

# Fjölljóseindajónun NO sameindarinnar

Kristján Matthíasson, Victor Huasheng Wang og Ágúst Kvaran

Raunvísindastofnun Háskólans

Vefútgáfa: 13. desember 2006

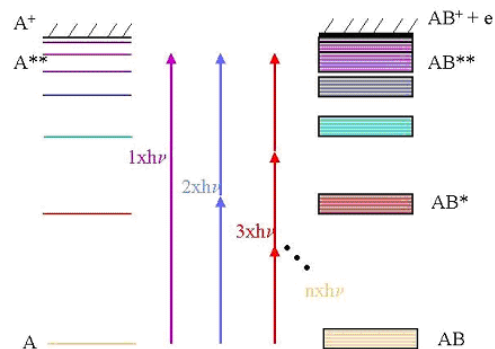
**Ágrip** – Greint er frá eðli fjölljóseindajónunar og fjölljóseindamæliaðferðum lýst. Mælt var jónunarróf NO gass fyrir þriggja ljóseinda gleypni á bylgjutölubílinu  $57600\text{--}58000\text{ cm}^{-1}$  sem svarar til  $D^2\Sigma(v=2) \leftarrow X^2\Pi(v=0)$  rafeindaörvunar NO sameindarinnar. Skammtafræðilíkan var notað til að greina snúningsstuðla orkuríka ástands sameindarinnar. Þeir reyndust vera  $B' = 1.950 \pm 0.008\text{ cm}^{-1}$ ,  $D' = 7 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$  og  $\gamma' = 0.15 \pm 0.10\text{ cm}^{-1}$ .

## 1. Inngangur

Fjölljóseindajónun, (REMPI), er gleypnimæliaðferð sem byggir á því að aflmiklum LASER-geislablossum er skotið á sameindir í gasfasa. REMPI er skammtstöfun fyrir **R**esonance-**E**nhanced-**M**ulti**P**hoton-**I**onisation. Við fjölljóseindajónun gleypir sameind fleiri en eina ljóseind. Fjöldinn er háður tíðni geislans og orkuþrepum sameindarinnar. Þegar orkurík sameind hefur myndast gleypir hún eina ljóseind til viðbótar og jónast. Þegar talað er um (3+1) fjölljóseindajónun er þá átt við að sameindin gleypi 3 ljóseindir fyrir örvun og eina fyrir jónun.

Mynd 1 sýnir orkutílfærslur atóms (A) og sameindar (AB) í  $A^{**}$  og  $AB^{**}$  vegna einnar-, tveggja-, og þriggja-ljóseinda gleypni fyrir sömu heildarorku. Orkuástönd atóma eru sýnd sem misorkurík skammtaþrep háð rafeindaskipan. Orkuástönd sameindar (AB) eru sýnd sem orkuborðar. Hver orkuborði svarar til ákveðinnar rafeindaskipanar. Innan hvers rafeindaástands (orkuborða) eru skammtaþrep háð titrings og snúningsorku. Gæta verður þess að tíðni/orka ljóseinda í fjölljóseindajónun sé stillt þannig að tilfærslur í lægri orkuástönd geti ekki átt sér stað. Á mynd 1 er dæmi um slíkt þar sem ekki er hægt að nota (2+1) fjölljóseindajónun þar eð einnar ljóseinda örvun getur leitt til örvunar AB í  $AB^*$ .

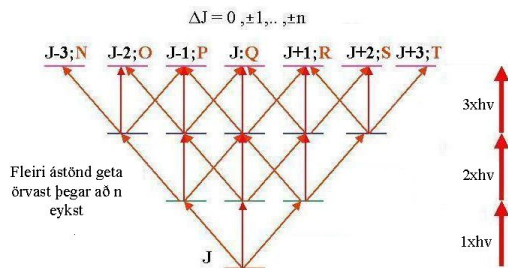
Í fjölljóseindajónun má sjá töluvert meira munstur í litrófinu en í hefðbundinni ljósgleypni. Í einnarljóseindar gleypni sjást aðeins svokallaðar P, Q og R línuráðir en t.d. í þriggja ljóseinda gleypni sjást N, O,



**Mynd 1.** Orkutílfærslur vegna einnar-, tveggja- og þriggja-ljóseinda gleypni í atómum (A) og sameindum (AB) fyrir myndun orkuríkra einda ( $A^{**}$  og  $AB^{**}$ ).

P, Q, R, S og T ráðir. Þetta er tilkomið vegna breytinga á hverfiþungaskammtatölunni  $J$ . Valreglur segja að  $J$ -skammtatala geti breyst um 0 eða  $\pm 1$  fyrir hverja ljóseind sem notuð er til örvunar. Fjöldi línuraða fer því eftir fjölda ljóseinda sem eru gleypar. Mynd 2 sýnir hvernig þessu er háttáð. Einnig má greina fleiri rafeindaástönd í fjölljóseindajónun. Í tveggja ljóseinda gleypni má greina  $\Delta$  ástönd ásamt  $\Sigma$  og  $\Pi$  ástöndum en í þriggja ljóseinda gleypni má einnig greina  $\Phi$  ástönd [1, 2].

NO sameindin er sérstæð fyrir það að hún er tvíatóma “open shell” sameind. Gleypniróf hennar er mjög sterkt og hentar því vel fyrir fjölljóseindamælingar. Þrátt fyrir það hefur hún ekki verið rannsökuð ítarlega með fjölljóseindamælingum fyrr.



Mynd 2. Orkutílfærslur og breytingar á  $J$ -skammtatölum sameinda við einnar-, tveggja- og þriggja-ljóseinda gleypni.

## 2. Mæliaðferðir

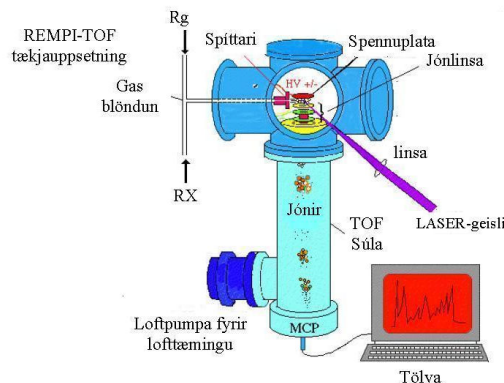
Fjölljóseindagleypniróf sem mæld eru í okkar rannsóknarstofu fást með tveimur aðferðum. Önnur byggir á strammælingum í gassýni við stofuhita (nefnt REMPI-straum) og hin á flug tímamassagreiningu (e. “time of flight”/ TOF) jóna í kjölfar gasútspítingar (nefnt REMPI-TOF). Í síðarnefndu aðferðinni kólnar gasið við þensluna. Þessar aðferðir gefa litróf fyrir gassýni með mismunandi upplausn við mismunandi hitastig.

REMPI-straum aðferðin byggir á mælingu á gassýni í glerhylki. Dæmigert er að hafa gasið við stofuhita og 1-5 Torr þrýsting. Skotið er á gasið með LASER-geisla-púlsum og sameindir jónaðar í brennipunkti á milli tveggja rafskauta. Heildarstraumur vegna hleðslna sem losna við jónun sameindanna er mældur á milli rafskautana. Breytingar á þessum straumi sem fall af tíðni LASER-púlssanna gefa REMPI-straum-róf.

REMPI-TOF aðferðin byggir hins vegar á því að gasi er spítt inn í lofttæmt hólf eins og sést á mynd 3. Við innspítingu kólnar gasið vegna útþennslu (e. Jet-cooling).

LASER geisla er beint í brennipunkt í miðju gasskýsins. Þar jónast sameindirnar. Í námunda eru spennuþlötur sem þjóna því hlutverki að hraða og stýra jónum inn í flug tímamæli. Þegar jónir lenda á skynjaraþlöt (e. MCP; Multi Channel Plates) er spennuútslag skráð ásamt tíma frá því að geislinn hæfði sameindirnar. Spennuútslag sem fall af tíðni LASER-púlssa gefa REMPI-TOF-róf. Einnig er hægt að mæla massaróf sem fall af tíðni LASER-púlssa.

Gleypniróf sameinda eru því næst hermd með skammtafræðilíkani í þeim tilgangi að fá upplýsingar um orkuskipan skammtaþrepa og litrófsstuðla.



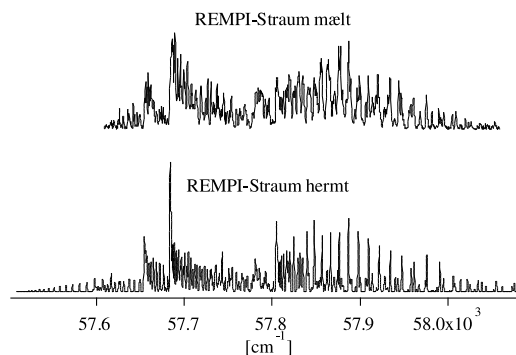
Mynd 3. REMPI-TOF tækjasamstæðan: Gasi er spítt inn í lofttæmiklefann og kólnar vegna útþennslu. Í brennipunkti er gasið jónað með LASER geisla og jónirnar aðgreindar í TOF massagreini.

Litróf gass verður mun einfaldara eftir kælingu þar sem hýsing orkuþrepa grunnástandsins breytist skv. Boltzmann jöfnu. Kælingin einfaldar því hermun rófs en takmarkar um leið upplýsingagildi mælinganna. Samnýting þessara tveggja ólíku mæliaðferða og notkun líkansins gefa áreiðanlegar og nákvæmar upplýsingar um bygginu sameinda [2].

## 3. Niðurstöður

Þriggja ljóseinda gleypni var notuð til að mæla róf  $D^2\Sigma(v=2) \leftarrow X^2\Pi(v=0)$  rafeindatílfærslu niturmónoxíðs með REMPI-straum og REMPI-TOF aðferðunum. Þau róf voru síðan hermd með sjónhermun.

Myndir 4 og 5 sýna að mikill munur er á litrófunum. Hann stafar af því að REMPI-straum rófið er litróf fyrir sameindir við stofuhita, en REMPI-TOF rófið er hinsvegar litróf þar sem sameindirnar hafa kólnað



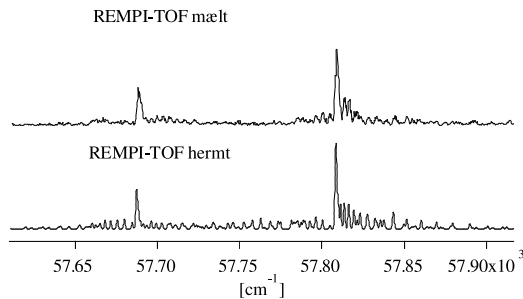
Mynd 4. Mælt og hermt REMPI-straum NO róf.

**Tafla 1.** Niðurstöður mælinga og hermun fyrir  $D^2\Sigma(v=2) \leftarrow X^2\Pi(v=0)$  tilfærsluna. Stjórnumerkt gildi er fengin úr grein eftir Amiot og fleiri [3]

	$\Omega'' = 1/2^a)$	$\Omega'' = 3/2^a)$	$D^2\Sigma(v=2)$
B[cm <sup>-1</sup> ]	1.67125 *	1.71915 *	1.950 ± 0.008
D[cm <sup>-1</sup> ]	1.759 × 10 <sup>-6</sup> *	8.150 × 10 <sup>-6</sup> *	7 ± 2 × 10 <sup>-6</sup>
$\gamma$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>	–	–	0.15 ± 0.10
T <sub>e</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	0.0 *	119.0 *	57807 ± 3

<sup>a)</sup> Fyrir grunnástand NO sameindarinnar.

<sup>b)</sup>  $\gamma$ -gildið er aðeins gefið fyrir örvaða ástandið þar sem áhrifa þess gætir ekki í grunnástandinu.

**Mynd 5.** Mælt og hermt REMPI-TOF NO róf.

verulega við þensluna út í lofttæmiklefan. Samkvæmt hermuninni fyrir REMPI-TOF rófið greinist snúningshitinn um 80K.

Út frá þessum mælingum og hermun má fá litrófsstuðlana,  $B'$  og  $D'$  sem lýsa hverfitregðu örvaðs ástands sameindarinnar og má því nota til að finna tengjalengdir,  $\gamma$  sem er leiðréttingarfasti vegna kúplunar á milli óþöruðu rafeindarinnar og sameindarássins, og  $T'_e$  sem er orkan í lágsta snúningsþrepi ástandsins. Þessir litrófsstuðlar lýsa staðsetningu orkuþrepa orkuríka ástandsins skv. eftirfarandi jöfnum, en hérna skilgreinir  $K'$  hverfiþungann og tekur heiltölugildi þar sem  $K' \geq 0$ .

$$E'_{1/2}(K') = T'_e + B'K'(K' + 1) - D'K'^2(K' + 1)^2 + \frac{1}{2}\gamma K' \quad (1)$$

$$E'_{3/2}(K') = T'_e + B'K'(K' + 1) - D'K'^2(K' + 1)^2 - \frac{1}{2}\gamma(K' + 1) \quad (2)$$

Þessi rannsókn eru liður í alþjóðlegum rannsóknum á grunneiginleikum efna sem og þróun aðferða til að afla slíkra upplýsinga. Markmið rannsóknarinnar er að afla upplýsinga um orkuskipan NO sameindarinnar.

## Þakkir

Rannís, Rannsóknarsjóði Háskólans og Raunvísindastofnun Háskólans eru færðar þakkir fyrir veitta styrki og stuðning vegna ofangreindra rannsókna.

**Summary:** The nature of multiphoton absorption and relevant measurement techniques (REMPI-TOF and REMPI-Current) are described. Results for three-photon absorption measurements and analysis due to the  $D^2\Sigma(v=2) \leftarrow X^2\Pi(v=0)$  electronic transition in NO are presented.

## Heimildir

- [1] Benedikt G. Waage, Ágúst Kvaran. Rannsóknir á vetnishalðum með tveggja- og þriggja-ljóseinda gleypni, 4.árs ritgerð, Háskóli Íslands, 1999.
- [2] Ágúst Kvaran, Victor H. Wang. Nýjungar í ljósgleypni: Ný sameindaástand fundin, *Tímarit um raunvísindi og stærðfræði*, 2004.
- [3] C. Amiot, R. Bacis, and G. Guelachvili, *Can. J. Phys.* **56**, 251-265 (1978).

**Um höfundana:** Kristján Matthíasson er doktorsnemi í eðlisefnafræði við Háskóla Íslands.

Ágúst Kvaran er prófessor í eðlisefnafræði við Háskóla Íslands.

Victor Huasheng Wang er sérfræðingur á efnafræðistofnu Raunvísindastofnunar Háskólans.

Raunvísindastofnun Háskólans  
Dunhaga 3, IS-107 Reykjavík  
kristjm@hi.is  
agust@hi.is  
wang@raunvis.hi.is

Móttækin: 26. nóvember 2005