

DISS. ETH Nr. 15591

Rydbergzustandsaufgelöste- Schwellenionisationsspektroskopie

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

ROBERT SEILER

Dipl. Natw. ETH

geboren am 19. April 1973

von Niederhasli (ZH)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. F. Merkt, Referent

Prof. Dr. V. Sandoghdar, Korreferent

2004

Abstract

Photoelectron spectroscopy is one of the most powerful and important experimental techniques used to study the photoionization dynamics of molecules and the structure of molecular ions. Its power relies on its high sensitivity but its applications in molecular physics were limited until recently by its low resolution compared to other spectroscopic techniques. This work summarizes the development of new methods in photoelectron spectroscopy and vacuum ultraviolet laser technology that have contributed to significantly improve the resolution that can be achieved by photoelectron spectroscopy. The application of these methods to studies of the photoionization dynamics of Ar, Kr, Xe, N₂, CO and NH₃ and the energy level structure of the corresponding ions is presented.

Based on Pulsed-Field-Ionization Zero-Kinetic-Energy photoelectron spectroscopy and Rydberg series extrapolation the technique of Rydberg-State-Resolved Threshold-Ionization (RSR-TI) spectroscopy has been developed. It allows the determination of ionization energies with a precision limited only by the bandwidth of the light source and with an accuracy limited only by the wavelength calibration procedure. By using pulsed field ionization, Rydberg-state-resolved structures below each molecular rovibronic ionization threshold are detected consisting of transitions to states of high principal quantum number $n \approx 140$ -210. The Rydberg series converging to the rovibronic ionization thresholds of molecules are spectrally resolved and detected in energetically *non-overlapping* regions enabling a straightforward and highly accurate extrapolation to the corresponding ionization thresholds.

RSR-TI-spectra are recorded using a Fourier-transform limited nanosecond dye laser system which generates vacuum ultraviolet radiation by four wave mixing in a rare gas jet. This laser system is broadly tunable between 6 eV and 17 eV, has a bandwidth of 0.008 cm^{-1} (240 MHz) and an intensity of 10^8 - 10^9 photons/pulse. Its absolute wavenumber calibration accuracy in the vacuum ultraviolet amounts to 0.016 cm^{-1} .

By using RSR-TI-spectroscopy, a new value of $(127109.845 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ for the first ionization threshold $^2P_{3/2}$ of argon was determined. The implementation of the mass-selective version of RSR-TI-spectroscopy enabled the recording of isotopically resolved spectra of the naturally abundant krypton isotopes and the determination of the first ionization threshold $^2P_{3/2}$ of ^{84}Kr to $(112914.434 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$.

The investigation of molecules using RSR-TI-spectroscopy reveals the full potential of this new method. For the isoelectronic molecules N₂ and CO the energetically close lying rovibronic ionization thresholds could be resolved with Rydberg

series detected below each threshold. Pronounced differences in the photoionization dynamics of these two molecules only become apparent at high resolution and are revealed by very different patterns of channel interactions and rovibronic photoionization propensity rules. Spin-rotational splittings of the cationic ground states were resolved for the first time by photoelectron spectroscopy. In addition to a detailed characterization of the photoionization dynamics of these two molecules revealed by the rotational structure of the photoelectron spectra and by the Fano lineshapes induced by channel interactions, new accurate values for their first adiabatic ionization thresholds (N_2 : $(125667.020 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$, CO : $(113027.367 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$) and Rydberg series quantum defects are determined.

The application of RSR-TI-spectroscopy to the somewhat bigger molecule NH_3 allowed for the first time the observation of photoionizing transitions originating from distinct tunneling components of the neutral ground state of NH_3 and thus the determination of the parity of the photoelectron partial wave. The photoionization dynamics of NH_3 to the ground state of NH_3^+ are dominated by the emission of even ℓ photoelectron partial waves and the photoejection out of the two tunneling components of the same ground state rotational level leads to the production of distinct sets of ionic states. A strong propensity rule is observed that favors transitions with change in K , the quantum number associated with the projection of the total angular momentum (without spin) onto the threefold symmetry axis, of $\Delta K = K^+ - K'' = 0$ and, to a lesser extent, $\Delta K = 3$. Furthermore, an improved value for the first adiabatic ionization threshold of NH_3 was determined to be $(82158.751 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$.

Because the accuracy of RSR-TI-spectroscopy in the determination of relative positions of ionization thresholds was found to be only limited by the bandwidth of the light source, a new solid-state laser system based on pulsed amplification in titanium:sapphire crystals which is characterized by an even smaller bandwidth than the dye laser system was developed. With this laser system Fourier-transform limited light pulses in the nanosecond region with programmable pulse shapes and lengths can be generated in the near infrared (720 nm - 930 nm), the ultraviolet (240 nm - 310 nm and 360 nm - 465 nm) and the vacuum ultraviolet (ca. 83 nm). The laser system is operated at a repetition rate of 25 Hz with an intensity of approximately 10^8 photons/pulse in the vacuum ultraviolet. A constant frequency shift arising from the pulsed amplification process in the near infrared was determined to be (-5 ± 10) MHz. The calibration procedure and the operation of the titanium:sapphire laser system were evaluated and quantified by recording isotopically resolved Doppler-free spectra of the $(5p)^5 \text{ } ^2\text{P}_{3/2} \text{ } 6p \text{ } [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \text{ } ^1\text{S}_0$ two photon transition in atomic xenon. The bandwidth of the new solid-state laser system in the vacuum ultraviolet amounts to 0.0018 cm^{-1} (55 MHz), which, compared to the dye laser system, corresponds to an improvement by a factor of 4 - 5.

Zusammenfassung

Photoelektronenspektroskopie ist eine der wichtigsten und leistungsfähigsten experimentellen Methoden zur Untersuchung der Photoionisationsdynamik von Molekülen und der Struktur molekularer Ionen, deren besondere Fähigkeit in der hohen Empfindlichkeit liegt. Bis vor kurzem war ihre Anwendbarkeit in der molekularen Physik jedoch sehr beschränkt durch ihre schlechte Auflösung im Vergleich zu anderen spektroskopischen Methoden. Diese Arbeit fasst neue Entwicklungen in den Methoden der Photoelektronenspektroskopie und der vakuumultravioletten Lasertechnologie zusammen, die dazu beitragen, die Auflösung in der Photoelektronenspektroskopie bedeutend zu verbessern. Die Anwendung dieser neuen Methoden auf die Untersuchung der Photoionisationsdynamik von Ar, Kr, Xe, N₂, CO und NH₃ und der Energieniveaustuktur deren Ionen wird erläutert.

Die Rydbergzustandsaufgelöste-Schwellenionisationsspektroskopie (Rydberg-State-Resolved Threshold-Ionization spectroscopy, RSR-TI-Spektroskopie) wurde basierend auf der Pulsed-Field-Ionization Zero-Kinetic-Energy Photoelektronenspektroskopie und der Methode der Rydbergserien-Extrapolation entwickelt. Sie erlaubt die Bestimmung von Ionisationsenergien mit einer Präzision, die lediglich durch die Bandbreite der zur Anregung verwendeten Lichtquelle begrenzt ist und mit einer Genauigkeit, die lediglich durch die Wellenlängen-Kalibration begrenzt ist. Unterhalb jeder molekularen rovibronischen Ionisationsschwelle wird durch Feldionisation eine Rydbergzustandsaufgelöste Struktur, bestehend aus Übergängen zu Zuständen mit hohen Hauptquantenzahlen $n \approx 140-210$, detektiert. Die Rydbergserien, die zu den zahlreichen rovibronischen Ionisationsschwellen von Molekülen konvergieren, werden aufgelöst und in energetisch *nichtüberlappenden* Bereichen detektiert, was die sehr genaue Extrapolation zu den jeweiligen Ionisationsschwellen ermöglicht.

Die RSR-TI-Spektren werden mit einem auf Vierwellenmischung in Edelgasstrahlen basierenden, Fourier-Transform-limitierten Nanosekunden-Farbstoff-Lasersystem aufgenommen. Dieses Lasersystem ist im vakuumultravioletten Bereich zwischen 6 eV und 17 eV breit abstimmbar und weist eine Bandbreite von 0.008 cm^{-1} (240 MHz) und eine Intensität von $10^8 - 10^9$ Photonen pro Puls auf. Die absolute Genauigkeit der Wellenzahl-Kalibration seiner Strahlung im Vakuumultraviolett beträgt 0.016 cm^{-1} .

Durch Anwendung der RSR-TI-Spektroskopie konnte ein neuer Wert von $(127109.845 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ für die erste Ionisationsschwelle $^2P_{3/2}$ von Argon bestimmt werden. Mit Hilfe der massenselektiven Variante der RSR-TI-Spektroskopie war es

möglich, isotopenaufgelöste Spektren der natürlich vorkommenden Krypton-Isotope aufzunehmen und die erste Ionisationsschwelle $^2P_{3/2}$ von ^{84}Kr auf $(112914.434 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ zu bestimmen.

Erst die Untersuchung von Molekülen mittels RSR-TI-Spektroskopie offenbart jedoch das volle Potential dieser neuen Methode. Für die zwei isoelektronischen Moleküle N_2 und CO konnten die in Molekülen typischerweise energetisch sehr nahe liegenden rovibronischen Ionisationsschwellen aufgelöst, sowie Rydbergserien unterhalb jeder Schwelle detektiert werden. Die hohe Auflösung offenbart ausgeprägte Unterschiede in der Photoionisationsdynamik dieser zwei Moleküle, die sich durch unterschiedliche Kanalwechselwirkungen und rovibronische Photoionisations-Propensitätsregeln äussern. Zum ersten Mal wurden mittels Photoelektronenspektroskopie Spin-Rotations-Aufspaltungen der kationischen Grundzustände aufgelöst. Für beide Moleküle konnten neben einer detaillierten Charakterisierung der Photoionisationsdynamik, welche sich in den aufgelösten Rotationsstrukturen und den durch Kanalwechselwirkungen verursachten Fano-Linienformen offenbaren, auch äusserst genaue Werte für die ersten adiabatischen Ionisationsschwellen (N_2 : $(125667.020 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$, CO : $(113027.367 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$) und für Rydbergserien-Quantendefekte ermittelt werden.

Die Anwendung der RSR-TI-Spektroskopie auf das etwas grössere Molekül NH_3 ermöglichte zum ersten Mal, zwischen Übergängen ausgehend von verschiedenen Tunnelkomponenten der Grundzustandsniveaus von NH_3 zu unterscheiden und dadurch die Parität der Photoelektronen-Partialwellen zu bestimmen. Die Dynamik der Photoionisation von NH_3 zum Grundzustand von NH_3^+ ist primär von der Emission von Partialwellen mit gerader Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ begleitet, und die Ionisation ausgehend von den zwei Tunnelkomponenten eines rotatorischen Grundzustandsniveaus führt zu unterschiedlichen ionischen Zuständen. Es werden vor allem Übergänge mit Änderungen in der Quantenzahl K , der Projektion des totalen Drehimpulses (ohne Spin) auf die dreizählige Symmetrieachse, von $\Delta K = K^+ - K'' = 0$ beobachtet. Seltener und mit deutlich geringerer Intensität kommen Übergänge mit $\Delta K = 3$ vor. Ausserdem konnte ein neuer Wert für die erste adiabatische Ionisationsschwelle von NH_3 auf $(82158.751 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Da die Genauigkeit der RSR-TI-Spektroskopie in der Bestimmung relativer Positionen von Ionisationsschwellen nur von der Bandbreite der verwendeten Lichtquelle abhängt, wurde ein neues Festkörper-Lasersystem basierend auf gepulster Nachverstärkung in Titan:Saphir-Kristallen entwickelt, das eine noch kleinere Bandbreite als das Farbstoff-Lasersystem aufweist. Mit diesem neuen Lasersystem können Fourier-Transform-limitierte Lichtpulse im Nanosekundenbereich mit beliebig programmierbaren Pulslängen und -formen erzeugt werden, mit Wellenlän-

gen im nahen Infrarot (720 nm - 930 nm), im Ultraviolett (240 nm - 310 nm und 360 nm - 465 nm) und im Vakuumultraviolett (ca. 83 nm). Das Lasersystem arbeitet bei einer Repetitionsrate von 25 Hz und mit einer Intensität von ca. 10^8 Photonen pro Puls im Vakuumultraviolett. Eine in der gepulsten Nachverstärkung im nahen Infrarot entstehende, zeitlich konstante Frequenzverschiebung wurde auf (-5 ± 10) MHz bestimmt. Anhand der isotopenaufgelösten, Dopplerfreien Messung des $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ Zweiphotonenüberganges in atomarem Xenon konnte die Kalibrationsprozedur und die Funktionsfähigkeit des Titan:Saphir-Lasersystems beurteilt und quantifiziert werden. Die Bandbreite des neuen Festkörper-Lasersystems beträgt im Vakuumultraviolett 0.0018 cm^{-1} (55 MHz), was einer Verbesserung gegenüber dem Farbstoff-Lasersystem um einen Faktor 4 - 5 entspricht.