Molekyler studeret i ASTRID og ELISA

Lars H. Andersen, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet.

Molekyler i ringe

Forsøg med kemiske reaktioner forbindes ofte med glaskolber og farvede væsker. Jeg skal her beskrive, hvordan man kan benytte lagerringe, der traditionelt har været benyttet til forskning med elementar-partikler, til at opnå kendskab om reaktioner, der involverer molekyler. Da lagerringe benytter elektriske og magnetiske felter til at styre og lagre partikler, kan man kun lagre ioner. Man får imidlertid information om neutrale molekyler ved i ringen at tilføje manglende elektroner til lagrede positive molekylioner, eller ved at skyde overskydende elektroner af negative molekylære ioner f. eks. med en laser.

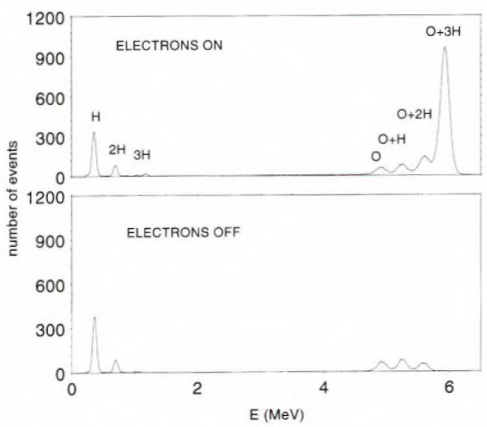
Lad mig begynde med at nævne nogle oplagte fordele ved at benytte en lagerring til molekylfysiske studier:

For det første er det essentielt at kende molekylets tilstand når det påbegynder en given reaktion, idet udfaldet kan være meget afhængig af denne begyndelsestilstand. I ringene kan man udnytte at molekyler kan lagres i adskillige sekunder før man starter sin måling. I denne – på atomar og molekylær tidsskala – meget lange tid kan molekylerne relaxere vibrationelt og rotationelt under udsendelse af infrarød stråling (lang bølgelængde). De fleste molekyler henfalder hurtigt til den laveste vibrationstilstand og opnår rotationsmæssigt en energifordeling, der svarer til stuetemperatur. Der findes molekyler og molekylioner, der er meget lang tid om at udsende overskydende energi, men i disse tilfælde kan man benytte sig af laserteknikker til at ødelægge netop de molekylioner, der ikke er i laveste energi tilstand, altså de eksiterede molekylioner. Som vi skal se senere, findes der molekylioner, der på grund af overskydende indre energi spontant går i stykker selv efter mange sekunders lagring. Denne type meta-stabile molekylioner har været studeret både i den magnetiske ring ASTRID og i den elektrostatiske ring ELISA (se også artiklen om klyngefysik i dette nummer af KVANT).

For det andet kan molekylioner i ASTRID accel-

ereres op til temmelig stor energi ($\approx 10^6$ eV). Ved denne energi har de en hastighed, der er lig hastigheden af elektroner med en energi på ca. 100 eV. Med en elektronaccelerator (såkaldt elektronkøler) kan man derfor foretage kollisions-eksperimenter, hvor ioner og frie elektroner har forsvindende *relativ* energi ved at lade en stråle af elektroner med netop ionernes hastighed overlappe med ionerne. I ASTRID gøres dette over en strækning på en meter. Man kan let ændre den relative energi ved at ændre elektronernes energi. Vi har med denne teknik studeret reaktioner mellem molekylære ioner og elektroner ved en relativ energi på bare 10^{-4} eV. Molekylers vekselvirkning med elektroner ved disse meget lave energier finder i naturen sted i kolde interstellare molekylære skyer.

Som en sidste fordel skal her nævnes, at partikler, der er et resultat af en given reaktion i ASTRID meget effektivt kan måles med en detektor lavet af et halvledermateriale. På figur 1 vises pulshøjdefordelingen af de neutrale partikler, der dannes når protoneret vand (H_3O^+) indfanger en elektron fra elektronkøleren. Fragmenterne har ca. samme fart i laboratoriesystemet, og deres energi afspejler derfor deres masse ($E = \frac{1}{2}mv^2$). Som det fremgår af figuren, kan vi let skelne mellem masserne af fragmenterne og på den måde bestemme hvilke fragmenter der dannes, når H_3O^+ indfanger en fri elektron. Kun ved at udnytte den høje energi i ASTRID kan man studere denne type reaktioner idet halvlederdetektorerne fordrer en forholdsvis stor energi af de partikler, der skal måles (helst 100 keV eller mere).



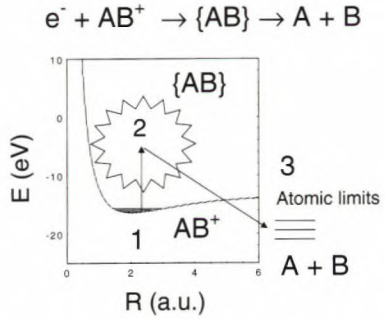
Figur 1. Neutrale fragmenter fra H_3O^+ ioner lagret i ASTRID. Øverste figur viser fragmenter, målt med elektronstrålen tændt, nederste figur er optaget uden elektroner. $O + 3H$ toppen skyldes rekombination.

Dissociativ rekombination

Vi vil nu give et eksempel på måling af dissociativ rekombination (DR), der for et di-atomart molekyle kan skrives som:

$$e^- + AB^+ \rightarrow A + B, \qquad (8)$$

hvor en positiv molekylær ion AB^+ indfanger en elektron, og som resultat heraf går i stykker. Af interesse er tværsnittet (sandsynligheden) for DR processen ved forskellige elektron energier samt kendskab til tilstandene af atomerne A og B efter rekombinationen.



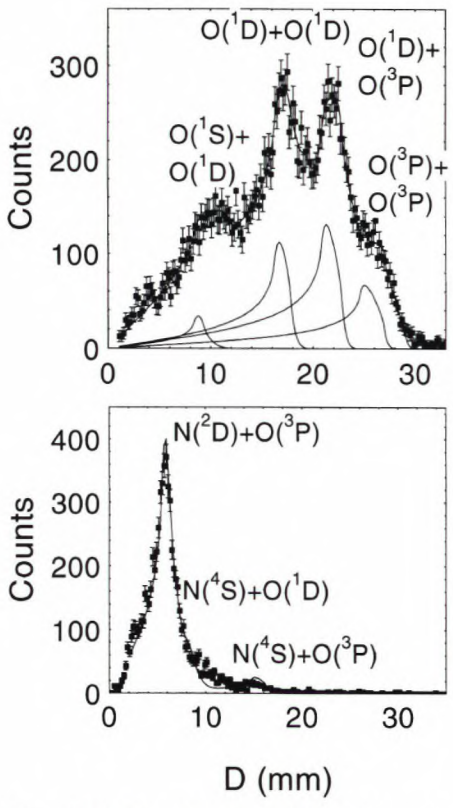
Figur 2. Processen dissociativ rekombination skitseret for et diatomart molekyle. Y-aksen er den indre energy af molekylet og x-aksen angiver atomernes afstand. I grænsen $R \rightarrow$ uendelig findes energien af atomerne.

Processen er skitseret på figur 2, hvor molekylets elektroniske energi er givet som funktion af afstanden mellem de to atomer i molekylet. Overgangen fra 1 til 2 svarer til indfangningen af en elektron og dannelsen af et ustabilt molekyle $\{AB\}$. Den efterfølgende overgang fra 2 til 3 svarer til dissociation af det netop skabte neutrale molekyle. Det er specielt denne overgang, der er meget kompliceret at beskrive teoretisk, og målinger er nødvendige for at lede os til den rette forståelse af molekylernes indre dynamik.

Ved at måle den kinetiske energi af fragmenterne kan man bestemme sluttilstanden (den indre elektroniske energi) af de atomare fragmenter. Som det fremgår af figur 2 vil en lille energifrigivelse svare til dannelse af atomer i eksiterede tilstande. Selve energifrigivelsen måles ved at bestemme afstanden mellem atompar ($A + B$) når de rammer en specielt udviklet detektor, der er placeret 10 m efter elektronkøleren. Atompar, der måles med stor separation, har haft stor energi ved frigørelsen og par med lille separation har efterladt maksimal energi i fragmenternes elektronsky. Det viser sig, at processen dissociativ rekombination meget effektivt danner eksiterede atomer, der senere henfalder med lysudsendelse.

På figur 3 vises resultatet af en måling med O_2^+ og NO^+. Som det fremgår af figuren dannes O ofte i eksiterede tilstande (^{3}P er grundtilstanden for O), og N-atomet dannes næsten udelukkende i den eksiterede ^{2}D tilstand (^{4}S er grundtilstanden for N). Oxygen atomer i ^{1}S tilstanden udsender grønt lys, der er meget let genkendeligt fra de øverste lag af atmosfæren og dissociativ rekombination er i en højde på over 100 km ansvarlig for dette lys. Lys fra både O og N atomer kendes også fra nordlys. Vi har ved ASTRID påvist at der dannes mere end 10 gange mere $O(^1S)$ end tidligere antaget, og dette har været væsentligt for at forstå lyset fra ionosfæren.

Med flere atomer i molekylet er processen essentielt den samme, men der er mange flere mulige sluttilstande og teoretisk har man endnu ingen gode metoder til at beregne processen. Dissociativ recombination med polyatomare molekylioner er imidlertid uhyre interessant og processen er ansvarlig for dannelse af andre neutrale molekyler, som her illustreret med eksemplet $e^- + H_3O^+$. Da molekylet har mulighed for at gå i mange stykker kan vi ikke bestemme de indre energier med den metode, som anvendes for diatomare molekyler. Ved at analysere data af den type som er vist på figur 1, kan man imidlertid finde at vand ($H_2O + H$) dannes i 33% af DR processerne mens oxygen (O) slet ikke dannes. Produktion af OH tegner sig for resten af reaktionerne (67%). Disse tal benyttes nu i modeller for kemiske reaktioner i det interstellare rum. Vand anses for vigtig fordi det har en god evne til at køle en molekylær sky ved hjælp af udsendelse af infrarødt lys.

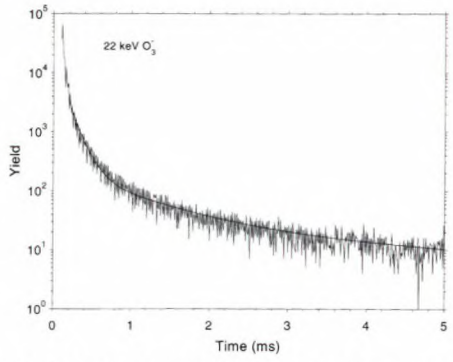


Figur 3. Den indbyrdes afstand (projektion på en detektor) målt efter dissociativ rekombination med O_2^+ og NO^+. De elektroniske tilstande er angivet for atomerne i sluttilstanden.

Negative molekylære ioner

De fleste molekyler har meget let ved at binde en ekstra elektron og derved blive negativt ladede. Stabiliteten af disse molekylære ioner er bestemt af deres temperatur (indre energi), samt de forskellige henfaldskanaler der er energetisk mulige for et givet molekyle. Ved at bombardere negative ioner, der er lagret i ASTRID, med elektroner har vi endog kunnet studere dobbeltladede negative ioner. Disse dannes for nogle molekyler kortvarigt når den indkomne elektron binder sig til den negative ion. For små molekyler (2-3 atomer) er Coulomb frastødningen mellem de negative ladninger dog så stor, at molekylet hurtigt henfalder ved elektronudsendelse og/eller fragmentering. Dobbeltladede negative ioner som CO_3^{2-} og SO_4^{2-} spiller en stor rolle bl.a. i organiske opløsninger, men kun meget lidt er kendt om deres egenskaber som isolerede molekylære systemer.

Som eksempel på anvendelsen af ELISA, skal her nævnes et forsøg med negative ladede ozon-ioner (O_3^-). Disse ioner kan let dannes i en ionkilde ved en elektrisk udladning i en O_2 gas. På figur 4 ses, at nogle af de dannede ozon ioner



Figur 4. Intensiteten som funktion af tiden af neutrale partikler dedekteret ved lagring af negative ozon ioner i ELISA.

er varme nok til at udsende en elektron, hvorved der sker neutralisation. De neutrale molekyler forlader lagerringen, hvilket leder til det observerede tab i den lagrede strøm. De hurtigste henfald sker på en 10-100 μs tidsskala. Det ses også, at for at opnå kolde negative ioner kræves lagring på adskillige ms. Med ELISA planlægger vi at studere kollisioner mellem lagrede O_3^- ioner og frie elektroner for at undersøge eksistensen af O_3^{2-}). For at opnå ozon ioner i en veldefineret kold tilstand skal ionerne lagres i ELISA i mange millisekunder før målingen påbegyndes. Dette er dog intet problem, idet vi har opnået en levetid ($1/e$) på 5 s for O_3^-. og næsten 100 s for visse andre negative ioner.



Lars H. Andersen er dr.scient. og lektor ved Institut for Fysik og Astronomi Aarhus Universitet.