

# Erzeugung von schmalbandiger Laserstrahlung bis 20 eV und Anwendungen in der Photoelektronenspektroskopie

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Rupper, Patrick

**Publication date:**

2005

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004904642>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH Nr. 15803

# Erzeugung von schmalbandiger Laserstrahlung bis 20 eV und Anwendungen in der Photoelektronenspektroskopie

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

PATRICK RUPPER

Dipl. Chem. ETH

geboren am 14. Februar 1975

von Bichelsee (TG)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. F. Merkt, Referent

Prof. Dr. P. Chen, Korreferent

2005

# Abstract

A new narrow-bandwidth ( $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) and intense ( $> 10^{10}$  photons/s) laser source of broadly tunable radiation in the vacuum ultraviolet (VUV) and extreme ultraviolet (XUV) has been designed, developed and tested. The laser source, which is tunable up to 20 eV, relies on resonance-enhanced four-wave mixing in argon using the five two-photon resonances of argon located between  $105000 \text{ cm}^{-1}$  and  $109000 \text{ cm}^{-1}$  and corresponding to the accessible fine-structure components of the  $3p^54p$  electron configuration. The two-photon resonances were reached by using the output of an  $F_2$  excimer laser ( $\lambda = 157 \text{ nm}$ ) and the tripled output of a dye laser. The use of these two-photon resonances in argon also facilitated the generation of intense VUV laser radiation around  $90000 \text{ cm}^{-1}$  (11.2 eV), a region that is not easily accessible by resonance-enhanced four-wave mixing in krypton and xenon.

The properties of the new laser light source have been characterized in detail. The energetic positions and widths of the different two-photon resonances in argon used for the resonance-enhanced four-wave mixing process have been determined. The relative conversion efficiencies for VUV/XUV generation achieved with these resonances were compared by measuring the intensity of the generated VUV/XUV radiation. The highest VUV/XUV intensities were obtained using the  $3p^54p'[1/2]_0 \leftarrow 3p^6$  ( $^1S_0$ ) two-photon resonance at  $108722.62 \text{ cm}^{-1}$  in combination with the main excimer line. The conversion efficiency reached an optimum ( $10^{-4}$ ) for photon energies around 16 eV and slowly decreased to  $\sim 10^{-5}$  when the photon energy rose up to 20 eV, leading to VUV laser pulses of  $\sim 10^7 - 10^8$  photons/pulse. The bandwidth of the laser source was measured to be less than  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  around 20 eV in a measurement of the  $2p^54s[3/2]_1 \leftarrow 2p^6$  ( $^1S_0$ ) resonance in neon at  $158796 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 19.7 \text{ eV}$ ) by (1+1') resonance-enhanced two-photon ionization. This measurement enabled the determination of the isotopic shift, which amounts to  $0.114(4) \text{ cm}^{-1}$  between the  $^1S_0$  ground state of  $^{20}\text{Ne}$  and  $^{22}\text{Ne}$ .

The VUV/XUV laser system is well suited to study a wide range of molecular cationic states by *pulsed-field-ionization zero-kinetic-energy* (PFI-ZEKE) photoelectron spectroscopy. High-resolution photoelectron spectra of acetylene ( $C_2H_2$ ) have been recorded around  $92000 \text{ cm}^{-1}$ . The investigation resulted in a fully rotationally resolved photoelectron spectrum of the vibrationless  $\tilde{X}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  transition of  $C_2H_2$ , which enabled the determination of accurate values for the first adiabatic ionization energy ( $IE/(hc) = 91953.5(5) \text{ cm}^{-1}$ ), the ionic rotational constant ( $B_0^+ = 1.110(10) \text{ cm}^{-1}$ ) and the spin-orbit coupling constant ( $A_0^+ = -30.86(44) \text{ cm}^{-1}$ ) and confirmed the inverted nature of the  $^2\Pi_u$  ground state of  $C_2H_2^+$ .

The study of ionization from inner valence shells, and thus of electronically excited ionic states, is also possible with the new laser light source, as is demonstrated in the investigations of the photoelectron spectra of HCl and  $CO_2$ . The measurement of the PFI-ZEKE photoelectron spectrum of the  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  transition of HCl between  $130000 \text{ cm}^{-1}$  and  $140000 \text{ cm}^{-1}$  led to the observation of the isotopic shifts between the

$\text{H}^{35}\text{Cl}$  and  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  isotopomers and also of splittings caused by the spin-rotation coupling. In  $\text{CO}_2$ , fully rotationally resolved photoelectron spectra of the  $\tilde{\text{A}}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+$  and  $\tilde{\text{B}}^2\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+$  transitions have been measured between  $140000\text{ cm}^{-1}$  and  $146000\text{ cm}^{-1}$ . The spectra of the  $\tilde{\text{A}}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+$  transition revealed several intensity perturbations indicating the importance of rotational and spin-orbit channel interactions. Accurate values for the spin-orbit coupling constant, rotational constant and ionization energy have been derived, which were used to determine an improved value for the first adiabatic ionization energy of  $\text{CO}_2$  ( $\text{IE}/(hc) = 111112.0(8)\text{ cm}^{-1}$ ). The photoelectron spectrum of the  $\tilde{\text{B}}^2\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+$  transition clearly revealed the vibronic interaction of the  $\tilde{\text{B}}$  state with two Renner-Teller components of vibrationally excited levels of the  $\tilde{\text{A}}^2\Pi_u$  state. A value for the ionization energy of the  $\tilde{\text{B}}^2\Sigma_u^+$  state ( $\text{IE}/(hc) = 145786.3(10)\text{ cm}^{-1}$ ) was derived in a deperturbation analysis that deviates from that reported in a recent study at lower resolution [J. Liu, M. Hochlaf, and C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.* **113**, 7988 (2000)].

The new laser system could also be used to generate VUV radiation by four-wave mixing processes in krypton and xenon and was applied in a systematic investigation of the first six low-lying electronic states of the rare gas dimer ions  $\text{Ar}_2^+$  and  $\text{Xe}_2^+$ . The I(1/2u), I(3/2g), I(1/2g), I(3/2u) and II(1/2u) states of  $^{40}\text{Ar}_2^+$  and  $^{36}\text{Ar}_2^+$  have been investigated between  $124600\text{ cm}^{-1}$  and  $128200\text{ cm}^{-1}$  by PFI-ZEKE photoelectron spectroscopy following  $(1_{\text{VUV}}+1'_{\text{UV}})$  resonance-enhanced two-photon excitation via the  $0_u^+$  Rydberg state located below the  $\text{Ar}^*(3p^5 4s'[1/2]_1) + \text{Ar}(^1S_0)$  dissociation limit. By selecting single rotational levels of the intermediate state, the rotational structure (including spin-rotational fine structure and  $\Omega$ -doubling) could be observed, which resulted in the first unambiguous assignments of the electronic symmetry of the ionic states. Equilibrium internuclear distances, adiabatic ionization energies, dissociation energies and vibrational and anharmonic constants could be determined for the low lying electronic states of  $\text{Ar}_2^+$ , and a map of the rovibronic energy level structures including complete symmetry labels was derived.

The I(1/2u), I(3/2g), I(3/2u), II(1/2u) and II(1/2g) states of  $\text{Xe}_2^+$  have been investigated by PFI-ZEKE photoelectron spectroscopy following single-photon excitation from the neutral ground state. The analysis of isotopic shifts and intensity distributions have led to an unambiguous assignment of the vibrational progressions associated with transitions to these five electronic states. The high-resolution photoelectron spectroscopic data were used to determine the analytical potential energy curves of the ionic states in a least squares fitting procedure. These potential energy functions properly include the effects of the spin-orbit interaction and of the long-range interactions and contain only a small number of adjustable parameters but are nevertheless of spectroscopic accuracy. The potential energy curves were used to test the validity of the widely used assumption that the spin-orbit coupling constant is independent of the internuclear distance. A comparison of the experimental data on  $\text{Ar}_2^+$  and  $\text{Xe}_2^+$  with these determined experimentally on  $\text{Ne}_2^+$  and  $\text{Kr}_2^+$  and with *ab initio* quantum chemical calculations resulted in a global description of the physical and chemical properties of

the homonuclear rare gas dimer ions. In particular, it was possible to quantify the influence of the spin-orbit coupling on the electronic structure and chemical binding in these systems.

## Zusammenfassung

Eine neue, schmalbandige ( $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) und intensive ( $> 10^{10}$  Photonen/s) Laserquelle von breit abstimmbarer Strahlung im vakuum-ultravioletten (VUV) und extrem-ultravioletten (XUV) Spektralbereich bis 20 eV wurde geplant, aufgebaut und getestet. Die Laserquelle beruht auf einem resonanzverstärkten Vierwellenmischungsprozess in Argon unter Verwendung der fünf Zweiphotonenresonanzen in Argon, die zwischen  $105000 \text{ cm}^{-1}$  und  $109000 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert sind und die den anregbaren Feinstrukturkomponenten der  $3p^5 4p$  Elektronenkonfiguration entsprechen. Die Zweiphotonenresonanzen wurden durch ein Photon eines  $F_2$ -Excimerlasers ( $\lambda = 157 \text{ nm}$ ) und ein Photon eines Farbstofflasers, dessen Fundamentalfrequenz verdreifacht war, angeregt. Die Benützung dieser Zweiphotonenresonanzen in Argon ermöglichte auch die Erzeugung von intensiver VUV Laserstrahlung bei  $90000 \text{ cm}^{-1}$ , ein Bereich, der durch resonanzverstärkte Vierwellenmischung in Krypton und Xenon nicht erreicht werden kann.

Die Eigenschaften der neuen Laserquelle wurden detailliert charakterisiert. Die energetischen Positionen und Halbwertsbreiten der verschiedenen für die resonanzverstärkte Vierwellenmischung verwendeten Zweiphotonenresonanzen in Argon wurden bestimmt. Die relativen Konversionseffizienzen für die VUV/XUV Erzeugung, die mit diesen Resonanzen erreicht wurden, konnten durch Messung der Intensität der erzeugten VUV/XUV Strahlung miteinander verglichen werden. Die höchsten VUV/XUV Intensitäten ergaben sich durch Verwendung der  $3p^5 4p'[1/2]_0 \leftarrow 3p^6 (^1S_0)$  Zweiphotonenresonanz bei  $108722.62 \text{ cm}^{-1}$  in Kombination mit der Hauptexcimerlinie. Die Konversionseffizienz erreichte ein Optimum ( $10^{-4}$ ) für Photonenenergien im Bereich von 16 eV und nahm langsam auf  $\sim 10^{-5}$  ab, wenn die Photonenenergie auf 20 eV erhöht wurde, was zu VUV Laserpulsen von  $\sim 10^7 - 10^8$  Photonen/Puls führte. Die Bandbreite der Laserquelle ist über den ganzen Energiebereich zwischen 8 eV und 20 eV kleiner als  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ .

Mit der neuen VUV/XUV Laserquelle wurde die Isotopenverschiebung der  $2p^5 4s[3/2]_1 \leftarrow 2p^6 (^1S_0)$  Resonanz in Neon bei  $158796 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 19.7 \text{ eV}$ ) in einer  $(1+1')$  resonanzverstärkten Zweiphotonenionisation gemessen. Die Laserbandbreite bei 20 eV wurde zu  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  und die Isotopenverschiebung zwischen dem  $^1S_0$  Grundzustand von  $^{20}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$  zu  $0.114(4) \text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

Das Lasersystem ist gut geeignet, um eine Vielfalt von elektronischen Kationenzuständen durch *pulsed-field-ionization zero-kinetic-energy* (PFI-ZEKE) Photoelektronenspektroskopie zu untersuchen. Hochaufgelöste Photoelektronenspektren von Acetylen ( $C_2H_2$ ) wurden bei ca.  $92000 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Untersuchung lieferte ein vollständig rotationsaufgelöstes Spektrum vom schwingungslosen  $\tilde{X}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  Übergang von  $C_2H_2$ , woraus genaue Werte für die erste adiabatische Ionisationsenergie ( $IE/(hc) = 91953.5(5) \text{ cm}^{-1}$ ), für die ionische Rotationskonstante ( $B_0^+ = 1.110(10) \text{ cm}^{-1}$ ) und für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante

( $A_0^+ = -30.86(44) \text{ cm}^{-1}$ ) resultierten. Zudem konnte die inverse Natur des  ${}^2\Pi_u$  Zustandes bestätigt werden.

Auch Photoionisation aus Innervalenzschalen, und dementsprechend elektronisch angeregte ionische Zustände, können mit der neuen Laserquelle untersucht werden, was anhand der Photoelektronenspektren von HCl und  $\text{CO}_2$  gezeigt wurde. Das PFI-ZEKE Photoelektronenspektrum des  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  Überganges von HCl zwischen  $130000 \text{ cm}^{-1}$  und  $140000 \text{ cm}^{-1}$  beinhaltet Strukturen, die sowohl von den Isotopenverschiebungen zwischen  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  und  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  als auch von der Spin-Rotations-Kopplung herrühren. In  $\text{CO}_2$  konnten vollständig rotationsaufgelöste Photoelektronenspektren der  $\tilde{A}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  und  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  Übergänge zwischen  $140000 \text{ cm}^{-1}$  und  $146000 \text{ cm}^{-1}$  gemessen werden. Die Spektren des  $\tilde{A}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  Überganges zeigten mehrere Intensitätsstörungen auf, die die Wichtigkeit von Rotations- und Spin-Bahn-Kanalwechselwirkungen demonstrierten. Genaue Werte für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante, Rotationskonstante und Ionisationsenergie wurden ermittelt, woraus auch ein verbesserter Wert der ersten adiabatischen Ionisationsenergie von  $\text{CO}_2$  resultierte ( $\text{IE}/(hc) = 111112.0(8) \text{ cm}^{-1}$ ). Beim Photoelektronenspektrum des  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  Überganges konnte die vibronische Wechselwirkung des  $\tilde{B}$  Zustandes mit zwei Renner-Teller Komponenten von vibrationsangeregten Niveaus des  $\tilde{A}^2\Pi_u$  Zustandes analysiert werden. Durch eine Entstörungsanalyse wurde für die Ionisationsenergie des  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  Zustandes ein Wert erhalten ( $\text{IE}/(hc) = 145786.3(10) \text{ cm}^{-1}$ ), der mit dem in einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung bei geringerer Auflösung [J. Liu, M. Hochlaf, und C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.* **113**, 7988 (2000)] bestimmten Wert nicht übereinstimmt.

Mit dem neuen Lasersystem, das auch für die Erzeugung von VUV Strahlung durch Vierwellenmischungsprozesse in Krypton und Xenon verwendet werden konnte, wurde eine systematische Untersuchung der ersten sechs tief liegenden elektronischen Zustände der Edelgasdimerkationen  $\text{Ar}_2^+$  und  $\text{Xe}_2^+$  durchgeführt. Unter Verwendung einer ( $1_{\text{VUV}} + 1'_{\text{UV}}$ ) resonanzverstärkten Zweiphotonenanregung via den  $0_u^+$  Rydbergzustand, der gerade unterhalb der  $\text{Ar}^*(3p^5 4s'[1/2]_1) + \text{Ar}(^1S_0)$  Dissoziationsgrenze liegt, wurden durch PFI-ZEKE Photoelektronenspektroskopie die  $I(1/2u)$ ,  $I(3/2g)$ ,  $I(1/2g)$ ,  $I(3/2u)$  und  $II(1/2u)$  Zustände von  ${}^{40}\text{Ar}_2^+$  und  ${}^{36}\text{Ar}_2^+$  zwischen  $124600 \text{ cm}^{-1}$  und  $128200 \text{ cm}^{-1}$  untersucht. Indem einzelne Rotationsniveaus des Zwischenzustandes selektiert wurden, konnte die vollständige Rotationsstruktur (inklusive Spin-Rotations-Aufspaltung und  $\Omega$ -doubling) bestimmt werden, woraus erstmals eindeutige Zuordnungen der elektronischen Symmetrie der Ionenzustände resultierten. Gleichgewichtsabstände, adiabatische Ionisationsenergien, Dissoziationsenergien und Vibrations- und Anharmonizitätskonstanten wurden für die tief liegenden elektronischen Zustände von  $\text{Ar}_2^+$  ermittelt, und ein Diagramm der rovibronischen Energiestruktur mit kompletten Symmetriebezeichnungen konnte hergeleitet werden.

Mittels Einphotonenanregung vom neutralen Grundzustand aus wurden die  $I(1/2u)$ ,  $I(3/2g)$ ,  $I(3/2u)$ ,  $II(1/2u)$  und  $II(1/2g)$  Zustände von  $\text{Xe}_2^+$  untersucht. Die Analyse der Isotopenverschiebung und Intensitätsverteilung führte zur definitiven Zuordnung von Vibrationsprogressionen zu diesen fünf elektronischen Zuständen. Die aus

hochaufgelösten Photoelektronenspektren von  $\text{Xe}_2$  gewonnenen Daten wurden benützt, um die analytischen Potentialkurven der Ionenzustände in einer auf der Methode der kleinsten Quadrate basierenden Anpassungsprozedur (least squares fit) zu bestimmen. Diese Potentialenergiefunktionen, die die Spin-Bahn und langreichweitigen Wechselwirkungen explizit behandeln, weisen nur eine geringe Anzahl anzupassender Parameter sowie spektroskopische Genauigkeit auf, und ermöglichten die Überprüfung der im Modell vorausgesetzten Annahme einer vom internuklearen Abstand unabhängigen Spin-Bahn-Kopplungskonstante. Ein Vergleich der experimentellen Daten über  $\text{Ar}_2^+$  und  $\text{Xe}_2^+$  mit verfügbaren Daten über  $\text{Ne}_2^+$  und  $\text{Kr}_2^+$  und mit *ab initio* quantenchemischen Rechnungen resultierte in einer globalen Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der homonuklearen Edelgasdimerkationen und in einer Quantifizierung des Einflusses der Spin-Bahn-Kopplung auf die elektronische Struktur und chemische Bindung in diesen Systemen.