

# HOGES RESOLUTIE VER-INFRAROOD SPECTROSCOPIE AAN MOLECULAIRE IONEN

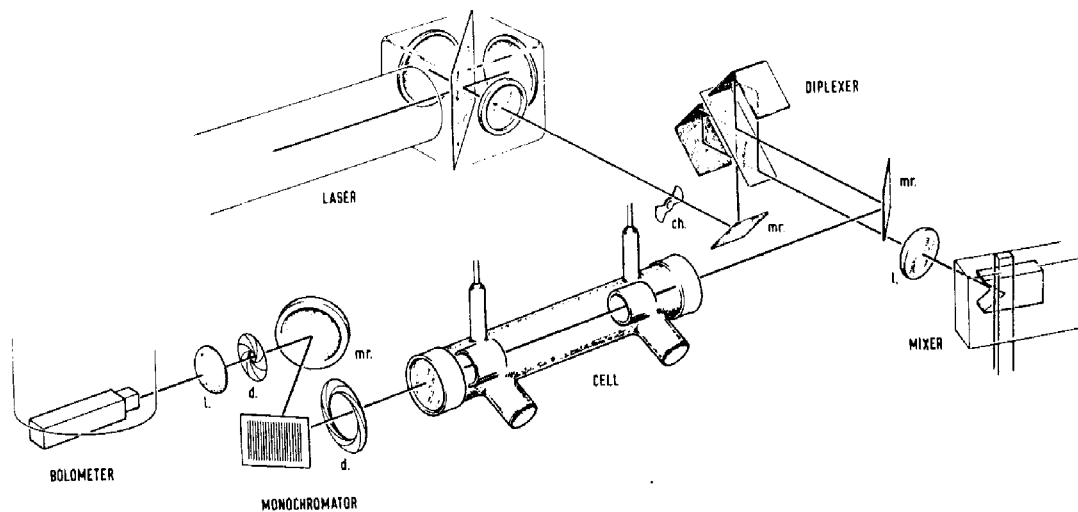
P. Verhoeve, J.J. ter Meulen, W.Leo Meerts and A. Dymanus

Fysisch Laboratorium, Katholieke Universiteit, 6525 ED Nijmegen, Nederland

## Inleiding

Spectroscopie in het ver-infrarood frequentiegebied kent in Nijmegen al een traditie van enkele decennia. Het probleem in dit gebied (in ons geval rond 1000 GHz) is het verkrijgen van een verstembare stralingsbron. De beschikbare lasers (gasontladingslasers en optisch gepompte moleculaire lasers) leveren slechts vaste frequenties en zijn dus niet rechtstreeks toepasbaar in spectroscopie. In Nijmegen is dit probleem opgelost door de ontwikkeling van een zgn. zijbandspectrometer zoals hieronder beschreven wordt. De bruikbaarheid van dit systeem is aangetoond met metingen aan enkele vrije radicalen en ionen[1].

De laatste tijd richt het onderzoek zich vooral op moleculaire ionen waarvan verondersteld wordt dat ze voorkomen in de interstellaire ruimte en een belangrijke rol spelen in de astrochemie. Aan moleculaire ionen is nog weinig hoog opgeloste spectroscopie verricht, omdat ze moeilijk in de vereiste concentraties te produceren zijn. Meestal kunnen we enkele overgangen tussen de laagste rotationele nive's in de elektronische en vibrationele grondtoestand waarnemen met hun eventuele fijn- en hyperfijnstructuur opgelost. Hieruit kunnen rotatie- en elektronische structuur nauwkeurig worden bepaald. Enkele voorbeelden hiervan worden hieronder gegeven.



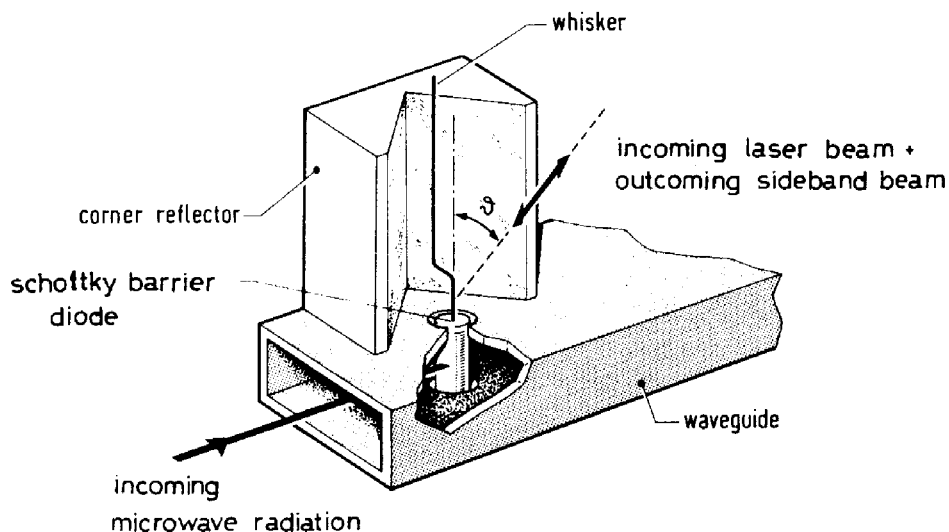
Figuur 1: Schematische weergave van de spectrometer. l=lens, d=diafragma, mr=spiegel, ch=chopper

### Experimenteel

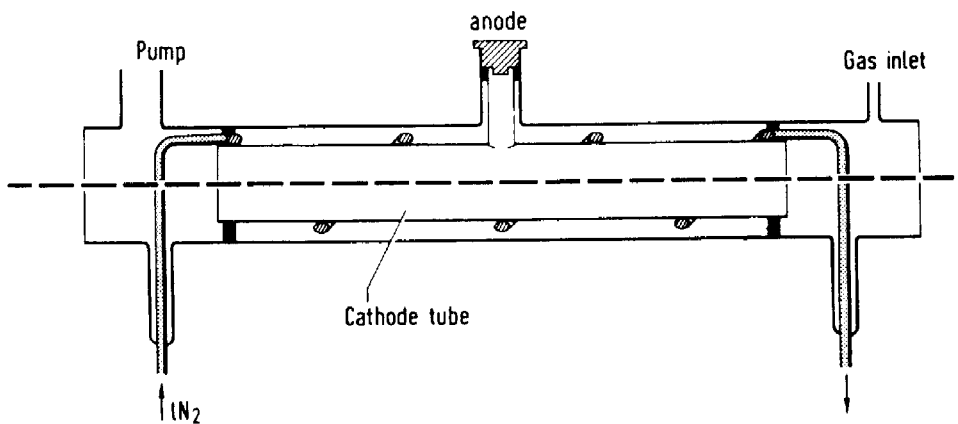
De in Nijmegen gebruikte techniek om verstembare ver-infrarood straling te verkrijgen berust op het opmengen van vaste laserfrequenties met verstembare klystronfrequenties en is schematisch weergegeven in fig. 1. De gebruikte laser is in dit geval een HCN ontladingslaser met twee bruikbare frequenties: 891 GHz en 964 GHz. De klystronfrequenties liggen in het gebied van 50-110 GHz. Het niet lineaire element nodig voor het opmengen is een Schottky-barrier diode met een diameter van enkele microns, gemonteerd op een goudstaafje in de microgolfpip (zie fig. 2). Dit staafje fungeert als antenne voor de klystronstraling. De laserstraling wordt met een lens gefocusseerd op een tweede antenne, de zgn. whisker die in de diode geprikt is. Een cornerreflector is aangebracht om het antenne patroon van de whisker te verbeteren. De in de diode gegeneerde frequenties worden, samen met een deel van de oorspronkelijke laserfrequentie, teruggestraald in dezelfde richting waaruit de laserstraling vandaan kwam.

De belangrijkste van de gegenereerde frequenties worden gegeven door:  $\nu_s = \nu_1 - n\nu_m$ ,  $n=1,2$ , waarbij  $\nu_1$  en  $\nu_m$  respectievelijk de fundamentele laserfrequentie en de klystronfrequentie zijn. Er worden dus "zijbandfrequenties" ( $\nu_s$ ) gegenereerd rond  $\nu_1$  die verstempbaar zijn via  $\nu_m$  en die zwakker in vermogen zijn naarmate  $n$  groter is. Het bruikbare gebied strekt zich uit van  $\pm 670$  GHz tot  $\pm 1180$  GHz. Het zijbandvermogen bedraagt typisch  $10 \mu\text{W}$  voor  $n=1$  en  $0.4 \mu\text{W}$  voor  $n=2$  bij een fundamenteel laservermogen van  $\pm 50$  mW.

Zoals gezegd worden alle zijbandfrequenties samen met de fundamentele laserfrequentie in dezelfde richting uitgestraald. Om een monochromatische bundel te verkrijgen moet dus een golflengte selectief element worden ingebouwd. Met name de onderdrukking van de fundamentele laserfrequentie  $\nu_1$ , die 3 tot 4 orden van grootte sterker in vermogen is dan  $\nu_s$ , vormt hier een probleem. Hiertoe wordt in de eerste plaats een zgn. diplexer gebruikt (zie fig. 1). Dit is een Michelson interferometer die, in theorie, zo kan worden ingesteld dat de fundamentele laserfrequentie  $\nu_1$  voor 100% de mixer bereikt terwijl tegelijkertijd van de terug-



Figuur 2: De mixer.



Figuur 3: De holle kathode ontladingscel.

komende straling alleen  $\nu_s$  en niet  $\nu_1$  de absorptiecel bereikt. In de praktijk blijkt dit niet helemaal haalbaar; het fundamentele laservermogen wordt drie orden van grootte onderdrukt, maar is nog steeds een factor 10 groter dan het zijbandvermogen. Daarom wordt nog een tralie monochromator gebruikt om  $\nu_1$  nog verder te onderdrukken en een van de zijbandfrequenties te selecteren. Uiteindelijk is het zo mogelijk om te werken bij zijbandfrequenties die minstens  $\pm 50$  GHz van  $\nu_1$  liggen.

De moleculaire ionen die we willen onderzoeken worden geproduceerd in een holle kathode ontleding in een 1 m lange absorptiecel (zie fig. 3). De elektroden zijn in dit geval een anode in een zijstukje van de cel en een holle cilindrische koperen kathode. Binnen de kathode strekt zich het zgn. negatieve gloeigebied van de ontleding uit, waarin de concentratie van positieve ionen het hoogst is. Bovendien is dit gedeelte van de ontleding nagenoeg veldvrij. Om de kathode is een spiraal gewikkeld die koeling met vloeibaar stikstof of water mogelijk maakt.

Als detector wordt een met vloeibaar helium gekoelde bolometer gebruikt. Om fasegevoelig te kunnen detecteren wordt de stroom van de holle kathode ontleding gemoduleerd ( $\pm 330$  Hz). Hierdoor wordt de productie van de (kort levende)

moleculaire ionen en dus de absorptiesignalen gemoduleerd, terwijl lang levende neutrale moleculen niet zichtbaar zijn.

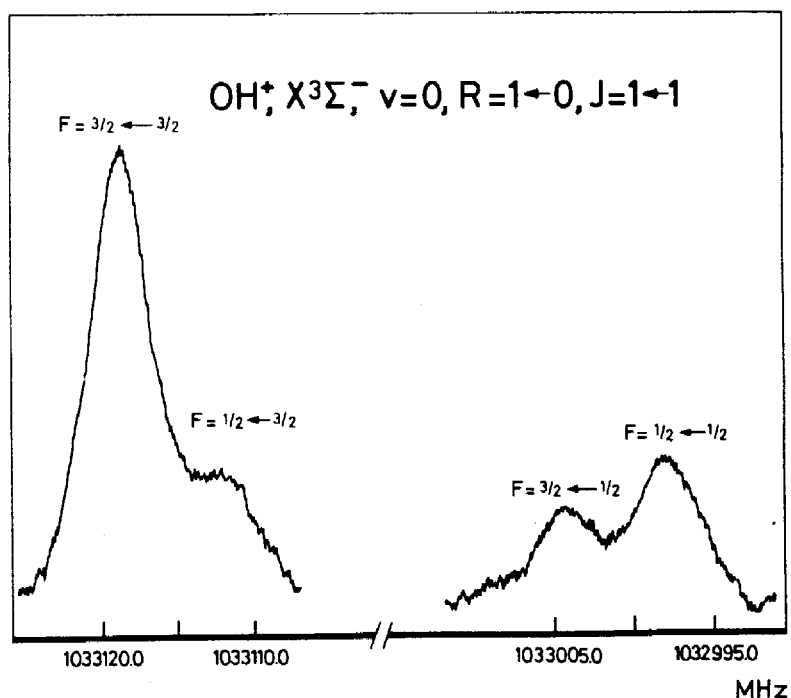
De gevoeligheid van de spectrometer is rechtstreeks gerelateerd aan het genereerde zijbandvermogen, omdat het ruisnivo bepaald wordt door de detector. De kleinst waarneembare absorptiecoëfficiënt bedraagt  $\pm 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , bij een integratietijd van 1 s. Dit correspondeert met concentraties in de orde van  $10^9 \text{ cm}^{-3}$ . De breedte van de spectrale absorptielijnen, bepaald door Doppler- en drukverbreiding, bedraagt 3-4 MHz. De onzekerheid in absolute frequentie wordt bepaald door de nauwkeurigheid waarmee de HCN laser op de top van zijn gain curve kan worden gezet en bedraagt 1 MHz.

## Resultaten

Zoals gezegd meten we aan moleculaire ionen. In het algemeen zullen deze een zgn. open schil structuur hebben, d.w.z. niet alle electronen zijn gepaard en er kunnen een netto electronisch baanimpulsmoment  $\vec{L}$  en spin  $\vec{S}$  overblijven. In geval van twee-atomige moleculen wordt de electronische toestand aangeduid met  $^{2S+1}|\Lambda|$ , waarbij  $\Lambda$  de projectie van  $\vec{L}$  op de internucleaire as is. Analoog aan de nomenclatuur bij atomen worden  $\Lambda=0,1,2,\dots$  aangeduid met respectievelijk  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ . De end-over-end rotatie van het molecuul wordt aangegeven met  $\vec{R}$  ( $R=0,1,2,3,\dots$ ).  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  en  $\vec{R}$  koppelen tot een totaal impulsmoment  $\vec{J}$ . De verschillende waarden van  $R$  geven aanleiding tot een rotatiespectrum. Eventuele spin-rotatie en spin-spin interacties geven verschuivingen en opsplitsingen binnen een rotatietoestand: de fijnstructuur. In gevallen met  $\Lambda$  ongelijk aan nul zijn de toestanden met  $+\Lambda$  en  $-\Lambda$  in eerste benadering ontaard, maar door interacties met andere electronische toestanden kan deze ontaarding worden opgeheven. Dit geeft aanleiding tot een opsplitsing (lambda-doubling) van de rotationele toestanden in twee nivo's van verschillende symmetrie. Tenslotte kan er nog een interactie op-

trede tussen de kernspin  $\vec{I}$  van een of beide kernen met de elektronische spin  $\vec{S}$  en het baanimpulsmoment  $\vec{L}$ . De relatief kleine opsplitsingen die deze oplevert heet hyperfijnstructuur en levert informatie over de elektronische dichtheidsverdeling binnen het molecuul.

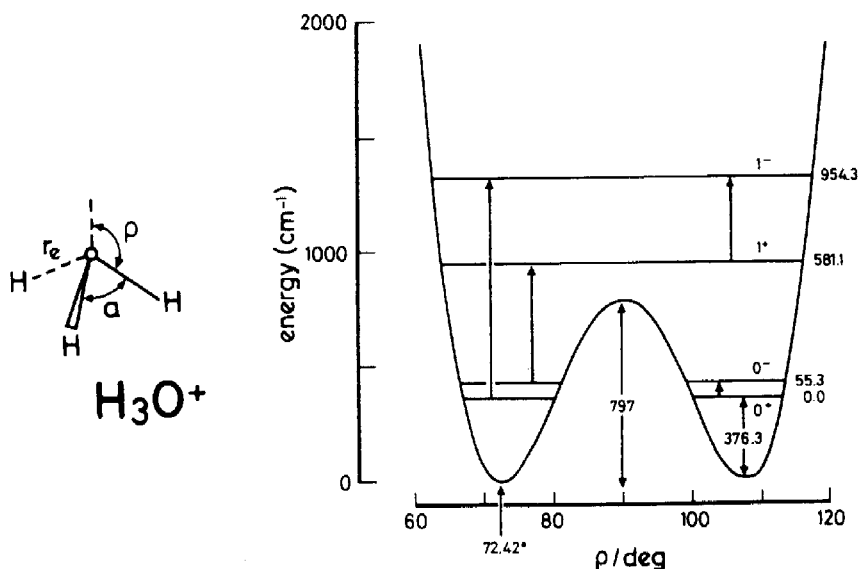
Een eerste voorbeeld is de observatie van de ionen  $\text{OH}^+$  [2] en  $\text{OD}^+$  [3]. Beide hebben een  $X^3\Sigma^-$  grondtoestand. Ze werden geproduceerd in een ontlading van helium met enkele procenten  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2$  respectievelijk  $\text{D}_2$  bij een totale druk van  $5 \times 10^{-2}$  Torr. Om signalen te kunnen zien bleek het noodzakelijk de holle kathode te koelen met vloeibaar stikstof en een snelle flow van het gasmengsel door de absorptiecel te onderhouden. Van  $\text{OH}^+$  werd de laagste rotationele overgang ( $R=1 \leftarrow 0$ ) gemeten, van  $\text{OD}^+$  de op een na laagste ( $R=2 \leftarrow 1$ ), beide met opgeloste fijn- en hyperfijnstructuur. In fig. 4 is een fijnstructuur component, opgesplitst in 4 hyperfijnstructuur componenten van de  $R=1 \leftarrow 0$  overgang weergegeven.



Figuur 4: Absorptiesignalen van  $\text{OH}^+$ .

Het tweede voorbeeld is het ion  $\text{NH}^+$  [4]. Dit werd, analoog aan  $\text{OH}^+$ , geproduceerd in een ontlading van helium met enkele procenten  $\text{N}_2$  en  $\text{H}_2$ . Dit molecuul heeft een  $X^2\Pi$  grondtoestand, waarvan de beide symmetrie componenten van de laagste rotationele overgang ( $J=3/2+1/2$ ) gemeten werden. Dit leverde niet genoeg informatie op om de astrofysisch interessante lambda-doubling te bepalen, maar wel kon voor het eerst de hyperfijnstructuur worden opgelost. Zowel voor  $\text{OH}^+$  als voor  $\text{NH}^+$  waren de resultaten in goede overeenstemming met ab-initio berekeningen door Kristiansen en Veseth [5]. Het blijkt dat de elektronische structuur van eenvoudige twee-atomige moleculen nu met een redelijke perfectie kan worden berekend.

Als laatste voorbeeld een meeratomig molecuul:  $\text{H}_3\text{O}^+$  [6]. Dit heeft, analoog aan  $\text{NH}_3$ , een inversiestructuur doordat het O-atoom door het vlak van de drie H-atomen kan tunnelen. In figuur 5 is de structuur en de potentiaalcurve voor deze tunnelbeweging weergegeven. Te zien zijn de laagste twee vibratietoestanden,  $v=0$  en  $v=1$  met hun opsplitsing in twee toestanden met verschillende symmetrie (aangeduid met - en +) t.g.v. de inversiebarriere. Met infraroodspectroscopie zijn de vibratiebanden  $v=1^-+1^+$ ,  $v=1^-+0^+$  en  $v=1^++0^-$  waargenomen. De meest directe informa-



Figuur 5: De structuur en potentiaal curve voor  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

tie over de potentiaal is echter te verkrijgen uit meting van de  $v=0^- \rightarrow 0^+$  band. Deze ligt in het ver-infrarood frequentiegebied, rond  $55 \text{ cm}^{-1}$ , waardoor enkele rotatie-overgangen binnen het bereik van onze spectrometer vallen. Tot nu toe waren vier overgangen uit deze band waargenomen. Wij konden drie nieuwe overgangen meten.  $\text{H}_3\text{O}^+$  werd geproduceerd in een ontlading van  $\text{H}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  in een verhouding van 6:1 bij een totale druk van 0.1 Torr. De verkregen frequenties dragen bij tot een nauwkeurigere bepaling van de inversie opsplitsing en de rotatiestructuur.

In de toekomst willen we, naast positieve ionen, ook negatieve ionen gaan bestuderen. Daarnaast willen we ons frequentiebereik uitbreiden door toepassing van moleculaire lasers naast de nu gebruikte HCN laser.

### Referenties

- [1]. F.C. van den Heuvel, Ph.D. Thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen (1982).
- [2] J.P. Bekooy, P. Verhoeve, W.L. Meerts, J.J. ter Meulen and A. Dymanus, J. Chem. Phys. 82, 3868 (1985).
- [3] P. Verhoeve, J.P. Bekooy, W.L. Meerts, J.J. ter Meulen and A. Dymanus, Chem. Phys. Lett. 125 286 (1986).
- [4] P. Verhoeve, J.J. ter Meulen, W.L. Meerts and A. Dymanus, Chem. Phys. Lett. 132 213 (1986).
- [5] P. Kristiansen and L. Veseth, J. Chem. Phys. 84 6336 (1986).
- [6] P.verhoeve, J.J. ter Meulen, W.L. Meerts and A. Dymanus, to be published.