

Stikstof in de Atmosfeer.¹

Wim Ubachs^(a), Ilse Aben^(b) en Wim J. van der Zande^(c)

^(a)Fakulteit Natuurkunde en Sterrenkunde, Vrije Universiteit Amsterdam

^(b) Stichting Ruimte Onderzoek Nederland, Utrecht

^(c) FOM-Instituut voor Atoom en Molekulfysica, Amsterdam

ABSTRACT.

Wij presenteren laboratorium werk aan de Vrije Universiteit en op AMOLF waarbij de (pre-) dissociatie en stralingseigenschappen van aangeslagen toestanden van moleculair stikstof bestudeerd worden. In het kort bespreken wij een project dat binnenkort van start gaat waarbij onderzocht wordt of de data van de satelliet spectrometers GOME, en vanaf 1999 SCIAMACHY, informatie bevatten over de hoogaangeslagen toestanden in stikstof om zodoende een wisselwerking op gang te brengen tussen aardobservatie en laboratorium toetsing.

I. INTRODUCTIE.

Hoewel de aardse atmosfeer voor 80% uit moleculair stikstof bestaat, lijkt dit molecuul geen doorslaggevende rol te spelen in de troposfeer, noch in de chemische dynamika noch in het stralingstransport, behalve via Rayleighverstrooiing. Dit laatste proces wordt gedomineerd door stikstof dankzij haar abundantie. Stikstof schermt in de hoogste luchtlagen alle kortgolvlige straling af door foto-excitatie, fotodissociatie en foto-ionisatie. Het is interessant om te vermelden dat spectroscopische instrumenten aan boord van de Voyager I en II waarnemen dat de atmosferen van Titan and Triton,² manen van respectievelijk Saturnus en Neptunus, ook grotendeels uit moleculair stikstof bestaan.

Het absorptiespectrum van N₂ is merkwaardig. Stikstof is volledig transparant in het zichtbare en het ultraviolet gedeelte van het spectrum. Het Birge-Hopfield systeem ($a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$) in het bereik 150-180 nm is zeer zwak, aangezien het een magnetische dipool overgang betreft. Het is alleen dankzij de grote dichtheid van stikstof dat deze overgang kwantitatief belangrijk is. Het, in de dipool benadering verboden, singlet-triplet Vegard-Kaplan systeem, aan de kortgolvlige kant van 200 nm, is nog zwakker. Stikstof is een homonuclear molecuul en is noch in het bezit van een infrarood vibratiespectrum, noch van een ver-infrarood rotatiespectrum. Stikstof heeft pas elektrische dipool-toegestane overgangen vanuit de elektronische grondtoestand in het extreme ultraviolet, van 100 to 75 nm. Dit dipool absorptiespectrum is zeer gecompliceerd door de sterke interacties tussen Rydberg- en valentie-toestanden. In de analyse door de groep van Dressler is dit systeem uiteindelijk, na een lange historie van spectroscopische studies, in kaart gebracht en zijn de vibronische karakterisaties van de toestanden gegeven die via dipoolstraling kunnen worden aangeslagen.³ Het gaat hier steeds om een valentietoestand en een (ns) Rydbergserie convergerend naar de eerste ionisatielimit ($X^2\Sigma_g^+$), én een (np) Rydbergserie convergerend naar de $A^2\Pi_u$ aangeslagen toestand van het N₂⁺-ion. Vanuit de grondtoestand bereikt een foton zowel $^1\Sigma_u^+$ als $^1\Pi_u$ toestanden, alle sterk verstoord. Door de sterke vibronische interacties is het spectrum hoogst onregelmatig en lijkt het wel, dat het gaat om veel meer dan deze 6 (3x Σ , 3x Π) elektronische toestanden (of series). Door het optreden van additionele koppelingen tussen $^1\Sigma_u^+$ en $^1\Pi_u$, ten gevolge van rotatie, en door singlet-triplet koppelingen met nabijge triplet toestanden wordt het geheel nog onoverzichtelijker.

Voor de atmosfeer is van belang wat er gebeurt na excitatie van N₂, hetzij door kortgolvlige straling, hetzij door elektron botsingen. Het merendeel van de aangeslagen toestanden is predissociatief, d.w.z. dat het gaat om gebonden toestanden, die koppelen met dissociatieve continua, waardoor ze een kans hebben uit een te vallen voordat ze door uitzending van straling relaxeren. Vanwege de grote interne energie van de aangeslagen toestanden in N₂ leidt dit tot reactieve stikstof atomen in 2D en 2P metastabiele toestanden of tot 4S grond-toestandsatomen met grote kinetische energie. De excitatie energie in de N(2P) en N(2D) stikstof atomen maakt reacties mogelijk die endoenergetisch zijn met N(4S).⁴ Slechts een klein deel van de geëxciteerde vibronische toestanden straalt. De belangrijkste van deze

¹ Dit artikel bevat informatie uit B. Buijsse and W.J. van der Zande, J.Chem.Phys., **107**, (1997), 9447; B. Buijsse, E.R. Wouters and W.J. van der Zande, Phys. Rev. Lett., **77**, 1996, 243, en W. Ubachs, Chem. Phys. Lett. **268** (1997) 201.

² Zie: D.F. Strobel, D.E. Shemansky, J. Geoph. Res. **87A** (1982) 1361 en A.L. Broadfoot *et al.*, Science **246** (1989) 1459

³ Zie: D. Stahel, M. Leonie, K. Dressler, J. Chem. Phys. **79** (1983) 2541

⁴ Bijvoorbeeld de vorming van O(1D) in de reactie N + O₂. O(1D) is een bron van OH in de atmosfeer.

toestanden is de $c_4^1\Sigma_u^+$, $v=0$ Rydberg toestand, die zowel straalt in het extreme UV (XUV) als in het nabije UV, waardoor metastabiele N_2 molekulen gevormd worden.

De groepen aan de VU en op AMOLF bestuderen energiedepositie-processen in moleculair stikstof, via stralende en dissociatieve toestanden, waarbij complementaire informatie wordt gevonden via verschillende technieken. De XUV-laser spectrometer aan de VU is specifiek gevoelig voor detectie van langer levende toestanden, terwijl de methode van translatie spectroscopie op AMOLF detail informatie aan de dissociatie fragmenten ontfutselt. Als derde poot van het onderzoek noemen we de analyse van spectrale gegevens die gemeten worden door aardobservatie-instrumenten, zoals GOME (Global Ozon Monitoring Experiment), die al bijna twee jaar "in orbit" is, en SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric Cartography), die aan boord van de ENVISAT-satelliet in 1999 gelanceerd wordt. Dit deel van het onderzoek, dat nog in een aanvangsfase verkeert, wordt uitgevoerd in samenwerking met SRON. In het onderstaande zullen we twee laboratorium studies bespreken. In het eerste geval gaat het om de bepaling van de levensduur van de $c_4^1\Sigma_u^+$, $v=0$ toestand en een bepaling van de dissociatie-fractie na excitatie. In het tweede geval om de oorzaak van dissociatie van de $e^1\Pi_u$ toestand.

II EXPERIMENTEN.

a. Levensduur van de $c_4^1\Sigma_u^+$, $v=0$ toestand.

De experimenten aan de VU worden verricht met een zeer smalbandige laser die verstembaar is in het relevante gebied 80-100 nm. In combinatie met moleculaire bundeltechnieken, waarbij Doppler-verbreding geminimaliseerd kan worden, is een zeer hoog oplossend vermogen mogelijk. Het systeem is getest op de $5p^6-5p^56s'$ resonantielijne in Krypton, waarbij de aangeslagen toestand een levensduur heeft van 100 ns, en dus niet voor verbreding zorgt. Hieruit volgt een calibratie van de instrumentele breedte van 250 +/- 30 MHz en het instrument lijnprofiel. In dezelfde configuratie en bij dezelfde golflengte van 96 nm zijn ook spectra gemeten, waarin de $c_4^1\Sigma_u^+$, $v=0$ Rydberg toestand en de $b^1\Sigma_u^+$, $v=1$ valentietoestand worden aangeslagen.⁵ In Fig. 1 zijn spectra van rotationeel opgeloste lijnen weergegeven, die gemeten zijn via de gevoelige techniek van 1 XUV + 1 UV fotoionisatie.

Van belang zijn de lijnbreedtes. Deze worden bepaald worden door simultane registratie van transmissie-pieken van een etalon. Dat laatste gebeurt in het zichtbare golflengtegebied, waarna XUV-straling geproduceerd wordt via harmonische conversie in een gasexpansie.⁶ Na zorgvuldige numerieke deconvolutie van het instrument-lijnprofiel wordt uit de gemeten lijnbreedtes de natuurlijke lijnverbreding, a.g.v. de beperkte levensduur van de aangeslagen toestanden, bepaald. Uit de waargenomen breedte van 510 MHz voor de c_4^1 en 460 MHz voor de b^1 toestand volgt als waarde voor de levensduur: $\tau = 535 \pm 100$ ps voor $c_4^1\Sigma_u^+$, $v=0$ en $\tau = 630 \pm 100$ ps voor $b^1\Sigma_u^+$, $v=1$.

Zowel voor een interpretatie van de gegevens van de Voyager I en II missies, als voor een analyse van het stralingsbudget van aardse auroras⁷ is het van belang af te leiden wat de dissociatiefractie is na excitatie van de $c_4^1\Sigma_u^+$, $v=0$ toestand. Het is vanuit moleculair fysisch standpunt ook een intrigerende vraag welk mechanisme de (pre)dissociatie induceert. In verscheidene studies wordt gezinspeeld op de mogelijkheid dat koppeling met de b^1 valentie-toestand de dissociatie zou veroorzaken.⁸ Uit Fig. 1 blijkt direct dat dat niet het geval kan zijn; de $b^1\Sigma_u^+$, $v=1$ toestand heeft immers smallere lijnen en leeft dus langer. Indien koppeling met de b^1 toestand het mechanisme van dissociatie is, zou de levensduur van de b^1 korter hebben moeten zijn. Uit de bepaling van de oscillatorsterktes door het "Ultra-violet Emission Team" van het Jet Propulsion Laboratory o.l.v. Ajello kan een waarde voor de stralingslevensduur worden afgeleid.⁹ Met de hierboven bepaalde waarde voor de levensduur blijkt dan hoe de competitie tussen straling en dissociatie verloopt. We vinden een dissociatiefractie van 28% (fout +30% en -18%).

Hoewel de foutenmarges relatief groot zijn, blijkt dat de $c_4^1\Sigma_u^+$, $v=0$ toestand, althans voor een deel, dissociatief verval. In een echte atmosferische omgeving kan "radiation trapping" optreden, die maakt dat eventueel geëmitteerd licht door een naburig stikstof molekuul wordt geabsorbeerd. Dit vergroot de effectieve hoeveelheid dissociatie enorm. In een stralingsmodel voor de aurora is dit geanalyseerd door medewerkers van het Hulbert Center for Space Research.

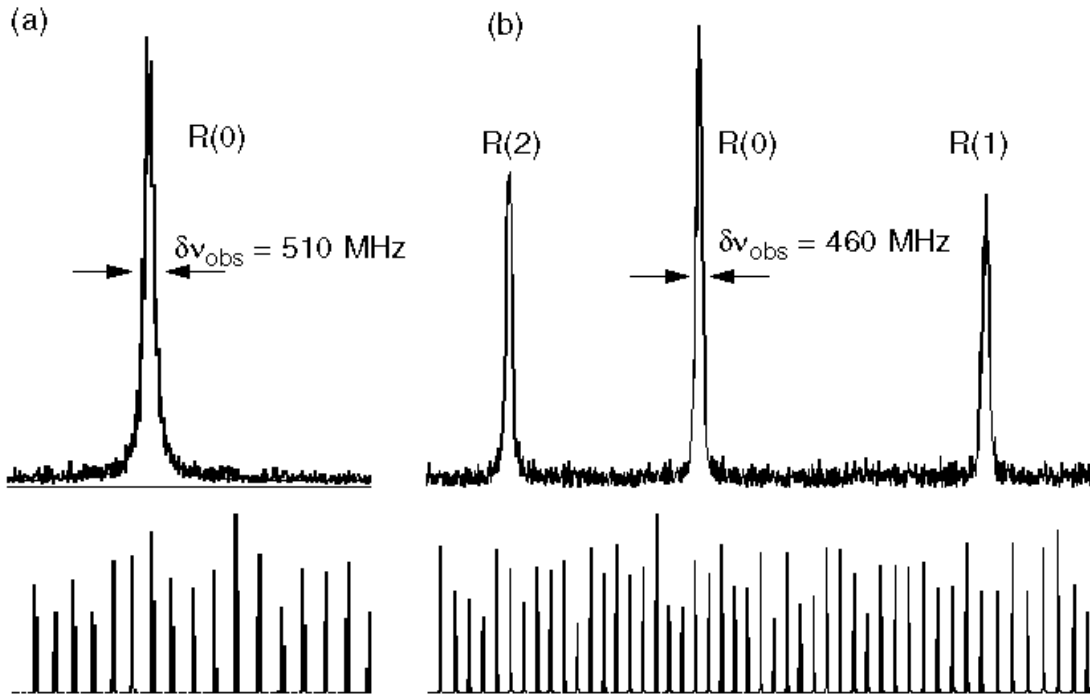
⁵ Zie: W. Ubachs, Chem. Phys. Lett. **268** (1997) 201

⁶ Zie: W. Ubachs, K.S.E. Eikema, W. Hogervorst, Appl. Phys. **B57** (1993) 411

⁷ Zie: M.H. Stevens, R.R. Meier, R.R. Conway, D.F. Strobel, J. Geoph. Res. **99A** (1994) 417

⁸ Zie bijvoorbeeld: R.R. Meier, Space Science Reviews **58** (1991) 1 of H. Helm, I. Hazell, N. Bjerre, Phys. Rev. **A48** (1993) 2762

⁹ Zie: J.M. Ajello, G.K. James, B. Franklin, D.E. Shemansky, Phys. Rev. **A40** (1989) 3524

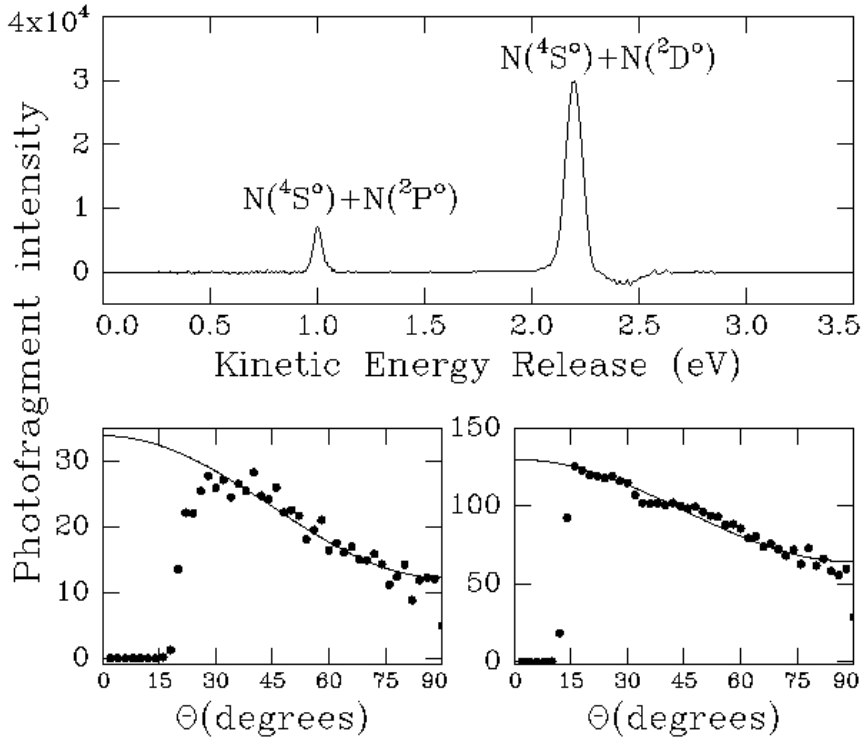


Figuur 1. Spectrum van de R(0) lijn in de $c_4' \ ^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ (0,0) band van stikstof bij 95.85 nm; het tweede spectrum is van de 'bandhead' in de $b' \ ^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ (1,0) band bij 95.75 nm. De etalon trace is erbij gegeven.

b. Waarom predissocieert de $e^1\Pi_u$ toestand?

Op AMOLF wordt de nadruk gelegd op de analyse van de fotofragmenten met behulp van een techniek, genaamd translatie spectroscopie. Door analyse van de snelheid van de foto-fragmenten wordt geconcludeerd wat de interne energie is van de fragmenten; dat wil zeggen of dissociatie stikstofatomen oplevert in de 4S en 2P toestanden of in de 4S en 2D toestanden. Onze apparatuur is ook in staat om de hoekverdeling van de fragmenten te bepalen. De hoekverdeling bevat informatie over de symmetrie van de overgang én de oorzaak van de (pre)-dissociatie. De oorzaak van anisotropie is de polarisatie van het elektromagnetisch veld: De moleculaire excitatie kans hangt af van de orientatie van de molekulen ten opzichte van deze polarisatie richting.

Het experiment kent drie stappen. In een ionenbron wordt stikstof geïoniseerd en vervolgens versneld tot 5-10 keV. In een tweede stap worden de snelle (10^5 m/s) stikstof ionen geneutraliseerd in botsingen met cesium atomen. Een gedeelte van de produkt molekulen bevindt zich in de $a'' \ ^1\Sigma_g^+$ toestand die al ongeveer 12 eV (of 10^5 cm^{-1} overeenkomend met 100 nm fotonen) aan excitatie energie heeft boven de grondtoestand. In het laatste deel van het experiment worden de snelle metatabiele a'' - toestands molekulen aangeslagen met een afstembare laser (ongeveer $16 \cdot 10^3$ cm^{-1}) naar verschillende rotatie toestanden in de $e^1\Pi_u$ ($v=0$) en de $b' \ ^1\Sigma_u^+$ ($v=16$) toestanden. De aangeslagen molekulen kunnen predissocieren en via straling vervallen. In het eerste geval, nemen wij twee fragmenten waar op een tijd- en plaats gevoelige detector, waaruit we de relatieve snelheid (en dus de kinetische energie) van de fragmenten en dus de produkt toestand destilleren. In het tweede geval nemen wij niets waar, omdat na fluorescentie een gebonden stikstof molekuul gevormd wordt. Figuur 2 laat een voorbeeld zien van een kinetisch energie spectrum. We zien dat de natuur niet noodzakelijkerwijs kiest voor één dissociatie limiet maar de dissociatie kans kan verdelen over meerdere dissociatie limieten. We merken ook op dat de aangeslagen molekulen nooit vervallen naar de $N(^4S) + N(^4S)$ limiet. Figuur 2 laat ook de hoekverdelingen zien voor de twee dissociatie kanalen van de $e^1\Pi_u$ ($v=0$, $J=3$), aangeslagen via de R_2 overgang. De hoek θ is de hoek tussen de laser polarisatie en de dissociatie richting. De afkap in de verdelingen bij lage hoek heeft een experimentele oorzaak. Merk op dat de twee hoekverdelingen niet hetzelfde zijn, hoewel er maar sprake is van één ensemble anisotrope aangeslagen molekulen.



Figuur 2. Het bovenste panel bevat een kinetisch energie spectrum van predissocierende moleculen in de $e^1\Pi_u$ $v=0, J=3$ toestand; de piek bij lage energie komt overeen met de productie van hoog geexciteerde N-atomen (2P). De twee kanalen zijn duidelijk gescheiden. Van beide kanalen kunnen wij ook een hoeverdeling meten (beneden panels).

Onze bijdrage aan de kennis aan dit systeem is de realisering dat de hoekverdeling van de fragmenten in principe informatie bevat over de oorzaak van de predissociatie. De bestudeerde toestanden leven voldoende lang om vele rotaties uit te voeren; individuele rotatielijnen zijn zichtbaar in een absorptie spectrum. Ondanks een levensduur van vele rotaties wordt een hoekverdeling gevonden die duidelijk anisotroop is. In het geval van een predissociatieve toestand kan de totale golfunctie geschreven worden als:

$$\Psi^{JM} = \Psi_{\text{Bound}}^{JM} + \alpha \Psi_{\text{Continuum}}^{JM}$$

Het gedeelte, Ψ_{Bound}^{JM} , beschrijft de beweging en het elektronisch karakter van het molecuul in de gebonden potentiaal en gaat voor grotere internucleaire afstand, R , exponentiaal naar 0. Het tweede gedeelte, $\Psi_{\text{Continuum}}^{JM}$, geeft de inmenging van een toestand weer, die een uiteenvallend molecuul beschrijft. In deze toestand wordt voor grote R de kernbeweging beschreven als een vlakke golf: $\text{Asin } kR$ of Ae^{ikR} . De coëfficiënt α geeft de grootte van de inmenging en daarmee de levensduur van de toestand. De golfuncties kunnen tot in zeer goede benadering geschreven worden als een product:

$$\Psi^{JM} = \psi^{\text{el}}(\mathbf{r};R) \chi(R) D_{M\Omega}^{J*}(\theta,\phi),$$

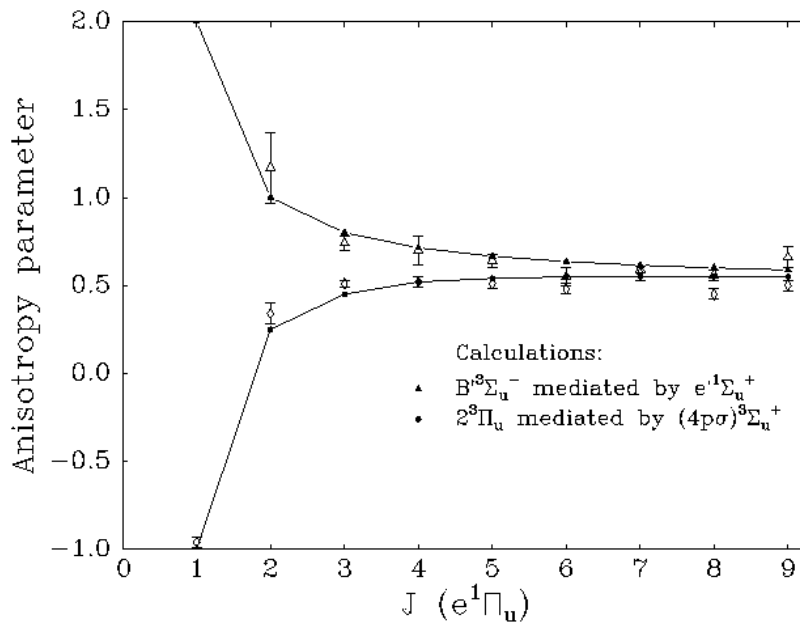
bestaande uit een elektronisch, $\psi^{\text{el}}(\mathbf{r};R)$, vibrationeel, $\chi(R)$, en rotationeel, $D_{M\Omega}^{J*}(\theta,\phi)$, gedeelte. Meting van de hoeverdeling van de fragmenten kan beschouwd worden als het meten van de rotatiegolfunctie.¹⁰ De randvoorwaarde is dat de internucleaire afstand naar oneindig gaat, waardoor het gebonden gedeelte dus 0 wordt. Met andere woorden, wij meten de $|D_{M\Omega}^{J*}(\theta,\phi)|_{\text{continuum}}^2$.

Omdat J zowel als M behouden grootheden zijn bij predissociatie, verwachten we alleen een effect wanneer $\Omega_{\text{continuum}} \neq \Omega_{\text{bound}}$. Het verschil in de rotatie golfuncties is groter naarmate het totale draaiimpulsmoment, J , kleiner is.

¹⁰ Molekulen met verschillende waarde van M , zijnde de projectie van het draaiimpulsmoment op een vaste as in de ruimte, vormen onderscheidbare groepen. Het ontstaan van een anisotrope hoekverdeling is het gevolg van de verschillende aanslagkansen van de M -niveaus gegeven door het $3J$ -symbool. Meting van een anisotropie komt overeen met het bepalen van de wegging van de verschillende M -componenten van de golfunctie.

Immers alleen bij lage J , zal een verschil in projectie van het elektronen draaiimpuls op de internucleaire as invloed hebben op de waargenomen hoekverdeling.¹¹

Figuur 3 laat de waargenomen hoekverdelingen zien in de vorm van anisotropie parameters, β , een getal die loopt van $\beta=-1$ tot $\beta=2$. De gesloten symbolen karakteriseren de hoekverdelingen van de dissociaties naar de $N(^4S)+N(^2D)$ limiet de open symbolen naar de $N(^4S)+N(^2P)$ limiet. We zien een duidelijk verschil voor lage J voor beide kanalen, terwijl de waarden convergeren voor grotere J . We kunnen dus alleen een uitspraak doen over het dissociatie mechanisme voor lage rotatie toestanden. Uit de figuur volgt dat de oorzaken van predissociatie voor beide limieten duidelijk verschillend zijn; bij lage J waarden vonden we duidelijk verschillende waarden voor β . Hoewel nog niet volledig, geldt dat uit de waargenomen waarden van β kunnen we een conclusie trekken over (on)mogelijke predissociatie mechanismen, hetgeen een hele stap voorwaarts is met betrekking tot de speculaties die voorheen alleen maar mogelijk zijn. Het is nu aan quantum chemici om voor de door ons voorgestelde predissociatie mechanismen, de koppelingen uit te rekenen en de consequenties te controleren.



Figuur 3. De anisotropie parameters gemeten voor een serie rotatie toestanden in de e-toestand. De predissociatie mechanisme zijn voor beide kanalen verschillend. De open driehoeken horen bij het $N(^4S)+N(^2P)$ kanaal, de gesloten driehoeken zijn de theoretische waarden bij aanname van het aangegeven predissociatie pad. De open ruiten en gevulde stippen gelden voor het $N(^4S)+N(^2D)$.

c. Analyse van satellietdata: N_2 -emissies

In toekomstig onderzoek streven we ernaar de constante stroom van satellietgegevens te gebruiken voor een studie naar de rol van N_2 in de bovenste lagen van de atmosfeer. Het GOME-instrument, in eerste instantie bedoeld voor de bepaling van ozon-kolomdichtheden, levert informatie in het golflengtebereik 240-790 nm, uit meting van het verstrooide zonlicht aan de bovenkant van de atmosfeer, spectraal opgelost met 0.1-0.2 nm resolutie. In de grote hoeveelheid data zitten karakteristieke emissies van de sterk stralende toestanden van stikstof, die weer informatie verschaffen over de lokale foton-geïnduceerde chemische dynamika van N_2 . De emissies afkomstig van “ungerade” toestanden in het nabije UV GOME-venster zijn redelijk goed bekend. In het laboratorium zullen ondersteunende experimenten worden verricht, o.a. met laser-dubbelresonantie technieken, om de “gerade” toestanden in kaart te brengen en ook de dissociatie/emissie dynamika van die toestanden te bepalen.

¹¹ Ω heeft bij de bestudeerde toestanden de waarde 0 (Σ) of 1 (Π).

In 1999 wordt de ENVISAT-satelliet gelanceerd met aan boord het SCIAMACHY-instrument die spectrale gegevens zal gaan leveren in het gebied 240-2385 nm.¹² SRON (Stichting Ruimte Onderzoek Nederland) heeft een grote rol gespeeld bij de realisatie van deze Duits-Nederlandse samenwerking. Een voordeel van dit instrument is dat het ook “in limb” kan kijken, d.w.z. tangentieel op grote hoogte, terwijl in principe ook metingen aan de nachtzijde verricht kunnen worden. Daardoor kunnen emissieverschijnselen, zoals de “nightglow” van de atmosfeer, beter gediscrimineerd worden. Met dit onderzoek streven wij ernaar de afstand tussen aardobservatie en laboratorium onderzoek te minimaliseren en onze molekulaire fysische vraagstellingen gedeeltelijk in dienst te stellen van de vele belangrijke vragen die bestaan bij het modelleren van de hogere luchtlagen en het optimaal gebruiken van de abundante waarnemingsgegevens.

¹² A.P.H. Goede, P. de Groene, R.W.M. Hoogeveen, J. de Vries, R.J. van der A, C. Smorenburg, H. Visser, Adv. Space Research **14** (1994) 17