ETH zürich

ETH Library

Rovibronic and hyperfine interactions in Rydberg states of molecular hydrogen

Doctoral Thesis

Author(s):
Sprecher, Daniel

Publication date:
2013

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-010003006

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

DISS. ETH No. 21440

Rovibronic and hyperfine interactions in Rydberg states of molecular hydrogen

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by
Daniel Sprecher
Dipl. Int. Natw. ETH

born March 12, 1983
citizen of Chur GR

Accepted on the recommendation of:
Prof. Dr. F. Merkt, examiner
Prof. Dr. M. Quack, co-examiner
Prof. Dr. Ch. Jungen, co-examiner

2013

Abstract

The work presented in this thesis is devoted to the global description of all electronically excited quantum states of molecular hydrogen by experimental and theoretical means. New experimental data on the Rydberg states of H_2, HD, and D_2 have been obtained by high-resolution laser spectroscopy from low-lying electronically excited states. The spectra reveal numerous perturbations of the structure and dynamics of these Rydberg states caused by interactions between rotational, vibrational, and electronic degrees of freedom (rovibronic interactions) and by the hyperfine interaction. A complete understanding of the observed perturbations was achieved by combining the spectroscopic data with experimental data from the literature and quantitatively analyzing them using multichannel-quantum defect theory (MQDT). The MQDT parameters derived in this thesis accurately reproduce the observed spectroscopic patterns in the singlet and triplet ns, np, and nd Rydberg series of molecular hydrogen from the lowest members ($n = 2$–4) to high-n Rydberg states ($n > 30$).

In the first experimental study (Chapter 4), a new spectrum of the autoionizing triplet states of *gerade* symmetry of H_2 was recorded from the ($v = 1$–$4, N = 1$–3) rovibrational levels of the metastable $2p\pi\, c\,^3\Pi_u^-$ state in a supersonic beam. The spectrum consists of overlapping ns and nd Rydberg series with n in the range between 4 and 45 converging to the ($v^+ = 1$–$4, N^+ = 0$–5) levels of the $X^+\,^2\Sigma_g^+$ ground state of H_2^+. The observed transitions were assigned by combining double-resonance experiments and *ab initio* MQDT calculations. The energy- and internuclear-distance-dependent eigenquantum-defect parameters of MQDT were derived from available *ab initio* calculations of the low-lying electronic states of H_2 and the ground state of H_2^+ and were subsequently refined in a global fit to experimental data. The positions of 552 triplet ns and nd Rydberg levels of H_2 (361 of which were measured for the first time) could be reproduced with a root-mean-square deviation of $0.2\,\mathrm{cm}^{-1}$ which corresponds to the experimental uncertainty.

Millimeter-wave spectra reported in [A. Osterwalder, *Millimeterwellenspektroskopie hoher Rydbergzustände von Atomen und Molekülen*, Diss. ETH Nr. 14551 (2002)] were analyzed using MQDT to determine the electron binding energies of high-np Rydberg states of H_2, HD, and D_2 around $n = 60$ at an estimated accuracy of better than 1 MHz (Chap-

ter 5). The theory was extended to the calculation of the asymmetric hyperfine structure of Rydberg states of a heteronuclear diatomic molecule (HD). Starting values for the eigenquantum defects were extracted from the results of available *ab initio* calculations and adjusted in a global weighted fit to experimental data on H_2 and D_2. The electron binding energies of high-np Rydberg states calculated in this study should, in future, enable measurements of the adiabatic ionization energies of molecular hydrogen at sub-MHz accuracy.

The singlet *gerade* excited states of molecular hydrogen are particularly strongly perturbed as a result of electronic interactions with doubly-excited states. In addition, singlet-triplet mixing, s-d interaction, rovibrational channel interactions, and G mixing were found to contribute to the complexity of hyperfine-resolved spectra of high-ns and nd Rydberg states of ortho-H_2 around $n = 50$ (Chapter 6). A set of five angular-momentum coupling cases were identified, which occur in high-n Rydberg states of molecular hydrogen when the hyperfine structure is considered. These five cases, labeled ($\mathrm{d}_{\beta S}$), ($\mathrm{d}_{\beta S^+}$), ($\mathrm{d}'_{\beta S^+}$), ($\mathrm{e}'[\mathrm{b}_{\beta S^+}]$), and ($\mathrm{e}[\mathrm{b}_{\beta S^+}]$), represent extensions of Hund's coupling cases (d) and (e) and are described in detail at the end of Chapter 6.

The adiabatic ionization energies of HD [$E_\mathrm{i}(\mathrm{HD}) = 124\,568.4858(4)\,\mathrm{cm}^{-1}$] and D_2 [$E_\mathrm{i}(\mathrm{D}_2) = 124\,745.3941(6)\,\mathrm{cm}^{-1}$] were measured with an accuracy of better than 20 MHz (Chapter 7), which represents an improvement by a factor of ~ 30 over previous experimental results. Transition wave numbers from the lowest rovibrational levels of the $2\mathrm{s}\sigma\, EF$ state to selected singlet np Rydberg states were measured and could be used to validate predictions of the electron binding energies by MQDT. Adding the transition energies, the electron binding energies, and the previously reported term energies of the EF state led to the new values of the adiabatic ionization energies of HD and D_2 and to a determination of the fundamental vibrational spacing in HD^+ ($1912.9952(12)\,\mathrm{cm}^{-1}$). Combining these measurements with highly accurate theoretical values of the ionization energies of the one-electron systems H, D, HD^+, and D_2^+ further enabled a new determination of the ortho-para separation in the $X\,^1\Sigma_g^+\,(v = 0)$ ground state of D_2 ($59.7813(10)\,\mathrm{cm}^{-1}$), and of the dissociation energies of HD and D_2 with unprecedented precision and accuracy [$D_0(\mathrm{HD}) = 36\,405.7837(4)\,\mathrm{cm}^{-1}$ and $D_0(\mathrm{D}_2) = 36\,748.3629(7)\,\mathrm{cm}^{-1}$].

Studies under field-free conditions of the effects of g/u-symmetry mixing on the structure and dynamics of high-n Rydberg states of HD converging to the $(v^+ = 0, N^+ = 1)$ level

of the electronic ground state of HD^+ are presented in Chapter 8. The singlet 61p ($N = 2$) Rydberg state was observed to autoionize with a lifetime of 77(10) ns, which can only take place when g/u symmetry is broken by emission of a d electron. Shifts induced by g/u-symmetry mixing of up to 20 MHz were observed for members of the singlet np ($N = 1$) Rydberg series which lie close to nd Rydberg states. From these shifts, the magnitude of the off-diagonal eigenquantum-defect element $\mu_{\mathrm{pd}} = 0.0023(3)$ of singlet-π symmetry was determined and the corresponding autoionization dynamics could be characterized.

The frequencies of the transitions from the $3\mathrm{d}\sigma\, GK\, {}^1\Sigma_g^+$ ($v = 1, N = 1$) state of ortho-H_2 and HD to singlet high-np Rydberg states around $n = 60$ located below the $X^+\, {}^2\Sigma_g^+$ ($v^+ = 0, N^+ = 1$) ionization threshold were measured with accuracies of $\sim$1 MHz (Chapter 9). Systematic errors originating from ac and dc Stark shifts, from pressure shifts, and from the frequency shift and chirp accompanying the generation of the laser pulses used in the experiments were quantified with sub-MHz accuracy. By combining the experimental transition frequencies with the binding energies of the corresponding Rydberg states, the ionization energies of the $GK\, {}^1\Sigma_g^+$ ($v = 1, N = 1$) state of ortho-H_2 and HD were determined to be 12 670.605 22(4) cm^{-1} and 12 710.544 23(10) cm^{-1}, respectively. These results represent the first step towards the determination of the adiabatic ionization energies of molecular hydrogen with a relative accuracy of better than 10^{-9}.

Finally, MQDT using energy- and internuclear-distance-dependent eigenquantum defects was applied to He_2 (Chapter 10). Photoionization spectra and Rydberg-state-resolved threshold-ionization spectra of triplet np Rydberg states of ${}^4He_2$ located in the vicinity of the $X^+\, {}^2\Sigma_u^+$ ($v^+ = 0$) ionization threshold were recorded from the $2\mathrm{s}\sigma\, a\, {}^3\Sigma_u^+$ metastable state. An accuracy of 0.01 cm^{-1} was achieved for the experimental term values of the observed Rydberg states. The data were combined with spectroscopic data on low-lying triplet np and nf Rydberg states from the literature to derive energy- and internuclear-distance-dependent eigenquantum-defect parameters of MQDT. The MQDT calculations reproduce the experimental data within their uncertainties and enabled the derivation of potential-energy curves for the low-np Rydberg states of He_2. The eigenquantum-defect parameters describing the p-f interaction were found to be larger than 0.002 at the energies corresponding to the high-n Rydberg states, so that the p-f interaction plays an important role in the autoionization dynamics of np Rydberg states with $v^+ = 0$. By extrapolating

the experimental term values of triplet np Rydberg states of $^4He_2$ in the range of principal quantum number n between 87 and 110, the positions of the $(v^+ = 0, N^+ = 3)$ and $(v^+ = 0, N^+ = 5)$ levels of the ground state of $^4He_2^+$ were determined to lie $70.937(3)\,\mathrm{cm}^{-1}$ and $198.369(6)\,\mathrm{cm}^{-1}$, respectively, above the $(v^+ = 0, N^+ = 1)$ ground rotational level.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit setzt sich mit der globalen Beschreibung aller elektronisch angeregter Quantenzustände von molekularem Wasserstoff mit Hilfe experimenteller und theoretischer Mittel auseinander. Neue experimentelle Daten über die Rydbergzustände von H_2, HD und D_2 wurden durch hochauflösende Laserspektroskopie ausgehend von tiefliegenden elektronischen Zuständen erhalten. Die Spektren offenbaren zahlreiche Störungen der Struktur und Dynamik dieser Rydbergzustände, welche durch Wechselwirkungen zwischen rotatorischen, vibratorischen und elektronischen Freiheitsgraden (rovibronische Wechselwirkungen) und durch die Hyperfeinwechselwirkung verursacht werden. Die beobachteten Störungen konnten vollständig verstanden werden, indem die spektroskopischen Daten zusammen mit experimentellen Daten aus der Literatur mittels Mehrkanal-Quantendefekttheorie (MQDT) quantitativ ausgewertet wurden. Die in dieser Arbeit hergeleiteten MQDT-Parameter reproduzieren die beobachteten spektroskopischen Muster der ns, np, und nd Singulett- und Triplett-Rydbergserien von molekularem Wasserstoff ab den tiefsten ($n =$ 2–4) bis zu den hohen Rydbergzuständen ($n > 30$) innerhalb der experimentellen Unsicherheiten.

In der ersten experimentellen Studie (Kapitel 4) wurde ein neues Spektrum der autoionisierenden Triplettzustände gerader Symmetrie von H_2 aufgenommen. Die Anregung erfolgte in einem Molekularstrahl ausgehend von den metastabilen $2p\pi\, c\, {}^3\Pi_u^-$ ($v = 1$–$4, N =$ 1–3) Zuständen. Das Spektrum besteht aus überlappenden ns und nd Rydbergserien mit Werten von n zwischen 4 und 45, welche zu den ($v^+ = 1$–$4, N^+ = 0$–5) Niveaus des $X^+\,{}^2\Sigma_g^+$ Grundzustandes von H_2^+ konvergieren. Die beobachteten Übergänge wurden mit Hilfe von Doppelresonanz-Experimenten und *ab initio* MQDT-Rechnungen zugeordnet. Die Energie- und R-abhängigen Eigenquantendefekt-Parameter von MQDT (R ist der Abstand zwischen den beiden Kernen) wurden von vorhandenen *ab initio* Rechnungen tiefliegender elektronischer Zustände von H_2 und des Grundzustandes von H_2^+ abgeleitet und wurden anschliessend an experimentelle Daten angepasst. Die Positionen von 552 ns und nd Triplett-Rydbergzuständen (davon wurden 361 zum ersten Mal im Rahmen dieser Arbeit gemessen) konnten mit einer mittleren quadratischen Abweichung von $0.2\,\mathrm{cm}^{-1}$ wiedergegeben werden, was der experimentellen Unsicherheit entspricht.

Millimeterwellenspektren aus [A. Osterwalder, *Millimeterwellenspektroskopie hoher Rydbergzustände von Atomen und Molekülen*, Diss. ETH Nr. 14551 (2002)] wurden mittels MQDT analysiert, wodurch die Elektronenbindungsenergien von hohen np Rydbergzuständen von H_2, HD und D_2 um $n = 60$ mit abgeschätzten Genauigkeiten von besser als 1 MHz bestimmt werden konnten (Kapitel 5). Die Theorie wurde dabei auf die Berechnung der asymmetrischen Hyperfeinstruktur von heteronuklearen zweiatomigen Molekülen erweitert und auf HD angewendet. Anfangswerte der Eigenquantendefekt-Parameter wurden aus Resultaten vorhandener *ab initio* Rechnungen extrahiert und in einem globalen, gewichteten Anpassungsverfahren an experimentelle Daten über H_2 und D_2 angeglichen. Die in dieser Studie berechneten Elektronenbindungsenergien von hohen np Rydbergzuständen sollten zukünftige Messungen der adiabatischen Ionisierungsenergien von molekularem Wasserstoff mit Genauigkeiten von besser als 1 MHz ermöglichen.

Die geraden angeregten Singulettzustände von molekularem Wasserstoff sind durch eine elektronische Wechselwirkung mit doppelt-angeregten Zuständen besonders stark gestört. Zudem wurde festgestellt, dass Singulett-Triplett Mischung, s-d Wechselwirkung, rovibratorische Kanalwechselwirkungen und G-Mischung zur Komplexität von Hyperfeinstruktur-aufgelösten Spektren hoher ns und nd Rydbergzustände von ortho-H_2 beitragen (Kapitel 6). Fünf Drehimpuls-Kopplungsfälle wurden identifiziert, welche in den hohen Rydbergzuständen von Wasserstoff auftreten, wenn die Hyperfeinstruktur berücksichtigt wird. Diese fünf Fälle wurden ($\mathrm{d}_{\beta S}$), ($\mathrm{d}_{\beta S^+}$), ($\mathrm{d}'_{\beta S^+}$), ($\mathrm{e}'[\mathrm{b}_{\beta S^+}]$) und ($\mathrm{e}[\mathrm{b}_{\beta S^+}]$) genannt und stellen Erweiterungen der Hundschen Kopplungsfälle (d) und (e) dar. Sie sind am Ende von Kapitel 6 ausführlich beschrieben.

Die adiabatischen Ionisierungsenergien von HD [$E_\mathrm{i}(\mathrm{HD}) = 124\,568.4858(4)\,\mathrm{cm}^{-1}$] und D_2 [$E_\mathrm{i}(\mathrm{D}_2) = 124\,745.3941(6)\,\mathrm{cm}^{-1}$] wurden mit Genauigkeiten von besser als 20 MHz gemessen (Kapitel 7), was eine Verbesserung um einen Faktor ~ 30 gegenüber früheren experimentellen Resultaten darstellt. Übergangswellenzahlen von den tiefsten rovibratorischen Niveaus des 2s$\sigma\,EF$ Zustandes zu ausgewählten np Singulett-Rydbergzuständen wurden gemessen und konnten verwendet werden, um MQDT-Voraussagen von Elektronenbindungsenergien zu validieren. Die Addition dieser Übergangsenergien, der Elektronenbindungsenergien und der bereits bekannten Termenergien des EF Zustandes führten zu den neuen Werten der adiabatischen Ionisierungsenergien von HD und D_2, sowie zu einer

Bestimmung des fundamentalen Vibrationsabstandes in HD^+ ($1912.9952(12)\,cm^{-1}$). Indem diese Messwerte mit hochpräzisen Theoriewerten für die Ionisierungsenergien der Einelektron-Systeme H, D, HD^+ und D_2^+ kombiniert wurden, konnten desweiteren die ortho-para Aufspaltung von D_2 im $X\,^1\Sigma_g^+\,(v=0)$ Grundzustand ($59.7813(10)\,cm^{-1}$) und die Dissoziationsenergien von HD und D_2 mit hoher Präzision und Genauigkeit bestimmt werden [$D_0(HD) = 36\,405.7837(4)\,cm^{-1}$ und $D_0(D_2) = 36\,748.3629(7)\,cm^{-1}$].

Untersuchungen unter feldfreien Bedingungen der Auswirkungen von g/u-Symmetriebrechung auf die Struktur und Dynamik von hohen Rydbergzuständen von HD, welche zum $(v^+ = 0, N^+ = 1)$ Niveau des elektronischen Grundzustandes von HD^+ konvergieren, werden in Kapitel 8 vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass der 61p $(N = 2)$ Singulett-Rydbergzustand mit einer Lebenszeit von $77(10)\,ns$ autoionisiert, was nur unter Emission eines d-Elektrons geschehen kann und die g/u-Symmetrie somit gebrochen ist. Verschiebungen von bis zu 20 MHz, welche durch die g/u-Symmetriebrechung hervorgerufen werden, wurden für np $(N = 1)$ Singulett-Rydbergzustände beobachtet, welche in kleinem Abstand zu nd Rydbergzuständen liegen. Von diesen Verschiebungen wurde der Betrag des ausserdiagonalen Singulet-π Eigenquantendefekt-Elements $\mu_{pd} = 0.0023(3)$ bestimmt, und die damit zusammenhängende Autoionisationsdynamik konnte charakterisiert werden.

Die Frequenzen der Übergänge vom $3d\sigma\,GK\,^1\Sigma_g^+\,(v = 1, N = 1)$ Zustand von ortho-H_2 und HD zu hohen np Singulett-Rydbergzuständen um $n = 60$, welche unterhalb der $X^+\,^2\Sigma_g^+\,(v^+ = 0, N^+ = 1)$ Ionisationsschwelle liegen, wurden mit einer Genauigkeit von $\sim$1 MHz gemessen (Kapitel 9). Systematische Fehler, welche ihren Ursprung in statischen und dynamischen Stark-Verschiebungen, in Druckverschiebungen und in Verschiebungen der Laserfrequenz bei der Erzeugung der im Experiment verwendeten Laserpulse haben, wurden mit einer Genauigkeit von besser als 1 MHz quantifiziert. Die Summe der experimentellen Übergangsfrequenzen und der Elektronenbindungsenergien der entsprechenden Rydbergzustände ergab Werte von $12\,670.605\,22(4)\,cm^{-1}$ und $12\,710.544\,23(10)\,cm^{-1}$ für die Ionisierungsenergien des $GK\,^1\Sigma_g^+\,(v = 1, N = 1)$ Zustandes von ortho-H_2, respektive HD. Diese Resultate bilden einen ersten Schritt hin zu der Bestimmung der adiabatischen Ionisierungsenergie mit einer relativen Genauigkeit von besser als 10^{-9}.

Schliesslich wurde MQDT mit Energie- und R-abhängigen Eigenquantendefekten auf He_2 angewendet (Kapitel 10). Photoionisations- und Rydbergzustandsaufgelöste-Schwellen-

ionisationsspektren von np Triplett-Rydbergzuständen von $^4He_2$ wurden ausgehend vom metastabilen 2s$\sigma\, a\,^3\Sigma_u^+$ Zustand aufgenommen. Die experimentellen Termenergien der beobachteten hohen np Rydbergzustände mit einer Genauigkeit von $0.01\,\mathrm{cm}^{-1}$ wurden zusammen mit spektroskopischen Literaturdaten über tiefe np und nf Triplett-Rydbergzustände verwendet, um ein neues MQDT-Modell dieser Zustände zu entwickeln. Die MQDT-Rechnungen geben die experimentellen Daten innerhalb ihrer Unsicherheiten wieder und wurden verwendet, um Potentialkurven von tiefliegenden np Rydbergzustnden von He_2 zu herzuleiten. Die Eigenquantendefekte, welche die p-f Wechselwirkung beschreiben, wurden bei hohen Rydbergzuständen auf grösser als 0.002 bestimmt (d.h. viel grösser als in molekularem Wasserstoff). Die p-f Wechselwirkung spielt dadurch eine sehr wichtige Rolle in der Autoionisationsdynamik der np Rydbergzustände mit $v^+ = 0$. Durch Extrapolation der experimentellen Termenergien von np Triplett-Rydbergzuständen von He_2 im Bereich $n = 87$–110 konnten die Positionen der $(v^+ = 0, N^+ = 3)$ und $(v^+ = 0, N^+ = 5)$ Niveaus des Grundzustandes von He_2^+ auf $70.937(3)\,\mathrm{cm}^{-1}$, respektive $198.369(6)\,\mathrm{cm}^{-1}$ über dem $(v^+ = 0, N^+ = 1)$ Rotationsgrundzustand bestimmt werden.