

Cavity Ring Down Spectroscopy aan O₂ en O₄

Hans Naus, Arno de Lange, Wim Ubachs,

Faculteit Natuurkunde en Sterrenkunde, Vrije Universiteit

Richard Engeln, Giel Berden en Gerard Meijer

Afdeling Molekuul- en Laserfysica, Katholieke Universiteit Nijmegen

1. Inleiding.

Zuurstof (O₂), na stikstof het meest voorkomende molecuul in de atmosfeer, heeft enkele elektronische toestanden met relatief lage excitatie-energieën. Boven de X³Σ_g⁻-grondtoestand liggen de a¹Δ_g en b¹Σ_g⁺ toestanden met een excitatie-energie van 1-2 eV. De A³Σ_u⁺, A³Δ_u en c¹Σ_u⁻ toestanden hebben een excitatie-energie van 5 eV [1]. De selectieregels staan echter geen elektrische dipool-overgangen tussen deze toestanden toe (!). De eerste toegestane elektrische dipoolovergangen in O₂ corresponderen met het B³Σ_u⁻ - X³Σ_g⁻ systeem, de bekende Schumann-Runge banden in het golflengtegebied van 130 - 200 nm.

Toch zijn de zwakke magnetische dipool en elektrische quadrupool overgangen in het zichtbaar, het nabije infrarood en het UV-golflengte gebied rond 250 nm van belang. Als gevolg van de hoge concentratie zuurstof in de atmosfeer geven deze overgangen aanleiding tot prominente absorpties in onze atmosfeer. Dit blijkt bijvoorbeeld uit figuur 1. Dit spectrum is gemeten door het GOME-instrument (Global Ozone Monitoring Experiment) aan boord van de ERS-2 satelliet [2]. Met een serie spectrometers wordt voortdurend de radiantie van de aarde gemeten in het golflengte gebied van 240 tot 790 nm. Vanaf de bovenzijde van de atmosfeer wordt door het instrument, dat in de nadir-richting meet, het terugverstrooide licht van de aarde (en atmosfeer) gemeten. Duidelijk zichtbaar zijn de 'A'-band bij 760 nm, de 'B'-band bij 689 nm en de zwakkere 'γ'-band rond 630 nm. Deze atmosferische banden, reeds bekend sinds Fraunhofer, corresponderen met de b¹Σ_g⁺ - X³Σ_g⁻ (v',0) overgangen (v' = 0, 1, 2) [3].

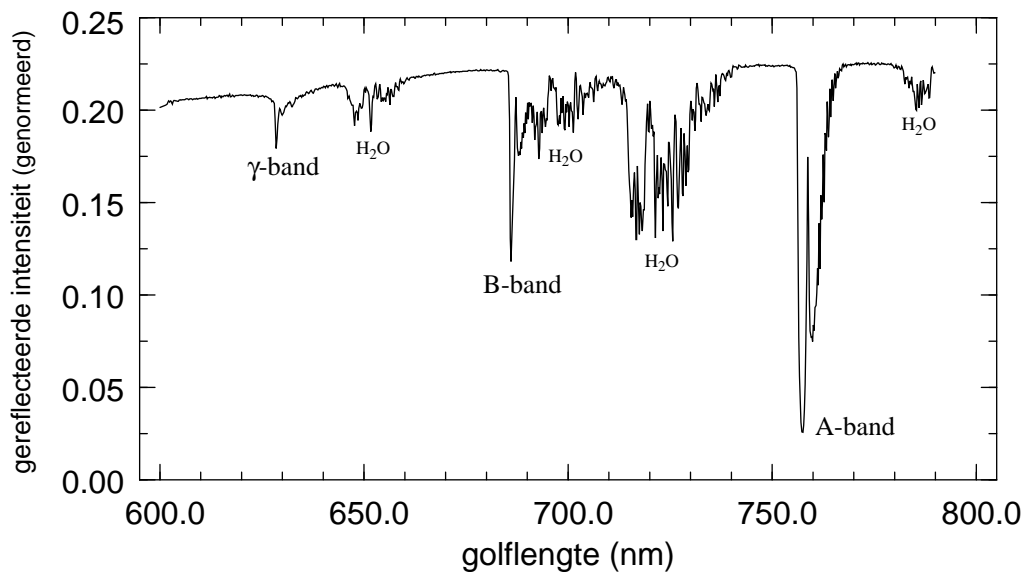


Fig. 1. Het GOME-instrument (Global Ozone Monitoring Experiment) aan boord van de ERS-2 satelliet meet de radiantie van het aardoppervlak. Normering met het zonnenspectrum resulteert in een spectrum van de atmosfeer. De O₂-absorpties zijn duidelijk zichtbaar. Ook waterdampabsorpties zijn duidelijk aanwezig. Waterdamp absorbeert bijna overal en vormt daarom vaak een probleem bij de quantitative interpretatie van spectra.

Detailkarakterisatie van de zuurstofabsorpties is van belang voor atmosferisch onderzoek. Deze zuurstofabsorpties worden gebruikt in stralingsmodellen waaruit grootheden als temperatuur, wolkhoogtes en kolomdichtheden worden bepaald [4, 5]. De polarisatie-eigenschappen van het verstrooide licht in de ‘A’-band worden bijvoorbeeld gebruikt voor een analyse van de verticale distributie van aerosolen in de atmosfeer [6]. Electronische en vibrationele excitaties spelen een rol in de chemie van de atmosfeer, ook in de ozonchemie. Uit metingen aan atmosferisch ozon blijkt bijvoorbeeld dat er dynamische verschijnselen zijn die de isotoopverhoudingen in ozon doen afwijken van de natuurlijke abundanties van de zuurstof-isotopen; ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O .

In de Nijmeegse en Amsterdamse groepen wordt ‘Cavity Ring Down Spectroscopy’ (CRDS) toegepast voor een studie aan zuurstofabsorpties. De groep in Nijmegen concentreert zich op de Herzberg-banden in het UV (250 nm), de groep in Amsterdam onderzoekt de banden in het zichtbare en nabije infrarode golflengtegebied. CRDS meet met een hoge gevoeligheid directe absorptie, zoals deze ook in de atmosfeer plaatsvindt. Deze methode levert direct informatie over werkzame doorsneden, dit in tegenstelling tot gevoelige multi-foton excitatie-technieken. Deze werkzame doorsneden zijn van belang voor het afleiden van bijvoorbeeld moleculaire kolomdichtheden uit de GOME-data, en in de toekomst de data van het nieuwe aardobservatie-instrument SCIAMACHY aan boord van de ENVISAT-1 milieu-satelliet. De lancering van deze satelliet is gepland voor 1999.

Naast absorpties van O_2 zijn ook absorpties waargenomen van het botsingscomplex O_4 . Tot nu toe waren slechts laboratoriumgegevens van O_4 gemeten bij hoge drukken [7], maar met CRDS zijn metingen bij lagere, atmosferisch relevante, drukken mogelijk.

2. Cavity Ring Down Spectroscopy.

De hoge gevoeligheid van de CRDS techniek is enerzijds geschikt voor het detecteren van spoorgassen, anderzijds kunnen zeer zwakke overgangen gemeten worden [8]. Figuur 2 toont een fraaie illustratie van beide aspecten. Een zeer lage concentratie kwik wordt gemeten in de atmosferische conditie van het laboratorium via absorptiemetingen op de sterke resonantielijnen bij 253 nm; de concentratie O_2 is 10^{10} maal hoger.

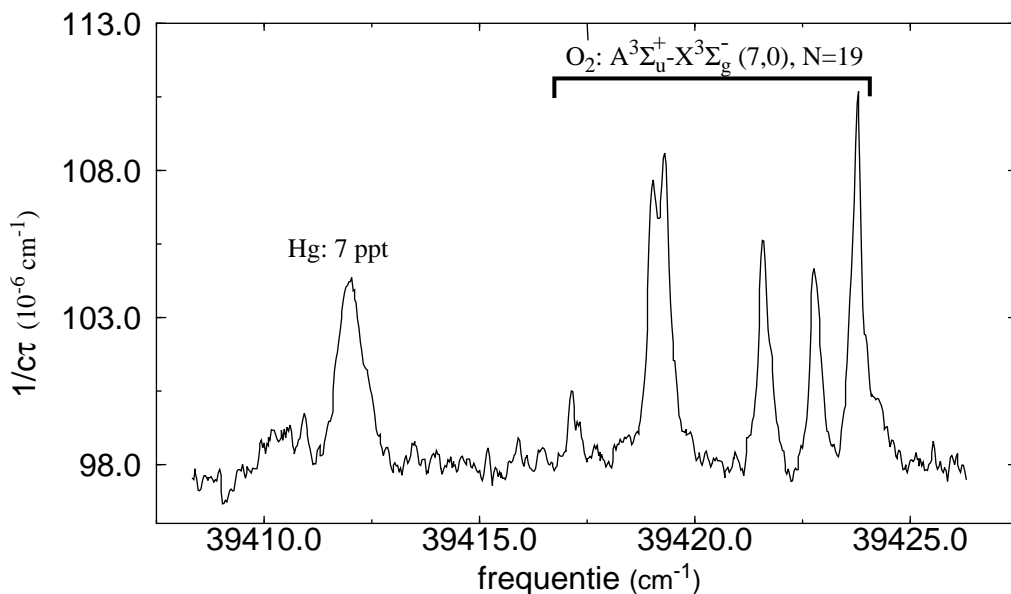


Fig. 2. CRD spectrum van lucht in een open trilholte. De lijnen rechts in het spectrum zijn zwakke absorpties van de $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^- (7,0)$ band van zuurstof. De absorptie links zijn drukverbrede absorpties van kwik-isotopen. De concentratie kwik is ~ 7 ppt.

Bij CRDS wordt een (korte) lichtpuls in een optisch stabiele trilholte ingekoppeld. De trilholte bestaat uit twee hoogreflecterende spiegels ($R > 99\%$). Bij iedere rondgang wordt bijna de totale pulsintensiteit gereflecteerd ($I \cdot R$). Een deel, $I \cdot (1-R)$, 'lekt' uit de trilholte, de intensiteit van deze uitgekoppelde pulsen zal exponentieel vervallen. Als de trilholte korter is dan de puls zal de waargenomen intensiteitsafname continu zijn (figuur 3).

Indien de coherentielengte van de lichtpuls, van een gepulste laser bijvoorbeeld, aanmerkelijk korter is dan de trilholte zal interferentie verwaarloosbaar zijn. Mogelijke interferentie wordt verder onderdrukt doordat de trilholte stabiel is maar niet confokaal. De ontanding van transversale modes wordt daardoor opgeheven.

Hoewel dit beeld de werkelijkheid te eenvoudig voorstelt voldoet het bij experimenten met een gepulste laser met een korte coherentie lengte. Een medium in de trilholte dat volgens 'Beer's law' absorbeert zal een snellere intensiteitsafname tot gevolg hebben. Breedbandige verliezen als verstrooiing en diffractie worden meegenomen in de effectieve reflectiviteit van de spiegels. Het voordeel is dat de *absorptie-informatie in de intensiteits-afname als functie van de tijd* zit en niet in de gemeten lichtintensiteit. Omdat laser-intensiteitsvariaties geen invloed hebben is het mogelijk om met gepulste lasers, die sterke puls-tot-puls intensiteitsfluctuaties hebben, zeer zwakke absorpties te meten. Hierdoor is CRDS gevoeliger dan conventionele directe absorptiespectroscopie.

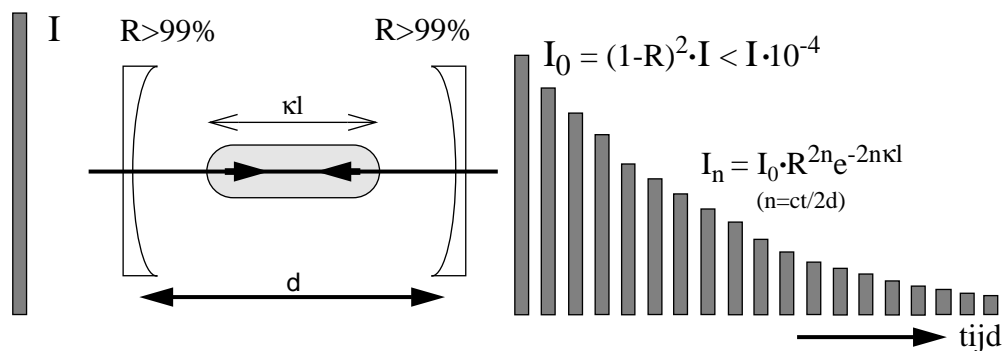


Fig. 3. Het principe van CRDS. Een lichtpuls wordt in een stabiele trilholte ingekoppeld en wordt vele malen gereflecteerd voordat de intensiteit uitgedoofd is.

Met een absorptie volgens 'Beer's law': $I_{(t)} = I_0 e^{(c/d)(\ln(R) - \kappa l) t}$

volgt direct dat: $1/c\tau - 1/c\tau_0 = (l/d)\kappa$

$t =$ tijd
 $c =$ lichtsnelheid
 $d =$ lengte trilholte
 $R =$ reflectiviteit
 $\kappa =$ absorptie (σn)
 $l =$ mediumlengte

Hierbij is τ_0 de afvaltijd indien er geen extra verlies aanwezig is in de trilholte. De informatie over de absorptie zit in de afvaltijd van de intensiteit. Het is dus van belang om de afvaltijd τ nauwkeurig te bepalen. Het signaal wordt m.b.v. een digitizer in een computer ingelezen om (online) verder verwerkt te worden.

CRDS heeft zich ontwikkeld tot een populaire techniek, toegepast van 200 nm tot voorbij de 10 μm , met nieuwe innoverende varianten [9, 10, 11, 12].

3. Studies aan O₂.

Het onderzoek van de Nijmeegse groep concentreert zich op het energiegebied net beneden de dissociatielimiet, die ligt bij 41267.5 cm^{-1} . Uit eerdere spectroscopische studies is bekend dat de drie zwakke Herzberg systemen het spectrum hier domineren: Herzberg I of $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$, Herzberg II of $c^1\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ en Herzberg III of $A'^3\Delta_u - X^3\Sigma_g^-$. Deze banden zijn ook waargenomen in de nachtelijke emissies ('nightglow') van de aardatmosfeer, waar ze worden geproduceerd door recombinitie van zuurstofatomen, die op hun beurt weer geproduceerd zijn door foto-dissociatie van O₂ gedurende de dag [13].

Dankzij de hoge gevoeligheid van de CRDS-methode konden vijf nieuwe banden worden geïdentificeerd, terwijl de spectroscopie van de Herzberg systemen verder werd opgehelderd [14]. Niettemin is de structuur van O₂ net beneden de dissociatielimiet nog verre van begrepen. Gedurende de metingen zijn 106 lijnen waargenomen, die nog geïdentificeerd moeten worden. Deze waarnemingen duiden erop dat meer toestanden, mogelijk een zeer zwak gebonden $^3\Pi_u$ of een ingemengde $^5\Sigma_u^-$ toestand, een rol spelen in het absorptiespectrum bij de dissociatielimiet. Het begrip van de spectroscopie in dit energiegebied is van atmosferisch belang, aangezien deze toestanden een doorslaggevende rol spelen in de dissociatieve recombinitie van O₂.

De Amsterdamse groep richt zich op een hernieuwde studie van de zuurstofbanden in het nabije infrarood en het zichtbare deel van het spectrum ($a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ en $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$), aangezien deze banden corresponderen met de sterkste absorptieverschijnselen die nu waargenomen worden door GOME (240-790 nm), en in de toekomst door het observatie-instrument SCIAMACHY (240-2400 nm). In het kader van het belang van isotopie-effecten in de ozon-chemie hebben we onze studies uitgebreid naar de isotopomeren van O₂ [15]. Een voorbeeld is gegeven in figuur 4, dat een spectrum van de $b^1\Sigma_g^- - X^3\Sigma_g^+$ (0,0) band van $^{18}\text{O}_2$ weergeeft.

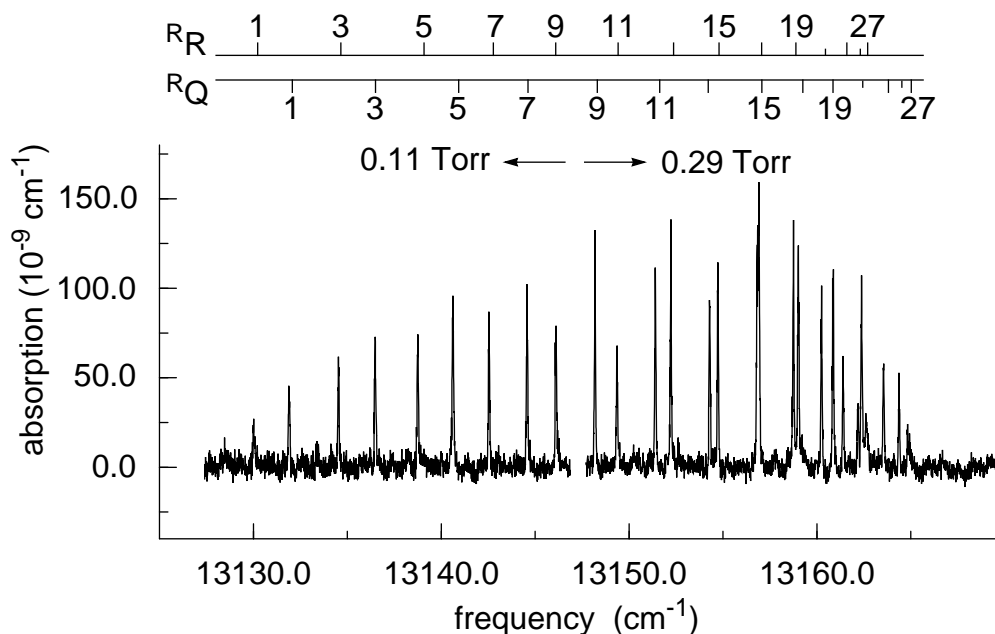


Fig. 4. CRDS-spectrum van beide R-takken van $^{18}\text{O}_2$. De delen zijn bij verschillende drukken gemeten, zoals aangegeven.

4. Metingen aan O₄.

Twee zuurstofmolekulen die elkaar dicht genoeg naderen kunnen een foton absorberen en in aangeslagen toestanden gebracht worden die zowel elektronisch als vibrationeel kunnen verschillen. In Amsterdam zijn eerste metingen verricht aan het botsingcomplex rond 577 nm. Via een reduceerventiel wordt pure zuurstof in een afgepompte CRDS-cel ingelaten. Simultaan wordt de druk in de cel m.b.v. een barocel (Edwards, 0.0 - 1000.0 Torr) via een A/D-converter (12 bits) ingelezen. De barocel meet gasonafhankelijk de absolute druk met een nauwkeurigheid beter dan 0.2%. Het resultaat van een meting is weergegeven in figuur 5.

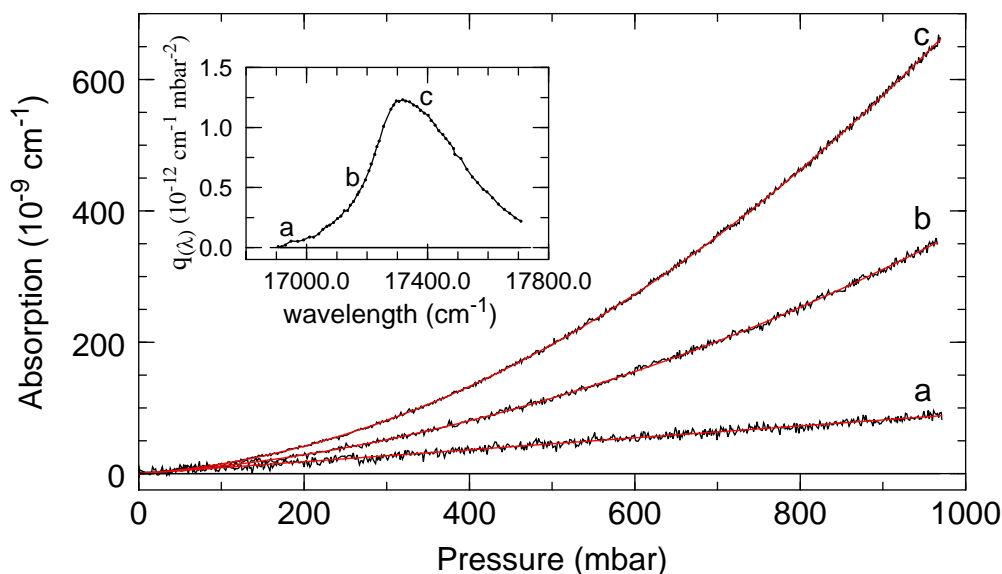


Fig. 5. Absorptie van zuurstof bij verschillende golflengten. De kwadratische toename van de absorptie is duidelijk zichtbaar. De posities worden in de inzet aangegeven. Deze toont de kwadratische component $q(\lambda)$ van de absorptiecurve (absorptie = $l(\lambda)P + q(\lambda)P^2$) als functie van de golflengte.

Op de golflengteposities b (17184.0 cm⁻¹) en c (17364.9 cm⁻¹) is de gemeten absorptie duidelijk niet lineair. Inderdaad wordt voor een O₄-botsingscomplex een kwadratische toename van de absorptie met de druk verwacht. Voor meerdere golflengten is de gemeten drukafhankelijkheid daarom gefit aan $c_0 + l(\lambda)P + q(\lambda)P^2$, waarbij $q(\lambda)$ een drukafhankelijk cross-sectie representeert. De lineaire term $l(\lambda)$, die overheerst op positie a (16948.7 cm⁻¹), representeert de totale Rayleigh-extinctie. Ter verificatie is ook de Rayleigh-extinctie van N₂ op meerdere posities gemeten. Deze komt goed overeen met de theoretische waarden. De constante c_0 in de functie staat voor het verlies van de afgepompte cavity, in figuur 5 is hiervoor gecorrigeerd. Het O₄-absorptiespectrum, op deze manier afgeleid, is weergegeven in de inzet van figuur 5.

Tot voorheen was het O₄-complex slechts bij hoge drukken gemeten in het laboratorium [7]. We zijn er in geslaagd om bij atmosferisch relevante drukken de absorptie cross-sectie te bepalen. Er bestaan plannen om satellietgegevens over O₄-absorpties, die inderdaad met GOME zijn waargenomen, te gebruiken in data-analyse algorithmes om wolkhoogtes te bepalen.

Behalve nauwkeurig te bepalen cross-secties, bijvoorbeeld van de O₄-band bij 577 nm, zijn dan ook interferenties met andere moleculaire absorpties van belang. Zo ligt de 'δ'-band van O₂, ofwel de $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-(3,0)$ band, in dit gebied. Deze band is vanwege een kleine Franck-Condon overlap weliswaar bijna een factor 10⁷ zwakker dan de 'A'-band, maar kan toch met CRDS waargenomen worden. Een gemeten spectrum is weergegeven in figuur 6. Verder komen er in dit gebied waterdampabsorpties voor. De bekende gegevens over H₂O uit de HITRAN-database

[16] zijn eveneens weergegeven in figuur 6. Uit metingen die we verricht hebben blijkt dat er in feite veel meer waterdampabsorpties zijn dan vermeld in de HITRAN-database.

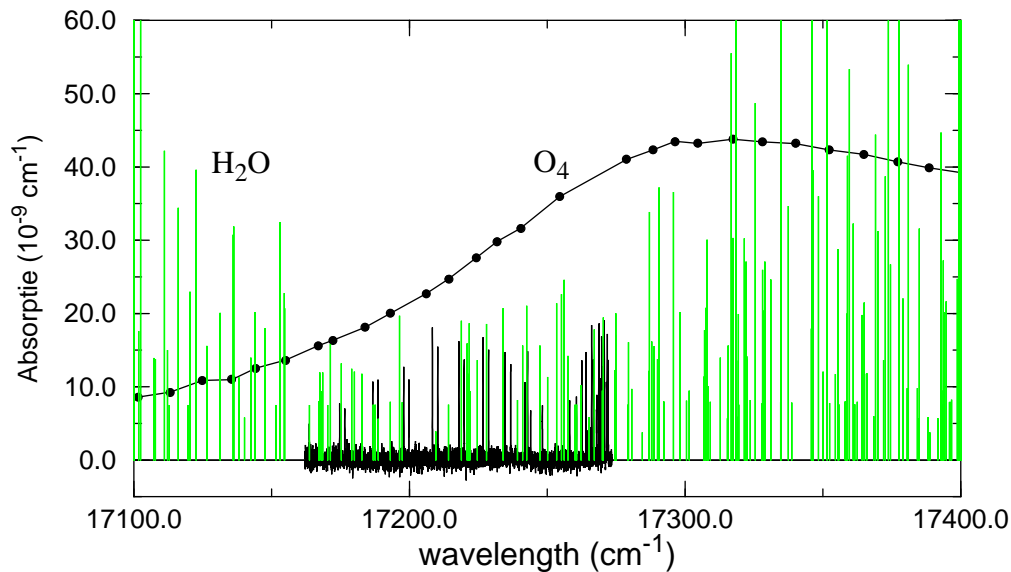


Fig. 6. De gemeten O_4 en O_2 absorpties in het golflengtegebied van 575 tot 585 nm, aangegeven in zwarte tint. In grijstint is het absorptiespectrum van waterdamp zoals uit de HITRAN-database gereproduceerd. De spectra zijn geschaald naar 200 mbar O_2 en 15 mbar H_2O .

Tot slot vermelden we de financiële ondersteuning van de Stichting Ruimte-Onderzoek Nederland (SRON) en Stichting Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM).

5. Referenties

- [1] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Grieger, Malabar, Fla, 1991.
- [2] A. Hahne, *ESA Bulletin* **73**, 1993
- [3] H. B. Babcock and L. Herzberg, *Astrophys. J.* **108**, 167, 1948.
- [4] R.M. Measure, *Laser Remote Sensing Fundamentals and Applications*, Wiley, Toronto 1984.
- [5] G. K. Schwemmer et al., *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 2226, 1987.
- [6] D. M. Stam et al., *Proceedings SPIE 3121, Polarization: Measurements Analysis and Remote Sensing*, San Diego 1997, SPIE, Bellingham, USA, p. 321-330.
- [7] G.D. Greenblatt et al., *J. Geophys. Research* **95**, 18577, 1990.
- [8] R.T. Jongma et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2821, 1995.
- [9] M.G.H. Boogaarts and G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **103**, 5269, 1995.
- [10] J.J. Scherer et al., *Chem. Rev.* **97**, 25, 1997.
- [11] B.A. Paldus et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 3199, 1997.
- [12] R. Engeln et al., *J. Chem. Phys.* **107**, 4458, 1997.
- [13] T. G. Slanger, *Science* **205**, 751, 1978.
- [14] T. G. Slanger et al., *J. Chem. Phys.* **105**, 9393, 1996.
- [15] H. Naus et al., *Phys. Rev. A* **56**, 4755, 1997.
- [16] HITRAN 1996 Molecular Database, L. S. Rothman.
(kostenloos aan te vragen via de HITRAN-site: www.HITRAN.com)