

Development and spectroscopic applications of a solid-state vacuum ultraviolet laser system in atomic and molecular physics

Doctoral Thesis

Author(s):

Paul, Thomas Alfred

Publication date:

2008

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005677382>

Rights / license:

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

Development and spectroscopic applications of a solid-state vacuum ultraviolet laser system in atomic and molecular physics

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Science

presented by

Thomas Alfred Paul

Master in Science in Chemistry

University College London

born May 30 1980

citizen of Germany

Accepted on the recommendation of:

Prof. Dr. F. Merkt, examiner

Prof. Dr. U. Keller, co-examiner

Abstract

The availability of laser radiation in the vacuum ultraviolet (VUV) wavelength range is important for the investigation of excited electronic states of atoms and molecules. The study of Rydberg states, which are associated with every ionization threshold of every atom and molecule and which lie in the VUV, provide the possibility of unravelling the underlying processes of photoionization. In order to make studies of the fine and hyperfine structures in the VUV spectra of atoms and molecules feasible, high resolving powers of $\frac{\Delta\nu}{\nu} < 10^{-7}$ at frequencies of $\sim 3 \times 10^{15}$ Hz are required. The short wavelength of VUV radiation and the difficulties that accompany its production render such studies an experimental challenge.

This thesis summarizes the development, characterization and spectroscopic applications of a new narrow-bandwidth VUV laser system. The new laser system is based on titanium:sapphire (Ti:Sa) laser technology and enables the production of broadly tunable, intense near-infrared (NIR) laser pulses of adjustable duration from which VUV radiation pulses can be produced with a much improved Fourier-transform limit compared to high-resolution VUV laser systems developed previously. VUV radiation is obtained from intense narrow-bandwidth NIR pulses by nonlinear optical techniques. The NIR pulses are produced from continuous wave (cw) Ti:Sa ring lasers using acousto-optic modulators and are amplified before frequency upconversion. Hitherto, VUV laser systems relied on the pulsed amplification of narrow-band cw NIR or visible laser radiation using dye solutions pumped by excimer or Nd:YAG lasers as amplification media. These systems suffer from a significant and inherent frequency chirp and a short pulse length (< 10 ns) which results from the high amplification factors and the short fluorescence lifetimes of dyes, respectively. Using Ti:Sa instead of dye solutions as amplification medium represents a simple way to overcome these limitations because the fluorescence lifetime of the excited state relevant for lasing action is $\sim 3 \mu\text{s}$. By shaping so-called “seed” pulses from the cw outputs of Ti:Sa ring lasers using acousto-optic modulators the shape and length of the amplified NIR pulses can be freely adjusted so that long near Fourier-transform limited NIR pulses of energies ~ 15 mJ at the 25 Hz repetition rate of the Nd:YAG laser pumping the amplifier can be produced. Resonance-enhanced four-wave mixing in Xe and Kr of ultraviolet (UV) pulses obtained from two amplified NIR laser beams using nonlinear crystals allows generation of VUV radiation at a bandwidth of 55 MHz, five times less than that of previous tunable pulsed VUV laser systems.

The new source of narrow-band VUV laser radiation was employed in an isotope-selective spectroscopic study of the xenon $(5p)^5 7d[3/2]_1$ Rydberg state by one-photon excitation from the 1S_0 ground state in which the influence of the nuclear spin on the spectra of the isotopes ^{129}Xe and ^{131}Xe , which have nonzero nuclear spins, could be investigated. The measured spectral linewidths of 100 MHz, the narrowest transition lines ever measured using a pulsed VUV laser, allowed the determination of the isotope shifts of all natural isotopes of Xe, which contain information on the nuclear shapes of the different isotopes. Measurements under different experimental conditions (different carrier gases in the supersonic expansion, use of several arrangements to skim the supersonic beam) indicated that the experimental resolution was limited by the Doppler effect and not by the VUV laser bandwidth.

The s and d Rydberg states of para D_2 below the adiabatic ionization threshold were investigated using the Ti:Sa VUV laser system in conjunction with a narrow-bandwidth UV laser system using a two-photon excitation scheme resonant with rotational levels of the $B^1\Sigma_u^+(v' = 2)$ state. The narrow bandwidth of the VUV radiation enabled the determination of the lifetime of the $D_2 B^1\Sigma_u^+(v' = 2, J' = 0)$ state by analyzing the Voigt profile of the $B^1\Sigma_u^+(v' = 2, J' = 0) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'' = 0, J'' = 1)$ transition. The Rydberg series observed from selected rovibrational levels of the B state are strongly perturbed as a result of interactions with channels associated with vibrationally and/or rotationally excited states of the D_2^+ cation. The seemingly random variation of the lifetimes of the observed Rydberg states with the principal quantum number could be attributed to the interactions with rapidly predissociating low members of Rydberg series converging to vibrationally excited levels of the cation, which could be assigned unambiguously for the first time. A map of all s and d Rydberg series with lifetimes longer than $1 \mu s$ was established in view of future measurements by millimeter wave spectroscopy. Finally, the comparison of the hyperfine structure of Rydberg states of D_2 and H_2 confirmed the expectation that the main hyperfine splitting in the ground state of para D_2^+ is ~ 6.5 times smaller than that of the ground state of H_2^+ , the factor 6.5 corresponding to the gyromagnetic ratio of the proton and the deuteron.

To maximize the benefit of the spectral purity of the Ti:Sa VUV laser system in experiments aimed at measuring very high, and therefore very polarizable, Rydberg states, an ultrahigh vacuum experimental chamber was constructed which permitted the reduction of stray electric and magnetic fields to levels below $100 \mu V/cm$ and $5 \mu T$ in the measurement volume, respectively. The low pressure (10^{-10} mbar) ensured that stray fields from polar molecules in the background gas in the excitation region were minimized. The absolute calibration accuracy in the VUV laser experiments could be much improved by implementation of a frequency stabilization scheme, which counteracts unwanted frequency drifts during the measurements. These improvements enabled for the first time the resolution of Rydberg states beyond $n = 250$ in single-photon spectroscopic experiments using VUV radiation.

The combination of the new VUV laser system and the ultrahigh vacuum chamber enabled a high-precision measurement of the high autoionizing Rydberg states of krypton. The $^2P_{1/2}$ ionization threshold could be measured with a tenfold improvement in the accuracy ($E_{i,J^+=1/2}(^{84}Kr) = (118284.7045 \pm (0.0017)_{\text{stat}} \pm (0.019)_{\text{abs}}) \text{ cm}^{-1}$) compared to earlier measurements. The isotope shift of the ionization energy could be determined for the first time and was shown to vary linearly with the atomic mass ($\Delta E_{i,J^+=1/2} = 0.00402(9) \text{ cm}^{-1}/u$). The experiment also led to the first investigation of the hyperfine structure of autoionizing s and d states of ^{83}Kr . The analysis of the spectra by multichannel quantum defect theory permitted the quantification of the role played by nuclear spins in atomic photoionization and the first determination of the hyperfine structure of the $^2P_{1/2}$ spin-orbit excited state of $^{83}Kr^+$. The high-resolution spectra and their analysis led to the following conclusions: (1) The photoionization spectra of isotopes with nonzero nuclear spins differ appreciably from those of $I = 0$ isotopes of the same element, (2) the hyperfine structure of a high Rydberg state has its origin in the hyperfine structure of the cation to which the Rydberg electron is weakly attached, (3) J -mixing induced by the nuclear spin leads to the observation of many more series than in $I = 0$ isotopes, (4) dynamical processes forbidden in $I = 0$ isotopes, such as hyperfine autoionization, are observable in $I \neq 0$ isotopes, and

finally, (5) spectral regions in which the period of the electronic motion is equal to the precession period associated with the hyperfine interaction, are characterized by spectral patterns called stroboscopic resonances.



Zusammenfassung

Die Verfügbarkeit von Laserstrahlung im vakuumultravioletten (VUV) Wellenlängenbereich ist wichtig für die Untersuchung angeregter elektronischer Zustände von Atomen und Molekülen. Die Beobachtung von Rydbergzuständen, welche mit allen Ionisationsschwellen eines jeden Atoms und Moleküls assoziiert sind und welche im VUV-Bereich liegen, erlauben es, die Vorgänge, die der Photoionisation zu Grunde liegen, zu erörtern. Die Durchführung von Untersuchungen der Fein- und Hyperfeinstrukturen in atomaren und molekularen VUV Spektren setzt Auflösungen von $\frac{\Delta\nu}{\nu} < 10^{-7}$ bei Frequenzen um 3×10^{15} Hz voraus. Die kurze Wellenlänge der VUV Strahlung und die Schwierigkeiten, die sich im Zusammenhang mit ihrer Erzeugung ergeben, machen solche Untersuchungen zu experimentellen Herausforderungen.

Diese Arbeit fasst die Entwicklung, Charakterisierung und spektroskopischen Anwendungen eines neuen schmalbandigen VUV Lasersystems zusammen. Das neue Lasersystem beruht auf Titan:Saphir (Ti:Sa) Lasertechnologie und erlaubt die Erzeugung von breit abstimmbaren, intensiven Laserpulsen im nahen infraroten (NIR) Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit einstellbarer Pulsdauer, dank der VUV Strahlung mit einer stark verbesserten Fourier-Transform-Limite verglichen mit früheren hochauflösenden VUV Lasersystemen erzeugt werden kann. VUV Strahlung wird unter Ausnutzung von nichtlinearen optischen Prozessen, ausgehend von intensiven, schmalbandigen NIR Pulsen erzeugt. Die NIR Pulse selbst werden mittels akustooptischer Modulatoren aus der cw-Strahlung von Ti:Sa Ringlasern generiert und anschliessend verstärkt und frequenzvervielfacht. Bisherige VUV Lasersysteme beruhten auf der gepulsten Verstärkung schmalbandiger cw NIR oder sichtbarer Laserstrahlung unter Verwendung von Excimer- oder Nd:YAG-Laser gepumpten Farbstofflösungen als Verstärkungsmedien. Diese Systeme unterliegen allerdings erheblichen und unvermeidbaren Frequenzchirps und einer kurzen Pulsdauer (< 10 ns), welche einerseits auf die hohen Verstärkungsfaktoren, andererseits auf die kurzen Fluoreszenzlebenszeiten von Farbstoffen zurückzuführen ist. Die Verwendung von Ti:Sa anstelle von Farbstofflösungen als Verstärkungsmedium bietet eine einfache Möglichkeit, diese Einschränkungen zu umgehen, da die Fluoreszenzlebenszeit des für den Laservorgang relevanten angeregten Zustands etwa $3 \mu\text{s}$ beträgt. Durch Modellieren von sogenannten "seed" Pulsen aus Ringlaser cw-Strahlung mittels akustooptischer Modulatoren können die Formen und Längen der verstärkten NIR Pulse frei gewählt werden. Somit können lange, beinahe Fourier-Transform limitierte NIR Pulse mit Energien um ca. 15 mJ mit der Repetitionsrate von 25 Hz des zum Pumpen benötigten Nd:YAG Lasers generiert werden. Resonanzverstärkte Vierwellenmischung in Xe und Kr von ultravioletten (UV) Pulsen, welche mittels nichtlinearer Kristalle aus verstärkten NIR Pulsen erhalten werden, erlaubt die Erzeugung von VUV Strahlung mit einer Bandbreite von nur 55 MHz, etwa fünfmal schmaler als diejenige von früheren gepulsten VUV Lasersystemen.

Die neue schmalbandige VUV Laserstrahlungsquelle wurde in einer isotopenaufgelösten spektroskopischen Untersuchung des $(5p)^5 7d[3/2]_1$ Rydbergzustands von Xe mittels Einphotonenanregung ausgehend vom 1S_0 Grundzustand angewandt. Hierbei konnte der Einfluss des Kernspins auf die Spektren der Isotope ^{129}Xe und ^{131}Xe , welche einen Kernspin ungleich Null besitzen, ermittelt werden. Die gemessenen spektralen Linienbreiten von 100 MHz entsprechen den schmalsten Übergängen die je mit einem gepulsten VUV

Laser gemessen wurden und ermöglichten die Bestimmung der Isotopenverschiebungen aller natürlich vorkommenden Isotope des Xenons. Die Isotopenverschiebungen enthalten Information über die Kernformen der verschiedenen Isotope. Messungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen (unterschiedliche Trägergase in der Überschallexpansion, Verwendung mehrerer Anordnungen, um den Überschallstrahl zu skimmen) wiesen darauf hin, dass die experimentelle Auflösung durch den Dopplereffekt und nicht durch die VUV Laserbandbreite begrenzt war.

Die s und d Rydbergzustände von para D_2 unterhalb der adiabatischen Ionisationsschwelle wurden mit dem Ti:Sa VUV Lasersystem in Verbindung mit einem schmalbandigen UV Lasersystem und unter Verwendung einer mit Rotationsniveaus des $B^1\Sigma_u^+(v' = 2)$ Zustands resonanter Zweiphotonenanregung untersucht. Die schmale Bandbreite der VUV Strahlung ermöglichte die Bestimmung der Lebenszeit des $D_2 B^1\Sigma_u^+(v' = 2, J' = 0)$ Zustands durch Analyse des Voigtprofils des $B^1\Sigma_u^+(v' = 2, J' = 0) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'' = 0, J'' = 1)$ Übergangs. Die von ausgewählten rovibronischen Niveaus des B Zustands beobachteten Rydbergserien sind durch Wechselwirkungen mit Kanälen, die mit vibratorisch und/oder rotatorisch angeregten Zuständen des D_2^+ Kations assoziiert sind, stark gestört. Die scheinbar willkürlichen Variationen der Lebenszeiten der beobachteten Rydbergzustände mit dem Wert der Hauptquantenzahl konnten auf die Wechselwirkungen mit schnell prädissoziierenden tiefen Mitgliedern von Rydbergserien, die auf angeregte Vibrationsniveaus des Kations konvergieren, zurückgeführt werden. Die Mitglieder dieser Rydbergserien konnten zum ersten Mal eindeutig zugewiesen werden. Im Hinblick auf zukünftige Messungen im Millimeterwellenbereich konnte eine Übersicht aller s und d Rydbergserien mit Lebenszeiten länger als $1 \mu s$ gewonnen werden. Schliesslich liess ein Vergleich der Hyperfeinstrukturen der Rydbergzustände von D_2 und H_2 eine Bestätigung der Erwartung zu, dass die Haupthyperfinaufspaltung des Grundzustandes des para D_2^+ um das ~ 6.5 -fache geringer ist als die des Grundzustandes von H_2^+ . Der Faktor 6.5 entspricht dem Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse des Protons und des Deuterons.

Zur maximalen Ausnutzung der Vorteile der spektralen Reinheit des Ti:Sa Lasersystems in Experimenten, die auf Messungen sehr hoher und deshalb sehr polarisierbarer Rydbergzustände abzielen, wurde eine Ultrahochvakuumexperimentierkammer konstruiert, in der die Reduzierung elektrischer und magnetischer Streufelder auf Pegel unterhalb von $100 \mu V/cm$ bzw. $5 \mu T$ innerhalb des Messvolumens möglich ist. Der tiefe Druck (10^{-10} mbar) gewährleistet eine Minimierung der Streufelder, die von polaren Molekülen im Hintergrundgas innerhalb des Messvolumens ausgehen. Die Genauigkeit der absoluten Frequenzkalibration in VUV Laserexperimenten konnte durch Implementierung eines Frequenzstabilisierungsaufbaus, welcher ungewollten Frequenzdriften während der Messungen entgegenwirkt, stark verbessert werden. Diese Verbesserungen erlaubten zum ersten Mal die Auflösung von Rydbergzuständen oberhalb von $n = 250$ in VUV-spektroskopischen Experimenten.

Die Kombination des neuen VUV Lasersystems und der Ultrahochvakuumkammer erlaubte eine Hochpräzisionsmessung der hohen autoionisierenden Rydbergzustände des Kryptons. Die $^2P_{1/2}$ Ionisationsschwelle aller natürlichen Isotope des Kryptons ($E_{i,J^+=1/2}(^{84}Kr) = (118284.7045 \pm (0.0017)_{stat} \pm (0.019)_{abs}) cm^{-1}$) konnten mit einer zehnfach verbesserten Genauigkeit gegenüber früheren Messungen bestimmt werden. Die Isotopenverschiebung der Ionisationsenergie ($\Delta E_{i,J^+=1/2} = 0.00402(9) cm^{-1}/u$) konnte zum ersten Mal bestimmt werden und zeigt eine lineare Abhängigkeit von der atomaren Masse. Das Experiment

fürte ebenfalls zur ersten Untersuchung der Hyperfeinstruktur der autoionisierenden s und d Zustände von ^{83}Kr . Die Analyse der Spektren mit Hilfe der Vielkanal-Quantendefekt-Theorie (MQDT) ermöglichte die Quantifizierung des Einflusses des Kernspins auf atomare Photoionisation und die erste Bestimmung der Hyperfeinstruktur des $^2\text{P}_{1/2}$ Spin-Bahn angeregten Zustands von $^{83}\text{Kr}^+$. Die hochaufgelösten Spektren und deren Auswertung liessen folgende Schlussfolgerungen zu: (1) Die Photoionisationsspektren von Isotopen mit Kernspin ungleich Null unterscheiden sich merklich von denen der Isotope mit $I = 0$ des selben Elements, (2) die Hyperfeinstruktur eines hohen Rydbergzustands hat ihren Ursprung in der Hyperfeinstruktur des Kations, an welchem das Rydbergelektron schwach gebunden ist, (3) die durch den Kernspin induzierte J -Mischung führt zur Beobachtung von mehr Serien als im Falle der $I = 0$ Isotope, (4) dynamische Prozesse, die für $I = 0$ Isotope verboten sind, wie z.B. die Hyperfeinautoionisation, sind beobachtbar in $I \neq 0$ Isotopen, und schliesslich, (5) spektrale Bereiche, in denen die Periode der elektronischen Bewegung der Präzessionsperiode, die mit der Hyperfeinwechselwirkung assoziiert ist, gleicht, sind durch charakteristische spektrale Muster, sogenannte stroboskopische Resonanzen, gekennzeichnet.