tulokset ensimmäisinä varsinaisina mittauksina uudella järjestelmällä. Tulokset julkaistiin G. Gueachvilin ja K.Narahari Raon toimittamassa standardikirjassa:

Kauppinen, J. and V.-M. Horneman, *About 120 pages in "Handbook of infrared standards with spectral maps and transition assignments between 3 and 2600  $\mu m$ "*, edited by G. Guelachvili and K. Narahari Rao, Academic Press, 1986.

Kauppinen siirtyi 1985 turkuun professorksi ja Horneman nimitettiin tekniseen virkaan, johon ei kuulunut tutkimustyötä. Molemmat osallistuivat lisäksi samaan aikaan suomalaisen kaupallisen Fourier-spektrometrin kehitystyöhön. Sen vuoksi raportit järjestelmästä viivästyivät ja ilmestyivät vasta 1990-luvun alussa:

Kauppinen, J., and V.-M. Horneman, *Large aperture cube corner interferometer with a resolution of 0.001  $cm^{-1}$* , Applied Optics, 30, 2575-2578, 1991.

Horneman, V.-M., and J. Kauppinen, *A high performance infrared Fourier transform spectrometer*, Acta Univ. Ouluensis, A238, 1-32, 1992.

Spektrometrissä oli edelleen käytössä alkuperäinen Golay-detektoriteknikka ja se rajoitti viime kädessä saavutettavan erotustarkkuuden. Niinpä tutkimuksissa

Hotokka, M., J. Korppi-Tommola, and V.-M. Horneman, *A high resolution study of the 17.5  $\mu m$  infrared band of deuteromethyl bromide*, J. Mol. Spectrosc., 122, 9, 1987.

Hietanen, J., K. Jolma, and V.-M. Horneman, *The infrared calibration lines of HCN in the region of  $\nu_2$  with the resolution of 0.003  $cm^{-1}$* , J. Mol. Spectrosc., 127, 272, 1988.

Alanko S., V.-M. Horneman, and J. Kauppinen, *The  $\nu_3$  band of CH<sub>3</sub>I around 533  $cm^{-1}$* , J. Mol. Spectrosc., 135, 76-83, 1989.

Graner, G., V.-M. Horneman, G. Blanquet, J. Walrand, M. Takami, and L. Jörissen, *A precise determination of the  $A_0$  rotational constant of propyne*, J. Mol. Spectrosc., 135, 32-44, 1989.

Horneman, V.-M., S. Alanko, and J. Hietanen, *Difference band  $\nu_5-\nu_4$  of acetylene C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>*, J. Mol. Spectrosc., 135, 191-193, 1989.

Horneman, V.-M., G. Graner, H. Fakour, and G. Tarrago, *Propyne at 30 mm; A line by line simulation of the  $\nu_{10}$  band*, J. Mol. Spectrosc., 137, 1-8, 1989.

jouduttiin tyytymään vaatimattomampaan resoluutioon. Kaukaisessa infrapunassa sijaitsevan asetyleenin erotusvyössä mittauksessa päästiin lähimmäs parasta mahdollista. Resoluutio  $0.0012 \text{ cm}^{-1}$  saavutettiin kuitenkin hyvin vaatimattomalla signaalikohinasuhteella.



Kallista bolometritekniikkaa (1980-luvulla hinta oli noin 80000 mk, 13500 €) voitiin kokeilla Fourier-spektrometrissä. Monien turhi- en yritysten jälkeen huomattiin, että kunnollisia tuloksia voitiin saada vain, kun dewarin kylmän He-nesteestä höyrystyvää kaasua pumpattiin niin, että sen paine laski 14 Torr:iin. Silloin nestemäisen heliumin lämpötila pienee teorian mukaan 4.2 K:stä 1.4 -1.8 K:iin. Paineen laskun jälkeen voitiin todeta, että bolometrin S/N suhde parani merkittävästi.

Tästä pääteltiin, että suurilla peileillä toteutetusta interferometrillä tuli "liikaa" signaalia, joka lämmitti Ge-elementin selvästi 4.2 K:ä korkeampaan lämpötilaan.

Mittauksen aikaista He-tilan pumppausmenettelyä käyttäen onnistuttiin 1987 tekemään muutama mittaus Ge-bolometridetektorilla. Neljän interferogrammin yhteenlaskestusta mittauksesta voitiin määrittää erotustarkkuudeksi  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ .

Kuva 38. Bolometri-ilmaisimen He-dewari ja ilmaisimen esivahvistin. Dewarin yläosassa on säiliö nestetyypelle ja sen alla nesteheliumille. Bolometri-elementtin teline on kiinnitetty heliumastian pohjaan.

Tulos julkaistiin vasta 1991 artikkelissa Kauppinen, J., and V.-M. Horneman, *Large aperture cube corner interferometer with a resolution of  $0.001 \text{ cm}^{-1}$* , Applied Optics, 30, 2575-2578, 1991.

Bruker-spektrometrin tulon jälkeen 1988 Oulussa rakennetun Fourier-spektrometrin käyttö hiipui kokonaan. 1990-luvun alussa se ensin vuokrattiin ja myöhemmin myytiin Kauppiselle Turkuun sen jälkeen, kun Scanopticsin rakentama uusi spektrometrin konkurssin seurauksena toimitettiin Turkuun keskeneräisenä. Perusteluna Kauppisella oli saada spektroskooppista työskentelyä varten laite mutta taustalla pontimena saattoi olla myös se, että ko. laitteeseen ja sen kehittämiseen liittyi niin paljon hänen henkilökohtaista panostaan, että tuntui tärkeältä saada se omaan hallintaan. Laitteella ei nimittäin Turussa ole tiettävästi tehty yhtään julkaisukelpoista tutkimusta.

## YRITYS KAUPALLISTAA IR-SPEKTROSKOPIAN TIETÄMYSTÄ

Oulun infrapunalaboratorio siirtyy käyttämään kaupallista laitetta

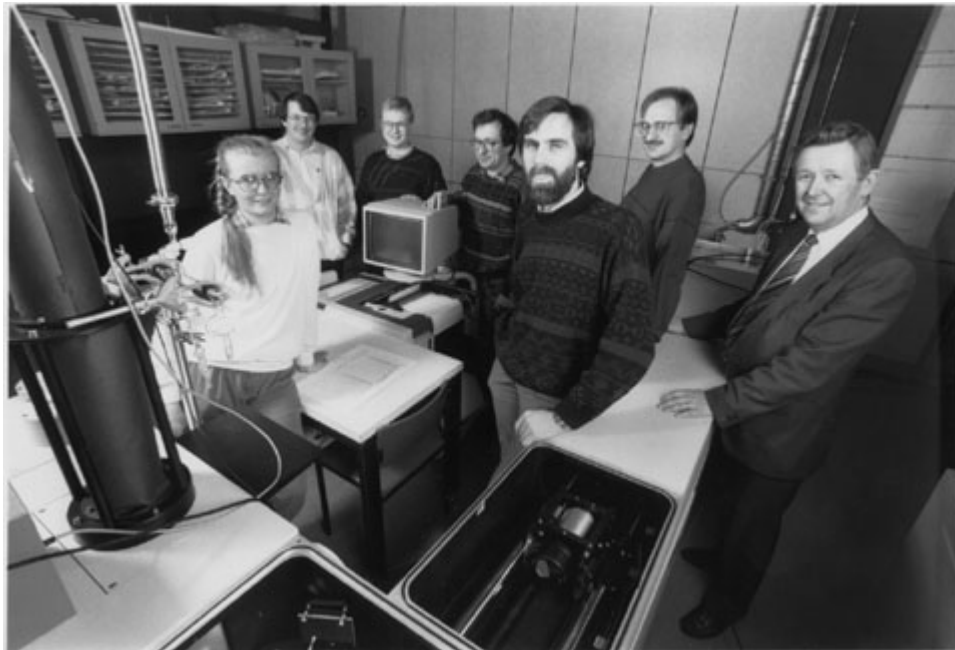
1980-luvun alkuvuosina Kauppisella virisi ajatus hyödyntää Fourier-menetelmästä ja infrapunaspektroskopiasta hankittua tietämystä kaupallisesti. Ensimmäinen vakava yritys aloitettiin Orion-yhtymän kanssa. Horneman työskenteli Orionin palkkaamana pari kuukautta tehtävänänsä selvittää mahdollisuus yhdistää Fourier-infrapunaspektrometri kaasukromatografiin. Selvityksessä todettiin yhdistäminen teknisesti mahdolliseksi. Taloudellisten syiden vuoksi Orion kuitenkin luopui projektista selvitystyön jälkeen.

1980-luvun puolessa välissä tietämyksen kaupallistamisasia sai sitten uutta vauhtia, kun käynnistettiin suomalaisen hyvän erotustarkkuuden spektrometrin kaupallinen kehitystyö. Kaupallisena kehittäjänä aloitti Espoolainen Scanoptics Oy, joka oli jo jonkin aikaa toiminut optiikan alalla. Jyrki Kauppisella oli hankkeessa tieteellinen vastuu ja Veli-Matti Horneman vastasi puolestaan spektrometrin otanta- ja laskentajärjestelmän kehittämisestä sekä toimi ilmaisutekniikan asiantuntijana. Kehityshanke sovittiin muutamien yliopistojen ja em. yrityksen yhteishankkeeksi, jonka tuloksena mukana olleiden yliopistojen oli määrä saada Scanopticsin rakentama spektrometri käyttöönsä. Oulun yliopiston Fysiikan laitos oli yksi sopijapuolista. Tavoitteena oli uusi Fourier-spektrometrin, joka silloisen suunnitelman mukaan olisi täydentänyt täällä jo ollutta laitetta. Siten sen toiminta-alueeksi suunniteltiin lähinnä keski-infrapunaa ( $1000-6000\text{ cm}^{-1}$ ).

Ensimmäistä laitetta ryhdyttiin rakentamaan Helsingin yliopiston Kemian laitokselle ja toisen oli määrä tulla Ouluun. Oulun infrapunaryhmä saikin rahoituksen järjestymään niin, että hanketta voitiin ryhtyä valmistelemaan 1987. Oulussa ei kuitenkaan tyydytty pelkästään odottamaan Scanopticsin toimituksen valmistumista. Helsingin yliopiston laitetoimitus oli nimittäin viivästynyt ja laite ei toiminut Helsingissä toivotulla tavalla. Ongelmia oli lähinnä vakuumi- ym. tekniikan toimimisessa. Oulun infrapunaryhmä päätti järjestää tarjouskilpailun, johon kutsuttiin Scanopticsin lisäksi saksalainen Bruker ja kanadalainen Bomem.

Bruker-yhtymä oli kehittänyt suomalaista suunnitelmaa vastaavalla tekniikalla hyvän erotustarkkuuden Fourier-spektrometrin, joka oli myyntivalmiiksi hiottuna vuoden 1986 tietämissä. Tekniseltä toimivuudeltaan se oli edellä Scanopticsin tuotetta. Kun Bruker lisäksi oli tulossa vahvasti laitteellaan markkinoille ja halusi sen vuoksi hinnoitella laitteensa kilpailukykyiseksi, se oli myös tarjouskilpailun hinta-arvion voittaja. Näiden seikkojen vuoksi Ouluun päädyttiinkin hankimaan kotimaisen spektrometrin sijasta Brukerin valmistama laite. Hankintapäätöksen jälkeen Anttila ja Horneman matkustivat Saksaan neuvottelemaan toimituksen yksityiskohdista ja sisällöstä. Laitteen toimitus tapahtui kesällä 1988.

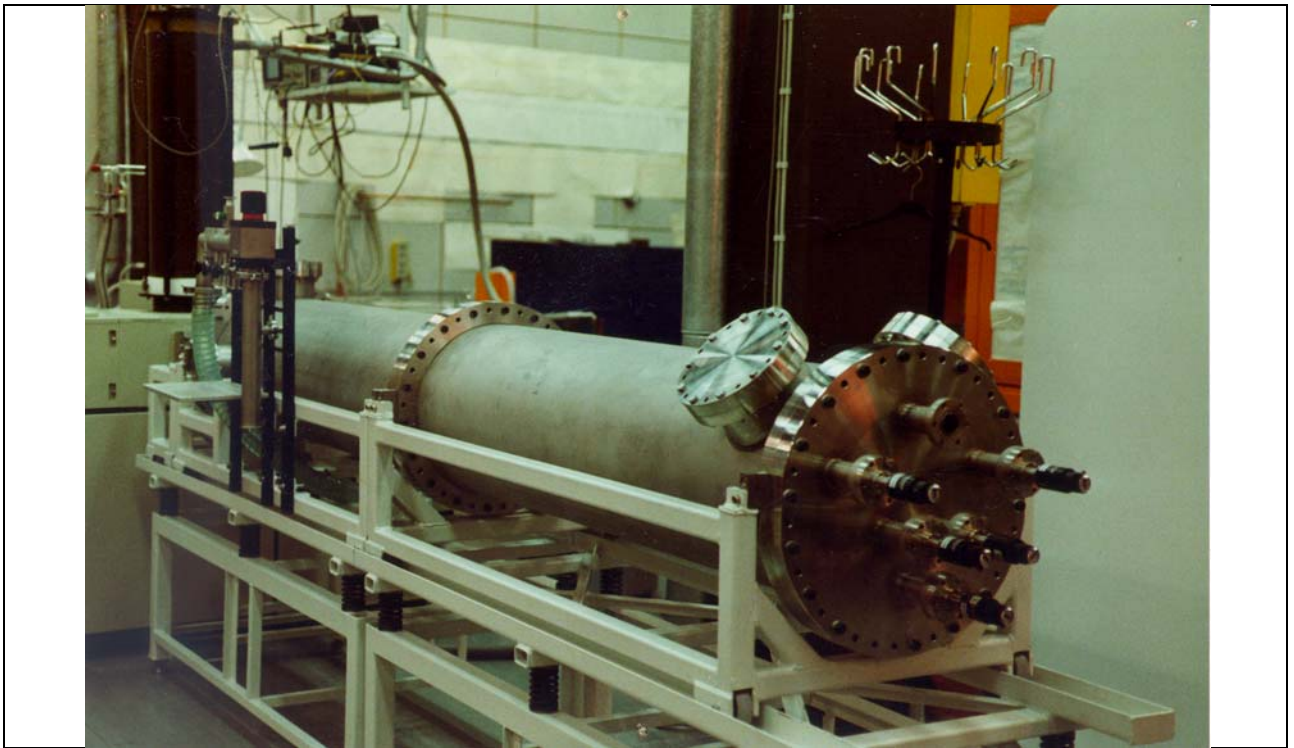
Kun suomalaisessa spektrometrin kehityshankkeessa Turun yliopistollekin rakennetun laitteen tekniikassa oli ongelmia ja se toimitettiin sitten keskeneräisenä, ajautui Scanoptics konkurssiin 1990-luvun alkuvuosina. Jälkiviisaasti voisi arvioida, että projektissa oltiin liikkeellä liian myöhään, liian pienellä panostuksella. Luultavasti myös tieteellisellä johtajalla, jolla oli pitkäaikaisin ja syvin kokemus Fourier-tekniikasta ja laitekehitystyöstä olisi pitänyt olla painavampi asema projektissa.



Kuva 39. Infrapunatutkimusryhmä tyytyväisenä uuden laitteen ääressä. Vasemmalta: Anne-Maaria Ahonen (silloin vielä tyttönimellään Tolonen), Kari Pekkala, Seppo Alanko, Risto Paso, Matti Koivusaari, Veli-Matti Horneman ja ryhmän vetäjä professori Rauno Anttila.

## LAITEKEHITYSTÄ KAUPALLISEN LAITTEEN OHESSA

Vuonna 1988 hankittuun Bruker IFS-120HR -spektrometriin ostettiin ensin myös teollisesti valmistettu näytekyvetti, jossa teoreettinen maksimiabsorptiomatka oli noin 40 m. Käytännössä matka ei voinut olla kovin paljon yli 20 m. Ko. näytekyvettä käytettiin kuitenkin useita vuosia. Aika pian 1990-luvun alussa alettiin kuitenkin suunnitella kyvettä, jolla olisi mahdollista mitata huomattavasti pidemmällä absorptiomatkoilla. Kyvetin toteutuksesta tuli Tarmo Ahosen lisensiaattityö. Kyvetin teoreettinen maksimimatka on 200 m. Yli 171 m:n matkoilla optiikan säädöt alkavat kuitenkin olla epävakaita. Silloin toimitaan käytettyjen mikrometrisäätimien tarkkuuden ylärajoilla ja pienetkin muutokset, esim. jännityksen laukeamiset, säätimissä aiheuttavat suuren poikkeaman optiikassa. Matkasta 171.6 m on muodostunut käytännön yläraja. Kyvetin kaasutilavuus on 240 litraa. White-tyyppisen moniheijastusoptiikan peilien väli on 2.4 m. Lyhin absorptiomatka on siten n. 9.6 m, joka on peilien väli 4 kertaa. Tarkasti ottaen matkaan tulee tulo- ja lähtöpuolella pienet lisät, jotka muodostuvat T-peilin pinnan etäisyydestä kyvetin ikkunoista.



Kuva 40. Tarmo Ahosen suunnittelema White-tyyppinen moniheijastuskyvetti kaasumaisten molekyylien infrapunaspektroskooppisia tutkimuksia varten. Tekninen cad-suunnittelu on Aarre Solarannan tekemä. Laite valmistettiin Fysiikan laitoksen laitekehityspajalla 1990-luvulla. Peilien säätö on järjestetty tehtäväksi ulkopuolelta kaupallisilla läpivienneillä. Mikrometrisäätimet ovat tankin sisällä.

Vähän myöhemmin, kun mittauksia tehtiin myös Max-laboratoriossa, suunniteltiin ja rakennettiin myös toinen näytekyvetti. Suunnittelun yhtenä lähtökohtana oli siirrettävyys, jotta sitä voitiin käyttää myös Max-laboratoriossa. Pää toteutusvastuu oli Pekka Karhulla, jonka pro gradu -lopputyö kyvetti oli. Teknisen cad-suunnittelun myös tähän kyvettiin teki Aarre Solaranta.

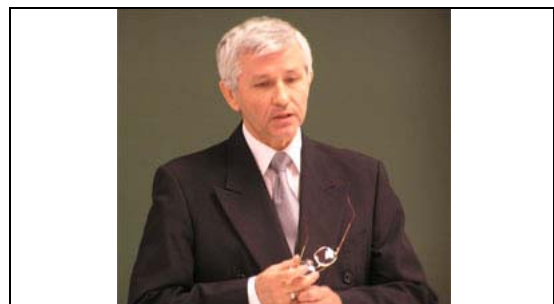


Kuva 41. Yleiskuva infrapunaboratoriosta 1990-luvun lopulla. Molemmat rakennetut näytekyvetit ovat toimintavalmiina kytkettyinä spektrometriin.

## KANSAINVÄLISTÄ YHTEISTYÖ JATKUU

1970 ja -80 -luvuilla Oulun infrapunaboratoriolle kehittyi monipuolinen kansainvälinen yhteistyö eri maiden infrapunatutkimusryhmien välille. Eräänä tärkeänä syynä silloin oli, että Oulussa oli erotus- ja aaltolukutarkkuudeltaan paras tutkimuslaitteisto.

Kansainvälistä mittausyhteistyötä jatkettiin myös kaupallisen spektrometrin hankinnan jälkeen. Vanhojen yhteistyötahojen ranskalaisten ja saksalaisten tutkimusryhmien rinnalle syntyi yhteistyötä venäläisten, ukrainalaisten, italialaisten, unkarilaisten, tšekkiläisten ja kanadalaisten tutkijoiden kanssa.



Kuva 42. Prof. Ulenikov

Hegelundin kanssa jatkettiin allenein tutkimuksia:

Hegelund, F., R. Anttila, and S. Alanko, Determination of  $A_0$  and  $\nu_2$  for allene from high-resolution infrared spectra, *J. Mol. Spectrosc.*, 141, 309-316, 1990.

Hegelund, F., N. Andersen, and M. Koivusaari, Ground state constants and K-type doubling for allene, *J. Mol. Spectrosc.*, 149, 305-313, 1991.

Koivusaari teki kokeellisen osan deuteroidun metyylikloridin tutkimuksessa Meyerin ryhmälle:

Dupre-Maquaire, J., J. Dupre, F. Meyer, C. Meyer, and M. Koivusaari, *High-resolution analysis of the  $\nu_3$  and  $\nu_6$  bands of  $CD_3Cl$* , J. Mol. Spectrosc., 146, 369-374, 1991.

Samalle ryhmälle mitattiin myös CICN-molekyylin spektrit:

Meyer, F., J. Dupre, C. Meyer, M. Koivusaari, and G. Blanquet, *A complete study of the  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $2\nu_2$  bands of  $CICN$  with their associated hot bands*, Mol. Phys., 83, 741-756, 1994.

Tomskin yliopiston professori Ulenikovin ryhmän kanssa on julkaistu mm. artikkelit:

Ulenikov, O.N., R.N.Tolchenov, M.Koivusaari, S.Alanko, and R. Anttila, *Study of the Fine Rotational Structure of the  $\nu_2$  Band of HDS*, J. Mol.Spectrosc., 170, 1-9, (1995)

Ulenikov, O.N., R.N.Tolchenov, M.Koivusaari, S.Alanko, and R. Anttila, *High-Resolution Study of Deuterated Hydrogen Sulphide in the Region 2400-3000  $cm^{-1}$* , J. Mol.Spectrosc., 170, 397-416 (1995)

Ulenikov, O. N., G. A. Onopenko, S. Alanko, M. Koivusaari, and R. Anttila, *High Resolution Fourier Transform Spectrum of  $H_2S$  in the Region of 3300-4080  $cm^{-1}$* , J. Mol. Spectrosc. 176, 236-250, (1996).

Ulenikov, O. N., A. B. Malikova, M. Koivusaari, S. Alanko, and R. Anttila, *High Resolution Vibrational-Rotational Spectrum of  $H_2S$  in the Region of the  $\nu_2$  Fundamental Band*, J. Mol. Spectrosc. 176, 229-235, (1996).

Ulenikov, O. N., G. A. Onopenko, N. E. Tyabaeva, J. Schroderus, S. Alanko, and M. Koivusaari, *High Resolution Fourier Transform Spectrum of the  $CHD_3$  Molecule in the Region of 1850 - 2450  $cm^{-1}$ : Assignment and Preliminary Analysis*, J. Mol. Structure. 517-518, 25-40 (2000)

Ulenikov, O. N., G. A. Onopenko, N. E. Tyabaeva, R. Anttila, S. Alanko, and J. Schroderus, *Rotational Analysis of the Ground State and the Lowest Fundamentals  $\nu_3$ ,  $\nu_5$ , and  $\nu_6$  of  $^{13}CH_3D$* , J. Mol. Spectrosc. 201, 9-17 (2000)

Ulenikov, O. N., G. A. Onopenko, N. E. Tyabaeva, J. Schroderus, and S. Alanko, *Study on the Rotational-Vibrational interactions and  $a_1/a_2$  Splittings in the  $\nu_3/\nu_5/\nu_6$  Triad of  $CH_3D$* , J. Mol. Spectrosc, 200, 1-15 (2000).

joiden laboratoriotutkimukset on tehty Oulussa. Ulenikov työskenteli myös useaan otteeseen Oulussa.

Metyyliamiinia tutkittiin unkarilaisen Lajos Sztrakan kanssa:

Sztraka, L, S. Alanko, and M. Koivusaari, *Coupling between the first inversion and the third torsional levels in the infrared spectrum of methyl amine*, A.C.H-Models in Chemistry 134, (2-3), 219-231, (1997).

Sztraka, L, S Alanko, M. Koivusaari, *Irregularity in the high resolution wagging band of methyl amine*, J. Mol. Structure 410-411, 391-395, (1997).

Seppo Alanko ja Jari Pietilä tutkivat italialaisten kanssa metyylijodidia:

Carocci, S., A. Di Lieto, A. De Fanis, P. Minguzzi, S. Alanko, and J. Pietilä, *The Molecular Constants of  $^{12}CH_3I$  in the Ground and  $\nu_6=1$  Excited Vibrational State*, J. Mol. Spectrosc. 191, 368-373 (1998)



Kuva 43. Matti Koivusaari huolehti 1990-luvulla Buker spektrometrin operoinnista samalla, kun teki myös analyysityötä väitellen 1997 aiheenaan deuteroidun metyyli-jodidin infrapunatutkimukset.

## TYÖTÄ TARKKUUDEN PARANTAMISEKSI

Kaupallisella spektrometrillä jatkettiin myös tarkkojen spektrien mittaamista kalibrointitar-koituksiin. Muun muassa 1990-luvun alussa mitatut OCS:n tulokset

Horneman, V.-M., M. Koivusaari, A.-M. Tolonen, S. Alanko, R. Anttila, R. Paso, and T. Ahonen, *Updating OCS  $2\nu_2$  band for calibration purposes*, J. Mol. Spectrosc. 155, 298-306, 1992.

kelpuutettiin myöhemmin aaltoluku-standardiksi.

1990-luvun puolivälissä käynnistettiin projekti, jossa oli tarkoituksena siirtää 10 mikrometrin ( $\mu\text{m}$ ) lähellä olevien tarkkojen  $\text{CO}_2$ :n laserviivojen tarkkuus kaukaisen infrapunan alueelle, jossa aallonpituus on suurempi kuin 18  $\mu\text{m}$ . Ajatuksena siirrossa oli käyttää hyväksi tietoa tiettyjen molekyylien ( $\text{CS}_2$ , OCS) energiatilojen molekyylin sisäistä kytkeytymistä toisiinsa: tietyillä kaukaisen IR:n spektriviivoja vastaavilla usealla energiapaketilla voidaan molekyyli siirtää toiseen useamman tilan kautta lopulliseen rotaatio-värähdystilaan, johon päästää 10  $\mu\text{m}$ :n viivoja vastaavalla suuremmalla energia-annoksella yhdellä harppauksella.

Rikkihiilen isotooppien ( $^{12}\text{CS}_2$ ,  $^{13}\text{C}_2$ ) erotusvyön ( $\sim 260\text{ cm}^{-1}$ , 38  $\mu\text{m}$ ) mittaukset tehtiin Ruotsin Lundissa Max-laboratoriossa Bruker IFS-120HR spektrometrillä käyttäen lähteenä synkrotronisäteilyä. Ko. laitteella oli tarkoitus mitata myös 25  $\mu\text{m}$ :n kohdalla oleva alin perusvärähdysvyö mutta synkrotronisäteilyn IR-spektrometrissä silloin käyttökelpoinen alue ei kat-  
tanut tätä aallonpituusaluetta.

Alimman perusvärähdysvyön mittaus jäi siten tehtäväksi Oulun omalla spektrometrillä, jota laajennettiin 1996 niin, että sillä saavutetaan yhtä hyvä erotustarkkuus kuin Max-laboratorion laitteella. Tarkkoja mittauksia ajatellen tuloksissa havaittiin kuitenkin vika, joka tuotti lievästi epäsymmetrisiä spektriviivoja. Epäsymmetrisyys puolestaan esti viivojen tar-  
kan paikanmäärityksen. Vika johtui liikkuvan peilin poikkeamisesta oikeasta suunnasta 3.6 metrin radalla. Vian korjaamiseksi spektrometriin oli tehtävä parannuksia. Radan alkuperäiset tuet korvattiin säädettävillä. Laitte varustettiin säätölaserilla, jolla rata voitiin säätää oi-  
kean suuntaiseksi. Säätölaserin avulla voitiin myös mitata peilin poikkeamat oikeasta suun-  
nasta spektrometrin kotelon ollessa vakuuimissa. Pääsyyinä vikaan oli, että säädöt, jotka teh-  
tiin laitteen ollessa avoinna – muuten niitä ei voi tehdä – muutuivat, kun spektrometri-  
tankista poistettiin ilmat. Muutoksia ja kehitettyä säätömenetelmää kuvataan artikkelissa

Horneman, V.-M., *Improved Wavenumber Tables of the  $\nu_2$  and  $2\nu_2$  Bands of OCS and Guides for Accurate Measure-  
ments*. J. Opt. Soc. Am. B 21, 1050-1064 (2004).

Kun liikkuvan peilin kulku saatiin viimein riittävän hyvin hallintaan 2000-luvun alussa voitiin Oulun spektrometrillä tehdä puuttuvat mittaukset  $\text{CO}_2$ -lasertarkkuuden siirtoprojektissa.  $\text{CS}_2$ -töissä

Horneman, V.-M., R. Anttila, J. Pietilä, S. Alanko and M. Koivusaari, *Transferring the high accuracy of  
the 10  $\mu\text{m}$   $\text{CO}_2$  laser bands to far infrared region with internal calibration of  $\text{CS}_2$* . J. Mol. Spectrosc.  
229, 89-107 (2005).

ja

Horneman, V.-M., R. Anttila, S. Alanko, and J. Pietilä, *Transferring calibration from  $\text{CO}_2$  laser lines to  
far infrared water lines with the aid of the  $\nu_2$  band of OCS and the  $\nu_2$ ,  $\nu_1-\nu_2$ , and  $\nu_1+\nu_2$  bands of  
 $^{13}\text{CS}_2$ . Molecular constants of  $^{13}\text{CS}_2$* . J. Mol. Spectrosc. 234, 238-254 (2005).

käytettiin siten sekä Max-laboratorion synkrotronilähteellä tehtyjä mittauksia että Oulun spektrometrillä mitattuja tuloksia.

Rauno Anttila oli työskennellyt aktiivisesti emeritusprofessorina laitoksella eläkkeelle jääntinsä jälkeen ja osallistui em. töiden analyysityöhön. Viimeksi mainittu artikkeli jäi myös hänen viimeiseksi. Hän menehtyi talven 2005-2006 aikana nopeasti edenneen vaikean sairautensa murtamana heinäkuussa 2006.

Edellä mainittu OCS-työ tehtiin pelkästään Oulun tulosten perusteella. Parannetulla Oulun spektrometrillä mitattiin vielä entistä tarkemmat standardeiksi tarkoitetut tulokset ilokaasun ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ja hiilidioksidin ( $\text{CO}_2$ ) alimmista perusvärähdyksistä  $580\text{ cm}^{-1}$ :n ( $17.2\ \mu\text{m}$ )  $670\text{ cm}^{-1}$ :n ( $14.9\ \mu\text{m}$ ) alueella. Kuriositeettina voidaan mainita, että molemmat ovat kasvihuoneilmiön kannalta tärkeällä aallonpituusalueella, sillä maapallolta lähtevän lämpösäteilyn intensiteetin maksimi sattuu samalle aallonpituusalueelle. Oulun mittausten tavoitteena oli kuitenkin varmistaa vain kyseisten spektriviivojen aaltolukutarkkuus. Tulokset esitetään artikkelissa.

V.-M. Horneman, *High accurate peak positions for calibration purposes with the lowest fundamental bands  $\nu_2$  of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$* . J. Mol. Spectrosc. 241, 45-50 (2007).

Perusteluna tälle työlle oli lisäksi se, että Oulussa rakennetulla spektrometrillä 1980-luvulla aikaisemmin mainittuun standardikirjaan mitatuissa spektreissä havaittiin samantyyppinen virhe spektriviivoissa. Viimeksi mainitulla mittauksella tuli siten oikaistua omien aikaisempien mittausten puutteita.

Oulun tarkkuusmittaukset kattoivat näiden mittausten jälkeen aallonpituusalueen  $9.1 - 100\ \mu\text{m}$  poisluettuna alue  $10-11.1\ \mu\text{m}$ .

## KOKEILUJA SYNKROTRONISÄTEILYLLÄ

Vuonna 1993 liityimme pyynnöstä Max-laboratoriossa Ruotsissa Lundin yliopistossa vuosikymmenen alussa käynnistyneeseen projektiin, jonka tavoitteena oli käyttää synkrotronikihdyttimen intensiivistä säteilyä Fourier-infrapunaspektrometrin lähteenä. Projekti oli törmännyt teknisiin vaikeuksiin, joiden voittamiseen kokemuksestamme interferometriasta toivottiin olevan apua. Risto Paso ja Veli-Matti Horneman työskentelivät Max-laboratoriossa intensiivisesti muutaman lyhyen ajanjakson 1993-94. Niiden aikana saatiin järjestelmä sellaiseen kuntoon, että 1994 onnistuttiin mittaamaan propiini- $\text{d}_1$ :n  $\nu_{10}$  vyön spektri aaltolukualueella  $300-400\text{ cm}^{-1}$ . Analyysityön jälkeen tutkimus julkaistiin seuraavana vuonna:

R. Paso and V.-M. Horneman. *High Resolution Infrared Measurement of the  $\nu_{10}$  Band of Propyne- $\text{d}_1$  Using a Synchrotron Radiation Source*, J. Mol. Spectrosc. 172, 536 - 542 (1995),

joka on ensimmäinen koskaan julkaistu korkean resoluution infrapunatyö, jossa on käytetty synkrotronisäteilyä lähteenä.



Kuva 44. Risto Paso mittaustyössä Max-laboratoriossa 1993.

Matti Koivusaari ja Veli-Matti Horneman onnistuivat parin viikon mittausjakson aikana mittaamaan  $\text{CS}_2$ :n kahden perusvärähdyksen erotusvärähdysvyön, joka julkaistiin osana laajempaa kalibrointityötä 10 vuotta myöhemmin:

Horneman, V.-M., R. Anttila, J. Pietilä, S. Alanko and M. Koivusaari, *Transferring the high accuracy of the 10  $\mu\text{m}$   $\text{CO}_2$  laser bands to far infrared region with internal calibration of  $\text{CS}_2$* . J. Mol. Spectrosc. 229, 89-107 (2005)

Kahden viikon mittausmatkoilla oli tyypillistä, että ensimmäinen viikon aikana spektrometri säädettiin hyvään mittauskuntoon ja tehtiin koemittauksia, joiden perusteella sitten esitettiin toivomuksia synkrotronisäteilyyn suhteen. Säteen paikan ja suunnan stabiilisuuden suhteen IR-mittaukset olivat nimittäin erilaiset kuin muilla säteilylinjoilla. Säteilylähteen kohinahan saattaa tervellä kokonaan Fourier-spektroskopian läpäisyedun. Varsinaiset mittaukset voitiin yleensä tehdä toisen viikon aikana. Mittausmatkoilla työskenneltiin 24 tuntia vuorokaudessa lepoaikoja porrastaen:

" Klo 21 Pumppauksen jälkeenkään ei saatu signaalia. Osoittautui, että uuden bolometrin vahvistin oli syönyt sekä akut että paristot. Vanhankaan bolometrin käyttö ei enää onnistu. Paristoja käytiin ostamassa huoltoasemalta: 4 kpl 190 Kr."

"Klo 7.15: Uutta sädettä odotellessa vianetsintää jatkettiin vian etsintää uuden bolometrin elektroniikasta. Vian aiheuttajaksi osoittautui tantaalikondensaattori."

Mittausjakson aikana tehtiin kokeellinen työ synkrotronisäteilyyn avulla ranskalaisten pro-piinitutkimukseen:

Pracna, P., G. Graner, J. Cosleou, J. Demaison, G. Wlodarchzak, V.-M. Horneman, and M. Koivusaari, *Rovibrational and Rotational Spectroscopy of Levels of Propyne around 1000  $\text{cm}^{-1}$* . J. Mol. Spectrosc. 206, 150-157, (2001).

Müller, H. S. P. , P. Pracna, and V.-M. Horneman, *The  $\nu_{10} = 1$  Level of Propyne,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ , and Its Interactions with  $\nu_9 = 1$  and  $\nu_{10} = 2$*  J. Mol. Spectrosc. 216, 397-407 (2002).

Tuloksia julkaistiin vielä 2004:

Pracna, P., H.S.P. Müller, S Klee, and V.-M. Horneman, *Interactions in symmetric top molecules between vibrational polyads: rotational and rovibrational spectroscopy of low-lying states of propyne  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$* . Mol. Phys. 102, number 14-15, 1555-1568 (2004).



Kuva 45. Max-laboratoriossa infrapunaspektrometri on sijoitettu avoimeen ja valoisaan mittaushalliin. Spektrometrin säätöjä täytyi joskus tehdä sen vuoksi hupun alla. Oulussa rakennettu moniheijastuskyvetti erottuu valkorunkoisena.

Toukokuussa vuonna 1997 Jyrki Schroderus ja Veli-Matti Horneman ajaa köytyttivät (1300 km 10.-12.5) Lundiin Oulun yliopiston Toyota-maasturilla, auto täynnä laboratoriolaitteita ja tarvikkeita.



Kuva 46. Jyrki Schroderus poistaa vettä metyyylisilani-näytteestä Max-laboratoriossa.

"16.5. Keskusteltiin Mikael Erikson kanssa mahdollista syistä S/N suhteen vaihteluun. Parhaimmaksi arvaukseksi pääteltiin kiihdyttimen ja IR-spektrometrin välisen erotusikkunan pintaan palanutta mustaa täplää. Jos latauksesta toiseen vaihtelevan säteen paikka sattuu

täplän kohdalle, säteen liike mittauksen aikana aiheuttaa kohinaa. Ikkuna päätettiin vaihtaa. Sen vuoksi säteilyä on saatavilla seuraavana päivänä iltapäivällä."

Metyylisilaanin mittaukset 41.6 m absorptiomatkalla eivät tuottaneet toivottua tulosta.

Vaiherikkaiden säätöjen, ongelmien ratkaisujen ja testimittausten jälkeen 24.-25.5. onnistuttiin havaitsemaan synkrotronimittauksen avulla ensimmäistä kertaa kaksi deuteroidun metyyylisilaanin erittäin heikkoa torsiovyötä alueella 200-350  $\text{cm}^{-1}$ . Mittauksessa käytettiin Max-laboratorion uutta lämpötilaltaan säädettävää näytekyvettä. Sillä voitiin mitata yksi ajo kerrallaan, jonka jälkeen säätö oli tarkistettava. Tutkimuksen tulokset julkaistiin 2002:

Schroderus, J. and V.-M. Horneman, M. S. Johnson, N. Moazzen-Ahmadi, and I. Ozier. *High Resolution Far-Infrared Torsional Spectrum of  $\text{CH}_3\text{SiD}_3$  Using a Synchrotron Radiation Source*. J. Mol. Spectrosc. 215, 134-143 (2002).

Max-laboratoriossa oli Oulusta mukana uusi näytekyvetti (Kuva 41), jota käyttäen mitattiin  $^{13}\text{CS}_2$ :n erotusvyö (alle 300  $\text{cm}^{-1}$ :n). Se julkaistiin osana kalibroituvuutta:

Horneman, V.-M., R. Anttila, S. Alanko, and J. Pietilä, *Transferring calibration from  $\text{CO}_2$  laser lines to far infrared water lines with the aid of the  $\nu_2$  band of  $\text{OCS}$  and the  $\nu_2$ ,  $\nu_1-\nu_2$ , and  $\nu_1+\nu_2$  bands of  $^{13}\text{CS}_2$* . Molecular constants of  $^{13}\text{CS}_2$ . J. Mol. Spectrosc. 234, 238-254 (2005)

1996 Oulun spektrometriä uusittiin niin, että sen optisen matkaeron määräämä instrumentaalinen erotustarkkuus parani 0.00085  $\text{cm}^{-1}$ :iin, joka oli sama kuin Max-laboratorion spektrometrissä. Uusitulla spektrometrillä saavutettiin parempi signaali-kohinasuhde kuin synkrotronisäteilymittauksissa - käyttämällä tosin enemmän mittausaikaa. Oman laboratorion mittauksissa ei myöskään ollut samanlaisia mittausaluerajoituksia kuin Max-laboratoriossa. Synkrotronisäteilyllä mittaukset onnistuivat nimittäin hyvin käytännössä vain lyhyellä aaltolukualueella 250-360  $\text{cm}^{-1}$ . Niinpä synkrotronimittauksia ei jatkettu vuoden 1997 jälkeen.

## ALAMÄKI ALKAA

Professori Rauno Anttila jäi eläkkeelle 1998 mutta jatkoi työskentelyä aktiivisesti senkin jälkeen. Hänen kunniakseen järjestettiin 2000 symposium, johon osallistui runsas joukko tutkijoita, jotka olivat työskennelleet yhteistyössä Raunon kanssa.



Kuva 47. Symposiumin osanottajat yhteiskuvassa Linnanmaan yliopistoalueen sisäpihalla: Anne-Maaria Ahonen, Helena Aksela, Seppo Aksela, Seppo Alanko, Rauno Anttila, Jean Demaison, Anne-Marie Elo, Jaakko Eloranta, Georges Graner, Lauri Halonen, Mari Halttunen, Esko Herrala, Veli-Matti Horneman, Matti Hotokka, Marko Huttula, Saana-Maija Huttula, Harri Huttunen, Mika Huuhtanen, Petri Ingman, Petri Jaakkola, Jukka Jokisaari, Karoliina Joutsiniemi, Marko Jurvansuu, Kari Kaila, Jarmo Kansanaho, Anu Kantola, Jyrki Kauppinen, Riitta Keiski, Ritva Kettunen, Tanja Kolli, Jouko Korppi-Tommola, Tuomas Koskela, Perttu Lantto, Franca Lattanzi, Carlo di Lauro, Francesca di Lauro, Giuliana di Lauro, Jarmo Lehtomaa, Jarmo Lohilahti, Tommi Matila, Niklas Meinander, Tuomo Nygrén, Jari Pietilä, Elisa Poutiainen, Essi Pöyhö, Juha Päivärinta, Erkki Rahkamaa, Tapio Rantala, Jyrki Ruohonen, Hannu Sarkkinen, Jyrki Schroderus, Folke Stenman, Helmer Södergård, Jouko Vyörykkä.

Kun inrapunaspektroskopian tutkimusryhmä menetti professorijohtajan, alkoi infrapunamennetelmää käyttävän molekyyli­tutkimuksen alamäki Oulussa. Alamäkeä tosin loivensi se, että Anttila jatkoi työskentelyään tutkimuksen parissa. Väliaikaisena ryhmän vetäjänä toimi dosentti Veli-Matti Horneman mutta yli-insinöörin muiden virkavelvollisuuksien vuoksi hänen mahdollisuutensa rajoittuivat käytännön asioiden tekniseen hoitamiseen. Kun Seppo Alanko väitteli 1999 (Alanko, Seppo (1999): High resolution infrared spectroscopy on the fundamental bands of  $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ .) ja sai pian sen jälkeen dosenttuurin, siirtyi vetäjän tehtävä hänelle.

Aika pian kävi selväksi, että ilman professuuria olevan tutkimusryhmän on vaikea saada merkittävää rahoitusta. Laitos tosin jatkoi toiminnan rahoitusta siinä määrin, että juoksevat rutiinimenot voitiin kattaa. Tiedekunnalta saatiin myös vielä 2000-luvulla pienet laitehankintarahat pariin kehityshankkeeseen. Merkittävä Akatemian rahoitus tuntui kuitenkin saavuttamattomalta.

Vähilläkin määrärahoilla julkaisuilla mitattu tuotanto voitiin kuitenkin säilyttää kutakuinkin entisellä tasolla. Jatko-opiskelijat alkoivat kuitenkin vähetä, varsinkin kun päästiin pitemmälle 2000-luvulla.

## Optiikan tutkimus vahvemmin mukaan

Optiikka ja sen kehityksen seuraaminen on ollut luonnollisesti ollut vahvasti mukana infrapunaspektrissä liittyyhän se niin oleellisesti laitekehitykseen. Infrapunaspektrometri ovat optisia laitteita. Optiikka on kuitenkin ollut mukana sovellettava osana. Varsinaista optiikan tutkimusta ei tehty ennen kuin siirryttiin 2000-luvulle ja käynnistettiin tiiviimpi yhteistyö valtion tutkimuskeskuksen VTT:n Oulun yksikön kanssa. Dosentti Seppo Alanko toimi Oulun yliopiston ja VTT:n yhteisenä määräaikaisena optiikan professorina. Silloin liitettiin kuumana laajenevaa nano-teknologian tutkijoihin ja ryhdyttiin tutkimaan nano-optiikkaa.

Aluksi sovitun kahden vuoden määräajan jälkeen VTT kuitenkin vetäytyi professuurin rahoituksesta ja toimintamahdollisuudet supistuivat merkittävästi. Yhteistyö VTT:n kanssa jatkui rajoittuen kuitenkin lähinnä opinnäytetöihin. Maisteritutkintojen lisäksi syntyi yksi väitöskirja:

Aikio, Janne K. (2004): Extremely short external cavity (ESEC) laser devices: Wavelength tuning and related optical characteristics.

## Molekyylin sisäisen suuriamplitudisen liikkeen fysiikkaa

Jyrki Schoderus työskenteli vuoden Kanadassa 1990-luvun lopulla prof. Ozierin alaisuudessa yhdessä mm. Nasser Moazzen-Ahmadin kanssa. Siellä hän perehtyi tietyn tyyppisillä molekyyleillä (esim. metyyylisilaani) havaittavaan torsioilmiöön. Kanadassa oleskelun aikana tehtyjen tutkimuksen alkuaskeleiden ja Ouluun paluun jälkeen ko. ilmiön tutkimuksia jatkettiin Oulussa. Schroderus väitteli aiheesta myöhemmin 2004 tohtoriksi.

Ilmiön tutkimus laajeni kansainväliseksi yhteistyöksi italialaisen tutkijapariskunnan Franca Lattanzin ja Carlo di Lauron sekä Calgaryn yliopiston professoriksi nimitetyn Nasser Moadsen-Ahmadin kanssa. Yhteistyö kansainvälisten tutkijoiden kanssa muodostuikin tärkeäksi Oulun infrapunaspektrin oljenkorreksi.

Napoliin yliopiston infrapunaspektrin tutkija Carlo di Lauro työskenteli muutamaa otteeseen Oulun IR-ryhmän vieraana. 2000-luvun alussa tehtiin yhteistyössä hänen ja hänen tutkijavaimonsa kanssa sarja disilaanin torsioilmiön tutkimukseen liittyviä töitä:

Lattanzi, F., C. Di Lauro and V.-M. Horneman, *The  $\nu_6$ ,  $\nu_8$ ,  $3\nu_4 + \nu_{12}$  infrared system of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  under high resolution: rotational and torsional analysis*. *Mol. Phys.* 101, 2895-2906 (2003).

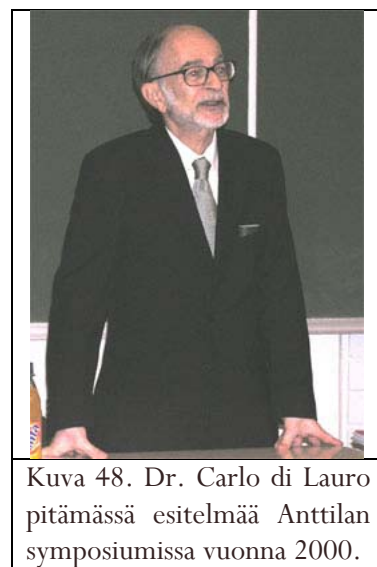
Lattanzi, F., Di Lauro, and V.-M. Horneman, *Rotation torsion analysis of the  $\text{Si}_2\text{H}_6$  infrared fundamental  $\nu_9$ , perturbed by excited torsional levels of the vibrational ground state*. *Mol. Phys.* 102, 507-512 (2004).

Lattanzi, F, C. di Lauro, V.-M. Horneman, *The high-resolution infrared spectrum of  $\text{Si}_2\text{H}_6$ : rotation-torsion analysis of the  $\nu_5$  and  $\nu_7$  fundamentals, and torsional splittings in the degenerate vibrational states*, *Mol. Phys.* 102, 757-764 (2004).

Lattanzi, F., C. di Lauro, and V.-M. Horneman, *Torsional tunneling splittings in the  $\nu_4=1$  excited torsional state of  $\text{Si}_2\text{H}_6$ : analysis of hot bands fundamental transitions in the high resolution infrared spectrum*. *Mol. Phys.* 103, 2655-2663 (2005).

Lattanzi, F., C. di Lauro, and V.-M. Horneman : Torsional splittings in the  $\nu_{12}=1$  vibrational state of  $\text{Si}_2\text{H}_6$ : analysis of the  $\nu_6 + \nu_{12}$  and  $\nu_9 + \nu_{12}(E)$  combination bands in the high resolution infrared spectrum, *Mol. Phys.*, 104, No. 12, 1795-1817, (2006)

Lattanzi, F., C. di Lauro, V.-M. Horneman, and J. Vander Auwera: Perturbation activated transitions in the high resolution infrared spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_6$ : rotational constants and torsional splitting in the ground state, *Mol. Phys.*, 105 (5-7), 733-740, (2007).



Kuva 48. Dr. Carlo di Lauro pitämässä esitelmää Anttilan symposiumissa vuonna 2000.

## EPÄVARMUUS KASVAA

1990-luvulla yliopistossa ryhdyttiin yhdistämään pieniä laitoksia suuremmiksi yksiköiksi. Aluksi liitettiin biofysiikka ja teoreettinen fysiikka sekä myöhemmin tähtitiede ja viimeksi geofysiikka 2004 fysiikan laitokseen. Laitos kasvoi näin suureksi Fysikaalisten tieteiden yksiköksi. Tavoitteena olleita kustannussäästöjä saatiin vähitellen, kun tukityövoiman määrää voitiin luonnollisen poistuman avulla vähentää. Määrärahojen väheneminen suhteessa velvoitteisiin kuitenkin oli selvästi nopeampaa kuin syntyneet säästöt ja opetusvirkoja jouduttiin pitämään auki. Fysikaalisten tieteiden sisällä fysiikka oli suurin yksikkö ja käytännössä monina vuosina palkkasäästöjä voitiin saada vain sen viroista. Laitosten yhdistämisen myötä kävi sitten niin, että nimenomaan fysiikan tutkimuksen budjettiresursointi huononi. Ilman asioitaan laitoksen johtoryhmässä puolustavaa professoria infrapunatutkimus kärsi tästä eniten.

Toiminnan epävarmuus heijastui vähitellen myös opiskelijoihin. Tohtorikoulutettavien into heikkeni ja he hakeutuivat herkästi väylän avauduttua muihin tehtäviin. Siirtymisen jälkeen osallistuminen tutkimustyöhön ja väitöskirjan tekemiseen vaikeutui entisestään. Useat työt keskeytyivät 2000-luvun ensimmäisen vuosikymmenen aikana kokonaan.

Ennen vuosituhaten vaihtumista käynnistyneet jatkotutkintotyöt saatiin kuitenkin vietyä loppuun asti:

Sarkkinen, Hannu (2004): High-resolution infrared studies on deuterated monoiodoacetylene.

Schroderus, Jyrki (2004): Internal Rotation in Symmetric Top Molecules.

Lohilahti, Jarmo (2006): Rotation-vibration spectroscopic studies of formaldehyde and formic acid molecules

## SINNITTELYÄ

Mitä pidemmälle 2010-luvulla tultiin ja omien tutkijaresurssien vähetessä työ keskittyi yhä enemmän kansainväliseen yhteistyöhön. Tutkimuksiin liittyvä kokeellinen työ tehtiin Oulun infrapunalaboratoriossa ja tulosten analyysin tekivät tutkijat eri maissa Euroopassa ja Pohjois-Amerikassa. Tällaisesta yhteistyöstä kanadalaisen Nasser Moazzen-Ahmadin kanssa syntyi torsioilmiötä käsitteleviä tuloksia:

Moazzen-Ahmadi, N. and V.-M. Horneman: *The experimental determination of the torsional barrier and shape for disilane*, J. Chem. Phys., 124, 194309-1-6, (2006).

Borvayeh, L., N. Moazzen-Ahmadi, and V.-M. Horneman: *The lowest frequency vibrational fundamental of disilane: A three-band analysis*, J. Mol. Spectrosc., 242(2), 77-82, (2007).

Borvayeh, L., N. Moazzen-Ahmadi, and V.-M. Horneman: The  $\nu_3$ - $\nu_9$  band of  $\text{CD}_3\text{-CD}_3$ : A global frequency analysis of data from the lowest vibrational states, *J. Mol. Spectrosc.*, 249, 113-116, (2008).

Borvayeh, L., N. Moazzen-Ahmadi, and V.-M. Horneman: The  $\nu_{12}$  -  $\nu_9$  band of ethane: A global frequency analysis of data from the four lowest vibrational states, *J. Mol. Spectrosc.*, 250, 51-56, (2008).

Borvayeh, L., N. Moazzen-Ahmadi, and V.-M. Horneman: *Torsional spectrum of  $^{12}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_3$ : A 2-state frequency analysis of the torsional bands and the  $\nu_{12}$  vibrational fundamental*, *J. Mol. Spectrosc.*, 255, 157-163, (2009).

Näissä töissä Moazzen\_ahmadi ja Hornemanin lisäksi kolmantena tekijänä oleva Leila Borvayeh oli Moazzen-Ahmadiin väitöskirjatyöntekijä.



Kuva 49. Kanadalaisen Calgaryn yliopiston professori Nasser Moazzen-Ahmadi.

## LOPPU HÄÄMÖTTÄÄ

Vuonna 2008 professorityöryhmä laati laitoksen toiminnalle uuden strategian, jonka yhtenä pohjana oli edellisenä vuonna tehty laitoksen tutkimuksen ulkopuolinen arviointi. Arvioinnissa kritisoitiin mm. tutkimuksen pieniä ryhmäkokoja ja tutkimuksen pirstaloituneisuutta. Yliopiston kokonaisarviointissa laitos kuitenkin sijoittui parhaimpien joukkoon tasolle 6-7-portaisella asteikolla. Työryhmän tavoitteena oli nostaa laitos seuraavaan arviointiin mennessä korkeimmalle tasolle. Laitoksen työssä päätettiin tukeutua suuriin tutkimusryhmiin. Toimivan tutkimusryhmän pääkriteereiksi määriteltiin riittävän hyvä tulos/panos-suhde ja se, että tutkimusryhmässä olisi vähintään kaksi varttunutta tutkijaa. Ensimmäisessä tulos/panos-laskennassa infrapunaryhmä sijoittui hyvälle keskitasolle, eikä sitä tulosta siten voitu käyttää perusteluna tutkimuksen lopettamiselle. Professorityöryhmä laski kuitenkin, että infrapunaryhmässä työskentelee vain yksi varttunut tutkija, Seppo Alanko. Hornemanhan oli teknisessä virassa ja vaikka hänen työhönsä sisältyi tutkimusta, ei häntä laskettu ryhmän varttuneeksi tutkijaksi.

Laitoksen johto päätti kesällä 2009 lakkauttaa vähitellen tuen tutkimusryhmälle.

2008 käynnistyneestä  $\text{SO}_2$ -molekyylin tutkimusyhteistyöstä Ulenikovin kanssa syntyi vielä julkaisut.

Ulenikov, O.N., E.S. Bekhtereva, S. Alanko, V.-M. Horneman, O.V. Gromova, and C. Leroy : On the high resolution spectroscopy and intramolecular potential function of  $\text{SO}_2$ , *J. Mol. Spectrosc.*, 257, 137-156, (2009).

Ulenikov, O.N., E.S. Bekhtereva, V.-M. Horneman, S. Alanko, and O.V. Gromova: High resolution study of the  $3\nu_1$  band of  $\text{SO}_2$ , *J. Mol. Spectrosc.*, 255, 111-121, (2009).

Formamidi-molekyylin tutkimusyhteistyö Lajos Sztrakan kanssa jatkui 2000-luvulla suuriamplitudisen liikkeen tutkimuksella. Tutkimuksen kokeellinen osa tehtiin jo vuonna 2000 mutta vasta 2008 analyysityö oli edennyt niin pitkälle, että julkaisun kirjoittaminen voitiin alkaa. Ensimmäinen artikkeli ilmestyi 2009:

Sztraka, L. and V.-M. Horneman: *Study of vibration-rotation levels in formamide with high resolution FTIR spectroscopy: The  $\nu_{12}$ ,  $2\nu_{12}$ ,  $\nu_{11}$ , and  $\nu_9$  bands*, *J. Mol. Spectrosc.*, **255**, 172–182, 2009.

Tämän työn pitkä aikajänne kokeellisista mittauksista analyysin kautta julkaistavaksi tulokseksi kuvaa hyvin sitä, kuinka vaikea mittaustulosten tulkinta saattaa olla.

## VIIMEISET MITTAUKSET ?

Vuoden 2008 loppupuolella sovittiin belgialaisen Faytin kanssa yhteistyöstä diasetyleenin kokonaisanalyysin tekemiseksi. Sitä varten talvella 2008-2009 mitattiin pitkä mittaussarja aaltolukualueella  $650\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$  kaikkien heikkojenkin vöiden saamiseksi mukaan analyysiin.

Keväällä 2009 jatkettiin laboratoriossa mittauksia kanadalaisen professorin Moadzen-Ahmadin kanssa tehtävää torsiotutkimusta varten etaani- ja disilaani-molekyyleillä.

Keväällä sovittiin myös tsekkitutkija Petr Pracnan kanssa metyylicyanidin kaukaisen infrapun mittaauksista, jotka käynnistettiin elokuussa 2009.

Venäläisen professori Ulenikovin kanssa on sovittu kesällä 2009 alustavasti  $\text{SO}_2$ -tutkimusten jatkamisesta ja mittauksista etyleenin kokonaisanalyysiä varten.

Nähtäväksi jää, voidaanko näitä töitä enää saattaa loppuun. Spektrometri vaatii nimittäin yhä enemmän ylläpitotoimia, jotka käyvät vaikeiksi, kun rahoitus samaan aikaan pienenee.

Kati Kyllösen väitöskirjaa varten tehtiin 2000-luvun alussa pitkä mittaussarja, josta analyysien jälkeen ehti ilmestyä artikkelit:

**Kyllönen K., S. Alanko, J. Lohilahti, and V.-M. Horneman**, *High resolution Fourier transform infrared spectroscopy on  $\text{CH}_2\text{DI}$  and  $\text{CHD}_2\text{I}$ : evaluation of the ground state constants and analyses of the C-I stretching bands  $\nu_3$* . *Mol. Phys.* **102**, number 14-15, 1597-1604, 2004.

**Kyllönen, K., S. Alanko, O.I. Baskakov, A.-M. Ahonen, and V.-M. Horneman**: *High resolution FTIR spectroscopy on  $\text{CH}_2\text{DI}$  and  $\text{CHD}_2\text{I}$ : analyses of the fundamental bands  $\nu'_6$  and  $\nu''_6$* , *Mol. Phys.*, **104**, Nos. 16-17, 2663-2669, 2006.

**Willaert, F., L. Margulès, K. Kyllönen, A.-M. Ahonen, H. Sarkkinen, S. Alanko, H. Mäder, and J. Demaison**: *Microwave and submillimeterwave spectra of  $\text{CH}_2\text{DI}$  and  $\text{CHD}_2\text{I}$* , *J. Mol. Spectrosc.*, **248**(2), 146-152, 2008.

Väitöskirjan viimeinen artikkeli odotti käsikirjoitusta, kun Katinkin kyllästyi epävarmaan tilanteeseen ja siirtyi muualle töihin.