

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

有志者事竟成

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 10⁸ - 10⁹ 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 ± 0.016) 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 ⁸⁴Kr to (112914.434 ± 0.016) 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.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	v
Zusammenfassung	vii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Rydbergzustände	5
1.3 Vakuumultraviolette Strahlung	10
2 Photoelektronenspektroskopie	13
2.1 Gepulste Feldionisation	14
2.2 Photoionisationsspektroskopie	16
2.3 Konventionelle Photoelektronenspektroskopie	19
2.4 Schwellen-Photoelektronenspektroskopie	19
2.5 PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie	20
2.6 MATI-Spektroskopie	23
2.7 RSR-TI-Spektroskopie	23
2.8 Massenselektive RSR-TI-Spektroskopie	27

2.9	Schlussfolgerungen	29
3	Experiment	31
3.1	Farbstoff-Lasersystem	32
3.2	VUV-Erzeugung	34
3.3	Vakuum-Experimentierkammer	36
3.4	Kalibration der VUV-Wellenzahl	38
3.5	Frequenzstabilisierung	40
3.6	Laserbandbreite	42
4	RSR-TI-Spektroskopie von N₂ und CO	45
4.1	Einleitung	46
4.2	Resultate	55
4.2.1	N ₂ $v^+ = 0$	55
4.2.2	CO $v^+ = 0$	67
4.2.3	CO $v^+ = 1$	80
4.3	Vergleiche	88
4.3.1	Vergleich von N ₂ und CO	88
4.3.2	Vergleich von CO $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$	92
4.4	Schlussfolgerungen	99
5	RSR-TI-Spektroskopie von NH₃	101
5.1	Einleitung	102
5.2	Photoionisations-Auswahlregeln für NH ₃	106

5.3	Dominante Ionisationskanäle	109
5.4	Ionisationsschwellen und Spin-Rotations-Aufspaltungen	116
5.5	Schlussfolgerungen	123
6	Neues Festkörper-Lasersystem	125
6.1	Gepulste Nachverstärkung im Titan:Saphir-Kristall	126
6.2	Titan:Saphir-Lasersystem	131
6.3	Akusto-optischer Modulator	137
6.4	VUV-Erzeugung	140
6.5	Frequenzveränderungseffekte	141
6.6	Hochauflösende VUV-Spektroskopie von Xenon	145
6.6.1	Experiment	146
6.6.2	Auflösung und Absolutkalibration	148
6.6.3	Isotopenverschiebung	152
6.7	Schlussfolgerungen und Ausblick	153
7	Schlusswort	155
A	Ionisationsschwellen	159
B	Spektrale Positionen der beobachteten N₂ Rydbergzustände	161
B.1	Photoionisationsspektrum	161
B.2	RSR-TI-Spektrum	162
C	Spektrale Positionen der beobachteten CO Rydbergzustände	165

C.1	RSR-TI-Spektrum von $v^+ = 0$	165
C.2	RSR-TI-Spektrum von $v^+ = 1$	172
D	Spektrale Positionen der beobachteten NH₃ Rydbergzustände	179
D.1	Photoionisationsspektrum	179
D.2	RSR-TI-Spektrum	184
E	Abkürzungen und Symbole	187
F	Konstanten und Atomare Einheiten	191
F.1	Konstanten	191
F.2	Energie-Äquivalente	192
F.3	Atomare Einheiten	192
	Abbildungsverzeichnis	193
	Tabellenverzeichnis	199
	Literaturverzeichnis	207
	Publikationsliste	221
	Curriculum Vitae	224
	Danksagung	226

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Hochauflösende Molekülspektroskopie gehört zu den wichtigsten Methoden zur Aufklärung molekularer Struktur und Dynamik. Durch die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie werden photochemische und photophysikalische Prozesse eingeleitet und untersucht. Als Instrument zur Untersuchung dieser Prozesse braucht man Quellen elektromagnetischer Strahlung. Mit der Erfindung des Lasers begann eine Revolution in der Molekülspektroskopie. Neue spektroskopische Methoden wurden entwickelt, welche die Schmalbandigkeit und kohärente Natur der elektromagnetischen Laserstrahlung ausnutzen.

Die Bezeichnung LASER ist die Abkürzung für “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”. Basierend auf der Arbeit von Albert Einstein von 1917 “Zur Quantentheorie der Strahlung” über spontane und stimulierte Emission [1] und auf den Ideen von Townes und Schawlow [2] baute Theodore H. Maiman 1960 den ersten Laser mit dem Festkörper Rubin (Al_2O_3 dotiert mit Cr^{3+}) als Medium [3, 4]. Laser wirken als Oszillatoren und Verstärker. Sie emittieren monochromatische, kohärente Strahlung in einem grossen Wellenlängenbereich zwischen etwa 3 mm und 150 nm und produzieren Leistungen bis über 1 TW [5]. Laserstrahlen weiten sich auch auf grosse Distanzen nur geringfügig durch unvermeidliche Beugungs-

effekte auf. Sie sind äusserst schmalbandig mit Bandbreiten von bis zu weniger als 1 Hz [6, 7]. Vor allem diese Eigenschaft macht sie zu idealen Instrumenten für die Molekülspektroskopie.

Es gibt kontinuierlich betriebene Laser (dauerstrich, continuous wave, cw)ⁱ, die streng harmonische Wellen mit konstanter Amplitude emittieren. Sie werden vor allem benutzt, um äusserst schmalbandige Einmodenstrahlung (single mode) zu generieren. Um kurzfristig hohe Leistungen zu erzeugen, benutzt man jedoch häufig gepulste Laser. Heute produziert man bereits Laserpulse von weniger als 1 fs (10^{-15} s) Dauer [8]. In Anbetracht der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum von $c_0 = 299792458$ m/sⁱⁱ weist ein 1 fs-Puls eine räumliche Ausdehnung von weniger als 300 nm auf. Seit ihrer Entdeckung haben Laser in Wissenschaft und Technik eine Entwicklung eingeleitet, die uns in Zukunft noch stärker als heute schon beeinflussen wird.

Von grosser Bedeutung für das Funktionieren eines Lasers ist die Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Strahlung und atomaren oder molekularen Systemen. Laser bestehen im Wesentlichen aus einem fluoreszierenden Medium und einer Strahlungsrückkopplung. Als laseraktive Medien werden heute Festkörper, Flüssigkeiten und Gase verwendet. In ihnen wird eine sogenannte Populationsinversion erzeugt, in der ein angeregter Zustand stärker bevölkert ist als der Grundzustand. Sie befinden sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht und beginnen, entweder spontan oder stimuliert, zu fluoreszieren. Der Anregungsvorgang wird Pumpen genannt und geschieht durch elektromagnetische Strahlung (optisches Pumpen), elektrische Entladungen, atomare oder molekulare Stösse oder durch chemische Reaktionen. Durch Rückkopplung der Fluoreszenz in optischen Resonatoren wird die effektive Verstärkung einer oder mehrerer Moden durch stimulierte Emission möglich. Im Rahmen des Fluoreszenzspektrums des Lasermediums kann bei gewissen Lasern mittels Veränderung der Resonatorgeometrie die Frequenz der emittierten Strahlung gewählt werden. Sie können dadurch kontinuierlich in der Wellenlänge abgestimmt werden. Die Geometrie des Resonators beeinflusst auch die

ⁱ Bezüglich in dieser Arbeit verwendete Abkürzungen siehe auch Anhang E.

ⁱⁱ Für häufig gebrauchte physikalische Konstanten siehe auch Anhang F.

Frequenzbandbreite des emittierten Lichts. Für die Molekülspektroskopie ist eine kleine Bandbreite von grosser Bedeutung, weil sie die spektrale Auflösung bestimmt. Dies setzt eine stabile und präzise Resonatormechanik voraus. Daher kann sich der Bau von Lasersystemen für die Spektroskopie äusserst aufwendig gestalten. Unaufhörlich wird versucht, die spektrale Auflösung in gewissen Wellenlängenbereichen immer weiter voran zu treiben, um dadurch an bisher unzugängliche Information über molekulare Struktur und Dynamik zu gelangen.

Unter Verwendung von Lasern wurde eine Vielzahl spektroskopischer Methoden entwickelt, die sich zur Untersuchung von Molekülen eignen. Diese Methoden sind aber nicht ohne weiteres auf geladene Spezies anwendbar. Neutrale Moleküle können im Gasstrahl dank hohen Konzentrationen von bis zu 10^{17} Teilchen pro cm^3 auch mit relativ unempfindlichen Methoden untersucht werden. Aufgrund der Coulomb-Abstossung können Ionen hingegen nur in Konzentrationen von weniger als 10^{10} Ionen pro cm^3 erzeugt und daher nur, wenn überhaupt, mit äusserst empfindlichen spektroskopischen Methoden untersucht werden. Erst seit der Entwicklung der konventionellen Photoelektronenspektroskopie [9–12] und später der Pulsed-Field-Ionization Zero-Kinetic-Energy Photoelektronenspektroskopie [13, 14] ist es gelungen, Molekülionen mit einer Empfindlichkeit zu beobachten, die für die Untersuchung von neutralen Molekülen typisch ist. In der Photoelektronenspektroskopie werden Spektren von Ionen ausgehend vom *neutralen* Grundzustand untersucht, womit man die kleine Teilchendichte, die für Ionen charakteristisch ist, elegant umgehen kann. Die Photoelektronenspektroskopie eignet sich aber auch zur Untersuchung von neutralen molekularen Zuständen. Diese Vielfältigkeit macht sie zu einer der wertvollsten Methoden in der Spektroskopie. Bis vor kurzem zählte die Photoelektronenspektroskopie mit einer typischen Auflösung im Bereich 1 cm^{-1} - 80 cm^{-1} nicht zu den hochauflösenden spektroskopischen Methoden. Seit ihrer Entwicklung um 1960 wird sie aber bezüglich Anwendbarkeit und Auflösung laufend verbessert.

Um die physikalisch-chemische Wissenschaft bezüglich Dynamik und energetischer Struktur von Molekülen und deren Ionen voranzutreiben, werden also grosse Anstrengungen unternommen, sowohl die spektroskopischen Instrumente als

auch die spektroskopischen Methoden weiterzuentwickeln. Die vorliegende Arbeit stellt einen Teil dieses Bestrebens in beiden Aspekten dar. Aufbauend auf der Photoelektronenspektroskopie wurde die Methode der Rydbergzustandsaufgelösten-Schwellenionisationsspektroskopie (Rydberg-State-Resolved Threshold-Ionization spectroscopy, RSR-TI-Spektroskopie) entwickelt, deren Auflösung erstmals nicht mehr durch die Dispersion der kinetischen Energie der Photoelektronen begrenzt ist, sondern fast nur noch von der Bandbreite der ionisierenden Strahlung abhängt. Die RSR-TI-Spektroskopie basiert auf der Detektion von hohen Rydbergzuständen unterhalb von Ionisationsschwellen. Da die Anregung dieser Zustände ausgehend vom neutralen Grundzustand in den meisten kleinen Molekülen kurzwellige elektromagnetische Strahlung im Vakuumultravioletten Bereich benötigt und die Zustandsdichte unterhalb von Ionisationsschwellen im Allgemeinen sehr gross ist, braucht man hochauflösende Laser mit hochenergetischer Strahlung. Wie schon erwähnt, hängt die spektrale Auflösung und Genauigkeit der RSR-TI-Spektroskopie im Wesentlichen nur noch von der Bandbreite der verwendeten Lichtquelle ab. Das Bestreben, die Auflösung der Photoelektronenspektroskopie weiter zu verbessern, kann deshalb nur noch durch lasertechnische Fortschritte erzielt werden. Diese Überlegung rechtfertigte im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die Entwicklung eines single mode Farbstoff-Lasersystems im Vakuumultraviolett mit einer Bandbreite von 0.008 cm^{-1} (240 MHz)ⁱⁱⁱ. Als weiterer Fortschritt wurde im letzten Teil dieser Dissertation ein Festkörper-Lasersystem basierend auf gepulster Nachverstärkung in Titan:Saphir-Kristallen hergestellt, für das eine bisher unerreicht kleine Bandbreite im Vakuumultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums von weniger als 0.0018 cm^{-1} (55 MHz) abgeschätzt wurde. So trieben sich im Laufe dieser Arbeit die Entwicklung von Instrument und Methode im Bestreben nach besserer spektraler Auflösung gegenseitig voran.

Die folgenden zwei Unterkapitel erklären einige für das Verständnis dieser Arbeit wichtige Begriffe im Bezug auf Rydbergzustände und Vakuumultraviolette Strahlung. Im Anschluss daran wird in Kapitel 2 die Entwicklung der hochauflösenden Photoelektronenspektroskopie von den ursprünglichen Arbeiten

ⁱⁱⁱ Bezüglich Energieumrechnungsfaktoren und Einheiten siehe auch Anhang F.

von Turner *et al.* [10, 11] bis zur Methode der Rydbergzustandsaufgelösten-Schwellenionisationsspektroskopie erläutert, welche die bisher genaueste Methode zur Bestimmung von molekularen rovibronischen Ionisationsschwellen im Vakuum-ultravioletten darstellt. Kapitel 3 präsentiert ein Farbstoff-Lasersystem im vakuum-ultravioletten Bereich, mit dem unter Anwendung der RSR-TI-Spektroskopie die energetische Struktur und die Photoionisationsdynamik von kleinen Molekülen mit einer spektralen Auflösung von 0.008 cm^{-1} untersucht wurden. In Kapitel 4 werden als Illustration der RSR-TI-Spektroskopie die hochauflösenden Messungen der isoelektronischen Moleküle Stickstoff und Kohlenmonoxid besprochen und neue Werte für deren erste adiabatische Ionisationsschwellen bestimmt. Die vielfältigen Möglichkeiten der neuen Methode der RSR-TI-Spektroskopie werden in Kapitel 5 an Ammoniak demonstriert. Die Auflösung dieser Methode erlaubte die Bestimmung von Spin-Rotations-Aufspaltungen in den ionischen Rotationsniveaus, sowie die erstmalige Auflösung der Tunnelaufspaltungen im neutralen Grundzustand von NH_3 . Es konnte gezeigt werden, dass die Dynamik der Einphotonenionisation von NH_3 durch die Emission von Photoelektronen-Partialwellen mit geradem ℓ dominiert ist und dass die Photoionisationsdynamik aus den zwei Tunnelkomponenten jedes Rotationsniveaus des neutralen Grundzustandes durch völlig andere Auswahlregeln charakterisiert ist. Kapitel 6 zeigt schliesslich die Entwicklung und Realisierung eines neuen, hochauflösenden Festkörper-Lasersystems basierend auf gepulster Nachverstärkung in Titan:Saphir-Kristallen, dessen Bandbreite im Vakuumultravioletten wie erwähnt auf weniger als 0.0018 cm^{-1} abgeschätzt wurde. Dieses Lasersystem bildet die Grundlage für eine neue Generation von hochauflösenden Experimenten in der Photoelektronenspektroskopie.

1.2 Rydbergzustände

Die in dieser Arbeit angewendeten spektroskopischen Methoden zur Aufklärung der elektronischen Struktur und Dynamik von Molekülen und molekularen Kationen (siehe Kapitel 2) beruhen auf den ungewöhnlichen Eigenschaften hochangeregter Rydbergzustände. Das sind elektronisch angeregte Zustände, deren Energie

durch die Rydbergformel

$$E = E_{\text{IS}} - \frac{hcR_m}{(n - \mu_\ell)^2} = E_{\text{IS}} - \frac{hcR_m}{(n^*)^2} \quad (1.1)$$

gegeben ist [15], wobei E_{IS} die Ionisationsenergie darstellt (IS für Ionisationsschwelle). Die Rydbergkonstante

$$R_m = \frac{m e^4}{32 \pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \quad (1.2)$$

ist von der reduzierten Masse $m = \frac{m_e M_i}{m_e + M_i}$ abhängig, wobei m_e die Masse des Rydbergelektrons und M_i die Masse des Ionenrumpfes darstellen. Im Grenzfall für unendlich schwere atomare oder molekulare Ionenrümpfe weist die Rydbergkonstante den Wert $R_\infty = 109737.31534 \text{ cm}^{-1}$ auf [16]. n ist die Hauptquantenzahl, die jeden ganzzahligen Wert zwischen 1 und ∞ annehmen kann. μ_ℓ bezeichnet den Quantendefekt, der vom Bahndrehimpuls ℓ des Rydbergelektrons abhängt. Er hat seinen Ursprung in der Abweichung des Rumpfpotentials vom Coulomb-Potential

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (1.3)$$

und ist für alle Zustände des Wasserstoffatoms Null (r bezeichnet den Abstand Proton - Elektron im H-Atom). Häufig ersetzt man $(n - \mu_\ell)$ durch die effektive Hauptquantenzahl n^* . Rydbergzustände, die sich nur durch ihre Hauptquantenzahl n unterscheiden, bilden Serien mit beinahe konstantem Quantendefekt, die für $n \rightarrow \infty$ zu den Ionisationsschwellen konvergieren. An einer Ionisationsschwelle münden die Rydbergserien in Ionisationskontinua, in denen Elektron und Ionenrumpf nicht mehr aneinander gebunden sind. Eine Rydbergserie für das Wasserstoffatom ist schematisch in Abbildung 1-1 ganz links gezeigt. Da die Energie in diesem Fall weder von ℓ noch von dessen Projektion m_ℓ abhängt, ist jeder Zustand n^2 -fach entartet.

In Atomen mit mehr als einem Elektron bewegt sich das Rydbergelektron nicht mehr in einem Coulomb-Potential. Da in Rumpfnähe die Abschirmung der Kernladung durch die restlichen Elektronen nicht vollständig ist, spürt das Rydbergelektron nahe am Kern eine grössere Ladung als wenn es sich weit vom Rumpf entfernt aufhält. Dies ist in Abbildung 1-2 dargestellt: Innerhalb eines Grenzabstandes r_0 weicht das Potential solcher Atome von dem eines Wasserstoffatoms ab, ausserhalb von r_0 verhält sich das System wasserstoffähnlich. Aufgrund der grösseren Anziehung in Rumpfnähe oszilliert die Wellenfunktion des Elektrons dort schneller

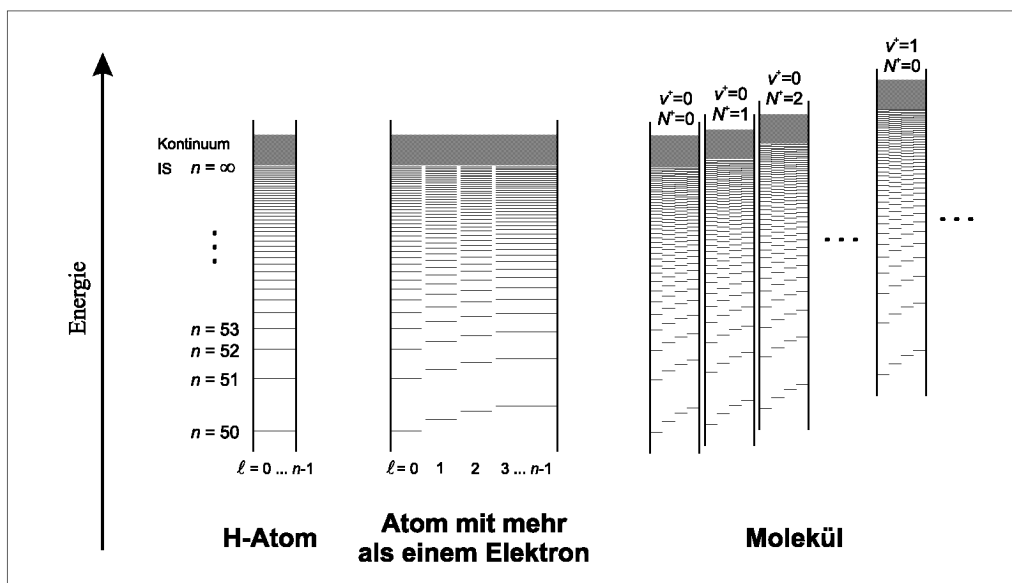


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Energieniveaus von Rydbergzuständen im Wasserstoffatom, im Atom mit mehr als einem Elektron und im Molekül.

als im Falle des H-Atoms. Das führt dazu, dass die Wellenfunktion nach Verlassen des Bereiches $|r| < |r_0|$ eine ℓ -abhängige Phasenverschiebung $\pi\mu_\ell$ erfahren hat. Diese hat eine Veränderung der Energie zur Folge, die mithilfe des Quantendefektes beschrieben wird. Im Allgemeinen nimmt der Quantendefekt μ_ℓ mit zunehmendem ℓ ab und kann für $\ell \geq 4$ vernachlässigt werden. Die Rydbergserien von Atomen mit mehr als einem Elektron sind ebenfalls in Abbildung 1-1 dargestellt. Die ℓ -Entartung ist teilweise aufgehoben.

In einem Molekül existieren aufgrund der Vibrations- und Rotationsbewegung des Kerngerüsts eine Vielzahl rovibronischer Zustände, und zu jedem rovibronischen Zustand eines molekularen Ions konvergieren Rydbergserien. Das dadurch kompliziertere Energieschema der Rydbergzustände ist in Abbildung 1-1 ganz rechts gezeigt. Die aus den Kopplungen mit dem Elektronen- bzw. Kernspin resultierenden Fein- und Hyperfeinstrukturaufspaltungen wurden dabei nicht berücksichtigt. Eine Rydbergserie mit definierter Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ , Vibrationsquantenzahl v^+ und Rotationsdrehimpulsquantenzahl N^+ bildet zusammen mit dem über dem (v^+, N^+) -Zustand des Ions liegenden Kontinuum einen sogenannten Kanal. Kanäle können miteinander wechselwirken, wenn sie die richtigen Symmetrien aufweisen.

Solche Wechselwirkungen sind nicht auf den Energiebereich diskreter Zustän-

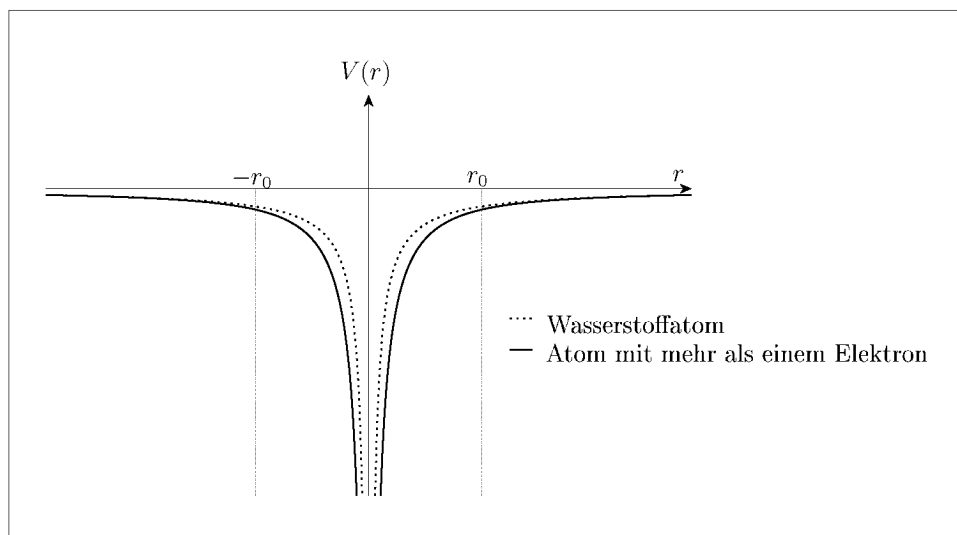


Abbildung 1-2: Darstellung des Potentials eines Atoms mit mehr als einem Elektron (durchgezogene Linie) im Vergleich zum Potential eines Wasserstoffatoms (gepunktete Linie), in dem sich das Rydbergelpton bewegt. Wegen der unvollständigen Abschirmung der Kernladung durch die Rumpfelektronen verhält sich das Potential innerhalb eines Grenzabstandes r_0 anders als beim H-Atom. Bei einer grösseren Entfernung ist das Potential des Atoms mit mehr als einem Elektron jedoch wasserstoffähnlich.

de beschränkt, sondern können auch zwischen gebundenen Zuständen und Kontinua oder sogar zwischen Kontinua stattfinden. Man spricht daher von Kanalwechselwirkungen. Die Wechselwirkung zwischen Kanälen, die sich durch den Rotationszustand des Ions unterscheiden, kann auf die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Dipol, dem Quadrupol und höheren Momenten des Ionenrumpfes zurückgeführt werden. Die Dipol-Wechselwirkung ist zum Beispiel für die Wechselwirkung zwischen Kanälen verantwortlich, die sich in ihrer Rotationsquantenzahl um eine Einheit unterscheiden ($\Delta N^+ = \pm 1$). Wechselwirkungen zwischen Kanälen mit unterschiedlichen Vibrationsquantenzahlen sind auf die Abhängigkeit der elektronischen Energie von den instantanen Kernpositionen zurückzuführen. Die stärkste Wechselwirkung findet zwischen Kanälen statt, die sich um eine Einheit der Vibrationsquantenzahl unterscheiden ($\Delta v^+ = \pm 1$) und ist proportional zu $\left(\frac{\partial \mu_{\ell}(r)}{\partial r}\right)$, wobei r den Kernabstand in einem zweiatomigen Molekül darstellt. Elektronische Kanalwechselwirkungen, d.h. Wechselwirkungen zwischen Kanälen, die mit unterschiedlichen elektronischen Zuständen des Ions verbunden sind, werden durch die elektrostatische und die Austauschwechselwirkung zwischen Rydbergelpton und den Rumpfelektronen

verursacht. All diese Arten von Kanalwechselwirkungen können, wenn sie zwischen gebundenen Zuständen und Kontinua stattfinden, zu rotatorischer, vibratorischer oder elektronischer Autoionisation führen: Alle Rydbergzustände, die energetisch oberhalb der untersten Ionisationsschwelle liegen, sind mindestens an ein Kontinuum gekoppelt und können autoionisieren.

In Molekülen können Kanalwechselwirkungen mit Dissoziationskontinua auch dazu führen, dass chemische Bindungen brechen und das Molekül in neutrale Fragmente dissoziiert. Dieser Prozess wird Prädissoziation genannt. In kleinen Molekülen sind Autoionisation und Prädissoziation neben der Fluoreszenz die dominierenden Zerfallsprozesse. Die Effizienz dieser drei Prozesse nimmt jedoch mit steigender Hauptquantenzahl schnell ab (sie skaliert mit n^{-3}), und sie werden bei hohen Rydbergzuständen sehr unwahrscheinlich, weil sie nur dann stattfinden können, wenn sich das Rydbergelektron in der Nähe des Kerns befindet. Die Lebensdauer von Rydbergzuständen mit hohen Quantenzahlen n und ℓ ist daher gross, weil das Elektron in diesen Zuständen nicht in Kernnähe kommt. Weiteres zur Dynamik von Rydbergzuständen kann im Buch von Lefèbvre-Brion und Field [17] und im Übersichtsartikel “Molecules in high Rydberg states” [18] gefunden werden.

Rydbergzustände haben einige erwähnenswerte Eigenschaften. Die wichtigsten skalieren mit einer ganzzahligen Potenz der Hauptquantenzahl n und sind in Tabelle 1.1 (für das H-Atom) zusammengestellt. Der mittlere klassische Radius der Elektronenbahn zum Beispiel beträgt bei $n = 1000$ ca. $50 \mu\text{m}$. Ein Atom in diesem Zustand hat also dieselbe Abmessung wie ein von Auge sichtbares Objekt. Die enormen Abstände zwischen Rydbergelektron und Rumpf führen zu einer grossen Empfindlichkeit gegenüber externen elektrischen Feldern und zu einer Polarisierbarkeit, die proportional zu n^7 ist. Die Arbeit mit hohen Rydbergzuständen erfordert also eine präzise Kontrolle und Reduktion von unerwünschten elektrischen Streufeldern. Andererseits sind solche Zustände durch ihre leichte Ionisierbarkeit auch bequem detektierbar. Die Lebenszeit von Rydbergzuständen (ohne externes Feld) ist proportional zu n^3 . Hohe Zustände leben also ausreichend lange, dass sie mit elektromagnetischer Strahlung über einen Zeitraum von bis zu Mikrosekunden wechselwirken können, was hochauflösende Spektroskopie überhaupt erst ermöglicht. Gemäss

Tabelle 1.1: Auflistung einiger wichtiger Eigenschaften von Rydbergzuständen und deren n -Abhängigkeiten im H-Atom. Im Falle der Lebenszeiten und der Polarisierbarkeiten wurden keine numerischen Werte angegeben, da sie sehr stark von den untersuchten Atomen und Molekülen abhängen.

Eigenschaft	Skalierung	ungefährer Wert bei			
		$n = 1$	$n = 100$	$n = 200$	$n = 1000$
Klassischer Radius	$a_0 n^2$	0.5 Å	0.5 μm	2 μm	50 μm
Bindungsenergie	$-R n^{-2}$	13.6 eV 109735 cm ⁻¹	1.36 meV 11 cm ⁻¹	0.34 meV 2.7 cm ⁻¹	13 μeV 0.1 cm ⁻¹
Lebenszeit	$\propto n^3$				
Periode der elektronischen Bewegung	$\tau_1 n^3$	$1.5 \cdot 10^{-16}$ s	$1.5 \cdot 10^{-10}$ s	$1.2 \cdot 10^{-9}$ s	
Abstand zweier benachbarter Zustände	$2 R n^{-3}$	10 eV 80000 cm ⁻¹	7 GHz 0.2 cm ⁻¹	0.8 GHz 0.02 cm ⁻¹	7 MHz 0.0002 cm ⁻¹
Polarisierbarkeit	$\propto n^7$				

der Rydbergformel (1.1) nimmt die Bindungsenergie des Rydbergelektrons an den Ionenrumpf proportional zu n^{-2} ab. Das führt dazu, dass die Zustandsdichte proportional zu n^3 ansteigt. Der Abstand benachbarter Rydbergzustände beträgt bei $n = 200$ etwa 0.02 cm^{-1} und bei $n = 1000$ nur noch etwa 0.0002 cm^{-1} . Will man also hohe Rydbergzustände spektral auflösen, braucht man eine äusserst schmalbandige Lichtquelle. Dies erweist sich in den hochenergetischen Wellenlängenbereichen des elektromagnetischen Spektrums als eine experimentelle Herausforderung.

1.3 Vakuumultraviolette Strahlung

Hohe Rydbergzustände von Atomen und kleinen Molekülen mit Hauptquantenzahlen $n > 10$ liegen oft mehr als 80000 cm^{-1} (10 eV) über dem Grundzustand. Um sie mit einem Photon anzuregen, braucht man hochenergetische elektromagnetische Strahlung im Bereich des Vakuumultravioletten.

Abbildung 1-3 zeigt eine schematische Darstellung des elektromagnetischen Spektrums. Die obere Skala gibt die Energie der elektromagnetischen Strahlung in

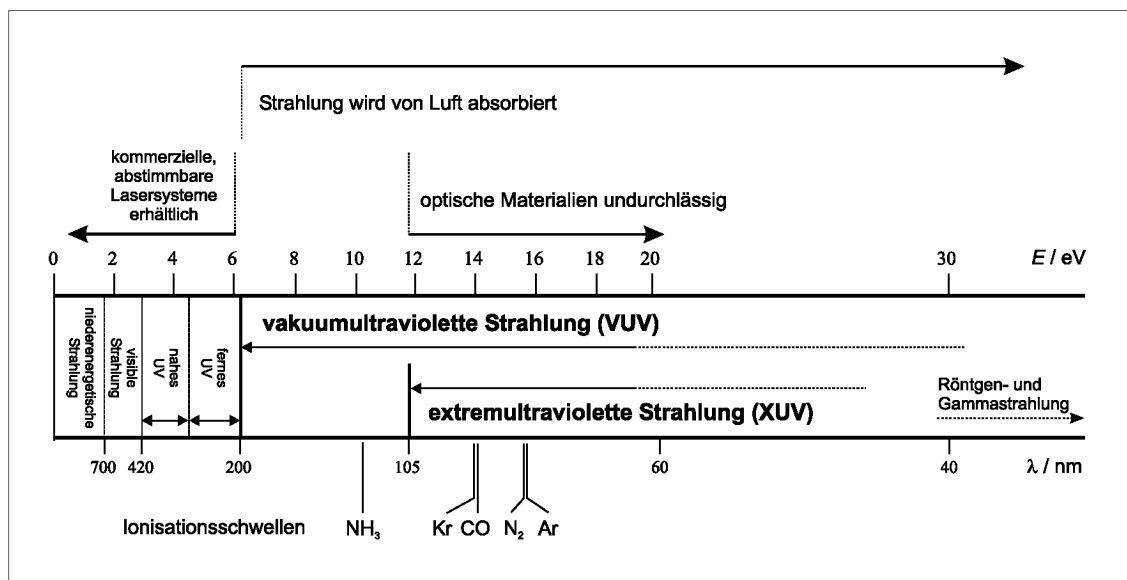


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung des elektromagnetischen Spektrums. Unterhalb einer Wellenlänge von ca. 200 nm wird das Licht von Sauerstoff absorbiert. Daher muss in diesem Bereich im Vakuum gearbeitet werden, und man bezeichnet ihn als vakuumultravioletten (VUV) Bereich. Unterhalb von 105 nm (extremultravioletter (XUV) Bereich) ist kein lichtdurchlässiges Material bekannt. Unten sind die ungefähren ersten Ionisationsschwellen der hier untersuchten Atome und Moleküle eingezeichnet.

eV, die untere Skala die Wellenlänge λ in nm an. Licht mit Wellenlängen unterhalb 200 nm wird vom Sauerstoff in der Luft absorbiert. Experimente unter Verwendung solcher Strahlung müssen im Vakuum stattfinden, weshalb man den Bereich $\lambda < 200 \text{ nm}$ Vakuumultraviolett (VUV) nennt. Unterhalb von 105 nm ist kein optisch transparentes Material bekannt. Dieser Bereich wird Extremultraviolett (XUV oder EUV) genannt. Die ersten Ionisationsschwellen der in dieser Arbeit untersuchten Atome und Moleküle sind ebenfalls in Abbildung 1-3 eingezeichnet. Sie liegen alle im vakuumultravioletten oder extremultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Kommerziell erhältliche, abstimmbare Lasersysteme existieren nur im Wellenlängenbereich $\lambda > 200 \text{ nm}$. Ist man an schmalbandiger und abstimmbarer VUV-Strahlung für hochauflösende spektroskopische Experimente interessiert, muss man die Strahlungsquelle daher unter grossem Aufwand selbst entwickeln.

Als Lichtquellen im VUV dienten neben VUV-Lasersystemen bisher Niederdrucklampen [9–11, 19, 20], die bei einer spezifischen Energie Strahlung emittieren und nicht abstimmbare sind, Hochdrucklampen [21–24], die ein kontinuierliches Emis-

sionsspektrum aufweisen und Synchrotrone [25, 26], deren Strahlung ebenfalls kontinuierlich ist. Spektroskopie mit kontinuierlichen Lichtquellen im VUV ist auf die Verwendung von Monochromatoren zur Abstimmung der Wellenlänge angewiesen. Als Konsequenz davon ist die bestmögliche Bandbreite ca. 1 cm^{-1} [27, 28], was für viele hochauflösende Experimente ungenügend ist. Zudem wird die Selektion der Wellenlänge von einem beträchtlichen Verlust an Intensität begleitet.

Seit etwa 1980 existieren abstimmbare, schmalbandige Lasersysteme im Vakuumultravioletten [29–38]. Sie basieren auf resonanzverstärkter Erzeugung höherer Harmonischer und Frequenzmischung in Edelgasstrahlen. Mit solchen Lasersystemen, die herkömmliche Farbstoff-Lasertechnologie verwenden, können leicht Bandbreiten von besser als 1 cm^{-1} erreicht werden, und trotzdem bleiben sie breit abstimmbare. Heute werden mit solchen Systemen Bandbreiten von weniger als 0.008 cm^{-1} (240 MHz) [39] und Energien von mehr als 20 eV [40] erreicht. Sie stellen die idealen Instrumente für hochauflösende Photoelektronenspektroskopie im vakuumultravioletten Bereich dar. Die Entwicklung dieser Technologie zu höheren Energien und kleineren Bandbreiten geht immer weiter. Eines der Ziele dieser Arbeit, das sich aus der wissenschaftlichen Fragestellung ergab, bestand darin, kohärente Strahlung mit noch schmalere Bandbreite zu erzeugen als das bisher im VUV möglich war.

Kapitel 2

Photoelektronenspektroskopie

Photoelektronenspektroskopie (PES)ⁱ wurde um 1960 eingeführt [9, 10, 41] und hatte einen grossen Einfluss auf die chemische Forschung. Sie ermöglichte zum ersten Mal die Beobachtung der Entfernung von Photoelektronen aus spezifischen Molekülorbitalen. So wurden diese Orbitale, die zuvor von vielen als Abstraktion betrachtet wurden, experimentell zugänglich. PES hat so den Gebrauch von Molekülorbitalen in der Diskussion chemischer Prozesse gerechtfertigt. Die Photoelektronenspektroskopie hat sich ebenfalls unter dem Namen ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) [12] als leistungsfähige Methode in der chemischen Analyse etabliert, zeigt doch ein Photoelektronenspektrum eine für jedes Molekül charakteristische Struktur. Dazu kommt, dass ein PE-Spektrum der inneren Schalen Information über die chemische Umgebung einzelner Kerne enthält. Des Weiteren bietet PES die Möglichkeit, direkt Energien von Ionisationsschwellen zu bestimmen, welche im Zusammenhang mit anderen thermochemischen Eigenschaften wie Elektronenaffinitäten oder Dissoziationsenergien und Bildungsenthalpien (siehe zum Beispiel [42]) stehen. Nicht zuletzt stellt die Photoelektronenspektroskopie auch eine Methode dar, spektroskopische Information über molekulare Ionen zu erhalten. Die Linienpositionen in PE-Spektren repräsentieren nämlich Energieunterschiede zwischen neutralen und ionischen Zuständen.

Dieses Kapitel beschreibt die hier verwendeten spektroskopischen Metho-

ⁱ Bezüglich in dieser Arbeit verwendete Abkürzungen siehe auch Anhang E.

den.ⁱⁱ Insbesondere soll die Evolution in der Photoelektronenspektroskopie von ihrer konventionellen Form über die PFI-ZEKE-PES bis zu der in dieser Arbeit entwickelten Rydbergzustandsaufgelösten-Schwellenionisationsspektroskopie (Rydberg-State-Resolved Threshold-Ionization spectroscopy, RSR-TI-Spektroskopie) erläutert werden, deren Auflösung fast nur noch von der Bandbreite der verwendeten Lichtquelle abhängt. Die RSR-TI-Spektroskopie stellt die bisher leistungsfähigste Methode zur Charakterisierung des Photoionisationsprozesses dar: Sie eignet sich nicht nur zur Beobachtung der Veränderung der elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Bewegung, sondern auch der Elektronenspin- und Kernspinbewegung, die stattfindet, wenn ein Elektron aus einem Molekül entfernt wird. Mit ihr lässt sich auch äusserst genaue strukturelle, dynamische und thermochemische Information über molekulare Ionen erhalten.

Der grosse Vorteil aller photoelektronenspektroskopischen Methoden für die Untersuchung von molekularen Kationen besteht darin, dass die Photoanregung an *neutralen* Molekülen geschieht. Diese lassen sich in viel höheren Konzentrationen als geladene Spezies untersuchen.

2.1 Gepulste Feldionisation

Eine grosse Rolle in der Photoionisations- und der Photoelektronenspektroskopie spielt die gepulste Feldionisation (pulsed field ionization, PFI): Durch Anlegen eines homogenen elektrischen Feldes wird die Ionisationsenergie eines Atoms oder Moleküls gesenkt. Hohe Rydbergzustände können daher durch gepulste elektrische Felder ionisiert und anschliessend durch Detektion des Elektrons oder des Kations mit beinahe 100% Effizienz nachgewiesen werden. Weil man die Photoanregung oft feldfrei durchführt, wird zur Ionisation ein gepulstes elektrisches Feld zeitlich nach der Photoanregung angelegt. Den Ionisationsvorgang, der durch dieses Feld hervorgerufen wird, bezeichnet man als gepulste Feldionisation.

ⁱⁱ Die spektroskopischen Instrumente, mit deren Hilfe diese Methoden angewendet wurden, werden in den Kapiteln 3 und 6 vorgestellt.

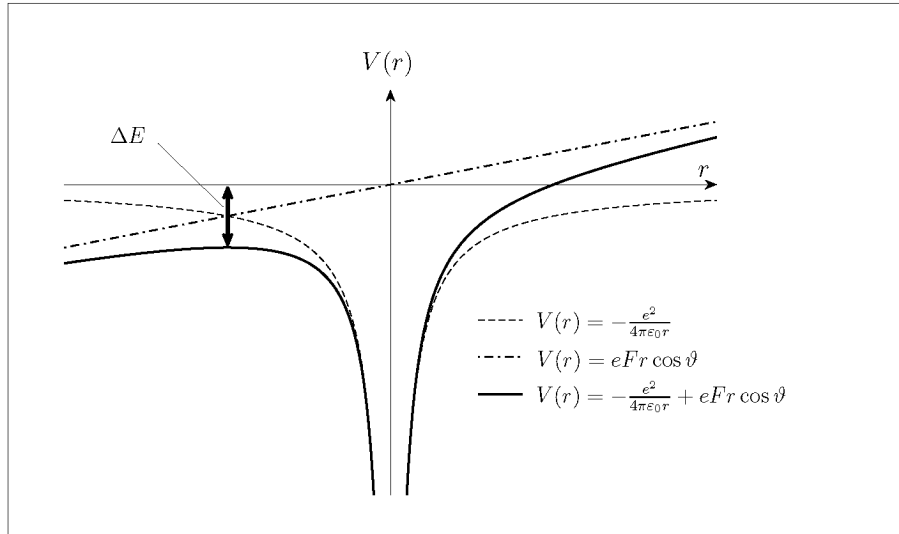


Abbildung 2-1: Potential eines Elektrons im Wasserstoffatom in einem homogenen elektrischen Feld in z -Richtung (durchgezogene Linie). Das Potential eines elektrischen Feldes (strich-gepunktete Linie) und eines ungestörten Wasserstoffatoms (gestrichelte Linie) sind ebenfalls dargestellt. Das Anlegen eines elektrischen Feldes führt klassisch betrachtet zur Bildung eines Sattelpunktes und zur Senkung der Ionisationsschwelle um $\Delta E = -2\sqrt{F}$ (in atomaren Einheiten).

Unter feldfreien Bedingungen bewegt sich das Elektron eines wasserstoffähnlichen Rydbergzustandes in einem reinen Coulomb-Potential (Gleichung (1.3)), wie in Abbildung 2-1 mit einer gestrichelten Linie dargestellt ist. Wird ein lineares elektrisches Feld entlang der z -Achse angelegt (strich-gepunktete Linie), entsteht ein effektives Potential der Form

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + eFr \cos \vartheta = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + eFz \quad (2.1)$$

in atomaren Einheiten (durchgezogene Linie in Abbildung 2-1). r ist der Abstand des Rydbergelektrons vom Ion, ϑ ist der Polarwinkel und F das angelegte elektrische Feld. Klassisch betrachtet entsteht durch das Feld in der Potentialfläche ein Sattelpunkt, der in atomaren Einheiten zu einer Senkung der Ionisationsschwelle um $\Delta E = -2\sqrt{F}$ führt. In einem homogenen elektrischen Feld F (in V/cm) wird damit die Ionisationsenergie um

$$\frac{\Delta E}{hc \cdot \text{cm}^{-1}} = 6.12 \cdot \sqrt{\frac{F}{\text{V/cm}}} \quad (2.2)$$

zu tieferen Energien verschoben. Aufgrund dieser Senkung können alle Rydbergzustände, die energetisch oberhalb des Sattelpunktes liegen, ionisieren. Dieses klassische Modell der Feldionisation gibt allerdings nur ein qualitatives Bild wieder.

Quantenmechanisch gibt es auch für unterhalb des Sattelpunktes liegende Rydbergzustände eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit der Ionisation durch den Tunneleffekt, sobald das Coulomb-Potential durch ein externes Feld verzerrt wird. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die Energie der Rydbergzustände bei wachsendem Feld nicht konstant bleibt. Die Ionisationsgeschwindigkeit hängt letztendlich von der elektrischen Feldstärke, der Geschwindigkeit, mit der das elektrische Feld angelegt wird, der energetischen Position der Rydbergzustände und der Elektronenaufenthaltsdichte bezüglich dem Potential ab. Die gepulste Feldionisation ist in [18, 43–46] ausführlich beschrieben.

2.2 Photoionisationsspektroskopie

In der Photoionisationsspektroskopie (PI-Spektroskopie) werden Ionen in Abhängigkeit der Anregungslichtfrequenz detektiert. Da in der PI-Spektroskopie die Ionisationsereignisse unabhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen detektiert werden, gehört sie also nicht zur Photoelektronenspektroskopie im herkömmlichen Sinne, stellt aber eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Photoionisationsdynamik dar [47–52] und wurde im Laufe dieser Arbeit mehrfach angewendet. In der Abwesenheit von Autoionisationsvorgängen stellt das Photoionisationsspektrum das Integral des Photoelektronenspektrums dar und zeigt einen Intensitätssprung bei jeder Ionisationsschwelle. Ein PI-Spektrum könnte daher im Prinzip durch Ableitung nach der Frequenz in ein Photoelektronenspektrum umgewandelt werden (siehe Abbildung 2-2). In fast allen Molekülen zeigt das Photoionisationsspektrum jedoch scharfe Linien, die auf die Autoionisation von Rydberg- und Valenzzuständen zurückzuführen sind. Die Photoionisationseffizienz kann weiter durch Photodissoziation abgeschwächt werden. Durch diese Prozesse wird die Interpretation der Ableitung der PI-Spektren als Photoelektronenspektren verunmöglicht.

Im eigentlichen Sinne der Photoionisationsspektroskopie werden neutrale Atome oder Moleküle durch Photoanregung direkt ionisiert. Ein angelegtes elektrisches Feld dient nur zur Beschleunigung der Ionen in Richtung des Detektors. Für diese

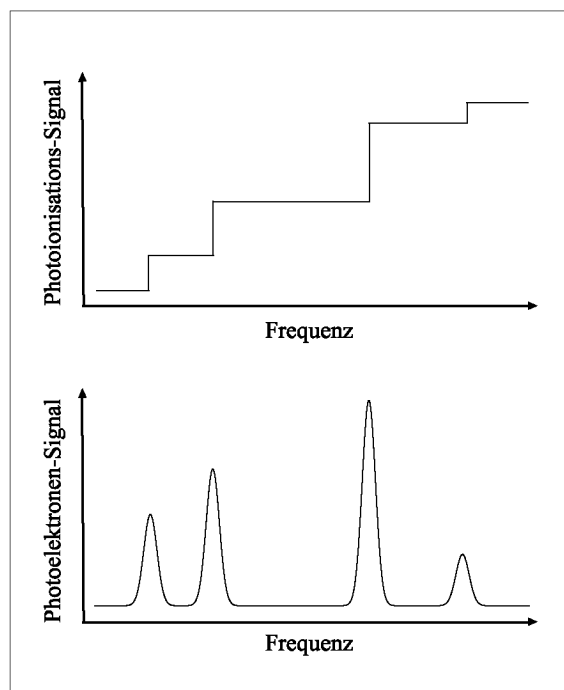


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines (idealen, autoionisationsfreien) Photoionisationspektrums (oben) und des durch Ableitung nach der Frequenz erhaltenen Photoelektronenspektrums (unten).

Arbeit wird der Begriff Photoionisationsspektroskopie aber so erweitert, dass auch Feldionisationsvorgänge als Teil eines PI-Spektrums angesehen werden. Photoionisationsspektren enthalten also Information sowohl über direkte Ionisationsprozesse als auch über Feldionisations- und Autoionisationsprozesse in Abhängigkeit der Laserfrequenz. Lediglich Dissoziationsprozesse werden in PI-Spektren nicht erfasst. Wird das Beschleunigungs- bzw. Ionisationsfeld direkt nach der Photoanregung angelegt, geben sie ein nahezu vollständiges Bild der Ionisation eines Atomes oder Moleküles ab. Photoionisationsspektren zeigen daher im Allgemeinen eine mit Linien sehr dichtgedrängte Struktur. Gerade weil sie so viel Information enthalten, sind sie äußerst schwer zu verstehen und zu interpretieren. Wie später erläutert wird, zeigen Photoelektronenspektren eine viel einfachere Struktur und können die Interpretation von Photoionisationsspektren vereinfachen.

Abbildung 2-3 zeigt das Photoionisationsspektrum von $^{40}\text{Argon}$ in der Nähe der $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Ionisationsschwelle. Es wurde mit einem elektrischen Feldpuls von 500 V/cm , der einige ns nach der Photoanregung angelegt wurde, aufgenommen. Da die beobachteten Zustände unterhalb der tiefsten ($^2P_{3/2}$) Ionisationsschwelle von

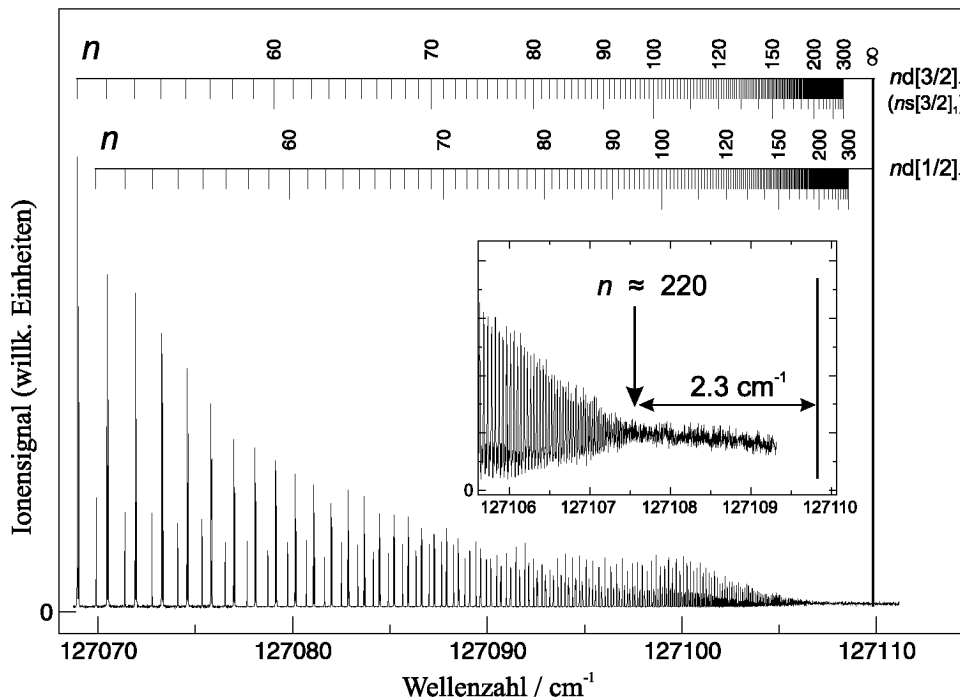


Abbildung 2-3: Photoionisationsspektrum von $^{40}\text{Argon}$ in der Nähe der $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Ionisationsschwelle. Drei Rydbergserien $nd[1/2]_1$, $nd[3/2]_1$ und $ns[3/2]_1$ sind sichtbar, wobei die $ns[3/2]_1$ Serie nur als Schulter neben der $nd[3/2]_1$ Serie erkennbar ist. Oben sind die Hauptquantenzahlen n eingezeichnet. Die Detailansicht zeigt, dass die Serien bis $n \approx 220$, lediglich 2.3 cm^{-1} unterhalb der Ionisationsschwelle (mit einer senkrechten Linie gekennzeichnet), aufgelöst sind. Das Spektrum wurde mit einem elektrischen Feldpuls von 500 V/cm , der einige ns nach der Photoanregung angelegt wurde, aufgenommen.

Argon liegen, stammen alle Linien im Spektrum aus der Feldionisation von Rydbergzuständen durch den hohen Feldpuls: Drei Rydbergserien $nd[1/2]_1$, $nd[3/2]_1$ und $ns[3/2]_1$ sind sichtbar, wobei die $ns[3/2]_1$ Serie nur als Schulter neben der $nd[3/2]_1$ Serie erkennbar ist. Die Nomenklatur zur Bezeichnung dieser Serien ist $n\ell[K]_J$ (siehe auch [53]). Die Detailansicht zeigt, dass die Serien bis $n \approx 220$, lediglich 2.3 cm^{-1} unterhalb der Ionisationsschwelle (mit einer senkrechten Linie gekennzeichnet), aufgelöst sind. Rydbergserien in Photoionisationsspektren können unter Verwendung der Rydbergformel (1.1) bis $n = \infty$ extrapoliert werden, wodurch die entsprechenden Ionisationsschwellen äusserst genau bestimmbar sind. Das Photoionisationsspektrum von Argon gestaltet sich relativ übersichtlich, da es sich um ein atomares Spektrum handelt. Photoionisationsspektren von Molekülen hingegen können aufgrund der vielen Rydbergserien, die zu den zahlreichen, energetisch nahe liegenden rovibronischen Ionisationsschwellen konvergieren, sehr komplex werden. Es kann sich als äusserst

schwierig erweisen, die einzelnen Serien für die Rydbergserien-Extrapolation zu erkennen, wie später in den Kapiteln 4 und 5 an den Beispielen N_2 , CO und NH_3 gezeigt wird.

2.3 Konventionelle Photoelektronenspektroskopie

In der konventionellen Photoelektronenspektroskopie (PES) werden Probenatome oder -moleküle mit einer festen Photonenenergie ionisiert. Dies geschieht oft mit einer HeI Lampe, die Licht bei ca. 58.4 nm (21.2 eV) emittiert. Dann wird die Verteilung der kinetischen Energie bzw. die Flugzeit der Photoelektronen gemessen [9, 10, 41]. Die Ionisationsenergie und demzufolge die Position der Ionenzustände bezüglich der neutralen Spezies wird anschliessend aus der Energiedifferenz der Photonenenergie und der kinetischen Energie der Photoelektronen ermittelt. Da die Photoelektronenspektroskopie für jede rovibronische Ionisationsschwelle nur eine Linie zeigt, unabhängig von allfälligen Prädissoziations- oder Autoionisationsvorgängen, ist die Photoionisationsdynamik und die ionische Energiestruktur in PE-Spektren viel leichter erkennbar und interpretierbar als in Photoionisationsspektren. Die Auflösung der PES ist allerdings durch die technisch schwierige Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen begrenzt und liegt im Bereich 20 cm^{-1} - 80 cm^{-1} [19, 20, 54, 55]. Die Auflösung der Photoelektronenspektroskopie kann verbessert werden, indem die Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen vermieden wird und ausschliesslich Schwellenelektronen mit verschwindender kinetischer Energie detektiert werden. Dies kann allerdings nur durch Verwendung einer abstimmbaren Lichtquelle erreicht werden, wie es in der Schwellen-Photoelektronenspektroskopie geschieht.

2.4 Schwellen-Photoelektronenspektroskopie

Die Schwellen-Photoelektronenspektroskopie (Threshold Photoelectron Spectroscopy, TPES) wurde 1969 durch Peatman *et al.* eingeführt [56]. Das Schwellen-

Elektronensignal wird als Funktion der Wellenlänge einer abstimmbaren Lichtquelle aufgenommen. Es werden nur die Elektronen detektiert, welche unmittelbar oberhalb einer Ionisationsschwelle durch Photoanregung erzeugt werden. Da diese eine ver-schwindend kleine kinetische Energie besitzen, ist die Auflösung vor allem durch die Bandbreite der Lichtquelle bestimmt. Früher wurden meist He-Hochdrucklampen in Kombination mit Monochromatoren verwendet. Später wurde (und wird auch heute noch) zu diesem Zweck Synchrotronstrahlung eingesetzt [25, 57–60]. Mit der TPES konnte die Auflösung der Photoelektronenspektroskopie auf etwa 10 cm^{-1} (1 meV) verbessert werden [61, 62], was etwa der Bandbreite der monochromatisierten Synchrotronstrahlung entspricht. Das genügt aber noch nicht, um die Rotationsstruktur in Photoelektronenspektren aufzulösen.

2.5 PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie

Eine Weiterentwicklung der TPES bildet die Pulsed-Field-Ionization Zero-Kinetic-Energy Photoelektronenspektroskopie (PFI-ZEKE-PES). Sie wurde von Reiser, Habenicht, Müller-Dethlefs und Schlag entwickelt [14].

Abbildung 2-4 zeigt schematisch den Unterschied zur konventionellen PES: In der PFI-ZEKE-PES werden Elektronen detektiert, die durch Feldionisation hoher Rydbergzustände unmittelbar unterhalb jeder rovibronischen Ionisationsschwelle durch Anlegen eines elektrischen Feldpulses erzeugt werden. Durch gepulste elektrische Felder von weniger als 1 V/cm werden Rydbergzustände mit $n \gg 100$ ionisiert und detektiert. Das Elektronensignal wird in Abhängigkeit der Wellenlänge bzw. der Photonenenergie einer schmalbandigen abstimmbaren Lichtquelle aufgezeichnet. Durch Einschalten einer Verzögerungszeit zwischen Photoanregung und gepulster Feldionisation, während der freie Elektronen aus dem Experimentierbereich wegfliegen, wird vermieden, dass Elektronen gemessen werden, die im Kontinuum emittiert wurden. In den 1990er Jahren konnte mit der PFI-ZEKE-PES eine Auflösung von 0.2 cm^{-1} erreicht werden [63, 64]. Jedoch limitierten zwei grundlegende Einschränkungen die Genauigkeit der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie:

1) Die Linienpositionen in einem PFI-ZEKE-PE-Spektrum sind bezüglich der Po-

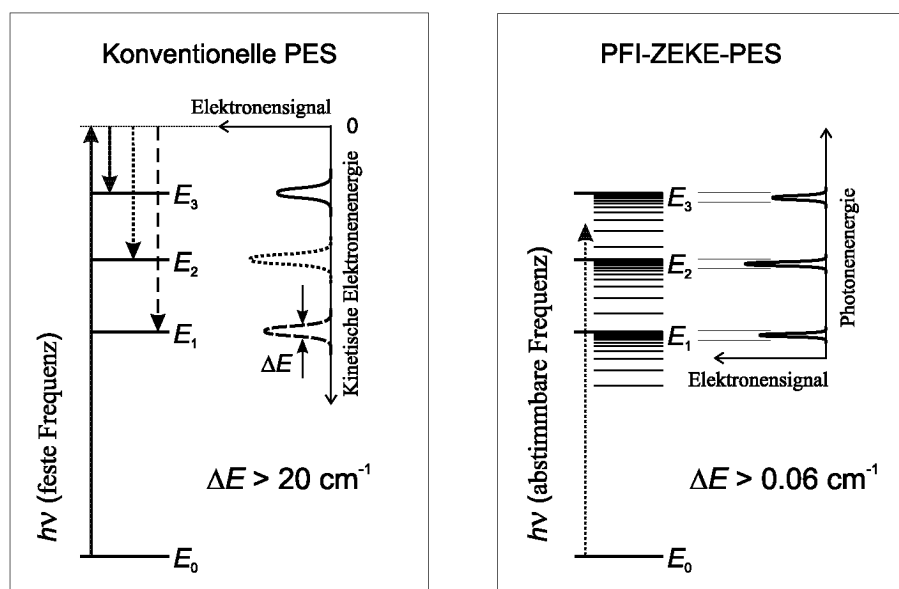


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der konventionellen Photoelektronenspektroskopie und der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie. Durch die Verwendung von nicht abstimmbaren Lichtquellen in der konventionellen PES werden zur Ermittlung von Energieniveaus die hohen kinetischen Energien bzw. die Flugzeiten der erzeugten Elektronen bestimmt. In der PFI-ZEKE-PES werden die Elektronensignale direkt als Funktion der Anregungsenergie der abstimmbaren Lichtquelle aufgezeichnet. Dabei werden durch Anlegen von Feldpulssequenzen nur kleine n -Bereiche unterhalb jeder rovibronischen Schwelle detektiert. Die Auflösung hängt von der Feldpulssequenz und der Bandbreite der Lichtquelle ab.

sitionen der feldfreien Ionisationsschwellen um den Betrag der Bindungsenergie der feldionisierten Rydbergzustände zu tieferen Energien verschoben. Die Genauigkeit der Bestimmung der feldfreien Ionisationsschwelle ist daher beschränkt durch die Genauigkeit der Berechnung der Senkung der Ionisationsschwelle durch das elektrische Feld, die sogenannte Feldverschiebung.

2) Die Auflösung in einem PFI-ZEKE-PE-Spektrum ist limitiert durch die Selektivität des Feldionisationsprozesses, d.h. durch die Fähigkeit, hohe Rydbergzustände über einen möglichst engen n -Bereich zu feldionisieren.

Durch die Entwicklung neuer hochselektiver Mehrfach-Ionisationspulse und die genaue Kontrolle und Reduktion von Streufeldern [65, 66] wurde 2001 mit der PFI-ZEKE-PES eine Auflösung von 0.06 cm^{-1} erreicht [45]: Direkt nach der Photoanregung wird ein Diskriminationspuls positiver Polarität für etwa $1 \mu\text{s}$ angelegt, um die durch Photoionisation und Autoionisation entstandenen prompten Elektronen und Ionen aus der Probenregion zu entfernen. Danach folgt eine Sequenz von Detek-

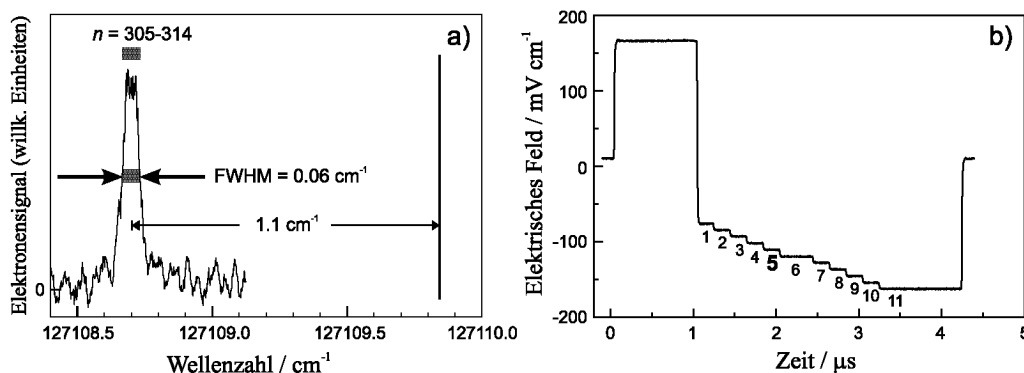


Abbildung 2-5: a) Hochaufgelöstes PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum des $X^+ 2P_{3/2} \leftarrow X 1S_0$ Überganges von Argon und b) dazu verwendete Feldpulssequenz. 1.1 cm^{-1} unterhalb der Schwelle wurden die Zustände $n = 305-314$ unaufgelöst detektiert. Mit einem Diskriminationspuls von 170 mV/cm und einem Detektionspuls von -120 mV/cm (Puls 5 aus b)) wurde eine Auflösung von 0.06 cm^{-1} erreicht.

tionspulsen mit negativen Polaritäten und verschiedenen Amplituden. Sie ionisieren die hohen Rydbergzustände und beschleunigen die Elektronen in Richtung des Detektors. Durch jeden einzelnen Puls wird ein PFI-ZEKE-Signal erzeugt, das zeitlich aufgelöst detektiert und in Abhängigkeit der Wellenzahl aufgezeichnet werden kann. Die erhöhte Selektivität der Feldionisation gewinnen diese Pulssequenzen durch die Permutation der parabolischen Quantenzahlen n_1 und n_2 aufgrund der schnellen Inversion der Feldpolarität zwischen Diskriminationspuls und Detektionspuls [45, 46].

Abbildung 2-5 a) zeigt ein hochaufgelöstes PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum des $X^+ 2P_{3/2} \leftarrow X 1S_0$ Überganges von Argon und b) die dazu verwendete Feldpulssequenz. 1.1 cm^{-1} unterhalb der $2P_{3/2}$ Schwelle wurden die Zustände mit $n = 305-314$ detektiert, deren Rydbergstruktur nicht aufgelöst ist. Mit einem Diskriminationspuls von 170 mV/cm und einem Detektionspuls von -120 mV/cm (Puls 5 aus b)) wurde eine Auflösung von 0.06 cm^{-1} erreicht, die ausreichend ist, um die Rotationsstruktur in Photoelektronenspektren von mittelgrossen Molekülen, wie zum Beispiel C_2H_4 , aufzulösen [67].

Die PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie erweist sich als geeignete Methode, um relative Energieunterschiede zwischen verschiedenen rotatorischen Ionisationsschwellen zu bestimmen, solange diese grösser sind als 0.06 cm^{-1} . Sie stellt auch eine geeignete Methode dar, um die Photoionisationsdynamik in Molekülen zu un-

tersuchen. Ihre Genauigkeit zur Bestimmung absoluter Ionisationsenergien und zur Messung kleiner Energieunterschiede ist jedoch nach wie vor durch ihre Auflösung und die Genauigkeit der Feldverschiebungskorrektur begrenzt.

2.6 MATI-Spektroskopie

Die MATI-Spektroskopie (Mass Analyzed Threshold Ionization spectroscopy) [68] stellt eine massenselektive Variante der PFI-ZEKE-PES dar. Anstelle der Elektronen werden die aus der Feldionisation hoher Rydbergzustände stammenden Ionen detektiert. Durch Integration über verschiedene Flugzeiten können so Isotope, Isotopomere oder Atom- und Molekül-Aggregate massenselektiv detektiert werden, was in der PFI-ZEKE-PES nicht möglich ist und den Vorteil bringt, dass das PFI-Spektrum einer Spezies durch Massenselektion zugeordnet werden kann. Aufgrund der grösseren Masse von Ionen gegenüber Elektronen müssen in der MATI-Spektroskopie jedoch höhere elektrische Felder angelegt werden als in der PFI-ZEKE-PES, um die Ionen zum Detektor zu beschleunigen. Deshalb ist die Selektivität des Feldionisationsprozesses und die Auflösung in MATI-Spektren im Allgemeinen schlechter.

2.7 RSR-TI-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit entwickelte Rydbergzustandsaufgelöste Schwellenionisationsspektroskopie (Rydberg-State-Resolved Threshold-Ionization spectroscopy, RSR-TI-Spektroskopie) ist eine Variante der PFI-ZEKE-PES, welche die absolute Bestimmung von Ionisationsschwellen mit einer Genauigkeit erlaubt, die nur noch durch die Bandbreite der zur Photoanregung verwendeten Lichtquelle und der Wellenlängen-Kalibration deren Strahlung bestimmt ist [69]. Zudem ermöglicht diese Methode die Bestimmung von Energieintervallen in Ionen, die weit kleiner sind als es mit der PFI-ZEKE-PES möglich ist. Als Beispiel werden in den Kapiteln 4 und 5 Spin-Rotations-Aufspaltungen von N_2 , CO und NH_3 mittels

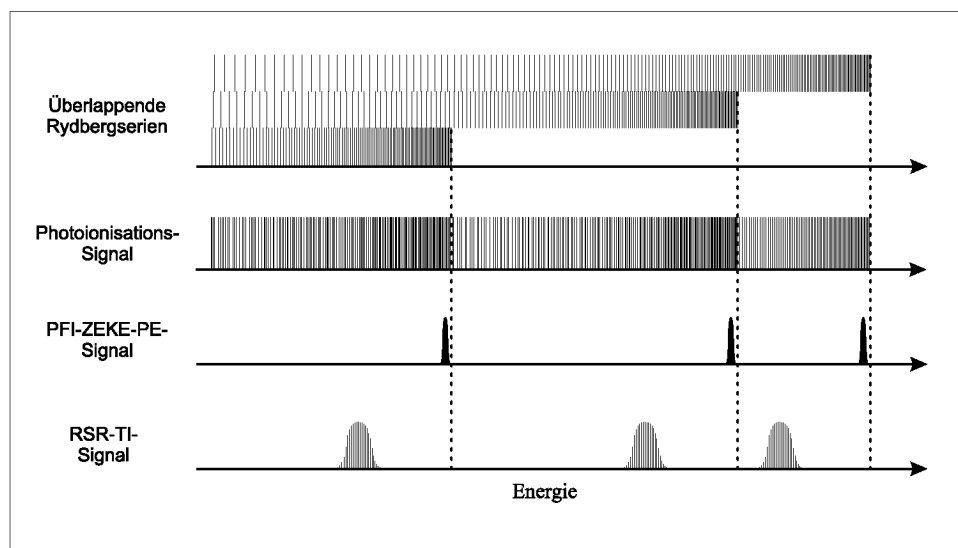


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung des Photoionisations-, PFI-ZEKE-PE- und RSR-TI-Signals in einem Molekül mit vielen, energetisch nahe liegenden rovibronischen Schwellen. Das RSR-TI-Signal leidet nicht unter Linienüberhäufung und trägt dank seiner Rydbergzustandsaufgelösten Struktur genaue Information über jede rovibronische Ionisationsschwelle.

RSR-TI-Spektroskopie untersucht.

Mit PFI-ZEKE-PES wird unterhalb jeder rovibronischen Ionisationsschwelle ein enger Bereich hoher, unaufgelöster Rydbergzustände um $n \approx 300$ aufgenommen. Verwendet man zur Feldionisation der hohen Rydbergzustände jedoch elektrische Feldpulse mit etwas höheren Amplituden, detektiert man einen aufgelösten Bereich von Zuständen mit $n \approx 140-210$. So enthält in der RSR-TI-Spektroskopie jede PFI-ZEKE-Linie durch die aufgelöste Rydbergstruktur Information über ihre jeweilige Schwelle. Durch Rydbergserien-Extrapolation dieser Zustände unter Verwendung von Gleichung (1.1) können absolute Ionisationsenergien um ein Vielfaches genauer als mit PFI-ZEKE-PES bestimmt werden. Die RSR-TI-Spektroskopie hat jedoch auch gegenüber der Rydbergserien-Extrapolation in Photoionisationsspektren grosse Vorteile: Die individuellen Serien, welche auf die zahlreichen rovibronischen Schwellen von Molekülen konvergieren, werden spektral getrennt und in energetisch *nichtüberlappenden* Bereichen detektiert. Auf diese Weise können sie erkannt und zugeordnet werden. Abbildung 2-6 zeigt schematisch die detektierten Signale in der Photoionisationsspektroskopie, der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie und der RSR-TI-Spektroskopie. Die Vorteile der Rydbergserien-Extrapolation in

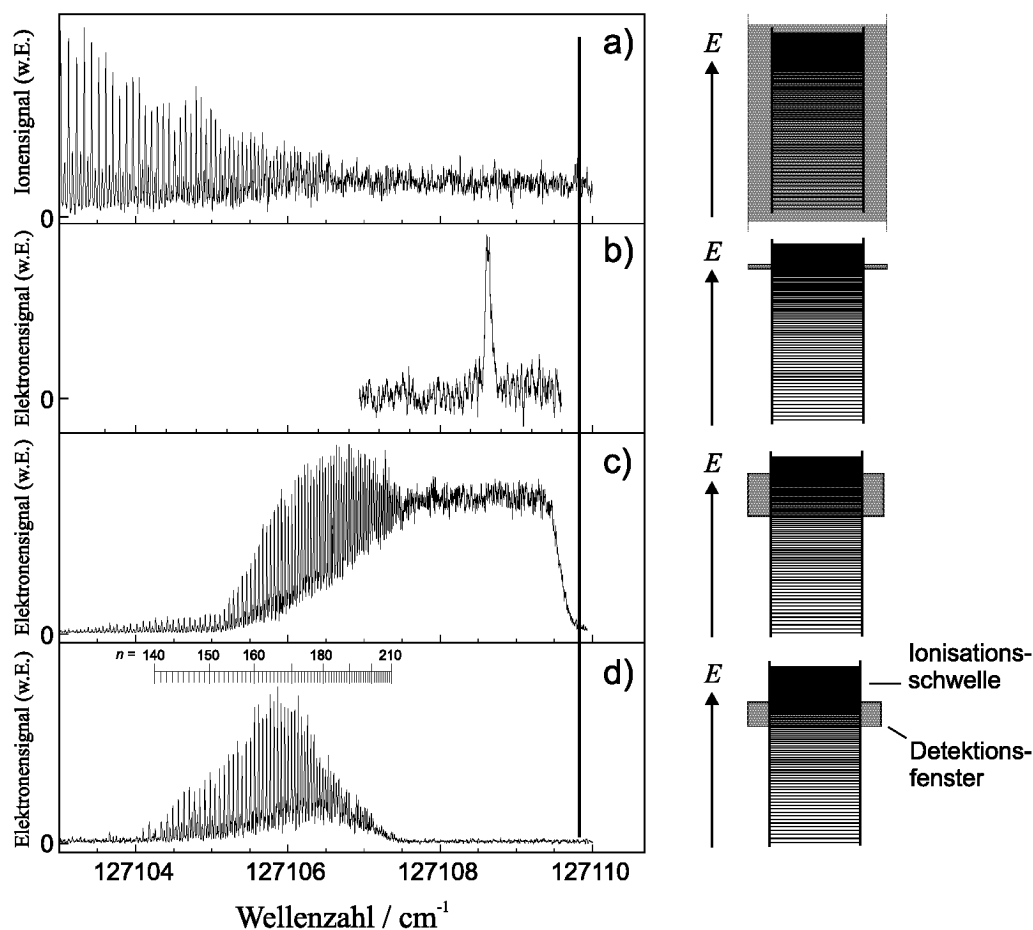


Abbildung 2-7: Spur d): Rydbergzustandsaufgelöstes-Schwellenionisationsspektrum von Argon in der Nähe der $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Ionisationsschwelle. Das Spektrum wurde unter Verwendung eines elektrischen Doppelfeldpulses von 0.5 V/cm und -1 V/cm, der einige ns nach der Photoanregung angelegt wurde, aufgenommen. Spur c) zeigt dasselbe Spektrum ohne den Diskriminationspuls von 0.5 V/cm, dessen Zweck die Elimination der unaufgelösten Struktur der Zustände mit $n > 210$ ist. Zum direkten Vergleich zeigt Spur a) das Photoionisationsspektrum aus Abbildung 2-3 und Spur b) das PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum aus Abbildung 2-5 a). Die Ionisationsschwelle ist mit einer senkrechten Linie gekennzeichnet. Rechts sind die durch den jeweiligen Feldpuls gewählten Detektionsfenster schematisch dargestellt.

der Photoionisationsspektroskopie und der Vereinfachung von Spektren in der PFI-ZEKE-PES sind auf ideale Weise in der RSR-TI-Spektroskopie vereint.

Abbildung 2-7 zeigt den experimentellen Vergleich zwischen dem Photoionisationsspektrum a), dem PFI-ZEKE-PE-Spektrum b) und zwei RSR-TI-Spektren c) und d) von Argon in der Nähe der $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Ionisationsschwelle (Spur a) stammt aus Abbildung 2-3 und Spur b) aus Abbildung 2-5). Spur c) stellt ein mit einem Detektionspuls von -1 V/cm, aber ohne Diskriminationspuls aufgenommenes RSR-TI-Spektrum dar. Im Vergleich zum PFI-ZEKE-PE-Spektrum zeigt es

aufgrund des höheren Ionisationspulses ein Feldionisationssignal bis etwa 5 cm^{-1} unterhalb der Schwelle (mit einem senkrechten Strich gekennzeichnet). Die Rydbergzustände mit $n \approx 140\text{-}210$ sind spektral aufgelöst. Beschränkt durch die Bandbreite der Lichtquelle geht das Signal oberhalb von ca. 127107.5 cm^{-1} jedoch in eine unaufgelöste Struktur über, die keine bedeutende Information mehr trägt. Um zu vermeiden, dass diese Struktur mit dem Rydbergzustandsaufgelösten Teil einer anderen Ionisationsschwelle überlappt, was in einem Molekül mit vielen nahe liegenden rovibronischen Schwellen geschehen kann, wird sie durch einen zuvor angelegten Diskriminationspuls eliminiert. Spur d) zeigt das Signal, das man durch Anlegen eines Doppelfeldpulses bestehend aus einem Diskriminationspuls von 0.5 V/cm (mit Länge $1 \mu\text{s}$), direkt gefolgt von einem Detektionspuls von -1 V/cm erhält. Auf diese Weise werden lediglich die obersten 60 bis 70 aufgelösten Mitglieder jeder Rydbergserie detektiert, welche äusserst genau zur Ionisationsschwelle extrapoliert werden können. Es soll noch einmal erwähnt werden, dass durch einen derartigen Ionisationsdoppelpuls vermieden wird, dass diese Zustände in einem Molekül mit den tieferen Rydbergzuständen einer Serie, die bei höherer Energie konvergiert, überlappen. Sie können so im Vergleich zu den Serien in einem Photoionisationsspektrum getrennt und ungestört detektiert einer wohldefinierten Schwelle zugeordnet und zu dieser Schwelle mit hoher Genauigkeit unter Verwendung der Rydbergformel (1.1) extrapoliert werden. Die erste Ionisationsschwelle von Argon wurde mit den in Abbildung 2-7 gezeigten Spektren auf $(127109.845 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Ungenauigkeit von 0.016 cm^{-1} hängt dabei nicht von der spektroskopischen Methode an sich ab, sondern lediglich von der Bandbreite des verwendeten Lasersystems (Kapitel 3.1) und der absoluten Kalibrationsgenauigkeit dessen VUV-Laserfrequenz.

Welche Rydbergzustände detektiert werden, kann prinzipiell durch Änderung des Ionisationspulses bestimmt werden. In Abbildung 2-7 ganz rechts sind die Detektionsfenster der hier verglichenen spektroskopischen Methoden, die sich grundsätzlich nur durch die Amplitude der angelegten Ionisationspulse unterscheiden, schematisch dargestellt.

Tabelle 2.1: Atommasse, natürliche Häufigkeit und Kernspin I der natürlich vorkommenden Krypton-Isotope [71].

Isotop	Atommasse / u	Häufigk. / %	I
^{78}Kr	77.920386(7)	0.35(1)	0
^{80}Kr	79.916378(4)	2.28(6)	0
^{82}Kr	81.9134846(28)	11.58(14)	0
^{83}Kr	82.914136(3)	11.49(6)	9/2
^{84}Kr	83.911507(3)	57.00(4)	0
^{86}Kr	85.9106103(12)	17.30(22)	0

2.8 Massenselektive RSR-TI-Spektroskopie

Die Methode der RSR-TI-Spektroskopie kann auch massenselektiv betrieben werden, indem die Polaritäten der zur Feldionisation verwendeten elektrischen Feldpulse umgekehrt und Ionen statt Elektronen detektiert werden. Die Ionensignale verschiedener Isotope, Isotopomere oder Atom- und Molekül-Aggregate können aufgrund ihrer Flugzeit massengetrennt in Abhängigkeit der VUV-Wellenzahl aufgezeichnet werden. Diese Methode ist äquivalent zur MATI-Spektroskopie, zeigt aber Rydbergzustandsaufgelöste Strukturen unterhalb jeder rovibronischen Ionisationsschwelle [70].

Die massenselektive RSR-TI-Spektroskopie wird im Folgenden am Beispiel von Krypton vorgestellt, das sechs verschiedene natürlich vorkommende Isotope besitzt. Tabelle 2.1 listet die Atommassen, natürlichen Häufigkeiten und Kernspins dieser sechs Isotope auf.

Abbildung 2-8 zeigt massenselektive RSR-TI-Spektren von $^{84}\text{Krypton}$ in der Nähe der $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Ionisationsschwelle. Die zur Aufnahme verwendete Tripelpulssequenz ist oben rechts schematisch dargestellt und besteht aus einem Diskriminationspuls von $F_a = -1.05 \text{ V/cm}$, einem ersten Detektionspuls von $F_b = 1.75 \text{ V/cm}$ und einem zweiten Detektionspuls von $F_c = 52.6 \text{ V/cm}$. Die drei Spuren in Abbildung 2-8 zeigen die ^{84}Kr -Ionensignale, die durch die drei elektrischen Feldpulse erzeugt wurden. Sie enthalten nicht nur Information über die erste Ioni-

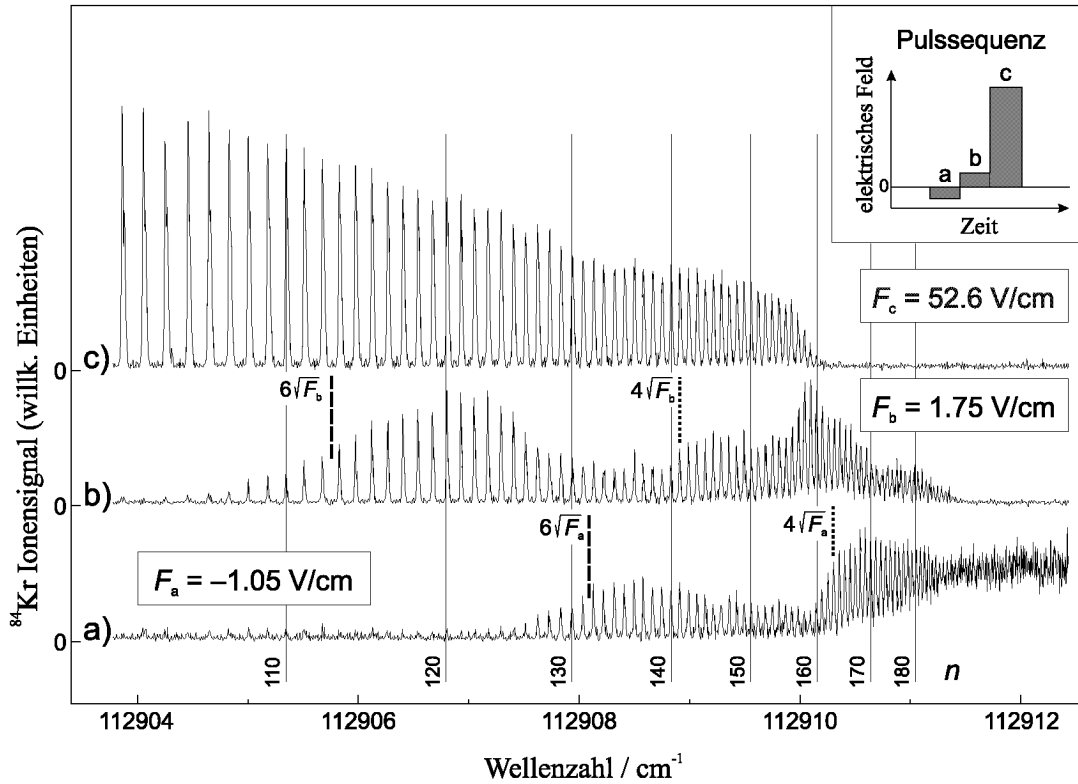


Abbildung 2-8: Massenselektives RSR-TI-Spektrum von $^{84}\text{Krypton}$ in der Nähe der $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Ionisationsschwelle. Die elektrische Tripelpulssequenz ist oben rechts schematisch dargestellt.

sationsschwelle von $^{84}\text{Krypton}$, sondern auch über die Feldionisationsdynamik der hohen Rydbergzustände:

Die zwei unteren Spuren a) und b) offenbaren strukturierte Intensitätsenvelopen mit einem ersten Maximum bei tiefen Wellenzahlen. Spur a), die dem Ionisationssignal, das durch den Diskriminationspuls F_a erzeugt wurde, entspricht, beginnt bei einer Wellenzahl von etwa 112907.5 cm^{-1} zu steigen, erreicht ein Maximum bei 112908.5 cm^{-1} , sinkt vorübergehend leicht und steigt wieder an bis zum zweiten Maximum bei 112910.5 cm^{-1} . In Spur b) wird der erste Anstieg des Feldionisationssignales, das durch den ersten Detektionspuls F_b erzeugt wurde, bei etwa 112905 cm^{-1} (mit Maximum bei 112907 cm^{-1}) und der zweite Anstieg bei etwa 112909 cm^{-1} (mit Maximum bei 112910 cm^{-1}) beobachtet. In der Abbildung sind über den Spuren jeweils der erwartete Beginn von adiabatischer (ca. $6\sqrt{F}$, gestrichelte Linien) und diabatischer (ca. $4\sqrt{F}$, gepunktete Linien) Feldionisation gekennzeichnet (siehe auch [18,43]). Ein Vergleich dieser gerechneten Schwellen mit dem Experiment führt

zum Schluss, dass die Maxima bei tiefen Wellenzahlen von adiabatischer Feldionisation herrühren. Ähnliche Spektren mit Beiträgen aus sowohl adiabatischer als auch diabatischer Feldionisation wurden schon in PFI-Spektren von Argon beobachtet, wenn auch bei tieferen n -Werten [72]. Adiabatische Ionisation geschieht immer bei tieferen Feldern als diabatische. Spur c) stellt das Ionisationssignal, das durch den zweiten Detektionspuls F_c erzeugt wurde dar und zeigt Zustände, die durch einen üblichen RSR-TI-Doppelpuls, bestehend aus Diskriminationspuls F_a und Detektionspuls F_b , noch nicht ionisiert wurden. Die Spektren aus Abbildung 2-8 zeigen, dass sogar hohe Rydbergzustände mit n -Werten bis 160 adiabatischer Feldionisation unterliegen können, wenn gepulste elektrische Felder mit Anstiegsgeschwindigkeiten von $5 \cdot 10^7 \text{ V cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verwendet werden.

Durch Rydbergserien-Extrapolation mit Hilfe der Rydbergformel (1.1) konnte aus den Spektren in Abbildung 2-8 die erste Ionisationsschwelle $^2\text{P}_{3/2}$ von $^{84}\text{Krypton}$ auf $(112914.434 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Die Ungenauigkeit von 0.016 cm^{-1} hängt dabei nicht von der spektroskopischen Methode an sich ab, sondern lediglich von der Bandbreite des verwendeten Lasersystems (Kapitel 3.1) und der absoluten Kalibrationsgenauigkeit dessen VUV-Laserfrequenz. Die massenselektive Variante der RSR-TI-Spektroskopie zeigt also im Vergleich zur nichtmassenselektiven RSR-TI-Spektroskopie keinen Verlust an Auflösung oder Empfindlichkeit, im Gegensatz zur MATI-Spektroskopie gegenüber PFI-ZEKE-PES.

2.9 Schlussfolgerungen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die RSR-TI-Spektroskopie, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, gegenüber den anderen in diesem Kapitel vorgestellten spektroskopischen Methoden die folgenden Vorteile offenbart:

- Die hohen Rydbergzustände, die zur Extrapolation verwendet werden, liegen energetisch schon sehr nahe an der Ionisationsschwelle, auf die sie konvergieren. Die Unsicherheit in der Extrapolation wird dadurch drastisch reduziert.
- Das kleine gepulste elektrische Feld von 1 V/cm , das nötig ist, um Rydberg-

zustände mit $n \geq 140$ zu feldionisieren, schränkt das RSR-TI-Signal auf einen kleinen Bereich unterhalb jeder rovibronischen Schwelle ein. Das vereinfacht das Erscheinungsbild und die Zuordnung dieser Spektren.

- Die detektierten Rydbergzustände haben Hauptquantenzahlen n , die hoch genug sind, dass das Rydbergelktron schon vom molekularen Rumpf entkoppelt ist. Für die Extrapolation der Zustände zur Ionisationsschwelle müssen daher in der Regel weder Störungen durch andere Serien, noch ℓ -Entkopplungs-Basistransformationen berücksichtigt werden.ⁱⁱⁱ
- Sogar die Rydbergzustände, welche am meisten in Kernnähe kommen (tiefe ℓ Zustände), weisen bei $n \approx 200$ Lebenszeiten auf, die mindestens im Nanosekundenbereich liegen. Sie können also problemlos auch noch einige Zeit nach der Photoanregung durch Feldionisation detektiert werden.
- Die RSR-TI-Spektroskopie kann im Gegensatz zur PFI-ZEKE-PES ohne Verlust an Auflösung und Empfindlichkeit auch massenselektiv betrieben werden.

Die Vorteile der RSR-TI-Spektroskopie werden vor allem bei der Untersuchung der energetischen Struktur und Dynamik von Molekülen offensichtlich. In den Kapiteln 4 und 5 werden Anwendungen dieser neuen Variante der Photoelektronenspektroskopie auf die Untersuchung der Photoionisationsdynamik der Moleküle N_2 , CO und NH_3 zusammengefasst.

ⁱⁱⁱ Basistransformationen sind mathematische Umformungen zwischen den Expansionskoeffizienten der Molekülwellenfunktionen in zwei verschiedenen Hundschen Fällen.

Kapitel 3

Experiment

Zur Untersuchung von hochangeregten atomaren und molekularen Rydbergzuständen ausgehend vom neutralen Grundzustand und zur direkten Photoionisation mit einem Photon wird schmalbandige, breit abstimmbare und intensive vakuumultraviolette (VUV)ⁱ elektromagnetische Strahlung benötigt. Da solche Lichtquellen nicht kommerziell erhältlich sind, müssen sie vom Experimentator gebaut werden. Seit 1980 werden VUV-Laserquellen erfolgreich zur Photoionisations-, Photoelektronen- und Photoabsorptionsspektroskopie eingesetzt [29–38].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Lasersystem verwendet und weiterentwickelt, das zwischen 6 eV und 17 eV abstimmbar ist, eine Bandbreite von besser als 0.008 cm^{-1} (240 MHz) und Intensitäten von $10^8 - 10^9$ Photonen pro Puls aufweist [39, 46, 70]. Dieses System basiert auf der gepulsten Nachverstärkung von visibler elektromagnetischer Strahlung in Laserfarbstoffen (dye) gefolgt von einer Frequenzkonversion in den VUV-Bereich mittels nichtlinearen optischen Prozessen, insbesondere Vierwellenmischung. In den folgenden Unterkapiteln werden der apparative Aufbau dieses Farbstoff-Lasersystems, die Erzeugung von vakuumultravioletter elektromagnetischer Strahlung und die Experimentierkammer beschrieben. Mit dieser Apparatur wurden spektroskopische Untersuchungen der Photoionisationsdynamik und der hochangeregten Rydbergzustände von molekularem Stickstoff (N_2), Kohlenmonoxid (CO) und Ammoniak (NH_3) durchgeführt (Kapitel 4 und 5). Die

ⁱ Bezüglich in dieser Arbeit verwendete Abkürzungen siehe auch Anhang E.

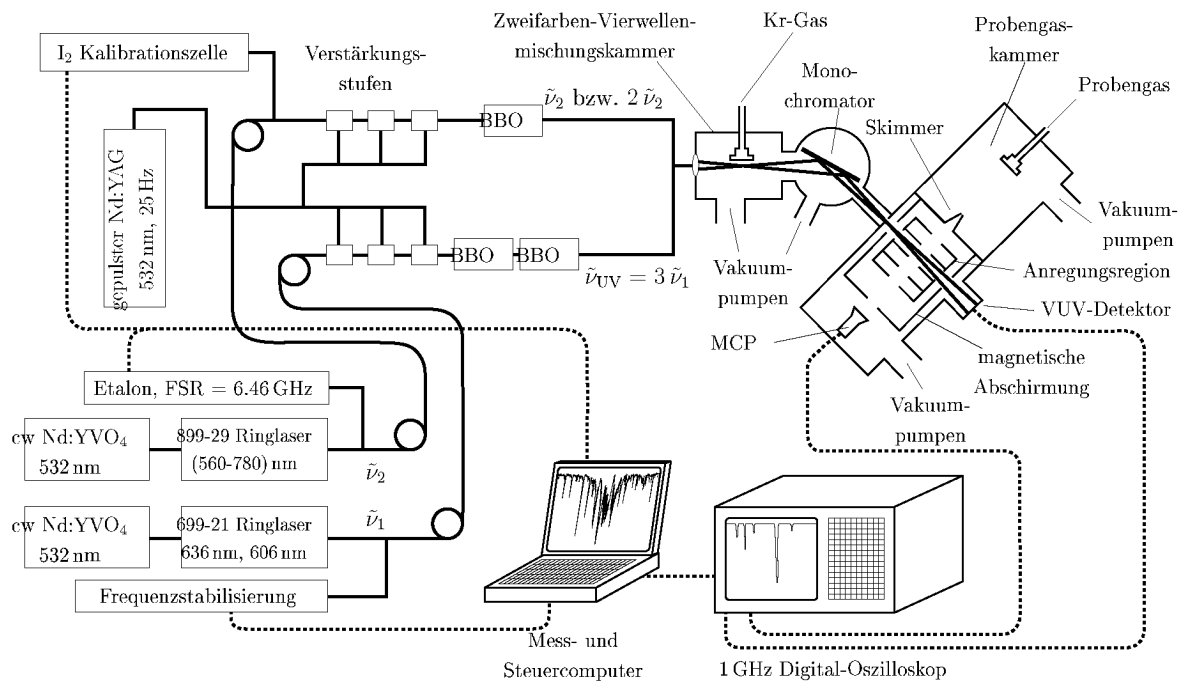


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau des Farbstoff-Lasersystems.

Apparatur war eine der Voraussetzungen zur Entwicklung einer neuen, hochauflösenden Variante der Photoelektronenspektroskopie – der Rydbergzustandsaufgelösten-Schwellenionisationsspektroskopie (Kapitel 2.7 und 2.8).

3.1 Farbstoff-Lasersystem

Der Aufbau des Farbstoff-Lasersystems ist schematisch in Abbildung 3-1 gezeigt und wurde detailliert in [39, 46, 70] beschrieben.

Zwei kontinuierliche Farbstoff-Ringlaser (continuous wave, cw, dauerstrich) 699-21 (Coherent) mit Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ und 899-29 (Autoscan II, Coherent) mit Wellenzahl $\tilde{\nu}_2$ erzeugen visible, kohärente, monochromatische und kontinuierliche Strahlung im Wellenlängenbereich 560 nm - 780 nm. Diese elektromagnetische Strahlung weist eine Bandbreite von weniger als 1 MHz (Herstellerspezifikation ist 500 kHz) auf und ist “single mode”, was bedeutet, dass die Ringlaser auf nur einer Resonator-Eigenschwingung oszillieren. Der Laser 699-21 kann in einem Scan über maxi-

mal 30 GHz abgestimmt werden; der 899-29 Laser hingegen kann durch einen Steuercomputer automatisch durch seinen gesamten Frequenzbereich abgestimmt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laser-Farbstoffe sind Rhodamine 6G (17100 cm^{-1} - 18020 cm^{-1}), Sulforhodamine B (Kiton Red, 16670 cm^{-1} - 17270 cm^{-1}), DCM (15020 cm^{-1} - 16260 cm^{-1}) und Pyridine 2 (12900 cm^{-1} - 14600 cm^{-1}).

Diese zwei Farbstoff-Ringlaser werden durch zwei kontinuierliche, diodengepumpte Nd:YVO₄ Laser (Verdi 5 W, Coherent) bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt. Mit einer Pumpleistung von 5 W erzeugen die Farbstoff-Ringlaser visibles Licht mit Leistungen bis zu 1 W. Dieses Licht wird durch zwei single mode Glasfasern auf einen zweiten Tisch geleitet, um dort gepulst nachverstärkt zu werden. Das Einkoppeln in Glasfasern erlaubt einerseits eine saubere räumliche Selektion der TEM₀₀ Mode und ermöglicht andererseits, den Strahlengang dieses Lichtes unabhängig von den Ringlasern zu verändern.

Die gepulste Nachverstärkung ist nötig, um genug Lichtintensität für die späteren Frequenzkonversionsprozesse zu erzeugen. Sie findet in jeweils drei Verstärkungsstufen statt, welche aus Farbstoffzellen bestehen. Diese Zellen werden transversal durch die zweite harmonische Frequenz (532 nm) eines gepulsten Nd:YAG Lasers (Quanta-Ray, LAB-170, Pulsenergien bis 325 mJ/Puls bei 532 nm, Repetitionsrate 25 Hz, 8 ns Pulslänge, Spectra Physics) gepumpt. Die Pumpleistung für jede der zwei Verstärkungslinien beträgt etwa 30 mJ/Puls, was zu einem Gesamtverstärkungsfaktor von 10^7 - 10^8 führt. Um im Verstärkungsprozess den Beitrag von spontaner Emission (amplified spontaneous emission, ASE) zu minimieren, empfehlen sich die folgenden Massnahmen (siehe auch [73, 74]): 1) Für eine räumliche Modenreinigung kann der Strahl durch Pinholes mit Durchmesser von ca. 100 μm fokussiert werden. 2) Polarisatoren im Strahlengang gewährleisten vertikale Polarisation in der gesamten Verstärkungslinie. 3) Durch geeignete Wahl der Konzentration der Farbstoffe in den drei Verstärkungsstufen kann ASE ebenfalls reduziert werden.

Die zwei pulsverstärkten visiblen Strahlen weisen Leistungen von 2 mJ/Puls - 3 mJ/Puls und Pulslängen von ca. 8 ns auf. Die Wellenzahl der verstärkten Strahlung des 699-21 Lasers ($\tilde{\nu}_1$) wird mithilfe von β -Bariumborat-Kristallen (BBO-Kristallen)

verdreifacht ($3\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_{UV}$, 50 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ - 100 $\mu\text{J}/\text{Puls}$), und die Wellenzahl der verstärkten Strahlung des 899-29 Lasers ($\tilde{\nu}_2$) kann bei Bedarf in einem BBO-Kristall verdoppelt werden ($2\tilde{\nu}_2$, 200 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ - 300 $\mu\text{J}/\text{Puls}$).

Diese zwei Strahlen werden mit einem dichroistischen Spiegel räumlich überlappt und in einen sich in der Vierwellenmischungskammer befindenden Gasstrahl fokussiert. Aus der nichtlinearen Wechselwirkung zwischen den Laserstrahlen und dem Gasstrahl entsteht kohärente VUV-Laserstrahlung durch einen Vierwellenmischungsprozess, der im nächsten Unterkapitel (3.2) beschrieben wird.

3.2 VUV-Erzeugung

In den Arbeiten von Kung [30], Rettner *et al.* [31], Hilbig *et al.* [33], Page *et al.* [75], Softley *et al.* [34], Tonkyn und White [35], Fielding *et al.* [36] und Levelt *et al.* [37] werden Lasersysteme im vakuumultravioletten oder extremultravioletten Bereich beschrieben, die durch resonante und nichtresonante Vierwellenmischung, respektive Summenfrequenz- und Differenzfrequenzmischung in gepulsten Edelgasstrahlen betrieben werden.

Mit dem hier präsentierten Farbstoff-Lasersystem wird abstimmbare VUV-Strahlung durch einen resonanzverstärkten Vierwellenmischungsprozess in einem gepulsten Krypton-Gasstrahl erzeugt, wie in Abbildung 3-2 schematisch dargestellt ist. Diese Methode ist effizienter als die nichtresonante Vierwellen- oder Sechswellenmischung [76–79], erfordert aber die Verwendung von zwei Lasern.

Die Erzeugung von vakuumultraviolettem Licht muss im Vakuum stattfinden, da Strahlung mit Wellenlängen unterhalb 200 nm von Luft absorbiert wird, wie in Kapitel 1.3 erwähnt wurde. Der zur Vierwellenmischung verwendete Krypton-Gasstrahl (Pangas, spektrale Reinheit 4.0) expandiert gepulst und mit Überschallgeschwindigkeit in die Vierwellenmischungskammer. Die Wellenzahl der Strahlung aus der ersten Verstärkungslinie ($3\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_{UV}$) wird so eingestellt, dass $2\tilde{\nu}_{UV}$ einer Zweiphotonenresonanz in Krypton entspricht. So wird der Vierwellenmischungsprozess resonant verstärkt. Die zwei in dieser Arbeit verwendeten Resonanzen sind in

Tabelle 3.1: Verwendete Zweiphotonenresonanzen in Krypton zur Erzeugung von VUV-Strahlung mittels resonanter Zweifarben-Vierwellenmischung.

Übergang	Wellenzahl / cm^{-1} ^a	stabilisierte Wellenzahl / cm^{-1}
$(4p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 5p[1/2](J=0) \leftarrow (4p)^6 \ ^1S_0$	94092.8678	94092.906(9)
$(4p)^5 \ ^2P_{1/2} \ 5p'[1/2](J=0) \leftarrow (4p)^6 \ ^1S_0$	98855.0753	98855.096(9)

^a Die Werte stammen von Kaufman und Humphreys [80] unter Berücksichtigung der Korrekturen von $-0.0558(13) \text{ cm}^{-1}$ von Brandi *et al.* [81] und beziehen sich auf die Übergangswellenzahl für das Isotop ^{86}Kr .

Tabelle 3.1 aufgelistet.

Die Beimischung der Strahlung aus der zweiten Verstärkungslinie mit Wellenzahl $\tilde{\nu}_2$ (bzw. $2\tilde{\nu}_2$) führt zur Erzeugung von kohärentem Licht mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{VUV}} = 2\tilde{\nu}_{\text{UV}} \pm (2)\tilde{\nu}_2$ in den Bereichen $108000 \text{ cm}^{-1} - 134000 \text{ cm}^{-1}$ durch Summenfrequenzmischung (SFM) und $60000 \text{ cm}^{-1} - 85000 \text{ cm}^{-1}$ durch Differenzfrequenzmischung (DFM). Beide nichtlinearen Prozesse sind in Abbildung 3-2 schematisch dargestellt.

Die VUV-Wellenzahl kann durch Addieren bzw. Subtrahieren der Wellenzahlen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ gemäss

$$\tilde{\nu}_{\text{VUV}} = 2\tilde{\nu}_{\text{UV}} \pm (2)\tilde{\nu}_2 = 6\tilde{\nu}_1 \pm (2)\tilde{\nu}_2 \quad (3.1)$$

ermittelt werden. Aufgrund der Abstimbarkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_2$ ist auch die VUV-Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{VUV}}$ abstimbar. Für die Kalibration der VUV-Wellenzahl wird ebenfalls diese Gleichung verwendet (siehe Kapitel 3.4).

Der resultierende VUV-Strahl ist kohärent, monochromatisch und weist eine Intensität von $10^8 - 10^9$ Photonen pro Puls auf. Die Pulslänge liegt nach den Frequenzkonversions- und Frequenzmischungsprozessen noch zwischen 3 ns und 5 ns (siehe Kapitel 3.6). Die absolute Kalibrationsgenauigkeit im VUV beträgt 0.016 cm^{-1} . Die Kalibrationsprozedur wird in Kapitel 3.4 ausführlich beschrieben.

In nichtlinearen optischen Prozessen wie der Vierwellenmischung entstehen

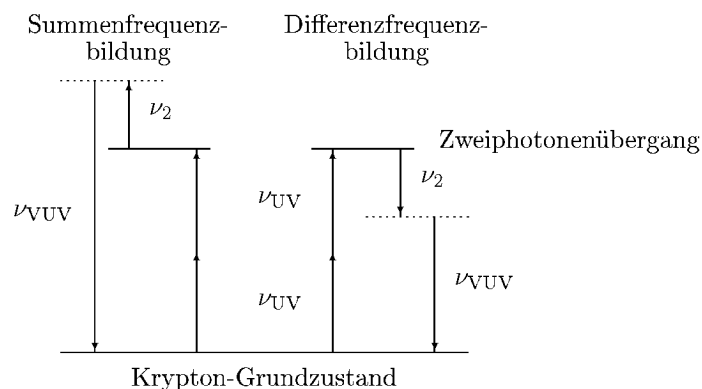


Abbildung 3-2: Summen-/Differenzfrequenzbildung in einem resonanzverstärkten Vierwellenmischungsprozess. Die Abstimmbarkeit der VUV-Frequenz wird durch die Abstimmbarkeit der Frequenz ν_2 erreicht.

immer mehrere Strahlen mit unterschiedlichen Frequenzen aus den verschiedenen Mischprozessen (SFM, DFM). Um die gewünschte Strahlung von der mit anderen Frequenzen zu trennen, wird das Licht an einem goldbeschichteten toroidalen Monochromatorgitter (Jobin Yvon) in seine verschiedenen Frequenzen aufgeteilt (Abbildung 3-1). Die toroidale Geometrie dient dazu, das Licht auf den Austrittsspalt des Monochromators vor der Anregungsregion der Experimentierkammer zu refokussieren (siehe Kapitel 3.3). Durch Drehen des Monochromatorgitters kann gewählt werden, welcher der frequenzauftrennten Strahlen für das Experiment benutzt werden soll.

3.3 Vakuum-Experimentierkammer

Die Experimentierkammer besteht aus zwei Teilen: einer Probengaskammer (auch Skimmerkammer genannt) und einer Photoanregungskammer. Sie bildet ein fest verbundenes Vakuumsystem mit der vorher erwähnten Vierwellenmischungskammer und der Monochromatorkammer, wie in Abbildung 3-1 dargestellt ist. Das ganze System wird von Turbomolekularpumpen (Pfeiffer bzw. Varian) evakuiert, welche ihrerseits von Membranvakuum- und Scrollpumpen unterstützt werden. Der Hintergrunddruck beträgt ca. 10^{-7} mbar. Der Druck steigt bei eingeschalteten Gasdüsen in der Vierwellenmischungskammer und der Probengaskammer auf

ca. 10^{-4} mbar, in der Monochromatorkammer und der Photoanregungskammer auf ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar - $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Zur Drucküberwachung werden Kaltkathoden-Drucksensoren verwendet.

Die zwei Teile der Experimentierkammer (Probengas- und Photoanregungskammer) sind durch einen Skimmer (0.5 mm Öffnungsdurchmesser, Beam Dynamics, model 2) getrennt. Das Probengas wird durch eine gepulste Überschall-Expansion in die Probengaskammer gebracht. Der Vordruck an der Düse kann zwischen 0 bar und 10 bar eingestellt werden und lag für die später präsentierten Messungen im Bereich 0.5 bar - 3 bar. Während der Expansion ins Vakuum wird die Rotationstemperatur von kleinen Molekülen auf ca. 3 K - 10 K abgekühlt. Der Skimmer dient dazu, nur den zentralen und kalten Teil des Überschall-Gasstrahls auszuwählen und in die Photoanregungskammer durchgehen zu lassen, so dass der Druck in dieser Kammer tief bleibt. Der Skimmer führt auch dazu, dass die Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Expansionsrichtung stark eingeschränkt werden, was die Dopplerverbreiterung der spektralen Linien reduziert (siehe Kapitel 3.4).

Der geskimmte Probengasstrahl expandiert in die Photoanregungskammer entlang der Zylinderachse in eine Anordnung mit fünf ringförmigen Metallplatten aus Molybdän. Die Photoanregung durch den senkrecht dazu propagierenden VUV-Laserstrahl findet zwischen der zweiten und der dritten Metallplatte statt. Die fünf Metallplatten ermöglichen die Erzeugung eines beinahe homogenen elektrischen Feldes in der Photoanregungsregion. Durch Anlegen geeigneter Spannungen an diese Platten ist es möglich, die vom Laserstrahl erzeugten Ionen oder Elektronen in Richtung des Detektors zu beschleunigen oder hochangeregte Rydbergzustände zu ionisieren. Es können auch DC-Felder zur Kompensation allfälliger Streufelder angelegt werden, um möglichst feldfreie Bedingungen während der Photoanregung zu schaffen. Die gesamte Photoanregungsregion und ein Teil der Flugstrecke bis zum Detektor sind von einer magnetischen Abschirmung umgeben. Die durch Photoionisation oder Feldionisation erzeugten Ionen bzw. Elektronen werden am Ende der Flugstrecke von einem MCP-Detektor (Micro-Channel-Plate detector) erfasst, wobei je nach Polarität der am Detektor angelegten Spannung Ionen oder Elektronen detektiert werden. Aufgrund der Flugzeit kann man bei Ionendetektion in der so-

genannten Flugzeit-Photoanregungskammer (time-of-flight, TOF) Experimente an massenselektierten Teilchen durchführen.

Die Repetitionsrate des Lasersystems beträgt 25 Hz, wobei die gesamte Synchronisation durch Stanford-Delaygeneratoren geschieht. Die Delaygeneratoren ermöglichen die Synchronisation von Laserpulsen, Gaspulsen, Feldpulsen und dem zur Datenprozessierung verwendeten digitalen Oszilloskop. Der 899-29 Autoscan Ringlaser wird vom Messcomputer via RS-232-Schnittstelle gesteuert.

Die Datenerfassung geschieht folgendermassen: Die MCP-Detektorsignale und die Iod-Kalibrationssignale (siehe Kapitel 3.4) werden direkt an ein digitales 1 GHz-Oszilloskop (LeCroy) übertragen und via GPIB-Schnittstelle (General Purpose Interface Bus) an einen Messcomputer übermittelt. Im Messprogramm werden die Signalspuren des Flugzeitspektrums über die einzelnen zeitaufgelösten Massensignale integriert, was die Aufnahme von massenaufgelösten PI- und RSR-TI-Spektren ermöglicht. So können in einem Scan Informationen über verschiedene Isotope oder Isotopomere gewonnen werden. Andere Daten zur Kalibration (Etalon-Signale) und zur Frequenzstabilisierung werden über eine Data-Acquisition (DAQ) Karte an den Messcomputer übertragen (siehe Kapitel 3.4 und Kapitel 3.5).

3.4 Kalibration der VUV-Wellenzahl

Da ein Ziel der vorliegenden Arbeit darin bestand, Ionisationsschwellen mit einer Genauigkeit zu bestimmen, die hauptsächlich durch die Laserbandbreite limitiert ist, muss die VUV-Wellenzahl wenn möglich mit der gleichen Genauigkeit kalibriert werden. Frequenzstandards im VUV sind aber nicht in genügender spektraler Dichte vorhanden, dass die VUV-Wellenzahl direkt kalibriert werden könnte. Daher wurde eine alternative Kalibrationsstrategie gewählt, die auf der Kalibration der Fundamentalwellenzahlen der im Vierwellenmischungsprozess beteiligten Strahlen beruht. Nach Kalibration der Wellenzahlen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ wird $\tilde{\nu}_{\text{VUV}}$ gemäss Gleichung (3.1) gebildet (siehe auch [39, 46, 70]).

Erstens muss in dieser Prozedur die Wellenzahl $\tilde{\nu}_1 = \frac{\tilde{\nu}_{\text{VUV}}}{3}$ des 699-21 Ring-

lasers bestimmt werden, welche auf einem Sechstel der Wellenzahl der Zweiphotonenresonanz ($2\tilde{\nu}_{\text{UV}}$) in atomarem Krypton fixiert ist. Da die Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ bei der Berechnung der VUV-Wellenzahl gemäss Gleichung (3.1) mit 6 multipliziert wird, muss sie möglichst genau bekannt sein und über möglichst lange Zeitintervalle konstant bleiben. Zu diesem Zweck wurde die in Kapitel 3.5 beschriebene Einrichtung zur Frequenzstabilisierung entwickelt. Zum Kalibrationsfehler tragen vor allem die Unsicherheit der zur Kalibration der Iod-Spektren verwendeten Referenzdaten von Katô *et al.* [82] und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Stabilisierungssignal bei. Insgesamt ist die Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ des 699-21 Ringlasers auf $\pm 0.0016 \text{ cm}^{-1}$ bekannt, was zu einer Genauigkeit der VUV-Wellenzahl von $\pm 0.0096 \text{ cm}^{-1}$ führt.

Zweitens muss die Wellenzahl $\tilde{\nu}_2$ des abstimmbaren 899-29 Autoscan Ringlasers kalibriert werden. Dazu werden ca. 10 % der Ringlaserstrahlung in eine Iod-Kalibrationszelle geleitet. Diese Zelle besteht aus Glas und ist mit einer gesättigten Iod-Atmosphäre gefüllt. Während man den 899-29 Ringlaser abstimmt, wird gleichzeitig ein kontinuierliches laserinduziertes Fluoreszenz- (LIF) oder Absorptionssignal von molekularem Iod aufgenommen. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}_2$ kann anhand dieser Daten mithilfe von Iod-Referenzdaten kalibriert werden. Je nach Wellenlängenbereich werden I_2 -Referenzdaten von Katô *et al.* [82] mit Genauigkeit $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$ oder Referenzdaten von Gerstenkorn und Luc [83–86] mit Genauigkeit $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

Da die Abstimmung des 899-29 Ringlasers nicht völlig linear abläuft, müssen gleichzeitig zum Iod-Kalibrationssignal noch zwei Etalon-Signalspuren aufgenommen werden. Die verwendeten zwei im Laser-Wellenlängenmessgerät intern eingebauten Vernier-Etalone (VET) dienen zur Linearisierung eines Laserscans und zur Eliminierung von Überlappbereichen aneinandergrenzender Scans.

Die Kalibrationsgenauigkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_2$ wird je nach Frequenzbereich auf $\pm 0.0037 \text{ cm}^{-1}$ ($15000 \text{ cm}^{-1} - 19000 \text{ cm}^{-1}$ [82]) bzw. auf $\pm 0.0061 \text{ cm}^{-1}$ ($11000 \text{ cm}^{-1} - 15000 \text{ cm}^{-1}$ [83–86]) abgeschätzt, wobei diese Werte in erster Linie aus der Qualität der I_2 -Standards im jeweiligen Bereich folgen. Falls $\tilde{\nu}_2$ verdoppelt wird, muss diese Fehlerabschätzung ebenfalls verdoppelt werden.

Drei weitere Beiträge zur Unsicherheit der VUV-Wellenzahl sind die Dopplerverschiebung, die AC-Stark-Verschiebung und die Druckverschiebung. Sie konnten allesamt experimentell abgeschätzt werden und sind kleiner als $\pm 0.004 \text{ cm}^{-1}$. Der letzte nicht vernachlässigbare Beitrag zur Unsicherheit ist die in der gepulsten Nachverstärkung entstehende Frequenzverschiebung. Sie wurde im Laufe unserer Experimente auf ca. $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Auf Frequenzverschiebungen wird im Kapitel 6.5 näher eingegangen.

Zusammenfassend wird die Gesamtunsicherheit in der Absolutkalibration der Wellenzahl im VUV unabhängig von den Kalibrations-Referenzdaten und der Verdopplung oder Nichtverdopplung von $\tilde{\nu}_2$ konservativ auf $\pm 0.016 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt [46, 87].

3.5 Frequenzstabilisierung

Wie in Kapitel 3.4 erklärt, muss die Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ möglichst genau bekannt und möglichst lange stabil sein. Da der Frequenzdrift des 699-21 Ringlasers gemäss Hersteller bis zu 100 MHz/h betragen kann (was für die VUV-Frequenz 600 MHz/h bedeutet), muss der Laser frequenzstabilisiert werden. Im Folgenden wird eine Stabilisierungsroutine für die zwei in dieser Arbeit zur VUV-Erzeugung verwendeten Resonanzen in atomarem Krypton beschrieben. Für eine detailliertere Beschreibung siehe auch [46, 70].

Die Methode der Stabilisierung basiert auf der Erzeugung eines Fehlersignals, das anzeigt, ob sich die Laserfrequenz zu höheren oder tieferen Frequenzen verschiebt: Ein Teil der kontinuierlichen Laserstrahlung des 699-21 Ringlasers wird in eine Iodzelle geleitet und erzeugt ein laserinduziertes Fluoreszenzsignal (LIF) in molekularem Iod, dessen Amplitude durch die Laserleistung normiert wird. Die Fluoreszenzamplitude auf 50% der Höhe einer Iodlinie dient als Anhaltspunkt, ob die Laserfrequenz wegdriftet. Wird das Fehlersignal auf der tieferfrequenten, linken Flanke einer Iodlinie erzeugt, zeigt ein Ansteigen des Fluoreszenzsignals an, dass sich die Frequenz des Lasers erhöht. Durch ein rückgekoppeltes Steuersignal wird

die Frequenz des Ringlasers wieder erniedrigt, bis das Fluoreszenzsignal den vorherigen Wert annimmt. So kann die Frequenz des 699-21 Ringlasers permanent korrigiert werden und abhängig von der Qualität des Fehlersignals konstant gehalten werden.

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ muss so stabilisiert sein, dass $6\tilde{\nu}_1$ einer der Zweiphotonenresonanzen $(4p)^5 2P_{3/2} 5p [1/2](J=0) \leftarrow (4p)^6 1S_0$ oder $(4p)^5 2P_{1/2} 5p' [1/2](J=0) \leftarrow (4p)^6 1S_0$ entspricht. In beiden Fällen befindet sich jedoch in der Nähe von $\tilde{\nu}_1$ keine Iodlinie, mit der ein Fehlersignal erzeugt werden könnte. Daher wird jeweils ein Teil der Ringlaserstrahlung um eine konstante Frequenz $\Delta\nu$ verschoben, so dass die Frequenz $\nu_1 + \Delta\nu$ auf die Flanke einer Iodlinie zu liegen kommt. Ist $\Delta\nu$ zeitlich konstant, kann die Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ so stabilisiert werden.

Die Zweiphotonenresonanz $(4p)^5 2P_{3/2} 5p [1/2](J=0) \leftarrow (4p)^6 1S_0$ wird an der tieferfrequenten Flanke der Iodlinie bei 15682.2 cm^{-1} stabilisiert (siehe auch Abbildung 2-15 in [46]). Diese Linie entspricht der Überlagerung der zwei Übergänge $B^3\Pi_{0u}^+ (v'=8, J'=129) \leftarrow X^1\Sigma_g^+ (v''=4, J''=128)$ (R 128) und $B^3\Pi_{0u}^+ (v'=9, J'=76) \leftarrow X^1\Sigma_g^+ (v''=5, J''=75)$ (R 75) in molekularem Iod. Die Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ beträgt in diesem Fall $+675 \text{ MHz}$ und wird in einem akusto-optischen Modulator (AOM) erzeugt (siehe auch Kapitel 6.3). Der experimentelle Aufbau dieser Stabilisierung ist in Abbildung 2-14 in [46] gezeigt. Die genaue Position der Flanke (halbe Höhe) der I_2 -Linie wurde, unter Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur, mit Hilfe des Dopplerfreien Iodatlas von Katô *et al.* [82] kalibriert. Die eigentliche, im Vergleich zur Flanke der I_2 -Linie um $+675 \text{ MHz}$ verschobene Wellenzahl beträgt $15682.1510(16) \text{ cm}^{-1}$. Da die Position der Zweiphotonenresonanz dem Sechsfachen der Wellenzahl des Ringlasers entspricht, ergibt sich für die stabilisierte Wellenzahl der Zweiphotonenresonanz ein Wert von $94092.906(9) \text{ cm}^{-1}$.

Für die andere im Rahmen dieser Arbeit verwendete Zweiphotonenresonanz $(4p)^5 2P_{1/2} 5p' [1/2](J=0) \leftarrow (4p)^6 1S_0$ wird die Ringlaserfrequenz an die tieferfrequente Flanke des $B^3\Pi_{0u}^+ (v'=11, J'=104) \leftarrow X^1\Sigma_g^+ (v''=2, J''=103)$ (R 103) Überganges in Iod stabilisiert (siehe Abbildung 2-18 in [46]). Die stabilisierte Position wurde auf $16475.8493(15) \text{ cm}^{-1}$ kalibriert, was einer Zweiphotonenübergangswellenzahl von $98855.096(9) \text{ cm}^{-1}$ entspricht. Die Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ beträgt in diesem Fall $+7.17 \text{ GHz}$ und wird in einem elektro-optischen Modulator (EOM) erzeugt.

Der experimentelle Aufbau dieser Stabilisierung ist in Abbildung 2-17 in [46] dargestellt.

Die Unsicherheit dieser stabilisierten Wellenzahlen fließt in die Fehlerbilanz der Kalibration der VUV-Wellenzahl mit ein (siehe Kapitel 3.4). Sie stammt hauptsächlich vom Rauschpegel des LIF-Iodsignals, das zur Stabilisation verwendet wird. In den angegebenen Unsicherheiten ist ein möglicher Fehler durch eine von der gepulsten Nachverstärkung oder den nichtlinearen Prozessen verursachte Frequenzverschiebung nicht berücksichtigt.

3.6 Laserbandbreite

Das Ziel bei der Konstruktion dieses Farbstoff-Lasersystems bestand darin, im Hinblick auf die Entwicklung einer hochauflösenden Variante der Photoelektronenspektroskopie (Kapitel 2.7 und 2.8), möglichst schmalbandige Strahlung im vakuumultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu erzeugen. Die mit diesem beinahe Fourier-Transform-limitierten Laser erreichte Bandbreite im VUV ist besser als 0.008 cm^{-1} (240 MHz).

Ein kontinuierlicher Einmoden-Laserstrahl (single mode) hat theoretisch eine unendlich kleine Bandbreite (schematisch dargestellt in Spur a) von Abbildung 3-3). Sobald der Strahl nicht mehr kontinuierlich, sondern gepulst ist (schematisch dargestellt in Spur b) von Abbildung 3-3), steigt seine Bandbreite gemäss der Beziehung

$$\Gamma_\nu = 4 \ln(2) \frac{1}{\pi \Gamma_t}. \quad (3.2)$$

Dabei wurde eine zeitliche Pulsenvelope in Form einer Gaußkurve angenommen. Γ_ν stellt die volle Breite des Pulses auf halber Höhe (full width at half maximum, FWHM) im Frequenzbereich (bzw. Bandbreite) und Γ_t die FWHM des Pulses im Zeitbereich dar. Je länger der Puls, desto kleiner die Bandbreite.

Die zeitliche Pulslänge im VUV hängt vor allem von der Pulslänge des Nd:YAG Pumplasers der gepulsten Nachverstärkung ab (im konkreten Fall 8 ns): Für die Nachverstärkung wird eine Populationsinversion in Laserfarbstoffen erzeugt.

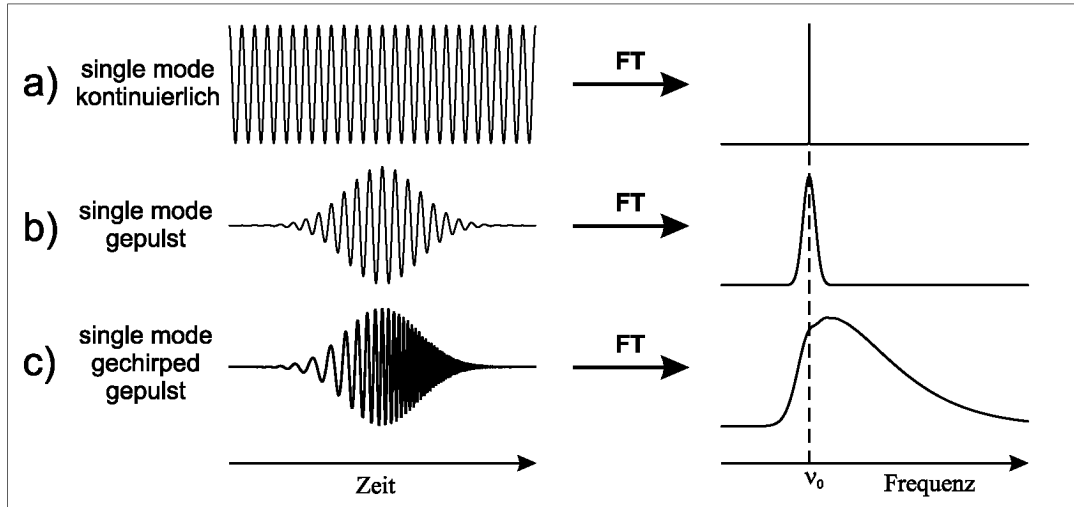


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Vergrößerung der Laserbandbreite. Spur a) zeigt einen kontinuierlichen Einmoden-Laserstrahl im Zeitbereich und seine theoretische Bandbreite im Frequenzbereich nach Fourier-Transformation (FT). Spur b) zeigt eine Vergrößerung der Bandbreite für einen gepulsten Einmoden-Laserstrahl. Spur c) zeigt eine weitere Vergrößerung, wenn der Einmoden-Laserstrahl einen Frequenzchirp aufweist.

Die angeregten Zustände leben in Farbstoffen nur sehr kurz (im Bereich weniger Pikosekunden) und zerfallen entweder durch stimulierte oder durch spontane Emission. Die Verstärkung besteht also nur, solange der Pumpprozess andauert. Man kann auf diese Weise mit einem gepulsten Nd:YAG Pumplaser in Laserfarbstoffen als Verstärkungsmedium ca. 8 ns lange verstärkte visible Einmoden-Laserpulse erzeugen.

Die Frequenz dieser Pulse wird anschliessend, wie in den Kapiteln 3.1 und 3.2 beschrieben, in BBO-Kristallen und im Vierwellenmischungs-Gasstrahl ins Ultraviolette und Vakuumultraviolette konvertiert. Solche Frequenzkonversionen sind nichtlineare optische Prozesse und entsprechen Faltungen der einfallenden Wellen im Frequenzbereich. Jede Faltung im Frequenzbereich hat jedoch eine Reduktion der Pulslänge zur Folge. Unter der Voraussetzung, dass alle Lichtpulse single mode sind und ein Gaussförmiges zeitliches Profil aufweisen, gilt für N Faltungen

$$\Gamma_{\nu}^{(N)} = 4 \ln(2) \frac{\sqrt{N+1}}{\pi \Gamma_t} = \sqrt{N+1} \Gamma_{\nu}. \quad (3.3)$$

Also je mehr Frequenzkonversionen stattfinden, desto grösser die Bandbreite.

Pulse mit zeitlich nicht Gaussförmigen Envelopen weisen gegenüber Gaussförmigen eine grössere Bandbreite auf. Ebenso vergrössert sich die Bandbreite eines

Lasers, wenn mehrere Moden im Lichtpuls vorkommen (wenn er also nicht mehr single mode ist) oder die einzelne Mode keine zeitlich konstante Frequenz hat, sondern einen Frequenzchirp aufweist (schematisch dargestellt in Spur c) von Abbildung 3-3). Auf Frequenzchirps in Verstärkungsprozessen wird in Kapitel 6.5 näher eingegangen.

Zusammenfassend ist also die Bandbreite des hier beschriebenen Farbstoff-Lasersystems von folgenden Faktoren abhängig:

- Pulslänge des Pumplasers
- Zeitliches Profil des Pumpulses (im Idealfall Gaussförmig)
- Lebenszeit der Populationsinversion im Verstärkungsmedium
- Modenstruktur des verstärkten Lichtes (im Idealfall nur eine Mode, single mode)
- Frequenzchirp
- Anzahl Frequenzkonversionen bis ins VUV

Um die Bandbreite zu verkleinern, gibt es nicht viele Möglichkeiten: Es existieren kommerziell keine Nd:YAG Laser mit vergleichbarer Leistung, die eine viel längere Pulsdauer als 8 ns haben. Das zeitliche Profil des hier verwendeten Nd:YAG Lasers ist beinahe ideal Gaussförmig. Die verstärkte Ringlaserstrahlung ist single mode. Um die Frequenzen von kommerziellen Lasern ins VUV zu konvertieren, braucht man ca. 7-9 Konversionen. Allerdings kann man Verstärkungsmedien finden, die eine deutlich längere Lebensdauer der Populationsinversion aufweisen und im Verstärkungsprozess einen kleineren Frequenzchirp erzeugen als Farbstoffe. So können im VUV längere Pulse mit kleinerem Frequenzchirp generiert werden, was zu einer kleineren Bandbreite führt. Ein solches Lasersystem, basierend auf mit Titan dotierten Saphir (Ti:Sa) Kristallen als Verstärkungsmedium, wird in Kapitel 6 vorgestellt.

Kapitel 4

RSR-TI-Spektroskopie

von N₂ und CO

Im Folgenden wird die Anwendung der verschiedenen in Kapitel 2 vorgestellten spektroskopischen Methoden auf molekularen Stickstoff N₂ und Kohlenmonoxid CO beschrieben und die Möglichkeiten der RSR-TI-Spektroskopie bei der Aufklärung molekularer Struktur und Dynamik gezeigt. Mit dem in Kapitel 3 beschriebenen VUV-Farbstoff-Lasersystem wurden Photoionisationsspektren, Pulsed-Field-Ionization Zero-Kinetic-Energy Photoelektronenspektren (PFI-ZEKE-PES) und Rydbergzustandsaufgelöste-Schwellenionisationsspektren (RSR-TI-Spektren) in der Nähe der $X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0)$ Ionisationsschwelle von N₂ und der $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Ionisationsschwellen von CO aufgenommen. Trotz der isoelektronischen Struktur dieser zwei Moleküle offenbaren sie eine unterschiedliche Photoionisationsdynamik, die primär von der Absenz eines Inversionszentrums in CO herrührt. Zur Untersuchung der Dynamik eignet sich die RSR-TI-Spektroskopie ideal, da die Kanalwechselwirkungen direkt aus den Linienformen und -intensitäten der aufgelösten Rydbergstruktur erkennbar sind. Weil die Genauigkeit dieser Methode in der Bestimmung von Ionisationsschwellen nur noch von der Bandbreite des zur Anregung verwendeten Lasersystems und der Kalibrationsgenauigkeit dessen VUV-Wellenzahl abhängt, konnten für N₂ und CO zwei neue, äusserst genaue Werte für die ersten adiabatischen Ionisationsschwellen bestimmt

werden (N₂: $(125667.020 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$, CO: $(113027.367 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$). Im Verlaufe dieses Kapitels werden die Unterschiede und Ähnlichkeiten dieser zwei Moleküle hervorgehoben und auf die Photoionisations-Auswahlregeln, die Photoionisationsdynamik und die Extrapolation der Ionisationsschwellen aus den RSR-TI-Spektren eingegangen.

4.1 Einleitung

Die Moleküle N₂ und CO sind isoelektronisch. Beide besitzen 14 Elektronen und haben einen neutralen Grundzustand mit der Symmetrie $^1\Sigma_{(g)}^+$. Daher wurden sie schon oft direkten spektroskopischen Vergleichen unterzogen, wie zum Beispiel bei Kong *et al.* [88], Huber [89], Hepburn [90] oder Hollenstein *et al.* [91].

Vergleicht man die konventionellen Photoelektronenspektren von N₂ und CO (Abbildungen 4-1 a) und 4-2 a), Kimura *et al.* [92]), sieht man eine grosse Ähnlichkeit. Die Spektren offenbaren die dominanten Ionisationskanäle und zeigen vibratorisch aufgelöste Übergänge zu den elektronischen Grundzuständen X⁺ und zu den ersten elektronisch angeregten Zuständen A⁺ und B⁺ von N₂⁺ und CO⁺. Man erkennt Schwingungsprogressionen, deren Intensitätsverteilungen durch das Franck-Condon Prinzip erklärt werden können. Insbesondere erkennt man bei beiden Molekülen im elektronischen Grundzustand X⁺, dass der Übergang in den vibratorischen Grundzustand $v^+ = 0$ um mehr als eine Größenordnung intensiver ist als in den ersten vibratorisch angeregten Zustand $v^+ = 1$. Diese Tatsache weist darauf hin, dass die internuklearen Abstände im neutralen und ionischen Grundzustand beider Moleküle sehr ähnlich sind.

Betrachtet man jedoch die aufgelöste Rotationsstruktur in den PFI-ZEKE-PE-Spektren, lassen sich grosse Unterschiede zwischen N₂ und CO erkennen: Spur b) in Abbildung 4-1 zeigt das PFI-ZEKE-PE-Spektrum in der Nähe des X⁺ $^2\Sigma_g^+$ ($v^+ = 0$) \leftarrow X $^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0$) Überganges von N₂ [91]. In der Mitte erkennt man einen intensiven Zweig bestehend aus Übergängen ohne Änderung in der Drehimpulsquantenzahl N : $\Delta N = N^+ - N'' = 0$. Dabei bezeichnen N^+ und N'' die Quantenzahlen

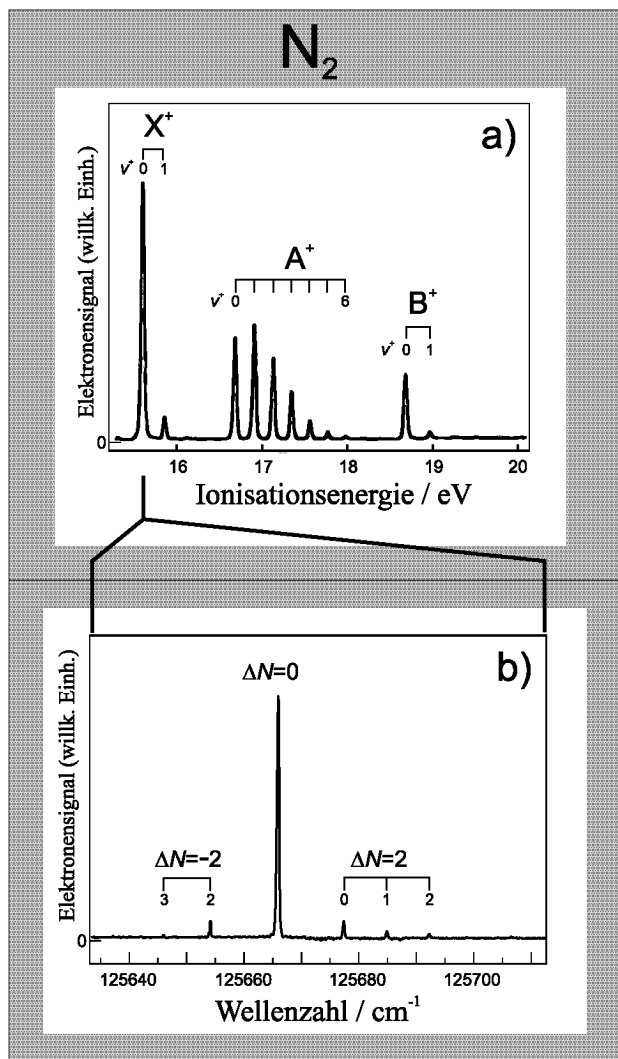


Abbildung 4-1: Vergleich des konventionellen Photoelektronenspektrums von N_2 mit dem PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum: Das konventionelle Photoelektronenspektrum von N_2 in a) wurde unter Verwendung von HeI Strahlung mit $\lambda = 58.4 \text{ nm}$ (21.2 eV) von Kimura *et al.* aufgenommen [92]. X^+ bezeichnet den elektronischen Grundzustand und A^+ und B^+ die ersten zwei elektronisch angeregten Zustände des Kations. Die Positionen der vibratorischen Niveaus sind mit Zuordnungsbalken angegeben. In Spur b) ist das PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum von N_2 in der Nähe des $X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0)$ Überganges dargestellt [91]. Die rotatorischen Zweige sind mit $\Delta N = N^+ - N''$ gekennzeichnet. Unter den Zuordnungsbalken sind jeweils die Drehimpulsquantenzahlen N'' des molekularen Ausgangszustandes angegeben.

des totalen Drehimpulses ohne Spin für das Kation bzw. für das neutrale Molekül. Übergänge mit $\Delta N = 0$ werden, wie allgemein üblich in der Literatur, im weiteren Verlauf dieses Kapitels als Q'-Übergänge bezeichnet (Übergänge vom Q-Typ). Weiter werden $\Delta N = -2$ Übergänge mit O', $\Delta N = -1$ Übergänge mit P', $\Delta N = 1$ Übergänge mit R', $\Delta N = 2$ Übergänge mit S', $\Delta N = 3$ Übergänge mit T' und $\Delta N = 4$ Übergänge mit U' bezeichnet. Neben einem intensiven Q'-Zweig lassen sich

im PFI-ZEKE-PE-Spektrum von N₂ ein schwacher O'- und ein schwacher S'-Zweig erkennen. Unter den Zuordnungsbalken sind jeweils die Drehimpulsquantenzahlen N'' des molekularen Ausgangszustandes angegeben. Man sieht eine deutliche Abnahme der Intensität der Übergänge mit steigendem N'' , die von der tiefen *rotatorischen* Temperatur von ca. 6 K der untersuchten Moleküle im Überschall-Gasstrahl herrührt. Es ist bemerkenswert, dass keine Zweige mit $\Delta N = \text{ungerade}$ beobachtet werden.

Die Spuren b) und c) in Abbildung 4-2 zeigen zum Vergleich PFI-ZEKE-PE-Spektren in der Nähe der $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Übergänge von CO, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden. Die kleinere Intensität des Überganges nach $v^+ = 1$ im Vergleich zum Übergang nach $v^+ = 0$ äussert sich im etwas schlechteren Verhältnis von Signal zu Rauschen in Spur c) gegenüber Spur b). Es lässt sich auch deutlich erkennen, dass die relative Intensität des Q'-Zweiges in Spur b) kleiner ist als in Spur c). Trotzdem sind die beiden Spektren einander sehr ähnlich. Man beobachtet jeweils intensive O'-, P'-, Q'-, R'-, S'- und T'-Zweige, in denen die Intensitäten der Übergänge mit steigendem N'' abnehmen. Im Gegensatz zu N₂ kommen Übergänge mit ΔN gerade *und* ungerade vor, und die relative Intensität des Q'-Zweiges ist nicht derart dominant. Diese zwei isoelektronischen Moleküle zeigen offenbar grosse Unterschiede in der Photoionisationsdynamik, die erst mit der Auflösung der Rotationsstruktur sichtbar werden. Die Photoionisation in CO wird von einer viel grösseren Änderung in der rotatorischen Bewegung begleitet als in N₂. Auf den ersten Blick zeigen die PFI-ZEKE-PE-Spektren von CO der Übergänge nach $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ beinahe identische Strukturen.

Die qualitativ gleichen Unterschiede wie in den PFI-ZEKE-PE-Spektren dieser zwei Moleküle offenbaren sich auch beim Betrachten der RSR-TI-Spektren in Abbildung 4-3. Gezeigt sind Spektren im Bereich derselben Ionisationsschwellen wie in den Abbildungen 4-1 b) und 4-2 b) und c), wobei für den direkten Vergleich die Wellenzahl in allen drei Spuren gleich skaliert ist (es werden jeweils 90 cm^{-1} gezeigt) und die Darstellung so gewählt ist, dass die Q'-Zweige jeweils untereinander liegen. Man beobachtet unterhalb der rovibronischen Schwellen Rydbergzustandsaufgelöste Strukturen, welche Information bezüglich Ionisationsschwellen und Photoioni-

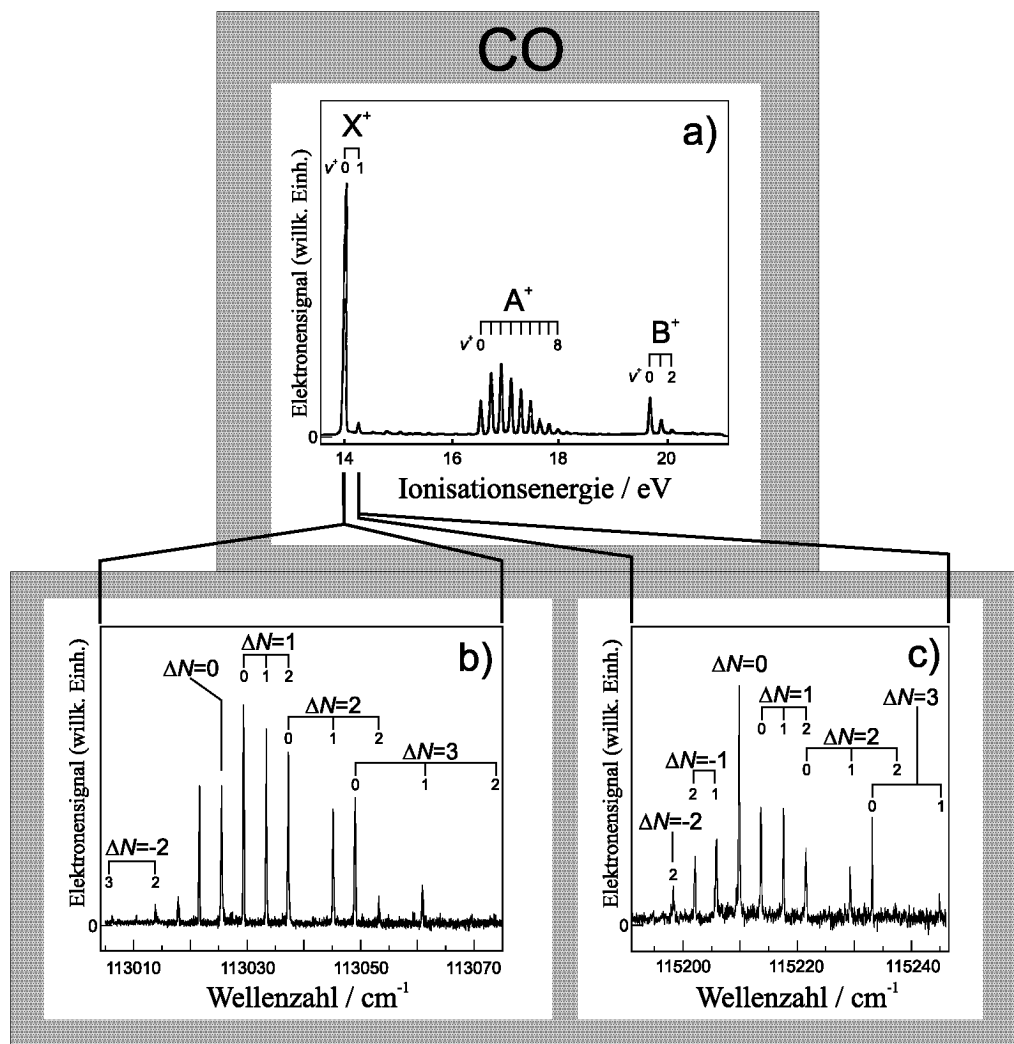


Abbildung 4-2: Vergleich des konventionellen Photoelektronenspektrums von CO mit PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren: Das konventionelle Photoelektronenspektrum von CO in a) wurde unter Verwendung von HeI Strahlung mit $\lambda = 58.4 \text{ nm}$ (21.2 eV) von Kimura *et al.* aufgenommen [92]. X^+ bezeichnet den elektronischen Grundzustand und A^+ und B^+ die ersten zwei elektronisch angeregten Zustände des Kations. Die Positionen der vibratorischen Niveaus sind mit Zuordnungsbalken angegeben. In b) und c) sind die PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren von CO in der Nähe der $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Übergänge dargestellt. Die rotatorischen Zweige sind mit $\Delta N = N^+ - N''$ gekennzeichnet. Unter den Zuordnungsbalken sind jeweils die Drehimpulsquantenzahlen N'' des molekularen Ausgangszustandes angegeben.

sationsdynamik enthalten. Auch die RSR-TI-Spektren zeigen auf den ersten Blick beinahe identische Strukturen für die Übergänge nach $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ von CO^+ . Es fällt ebenfalls auf, dass die Photoionisation in CO von grösseren Änderungen in der rotatorischen Bewegung begleitet ist als in N_2 , und man sieht, im Gegensatz zu N_2 , Übergänge mit geradem und ungeradem ΔN . Bemerkenswert ist, dass in den RSR-TI-Spektren die Intensität des Überganges nach $v^+ = 0$ von CO^+ kleiner ist

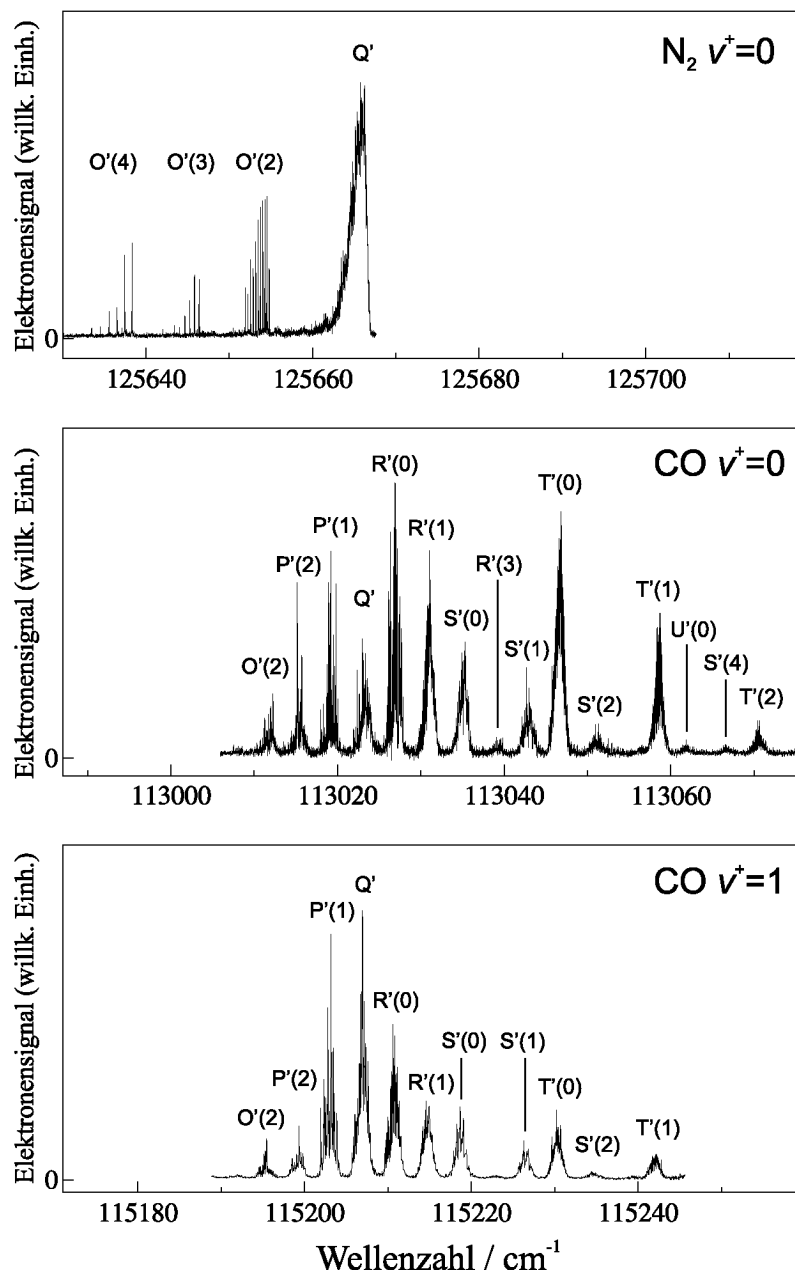


Abbildung 4-3: Vergleich der RSR-TI-Spektren von N_2 und CO. Die oberste Spur zeigt das RSR-TI-Spektrum von N_2 in der Nähe des $X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0)$ Überganges und die zwei unteren Spuren die RSR-TI-Spektren von CO in der Nähe der $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Übergänge. Die Wellenzahl wurde für alle drei Spuren gleich skaliert und die Spektren so dargestellt, dass die Q^1 -Zweige untereinander liegen.

als diejenige des Überganges nach $v^+ = 1$ (das Verhältnis von Signal zu Rauschen ist schlechter), was im Gegensatz zum konventionellen Photoelektronenspektrum in Abbildung 4-2 a) und den PFI-ZEKE-PE-Spektren in 4-2 b) und c) steht.

Der neutrale Grundzustand von N_2 weist $^1\Sigma_g^+$ Symmetrie ($S = 0, \Lambda = 0,$

Tabelle 4.1: Rotations- (B_v) und Zentrifugalverzerrungskonstanten (D_v) für die vibratorischen Grundzustände $v'' = 0$ von N_2 und $v^+ = 0$ von N_2^+ . γ_0 bezeichnet die Spin-Rotations-Aufspaltungskonstante von N_2^+ für $v^+ = 0$. Die unterste Zeile gibt die jeweilige Literaturstelle an.

B_0'' / cm^{-1}	D_0'' / cm^{-1}	B_0^+ / cm^{-1}	D_0^+ / cm^{-1}	$\gamma_0 / \text{cm}^{-1}$
1.989581	$5.76 \cdot 10^{-6}$	1.922355	$6.10 \cdot 10^{-6}$	$9.316 \cdot 10^{-3}$
[93]	[93]	[93]	[93]	[94]

positive Symmetrie + bezüglich Spiegelung der elektronischen Koordinaten an einer beide Kerne enthaltenden Ebene und gerade Symmetrie g bezüglich Inversion der elektronischen Koordinaten am Molekülzentrum) und derjenige von CO $^1\Sigma^+$ Symmetrie auf. Aufgrund des fehlenden Inversionszentrums existiert im heteronuklearen CO keine g/u-Symmetrie bezüglich Inversion der elektronischen Koordinaten. Weil in beiden Molekülen $S = 0$ ist, gilt für ihre neutralen Grundzustände $J'' = N''$, wobei J'' den totalen Drehimpuls ohne Kernspin bezeichnet. Die Schwellenenergien $hc \cdot IS(v^+, N^+, v'', J'')$ der rovibronischen Übergänge in N_2 und CO ausgehend vom vibronischen Grundzustand ($v'' = 0$) lassen sich gemäss

$$\begin{aligned}
 IS(0, 0, 0, 0) &= IS(v^+, N^+, 0, J'') \\
 &+ (B_0'' \cdot J''(J'' + 1) - D_0'' \cdot J''^2(J'' + 1)^2) \\
 &- (B_{v^+}^+ \cdot N^+(N^+ + 1) - D_{v^+}^+ \cdot N^{+2}(N^+ + 1)^2) \\
 &- G(v^+)
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

berechnen [95]. Dabei stellt $IS(0,0,0,0)$ jeweils die erste adiabatische Ionisationsschwelle (in cm^{-1}) bzw. $hc \cdot IS(0,0,0,0)$ die erste adiabatische Ionisationsenergie dar. B_v und D_v bezeichnen Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten für das neutrale Molekül ($B_{v''}''$ und $D_{v''}''$) bzw. für das Kation ($B_{v^+}^+$ und $D_{v^+}^+$), wobei der Index v den jeweiligen vibratorischen Zustand angibt. $hc \cdot G(v^+)$ stellt die Energie des rotationslosen Vibrationszustandes v^+ des Ions gegenüber dem ionischen rovibronischen Grundzustand ($v^+ = 0, N^+ = 0$) dar. Vergleicht man die Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten von N_2 und CO aus der Literatur, wie sie in den Tabellen 4.1 und 4.2 aufgelistet sind, fällt auf, dass sie sehr ähnliche Werte aufweisen. Die Unterschiede in der Photoionisationsdynamik dieser zwei Moleküle lassen sich also

Tabelle 4.2: Rotations- (B_v) und Zentrifugalverzerrungskonstanten (D_v) für den vibratorischen Grundzustand $v'' = 0$ von CO und für die vibratorischen Zustände $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ von CO⁺. Die unterste Zeile gibt die jeweilige Literaturstelle an.

B_0'' / cm^{-1}	D_0'' / cm^{-1}	B_0^+ / cm^{-1}	D_0^+ / cm^{-1}	B_1^+ / cm^{-1}	D_1^+ / cm^{-1}
1.922529	$6.122 \cdot 10^{-6}$	1.967462	$6.317 \cdot 10^{-6}$	1.948438	$6.367 \cdot 10^{-6}$
[93]	[93]	[96]	[96]	[96]	[96]

nicht durch unterschiedliche geometrische Strukturen erklären.

Die mit $X^+ \ ^2\Sigma_{(g)}^+$ (v^+ , N^+) bezeichneten rovibronischen Zustände von N₂⁺ und CO⁺ sind durch die Spin-Rotations-Wechselwirkung in Dublette mit $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ aufgespalten, wobei J^+ den totalen Drehimpuls ohne Kernspin der Kationen bezeichnet. Die Zwei Niveaus weisen die Wellenzahlen

$$\begin{aligned}
 F_1(N^+) &= B_{v^+}^+ \cdot N^+(N^+ + 1) + \frac{1}{2}\gamma_{v^+} \cdot N^+ \\
 F_2(N^+) &= B_{v^+}^+ \cdot N^+(N^+ + 1) - \frac{1}{2}\gamma_{v^+} \cdot (N^+ + 1)
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

auf [95], wobei $F_1(N^+)$ der $J^+ = N^+ + \frac{1}{2}$ Komponente und $F_2(N^+)$ der $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Komponente entspricht. γ_{v^+} bezeichnet die Spin-Rotations-Aufspaltungskonstante des ionischen Vibrationsniveaus v^+ . Da γ_{v^+} für beide Moleküle sehr klein ist, sind die zwei Spin-Rotations-Niveaus nur sehr gering aufgespalten gemäss

$$\Delta_{\text{SR}}^{\text{calc}} = \gamma_{v^+} \cdot (N^+ + \frac{1}{2}). \tag{4.3}$$

Die Aufspaltung wächst linear mit N^+ . Mit den Konstanten γ_{v^+} für N₂⁺ und CO⁺ aus den Tabellen 4.1 und 4.3 kann für jedes rovibronische Niveau die Spin-Rotations-Aufspaltung berechnet werden. Die Werte für γ_{v^+} lassen auf vergleichbare Aufspaltungen schliessen und zeigen einmal mehr die Ähnlichkeit dieser zwei Moleküle.

Die letzte Spalte von Tabelle 4.3 zeigt den energetischen Abstand $hc \cdot G(1)$ zwischen den rotationslosen Vibrationszuständen $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ von CO⁺, wie er von Haridass *et al.* angegeben wird [96].

Ein grosser Vorteil der RSR-TI-Spektroskopie ist, dass rovibronische Ionisationsschwellen sehr genau bestimmt werden und anschliessend mit den oben beschriebenen Gleichungen und den genauen Konstanten aus der Literatur in eine erste

Tabelle 4.3: Spin-Rotations-Aufspaltungskonstanten γ_{v^+} der $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ Zustände von CO^+ . $hc \cdot G(1)$ beschreibt den energetischen Abstand zwischen den rotationslosen Vibrationszuständen $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ von CO^+ . Die unterste Zeile gibt die jeweilige Literaturstelle an.

$\gamma_0 / \text{cm}^{-1}$	$\gamma_1 / \text{cm}^{-1}$	$G(1) / \text{cm}^{-1}$
$9.1056 \cdot 10^{-3}$	$9.0495 \cdot 10^{-3}$	2183.92064
[96]	[96]	[96]

adiabatische Ionisationsschwelle umgerechnet werden können. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Linienformen der aufgelösten Rydbergstrukturen in RSR-TI-Spektren eine direkte Untersuchung der Photoionisationsdynamik erlauben, wie im Folgenden erläutert wird.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Ionisationskanälen führt, wie in Kapitel 1.2 beschrieben, zu Linienverschiebungen im Rydbergspektrum und zu Autoionisation. In RSR-TI-Spektren äussert sich die Interferenz zwischen gebundenen Zuständen und Kontinua in sogenannten Fano-Linienformen. Fano beschrieb 1961 [97], wie die Interferenz zwischen einem diskreten autoionisierenden Zustand (der zu einem sogenannt *geschlossenen* Kanal gehört) und einem Kontinuum (einem sogenannt *offenen* Kanal) zu einer charakteristischen asymmetrischen Linienform im Spektrum führen kann. Ueda erweiterte die Theorie Fanos unter Einbezug der periodischen Eigenschaften von Rydbergserien [98, 99]. So können mittels

$$y = A_0 + A \frac{\left(q + \frac{\tan[\pi(\sqrt{\frac{R}{IS-x}} + \mu)]}{W} \right)^2}{1 + \left(\frac{\tan[\pi(\sqrt{\frac{R}{IS-x}} + \mu)]}{W} \right)^2} \quad (4.4)$$

die Linienformen in Rydbergserien simuliert werden. Dabei bezeichnet y die Signalintensität und x die Energie bzw. Wellenzahl. Die Gleichung beschreibt die Autoionisation des geschlossenen Kanals in das (Pseudo)kontinuum des offenen Kanals. A_0 bezeichnet einen Intensitäts-Offset, der die Ionisationsamplitude in ein *nicht wechselwirkendes* Kontinuum darstellt und A einen Amplitudenfaktor, der die Ionisationsamplitude in ein *wechselwirkendes* Kontinuum darstellt. R ist die Rydbergkonstante, IS die Ionisationsschwelle (in cm^{-1}) bzw. $hc \cdot IS$ die Ionisationsenergie und μ der Quantendefekt des autoionisierenden Kanals. W bezeichnet den Linienbreitenfaktor

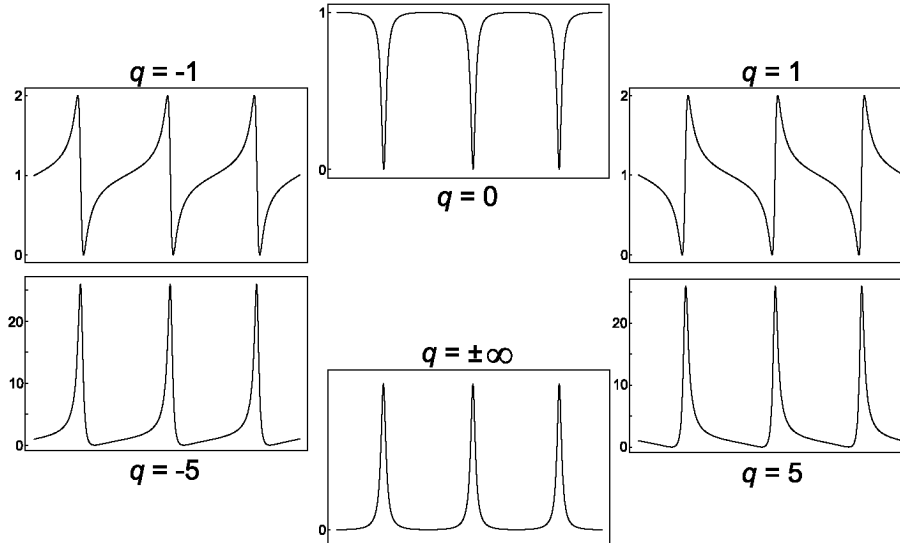


Abbildung 4-4: Abhängigkeit der spektralen Fano-Linienform vom Gütefaktor q . Unter Verwendung von Gleichung (4.4) erzeugte Linienformen von drei aufeinanderfolgenden Rydbergzuständen. Dabei wurde der Offset $A_0 = 0$, die Amplitude $A = 1$ und der Linienbreitenfaktor $W = 0.1$ gewählt. Für $q = \pm\infty$ und $q = 0$ ist die Linienform Lorentzförmig. (x -Achse: Wellenzahl, y -Achse: Signalintensität)

tor und q den sogenannten Güte- oder Qualitätsfaktor des Fano-Linienprofils. Aus dem dimensionslosen Linienbreitenfaktor W kann gemäss

$$\Gamma = \frac{4 \cdot RW}{\pi(n - \mu)^3} \quad (4.5)$$

die volle Linienbreite auf halber Höhe (full width at half maximum, FWHM) Γ berechnet werden [99]. Durch nichtlineare Anpassung der Parameter in Gleichung (4.4) an das experimentelle Spektrum kann man so aus Linienformen Quantendefekte, Ionisationsschwellen, Linienbreiten und Gütefaktoren erhalten.

Die Abhängigkeit der spektralen Fano-Linienform vom Gütefaktor q ist in Abbildung 4-4 schematisch dargestellt. Unter Verwendung von Gleichung (4.4) wurden Linienformen von jeweils drei aufeinanderfolgenden Rydbergzuständen simuliert. Dabei wurde der Offset $A_0 = 0$, die Amplitude $A = 1$ und der Linienbreitenfaktor $W = 0.1$ gewählt; die Werte von IS , R und μ spielen bei dieser qualitativen Betrachtung keine Rolle. Gezeigt sind Simulationen für sechs verschiedene Gütefaktoren. Für die zwei Extremfälle $q = \pm\infty$ und $q = 0$ sind die Linienformen Lorentzförmig. Der Fall $q = \pm\infty$ wird beobachtet, wenn eine starke Übergangintensität in den geschlossenen Kanal und eine verschwindende in den offenen Kanal

existiert. Jeder diskrete Zustand im geschlossenen Kanal autoionisiert aufgrund der Kanalwechselwirkung in den offenen Kanal (Kontinuum) und zeigt im Spektrum eine Lorentzförmige Linie. Der Fall $q = 0$ wird beobachtet, wenn eine starke Übergangsintensität in den offenen Kanal und eine verschwindende in den geschlossenen Kanal existiert. Im Spektrum sieht man überall ein konstantes Ionisationssignal, ausser an den energetischen Positionen der diskreten Zustände des geschlossenen Kanales. Weil in den geschlossenen Kanal keine Übergangsintensität existiert, entstehen im Spektrum aufgrund der Kanalwechselwirkung an diesen Positionen Lorentzförmige "Löcher", sogenannte Fensterresonanzen. Alle anderen Werte von q entsprechen von Null unterschiedlichen Übergangsintensitäten in beide Kanäle und die spektralen Linienformen werden asymmetrisch. Der Linienbreitenfaktor W ist ein Mass für die Stärke der Kanalwechselwirkung. Je schwächer die Wechselwirkung, desto länger leben die Zustände und desto schmaler werden die spektralen Linienformen. Die Analyse der Linienformen bietet daher die Möglichkeit, die Photoionisationsdynamik zu charakterisieren.

Sowohl in N_2 als auch in CO wurden Kanalwechselwirkungen beobachtet, die zu Fano-Linienformen führten. In den folgenden Unterkapiteln werden die Unterschiede in der Photoionisationsdynamik von N_2 und CO mithilfe der RSR-TI-Spektren beschrieben. Durch Rydbergserien-Extrapolation werden neue Werte für die ersten adiabatischen Ionisationsschwellen und durch Linienform-Simulationen Werte für Rydbergserien-Quantendefekte, Linienbreiten und Gütefaktoren bestimmt.

4.2 Resultate

4.2.1 N_2 $v^+ = 0$

Das Pauli-Prinzip besagt, dass die totale Wellenfunktion ψ_{tot} unter Vertauschung zweier identischer Bosonen symmetrisch und unter Vertauschung zweier identischer Fermionen antisymmetrisch ist. Da die zwei Kerne von N_2 mit Kernspin $I = 1$ Bosonen sind, muss ψ_{tot} symmetrisch sein. Die totale Wellenfunktion kann als Pro-

dukt

$$\psi_{\text{tot}} = \psi_{\text{el}} \cdot \psi_{\text{vib}} \cdot \psi_{\text{rot}} \cdot \psi_{\text{ns}} \quad (4.6)$$

dargestellt werden. Dabei bezeichnet ψ_{el} den elektronischen Teil der Wellenfunktion und ist sowohl im $^1\Sigma_g^+$ Grundzustand von N₂ als auch im $^2\Sigma_g^+$ Grundzustand von N₂⁺ unter Vertauschung zweier identischer Kerne symmetrisch. ψ_{vib} stellt den vibratorischen Teil der Wellenfunktion dar und ist für zweiatomige homonukleare Moleküle ebenfalls symmetrisch. Rotatorische Wellenfunktionen ψ_{rot} sind symmetrisch für Zustände mit gerader Rotationsdrehimpulsquantenzahl N'' ($= J''$ in einem $^1\Sigma_g^+$ Zustand) und antisymmetrisch für Zustände mit ungeradem N'' -Wert. Nach dem Pauli-Prinzip erlaubte Gesamtwellenfunktionen mit N'' gerade (ungerade) müssen daher mit symmetrischen (antisymmetrischen) Kernspinfunktionen ψ_{ns} (nuclear spin, ns) kombiniert werden. Da das ¹⁴N Stickstoffatom eine Kernspinkquantenzahl $I = 1$ besitzt, sind drei Quantenzahlen m_I der Projektion möglich, die in Analogie zu $S = 1/2$ Systemen als α ($m_I = 1$), β ($m_I = 0$) und γ ($m_I = -1$) bezeichnet werden können. Sechs symmetrische ($\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\gamma\gamma$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\gamma + \gamma\alpha)$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\gamma + \gamma\beta)$) und drei antisymmetrische ($\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\gamma - \gamma\alpha)$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\gamma - \gamma\beta)$) Kernspinfunktionen können gebildet werden. Die sechs symmetrischen entsprechen gesamten Kernspinkquantenzahlen $I = 0$ und $I = 2$ (ortho N₂) und die drei antisymmetrischen einer gesamten Kernspinkquantenzahl $I = 1$ (para N₂). Eine der Grundannahmen in der Photoionisation [100] und allgemeiner in der Behandlung chemischer Reaktionen [101] ist, dass die Kernspinsymmetrie erhalten bleibt; d.h. ortho-para Konversionen sind verboten. Diese Auswahlregel hat zur Folge, dass Übergänge mit ungeraden $\Delta N = N^+ - N''$ Werten in N₂ nicht erlaubt sind.

Die Grundzustandselektronenkonfiguration von N₂ lautet $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ und das höchste besetzte Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) ist ein σ -Orbital. Aufgrund des Inversionszentrums des homonuklearen N₂-Moleküls besitzt dieses Orbital in einer Einzelzentrenexpansion um das Molekülzentrum ausschliesslich gerade ℓ -Anteile. Eine nähere Betrachtung führt zudem zum Schluss, dass das Orbital einen starken s-Charakter mit nur schwachen d- und g-Beiträgen aufweist. Daher werden nach Einphotonenanregung vor allem p-Rydbergserien [102–104], aber auch schwache

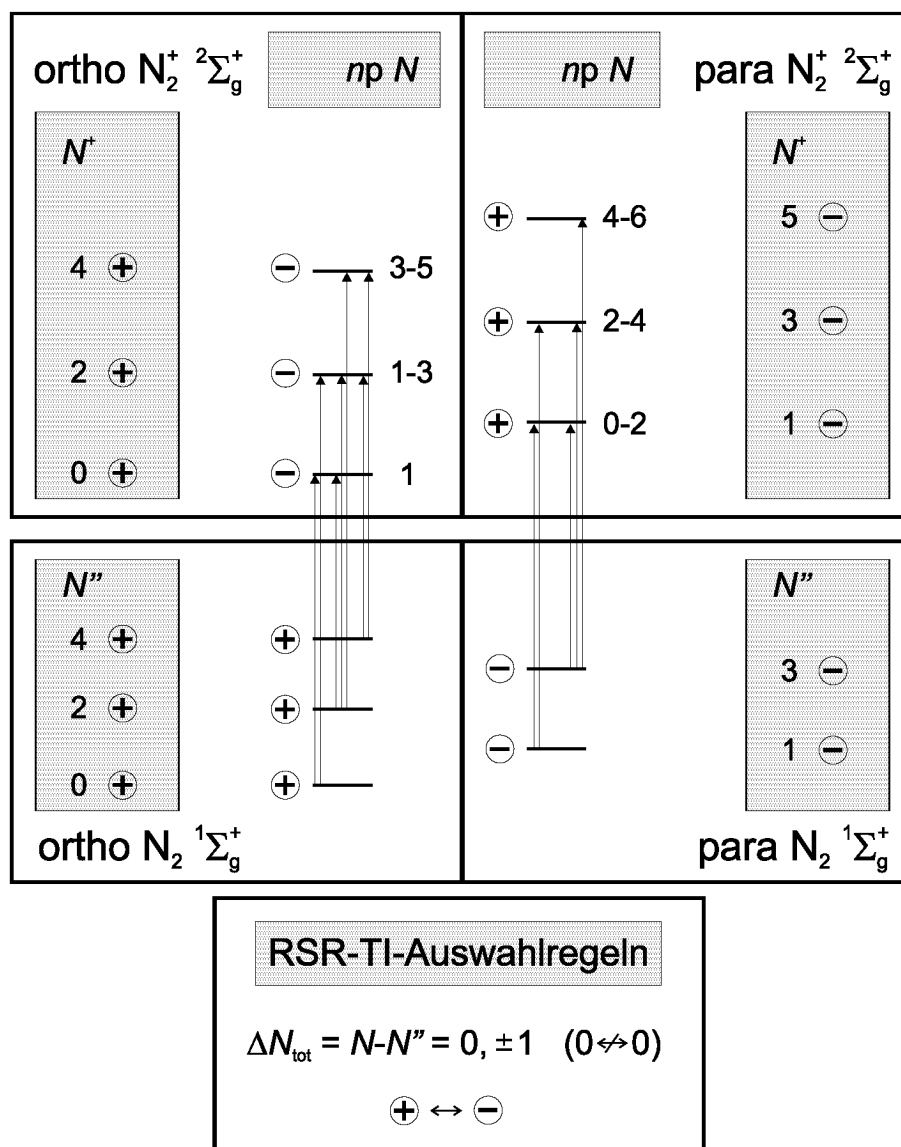


Abbildung 4-5: Schematisches Energieniveaudiagramm der rotatorischen Zustände im elektronischen Grundzustand von N_2 und der Rydbergserien, die auf die rotatorischen Zustände im elektronischen Grundzustand von N_2^+ konvergieren. Es gilt $N = N^+ + \ell$. Die rovibronischen Paritäten der Niveaus sind (in kleinen Kreisen) angegeben. Die Pfeile kennzeichnen die im RSR-TI-Spektrum gemäss den Auswahlregeln erlaubten Übergänge. Ortho-para-Übergänge sind verboten.

f-Rydbergserien [105] beobachtet.

Da in N_2 kein permanenter Dipol existiert, erwartet man keine Dipolwechselwirkungen mit $\Delta N^+ = 1$ zwischen benachbarten Ionisationskanälen (siehe Kapitel 1.2). Zudem erlaubt das ortho-para Konversionsverbot lediglich Kanalwechselwirkungen mit $\Delta N^+ = \text{gerade}$.

Hohe Rydbergzustände werden im Allgemeinen im Hundschen Fall (d) be-

schrieben, in dem der Bahndrehimpulsvektor ℓ des Rydbergelektrons mit dem totalen Drehimpulsvektor (ohne Spin) des Ionenrumpfes N^+ koppelt und einen Gesamtdrehimpulsvektor N ergibt gemäss $N = N^+ + \ell$. Im Folgenden werden die Rydbergzustände von N₂ mit $n\ell N_N^+$ bezeichnet.

Die elektrischen Dipol-Auswahlregeln für Einphotonenübergänge aus den Rotationszuständen $J'' = N''$ des $^1\Sigma_g^+$ Grundzustandes von N₂ zu den Rydbergzuständen unterhalb des $^2\Sigma_g^+$ Grundzustandes von N₂⁺ lauten: $\Delta N_{\text{tot}} = N - N'' = 0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$); die rovibronische Parität muss ändern ($+ \leftrightarrow -$), ($+ \leftrightarrow +$), ($- \leftrightarrow -$). Bei hohen n -Werten kann die rovibronische Parität der Rydbergzustände direkt aus dem Produkt der Parität der Ionenzustände und der Parität des Rydbergelektrons ($-$ für p-Zustände) hergeleitet werden. Abbildung 4-5 zeigt ein schematisches Energieniveaudiagramm der rotatorischen Zustände im elektronischen Grundzustand von ortho und para N₂ (unten) und der $\ell = 1$ Rydbergserien, die auf die rotatorischen Zustände im elektronischen Grundzustand von ortho und para N₂⁺ konvergieren (oben). Die neutralen und ionischen Zustände sind durch ihre rovibronische Parität (+/− in kleinen Kreisen) und Gesamtdrehimpulsquantenzahl N (ohne Spin) gekennzeichnet. Die Pfeile zeigen die Photoionisationsübergänge, die im RSR-TI-Spektrum durch Einphotonenanregung gemäss den Auswahlregeln anregbar sind.

Unter Vernachlässigung der Spins können ausgehend vom rotatorischen Grundzustand $J'' = 0$ die zwei Rydbergserien $np0_1$ und $np2_1$ angeregt werden. Vier Serien ($np1_{0-2}$ und $np3_2$) sind vom rotatorischen $J'' = 1$ Niveau und jeweils fünf Serien ($npJ''_{J'', J''\pm 1}$, $npJ'' - 2_{J''-1}$ und $npJ'' + 2_{J''+1}$) von den Niveaus mit $J'' \geq 2$ aus anregbar. Für grosse Hauptquantenzahlen n werden Übergänge zu Rydbergzuständen mit $N^+ = J'' \pm 2$ schwächer und das Absorptionsspektrum ist durch Übergänge zu Serien mit $N^+ = J''$ dominiert [102, 106, 107]. Das Photoelektronenspektrum von Baltzer *et al.* [19] zeigt daher starke Q'-Übergänge und schwache O'- und S'-Übergänge ($\Delta N = \pm 2$).

Das PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum von Merkt und Softley zeigt Störungen in der Intensitätsverteilung, die auf rotatorische Kanalwechselwirkungen zurückgeführt wurden [104]. Es konnten vor allem starke O'-Übergänge ($\Delta N = -2$) beobachtet werden. Der Mechanismus, durch den die $\Delta N = -2$ Übergänge an Inten-

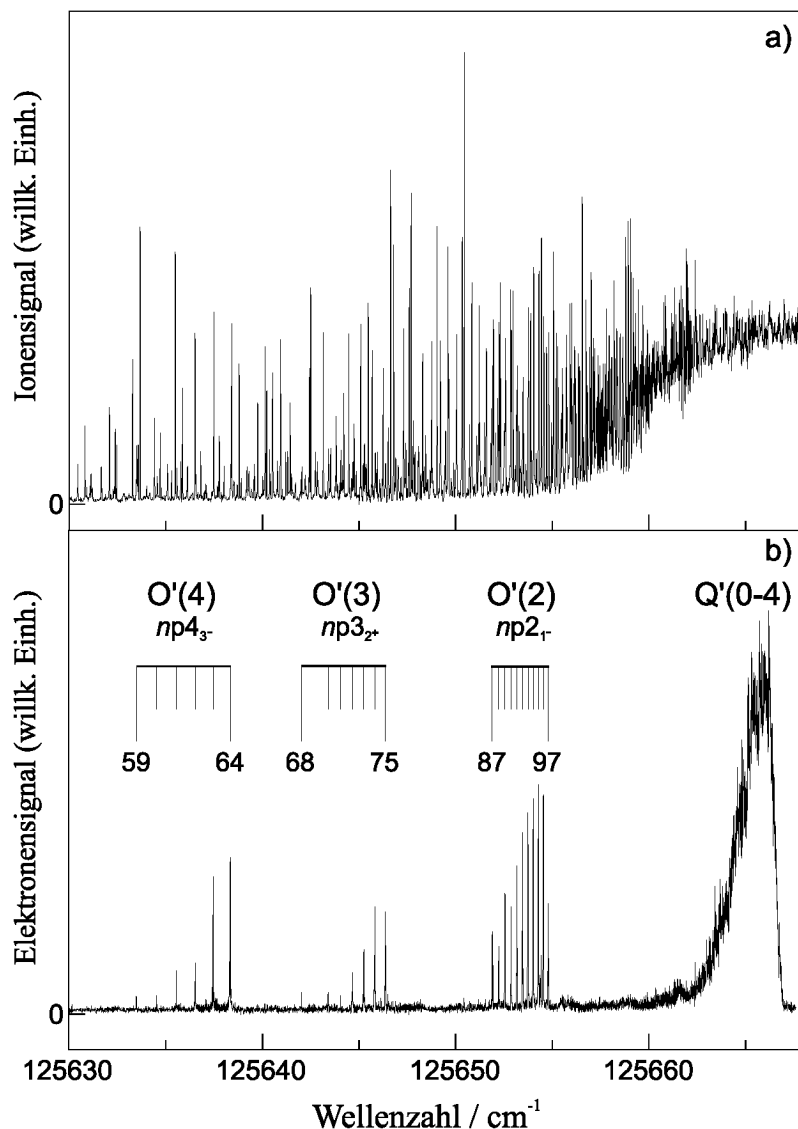


Abbildung 4-6: Photoionisations- und RSR-TI-Spektrum von N_2 in der Nähe des $X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0)$ Überganges. Das Photoionisationsspektrum in a) wurde unter Verwendung eines elektrischen Feldpulses von 350 V/cm, der 15 ns nach der Photoanregung angelegt wurde, das RSR-TI-Spektrum in b) unter Verwendung eines elektrischen Feldpulses von -5.2 V/cm, der 4 μ s nach der Photoanregung angelegt wurde, aufgenommen. Die Übergänge im RSR-TI-Spektrum sind zugeordnet. O'(2) steht zum Beispiel für den Übergang $np2_{1^-} - X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 2)$, welcher unterhalb der $N^+ = 0$ Schwelle detektiert wird. (Notation der Rydbergzustände: $n\ell N_{N^+ \text{Parität}}^+$).

sität gewinnen, hat seinen Ursprung in der Wechselwirkung zwischen Kanälen mit demselben Wert von N , d.h. zwischen den $npJ''_{J''-1}$ und den $npJ'' - 2J''-1$ Kanälen. Im Kontinuum oberhalb der $N^+ = J'' - 2$ Schwelle führt diese Wechselwirkung zu rotatorischer Autoionisation der $npJ''_{J''-1}$ Serien, und 30-40% der Zustände mit $n < 100$, die zu den $N^+ = 2, 3, 4, \dots$ Schwellen konvergieren, zerfallen durch

schnelle Autoionisation, indem der ionische Moleklkern zwei Drehimpulsquanten an den Bahndrehimpuls des Rydbergelektrons abgibt [108]. Unmittelbar unterhalb der $N^+ = J'' - 2$ Schwelle führt die Wechselwirkung jedoch zur Beobachtung von scharfen Linien im PFI-Spektrum an den energetischen Positionen der $npJ''_{j''-1}$ Rydbergzustände [104], wodurch starke O'-Übergänge sichtbar werden.

Aufgrund der tiefen Temperatur im Überschall-Gasstrahl von ca. 10 K sind im neutralen Grundzustand nur rotatorische Niveaus bis $J'' = N'' = 4$ besetzt. Zum PFI-Spektrum von N₂ können daher insgesamt 21 p-Rydbergserien beitragen (siehe Abbildung 4-5). 13 davon konvergieren zu den $N^+ = J''$ Schwellen, 3 zu den $N^+ = J'' - 2$ Schwellen und 5 zu den $N^+ = J'' + 2$ Schwellen. Diese groſse Anzahl von Serien führt zu einer berhufung von Linien im Photoionisations- und PFI-Spektrum von N₂. Dies wird nochverstrkt durch die Tatsache, dass die ($N^+ = J''$) Q'-Schwellen aufgrund der Ähnlichkeit der neutralen und ionischen Rotationskonstanten (siehe Tabelle 4.1) sehr nahe beieinander liegen. Die aus den Kanalwechselwirkungen resultierenden Störungen in den Positionen und Intensitäten der Rydbergzustände machen das Photoionisationsspektrum von N₂ in der Nähe des $X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0)$ Überganges, wie es in Abbildung 4-6 a) dargestellt ist, sehr kompliziert und beinahe unzuordenbar.

Das Photoionisationsspektrum von N₂ in Abbildung 4-6 a) wurde unter Verwendung eines elektrischen Ionisationspulses von 350 V/cm, der 15 ns nach der Photoanregung angelegt wurde, aufgenommen. Das N₂⁺ Ionensignal wurde als Funktion der VUV-Wellenzahl aufgezeichnet. Die VUV-Strahlung wurde mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Farbstoff-Lasersystem durch Summenfrequenzbildung in atomarem Krypton mit Hilfe der Zweiphotonenresonanz bei 94092.906 cm⁻¹ und dem frequenzverdoppelten Licht der abstimmbaren Verstärkungslinie, in welcher der Farbstoff Sulforhodamine B verwendet wurde, erzeugt. Im Spektrum sind Beiträge aus direkter Ionisation, Autoionisation und gepulster Feldionisation aller Rydbergzustände, die eine Lebenszeit von mehr als 15 ns haben und durch ein Feld von 350 V/cm ionisiert werden können, beinhaltet. Die einzigen Rydbergzustände, die nicht zum Spektrum beitragen, sind die, welche prdissoziieren, bevor der elektrische Ionisationspuls angelegt wird.

Das Spektrum zeigt aufgelöste Strukturen bis zu einer Wellenzahl von 125663 cm^{-1} , also bis etwa 5 cm^{-1} unterhalb der ersten adiabatischen Ionisationsschwelle. Diese Position entspricht Hauptquantenzahlen n von ca. 150. Dass oberhalb von $n \approx 150$ keine spektralen Strukturen mehr aufgelöst werden, liegt weder an der Stark-Verbreiterung durch Streufelder, die unter den experimentellen Bedingungen auf etwa 2 mV/cm - 3 mV/cm reduziert wurden, noch an der Bandbreite der Laserstrahlung, sondern an spektraler Überhäufung von Linien. Diese Anhäufung kommt von den vielen starken p-Serien mit $N^+ = J''$, die auf die $N^+ = 0 - 4$ Schwellen konvergieren. Die Bestimmung von rovibronischen Energieniveaus von N_2^+ aus dem Photoionisationsspektrum gestaltet sich aufgrund der grossen Anzahl teilweise überlappender spektraler Strukturen daher äusserst schwierig.

Wie in Kapitel 2.7 beschrieben wurde, vereinfacht die Methode der RSR-TI-Spektroskopie das Erscheinungsbild gegenüber Photoionisationsspektren und ermöglicht die Detektion hoher Mitglieder von Rydbergserien unterhalb spektroskopisch getrennter rovibronischer Ionisationsschwellen. Das RSR-TI-Spektrum von N_2 , das in Abbildung 4-6 b) gezeigt ist (siehe auch Abbildung 4-3 oben), erlaubt die Zuordnung verschiedener Rydbergserien und die Extraktion spektroskopischer Information. Das Spektrum wurde unter Verwendung eines elektrischen Ionisationspulses von -5.2 V/cm , der $4 \mu\text{s}$ nach der Photoanregung angelegt wurde, erhalten, indem das Elektronensignal als Funktion der Anregungswellenzahl aufgenommen wurde. Es besteht lediglich aus Beiträgen von langlebigen Rydbergzuständen und weist vier Hauptstrukturen auf, von denen die drei tiefenergetischen Rydbergzustandsaufgelöst sind. Die grosse unaufgelöste Linie bei hohen Energien entspricht dem Q'-Zweig, die drei aufgelösten den O'-Übergängen mit $J'' = 2, 3$ und 4 .

Der Q'-Zweig des RSR-TI-Spektrums entspricht einer Superposition der Q'(0-4)-Übergänge, welche feldfreie Ionisationsschwellen zwischen ca. $125667.03 \text{ cm}^{-1}$ (Q'(0)) und ca. $125665.71 \text{ cm}^{-1}$ (Q'(4)) aufweisen. Die tiefenergetische Flanke der Q'-Linie (125663 cm^{-1}) liegt etwa 2.7 cm^{-1} unterhalb der Q'(4) Ionisationsschwelle. Rydbergzustände, die zum Feldionisationssignal beitragen, haben demzufolge Hauptquantenzahlen $n > 200$. Die Lebenszeit dieser Zustände von mehr als $4 \mu\text{s}$ ist viel länger als man aufgrund der Prädissoziations- und Autoionisationsdynamik

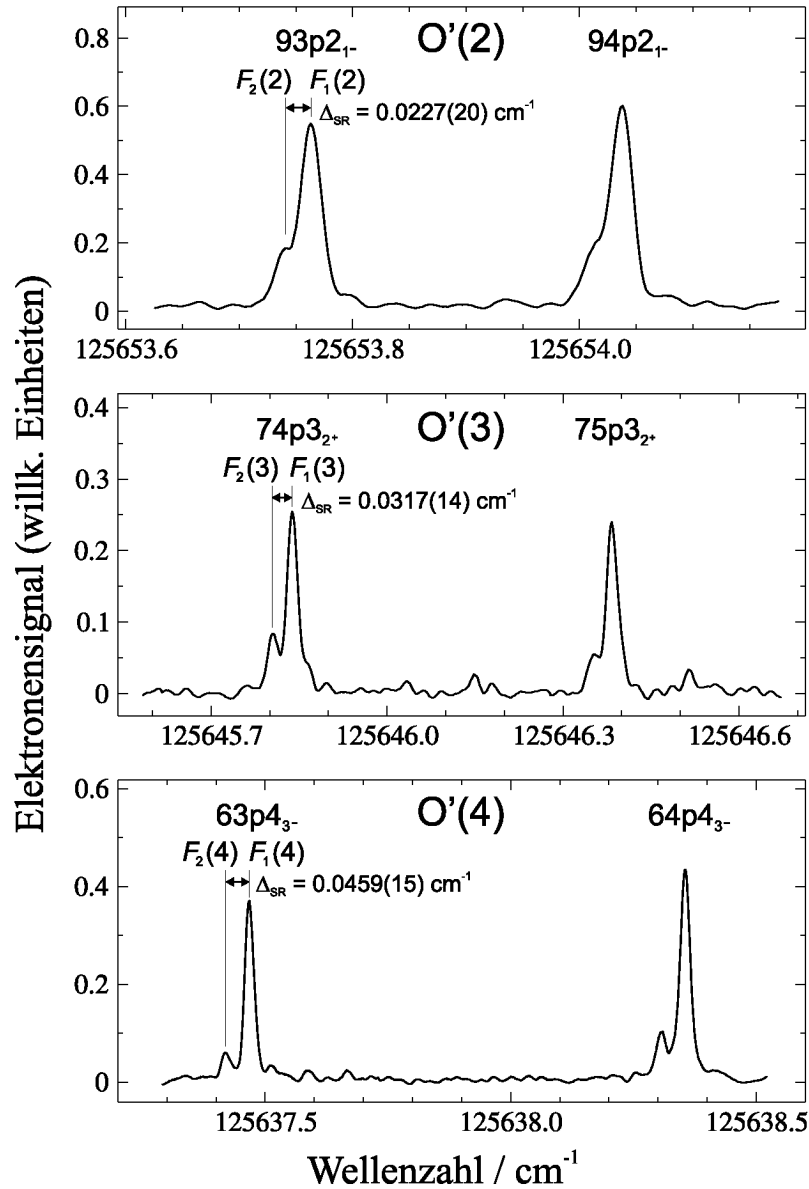


Abbildung 4-7: In N₂ beobachtete ionische Spin-Rotations-Aufspaltungen Δ_{SR} . $F_1(N^+)$ entspricht der $J^+ = N^+ + \frac{1}{2}$ Komponente und $F_2(N^+)$ der $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Komponente. (Notation der Rydbergzustände: $n\ell N_{N^+ \text{Parität}}^+$).

erwarten würde und deutet auf eine Stark-Mischung durch das ca. 3 mV/cm grosse Streufeld hin. Die Stark-Mischung induziert einen hohen ℓ -Charakter in den Rydbergzuständen, was ihre Lebenszeiten um einen Faktor n verlängert [18]. Weil die Q'-Linie nicht aufgelöst ist, ist sie zur Bestimmung der Ionisationsschwellen und der rotatorischen Struktur des Ions ungeeignet. Dagegen sind die vollständig aufgelösten Strukturen in den O'(J'')-Übergängen ideal dafür geeignet.

Die aufgelöste Struktur der O'-Linien stammt aus Übergängen zu $npJ''_{J''-1}$

Rydbergzuständen, die mit den $N^+ = J'' - 2$ Kanälen gekoppelt sind. Diese Rydbergzustände (auto)ionisieren in das ca. 2.7 cm^{-1} breite Pseudokontinuum der langlebigen Stark-Zustände direkt unterhalb der $N^+ = J'' - 2$ Schwellen. Von den 21 p-Rydbergserien, die ausgehend von den rotatorischen $J'' = 0 - 4$ Grundzustandsniveaus anregbar sind und zur Komplexität des Photoionisationsspektrums beitragen, können im RSR-TI-Spektrum des O'-Zweiges aufgrund der Auswahlregeln für die Kanalwechselwirkungen ($\Delta N^+ = \text{gerade}$) lediglich die drei Serien $np2_1$, $np3_2$ und $np4_3$ beobachtet werden. Insbesondere werden diese drei Serien in energetisch *nicht-überlappenden* Fenstern direkt unterhalb der ionischen $N^+ = 0$, $N^+ = 1$ und $N^+ = 2$ Schwellen beobachtet. Die Zuordnung des RSR-TI-Spektrums und die Extrapolation der beobachteten Serien zu ihren Ionisationsschwellen ist daher äusserst einfach. Die Reduktion der Liniendichte im RSR-TI-Spektrum in Abbildung 4-6 b) gegenüber dem überfüllten Photoionisationsspektrum macht die Beobachtung und das Verständnis von spektralen Strukturen überhaupt erst möglich.

Es ist zu betonen, dass die drei aufgelösten Rydbergserien im O'-Zweig nicht durch direkte Ionisation, sondern aufgrund von Quadrupolwechselwirkung ($\Delta N^+ = 2$) zwischen den geschlossenen Kanälen $N^+ = J''$ und den offenen Kanälen $N^+ = J'' - 2$ durch Autoionisation beobachtbar sind. Da bei hohen n -Werten die Anregungsintensität in die Kanäle mit $N^+ = J''$ viel grösser ist als in die Kanäle mit $N^+ = J'' \pm 2$, beobachtet man im Spektrum nur die Zustände dieser Kanäle unterhalb der $N^+ = J'' - 2$ Schwellen. Die Linienformen sind aufgrund grosser Gütefaktoren q Lorentzförmig, wie man in der vergrösserten Darstellung der $npJ''_{J''-1}$ Rydbergzustände in Abbildung 4-7 erkennen kann.

Genauer Betrachteten der drei aufgelösten Rydbergserien $np2_1$, $np3_2$ und $np4_3$ im RSR-TI-Spektrum von N_2 lässt erkennen, dass die einzelnen Rydbergzustände durch die ionische Spin-Rotations-Kopplung aufgespalten sind. Abbildung 4-7 zeigt jeweils zwei Mitglieder jeder dieser drei Serien. Die Rydbergzustände sind gemäss $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ in die zwei Komponenten $F_1(N^+)$ und $F_2(N^+)$ aufgespalten, wobei in allen drei Serien die höherenergetische $F_1(N^+)$ Komponente intensiver ist. Die $F_2(N^+)$ Komponenten sind in allen drei Rydbergserien sogar so schwach, dass sie nur in einigen ausgewählten Zuständen beobachtet werden konnten. Die ex-

Tabelle 4.4: Experimentell beobachtete (Δ_{SR}) und berechnete ($\Delta_{\text{SR}}^{\text{calc}}$) Spin-Rotations-Aufspaltungen in N₂⁺. Die in Klammern angegebenen Unsicherheiten von Δ_{SR} entsprechen 1σ . (Notation der Rydbergzustände: $n\ell N_{N^{\text{Parität}}}^+$).

Rydbergserie	$\Delta_{\text{SR}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta_{\text{SR}}^{\text{calc}} / \text{cm}^{-1}$
$np2_{1-}$	0.0227(20)	0.02329
$np3_{2+}$	0.0317(14)	0.03261
$np4_{3-}$	0.0459(15)	0.04192

perimentell bestimmten Spin-Rotations-Aufspaltungen Δ_{SR} sind in der Abbildung angegeben und stellen die Wellenzahl-Differenzen der Linienpositionen der $F_1(N^+)$ und $F_2(N^+)$ Komponenten dar.ⁱ Die Spin-Rotations-Aufspaltung lässt sich auch gemäss Gleichung (4.3) und der Aufspaltungskonstante γ_0 aus Tabelle 4.1 berechnen und steigt wie erwähnt linear mit N^+ an. Tabelle 4.4 zeigt, dass die experimentell beobachteten Aufspaltungen Δ_{SR} (abgesehen von der letzten Zeile für $N^+ = 4$) innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten Aufspaltungen $\Delta_{\text{SR}}^{\text{calc}}$ übereinstimmen.

Durch Extrapolation der drei aufgelösten Rydbergserien $np2_{1-}$, $np3_{2+}$ und $np4_{3-}$ für $n \rightarrow \infty$ unter Verwendung der Rydbergformel (1.1) konnten deren Ionisationsschwellen $N^+ = 2, 3$ und 4 ($v^+ = 0$) bestimmt werden. Zur Extrapolation wurden die intensiveren $F_1(N^+)$ Komponenten der Rydbergzustände verwendet, deren spektrale Positionen im Anhang B tabelliert sind (Tabellen B.1, B.3 und B.4). Indem von den extrapolierten Schwellen die energetische Verschiebung ($\frac{1}{2}\gamma_0 N^+$) der $F_1(N^+)$ Komponente bezüglich dem Schwerpunkt N^+ subtrahiert wurde, konnten die energetischen Schwerpunktspositionen der jeweiligen Spin-Rotations-Komponenten $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ bestimmt werden. Die Wellenzahlen dieser Schwerpunktspositionen sind in der fünften Spalte von Tabelle 4.5 aufgelistet. Im Rahmen dieser Arbeit entsprechen die allgemein in Klammern angegebenen Unsicherheiten der Standardabweichung 1σ . Die sechste Spalte zeigt die aus der Extra-

ⁱ Die Linienpositionen wurden jeweils durch nichtlineare Anpassung von Lorentzkurven an die experimentellen Linien erhalten. Die in Klammern angegebenen Unsicherheiten entsprechen den Standardabweichungen 1σ aus dieser Prozedur.

Tabelle 4.5: Durch Rydbergserien-Extrapolation der Linien im PI-Spektrum (Abbildung 4-6 a)) und im RSR-TI-Spektrum (Abbildung 4-6 b)) bestimmte rovibronische Ionisationsschwellen und Quantendefekte μ_ℓ des $np X^+ {}^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X {}^1\Sigma_g^+ (v'' = 0)$ Überganges in N_2 . Die angegebenen Schwellen entsprechen den Schwerpunktspositionen der jeweiligen Spin-Rotations-Komponenten $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$. In Klammern ist jeweils die Unsicherheit 1σ der Extrapolation angegeben. Die letzte Spalte zeigt zum Vergleich Quantendefekte μ_{lit} aus Huber *et al.* [102]. (Notation der Rydbergzustände: $n\ell N_{N^{\text{Parität}}}$).

Überg.	Anf.zust.	Endzust.	detekt. via	Schwelle/ cm^{-1}	μ_ℓ	μ_{lit} [102]
O'(2)	$J'' = 2$	$np2_{1-}$	$N^+ = 0$	125666.616(6)	0.619(16)	0.63340(13)
O'(3)	$J'' = 3$	$np3_{2+}$	$N^+ = 1$	125666.21(8)	0.64(13)	0.63843(13)
O'(4)	$J'' = 4$	$np4_{3-}$	$N^+ = 2$	125665.69(9)	0.66(10)	0.64159(13)

polation resultierenden Quantendefekte μ_ℓ dieser drei Serien. Die Werte deuten eindeutig darauf hin, dass es sich um p-Rydbergserien ($\ell=1$) handelt, wie aufgrund des starken s-Charakters des HOMO von N_2 zu erwarten war. Die letzte Spalte zeigt zum Vergleich die Quantendefekte μ_{lit} , die anhand der Quantendefekte $\mu_\sigma = 0.60822(16)$ und $\mu_\pi = 0.68375(22)$ (von Huber und Jungen [102], Hundscher Fall (b)) gemäss $\mu_{N=N^+-1} = \mu_\pi \frac{N}{2N+1} + \mu_\sigma \frac{N+1}{2N+1}$ für den hier beobachteten Hundschen Fall (d) berechnet wurden. Man erkennt eine gute Übereinstimmung innerhalb der angegebenen Unsicherheiten.

Da die $np2_1$ Rydbergserie als einzige der drei Serien auch im Photoionisationsspektrum (Abbildung 4-6 a)) beobachtet und zugeordnet werden konnte, war es möglich, für die Extrapolation zur Schwelle n -Werte von 69 bis 102 zu verwenden (Tabelle B.1). Aufgrund der grossen Anzahl Linien (34), die zur Extrapolation verwendet werden konnten, ist die Schwelle der $np2_1$ Rydbergserie um mehr als eine Grössenordnung genauer bestimmt als die der zwei anderen Serien.

Für die Extrapolation zu den Schwellen der Serien $np3_2$ und $np4_3$ wurden die Linienpositionen aus dem RSR-TI-Spektrum (Abbildung 4-6 b)) verwendet (Tabellen B.3 und B.4). Über die Unsicherheit der Schwellen und Quantendefekte der Serien $np3_2$ und $np4_3$ kann folgendes gesagt werden: Die experimentelle Unsicherheit der Schwellen, die sich aus der Extrapolation der zwei Serien ergibt, wächst mit wachsenden J'' - und N^+ -Werten, weil mit grösserem J'' auch der Abstand zwischen

Tabelle 4.6: Erste adiabatische Ionisationsschwelle von N₂ in der Literatur.

Schwelle / cm ⁻¹	Literaturstelle
125666.959(67)	Trickl <i>et al.</i> [109]
125667.032(65)	Huber <i>et al.</i> [102]
125668.00 ± 0.25	Merkt <i>et al.</i> [104]
125667.020 ± 0.016	diese Arbeit

den N^+ und N^++2 Schwellen grösser wird und deshalb die Rydbergzustände, die für die Extrapolation verwendet werden, immer tiefere n -Werte aufweisen und in immer kleinerer Anzahl im Detektionsfenster vorkommen: Während acht Zustände mit $n = 68-75$ für die Extrapolation zur $N^+ = 3$ Schwelle verwendet wurden, konnten nur sechs Zustände mit $n = 59-64$ für die Extrapolation zu $N^+ = 4$ verwendet werden. Das Verhalten der Unsicherheit in den Quantendefekten ist genau umgekehrt, da ein Quantendefekt immer genauer definiert ist, je tiefer die betrachteten n -Werte sind (siehe auch Kapitel 4.2.2).

Aus jeder der drei ro vibronischen Schwerpunkts-Ionisationsschwellen in Tabelle 4.5 kann unter Verwendung der Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten aus Tabelle 4.1 und Gleichung (4.1) ein entsprechender Wert für die erste adiabatische Ionisationsschwelle von N₂ berechnet werden, die definitionsgemäss dem Übergang $X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0, N^+ = 0, J^+ = 1/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ entspricht. Der mit den statistischen Unsicherheiten der Extrapolation gewichtete Mittelwert beträgt $125667.020(6) \text{ cm}^{-1}$, wobei die Unsicherheit in Klammern wie erwähnt 1σ darstellt. Unter Berücksichtigung der Kalibrationsgenauigkeit des verwendeten Farbstoff-Lasersystems ergibt sich für die erste adiabatische Ionisationsschwelle von N₂ der Wert $(125667.020 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$, der in Tabelle 4.6 mit anderen aus der Literatur erhältlichen Werten verglichen wird. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert liegt im Vergleich zu den Literaturwerten (abgesehen vom dem aus [104], welcher auf einem veralteten Wert für die zur Vierwellenmischung verwendete Krypton-Zweiphotonenresonanz aus [53] basiert) innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen, ist aber um einen Faktor vier genauer als bisherige Werte.

4.2.2 CO $v^+ = 0$

Die Grundzustandselektronenkonfiguration von CO lautet $(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$ und das HOMO ist wie in N_2 ein σ -Orbital. In einer Einzelzentrenexpansion um das Molekülzentrum weist das HOMO gerade und ungerade ℓ -Komponenten auf. In CO existiert aufgrund der Heteronuklearität kein Inversionszentrum, und das Molekül besitzt einen kleinen permanenten elektrischen Dipol.

Die elektrischen Dipol-Auswahlregeln für Einphotonenübergänge aus den Rotationszuständen $J'' = N''$ des ${}^1\Sigma^+$ Grundzustandes von CO zu den Rydbergzuständen unterhalb des ${}^2\Sigma^+$ Grundzustandes von CO^+ lauten wie schon für N_2 : $\Delta N_{\text{tot}} = N - N'' = 0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$); die rovibronische Parität muss ändern ($+$ \leftrightarrow $-$), ($+$ \leftrightarrow $+$), ($-$ \leftrightarrow $-$). Die Rydbergzustände von CO werden im weiteren Verlauf wie die von N_2 mit $n\ell N_N^+$ bezeichnet. Abbildung 4-8 zeigt ein schematisches Energieniveaudiagramm der rotatorischen Zustände im elektronischen Grundzustand von CO (unten) und der ℓ -Rydbergserien, die auf die rotatorischen Zustände im elektronischen Grundzustand von CO^+ konvergieren (oben). Die neutralen und ionischen Zustände sind durch ihre rovibronische Parität ($+/-$ in kleinen Kreisen) und Gesamtdrehimpulsquantenzahl N (ohne Spin) gekennzeichnet. Der Bahndrehimpulsvektor ℓ des Rydbergelektrons koppelt dabei wie erwähnt mit dem totalen Drehimpulsvektor (ohne Spin) des Ionenrumpfes N^+ gemäss $N = N^+ + \ell$. Die Pfeile zeigen die Photoionisationsübergänge, die im RSR-TI-Spektrum durch Einphotonenanregung aus dem X ${}^1\Sigma^+$ ($N'' = 1$) Niveau gemäss den oben erwähnten Auswahlregeln anregbar sind, unter der Annahme, dass das HOMO s-, p-, d- und f-Bahndrehimpulsanteile aufweist.ⁱⁱ Unter Vernachlässigung der Spins können ausgehend von rotatorischen Grundzuständen mit geradem N'' -Wert Rydbergserien mit $n(\ell = \text{gerade})(N^+ = \text{ungerade})$ und $n(\ell = \text{ungerade})(N^+ = \text{gerade})$ und ausgehend von rotatorischen Grundzuständen mit ungeradem N'' -Wert Rydbergserien mit $n(\ell = \text{gerade})(N^+ = \text{gerade})$ und $n(\ell = \text{ungerade})(N^+ = \text{ungerade})$ angeregt werden.

ⁱⁱ Aus Gründen der Übersicht sind die erlaubten Übergänge aus den anderen rotatorischen Niveaus nicht eingezeichnet.

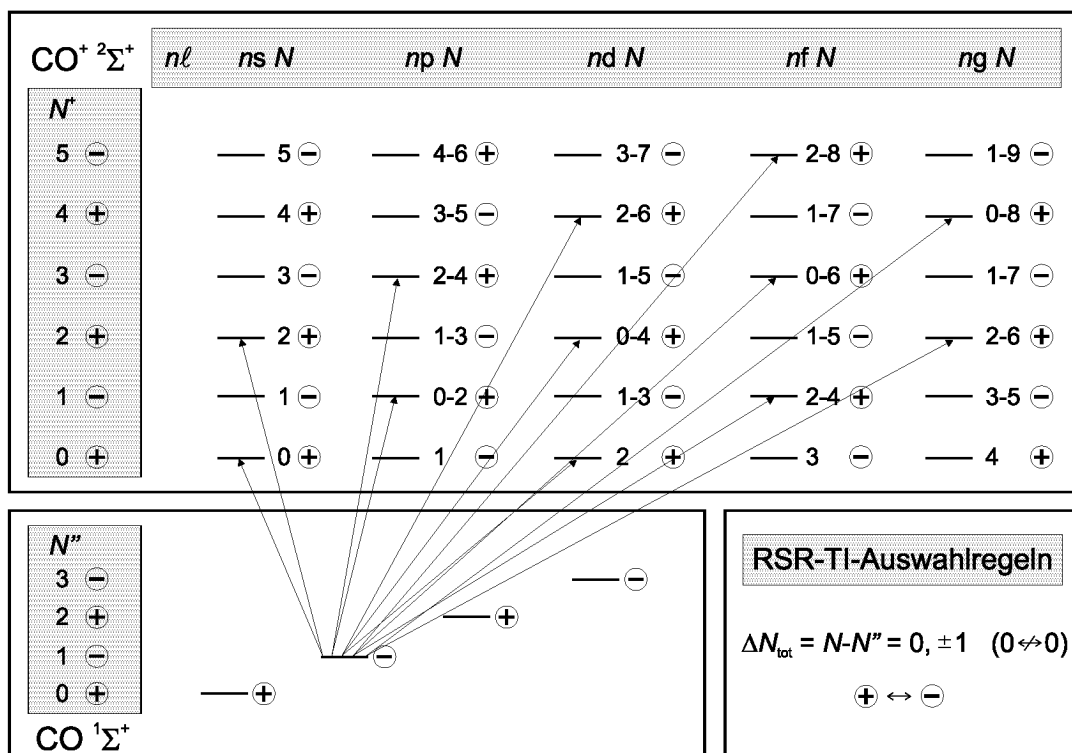


Abbildung 4-8: Schematisches Energieniveaudiagramm der rotatorischen Zustände im elektronischen Grundzustand von CO und der Rydbergserien, die auf die rotatorischen Zustände im elektronischen Grundzustand von CO⁺ konvergieren. Es gilt $N = N' + \ell$. Die rovibronischen Paritäten der Niveaus sind (in kleinen Kreisen) angegeben. Die Pfeile kennzeichnen die im RSR-TI-Spektrum gemäss den Auswahlregeln erlaubten Übergänge ausgehend aus dem X 1Σ⁺ ($N'' = 1$) Niveau von CO.ⁱⁱ

Das Photoionisationsspektrum von CO in der Nähe der X⁺ 2Σ⁺ ($v^+ = 0$) ← X 1Σ⁺ ($v'' = 0$) Ionisationsschwelle ist in Abbildung 4-9 a) dargestellt. Es wurde mit einem elektrischen Feldpuls von 500 V/cm, der 200 ns nach der Photoanregung angelegt wurde, aufgenommen, indem das CO⁺ Ionensignal in Abhängigkeit der VUV-Wellenzahl aufgezeichnet wurde. Die VUV-Strahlung wurde mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Farbstoff-Lasersystem durch Summenfrequenzbildung in atomarem Krypton mit Hilfe der Zweiphotonenresonanz bei 98855.096 cm⁻¹ erzeugt. In der Verstärkungslinie wurde der Farbstoff Pyridine 2 verwendet. Aufgrund der tiefen Temperatur im Überschall-Gasstrahl von ca. 10 K waren im neutralen Grundzustand nur rotatorische Niveaus bis $J'' = N'' = 4$ besetzt. Ausgehend von diesen Grundzustandsniveaus sind derart viele Rydbergserien anregbar, dass sich das Photoionisationsspektrum sehr kompliziert gestaltet. Die Überhäufung von Linien wird wie in N₂ noch durch die Tatsache verstärkt, dass die ($N^+ = J''$) Q'-Schwellen

aufgrund der Ähnlichkeit der neutralen und ionischen Rotationskonstanten (siehe Tabelle 4.2) sehr nahe beieinander liegen. Die aus den Kanalwechselwirkungen resultierenden Störungen in den Positionen und Intensitäten der Rydbergzustände, die hohe Liniendichte und die grosse Anzahl sich überlappender spektraler Strukturen gestalten die Zuordnung der Linien im Photoionisationsspektrum von CO in der Nähe des $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges noch schwieriger als im Photoionisationsspektrum von N_2 .

Abbildung 4-9 b) zeigt das PFI-ZEKE-PE-Spektrum des $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges in CO (siehe auch Abbildung 4-2 b)). Es wurde unter Verwendung eines elektrischen Doppelfeldpulses von 0.17 V/cm ($1.3 \mu\text{s}$ nach der Photoanregung angelegt, Dauer $1 \mu\text{s}$) und -0.09 V/cm aufgenommen, indem das Elektronensignal in Abhängigkeit der VUV-Wellenzahl aufgezeichnet wurde. Lediglich der Q'-Zweig ist nicht aufgelöst. Er besteht aus der Überlagerung der Q'(0-4)-Linien, deren Schwellen aufgrund der Ähnlichkeit der Rotationskonstanten der Grundzustände von CO und CO^+ (siehe Tabelle 4.2) spektral nicht auflösbar waren. Durch Berechnung der Feldverschiebung, unter Berücksichtigung der Feldionisationsdynamik, können aus PFI-ZEKE-PE-Spektren prinzipiell rovibronische Ionisationsschwellen bestimmt werden [45, 46]. Diese Methode ist aber wesentlich ungenauer als die der Rydbergserien-Extrapolation in RSR-TI-Spektren.

Spur c) in Abbildung 4-9 zeigt das RSR-TI-Spektrum des Überganges $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ von CO (siehe auch Abbildung 4-3). Es wurde unter Verwendung eines elektrischen Doppelfeldpulses, der 250 ns nach der Photoanregung angelegt wurde und aus einem 500 ns langen Diskriminationspuls von 1 V/cm und einem Detektionspuls von -1.7 V/cm bestand, aufgenommen. Auch hier wurde das Elektronensignal als Funktion der VUV-Wellenzahl aufgenommen. Wie im PFI-ZEKE-PE-Spektrum ist die Zuordnung der rotatorisch aufgelösten Übergänge oberhalb jeder Linie angegeben. Die Linien im RSR-TI-Spektrum sind als Folge der grösseren Amplitude der angelegten gepulsten Felder breiter und zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Unterhalb jeder rovibronischen Ionisationsschwelle sind Rydbergzustandsaufgelöste Strukturen mit Hauptquantenzahlen n zwischen ca. 140 und 190 erkenn-

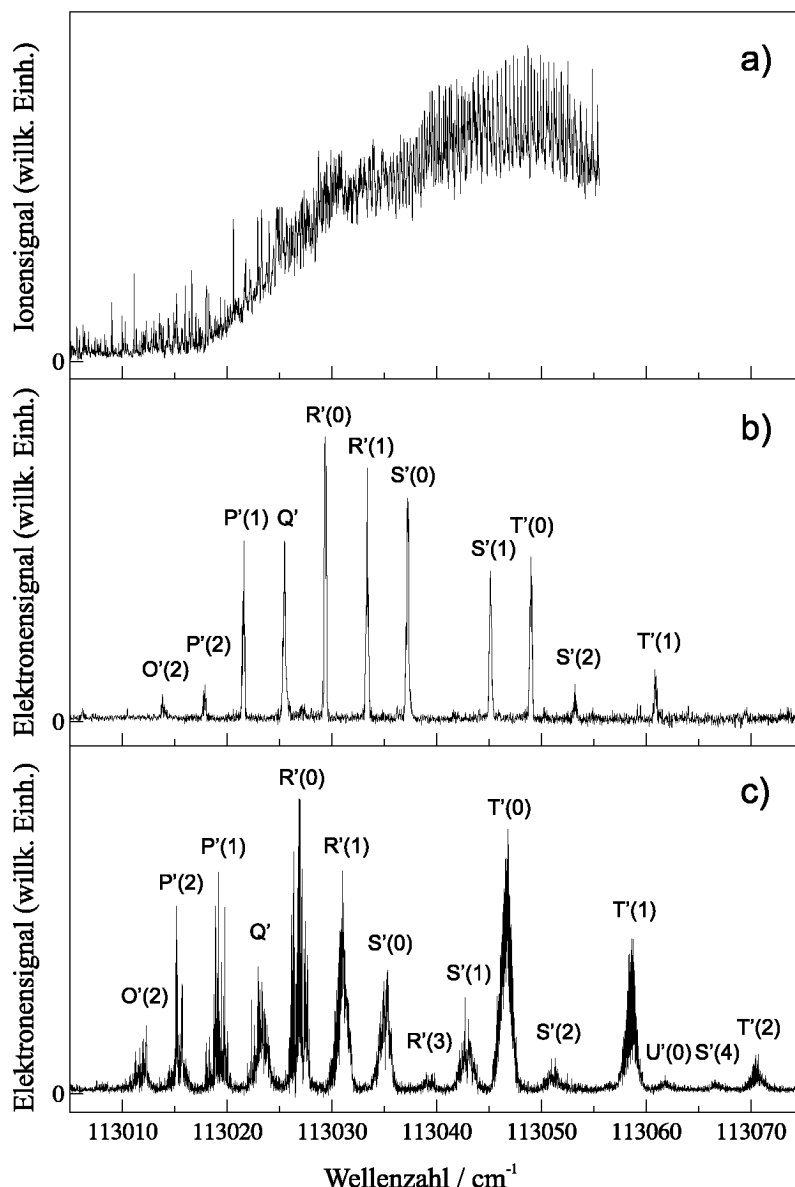


Abbildung 4-9: Photoionisations-, PFI-ZEKE-PE- und RSR-TI-Spektrum von CO in der Nähe des $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges. a) Photoionisationsspektrum, aufgenommen mit einem elektrischen Feldpuls von 500 V/cm, der 200 ns nach der Photoanregung angelegt wurde. b) PFI-ZEKE-PE-Spektrum, aufgenommen mit einem elektrischen Doppelfeldpuls von 0.17 V/cm (1.3 μ s nach der Photoanregung angelegt, Dauer 1 μ s) und -0.09 V/cm. c) RSR-TI-Spektrum, aufgenommen mit einem elektrischen Doppelfeldpuls von 1 V/cm (250 ns nach der Photoanregung angelegt, Dauer 500 ns) und -1.7 V/cm. Die Zuordnung der Übergänge im PFI-ZEKE-PE- und im RSR-TI-Spektrum ist oberhalb der einzelnen Linien angegeben. R'(1) steht zum Beispiel für den Übergang $n\ell^2 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$.

bar. Einige Rydbergserien sind kaum gestört, andere weisen ausgeprägte Strukturen auf, die von Wechselwirkungen mit anderen Kanälen herrühren. Die Serien des Q'-Zweiges sind, wie schon in N₂, energetisch überlagert und können aufgrund der Lini-

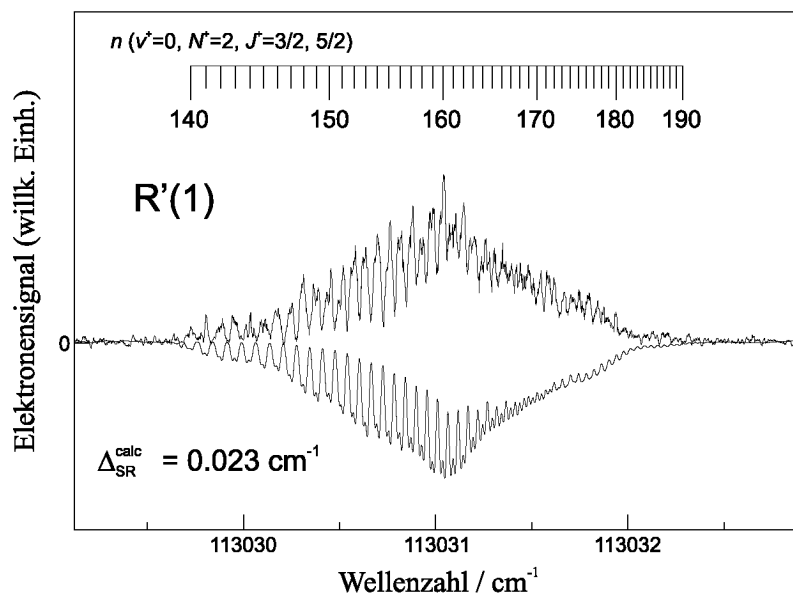


Abbildung 4-10: RSR-TI-Spektrum und Simulation des $R'(1)$ -Überganges $n\ell 2 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ von CO. Die Simulation (unten) zeigt zwei Rydbergserien, die zu den zwei Spin-Rotations-Niveaus $J^+ = 3/2$ und $5/2$ konvergieren, unter Berücksichtigung der experimentellen Auflösung. Um 113031.4 cm^{-1} liegen die Rydbergzustände der einen Serie energetisch genau zwischen den Zuständen der anderen. In diesem Bereich genügt die experimentelle Auflösung nicht mehr, um die Rydbergstruktur zu beobachten. Die im Zuordnungsbalken angegebenen n -Werte entsprechen der ($J^+ = 3/2$) $F_2(2)$ -Komponente.

enüberhäufung nicht aufgelöst und zur Rydbergserien-Extrapolation verwendet werden. Die anderen Zweige zeigen jedoch Rydbergserien, die in energetisch *nichtüberlappenden* Bereichen direkt unterhalb der jeweiligen N^+ -Ionisationsschwellen liegen und enthalten präzise Information über die rovibronischen Ionisationsschwellen, die Kanalwechselwirkungen und die Rydbergserien-Quantendefekte von CO ($v^+ = 0$), wie im Folgenden gezeigt wird. Auch hier soll betont werden, dass die Reduktion der Liniendichte im RSR-TI-Spektrum gegenüber dem überfüllten Photoionisationsspektrum die Zuordnung und das Verständnis dieser spektralen Strukturen überhaupt erst möglich macht.

Jede mit $^2\Sigma^+ (v^+ = 0, N^+)$ bezeichnete Ionisationsschwelle ist durch die Spin-Rotations-Kopplung in $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Dublette aufgespalten, auf welche Rydbergserien konvergieren. Abbildung 4-10 zeigt zum Beispiel den $R'(1)$ -Übergang $n\ell 2 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ von CO aus dem RSR-TI-Spektrum von Abbildung 4-9 c) in vergrößerter Darstellung.

Das Spektrum besteht aus zwei Rydbergserien vergleichbarer Intensität, die auf die zwei Spin-Rotations-Komponenten des $N^+ = 2$ Zustandes konvergieren.

Die Spin-Rotations-Aufspaltung der $F_1(2)$ und $F_2(2)$ Komponenten lässt sich mit Hilfe von Gleichung (4.3) und der Spin-Rotations-Aufspaltungskonstante γ_0 aus Tabelle 4.3 berechnen und beträgt ca. 0.023 cm^{-1} . Summiert man zwei Rydbergserien, deren Schwellen um diesen Betrag getrennt sind und faltet sie mit der experimentellen Linienformfunktion, kann man die relativen Linienpositionen des experimentellen Spektrums gut reproduzieren. Um auch die Intensitäten wiederzugeben, wurde diese Simulation mit der durch Mittelung über 100 Punkte erhaltenen Envelope des experimentellen Spektrums multipliziert.

In Abbildung 4-10 ist die Simulation für den $R'(1)$ -Übergang auf einer invertierten Intensitätsskala dargestellt. Der Zuordnungsbalken oben zeigt die Hauptquantenzahlen n der auf die energetisch tiefere Schwelle $F_2(2)$ konvergierenden Rydbergserie an. Die Simulation gibt das experimentelle Spektrum sehr genau wieder. Man erkennt in der Flanke auf der tiefen Wellenzahlseite, dass sich die Linien der zwei Rydbergserien energetisch beinahe überlagern, und man detektiert an deren Stelle einzelne, leicht verbreiterte Linien. In der Region um 113031.4 cm^{-1} laufen die Linien der zwei Serien energetisch so auseinander, dass die Mitglieder der einen Serie genau zwischen denen der anderen zu liegen kommen. In diesem Bereich genügt die experimentelle Auflösung nicht mehr, um die Rydbergstruktur zu beobachten. Bei höheren Wellenzahlen (um ca. 113031.8 cm^{-1}) findet eine erneute Überlagerung der Serien statt, was zum Wiedererscheinen der Rydbergstruktur führt. Position und Periode dieser Schwebungen hängen empfindlich von der Spin-Rotations-Aufspaltung des ionischen Zustandes ab und sind für jeden Übergang sehr charakteristisch. Mittels Anpassung der Simulation an das experimentelle Spektrum konnte für die $F_2(2)$ Komponente des $R'(1)$ -Überganges die Ionisationsschwelle auf $113035.322(8) \text{ cm}^{-1}$ extrapoliert werden. Durch Addieren der Spin-Rotations-Verschiebung der $F_2(2)$ Komponente bezüglich dem Schwerpunkt beider Komponenten ($\frac{1}{2}\gamma_0 \cdot (N^+ + 1) = \frac{1}{2}\gamma_0 \cdot 3$) wurde die Ionisationsschwelle des Schwerpunktes auf $113035.336(8) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Abbildung 4-11 zeigt als zweites Beispiel den $T'(0)$ -Übergang

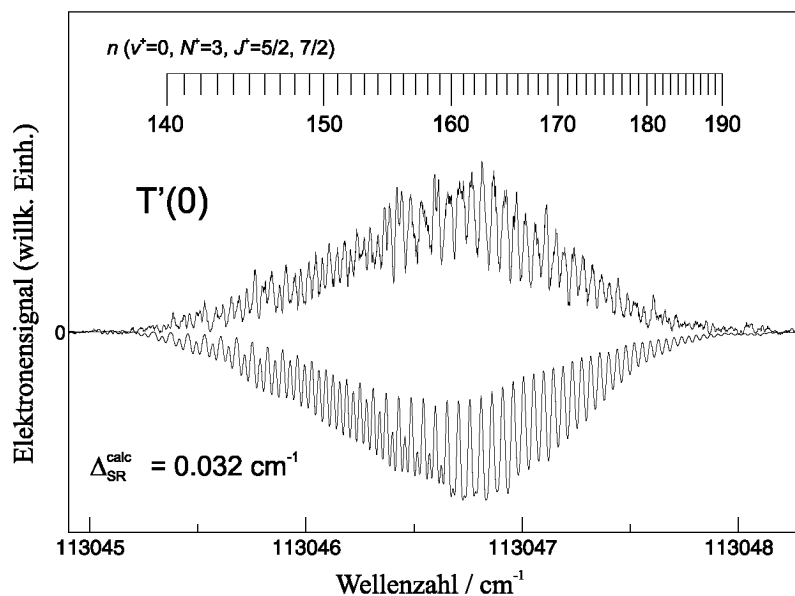


Abbildung 4-11: RSR-TI-Spektrum und Simulation des $T'(0)$ -Überganges $n\ell 3 X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 5/2, 7/2) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ von CO. Die Simulation (unten) zeigt zwei Rydbergserien, die zu den zwei Spin-Rotations-Niveaus $J^+ = 5/2$ und $7/2$ konvergieren, unter Berücksichtigung der experimentellen Auflösung. Im Wellenzahlbereich unterhalb von 113046.7 cm^{-1} beobachtet man die zwei Serien aufgelöst. Bei höheren Wellenzahlen hingegen beginnen die Mitglieder der zwei Serien einander zu überlagern, und man detektiert jeweils nur noch eine (leicht verbreiterte) Linie. Die im Zuordnungsbalken angegebenen n -Werte entsprechen der ($J^+ = 5/2$) $F_2(3)$ -Komponente.

$n\ell 3 X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 5/2, 7/2) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ von CO aus dem RSR-TI-Spektrum von Abbildung 4-9 c) in vergrößerter Darstellung. Die berechnete Spin-Rotations-Aufspaltung für die $N^+ = 3$ Schwelle beträgt ca. 0.032 cm^{-1} . Die wie oben beschrieben erzeugte Simulation des $T'(0)$ -Überganges ist auch hier auf einer invertierten Intensitätsskala dargestellt. Der Zuordnungsbalken zeigt die Hauptquantenzahlen n der auf die energetisch tiefere Schwelle $F_2(3)$ konvergierenden Rydbergserie an. Bei tiefen Wellenzahlen um ca. 113046 cm^{-1} beobachtet man die zwei Rydbergserien vollständig aufgelöst. Erst ab ca. 113046.7 cm^{-1} beginnen die Mitglieder der zwei Serien einander zu überlagern, und man detektiert jeweils nur noch eine (leicht verbreiterte) Linie. Durch Anpassen der Simulation an das experimentelle Spektrum konnte auch für den $T'(0)$ -Übergang eine genaue Ionisationsschwelle des Spin-Rotations-Schwerpunktes von $113050.984(11) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Mit dieser Methode konnten für die Übergänge $P'(2)$, $P'(1)$, $R'(0)$, $R'(1)$,

Tabelle 4.7: Durch Rydbergserien-Extrapolation der Linien im RSR-TI-Spektrum (Abbildung 4-9 c)) bestimmte rovibronische Ionisationsschwellen des $X^+ \ ^2\Sigma^+$ ($v^+ = 0$) \leftarrow $X \ ^1\Sigma^+$ ($v'' = 0$) Überganges in CO. Die angegebenen Schwellen entsprechen den Schwerpunktspositionen der jeweiligen Spin-Rotations-Komponenten $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$. Die letzte Spalte zeigt die aus den jeweiligen Schwellen berechneten Zentren der $v^+ = 0$ Bande. Der gewichtete Mittelwert der Bandenzentren (BZ) von $v^+ = 0$ beträgt $113027.375(4) \text{ cm}^{-1}$. In Klammern ist jeweils die Unsicherheit 1σ der Extrapolation angegeben.

Überg.	Anfangszust.	Endzust.	Schwelle / cm^{-1}	$v^+ = 0$ BZ / cm^{-1}
P'(2)	$J'' = N'' = 2$	$n\ell 1$	113019.782(19)	113027.382(19)
P'(1)	$J'' = N'' = 1$	$n\ell 0$	113023.530(13)	113027.375(13)
R'(0)	$J'' = N'' = 0$	$n\ell 1$	113031.308(11)	113027.373(11)
R'(1)	$J'' = N'' = 1$	$n\ell 2$	113035.336(8)	113027.377(8)
T'(0)	$J'' = N'' = 0$	$n\ell 3$	113050.984(11)	113027.375(11)
T'(1)	$J'' = N'' = 1$	$n\ell 4$	113062.874(6)	113027.372(6)
T'(2)	$J'' = N'' = 2$	$n\ell 5$	113074.860(13)	113027.377(13)

T'(0), T'(1) und T'(2) Ionisationsschwellen extrapoliert werden, die in Tabelle 4.7 aufgelistet sind. Die spektralen Positionen der extrapolierten Rydbergzustände sind in den Tabellen im Anhang C.1 angegeben. Die Linien der anderen experimentell beobachteten Übergänge erlaubten nicht, Ionisationsschwellen mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, weil sie entweder mit nur schwacher Intensität detektiert wurden (R'(3), S'(2), U'(0), S'(4)), durch Kanalwechselwirkungen zu stark gestört waren und keine auf die jeweilige Schwelle konvergierende Rydbergserie erkennbar war (S'(0), S'(1)) oder im Fall der Q'-Übergänge alle Rydbergserien energetisch überlagert waren und so die Liniendichte im Spektrum zu hoch war, um die einzelnen Serien extrapolieren zu können (siehe auch Abbildungen 4-19 bis 4-24).

Aus jeder Ionisationsschwelle in Tabelle 4.7 kann unter Verwendung von Gleichung (4.1) und den Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten in Tabelle 4.2 jeweils das Bandenzentrum von $v^+ = 0$, bzw. die erste adiabatische Ionisationsschwelle von CO, die durch den Übergang $X^+ \ ^2\Sigma^+$ ($v^+ = 0$, $N^+ = 0$, $J^+ = 1/2$) \leftarrow $X \ ^1\Sigma^+$ ($v'' = 0$, $J'' = N'' = 0$) definiert ist, berechnet werden. Die letzte Spalte von Tabelle 4.7 zeigt die so berechneten Bandenzentren (BZ) von $v^+ = 0$, deren gewichteter Mittelwert bei $113027.375(4) \text{ cm}^{-1}$ liegt.

Einige der beobachteten Linien im RSR-TI-Spektrum des $X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X^+ 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'')$ Überganges in CO offenbaren durch Kanalwechselwirkungen verursachte Störungen. Die tiefen n -Zustände, die auf die Schwellen $N^+ + 1$ oder $N^+ + 2$ konvergieren, wechselwirken durch Dipol- ($\Delta N^+ = 1$) oder Quadrupolkopplung ($\Delta N^+ = 2$) mit den hohen, pseudokontinuierlichen Rydbergzuständen der Serien, die auf die ionischen N^+ -Schwellen konvergieren und werden im RSR-TI-Spektrum detektiert. Obwohl die n -Werte dieser Zustände zu tief für eine direkte Feldionisation sind, geschieht die Feldionisation als Folge der Kanalkopplungen.

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben wurde, können Kanalwechselwirkungen asymmetrische Fano-Linienformen im Spektrum zur Folge haben. Betrachtet man zum Beispiel den $S'(0)$ -Übergang von CO näher, wie er in Abbildung 4-12 e) mit einer dünnen Linie dargestellt ist, erkennt man Mitglieder mit $n \approx 140$ -190 der Rydbergserie, die auf $N^+ = 2$ konvergiert, sowie Mitglieder $n = 81$ -86 der Serie, die auf $N^+ = 3$ konvergiert. Die Positionen der zwei Serien sind mit Zuordnungsbalken gekennzeichnet. Die Beobachtung der Interferenz beider Serien impliziert, dass die Rydbergzustände des $T'(0)$ -Überganges $n\ell 3 X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X^+ 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ durch Dipolwechselwirkung mit den hohen n -Werten des $S'(0)$ -Überganges koppeln. Nur deshalb sind sie in der Linie des $S'(0)$ -Überganges sichtbar und werden mit asymmetrischen Linienformen beobachtet. Diese Linienformen des $T'(0)$ -Überganges können durch nichtlineare Anpassung von Gleichung (4.4) an das Spektrum simuliert werden. Durch Vorgabe der Ionisationsschwelle IS und der Rydbergkonstante R können die anderen fünf Parameter A_0 , A , W , q und μ angepasst werden.ⁱⁱⁱ

Die Methode, die zur nichtlinearen Kurvenanpassung von Gleichung (4.4) an die Rydbergzustände des $T'(0)$ -Überganges verwendet wurde, wird im Folgenden mit Hilfe von Abbildung 4-12 beschrieben. Die Rydbergkonstante für CO hat den Wert $109735.165 \text{ cm}^{-1}$ und die Ionisationsschwelle des $T'(0)$ -Überganges liegt (unter Berücksichtigung der Kalibrationsgenauigkeit von 0.016 cm^{-1} des Farbstoff-Lasersystems) bei $113050.984 \pm 0.016 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Tabelle 4.7). Aus dem experimentellen Spektrum wird durch Mittelung über 30 Punkte die Linienform der Ryd-

ⁱⁱⁱ Die Werte von A_0 und A spielen im weiteren Verlauf keine Rolle und werden nicht mehr betrachtet.

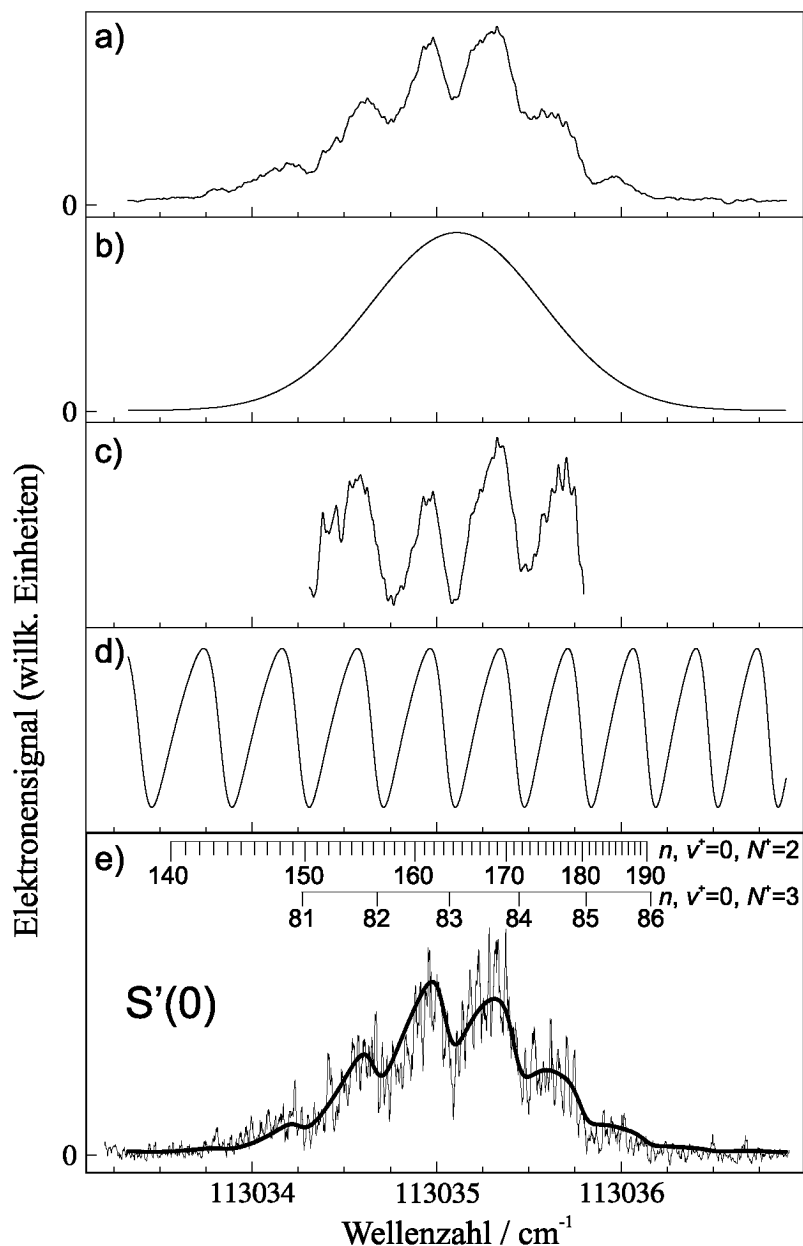


Abbildung 4-12: Schematisch dargestellter Ablauf der Erzeugung der Linienform-Simulationen. a): 30-Punkte-Mittel des im RSR-TI-Spektrum beobachteten $S'(0)$ -Überganges $n\ell 2 X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ von CO. b): Gaussförmige Envelope. c): Spur a) dividiert durch Spur b). d): Periodische Linienform-Simulation gemäss Gleichung (4.4). e) dünne Linie: experimentell beobachtete Linienform, dicke Linie: Simulation der störenden Zustände des $T'(0)$ -Überganges $n\ell 3 X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ (Spur d) multipliziert mit Spur b)).

bergzustände des $T'(0)$ -Überganges erhalten (Abbildung 4-12 a)). Dabei wird nur soweit gemittelt, dass sich die Linienbreite der $T'(0)$ -Zustände nicht vergrössert. Spur b) aus Abbildung 4-12 stellt eine Gaussförmige Envelope der $S'(0)$ -Linie dar, die die Feldionisationsausbeute wiedergibt. Durch Division von Spur a) durch Spur

Tabelle 4.8: Aus den Linienform-Simulationen gemäss Gleichung (4.4) erhaltene Linienbreitenfaktoren W , Linienbreiten Γ , Gütefaktoren q und Quantendefekte μ der beobachteten $n\ell N^+ X^+ {}^2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X {}^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Übergänge in CO. In Klammern sind jeweils die Unsicherheiten 1σ der nichtlinearen Anpassung angegeben. WW bezeichnet die beobachtete Kanalwechselwirkung (D: Dipolwechselwirkung, Q: Quadrupolwechselwirkung).

Überg.	n	in Linie	WW	W	Γ/cm^{-1}	q	μ
T'(0)	81-86	S'(0)	D	0.611(22)	0.134(5)-0.161(6)	-0.71(5)	-0.013(10)
T'(0)	66-69	R'(0)	Q	0.342(13)	0.145(5)-0.166(6)	-0.09(3)	-0.026(6)
T'(1)	72-76	S'(1)	D	0.405(13)	0.123(4)-0.151(5)	-0.350(28)	-0.037(6)

b) kann die Abhängigkeit der Amplituden der Rydbergzustände von der Feldionisationsdynamik eliminiert werden und eine einigermaßen konstante Intensität der Zustände erzeugt werden, die eine Voraussetzung für die nichtlineare Kurvenanpassung mittels Gleichung (4.4) darstellt.^{iv} Spur c) zeigt das Ergebnis dieser Division, das durch ein gutes Verhältnis von Signal zu Rauschen charakterisiert ist. Fixieren von IS und R und Anpassen der anderen fünf Parameter von Gleichung (4.4) an Spur c) liefert eine Simulation der Fano-Profile im Bereich zwischen 113034.4 cm^{-1} und 113035.8 cm^{-1} , die aufgrund ihrer Periodizität auf den gesamten in Abbildung 4-12 dargestellten Wellenzahlbereich ausgedehnt werden kann (Spur d)). Durch Multiplikation von Spur d) mit der Gaussevelope in Spur b) erhält man eine Simulation, die die Linienform der Rydbergzustände $n = 81-86$ des T'(0)-Überganges sehr gut wiedergibt (dicke Linie in Spur e) von Abbildung 4-12).

Der aus der Anpassung resultierende Quantendefekt μ weist den Wert $-0.013(10)$ und der Linienbreitenfaktor W den Wert $0.611(22)$ auf. Aus W berechnet sich mit Hilfe von Gleichung (4.5) für den beobachteten n -Bereich von 81-86 eine Linienbreite Γ zwischen $0.134(5) \text{ cm}^{-1}$ und $0.161(6) \text{ cm}^{-1}$. Der Gütefaktor von $q = -0.71(5)$ zeigt, dass in beide Kanäle ($N^+ = 2$ und $N^+ = 3$) eine Anregungsintensität existiert, was zu der beobachteten asymmetrischen, nicht Lorentzförmigen Linienform führt (siehe auch Kapitel 4.1).

Im Allgemeinen ist die Bestimmung einer Ionisationsschwelle genauer, je hö-

^{iv} Im kleinen n -Bereich, der hier betrachtet wird, spielt die zu $\frac{1}{n^3}$ proportionale Abnahme der Intensität der Übergänge zu Rydbergzuständen eine vernachlässigbare Rolle.

Tabelle 4.9: Die gemäss Auswahlregeln möglichen Endzustände $n\ell N_{N\text{Parität}}^+$ der in Tabelle 4.8 beschriebenen Übergänge.

Überg.	n	in Linie	$n\ell N_{N\text{Parität}}^+$
T'(0)	81-86	S'(0)	$nd3_{1-}, (ng3_{1-})$
T'(0)	66-69	R'(0)	$nd3_{1-}, (ng3_{1-})$
T'(1)	72-76	S'(1)	$nd4_{2+}, (ng4_{0-2+})$

her die Hauptquantenzahlen der extrapolierten Rydbergzustände sind, weil hohe Rydbergzustände weniger gestört sind und schon nahe an der Schwelle liegen, auf die sie konvergieren.^v Um genaue Quantendefekte zu erhalten, benutzt man jedoch besser tiefe Rydbergzustände, weil deren Linienpositionen, wie schon erwähnt, empfindlicher dafür sind: Bei tiefen Hauptquantenzahlen ist der Abstand benachbarter Zustände, welcher proportional zu n^{-3} ist, grösser, wodurch die Linienposition viel genauere Information über die effektive Hauptquantenzahl enthält. Daher wurden bei beobachteten Interferenzen zweier Kanäle im RSR-TI-Spektrum von CO jeweils die asymmetrischen Linienformen der Serie des *geschlossenen* Kanales mit *tieferen* Hauptquantenzahlen angepasst und daraus genaue Quantendefekte bestimmt.

Tabelle 4.8 zeigt die aus den Linien S'(0), R'(0) und S'(1) des $X^+ \ ^2\Sigma^+$ ($v^+ = 0$) \leftarrow $X \ ^1\Sigma^+$ ($v'' = 0$) Überganges in CO durch nichtlineare Anpassung ermittelten Linienbreitenfaktoren W , Linienbreiten Γ (gemäss Gleichung (4.5) aus W berechnet), Gütefaktoren q und Quantendefekte μ der Rydbergserien, die zu $N^+ = 3$ und 4 konvergieren. Die vorgegebenen Werte IS für die Ionisationsschwellen der Übergänge T'(0) und T'(1) stammen aus Tabelle 4.7. Die beobachteten Hauptquantenzahlen n sind in der zweiten Spalte angegeben. Die vierte Spalte von Tabelle 4.8 gibt die Art der Kanalwechselwirkung (WW) an, durch die die T'(0)- und T'(1)-Übergänge in den S'(0)-, R'(0)- und S'(1)-Linien sichtbar werden.

Bemerkenswert ist, dass der T'(0)-Übergang sowohl in der S'(0)-Linie (durch

^v Daher wurden, wie weiter oben beschrieben, jeweils die beobachteten hohen Rydbergzustände mit n zwischen ca. 140 und 190 zur Extrapolation von Ionisationsschwellen benutzt; siehe Tabelle 4.7 und Anhang C.1.

Tabelle 4.10: In der Literatur angegebene Bereiche von Quantendefekten für CO im Hundschen Fall (b) [110–117].

Quantendefekt $\mu_{\ell\lambda}$
$0.91 < \mu_{s\sigma} < 0.95$
$0.64 < \mu_{p\sigma} < 0.72$
$0.58 < \mu_{p\pi} < 0.67$
$0.13 < \mu_{d\sigma} < 0.20$
$-0.02 < \mu_{d\pi} < 0.13$
$\mu_{f\sigma} \approx 0.02$

Dipolwechselwirkung), als auch in der $R'(0)$ -Linie (durch Quadrupolwechselwirkung) beobachtet wird. Die ermittelten Quantendefekte von $-0.013(10)$ und $-0.026(6)$ lassen vermuten, dass in beiden Fällen dieselbe Rydbergserie $nd3_1^-$ gesehen wird. Aufgrund der Ähnlichkeit der berechneten Linienbreiten Γ kann angenommen werden, dass alle beobachteten Kanalkopplungen vergleichbar stark sind.

Die letzte Spalte von Tabelle 4.9 gibt die gemäss den RSR-TI-Auswahlregeln erlaubten Endzustände $n\ell N_{N^{\text{Parität}}}^+$ an. Dabei wird angenommen, dass das HOMO von CO aus s-, p- und d-Anteilen besteht und daher prinzipiell s-, p-, d- und f-Rydbergzustände angeregt werden können. Eine Bestätigung dafür, dass f-Zustände angeregt werden, ist die Tatsache, dass der $U'(0)$ -Übergang beobachtet wurde, dessen Endzustände aufgrund der Auswahlregeln zur $nf4_1^-$ Rydbergserie gehören (siehe auch Abbildung 4-8).

Unter der Annahme, dass das HOMO auch einen leichten f-Anteil besitzt, könnten auch die in Klammern angegebenen g-Rydbergserien beobachtet werden. Das setzt jedoch voraus, dass der V' -Zweig ($\Delta N = N^+ - N'' = 5$), dessen angeregte Rydbergserien aus g-Zuständen bestehen würden, eine nichtverschwindende Intensität besitzt. Dies kann nicht beurteilt werden, da der tiefstenergetische Übergang des V' -Zweiges ($V'(0)$) im Spektrum bei einer Wellenzahl von ca. 113082 cm^{-1} erwartet wird, was ausserhalb des aufgenommenen Wellenzahlbereiches des RSR-TI-Spektrums von Abbildung 4-9 c) liegt.

Tabelle 4.10 zeigt die in der Literatur angegebenen Bereiche von Quantendefekten für CO im Hundschen Fall (b) [110–117]. Der Vergleich zeigt, dass die in Tabelle 4.8 aufgelisteten und im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Quantendefekte, die für den Hundschen Fall (d) hoher Rydbergzustände gelten, prinzipiell zu d-Zuständen gehören können, was die Zuordnung in der letzten Spalte von Tabelle 4.9 bestätigt.

4.2.3 CO $v^+ = 1$

Im Folgenden wird die Auswertung des RSR-TI-Spektrums des $X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges von CO diskutiert, die sich sehr ähnlich zu der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Auswertung des Überganges zu $v^+ = 0$ gestaltet. Auf die Unterschiede dieser zwei Übergänge wird in Kapitel 4.3.2 eingegangen.

Das Photoionisationsspektrum von CO in der Nähe der $X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Ionisationsschwelle ist in Abbildung 4-13 a) dargestellt. Es wurde mit einem elektrischen Feldpuls von 86 V/cm, der 500 ns nach der Photoanregung angelegt wurde, aufgenommen, indem das CO^+ Ionensignal in Abhängigkeit der VUV-Wellenzahl aufgezeichnet wurde. Die VUV-Strahlung wurde mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Farbstoff-Lasersystem durch Summenfrequenzbildung in atomarem Krypton mit Hilfe der Zweiphotonenresonanz bei $98855.096 \text{ cm}^{-1}$ erzeugt. In der abstimmbaren Verstärkungslinie wurde der Farbstoff Rhodamine 6G verwendet. Das Photoionisationsspektrum zeigt, wie schon in der Nähe der $v^+ = 0$ Schwelle, ein sehr kompliziertes Erscheinungsbild, und die Linien lassen sich nur schwer zuordnen.

In Analogie zu Abbildung 4-9 zeigen die Spuren b) und c) von Abbildung 4-13 das PFI-ZEKE-PE-Spektrum und das RSR-TI-Spektrum des $X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges in CO. Die Spektren wurden mit denselben elektrischen Doppelfeldpulsen, die schon für die $v^+ = 0$ Schwelle verwendet wurden, aufgenommen.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Spin-Rotations-Aufspaltungskonstanten γ_0 und γ_1 der Vibrationszustände $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ in CO^+ (siehe Tabelle 4.3) sind die

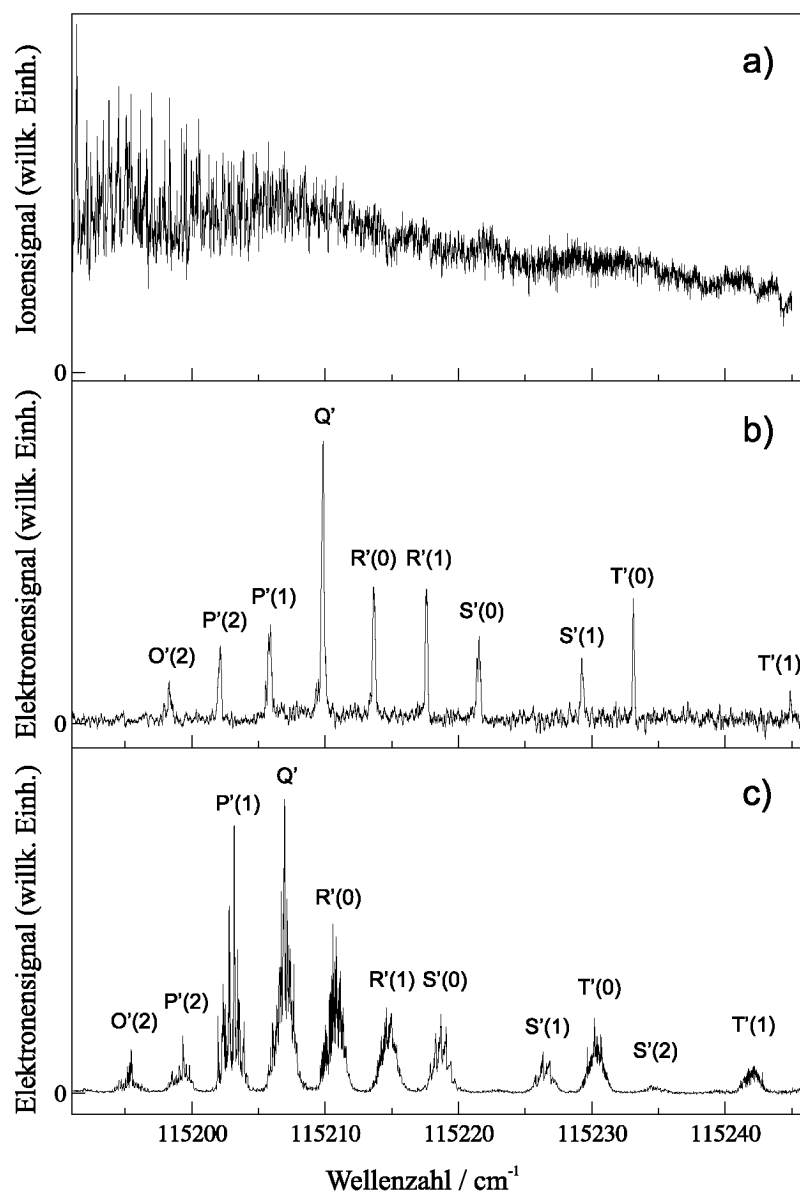


Abbildung 4-13: Photoionisations-, PFI-ZEKE-PE- und RSR-TI-Spektrum von CO in der Nähe des $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges. a) Photoionisationsspektrum, aufgenommen mit einem elektrischen Feldpuls von 86 V/cm, der 500 ns nach der Photoanregung angelegt wurde. b) PFI-ZEKE-PE-Spektrum, aufgenommen mit einem elektrischen Doppelfeldpuls von 0.17 V/cm (1.3 μ s nach der Photoanregung angelegt, Dauer 1 μ s) und -0.09 V/cm. c) RSR-TI-Spektrum, aufgenommen mit einem elektrischen Doppelfeldpuls von 1 V/cm (250 ns nach der Photoanregung angelegt, Dauer 500 ns) und -1.7 V/cm. Die Zuordnung der Übergänge im PFI-ZEKE-PE- und im RSR-TI-Spektrum ist oberhalb der einzelnen Linien angegeben. R'(1) steht zum Beispiel für den Übergang $n\ell^2 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$.

Spin-Rotations-Aufspaltungen in diesen Zuständen beinahe identisch. Als Beispiel zeigt Abbildung 4-14 den R'(1)-Übergang $n\ell^2 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ von CO aus dem RSR-TI-Spektrum von Abbildung

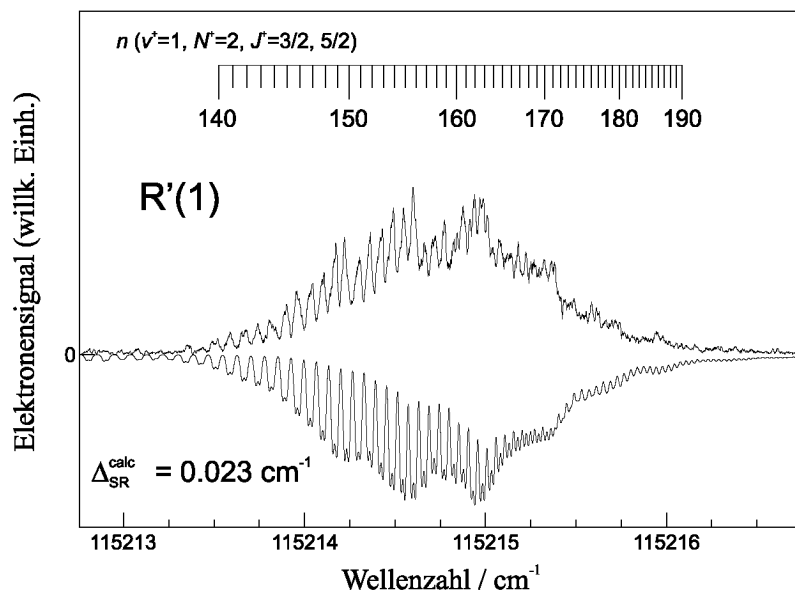


Abbildung 4-14: RSR-TI-Spektrum und Simulation des R'(1)-Überganges $n\ell^2 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ von CO. Die Simulation (unten) zeigt zwei Rydbergserien, die zu den zwei Spin-Rotations-Niveaus $J^+ = 3/2$ und $5/2$ konvergieren, unter Berücksichtigung der experimentellen Auflösung. Um 115215.3 cm^{-1} liegen die Rydbergzustände der einen Serie energetisch genau zwischen den Zuständen der anderen. In diesem Bereich genügt die experimentelle Auflösung nicht mehr, um die Rydbergstruktur zu beobachten. Die Struktur der gesamten Linie lässt zudem eine Störung durch den S'(1)-Übergang aufgrund einer Dipol-Kanalwechselwirkung erkennen. Die im Zuordnungsbalken angegebenen n -Werte entsprechen der ($J^+ = 3/2$) $F_2(2)$ -Komponente.

4-13 c) in vergrößerter Darstellung. Die Ähnlichkeit zum R'(1)-Übergang in $v^+ = 0$ aus Abbildung 4-10 ist offensichtlich: Es wird derselbe n -Bereich detektiert, und es fällt auf, dass auch hier in der Region $n \approx 170$ (um 115215.3 cm^{-1}) die Mitglieder der einen Serie genau zwischen denen der anderen zu liegen kommen und die Auflösung nicht mehr genügt, um die Rydbergstruktur zu beobachten. Es offenbart sich also aufgrund der beinahe identischen Spin-Rotations-Aufspaltung eine ähnliche Schwebung, wie sie im R'(1)-Übergang von $v^+ = 0$ beobachtet wurde.

Im Unterschied zu $v^+ = 0$ lässt die Struktur der R'(1)-Linie hier jedoch eine Störung durch die Rydbergserie $n\ell^3 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ des S'(1)-Überganges aufgrund einer Dipol-Kanalwechselwirkung dieser zwei Kanäle erkennen. Beobachtet werden die Zustände $n = 81-87$ der S'(1)-Serie, die in das Pseudokontinuum der R'(1)-Serie autoionisieren (siehe auch Abbildung 4-21), was zu den Intensitätsveränderungen führt, die schon in einigen Linien des

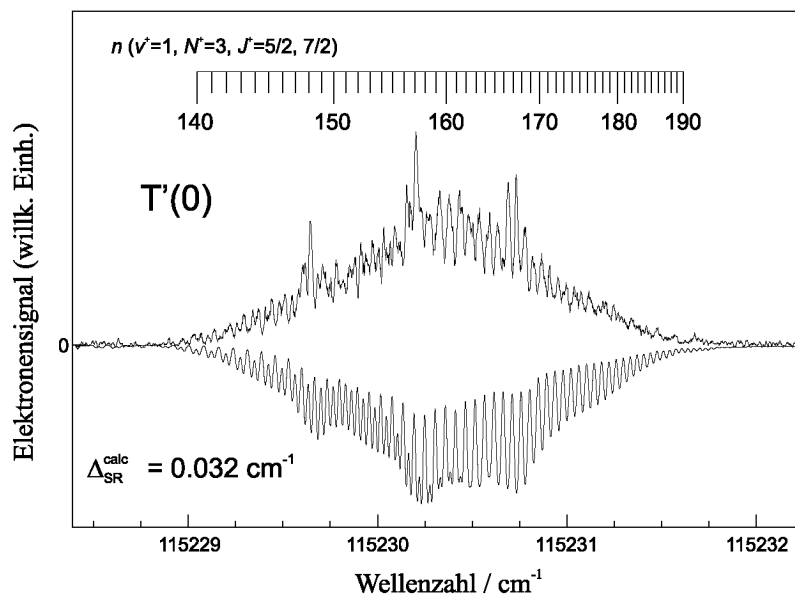


Abbildung 4-15: RSR-TI-Spektrum und Simulation des $T'(0)$ -Überganges $n\ell 3 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 5/2, 7/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ von CO. Die Simulation (unten) zeigt zwei Rydbergserien, die zu den zwei Spin-Rotations-Niveaus $J^+ = 5/2$ und $7/2$ konvergieren, unter Berücksichtigung der experimentellen Auflösung. Im Wellenzahlbereich unterhalb von 115230.4 cm^{-1} beobachtet man die zwei Serien aufgelöst. Bei höheren Wellenzahlen hingegen beginnen die Mitglieder der zwei Serien einander zu überlagern, und man detektiert jeweils nur noch eine (leicht verbreiterte) Linie. Die Struktur der gesamten Linie lässt zudem eine Störung durch den $U'(0)$ -Übergang aufgrund einer Dipol-Kanalwechselwirkung erkennen. Die im Zuordnungsbalken angegebenen n -Werte entsprechen der ($J^+ = 5/2$) $F_2(3)$ -Komponente.

$v^+ = 0$ Überganges gesehen wurden.

Die Ermittlung von rovibronischen Ionisationsschwellen aus der Rydbergzustandsaufgelösten Struktur der verschiedenen Linien im RSR-TI-Spektrum gestaltet sich analog zu Kapitel 4.2.2. Mittels Anpassung der Simulation an das experimentelle Spektrum konnte für die $F_2(2)$ Komponente des $R'(1)$ -Überganges die Ionisationsschwelle auf $115219.111(16) \text{ cm}^{-1}$ extrapoliert werden. Durch Addieren der Spin-Rotations-Verschiebung der $F_2(2)$ Komponente bezüglich dem Schwerpunkt beider Komponenten ($\frac{1}{2}\gamma_1 \cdot (N^+ + 1) = \frac{1}{2}\gamma_1 \cdot 3$) wurde die Ionisationsschwelle des Schwerpunktes auf $115219.125(16) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Abbildung 4-15 zeigt in Analogie zu Kapitel 4.2.2 den $T'(0)$ -Übergang $n\ell 3 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 5/2, 7/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ von CO aus dem RSR-TI-Spektrum von Abbildung 4-13 c) in vergrößerter Darstellung. Auch hier beobachtet man aufgrund der beinahe identischen Spin-Rotations-

Tabelle 4.11: Durch Rydbergserien-Extrapolation der Linien im RSR-TI-Spektrum (Abbildung 4-13 c)) bestimmte rovibronische Ionisationsschwellen des $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges in CO. Die angegebenen Schwellen entsprechen den Schwerpunktspositionen der jeweiligen Spin-Rotations-Komponenten $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$. Die letzte Spalte zeigt die aus den jeweiligen Schwellen berechneten Zentren der $v^+ = 1$ Bande. Der gewichtete Mittelwert der Bandenzentren (BZ) von $v^+ = 1$ beträgt $115211.274(5) \text{ cm}^{-1}$. In Klammern ist jeweils die Unsicherheit 1σ der Extrapolation angegeben.

Überg.	Anfangszust.	Endzust.	Schwelle / cm^{-1}	$v^+ = 1$ BZ / cm^{-1}
P'(2)	$J'' = N'' = 2$	$n\ell 1$	115203.640(21)	115211.278(21)
P'(1)	$J'' = N'' = 1$	$n\ell 0$	115207.441(31)	115211.286(31)
R'(0)	$J'' = N'' = 0$	$n\ell 1$	115215.172(10)	115211.275(10)
R'(1)	$J'' = N'' = 1$	$n\ell 2$	115219.125(16)	115211.280(16)
T'(0)	$J'' = N'' = 0$	$n\ell 3$	115234.651(7)	115211.271(7)
T'(1)	$J'' = N'' = 1$	$n\ell 4$	115246.400(23)	115211.279(23)

Aufspaltung wie in $v^+ = 0$ ein ähnliches Verhalten: Im Bereich unterhalb $n \approx 160$ (um 115230.4 cm^{-1}) sind die zwei Rydbergserien, die auf die Spin-Rotations-Komponenten $J^+ = 5/2$ und $7/2$ konvergieren, vollständig aufgelöst. Oberhalb detektiert man jeweils nur noch eine Linie.

Die Struktur der T'(0)-Linie lässt hier im Gegensatz zu $v^+ = 0$ jedoch eine Störung durch die Rydbergserie $n\ell 4 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ des U'(0)-Überganges aufgrund einer Dipol-Kanalwechselwirkung dieser zwei Kanäle erkennen. Beobachtet werden die Zustände $n = 72-76$ der U'(0)-Serie, die in das Pseudokontinuum der T'(0)-Serie autoionisieren (siehe auch Abbildung 4-23), was zu den äusserst schmalen beobachteten Intensitätsveränderungen führt.

Durch Anpassen der Simulationen an die experimentellen Spektren war es möglich, für die Übergänge P'(2), P'(1), R'(0), R'(1), T'(0) und T'(1) Ionisationsschwellen zu extrapolieren, die in Tabelle 4.11 aufgelistet sind. Die spektralen Positionen der zur Extrapolation verwendeten Rydbergzustände sind in den Tabellen im Anhang C.2 angegeben. Die Linien der anderen experimentell beobachteten Übergänge erlaubten aus denselben Gründen, die in Kapitel 4.2.2 erwähnt wurden, nicht, Ionisationsschwellen mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Für den $v^+ = 1$

Tabelle 4.12: Erste adiabatische Ionisationsschwelle von CO in der Literatur.

Schwelle / cm^{-1}	Literaturstelle
113029 ± 2	Ogawa <i>et al.</i> [111]
113031.3 ± 2.2	Erman <i>et al.</i> [118]
113025.6 ± 1.5	Kong <i>et al.</i> [88]
113027.5(3)	Mellinger <i>et al.</i> [119]
113027.367 ± 0.016	diese Arbeit

Übergang wurde, im Gegensatz zum $v^+ = 0$ Übergang, die T'(2)-Linie nicht aufgenommen.

Die letzte Spalte von Tabelle 4.11 zeigt die aus den rovibronischen Ionisationsschwellen mittels Gleichung (4.1) und den Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten aus Tabelle 4.2 berechneten Bandenzentren (BZ) von $v^+ = 1$, deren gewichteter Mittelwert bei $115211.274(5) \text{ cm}^{-1}$ liegt. Subtrahiert man von diesem Wert den Abstand $G(1)$ zwischen den rotationslosen Schwingungszuständen $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ von Haridass *et al.* [96] (in Tabelle 4.3 gegeben), erhält man zusätzlich zu dem in Kapitel 4.2.2 bestimmten Wert von $113027.375(4) \text{ cm}^{-1}$ einen zweiten Wert für die erste adiabatische Ionisationsschwelle von CO von $113027.353(5) \text{ cm}^{-1}$.

Die Bildung des gewichteten Mittelwertes ergibt, unter Berücksichtigung der Kalibrationsgenauigkeit des verwendeten Farbstoff-Lasersystems, für die erste adiabatische Ionisationsschwelle von CO, die durch den Übergang $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, N^+ = 0, J^+ = 1/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ definiert ist, einen neuen, äusserst genauen Wert von $(113027.367 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$. Tabelle 4.12 zeigt zum Vergleich die in der Literatur erhältlichen Ionisationsschwellen von CO. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert steht im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen mit den von Ogawa *et al.* [111] und Mellinger *et al.* [119] publizierten Ionisationsschwellen in Einklang, ist aber um ein bis zwei Grössenordnungen genauer.

Einige der beobachteten Linien im RSR-TI-Spektrum des $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'')$ Überganges in CO offenbaren Störungen verursacht durch Kanalwechselwirkungen, wie sie auch schon für $v^+ = 0$ gesehen wurden. Tabelle 4.13

Tabelle 4.13: Aus den Linienform-Simulationen gemäss Gleichung (4.4) erhaltene Linienbreitenfaktoren W , Linienbreiten Γ , Gütefaktoren q und Quantendefekte μ der beobachteten $n\ell N^+ X^+ {}^2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X {}^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Übergänge in CO. In Klammern sind jeweils die Unsicherheiten 1σ der nichtlinearen Anpassung angegeben. WW bezeichnet die beobachtete Kanalwechselwirkung (D: Dipolwechselwirkung, Q: Quadrupolwechselwirkung).

Überg.	n	in Linie	WW	W	Γ/cm^{-1}	q	μ
Q'(2)	92-100	P'(2)	D	1.03(5)	0.147(7)-0.190(10)	∞	0.8(4)
R'(1)	92-100	Q'(1)	D	0.501(24)	0.070(3)-0.090(4)	-0.19(5)	0.171(13)
R'(1)	79-86	P'(1)	Q	1.55(4)	0.347(9)-0.448(11)	0.19(4)	0.520(10)
S'(0)	91-99	R'(0)	D	0.77(4)	0.113(6)-0.145(8)	-0.42(10)	0.52(3)
S'(1)	80-87	R'(1)	D	0.546(17)	0.119(4)-0.153(5)	-1.46(9)	0.670(10)
T'(0)	80-87	S'(0)	D	0.469(6)	0.099(2)-0.128(2)	-1.03(2)	-0.014(2)
T'(1)	72-76	S'(1)	D	0.377(5)	0.120(2)-0.141(2)	-0.84(2)	-0.033(2)
U'(0)	72-76	T'(0)	D	0.286(10)	0.091(3)-0.107(4)	∞	0.010(4)

listet die gemäss der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Prozedur ermittelten Werte für W , Γ (gemäss Gleichung (4.5) aus W berechnet), q und μ auf. Die für die nichtlinearen Anpassungen vorgegebenen Werte für die Ionisationsschwellen IS der Übergänge R'(1), T'(0) und T'(1) stammen aus Tabelle 4.11. Für die Übergänge Q'(2), S'(0), S'(1) und U'(0) wurde IS jeweils mit Hilfe von Gleichung (4.1) unter Verwendung der Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten aus Tabelle 4.2 und der in dieser Arbeit bestimmten ersten adiabatischen Ionisationsschwelle von CO berechnet.

Die vierte Spalte gibt die Art der Kanalwechselwirkung (WW) an, durch die die Kanäle in Spalte eins mit den Kanälen in Spalte drei gekoppelt sind. Bemerkenswert ist, dass der R'(1)-Übergang sowohl in der Linie Q'(1) (durch Dipolwechselwirkung) als auch in der Linie P'(1) (durch Quadrupolwechselwirkung) beobachtet wird. Die ermittelten Quantendefekte erlauben jedoch keine Aussage darüber, ob es sich dabei um dieselben Rydbergserien handelt.

Die letzte Spalte von Tabelle 4.14 gibt in Analogie zu Tabelle 4.9 die gemäss RSR-TI-Auswahlregeln erlaubten Endzustände $n\ell N_{N\text{Parität}}^+$ an. Dabei wird ebenfalls angenommen, dass das HOMO von CO aus s-, p- und d-Anteilen besteht und daher prinzipiell s-, p-, d- und f-Rydbergzustände angeregt werden können. Eine erneute

Tabelle 4.14: Die gemäss Auswahlregeln möglichen Endzustände $n\ell N_{N\text{Parität}}^+$ der in Tabelle 4.13 beschriebenen Übergänge.

Überg.	n	in Linie	$n\ell N_{N\text{Parität}}^+$
Q'(2)	92-100	P'(2)	$np2_{1-3-}, nf2_{1-3-}$
R'(1)	92-100	Q'(1)	$ns2_{2+}, nd2_{0-2+}, (ng2_{2+})$
R'(1)	79-86	P'(1)	$ns2_{2+}, nd2_{0-2+}, (ng2_{2+})$
S'(0)	91-99	R'(0)	$np2_{1-}, nf2_{1-}$
S'(1)	80-87	R'(1)	$np3_{2+}, nf3_{0-2+}$
T'(0)	80-87	S'(0)	$nd3_{1-}, (ng3_{1-})$
T'(1)	72-76	S'(1)	$nd4_{2+}, (ng4_{0-2+})$
U'(0)	72-76	T'(0)	$nf4_{1-}$

Bestätigung dafür, dass f-Zustände angeregt werden, ist die Tatsache, dass Rydbergzustände des U'(0)-Überganges in der T'(0)-Linie beobachtet wurden, welche aufgrund der Auswahlregeln zur $nf4_{1-}$ Rydbergserie gehören (siehe auch Abbildung 4-8).

Auch für den $v^+ = 1$ Übergang konnte keine Bestätigung für die Anregung von g-Rydbergserien gefunden werden: Der tiefstenergetische Übergang des V'-Zweiges (V'(0)), dessen angeregte Rydbergserien aus g-Zuständen bestehen würden, wird im Spektrum bei einer Wellenzahl von ca. 115264 cm^{-1} erwartet, was ausserhalb des aufgenommenen Wellenzahlbereiches des RSR-TI-Spektrums von Abbildung 4-13 c) liegt.

Die in der nichtlinearen Anpassung ermittelten Gütefaktoren der Übergänge Q'(2) und U'(0) zeigen sehr hohe Werte, so dass sie als unendlich angenommen werden können. Insbesondere zeigt die nähere Betrachtung der T'(0)-Linie (Abbildungen 4-15 und 4-23) durch Dipolwechselwirkung entstehende schmale, Lorentzförmige Linien an den Positionen der $n = 72-76$ Rydbergzustände des U'(0)-Überganges, deren Linienformen den hohen Wert von q bestätigen. Die in diesem Fall kleine ermittelte Linienbreite Γ zwischen $0.091(3) \text{ cm}^{-1}$ und $0.107(4) \text{ cm}^{-1}$ zeigt, dass die Dipolwechselwirkung dieser zwei Kanäle sehr schwach ist und die Rydbergzustände des U'(0)-Überganges verhältnismässig lange leben, bevor sie ins Pseudokontinuum des T'(0)-

Kanales autoionisieren. Aufgrund der berechneten Linienbreite Γ von $0.347(9) \text{ cm}^{-1}$ - 0.448 cm^{-1} im n -Bereich 79-86 darf angenommen werden, dass die beobachtete Quadrupolkopplung zwischen dem R'(1)- und dem P'(1)-Kanal sehr stark ist.

Ein Vergleich der ermittelten Quantendefekte mit Werten aus der Literatur (Tabelle 4.10, definiert für den Hundschen Fall (b)) zeigt, dass es sich bei den Rydbergzuständen der R'(1)- (in Q'(1) beobachtet), T'(0)- und T'(1)-Übergänge vermutlich um d-Zustände handelt. Dagegen ist anzunehmen, dass die Endzustände des S'(1)-Überganges p-Zustände sind. Die Endzustände des U'(0)-Überganges sind aufgrund der Auswahlregeln wie erwähnt f-Zustände, in Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Für die Rydbergserien der anderen Übergänge ergibt der Vergleich mit der Literatur keine verlässliche Zuordnung. Insbesondere ist der Quantendefekt der Endzustände des Q'(2)-Überganges aufgrund des grossen Fehlers nicht definiert.

4.3 Vergleiche

4.3.1 Vergleich von N₂ und CO

Der Vergleich zwischen den in Kapitel 4.2 präsentierten Auswertungen der RSR-TI-Spektren des $X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0)$ Überganges von N₂ und den $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Übergängen von CO zeigt grosse Unterschiede in der Photoionisationsdynamik dieser zwei isoelektronischen Moleküle. Diese Unterschiede sollen im Folgenden beleuchtet werden.

Sowohl in N₂ als auch in CO ist das HOMO ein σ -Orbital, wie vorher schon erwähnt wurde. Aufgrund des Inversionszentrums im homonuklearen N₂-Molekül besitzt dieses Orbital in einer Einzelzentrenexpansion um das Molekülzentrum ausschliesslich gerade ℓ -Anteile und vor allem einen starken s-Charakter. Im heteronuklearen CO hingegen besteht das HOMO sowohl aus geraden als auch aus ungeraden ℓ -Komponenten und weist vor allem s-, p- und d-Charakter auf. Dies ist in Abbildung 4-16 schematisch dargestellt. Die meisten Unterschiede in der Photoionisationsdynamik lassen sich qualitativ durch diese unterschiedlichen höchsten besetzten

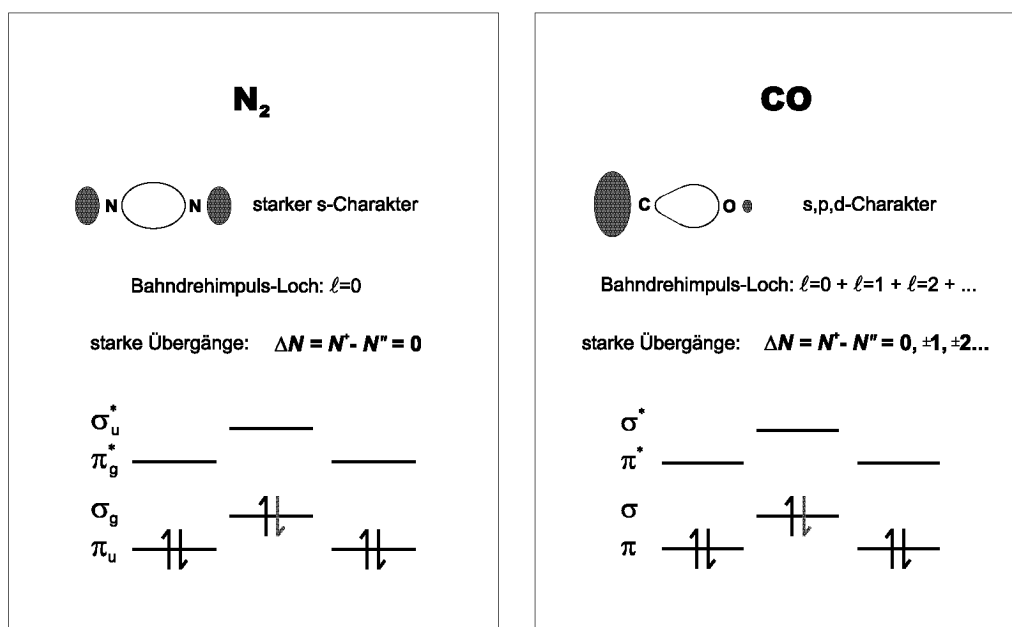


Abbildung 4-16: Schematische Darstellung der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) und der Grundzustandskonfigurationen der isoelektronischen Moleküle N₂ und CO. Aufgrund der Homonuklearität von N₂ besitzt das HOMO beinahe sphärische Symmetrie und starken s-Charakter, wodurch Photoionisationsübergänge mit $\Delta N = 0$ bevorzugt werden. Im heteronuklearen CO fehlt ein Inversionszentrum, weshalb keines der Molekülorbitale inversionssymmetrisch ist. Das ermöglicht zusätzlich starke Übergänge mit $\Delta N = \pm 1, \pm 2, \dots$. Die gezeigten Molekülorbitale (MO) sollen lediglich die qualitativen Symmetrieeigenschaften darstellen und entsprechen nicht den eigentlichen Elektronenverteilungen.

Molekülorbitale erklären.

Betrachtet man die Photoionisation als einen Prozess, in dem ein Elektron *vertikal* aus einem wohldefinierten MO des neutralen Moleküls erfolgt, entsteht nach der Ionisation ein Elektronen-“Loch”, dessen Eigenschaften denjenigen des MO entsprechen. In diesem vereinfachten Bild der Photoionisation, das manchmal als “Orbital Approximation” (Orbitalnäherung) [120, 121] oder als “Spectator Model” [122, 123] bezeichnet wird, sind die Photoionisations-Propensitätsregeln besonders einfach zu formulieren und geben die Hauptmerkmale der Photoionisationsdynamik wieder; vor allem dann, wenn Elektronenkorrelationseffekte und Kanalwechselwirkungen keine dominierende Rolle spielen. Streng gültige, allgemeine Photoionisations-Auswahlregeln erhält man jedoch nur unter Berücksichtigung der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses (inklusive des Drehimpulses des Photons und des Photoelektrons), der Gesamtparität und der Kernspinsymmetrie [100, 124].

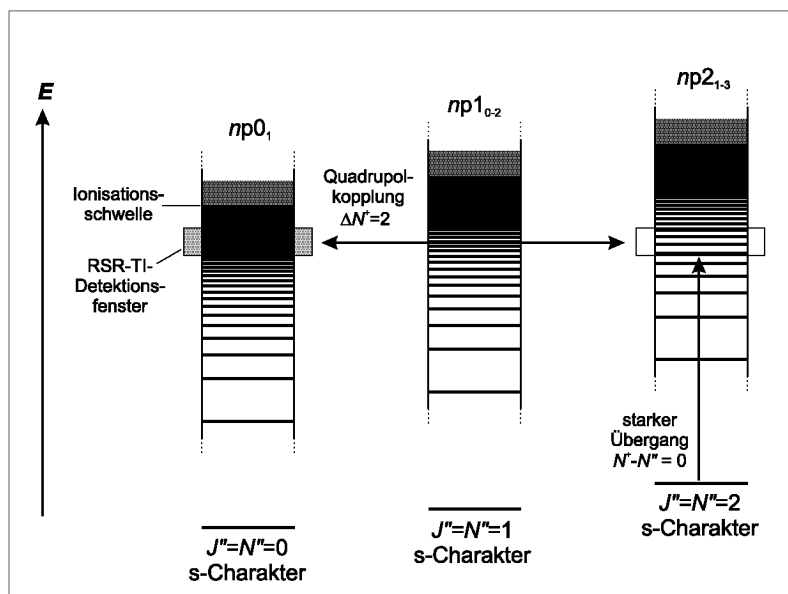


Abbildung 4-17: Schematische Darstellung einer Quadrupol-Kanalwechselwirkung in N_2 .

Im Rahmen der Orbitalnäherung wird in N_2 daher durch Photoionisation aus dem HOMO ein Bahndrehimpuls-Loch mit vorwiegend $\ell = 0$ Charakter erzeugt. Daher sind vom neutralen Grundzustand aus Übergänge bevorzugt, die zu keiner Änderung in der Drehimpulsquantenzahl N führen: $\Delta N = N^+ - N'' = 0$. Im Gegensatz dazu wird in CO durch Photoionisation aus dem HOMO ein Bahndrehimpuls-Loch erzeugt, das durch eine Linearkombination aus $\ell = 0, 1, 2, \dots$ dargestellt werden kann. Daher beobachtet man Übergänge mit $\Delta N = N^+ - N'' = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ und dementsprechend viel mehr Rotationszweige als bei der Photoionisation von N_2 . Ebenfalls in Übereinstimmung mit den Erwartungen im Rahmen der Orbitalnäherung wurden aufgrund des starken s-Charakters des HOMO von N_2 nach Einphotonenanregung nur p-Rydbergserien beobachtet, im Gegensatz zu den p-, d- und f-Rydbergserien, die in CO gesehen wurden.

In N_2 wurden in den O^1 -Übergängen Q^1 -Rydbergserien durch Quadrupolkopplung zwischen den N^+ und den $N^+ - 2$ Kanälen sichtbar. Es wurden jedoch keine Dipolwechselwirkungen zwischen Kanälen gesehen. Im Gegensatz dazu wurden in CO sowohl Dipol- als auch Quadrupolwechselwirkungen beobachtet (siehe Tabellen 4.8 und 4.13, vierte Spalten). Aufgrund des Inversionszentrums in N_2 und des fehlenden permanenten elektrischen Dipols kann man auch gar keine Dipolwechselwirkungen mit $\Delta N^+ = 1$ zwischen benachbarten Ionisationskanälen erwarten, jedoch

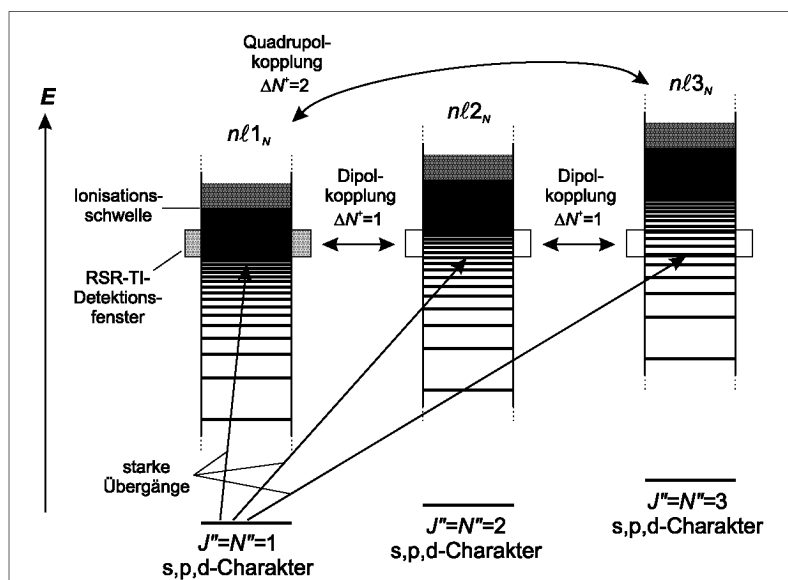


Abbildung 4-18: Schematische Darstellung von Dipol- und Quadrupol-Kanalwechselwirkungen in CO.

Quadrupolwechselwirkungen mit $\Delta N^+ = 2$ (siehe Kapitel 1.2). In CO sind dagegen aufgrund des fehlenden Inversionszentrums und des kleinen permanenten elektrischen Dipols sowohl Dipolwechselwirkungen als auch Quadrupolwechselwirkungen erlaubt.

In den Abbildungen 4-17 und 4-18 sollen anhand von zwei Beispielen noch einmal die Unterschiede in der Photoionisationsdynamik von N_2 und CO erläutert werden.

Abbildung 4-17 zeigt, dass man in N_2 ausgehend vom neutralen Grundzustand mit $J'' = N'' = 2$ vor allem $np2_{1-3}$ Rydbergserien anregt ($\Delta N = 0$), wie im Rahmen der Orbitalnäherung erwartet und im RSR-TI-Spektrum auch beobachtet wird. Die Mitglieder der $np2_1$ Serie können durch Quadrupolkopplung mit dem $np0_1$ Kanal wechselwirken. Die $np0_1$ Zustände unterhalb der $N^+ = 0$ Schwelle gewinnen durch diese Kopplung Intensität und können trotz der ($N^+ = N''$)-Propensitätsregel als intensive Linien innerhalb des RSR-TI-Detektionsfensters beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu können in CO ausgehend vom neutralen Grundzustand mit $J'' = N'' = 1$ unter anderem $nl1$, $nl2$ und $nl3$ Rydbergserien angeregt werden ($\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), wie Abbildung 4-18 zeigt und im RSR-TI-Spektrum auch

gesehen wird. Die Mitglieder dieser Serien können aufgrund von Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen der drei Kanäle unterhalb der $N^+ = 1$ Schwelle innerhalb des RSR-TI-Detektionsfensters beobachtet werden. Hier ist als Beispiel schematisch die Störung der Q'(1)-Linie durch den R'(1)-Übergang dargestellt, wie sie im RSR-TI-Spektrum beobachtet wurde (Abbildung 4-20 rechts unten).

Abschliessend kann gesagt werden, dass sich die qualitativen Unterschiede in der Photoionisationsdynamik von N₂ und CO durch das fehlende Inversionszentrum in CO und durch die verschiedenen ℓ -Charaktere der höchsten besetzten Molekülorbitale im Rahmen der Orbitalnäherung erklären lassen.

4.3.2 Vergleich von CO $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$

Im Folgenden werden die Unterschiede in den RSR-TI-Spektren von CO in der Nähe der zwei vibronischen Ionisationsschwellen $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, 1) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ untersucht und diskutiert.

Der Vergleich der Abbildungen 4-9 c) und 4-13 c) offenbart, dass sich die Photoionisationsdynamik an diesen zwei vibronischen Schwellen sehr ähnlich verhält. Die Spektren wurden, wie in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 beschrieben, unter beinahe identischen Bedingungen und mit denselben elektrischen Ionisationspulsen aufgenommen. Aufgrund der Ähnlichkeit der Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten von $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ (Tabelle 4.2) beobachtet man eine fast identische Rotationsstruktur. Man erkennt in beiden Spektren Rydbergzustandsaufgelöste Strukturen unterhalb der Schwellen der rotatorischen Übergänge O'(2), P'(2), P'(1), R'(0), R'(1), S'(0), S'(1), T'(0), S'(2) und T'(1) und einen Q'-Zweig, in dem aufgrund der Ähnlichkeit der neutralen und ionischen Rotationskonstanten die Übergänge Q'(0-4) energetisch überlagert sind.

Für die vibronische $v^+ = 0$ Schwelle werden zusätzlich noch die Übergänge R'(3), U'(0), S'(4) und T'(2) beobachtet. Der Grund dafür besteht im Falle der Übergänge U'(0), S'(4) und T'(2) darin, dass das Spektrum für $v^+ = 0$ bis zu Wellenzahlen oberhalb des T'(1)-Überganges aufgenommen wurde, was für $v^+ = 1$ nicht der Fall

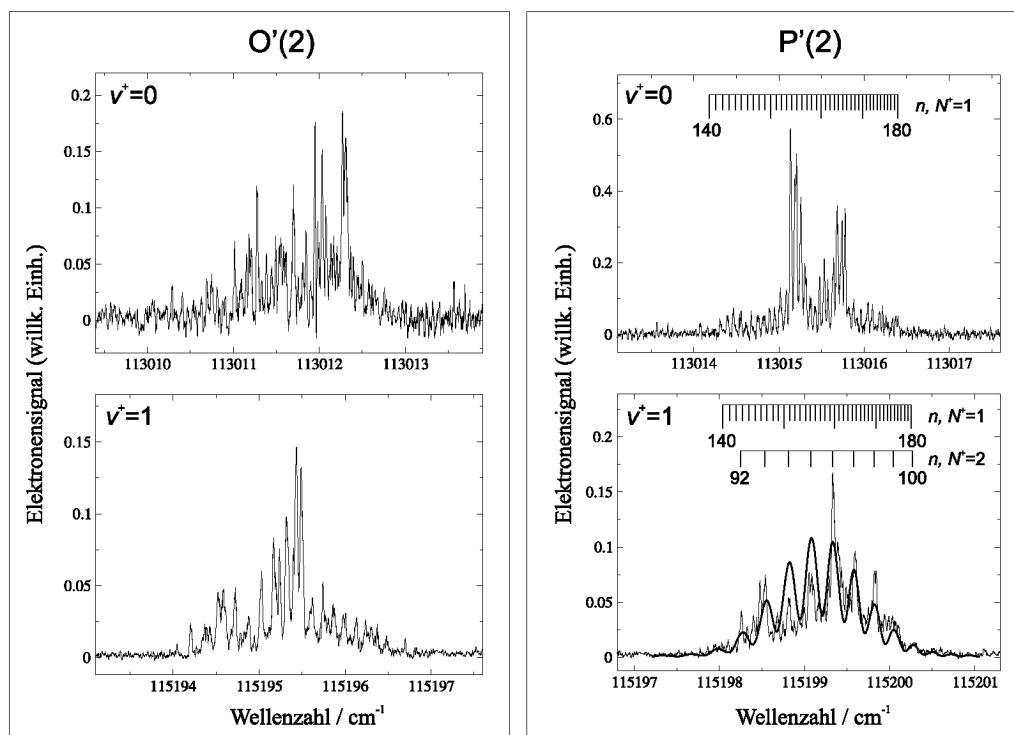


Abbildung 4-19: Detaillierte Ansicht der Linien O'(2) und P'(2) für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Die Übergänge, aus denen durch Rydbergserien-Extrapolation Ionisationsschwellen oder durch Linienform-Simulation Quantendefekte bestimmt werden konnten, sind zugeordnet. Die Simulation der Linienform der störenden Serie in P'(2) ($v^+ = 1$) gemäss Gleichung (4.4) ist mit einer dicken Linie dargestellt.

war. Dagegen wird der R'(3)-Übergang nur für $v^+ = 0$, nicht aber (oder nur ganz schwach) für $v^+ = 1$ beobachtet, da die rotatorische Temperatur des Gasstrahles in diesem Fall offenbar etwas wärmer war und das neutrale $J'' = 3$ Grundzustandsniveau dadurch mehr bevölkert war als für das $v^+ = 1$ Spektrum. Einer der vielen möglichen Gründe dafür kann in der Überschall-Expansion des CO Gasstrahles ins Vakuum gefunden werden: Je höher der Vordruck des Gases an der gepulsten Düse ist, desto tiefer wird die rotatorische Temperatur bei der Expansion ins Vakuum. Für das $v^+ = 0$ Spektrum wurde im Zuge der Elektronensignal-Optimierung ein Vordruck von 1.6 bar über Nulldruck, für das $v^+ = 1$ Spektrum dagegen ein Vordruck von 2.0 bar über Nulldruck gewählt. Die rotatorische Temperatur hängt jedoch noch von zahlreichen weiteren Faktoren ab.

Die relativen Intensitäten, die für die einzelnen rotatorischen Übergänge beobachtet werden, sind für die vibronischen Schwellen $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ beinahe

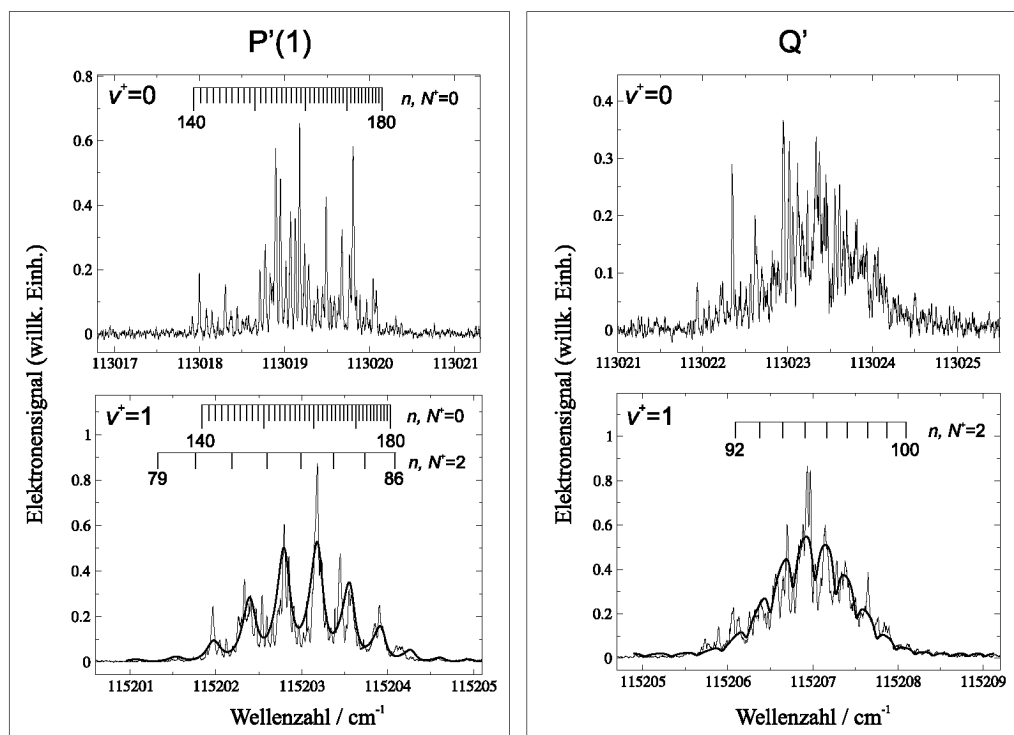


Abbildung 4-20: Detaillierte Ansicht der Linien $P'(1)$ und des Q' -Zweiges für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Die Übergänge, aus denen durch Rydbergserien-Extrapolation Ionisationsschwellen oder durch Linienform-Simulation Quantendefekte bestimmt werden konnten, sind zugeordnet. Die Simulationen der Linienformen der störenden Serien in $P'(1)$ ($v^+ = 1$) und in Q' ($v^+ = 1$) gemäss Gleichung (4.4) sind mit dicken Linien dargestellt.

identisch. Im Falle des P' -Zweiges erkennt man jedoch, dass für $v^+ = 0$ die Übergänge $P'(1)$ und $P'(2)$ fast dieselbe Intensität aufweisen, im Gegensatz zu $v^+ = 1$. Dies könnte wiederum mit der etwas wärmeren Temperatur für das $v^+ = 0$ Spektrum erklärt werden, wodurch die Verteilung der Bevölkerung in den neutralen Grundzustandsniveaus im Vergleich zum $v^+ = 1$ Spektrum anders ist. Wäre dieser Effekt jedoch derart gross, müsste man auch in den anderen Zweigen starke relative Intensitätsunterschiede zwischen den zwei Spektren erkennen, was nicht der Fall ist. Auch der relative Unterschied in der Intensität der Q' -Zweige in diesen zwei Spektren kann dadurch nicht erklärt werden: Für $v^+ = 1$ stellt der Q' -Zweig die intensivste, für $v^+ = 0$ jedoch der $R'(0)$ -Übergang die intensivste aller beobachteten Linien dar.

Betrachtet man die zwei RSR-TI-Spektren genauer, erkennt man im $v^+ = 1$ Spektrum ein besseres Verhältnis von Signal zu Rauschen. Bei der Aufnahme der Spektren wurde für $v^+ = 1$ ein stärkeres Elektronensignal als für $v^+ = 0$ detek-

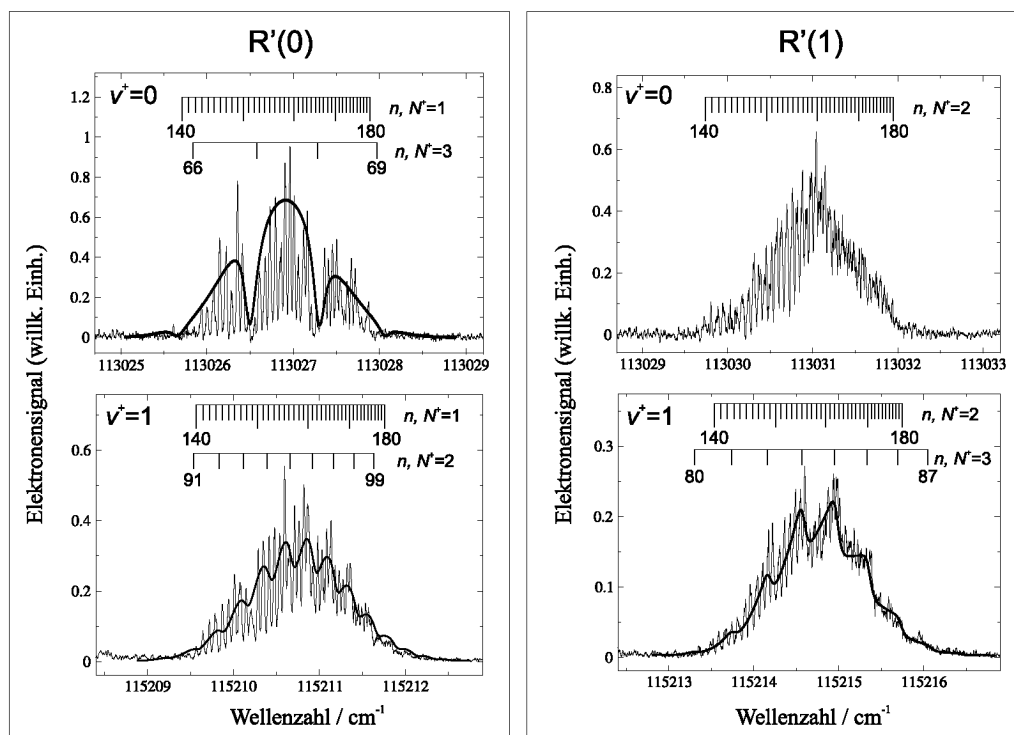


Abbildung 4-21: Detaillierte Ansicht der Linien $R'(0)$ und $R'(1)$ für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Die Übergänge, aus denen durch Rydbergserien-Extrapolation Ionisationsschwellen oder durch Linienform-Simulation Quantendefekte bestimmt werden konnten, sind zugeordnet. Die Simulationen der Linienformen der störenden Serien in $R'(0)$ ($v^+ = 0, 1$) und in $R'(1)$ ($v^+ = 1$) gemäss Gleichung (4.4) sind mit dicken Linien dargestellt.

tiert. Dies steht im Widerspruch zu den Franck-Condon Faktoren zu diesen zwei vibratorischen Schwellen ausgehend aus dem neutralen vibronischen Grundzustand $v'' = 0$ und auch zu den Intensitäten der Vibrationsbanden im konventionellen Photoelektronenspektrum von Kimura *et al.* in Abbildung 4-2 a). Das stärkere Elektronensignal für das $v^+ = 1$ Spektrum kann teilweise dadurch erklärt werden, dass die Intensität der VUV-Strahlung aufgrund der verwendeten Laserfarbstoffe für die Lichterzeugung im Wellenzahlbereich um 115200 cm^{-1} grösser war als im Bereich um 113000 cm^{-1} (siehe Kapitel 3.1): Für das $v^+ = 1$ Spektrum konnte in der abstimmbaren Verstärkungslinie mit dem sehr effizienten Farbstoff Rhodamine 6G gearbeitet werden, wogegen für das $v^+ = 0$ Spektrum der Farbstoff Pyridine 2 verwendet werden musste, der eine viel kleinere Verstärkungseffizienz aufweist. Der beobachtete Intensitätsunterschied dieser zwei Spektren kann aber nicht nur durch die Leistung der zur Aufnahme verwendeten VUV-Strahlung erklärt werden, da mit derselben Strahlung auch die PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren der Abbildungen 4-9 b)

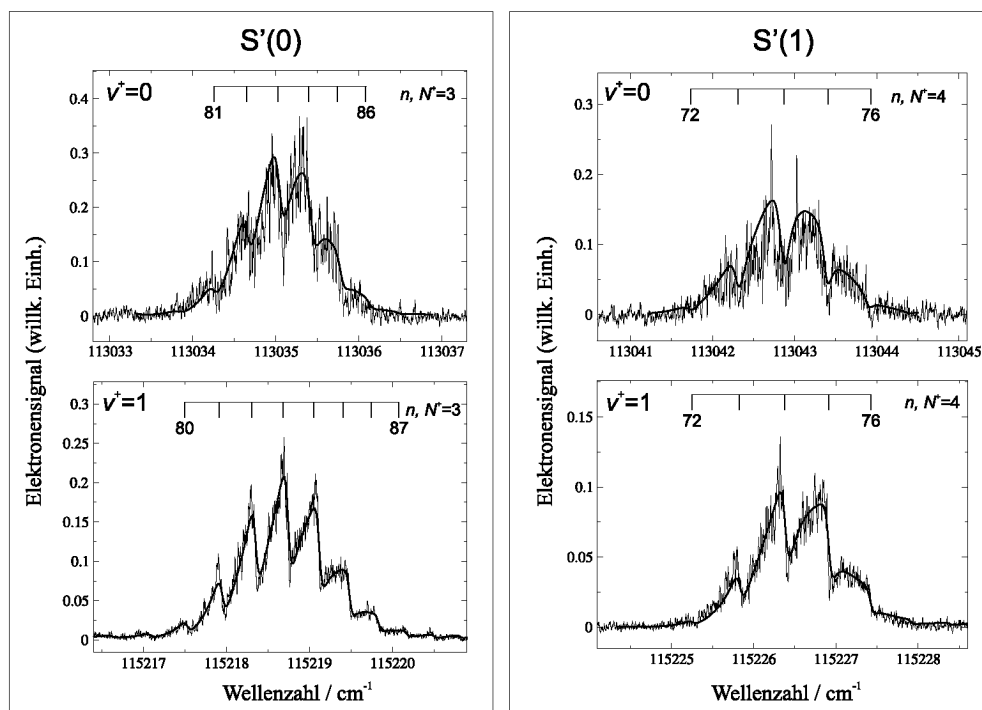


Abbildung 4-22: Detaillierte Ansicht der Linien S'(0) und S'(1) für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Die Übergänge, aus denen durch Linienform-Simulation Quantendefekte bestimmt werden konnten, sind zugeordnet. Die Simulationen der Linienformen der störenden Serien gemäss Gleichung (4.4) sind mit dicken Linien dargestellt.

und 4-13 b) aufgenommen wurden, die im Gegensatz zu den RSR-TI-Spektren ein für $v^+ = 0$ besseres Verhältnis von Signal zu Rauschen aufweisen. Vermutlich sind vibronische Kanalwechselwirkungen dafür verantwortlich, dass die $v^+ = 1$ Bande im RSR-TI-Spektrum eine grössere Intensität bekommt. Ein weiterer Hinweis auf vibronische Kanalwechselwirkungen stammt aus dem Vergleich der Form der einzelnen Linien in den RSR-TI-Spektren. In Abwesenheit von Kanalwechselwirkungen würde man ähnliche Linienformen erwarten, im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen.

Die Abbildungen 4-19 bis 4-24 zeigen die intensivsten der rovibronischen Übergänge aus den RSR-TI-Spektren der Abbildungen 4-9 c) und 4-13 c) im direkten Vergleich von $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ in einer vergrösserten Darstellung. Alle Rydbergzustände, aus denen die rovibronischen Schwellen, welche in den Tabellen 4.7 und 4.11 aufgelistet sind, bestimmt wurden, besitzen in den Abbildungen 4-19 bis 4-24 Zuordnungsbalken, und ihre Wellenzahlen sind in den Tabellen im Anhang C angegeben. Die Rydbergserien, die auf die $N^+ + 1$ und $N^+ + 2$ Schwellen konver-

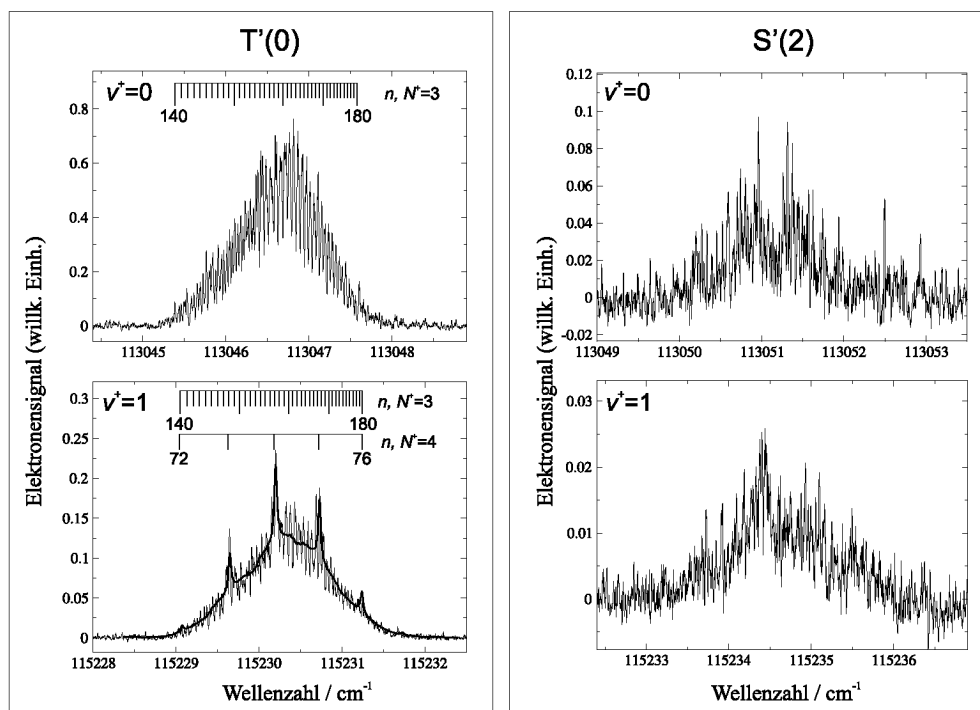


Abbildung 4-23: Detaillierte Ansicht der Linien $T'(0)$ und $S'(2)$ für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Die Übergänge, aus denen durch Rydbergserien-Extrapolation Ionisationsschwellen oder durch Linienform-Simulation Quantendefekte bestimmt werden konnten, sind zugeordnet. Die Simulation der Linienform der störenden Serie in $T'(0)$ ($v^+ = 1$) gemäss Gleichung (4.4) ist mit einer dicken Linie dargestellt.

gieren und durch Dipol- und Quadrupolwechselwirkung unterhalb der N^+ Schwellen sichtbar werden, sind ebenfalls mit Balken zugeordnet. Die Linienform-Simulationen, aus denen die in den Tabellen 4.8 und 4.13 aufgelisteten Quantendefekte, Linienbreiten und Gütefaktoren bestimmt wurden, sind in den Abbildungen 4-19 bis 4-24 mit dicken Linien dargestellt.

Für $v^+ = 0$ konnten nur in drei Linien ($R'(0)$, $S'(0)$ und $S'(1)$) Kanalwechselwirkungen zugeordnet werden und durch Linienform-Simulationen Quantendefekte bestimmt werden. Dagegen konnten für $v^+ = 1$ in insgesamt acht Linien ($P'(2)$, $P'(1)$, $Q'(1)$, $R'(0)$, $R'(1)$, $S'(0)$, $S'(1)$ und $T'(0)$) solche Wechselwirkungen zugeordnet werden. Der direkte Vergleich von $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ zeigt, dass in den $S'(0)$ -Linien dieselbe Dipolwechselwirkung mit dem $T'(0)$ -Übergang gesehen wird und dass auch die jeweils bestimmten Quantendefekte beinahe identisch sind. Die beobachteten n -Bereiche und auch das Erscheinungsbild der simulierten Linienformen sind gleich. Der Vergleich der $S'(1)$ -Linien offenbart dieselbe Übereinstimmung.

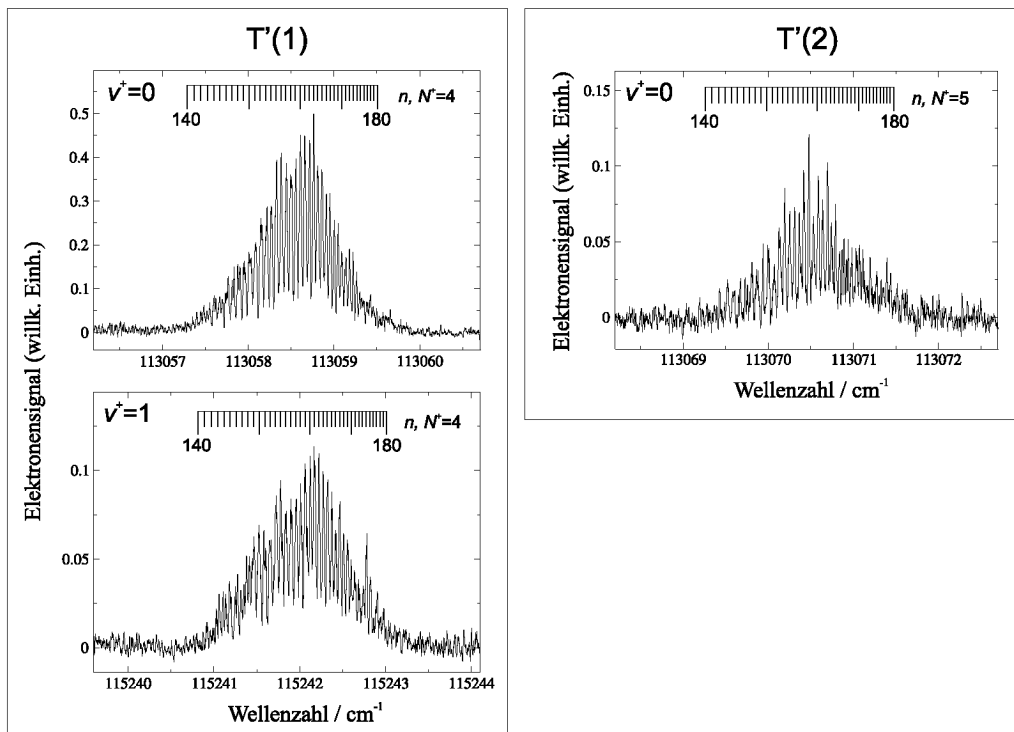


Abbildung 4-24: Detaillierte Ansicht der Linien T'(1) für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ und T'(2) für $v^+ = 0$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Die Übergänge, aus denen durch Rydbergserien-Extrapolation Ionisationsschwellen bestimmt werden konnten, sind zugeordnet.

In den R'(0)-Linien zeigt sich jedoch ein vollständig anderes Verhalten: Während für $v^+ = 0$ durch Quadrupolkopplung die Rydbergzustände $n = 66-69$ von T'(0) als Fensterresonanzen ($q = -0.09(3)$) sichtbar werden, beobachtet man für $v^+ = 1$ durch Dipolkopplung die Rydbergzustände $n = 91-99$ von S'(0) mit einem relativ hohen Betrag des Gütefaktors ($q = -0.42(10)$). Auch die T'(0)-Linien offenbaren ein gänzlich anderes Verhalten der Photoionisationsdynamik: Für $v^+ = 0$ beobachtet man keine zuordenbare Kanalwechselwirkung. In der T'(0)-Linie von $v^+ = 1$ sind jedoch die Rydbergzustände $n = 72-76$ des U'(0)-Überganges durch Dipolwechselwirkung mit einem Gütefaktor $q = \infty$ sichtbar, wie in Kapitel 4.2.3 schon besprochen wurde. Ähnlich offenbart die Linie R'(1) von $v^+ = 1$ eine Dipolwechselwirkung mit dem S'(1)-Übergang, die in $v^+ = 0$ nicht sichtbar ist.

Bemerkenswert sind auch die P'(2)- und P'(1)-Linien: Während für $v^+ = 1$ eine Dipolwechselwirkung mit Q'(2) bzw. eine Quadrupolwechselwirkung mit R'(1) zugeordnet werden konnte, sind dieselben Linien für $v^+ = 0$ vermutlich jeweils durch mehr als eine Kanalwechselwirkung derart gestört, dass keine Zuordnung möglich

ist. Die Q'-Zweige verhalten sich auch anders: In $v^+ = 1$ koppelt Q'(1) mit R'(1), wogegen in $v^+ = 0$ keine Kanalkopplung zuordenbar ist. Die Situation im Q'-Zweig ist jedoch ohnehin kompliziert, da wie erwähnt sämtliche Q'-Übergänge energetisch überlagert sind. Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass in keiner der T'(1)- und T'(2)-Linien Störungen durch Kanalwechselwirkungen beobachtet und zugeordnet werden konnten. Es stellt sich die Frage, warum die Dipolwechselwirkung, die zwischen den T'(0)- und U'(0)-Kanälen (von $v^+ = 1$) beobachtet wurde, nicht auch zwischen T'(1) und U'(1) bzw. zwischen T'(2) und U'(2) sichtbar ist.

Diese Effekte, die erst beim Vergleich der Linienformen in den RSR-TI-Spektren sichtbar werden, zeigen auf eindrückliche Weise, dass die Photoionisationsdynamik von CO in der Nähe der $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ Ionisationsschwellen sehr komplex und stark durch rovibronische Kanalwechselwirkungen geprägt ist. Während die rotatorischen Kanalwechselwirkungen direkt aus den Linienformen sichtbar sind, machen sich die vibronischen Kanalwechselwirkungen durch andere Kopplungsmuster in den $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ Spektren und durch unerwartete Intensitätsunterschiede bemerkbar. Um die vibronischen Kanalwechselwirkungen, die die Linienformen der RSR-TI-Spektren beeinflussen, besser zu charakterisieren, wird es in Zukunft nötig sein, die Photoionisationsdynamik bei höheren Energien zu untersuchen und insbesondere die Rydbergserien, die auf den A^+ Zustand von CO^+ konvergieren, in die Analyse mit einzubeziehen.

4.4 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel offenbarten sich am Beispiel von N_2 und CO die Möglichkeiten, die die RSR-TI-Spektroskopie bei der Untersuchung der Photoionisationsdynamik in kleinen Molekülen bietet: Es konnten die in Molekülen typischerweise energetisch sehr nahe liegenden rovibronischen Ionisationsschwellen getrennt, mit jeweils Rydbergzustandsaufgelösten Strukturen unterhalb jeder Schwelle, detektiert werden. In diesen Strukturen konnten Spin-Rotations-Aufspaltungen der kationischen Grundzustände und durch Kanalwechselwirkungen verursachte Fano-Linienprofile beobachtet werden, woraus Information über die Dynamik des Pho-

toionisationsprozesses erhalten wurde. Durch Extrapolation der aufgelösten Rydbergserien mit Hauptquantenzahlen n zwischen ca. 60 und 190 wurden für beide Moleküle neue Werte für die ersten adiabatischen Ionisationsschwellen bestimmt (N₂: $(125667.020 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$, CO: $(113027.367 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$). Im Fall von N₂ ist die Ionisationsschwelle um einen Faktor vier, im Fall von CO sogar um einen Faktor 20 genauer als bisher in der Literatur erhältliche Werte. Die Genauigkeit der Bestimmung der Ionisationsschwellen war dabei lediglich durch die Bandbreite des in Kapitel 3 beschriebenen VUV-Farbstoff-Lasersystems und der Kalibration dessen Wellenzahl beschränkt. Insbesondere offenbarte die RSR-TI-Spektroskopie ihre Vorteile durch die Vereinfachung des Erscheinungsbildes der Spektren gegenüber herkömmlicher Photoionisationsspektroskopie und durch die Genauigkeit der Bestimmung von Ionisationsschwellen gegenüber PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie. Ihre Anwendung auf das etwas grössere Molekül Ammoniak wird im folgenden Kapitel 5 beschrieben.

Kapitel 5

RSR-TI-Spektroskopie von NH_3

In diesem Kapitel werden hochaufgelöste Photoionisationsspektren, Pulsed-Field-Ionization Zero-Kinetic-Energy Photoelektronenspektren (PFI-ZEKE-PE-Spektren) und Rydbergzustandsaufgelöste-Schwellenionisationsspektren (RSR-TI-Spektren) von Ammoniak und seinen deuterierten Isotopomeren präsentiert und diskutiert. Mit dem in Kapitel 3.1 vorgestellten Farbstoff-Lasersystem wurden Spektren in der Region der tiefsten Vibrationszustände ($v_2^+ = 0, 1$) des \tilde{X}^+ Grundzustandes von NH_3^+ mittels Einphotonenanregung vom neutralen Grundzustand aus aufgenommen. Mit einer Auflösung von 0.008 cm^{-1} wird mittels RSR-TI-Spektroskopie die Beobachtung von Photoionisationsübergängen ausgehend von spezifischen Tunnelkomponenten des neutralen Grundzustandes und die Messung der Spin-Rotations-Aufspaltung der ionischen Energieniveaus möglich. Ausserdem wird ein neuer Wert für die erste adiabatische Ionisationsschwelle von NH_3 auf $(82158.751 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, der um beinahe zwei Grössenordnungen genauer ist als vorherige Werte. Die Photoionisationsdynamik von NH_3 zum tiefsten Vibrationszustand des \tilde{X}^+ (${}^2A_2''$) Grundzustandes von NH_3^+ ist primär durch die Emission von Photoelektronen-Partialwellen mit gerader Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ begleitet. Im Photoionisationsprozess werden zudem Übergänge mit $\Delta K = K^+ - K'' = 0$ stark bevorzugt, und Übergänge mit $\Delta K = 3$ werden schwach beobachtet. K'' (K^+) stellt dabei die Quantenzahl für die Projektion des gesamten Drehimpulses ohne Spin auf die C_3 -Symmetrieachse von NH_3 (NH_3^+) dar.

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird zur Bezeichnung der Vibrationsniveaus des NH_3^+ Ions die Notation $i^{v_i^+}$ verwendet, wobei i die Normalschwingung und v_i^+ die dazugehörige vibratorische Quantenzahl bezeichnen. $i_{v_i''}^{v_i^+}$ steht für den Übergang zwischen dem neutralen Vibrationszustand $i^{v_i''}$ und dem ionischen Vibrationszustand $i^{v_i^+}$. Neutrale und ionische Rotationszustände werden mit $J_{K''}''$ bzw. $N_{K^+}^+$ bezeichnet, wobei J'' und N^+ den totalen Drehimpuls ohne Kernspin im neutralen Molekül bzw. den totalen Drehimpuls ohne Spin im Ion darstellen. K'' und K^+ sind wie erwähnt die Quantenzahlen der jeweiligen Projektionen auf die dreizählige Symmetrieachse in NH_3 bzw. NH_3^+ .

Die bisher erhältliche spektroskopische Information über den elektronischen Grundzustand von NH_3^+ stammt hauptsächlich aus Messungen der Fundamentalbanden ν_2 und ν_3 und der heissen Banden 2_1^2 und $2_1^1 3_0^1$ durch hochaufgelöste Infrarotspektroskopie [125–127] und aus Messungen von mehreren Vibrationsniveaus der Inversionsschwingung durch Photoelektronenspektroskopie [41, 128–134]. Auch aus der Analyse von Rydbergspektren von NH_3 konnte Information erhalten werden [135, 136]. Infrarotspektroskopie ermöglicht die präzise Bestimmung der Energieniveaustruktur vom Grund- und vom ersten angeregten Vibrationszustand des Kations. Sie ist aber kaum auf die Untersuchung höherer Vibrationszustände anwendbar. Viele hohe Vibrationszustände sind aufgrund grosser Franck-Condon Faktoren durch Photoelektronenspektroskopie erreichbar, allerdings mit schlechter Auflösung.

NH_3 stellt den Prototypen eines mittelgrossen Moleküls mit komplexer Energieniveaustruktur dar. Es hat als Modellsystem für die Entwicklung hochaufgelöster Photoelektronenspektroskopie und für das Verständnis von Photoionisations-Auswahlregeln gedient [131–133, 137–141]. Müller-Dethlefs und Mitarbeiter haben als erste die Rotationsstruktur in Photoelektronenspektren von Ammoniak aufgelöst [129]. Sie verwendeten dabei die Methode der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie nach einer $(2 + 1')$ resonanzverstärkten Zweiphotonenanregung über ausgelesene Rovibrationsniveaus des $\tilde{\text{B}}(^1\text{E}'')$ Rydbergzustandes. Weil der $\tilde{\text{B}}$ Zustand eine planare Gleichgewichtsgeometrie besitzt (wie auch der

$\tilde{X}^+(^2A_2'')$ Grundzustand des Kations), sind Übergänge zu ionischen Niveaus mit der gleichen Vibrationsquantenzahl wie im Zwischenzustand durch Franck-Condon Faktoren bevorzugt [137]. Später präsentierten Reiser *et al.* rotationsaufgelöste Photoelektronenspektren von vielen Vibrationsbanden (2^{0-9} , 4^1 and $1^1 2^1$) des Grundzustandes von NH_3^+ , die sie mit PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie nach nicht-resonanter Zweiphotonenanregung vom neutralen Grundzustand aus aufgenommen haben [130]. Die Tatsache, dass die Molekülstruktur beim Übergang vom neutralen Grundzustand zum kationischen Grundzustand von pyramidal in planar übergeht, hat die Beobachtung von derart vielen Inversionsschwingungsniveaus erst möglich gemacht (siehe Kapitel 5.2). Niu und White haben in der Folge rotationsaufgelöste Spektren der 2^{3-6} Vibrationsniveaus mittels Einphotonenanregung aus dem neutralen Grundzustand aufgenommen [131]. Schliesslich haben Dickinson *et al.* massenaufgelöste Schwellenionisationsspektren (MATI) von den 2^{0-6} Vibrationszuständen von NH_3^+ präsentiert [132, 133]. Die Anregung ging dabei durch ausgewählte Rotationsniveaus der $\tilde{B}(^1E'')$ und $\tilde{C}'(^1A_1')$ Zustände.

Es ist bekannt, dass die tiefsten Mitglieder der Rydbergserien, die auf den elektronischen Grundzustand des Ions konvergieren, aufgrund schneller Prädissoziation stark verbreitert sind [142–144]. Über die hohen Rydbergzustände ist bis jetzt nur beschränkte Information erhältlich. Cramb und Wallace haben scharfe Übergänge zu den $n = 12-18$ Rydbergzuständen beobachtet, welche zum 2^1 Vibrationsniveau des Ions oberhalb der ersten adiabatischen Ionisationsschwelle konvergieren [135]. Raptis, Bacon und Pratt haben Mitglieder dieser Serie bis $n \approx 55$ aufgelöst und diskutierten den Einfluss der vibratorischen und rotatorischen Autoionisation auf die beobachteten Linienbreiten und -formen [136, 145, 146].

Mittels Photoelektronenspektroskopie konnte die Tunnelaufspaltung der Rotationszustände im vibronischen Grundzustand bisher nicht aufgelöst werden, obwohl sie beinahe 0.8 cm^{-1} beträgt [147, 148]. Die Auflösung genügte auch nicht, um die Spin-Rotations-Aufspaltung der ionischen rovibratorischen Niveaus aufzulösen. Wie in Kapitel 4 an N_2 und CO gezeigt wurde, ist man mit der Methode der RSR-TI-Spektroskopie jetzt in der Lage, solche Aufspaltungen aufzulösen.

Hochauflösende PFI-ZEKE-PE-Spektroskopie und RSR-TI-Spektroskopie

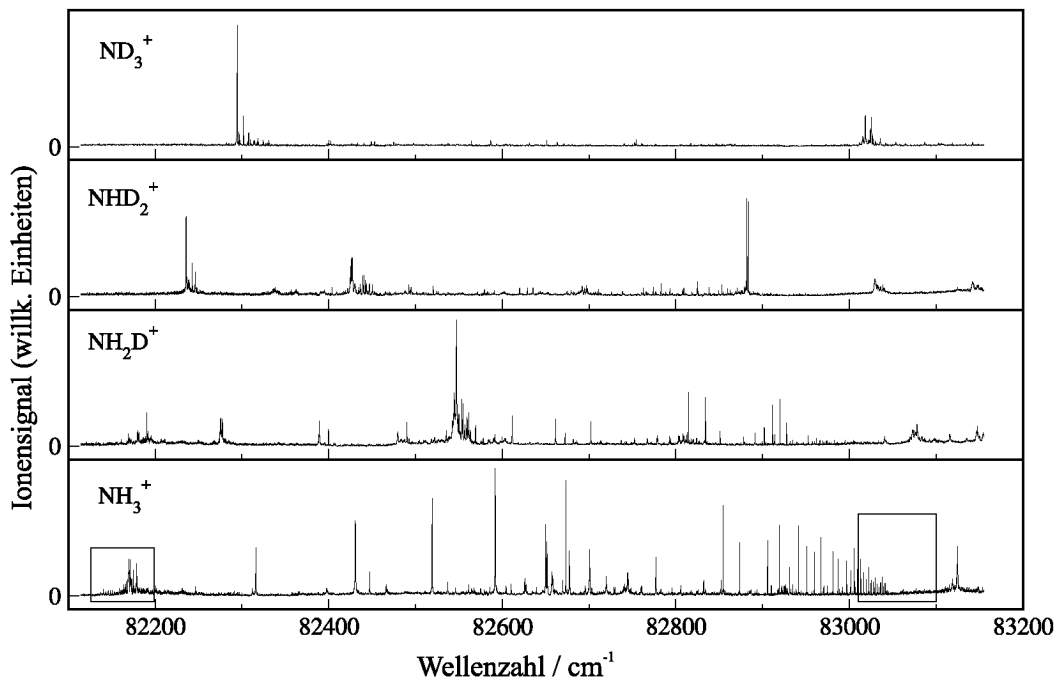


Abbildung 5-1: Hochaufgelöste VUV-Photoionisationsspektren von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 in der Region der tiefsten Ionisationsschwellen. Die Spektren wurden gleichzeitig aufgenommen, unter Verwendung eines gepulsten elektrischen Feldes von 260 V/cm , das $1 \mu\text{s}$ nach der Photoanregung angelegt wurde. Die verschiedenen Isotopomere wurden mittels schnellem H/D Austausch in einer 8:1:1 Ar: NH_3 : ND_3 Mischung gebildet. Die zwei eingerahmten Regionen im NH_3^+ -Spektrum sind in den Abbildungen 5-4 und 5-5 vergrößert dargestellt.

wurden hier vereint mit hochauflösender VUV-Photoionisationsspektroskopie auf NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 angewandt, um neue Information über deren Photoionisationsdynamik zu erhalten. Die Spektren, die im Folgenden diskutiert werden, beinhalten hochaufgelöste Photoionisationsspektren von allen vier Isotopomeren zwischen 82100 cm^{-1} und 83200 cm^{-1} und hochaufgelöste PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren und RSR-TI-Spektren des 2^1 Niveaus von NH_3^+ . Das Ziel bestand darin, ein detailliertes Bild der Rydbergzustände und der Photoionisationsdynamik von NH_3 und seinen Isotopomeren und der Energiestruktur der entsprechenden Ionen zu erhalten.

Abbildung 5-1 zeigt eine Übersicht der VUV-Photoionisationsspektren von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 zwischen 82100 cm^{-1} und 83200 cm^{-1} . Die Ionen, die in diesen Messungen detektiert wurden, stammen vor allem aus rotatorischer und/oder vibratorischer Autoionisation von Rydbergzuständen, die zu Serien gehören, welche auf vibratorisch angeregte Zustände des Ions konvergieren. Ein kleiner Beitrag

kommt aus der gepulsten Feldionisation von langlebigen Rydbergzuständen. Man erkennt ausgedehnte und stark gestörte Rydbergserien, die sich energetisch überlappen. Es kommen sowohl breite Strukturen als auch sehr schmale Linien vor, was komplizierte Relaxationsprozesse offenbart. Die Beobachtung von Rydbergserien mit scharfen Linien steht im Kontrast zu den breiten Banden, die bei tieferen Energien vorherrschen. Sie bieten neue Information über die Ionisationskanäle von Ammoniak. Um Fortschritte im Verständnis dieser Spektren zu erzielen, hofft man, mit Hilfe einer Multikanal-Quantendefekt-Theorie (MQDT) Untersuchung in Zukunft isotonenunabhängige Quantendefekte aus dem Spektrum von NH_3 zu erhalten. Diese werden die Analyse der Spektren der anderen Isotopomere vereinfachen.

Folgende Schritte sind für ein umfassendes Verständnis dieser Spektren nötig: Zuerst müssen die dominierenden Ionisationskanäle und Kanalwechselwirkungen erkannt werden. Danach müssen die Energien der entsprechenden Ionisationsschwellen genau bestimmt werden. Drittens sollten die Energien und Linienformen der beobachteten Übergänge simuliert und MQDT Parameter für NH_3 bestimmt werden. Schliesslich werden diese Parameter dazu dienen, die Übergänge in den Spektren der anderen Isotopomere zuzuordnen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Fortschritte bezüglich der ersten zwei Punkte erzielt werden, die in diesem Kapitel zusammengefasst sind: Die Untersuchung der Rydbergstruktur von NH_3 bei hohen Hauptquantenzahlen wird vorgestellt, die unter anderem zur Bestimmung von genauen Ionisationsenergien in den tiefsten zwei Vibrationsniveaus im Grundzustand von NH_3^+ geführt haben.

Sämtliche hier gezeigten Spektren wurden mit dem in Kapitel 3.1 vorgestellten Farbstoff-Lasersystem aufgenommen. Der 699-21 Ringlaser wurde dabei mit dem Farbstoff Sulforhodamine B (Kiton Red) betrieben und seine Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ so eingestellt und stabilisiert, dass $\tilde{\nu}_{\text{UV}} = 3 \tilde{\nu}_1$ der Kryptonresonanz $(4p)^5 \ ^2P_{1/2} \ 5p' [1/2](J=0) \leftarrow (4p)^6 \ ^1S_0$ bei $2 \tilde{\nu}_{\text{UV}} = 98855.096(9) \text{ cm}^{-1}$ entsprach. Die Wellenzahlen zwischen 82100 cm^{-1} und 83200 cm^{-1} wurden durch Bildung der Differenzfrequenz $\nu_{\text{VUV}} = 2 \nu_{\text{UV}} - \nu_2$ mit der abstimmbaren Strahlung ($\tilde{\nu}_2$) aus dem 899-29 Ringlaser (betrieben mit den Farbstoffen Rhodamine 6G und Sulforhodamine B) erzeugt.

Dank der Fähigkeit, die NH_3^+ , NH_2D^+ , NHD_2^+ und ND_3^+ Isotopomere durch ihre Flugzeiten zu trennen, wurden deren Spektren gleichzeitig aufgenommen, was einerseits die Effizienz der Messung um einen Faktor vier steigerte und andererseits sicherstellte, dass die Spektren der vier Isotopomere unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden. Die Mischung von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 wurde durch schnellen H/D Austausch in einer Originalgas Mischung von $\text{NH}_3:\text{ND}_3$ 1:1 hergestellt. Diese Mischung wurde mit Argon im Verhältnis Ammoniak:Argon 1:4 verdünnt und anschliessend als Probengas in die Messapparatur gespiesen (siehe Kapitel 3.3).

Die Photoionisationsspektren wurden unter Verwendung eines gepulsten elektrischen Feldes von 260 V/cm aufgenommen, das 1 μs nach der Photoanregung angelegt wurde. Falls die Rydbergzustände während der Verzögerung von 1 μs zwischen Photoanregung und gepulster Feldionisation nicht zerfallen, kann mit einem Feld von 260 V/cm bis zu ca. 100 cm^{-1} unterhalb der tiefsten feldfreien Ionisationsschwelle ionisiert werden.

Hochaufgelöste PFI-ZEKE-PE-Spektren wurden unter Verwendung einer Pulssequenz bestehend aus Diskriminationspulsen (0.17 V/cm - 0.26 V/cm) und einem Detektionspuls (-0.17 V/cm) aufgenommen. Dabei wurde das vom Detektionspuls erzeugte Elektronensignal als Funktion der VUV-Wellenzahl aufgezeichnet.

Um die RSR-TI-Spektren aufzunehmen, wurde ein Doppelpuls, bestehend aus einem Diskriminationspuls mit Amplitude 0.85 V/cm direkt gefolgt von einem Detektionspuls mit Amplitude -1.7 V/cm , angelegt. Auch hier wurde das vom Detektionspuls erzeugte Elektronensignal als Funktion der VUV-Wellenzahl aufgezeichnet.

5.2 Photoionisations-Auswahlregeln für NH_3

Ein schematisches Diagramm der rovibratorischen Energieniveaustuktur der Grundzustände von NH_3 und NH_3^+ mit rovibronischen Symmetrien ist in Abbildung 5-3 gegeben. Die rovibronischen Symmetriebezeichnungen entsprechen einer Klassifizierung in der molekularen Symmetriegruppe $D_{3h}(M)$. Das Pauli-Prinzip schränkt die rovibronische Symmetrie der Energieniveaus, die besetzt werden können, auf

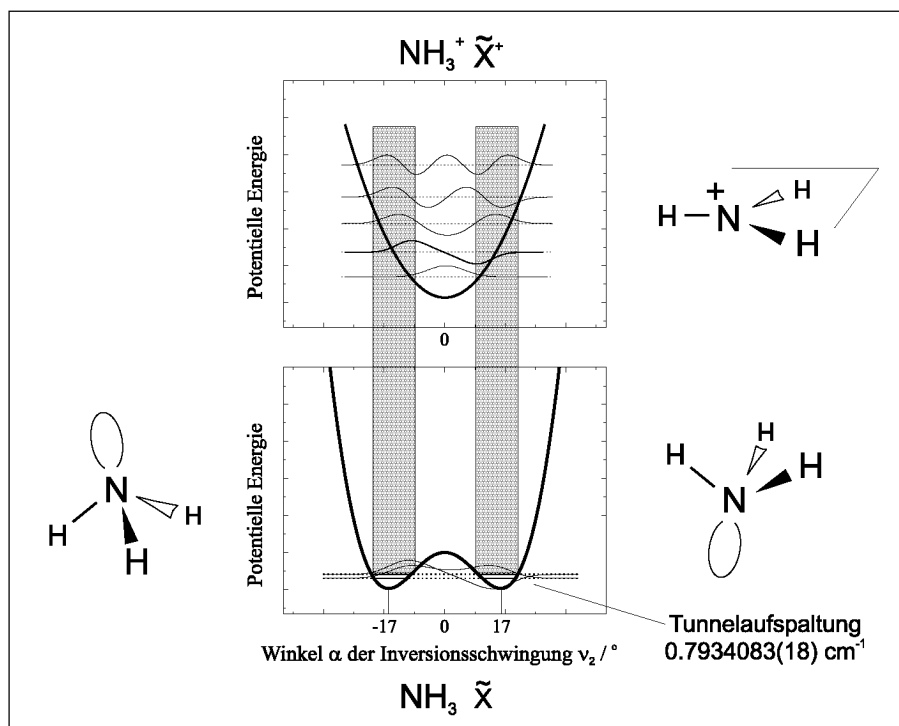


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der potentiellen Energie der Grundzustände von NH₃ und NH₃⁺. Die Doppelminimumstruktur im Grundzustand von NH₃ und die kleine Höhe der Potentialbarriere zwischen diesen Minima hat zur Folge, dass das unterste vibratorische Energieniveau des Grundzustandes \tilde{X} durch den Tunneleffekt um $0.7934083(18) \text{ cm}^{-1}$ [147, 148] aufspaltet. Die Franck-Condon Faktoren führen im $\text{NH}_3^+ \tilde{X}^+ \leftarrow \text{NH}_3 \tilde{X}$ Übergang zu einer sehr langen Progression in der Inversionsschwingung.

A₂ (ortho) und E (para) mit statistischen Gewichten 12 und 6 ein. Die rovibronischen Niveaus mit A₁ Symmetrie haben verschwindendes statistisches Gewicht und werden in Abbildung 5-3 mit gestrichelten Linien dargestellt. Die unteren (oberen) Tunnelkomponenten haben symmetrische (antisymmetrische) vibratorische Wellenfunktionen bezüglich der Ebene der planaren Konfiguration und werden mit s (a) bezeichnet.

Der elektronische Grundzustand \tilde{X}^+ des Kations weist ${}^2A_2'$ Symmetrie und eine planare Gleichgewichtsstruktur auf. Die rovibronischen Energiestrukturen und rovibronischen Symmetrien von geraden (ungeraden) Vibrationsquantenzahlen v_2^+ sind in Abbildung 5-3 oben links (rechts) dargestellt.

Die allgemeinen rovibronischen Symmetrie-Auswahlregeln für die Photoionisation von mehratomigen Molekülen (hergeleitet von Signorell und Merkt in [100])

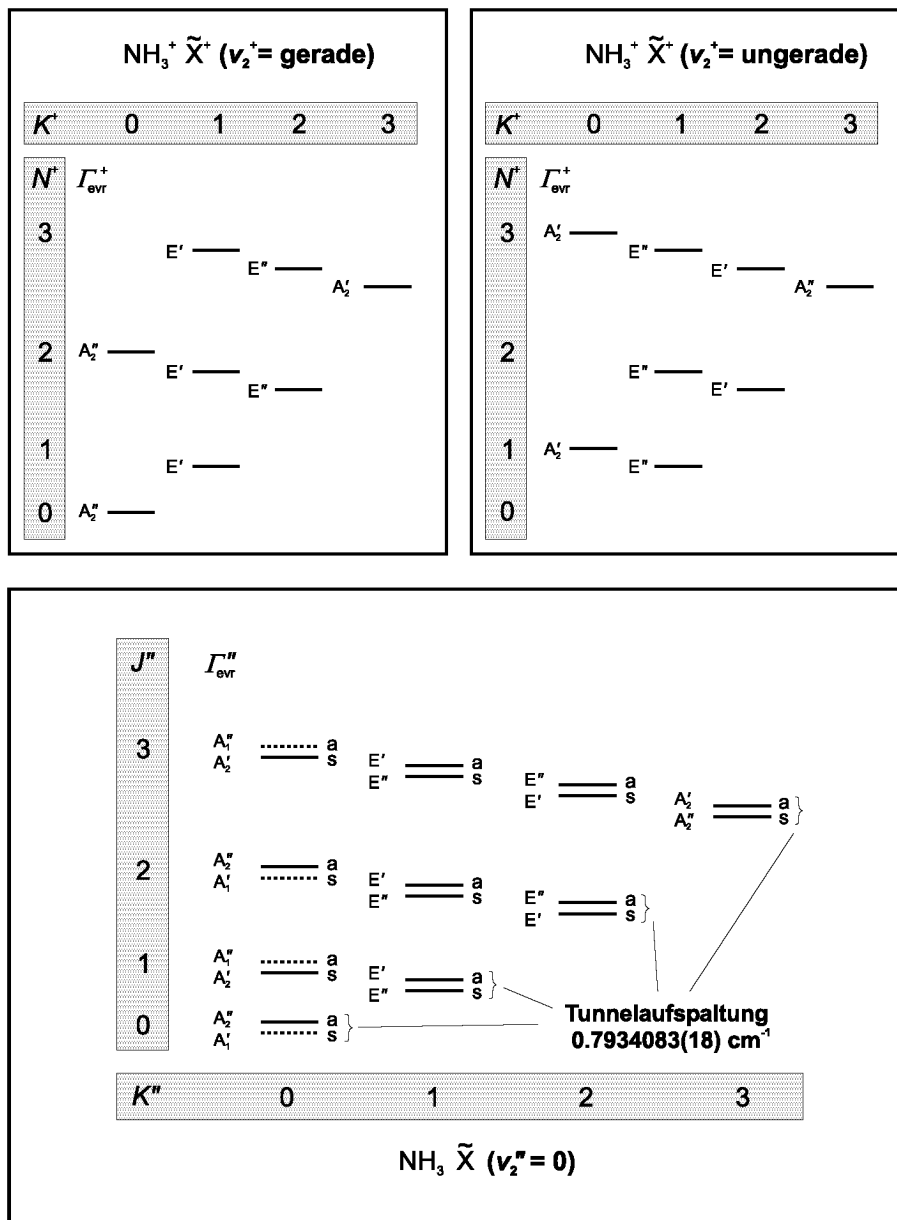


Abbildung 5-3: Schematisches rovibratorisches Energieniveaudiagramm des Grundzustandes von NH₃ und der vibratorischen Zustände von NH₃⁺ mit v_2^+ gerade und v_2^+ ungerade. Die rovibronischen Symmetriebezeichnungen entsprechen einer Klassifizierung in der molekularen Symmetriegruppe D_{3h}(M).

sagen folgende erlaubte Übergänge in NH₃ voraus:

$$A_2' \leftrightarrow A_2'', \quad E' \leftrightarrow E'' \quad \text{für gerade } \ell, \tag{5.1}$$

$$A_2' \leftrightarrow A_2', \quad A_2'' \leftrightarrow A_2'', \quad E' \leftrightarrow E', \quad E'' \leftrightarrow E'' \quad \text{für ungerade } \ell, \tag{5.2}$$

wobei ℓ die Bahndrehimpulsquantenzahl der Photoelektronen-Partialwelle bezeichnet. Diese Auswahlregeln ermöglichen die Bestimmung des geraden oder ungeraden

Tabelle 5.1: Übersicht über die möglichen Änderungen $\Delta K = K^+ - K''$ der Quantenzahl K der Projektion des totalen Drehimpulses (ohne Spin) auf die C_3 -Achse von NH_3 für den Übergang $\text{NH}_3^+ \tilde{X}^+(^2A_2') \leftarrow \text{NH}_3 \tilde{X}(^1A_1')$, ausgehend von den Symmetrie-Auswahlregeln für Photoionisation, wie im Text besprochen ($n = 0, 1, 2, \dots$). v_2^+ bezeichnet die Quantenzahl der Inversionschwingung ν_2 von NH_3 und ℓ die Bahndrehimpulsquantenzahl der Photoelektronen-Partialwelle.

Γ''_{evr}	ℓ gerade, v_2^+ gerade oder ℓ ungerade, v_2^+ ungerade	ℓ gerade, v_2^+ ungerade oder ℓ ungerade, v_2^+ gerade
A_2'	$\Delta K = -K'' + 6n$	$\Delta K = -K'' + 3 + 6n$
A_2''	$\Delta K = -K'' + 3 + 6n$	$\Delta K = -K'' + 6n$
E'	$\Delta K = -K'' + 3 + 6n \pm 1$	$\Delta K = -K'' + 3 + 6n \pm 2$
E''	$\Delta K = -K'' + 3 + 6n \pm 2$	$\Delta K = -K'' + 3 + 6n \pm 1$

Charakters der Photoelektronen-Partialwelle in photoionisierenden Übergängen zwischen den rotatorischen Niveaus der neutralen und ionischen Zustände. Sie verbieten ortho-para Übergänge und berücksichtigen die elektronische Parität. Die Auswahlregeln schränken die möglichen Änderungen in $\Delta K = K^+ - K''$ bei Übergängen zwischen den Grundzuständen von NH_3 und NH_3^+ ein. Erlaubte ΔK -Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Durch die Auswahlregeln ist ein allgemeiner Rahmen zur Diskussion der Photoionisationsdynamik gegeben. Sie liefern aber keine Tendenzen, die unter den erlaubten Werten von ΔK gewisse bevorzugen würden. Wie später gezeigt wird, existieren aber solche Tendenzen, und sie müssen bei der Bestimmung der dominierenden Ionisationskanäle berücksichtigt werden.

5.3 Dominante Ionisationskanäle

Intensitätsverteilungen in PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren sind oft durch lokale Wechselwirkungen zwischen gebundenen Kanälen gestört und spiegeln selten die durch direkte Ionisation hervorgerufenen Intensitätsverteilungen wider (siehe [122]). Um ein Verständnis für die Photoionisationsdynamik und einen Überblick über die dominanten Ionisationskanäle zu gewinnen, ist es deshalb nützlich und nötig, auch die Effizienz der Photoionisation in den betroffenen Regionen zu betrachten. Die Photoionisationsspektren von NH_3 in der Nähe der $v_2^+ = 0$ und $v_2^+ = 1$ Ionisati-

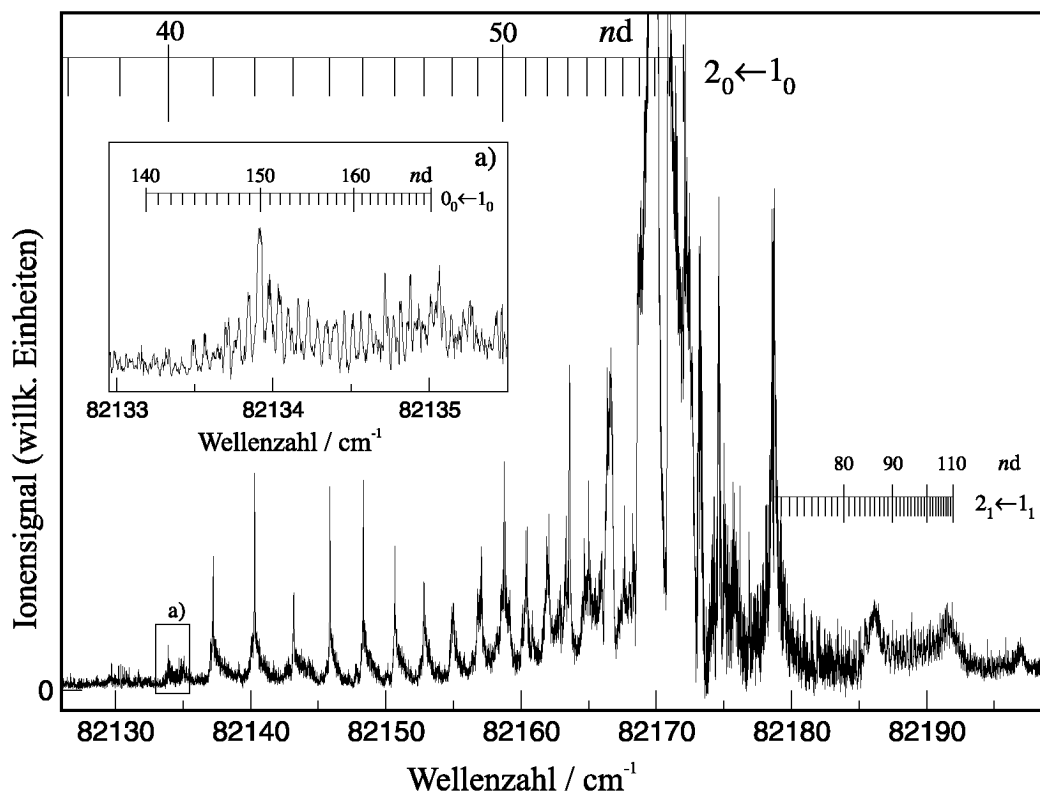


Abbildung 5-4: Photoionisationsspektrum von NH_3 in der Region der $v_2^+ = 0$ Ionisationsschwelle. Die dominanten Rydbergserien sind durch Zuordnungsbalken gekennzeichnet.

Ionisationsschwellen sind in den Abbildungen 5-4 und 5-5 dargestellt. Die Beobachtung von Rydbergzuständen unterhalb der tiefsten Ionisationsschwelle (bei ca. 82159 cm^{-1}) in Abbildung 5-4 ist nur durch gepulste Feldionisation möglich.

Eine Übersicht der Photoionisationsdynamik von NH_3 in der Nähe der $v_2^+ = 1$ Ionisationsschwelle ist in den in Abbildung 5-6 gezeigten Spektren zusammengefasst. Die Abbildung zeigt das Photoionisationsspektrum in Spur a), das PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum in Spur b) und das RSR-TI-Spektrum in Spur c). Die drei Hauptlinien des RSR-TI-Spektrums sind im unteren Teil der Abbildung vergrößert dargestellt (Spuren d) - f)). Die Rydbergzustände, die typischerweise in RSR-TI-Spektren detektiert werden, weisen Hauptquantenzahlen n im Bereich 140-210 auf [69] (siehe auch Kapitel 2.7).

Die Auflösung von 0.2 cm^{-1} im PFI-ZEKE-PE-Spektrum ermöglicht zum ersten Mal, Übergänge ausgehend von den zwei um ca. 0.8 cm^{-1} getrennten Tunnelkomponenten jedes rotatorischen Niveaus des \tilde{X} Grundzustandes zu unterscheiden.

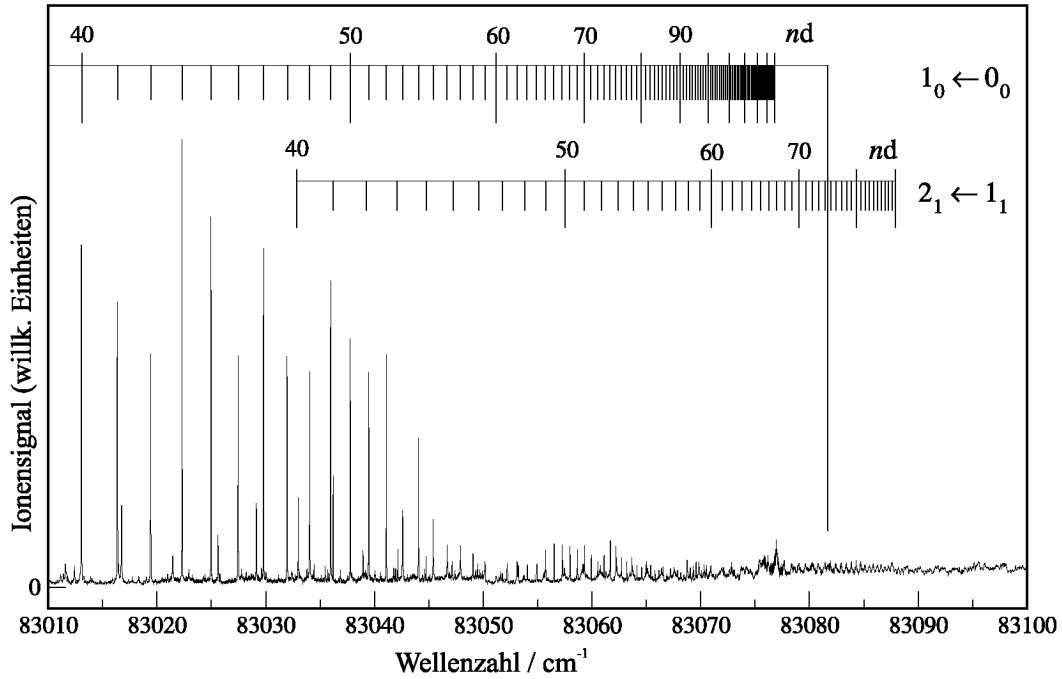


Abbildung 5-5: Photoionisationsspektrum von NH₃ in der Region der $v_2^+ = 1$ Ionisationsschwelle. Die dominanten Rydbergserien sind durch Zuordnungsbalken gekennzeichnet.

den (siehe Abbildung 5-3). Bei der tiefen Temperatur in der Überschall-Expansion des Gasstrahles von ca. 6 K sind nur die tiefsten Rotationszustände 0_0 , 1_0 und 1_1 besetzt. Aus diesem Grund sind die Intensitätsverteilungen im PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum (Abbildung 5-6 b)) und im RSR-TI-Spektrum (Abbildung 5-6 c)) von den photoionisierenden Übergängen $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$, $1_0(A_2') \leftarrow 0_0(A_2'')$, $2_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ und $3_3(A_2') \leftarrow 1_0(A_2'')$ dominiert. Das Photoionisationsspektrum in der Region der 2_0^1 Bande (Abbildungen 5-5 und 5-6 a)) ist diesbezüglich konsistent und besteht primär aus den zwei dominierenden Rydbergserien $nd\ 1_0(A_2') \leftarrow 0_0(A_2'')$ und $nd\ 2_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ und der schwächeren Serie $nd\ 1_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ (nicht gekennzeichnet in den Abbildungen). Genaueres Betrachten des RSR-TI-Spektrums (Abbildung 5-6 c) und d)) zeigt, dass ein Teil der Intensität des $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ Überganges von der Wechselwirkung mit dem $2_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ Ionisationskanal stammt. Die beobachtete Gruppierung der Strukturen in drei Komponenten entspricht Übergängen zu den $n = 48, 49$ und 50 d-Rydbergzuständen dieser Serie. Die Wechselwirkung mit dem $n = 51$ Zustand führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Intensität der $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ Linie im PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum, was im direkten Vergleich der Abbildungen 5-6 a) und b) gesehen werden kann.

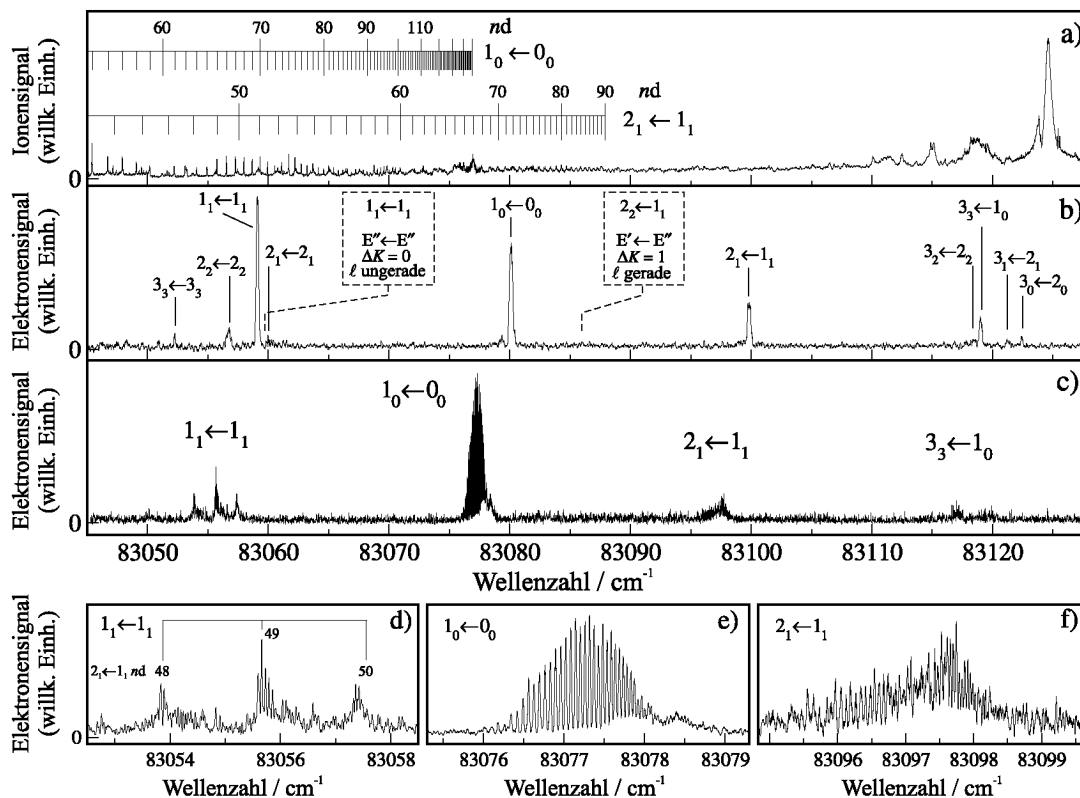


Abbildung 5-6: Photoionisationsspektrum (Spur a)), PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum (Spur b)) und RSR-TI-Spektrum (Spur c)) von NH_3 in der Region der 2_0^1 Vibrationsbande des photoionisierenden Überganges $\tilde{X}^+ \leftarrow \tilde{X}$. Die gestrichelten Linien in Spur b) zeigen die Positionen von unbeobachteten Übergängen aus dem rotatorischen Niveau 1_1 (E''), die entweder eine Emission der Photoelektronen-Partialwelle mit ungeradem ℓ oder eine Änderung $\Delta K = 1$ (bei geradem ℓ) beinhalten. Die Spuren d) - f) zeigen die drei Hauptlinien des RSR-TI-Spektrums in vergrößerter Darstellung.

Im PFI-ZEKE-PE-Spektrum sind auch viele schwache Photoionisationsübergänge zu sehen, deren spektrale Positionen in Tabelle 5.2 aufgelistet sind. Wie oben gesagt, führt die tiefe Temperatur in der Überschall-Expansion des Gases zu einer bevorzugten Besetzung der tiefsten Rotationsniveaus $0_0(A_2'')$, $1_0(A_2')$, $1_1(E'')$ und $1_1(E')$ des neutralen Grundzustandes und erklärt die schwache Intensität der Übergänge ausgehend aus rotatorischen Grundzustandsniveaus mit $J'' \geq 2$.

Eine Analyse der in Tabelle 5.2 aufgelisteten Übergänge unter Verwendung der allgemeinen Auswahlregeln für Photoionisation zeigt, dass alle beobachteten Linien Übergängen mit Emission einer Photoelektronen-Partialwelle mit gerader Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ entsprechen. Die Tatsache, dass hier keine Partialwellen mit ungeradem ℓ gesehen wurden, steht im Widerspruch zu den Beobachtungen

Tabelle 5.2: Rotationsaufgelöste Übergänge im PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum der 2_0^1 Bande des $\text{NH}_3^+ \tilde{X}^+ \leftarrow \text{NH}_3 \tilde{X}$ Überganges. Die Ionisationsschwellen wurden um die von der Feldionisation induzierte Verschiebung korrigiert, indem zu den in Abbildung 5-6 b) beobachteten Linienspositionen 1.64 cm^{-1} addiert wurde. Die in Klammern angegebene Unsicherheit entspricht der Standardabweichung von verschiedenen Messungen. Die Kolonne ℓ bezeichnet den geraden (g) oder ungeraden (u) ℓ -Charakter der Photoelektronen-Partialwelle. Die letzte Kolonne gibt die jeweiligen Intensitäten an: st = stark, mi = mittel und sw = schwach.

$N_{K^+}^+$	Γ_{evr}^+	$J_{K''}''$	Γ_{evr}''	ΔK	ℓ	Schwelle / cm^{-1}	Int.
1 ₁	E''	1 ₁	E'	0	g	83060.66(15)	st
1 ₀	A' ₂	0 ₀	A'' ₂	0	g	83081.73(8)	st
2 ₁	E''	1 ₁	E'	0	g	83101.49(9)	st
3 ₃	A'' ₂	1 ₀	A' ₂	3	g	83120.64(8)	mi
1 ₁	E''	2 ₁	E'	0	g	83020.94(10)	sw
1 ₀	A' ₂	2 ₀	A'' ₂	0	g	83022.13(10)	sw
3 ₃	A'' ₂	3 ₃	A' ₂	0	g	83053.89(14)	sw
2 ₂	E'	2 ₂	E''	0	g	83058.31(14)	mi
2 ₁	E''	2 ₁	E'	0	g	83061.73(11)	sw
3 ₂	E'	2 ₂	E''	0	g	83119.33(15)	sw
3 ₁	E''	2 ₁	E'	0	g	83122.89(20)	sw
3 ₀	A' ₂	2 ₀	A'' ₂	0	g	83124.00(10)	mi

von Niu und White [131], die in ihren Spektren der 2_0^3 und 2_0^5 Banden solche Partialwellen detektierten. Die Untersuchung der experimentellen Hinweise auf derartige Übergänge in Referenz [131] (Tabellen III-VI) führt zum Schluss, dass die meisten Übergänge mit vermuteter Emission einer Partialwelle mit ungeradem ℓ auch einem benachbarten Übergang mit Emission einer Partialwelle mit geradem ℓ hätten zugeordnet werden können. In den wenigen Fällen, wo in Referenz [131] intensive Übergänge der Emission von Partialwellen mit ungeradem ℓ zugeordnet wurden (z.B. der $1_0(A'_2) \leftarrow 1_0(A'_2)$ Übergang der 2_0^3 Bande, siehe Abb. 6 in [131]), zeigen die hier präsentierten Spektren keine signifikante Intensität. Vermutlich liegt der Hauptunterschied zwischen den Resultaten von Referenz [131] und den hier präsentierten in der Fähigkeit, dank der höheren Auflösung die Übergänge den wohldefinierten Tunnelkomponenten der rotatorischen Grundzustandsniveaus eindeutig zuzuordnen.

Da die zwei Tunnelkomponenten jedes Rotationszustandes eine andere Parität besitzen, kann dank der Unterscheidung zwischen den Tunnelkomponenten mittels Auswahlregeln (Gleichungen (5.1) und (5.2)) die gerade oder ungerade Natur von ℓ eindeutig festgelegt werden. Betrachtet man zum Beispiel den Übergang $1_1 \leftarrow 1_1$ der 2_0^1 Vibrationsbande erwartet man unter Erhaltung der rovibronischen Parität zwei mögliche Übergänge: Der eine führt zu einer geraden ℓ , der andere zu einer ungeraden ℓ Partialwelle (siehe Tabelle 5.3). Die totale Wellenfunktion dieser Übergänge muss positive rovibronische Parität haben. Mit der negativen Parität des elektrischen Dipolmomentoperators (Photon) und der positiven Parität des ionischen Endzustandes ergeben sich die zwei in Tabelle 5.3 zusammengefassten möglichen Übergänge $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ und $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E'')$. Da der $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E'')$ Übergang im Gegensatz zum $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ Übergang nicht beobachtet wird (siehe Abbildung 5-6 b)), kann geschlossen werden, dass Partialwellen mit geradem ℓ bevorzugt emittiert werden. Diese Propensitätsregel kann folgendermassen begründet werden:

Aufgrund des hauptsächlichlichen p-Charakters des höchsten besetzten Molekülorbitals (highest occupied molecular orbital, HOMO) und der $\Delta\ell = \pm 1$ Auswahlregel sollten Partialwellen mit geradem ℓ dominierend im photoionisierenden Übergang $\text{NH}_3^+ \tilde{X}^+ \leftarrow \text{NH}_3 \tilde{X}$ auftreten. Die gerechnete Position des nicht beobachteten $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E'')$ Überganges ist in Abbildung 5-6 b) gestrichelt angezeigt.

Im PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum der 2_0^1 Bande konnten innerhalb der Grenzen der Detektionsempfindlichkeit 12 rotatorisch aufgelöste Übergänge eindeutig beobachtet werden (Tabelle 5.2). Davon entsprechen 11 Übergänge $\Delta K = K^+ - K'' = 0$ und nur einer $\Delta K = 3$. Auffallend ist die Abwesenheit von Übergängen mit $\Delta K = 1$ und 2. Im Falle von $\Delta K = 2$ kann dies durch die tiefe Temperatur begründet werden: $\Delta K = 2$ Übergänge aus den vor allem bevölkerten $J'' = 0$ und 1 Niveaus würden einen verbotenen ortho-para Wechsel voraussetzen (siehe Abbildung 5-3 und Tabelle 5.1). Im Falle von $\Delta K = 1$ hingegen ist die Abwesenheit nicht so einfach zu erklären. Dass Übergänge wie $2_2(E') \leftarrow 1_1(E'')$ (die vermutete Position dieser Linie ist gestrichelt in Abbildung 5-6 b) gezeigt), die aufgrund der Auswahlregeln für Partialwellen mit geradem ℓ prinzipiell erlaubt sind, verschwindende Intensität besitzen, lässt auf die Existenz einer Benachteiligung der $\Delta K =$

Tabelle 5.3: Übersicht über die rovibronische Parität der in den Übergängen $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ und $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E'')$ der 2_0^1 Vibrationsbande von NH_3 beteiligten Zustände und Teilchen. Der Übergang $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E'')$ mit Emission einer Photoelektronen-Partialwelle mit ungeradem ℓ wird im Experiment aufgrund des hauptsächlichlichen p-Charakters des HOMO nicht beobachtet.

	$1_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ rovibronische Parität	$1_1(E'') \leftarrow 1_1(E'')$ rovibronische Parität
Endzustand	– (E'')	– (E'')
Photoelektron	+ (s,d,...)	– (p,f,...)
Photon	–	–
Anfangszustand	+ (E')	– (E'')
Total	+	+
Übergang	beobachtet	nicht beobachtet

1 Übergänge schliessen. Das einzig mögliche Anzeichen eines $\Delta K = 1$ Überganges in den hier gezeigten Spektren ist die nicht ganz schlüssige Beobachtung der $3_1(E'') \leftarrow 2_2(E')$ Linie der 2_0^1 Bande, deren Intensität an der Detektionsgrenze der hier präsentierten Messungen lag. Es soll aber festgehalten werden, dass Niu und White einige schwache $\Delta K = 1$ Übergänge in ihren Spektren der 2_0^3 und 2_0^5 Banden gesehen haben [131].

Die Dominanz der $\Delta K = 0$ Übergänge kann im Rahmen der schon in Kapitel 4.3.1 erwähnten Orbitalnäherung [120,121] qualitativ verstanden werden (siehe auch Diskussion vor Gleichung (5.13) in Referenz [132]): Nimmt man an, dass im Photoionisationsprozess der gesamte Drehimpuls des Photons vollständig an das Photoelektron übergeht, bleibt nach Entfernen des Elektrons im Molekül ein elektronisches Bahndrehimpuls-Loch zurück, das den Bahndrehimpuls ℓ'' des Molekülorbitals, aus dem die Ionisation erfolgt, besitzt. Dieser elektronische Drehimpuls kann dann an den Rotationsdrehimpuls koppeln. Daraus folgt, dass die Änderung der Quantenzahl K zwischen Anfangs- und Endzustand λ'' entspricht:

$$K'' + \lambda'' = K^+, \quad (5.3)$$

wobei λ'' die Projektion des Bahndrehimpulses ℓ'' auf die C_3 -Achse von NH_3 darstellt.

Daraus folgt weiter (siehe auch [132, 149]),

$$\begin{aligned} \text{für } \lambda'' = \text{gerade} & \quad \text{gilt} \quad K^+ - K'' = \text{gerade, und} \\ \text{für } \lambda'' = \text{ungerade} & \quad \text{gilt} \quad K^+ - K'' = \text{ungerade.} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Dass im Photoionisationsprozess primär $\Delta K = 0$ Übergänge beobachtet werden, leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass das Orbital, aus dem das Elektron entfernt wird, hauptsächlich p_z -Charakter (d.h. $\lambda'' = 0$) besitzt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Photoionisationsdynamik von NH₃ zum tiefsten Vibrationszustand des $\tilde{X}^+ (^2A_2'')$ Grundzustandes von NH₃⁺ primär durch die Emission von Photoelektronen-Partialwellen mit gerader Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ begleitet ist. Im Photoionisationsprozess werden zudem Übergänge mit $\Delta K = K^+ - K'' = 0$ stark bevorzugt und Übergänge mit $\Delta K = 3$ schwach beobachtet.

5.4 Ionisationsschwellen und Spin-Rotations-Aufspaltungen

Die Ionisationsschwellen in Tabelle 5.2 wurden aus dem PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum durch Korrektur mittels der feldinduzierten Senkung der Ionisationsenergie bestimmt. Die Korrektur stammt aus numerischen Simulationen der Feldionisationsgeschwindigkeit von hohen Rydbergzuständen gemäss der Prozedur, die in [45] beschrieben wurde. Die Unsicherheit von ca. 0.15 cm^{-1} in diesen Schwellen entspricht der Standardabweichung von mehreren Messungen mit verschiedenen elektrischen Feldpulssequenzen und stammt hauptsächlich aus der Unsicherheit der Bestimmung der feldinduzierten Verschiebung der Ionisationsschwellen.

Viel genauere Werte für die rovibronischen Ionisationsschwellen können mittels Rydbergserien-Extrapolation bestimmt werden, insbesondere wenn hohe Mitglieder einer Serie aufgelöst sind. RSR-TI-Spektren sind ideal dafür geeignet, weil Rydbergzustände im Bereich $n \approx 140\text{-}210$ detektiert werden (siehe Abbildung 5-6 c) - f)). Als Illustration zeigt Abbildung 5-7 das RSR-TI-Spektrum von NH₃ in der

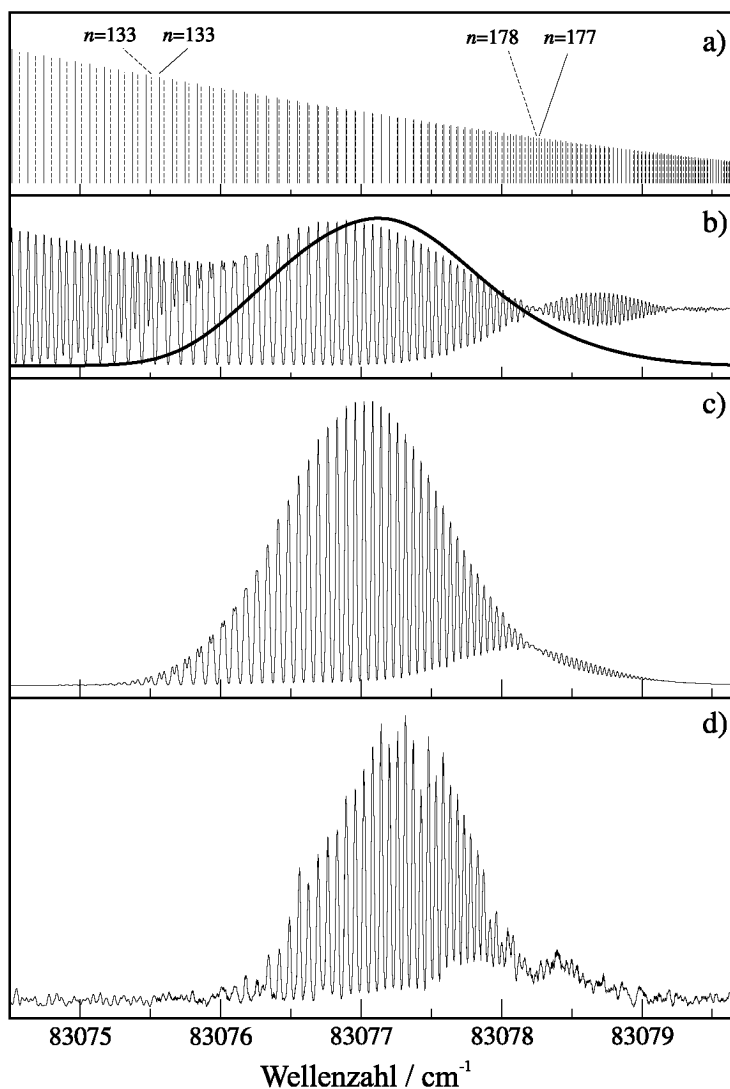


Abbildung 5-7: Bestimmung der Spin-Rotations-Aufspaltung durch die Struktur der Rydbergzustände des $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_0 (A_2) \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 0_0 (A_2')$ Überganges, beobachtet im RSR-TI-Spektrum. a): Linienspektrum von zwei Rydbergserien, deren Schwellen um $\Delta_{SR} = 0.059 \text{ cm}^{-1}$ getrennt sind. Die Positionen der Mitglieder der zwei Serien sind als durchgezogene und gestrichelte Linien dargestellt. b): Dünne Linie: wie a), unter Berücksichtigung der experimentellen Linienbreite. Dicke Linie: Feldionisationsgeschwindigkeit, berechnet für die experimentelle Feldpulssequenz. c): Simuliertes RSR-TI-Spektrum, erhalten durch Multiplikation der zwei Spuren in b). d): Experimentelles RSR-TI-Spektrum (Abbildung 5-6 e)).

Nähe der $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_0 (A_2) \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 0_0 (A_2')$ Schwelle. Das experimentelle Spektrum (Spur d)) zeigt zwei Bereiche mit aufgelöster Rydbergzustand-Struktur, die von einer Region um 83078.2 cm^{-1} getrennt werden, in der die spektrale Struktur irregulär und schlecht aufgelöst ist. Die Untersuchung des Spektrums offenbart die Existenz zweier Rydbergserien, welche auf die zwei nahe liegenden Ionisationsschwellen der Spin-Rotations-Komponenten $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ des rotatorischen Niveaus $1_0(A_2')$

konvergieren. Die Nähe dieser zwei Schwellen impliziert, dass benachbarte Mitglieder dieser zwei Rydbergserien durch ähnliche, aber nicht identische Abstände getrennt sind, was gesamthaft zu einer spektralen Struktur führt, die an eine Schwebung erinnert (Abbildung 5-7). Ähnliche Erscheinungsbilder wurden schon in Kapitel 4 in den RSR-TI-Spektren von CO beobachtet. In Regionen, in denen die Linien beider Serien an ähnlichen Positionen vorkommen, addieren sich die Intensitäten, und die Linien im RSR-TI-Spektrum erscheinen als scharfe und gut aufgelöste Linien. Bewegt man sich weg von diesen Regionen, sind die Linienpositionen der zwei Serien weniger gut synchronisiert, was zuerst zu einer allmählichen Linienverbreiterung führt, bis die Linien der einen Serie genau zwischen zwei benachbarten Linien der anderen Serie liegen. An diesem Punkt ist keine spektrale Struktur mehr auflösbar, und ein Minimum in der Intensitätsenvelope wird erkennbar. Dieses Verhalten ist quantitativ durch die in den oberen drei Spuren von Abbildung 5-7 gezeigten Simulationen der spektralen Struktur bestätigt. Die oberste Spur zeigt ein aus zwei Rydbergserien bestehendes Linienspektrum, welche zu zwei Schwellen konvergieren, die um $\Delta_{\text{SR}} = 0.059 \text{ cm}^{-1}$ getrennt sind. Der Abstand Δ_{SR} der zwei Schwellen wurde optimiert, um eine möglichst gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment zu erreichen. Gibt man jeder Linie im Spektrum von Spur a) eine Gaussförmige Linienform mit einer der experimentellen Auflösung entsprechenden Breite, erhält man das Spektrum, das in Spur b) mit einer dünnen Linie gezeigt ist. Multipliziert man dieses Spektrum mit einer Funktion (dicke Linie in Spur b)), die aufgrund der Ionisationsgeschwindigkeiten der Rydbergzustände mit der in [45] vorgestellten Methode für die gepulste Feldionisationssequenz bestimmt wurde, erhält man die in Spur c) dargestellte Simulation. Schon kleine Änderungen in der Spin-Rotations-Aufspaltung Δ_{SR} haben eine drastische Verschiebung der Schwebungsstruktur zur Folge und können nicht mehr als gute Simulationen betrachtet werden. Eine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum konnte nur über einen kleinen Bereich der Spin-Rotations-Aufspaltung erreicht werden, nämlich $(0.059 \pm 0.002) \text{ cm}^{-1}$. Dabei wurde angenommen, dass die beiden Rydbergserien gleiche Intensitäten aufweisen.

Abbildung 5-8 zeigt die Resultate einer analogen Analyse des $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 2_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Überganges im RSR-TI-Spektrum. Aus dieser Analyse wurde die Spin-Rotations-Aufspaltung des ionischen Rotationsniveaus $2_1(E'')$

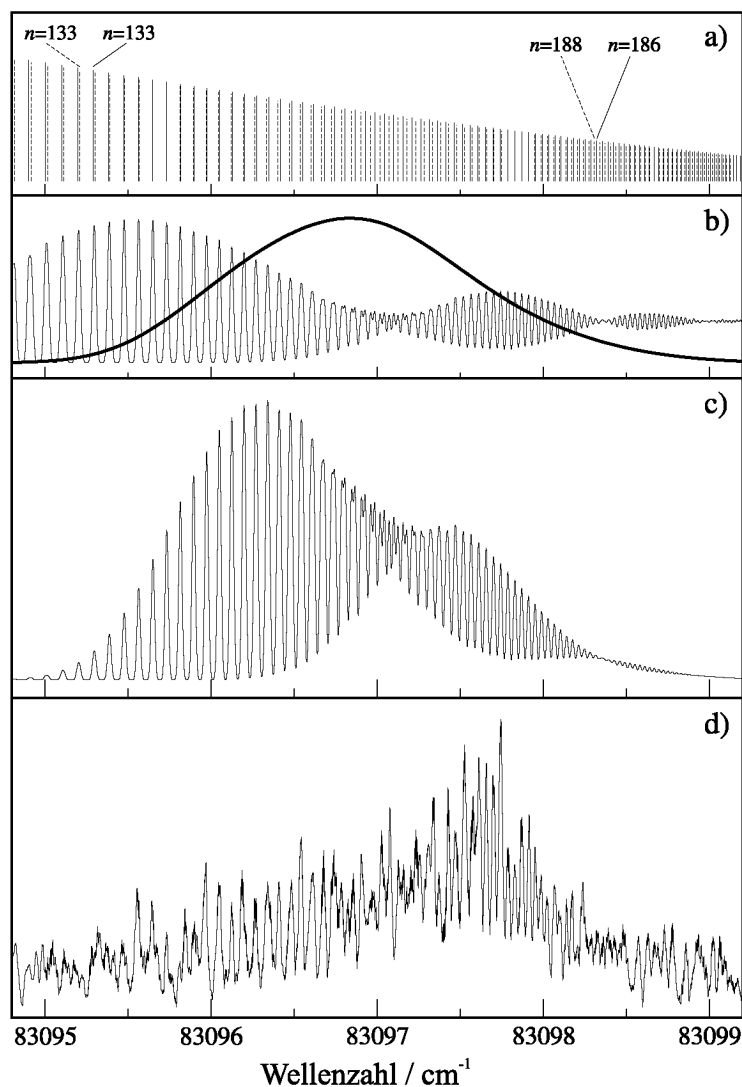


Abbildung 5-8: Bestimmung der Spin-Rotations-Aufspaltung durch die Struktur der Rydbergzustände des $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 2_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Überganges, beobachtet im RSR-TI-Spektrum. a): Linienspektrum von zwei Rydbergserien, deren Schwellen um $\Delta_{SR} = 0.082 \text{ cm}^{-1}$ getrennt sind. Die Positionen der Mitglieder der zwei Serien sind als durchgezogene und gestrichelte Linien dargestellt. b): Dünne Linie: wie a), unter Berücksichtigung der experimentellen Linienbreite. Dicke Linie: Feldionisationsgeschwindigkeit, berechnet für die experimentelle Feldpulssequenz. c): Simuliertes RSR-TI-Spektrum, erhalten durch Multiplikation der zwei Spuren in b). d): Experimentelles RSR-TI-Spektrum (Abbildung 5-6 f)).

auf $(0.082 \pm 0.003) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die grössere Unsicherheit ist auf das schlechtere Verhältnis von Signal zu Rauschen im experimentellen Spektrum zurückzuführen. Im Gegensatz zur Simulation in Abbildung 5-7, wo die gerechnete Envelope der Intensitätsverteilung gut mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt, werden in Abbildung 5-8 die Intensitäten in der Simulation bei tiefen Wellenzahlen systematisch überschätzt. Diese Abweichung kann dem Zerfall der tiefen Rydberg-

zustände durch rotatorische Autoionisation in das $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_1 (E'')$ Kontinuum zugeschrieben werden. Dies geschieht offenbar innerhalb der ersten 2 μs nach der Photoanregung. Dieselbe Kanalwechselwirkung ist auch verantwortlich für die stark gestörte Struktur des $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Überganges im RSR-TI-Spektrum. Wie in Kapitel 5.3 bereits erwähnt, treten Intensitätsmaxima bei den Positionen $n = 48, 49$ und 50 der nd Rydbergserie, welche auf die $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 2_1 (E'')$ Schwelle konvergiert, auf (siehe Abbildung 5-6 d)).

Die aus den $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_0 (A'_2)$ und $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 2_1 (E'')$ Niveaus bestimmten Spin-Rotations-Aufspaltungen Δ_{SR} von $(0.059 \pm 0.002) \text{ cm}^{-1}$ und $(0.082 \pm 0.003) \text{ cm}^{-1}$ sind in guter Übereinstimmung mit den Werten $\Delta_{\text{SR}}^{\text{calc}} = 0.0591 \text{ cm}^{-1}$ und 0.0825 cm^{-1} , die mittels

$$\Delta_{\text{SR}}^{\text{calc}} = \left(N^+ + \frac{1}{2} \right) \left[\epsilon_{\text{bb}} - (\epsilon_{\text{bb}} - \epsilon_{\text{cc}}) \frac{(K^+)^2}{N^+(N^+ + 1)} \right] \quad (5.5)$$

und den Konstanten ϵ_{bb} und ϵ_{cc} von Lee und Oka [126] vorausgesagt werden können.

Die Beobachtung (in den Abbildungen 5-7 und 5-8) von jeweils zwei Rydbergserien mit *gleicher Intensität*, die auf die zwei Spin-Rotations-Komponenten der Rotationsniveaus $1_0(A'_2)$ und $2_1(E'')$ des Vibrationszustandes $v_2^+ = 1$ konvergieren, setzt voraus, dass die Rydbergserien komplett gemischten Singlett- und Tripletcharakter besitzen, denn nur der Singlettcharakter verleiht den Serien Intensität. Die Rydbergserien besitzen gemischten Singlett- und Tripletcharakter, weil der Elektronenspin des Ionenrumpfes nicht mehr durch die Austauschwechselwirkung an den Rydbergelektronenspin gekoppelt ist, sondern an die Molekülrotation.ⁱ

Zusätzlich zu den aus dem RSR-TI-Spektrum extrapolierten Ionisationsschwellen (obere Hälfte von Tabelle 5.4), die zum ionischen Niveau $v_2^+ = 1$ gehören, können durch Rydbergserien-Extrapolation im Photoionisationsspektrum drei weitere Schwellen bestimmt werden, die zum vibronischen Grundzustand von NH_3^+ gehören (siehe Abbildung 5-4). Diese Ionisationsschwellen können den Übergängen $0_0(A''_2) \leftarrow 1_0(A'_2)$, $2_0(A''_2) \leftarrow 1_0(A'_2)$ und $2_1(E') \leftarrow 1_1(E'')$ zugeordnet werden und sind in der unteren Hälfte von Tabelle 5.4 aufgelistet. Alle angegebenen

ⁱ Die tiefen Mitglieder der im RSR-TI-Spektrum beobachteten Rydbergserien (Abbildungen 5-7 d) und 5-8 d)) sind auch im Photoionisationsspektrum in Abbildung 5-5 sichtbar.

Tabelle 5.4: Bestimmung der ersten adiabatischen Ionisationsschwelle von NH_3 durch Rydbergserien-Extrapolation: Die ersten drei rovibronischen Ionisationsschwellen (in der Tabelle als Schwelle bezeichnet) wurden durch eine Analyse des RSR-TI-Spektrums der 2_0^1 Bande bestimmt und die letzten drei Ionisationsschwellen anhand des Photoionisationsspektrums nahe der $v_2^+ = 0$ Schwelle extrapoliert. Alle angegebenen Schwellen entsprechen den Schwerpunktspositionen der jeweiligen Spin-Rotations-Komponenten. IS bezeichnet die aus den jeweiligen Schwellen berechnete erste adiabatische Ionisationsschwelle von NH_3 . Die Unsicherheiten beinhalten nur die Standardabweichungen der Extrapolation und nicht die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl.

$N_{K^+}^+$	Γ_{evr}^+	v_2^+	$J_{K''}''$	Γ_{evr}''	Schwelle / cm^{-1}	Δ_{SR}	IS / cm^{-1}
1 ₁	E''	1	1 ₁	E'	83060.685(34)	nicht beob.	82158.751(35)
1 ₀	A' ₂	1	0 ₀	A'' ₂	83081.7426(30)	0.059(2)	82158.7534(50)
2 ₁	E''	1	1 ₁	E'	83101.455(5)	0.082(3)	82158.735(17)
0 ₀	A'' ₂	0	1 ₀	A' ₂	82138.835(34)	nicht beob.	82158.724(36)
2 ₀	A'' ₂	0	1 ₀	A' ₂	82202.6(1)	nicht beob.	82158.62(40)
2 ₁	E'	0	1 ₁	E''	82201.0(1)	nicht beob.	82158.70(10)

Schwellen entsprechen den Schwerpunktspositionen der jeweiligen Spin-Rotations-Komponenten. Die grosse Diskrepanz in den experimentellen Unsicherheiten der Schwellen haben ihren Ursprung in den sehr unterschiedlichen n -Bereichen der Rydbergzustände, die zur Extrapolation verwendet wurden (siehe auch Tabellen der spektralen Positionen der Rydbergzustände im Anhang D).

Die Quantendefekte aller sechs in den Photoionisationsspektren identifizierten Rydbergserien liegen im Bereich 0.02 - 0.10, was zeigt, dass alle Serien d-Charakter besitzen (siehe zum Vergleich die Quantendefekte im Hundschen Fall (b) in Tabelle 6 von Referenz [133]). Dies ist ein zusätzlicher Hinweis auf die Dominanz der Ionisationskanäle mit Emission einer geraden ℓ Partialwelle im photoionisierenden Übergang $\tilde{X}^+ \leftarrow \tilde{X}$ von NH_3 .

Tabelle 5.4 fasst die Ionisationsschwellen zusammen, die durch Rydbergserien-Extrapolation aus den RSR-TI-Spektren und den Photoionisationsspektren bestimmt wurden. Wenn man diese mit der spektroskopischen Information über die ν_2 Fundamentalbande von NH_3^+ [126] und über den vibronischen Grundzustand von NH_3 [147, 148] kombiniert, kann aus jeder der rovibronischen Ionisationsschwellen $\text{IS}(v_2^+, N_{K^+}^+, v_2'' = 0, J_{K''}'')$ in Kolonne sechs von Tabelle 5.4 eine erste adiabatische

Ionisationsschwelle IS (Kolonne acht von Tabelle 5.4) von NH₃ gemäss

$$\begin{aligned}
\text{IS}(0, 0_0, 0, 0_0) &= \text{IS}(v_2^+, N_{K^+}^+, 0, J_{K''}'') \\
&+ (B_0'' J''(J'' + 1) + (C_0'' - B_0'') K''^2 \\
&\quad - D_{JJ_0}'' J''^2 (J'' + 1)^2 - D_{JK_0}'' J''(J'' + 1) K''^2 - D_{KK_0}'' K''^4) \\
&- (B_{v_2^+}^+ N^+(N^+ + 1) + (C_{v_2^+}^+ - B_{v_2^+}^+) K^{+2} \\
&\quad - D_{NNv_2^+}^+ N^{+2} (N^+ + 1)^2 - D_{NKv_2^+}^+ N^+(N^+ + 1) K^{+2} - D_{KKv_2^+}^+ K^{+4}) \\
&- G(v_2^+) \tag{5.6}
\end{aligned}$$

berechnet werden [126, 147, 148], wobei $hc \cdot \text{IS}(0, 0_0, 0, 0_0)$ die erste adiabatische Ionisationsenergie und $hc \cdot \text{IS}(v_2^+, N_{K^+}^+, v_2'', J_{K''}'')$ die jeweilige rovibronische Schwellenenergie darstellen. B_{v_2}'' , C_{v_2}'' , $B_{v_2^+}^+$ und $C_{v_2^+}^+$ bezeichnen Rotationskonstanten und D_{JJv_2}'' , D_{JKv_2}'' , D_{KKv_2}'' , $D_{NNv_2^+}^+$, $D_{NKv_2^+}^+$ und $D_{KKv_2^+}^+$ Zentrifugalverzerrungskonstanten für den neutralen (") und den kationischen (+) elektronischen Grundzustand. Der Index v_2'' bzw. v_2^+ bezieht sich dabei jeweils auf den Vibrationszustand in der Inversionsschwingung ν_2 . $hc \cdot G(v_2^+)$ schliesslich stellt die Energie des rotationslosen Vibrationszustandes v_2^+ des Ions gegenüber dem ionischen rovibronischen Grundzustand ($v_2^+ = 0, N_{K^+}^+ = 0_0$) dar ($G(1) = 903.3898(40) \text{ cm}^{-1}$ [126]). Die erste adiabatische Ionisationsschwelle entspricht definitionsgemäss dem (nicht beobachtbaren) Übergang zwischen den rovibronischen Grundzuständen 0_0 von NH₃ und NH₃⁺. Die entsprechenden Werte sind in der letzten Kolonne von Tabelle 5.4 aufgelistet. Die Unsicherheiten schliessen sowohl die Standardabweichung der Extrapolation, als auch die Standardabweichungen der Konstanten aus den Referenzen [126] und [148] mit ein. Kombiniert man diese Unsicherheiten mit der abgeschätzten systematischen Kalibrationsunsicherheit der verwendeten VUV-Strahlung (siehe Kapitel 3.4), kann der gewichtete Mittelwert $(82158.751 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ für die erste adiabatische Ionisationsschwelle von NH₃ erhalten werden. Diese neue Ionisationsschwelle ist konsistent mit dem Wert $(82159 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ von Reiser *et al.* [130], ist jedoch um beinahe zwei Grössenordnungen genauer.

5.5 Schlussfolgerungen

Rydbergzustandsaufgelöste-Schwellenionisationsspektroskopie hat neue Information über die Photoionisationsdynamik von NH_3 und die Energieniveaustuktur von NH_3^+ offenbart.

Die Methode der RSR-TI-Spektroskopie ermöglichte in Kombination mit der kleinen Bandbreite der VUV-Strahlung des in dieser Arbeit verwendeten Lasersystems die Bestimmung der ersten adiabatischen Ionisationsschwelle von NH_3 mit einer um beinahe zwei Größenordnungen verbesserten Genauigkeit. Die hohe Auflösung ermöglichte aber auch zum ersten Mal, Übergänge ausgehend von spezifischen Tunnelkomponenten der neutralen Grundzustandsniveaus zu unterscheiden und dadurch die Parität der Photoelektronen-Partialwellen eindeutig zu bestimmen.

Die Dynamik der VUV-Photoionisation vom \tilde{X} Grundzustand von NH_3 zum \tilde{X}^+ Grundzustand von NH_3^+ ist durch die Emission von Photoelektronen-Partialwellen mit geradem ℓ charakterisiert. Dazu kommt, dass vor allem Übergänge mit Änderungen $\Delta K = K^+ - K''$ in der Quantenzahl der Projektion des totalen Drehimpulses (ohne Spin) auf die C_3 -Achse von $\Delta K = 0$ beobachtet wurden. Selten und mit deutlich schwächerer Intensität kommen Übergänge mit $\Delta K = 3$ vor. In einem vereinfachten, aber physikalisch einleuchtenden Bild der Photoionisation können diese Propensitätsregeln folgendermassen gedeutet werden: Die Photoionisation führt zur Entfernung eines Elektrons aus einem p_z -Orbital (d.h. $\lambda'' = 0$) und demzufolge zur Bildung eines ($\ell'' = 1, \lambda'' = 0$)-Drehimpuls-Lochs im Molekül. Die rotatorischen Zustände $N_{K^+}^+$ des Ions, die aus einem neutralen $J''_{K''}$ Rotationszustand angeregt werden, können durch Vektoraddition des Drehimpulses des neutralen Moleküls ($J''_{K''}$) mit demjenigen des Elektronen-Lochs ($\ell''_{\lambda''} = 1_0$) erhalten werden, was zur Photoionisations-Propensitätsregel ($\Delta N = N^+ - J'' = 0, \pm 1$), ($\Delta K = K^+ - K'' = 0$) führt. Elf von zwölf der beobachteten Übergänge gehorchen dieser Propensitätsregel (siehe Tabelle 5.2).

Die hohe Auflösung ermöglichte auch die Bestimmung von Spin-Rotations-Aufspaltungen in den ionischen Rotationsniveaus. Aus der Beobachtung von nd Rydbergserien mit $n > 150$, die zu unterschiedlichen Spin-Rotations-Niveaus von

NH_3^+ konvergieren, folgt, dass die Spin-Rotations-Wechselwirkung in diesem Bereich grösser ist als die Austausch-Wechselwirkung zwischen dem Rydbergelektron und den Kernelektronen und dass die nd Rydbergzustände von NH_3 mit $n > 150$ einen gemischten Singlett- ($S = 0$) und Triplet- ($S = 1$) Charakter aufweisen. Ein ähnliches Verhalten wurde schon vorher in den $n\ell$ Rydbergserien beobachtet, die auf den $X^+ \ ^2\Sigma^+$ Grundzustand von CO^+ konvergieren (siehe Kapitel 4). Vermutlich verhält sich die Photoionisation von Molekülen allgemein nach diesem Muster. Eine vergleichbare Situation beobachtet man auch in den nd und nf Rydbergserien von ortho- H_2 bei $n > 50$. Dort ist es jedoch die Hyperfeinwechselwirkung, welche die Singlett-Triplett-Mischung induziert [150]. Eine Singlett-Triplett-Mischung könnte in gewissen Molekülen auch bei tieferen n -Werten gesehen werden, falls die Spin-Rotations- oder Hyperfein-Aufspaltung der Rotationsniveaus des Ionenrumpfes besonders gross ist oder falls der Unterschied der Quantendefekte der Singlett- und Triplet-Mannigfaltigkeiten einer gegebenen ℓ -Serie klein ist, wie das zum Beispiel in schwach penetrierenden Serien der Fall ist.

Kapitel 6

Neues Festkörper-Lasersystem

In Kapitel 3 wurde ein auf gepulster Nachverstärkung in Laserfarbstoffen basierendes VUV-Lasersystem beschrieben, mit welchem die in den Kapiteln 4 und 5 präsentierten Spektren von molekularem Stickstoff, Kohlenmonoxid und Ammoniak aufgenommen wurden. Die Genauigkeit der *relativen* Positionen der aus diesen Spektren extrapolierten Ionisationsschwellen hängt dank der Methode der Rydbergzustandsaufgelösten-Schwellenionisationsspektroskopie nur noch von der Bandbreite der Lichtquelle ab, die in diesem Fall 0.008 cm^{-1} beträgt.ⁱ Will man die Genauigkeit bei der Bestimmung relativer Positionen von Ionisationsschwellen erhöhen, braucht man ein Lasersystem mit kleinerer Bandbreite. Die Möglichkeiten, die einem dabei zur Verfügung stehen, wurden in Kapitel 3.6 erläutert. In diesem Kapitel wird ein auf gepulster Nachverstärkung in mit Titan dotierten Saphir-Kristallen (Ti:Sa-Kristallen) basierendes VUV-Lasersystem beschrieben. Aufgrund der langen Lebensdauer der Populationsinversion in solchen Kristallen (ca. $3 \mu\text{s}$) erzeugt dieses neue Lasersystem infrarote (720 nm - 930 nm), ultraviolette (240 nm - 310 nm und 360 nm - 465 nm) und vakuumultraviolette (ca. 83 nm) Lichtpulse mit beinahe beliebig programmierbaren Pulsformen und -längen. Bei einer Repetitionsrate von 25 Hz werden im VUV $10^7 - 10^8$ Photonen pro Puls erzeugt. Die Vorteile der gepulsten Nachverstärkung in Ti:Sa-Kristallen werden im nächsten Unterkapitel beschrieben.

ⁱ Die Genauigkeit bei der Bestimmung der *absoluten* Positionen von Ionisationsschwellen ist hingegen durch die Kalibrationsgenauigkeit der Wellenzahl der VUV-Strahlung begrenzt.

Danach wird der Aufbau des Lasersystems und die Funktionsweise des darin verwendeten akusto-optischen Modulators erläutert. Anschliessend wird die Erzeugung von vakuumultravioletter Strahlung mit diesem Lasersystem präsentiert und eine eventuelle Frequenzveränderung, die im akusto-optischen Modulator oder in der gepulsten Nachverstärkung entstehen kann, gemessen und quantifiziert. Zuletzt werden die ersten mit diesem neuen Lasersystem gemessenen Spektren präsentiert: Der $(5p)^5 2P_{3/2} 6p [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 1S_0$ Zweiphotonenübergang in atomarem Xenon wurde isotopenaufgelöst und Dopplerfrei gemessen. Die schmalsten in diesen Spektren gemessenen Linien weisen bei $2\tilde{\nu}_{UV} \approx 80119 \text{ cm}^{-1}$ eine volle Breite auf halber Höhe von 0.0015 cm^{-1} (45 MHz) auf, wodurch die Bandbreite des Ti:Sa-Lasersystems im VUV auf ca. 0.0018 cm^{-1} (55 MHz) abgeschätzt werden konnte.

6.1 Gepulste Nachverstärkung im Titan:Saphir-Kristall

Titan:Saphir-Kristalle sind Saphir (Al_2O_3) Kristallgitter, die mit Ti^{3+} Ionen dotiert sind. Die Ti^{3+} Ionen ersetzen dabei teilweise die Al^{3+} Ionen und treten im Kristallgitter an deren Stelle. Die elektronische Struktur der Ti^{3+} Ionen weist eine geschlossene [Ar]-Schale und ein einzelnes 3d-Elektron auf. Durch das Feld des Kristallgitters ist das fünffach entartete 3d-Elektronenniveau in ein dreifach entartetes T_2 Grundzustandsniveau und ein doppelt entartetes, angeregtes E Niveau aufgespalten.ⁱⁱ Die Bezeichnungen der elektronischen Niveaus gelten für die Symmetriegruppe O_h . Abbildung 6-1 zeigt schematisch die Position der Ti^{3+} Ionen im Kristallgitter und das Laser-Anregungsschema. Die Energie in den elektronischen Zuständen hängt vom Abstand zwischen dem Ti^{3+} Ion und den O^{2-} Ionen ab. Das Energieminimum liegt für den T_2 Grundzustand bei kürzeren Abständen als für den elektronisch angeregten E Zustand. Absorption und Fluoreszenz von Photonen sind im Vergleich zu den Kernbewegungen schnelle und daher vertikale Prozesse. Die Absorption findet zwischen ca. 400 nm und 600 nm statt und führt im angeregten Zustand E zu

ⁱⁱ Das Kristallfeld und die Spin-Bahn-Kopplung heben die Entartungen in T_2 und E teilweise auf, was aber für die hier gezeigte Darstellung keine Rolle spielt.

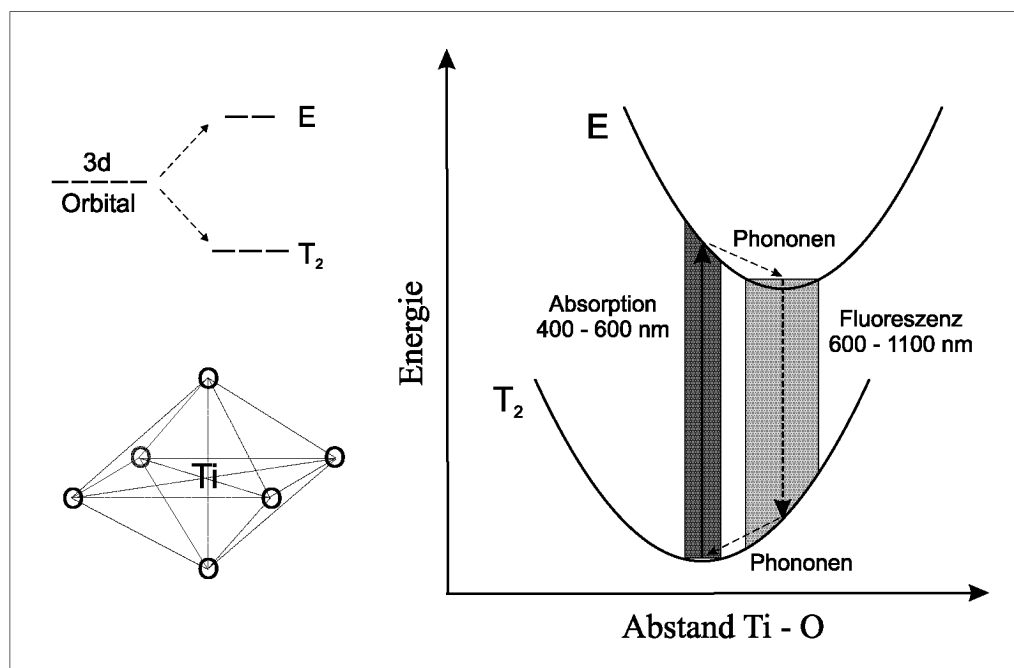


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der vibronischen Absorptions- und Fluoreszenzübergänge im Titan:Saphir-Kristall.

Abständen, die nicht im thermodynamischen Gleichgewicht liegen. Schnelle Relaxationsprozesse führen zur Anregung von Kristallschwingungen (Phononen) und zur Annäherung an den Gleichgewichtsabstand im E Zustand. Die Fluoreszenz bzw. die Emission von Photonen findet daher bei anderen Wellenlängen als die Absorption statt, nämlich zwischen ca. 600 nm und 1100 nm, wie in Abbildung 6-1 gezeigt ist. Die Absorptions- und Fluoreszenzbanden sind wegen der grossen Verteilung der Ionenabstände im Kristall sehr breit (siehe auch [5, 151]).

Der energetische Abstand zwischen den T_2 und E Zuständen wurde erstmals von McClure [152] durch optische Absorptionsmessungen auf etwa 19000 cm^{-1} bzw. 526 nm bestimmt. Die $E \rightarrow T_2$ Fluoreszenz in Titan:Saphir-Kristallen wurde zum ersten Mal 1974 von Gachter und Koningstein beobachtet [153]. Acht Jahre später präsentierte Moulton den ersten abstimmbaren, auf diesem Übergang basierenden Titan:Saphir-Laser [154, 155]. Kurz darauf wurden Laser-gepumpte [156–158] und Blitzlampen-gepumpte [159, 160] gepulste Ti:Sa-Laser realisiert, gefolgt vom ersten kontinuierlichen (cw) Ti:Sa-Laser [161]. Albers *et al.* bestimmten den extrem grossen Fluoreszenzbereich von Titan:Saphir auf ca. 600 nm - 1100 nm (Maximum bei 760 nm) und die Fluoreszenzlebenszeit auf $3.85 \mu\text{s}$ [161]. Moulton gab die Lebenszeit

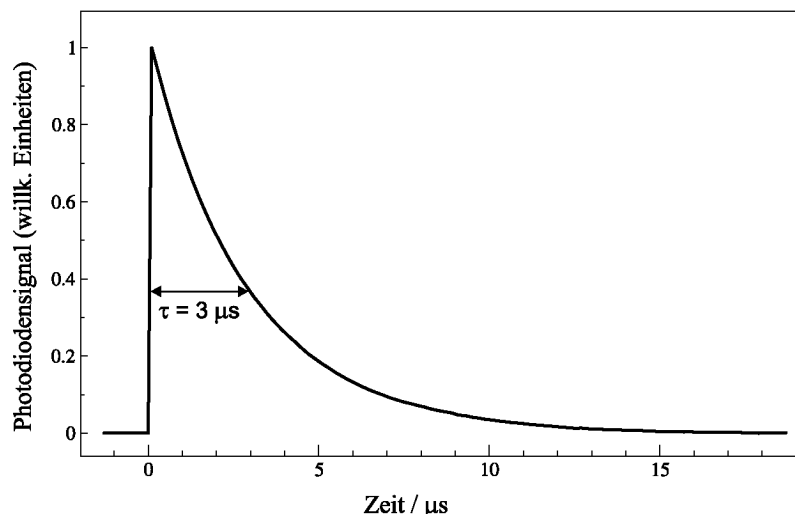


Abbildung 6-2: Mit einer Photodiode detektiertes Fluoreszenzsignal von Titan:Saphir-Kristallen. Etwa $3 \mu\text{s}$ nach dem Pumpvorgang ist das Signal auf $\frac{1}{e}$ abgefallen.

der Fluoreszenz mit $(3.15 \pm 0.05) \mu\text{s}$ an und präsentierte 1986 einen von 660 nm - 986 nm abstimmbaren Ti:Sa-Laser [162].

Genau diese Eigenschaften des grossen Fluoreszenzbereiches und der langen Fluoreszenzlebenszeit machen Titan:Saphir-Kristalle zu einem idealen Laser- und Verstärkungsmedium. Die Vorteile gegenüber Farbstoffen als Lasermedium liegen auf der Hand: Der abstimmbare Bereich eines Titan:Saphir-Lasers kann bis zu 500 nm gross sein (600 nm - 1100 nm), im Gegensatz zur durchschnittlichen Abstimmbarekeit eines Farbstoff-Lasers von ca. 30 nm (z.B. Rhodamine 6G: 555 nm - 585 nm). Farbstoffe sind oft krebserregend und werden in giftigen Lösungsmitteln gelöst. Ausserdem werden sie, im Gegensatz zu Ti:Sa, durch den Pumpvorgang allmählich zerstört und müssen laufend ersetzt werden. Die temperaturabhängige Änderung der Viskosität und des Brechungsindex der Lösungsmittel machen einen stabilen Laserbetrieb ohne Frequenzchirp in Farbstoff-Lasern oft schwierig. Festkörper-Laser sind hingegen allgemein für ihren stabilen Betrieb ohne Änderung des Strahlenganges und des Modenprofils bekannt. Die gepulste Nachverstärkung in Ti:Sa-Kristallen erzeugt bedeutend weniger unerwünschte spontane Emission (amplified spontaneous emission, ASE) und einen kleineren Frequenzchirp als in Farbstoffen. Eine Analyse von Frequenzveränderungseffekten in der Nachverstärkung in Ti:Sa folgt in Kapitel 6.5.

Der für diese Arbeit wichtigste Vorteil von Ti:Sa-Kristallen als Verstärkungsmedium ist jedoch die äusserst lange Lebenszeit der Fluoreszenz bzw. der Populationsinversion. Sie macht die in Kapitel 3.6 erwähnte Erzeugung von VUV-Laserpulsen mit Pulslängen von mehr als 8 ns möglich, was zu einer besseren Fourier-Transformlimitierten Laserbandbreite führt. Das Fluoreszenzsignal eines durch einen 8 ns langen Pumpuls bei 532 nm gepumpten Ti:Sa-Kristalles ist in Abbildung 6-2 dargestellt und zeigt eine exponentielle Abnahme der Fluoreszenzintensität. Das Signal ist erst etwa $3 \mu\text{s}$ nach Anlegen des Pumpulses auf $\frac{1}{e}$ abgefallen.

Abbildung 6-3 zeigt schematisch die Unterschiede zwischen gepulster Nachverstärkung von Laserstrahlung in Farbstoffen und in Ti:Sa-Kristallen. Spur a) stellt den 8 ns langen Pumpuls (mit 532 nm Wellenlänge) eines kommerziell erhältlichen gepulsten Nd:YAG Lasers dar. Wird eine Farbstoff-Verstärkungsstufe mit einem derartigen Puls gepumpt, lebt die erzeugte Populationsinversion aufgrund der kurzen Fluoreszenzlebenszeiten in Farbstoffen von weniger als 1 ns nur solange, wie der Pumpuls andauert. Verstärkt man ein kontinuierliches Signal in einer Farbstoff-Verstärkungsstufe, weist das verstärkte Signal eine gepulste, 8 ns lange Struktur auf, wie in Spur b) schematisch gezeigt ist. Man kann also in Farbstoffen keine verstärkten Pulse erzeugen, die länger als der Pumpuls sind (wenn die Pumpulsdauer im ns-Bereich liegt). Ein gutes zeitliches Profil des Pumpulses ist für die Verstärkung in Farbstoffen sehr wichtig, weil das verstärkte Signal dieselbe zeitliche Struktur aufweist. Die kurze Lebenszeit der Fluoreszenz in Farbstoffen hat jedoch auch einen sehr grossen Verstärkungsfaktor von etwa 10^7 pro Durchgang zur Folge.

Pumpt man eine Ti:Sa-Verstärkungsstufe mit demselben Pumpuls, fluoresziert der Kristall aufgrund der langen Lebenszeit der erzeugten Populationsinversion etwa $3 \mu\text{s}$.ⁱⁱⁱ Das Fluoreszenzsignal ist dabei unabhängig von der Länge (solange im Bereich von wenigen ns) und dem zeitlichen Profil des Pumpulses. Verstärkt man ein kontinuierliches Signal in einer Ti:Sa-Verstärkungsstufe, erhält man einen exponentiell abfallenden, ca. $3 \mu\text{s}$ langen Puls. Weil die Populationsinversion im Ti:Sa-Kristall so viel länger lebt als im Farbstoff (d.h. der Fluoreszenzübergang viel unwahrscheinlicher ist), ist auch die Verstärkung wesentlich kleiner. Im Rahmen dieser

ⁱⁱⁱ Der exponentielle Zerfall der Fluoreszenz ist schematisch in Spur c) ganz rechts dargestellt.

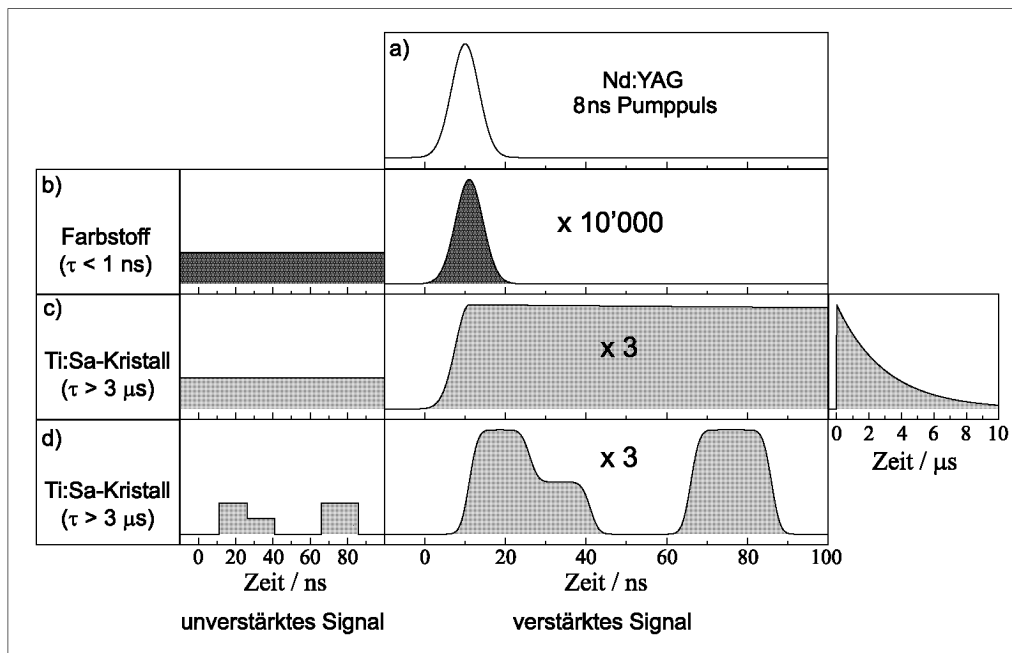


Abbildung 6-3: Unterschiede zwischen gepulster Nachverstärkung von Laserstrahlung in Farbstoffen und in Ti:Sa-Kristallen. Spur a) zeigt das zeitliche Profil eines 8 ns langen Nd:YAG Pumpimpulses bei 532 nm. Spur b): Aufgrund der kurzen Lebensdauer der Fluoreszenz im Laserfarbstoff sieht das verstärkte Profil eines kontinuierlichen Signals dem Pumpimpulsprofil ähnlich. Spur c): Ein im Ti:Sa-Kristall verstärktes kontinuierliches Signal fällt exponentiell ab und weist eine Pulslänge von etwa 3 μs auf. Spur d): Aufgrund der langen Lebensdauer der Fluoreszenz im Ti:Sa-Kristall können gepulste Signale von einigen 100 ns verstärkt werden. Der Verstärkungsfaktor im Farbstoff ist ca. 10'000, im Ti:Sa-Kristall ca. 3.

Arbeit wurde ein durchschnittlicher Verstärkungsfaktor pro Durchgang durch den Ti:Sa-Kristall von ca. 3 erzielt.

Dieser tiefe Verstärkungsfaktor stellt einen Nachteil der gepulsten Nachverstärkung in Titan:Saphir-Kristallen dar. Das in Kapitel 3 vorgestellte Farbstoff-Lasersystem weist in jeder dreistufigen Verstärkungslinie einen Verstärkungsfaktor von insgesamt 10^7 auf. Will man mit einer Ti:Sa-Verstärkungslinie einen ähnlichen Faktor erreichen, sind wesentlich mehr als drei verstärkende Durchgänge nötig. Das macht den Aufbau eines auf Ti:Sa-Nachverstärkung basierenden Lasersystems, wie es im folgenden Kapitel 6.2 beschrieben wird, technisch und mechanisch deutlich schwieriger.

Wie in Spur d) von Abbildung 6-3 dargestellt, bietet die lange Fluoreszenzlebenszeit im Ti:Sa-Kristall aber die Möglichkeit, gepulste Signale von mehr als 8 ns

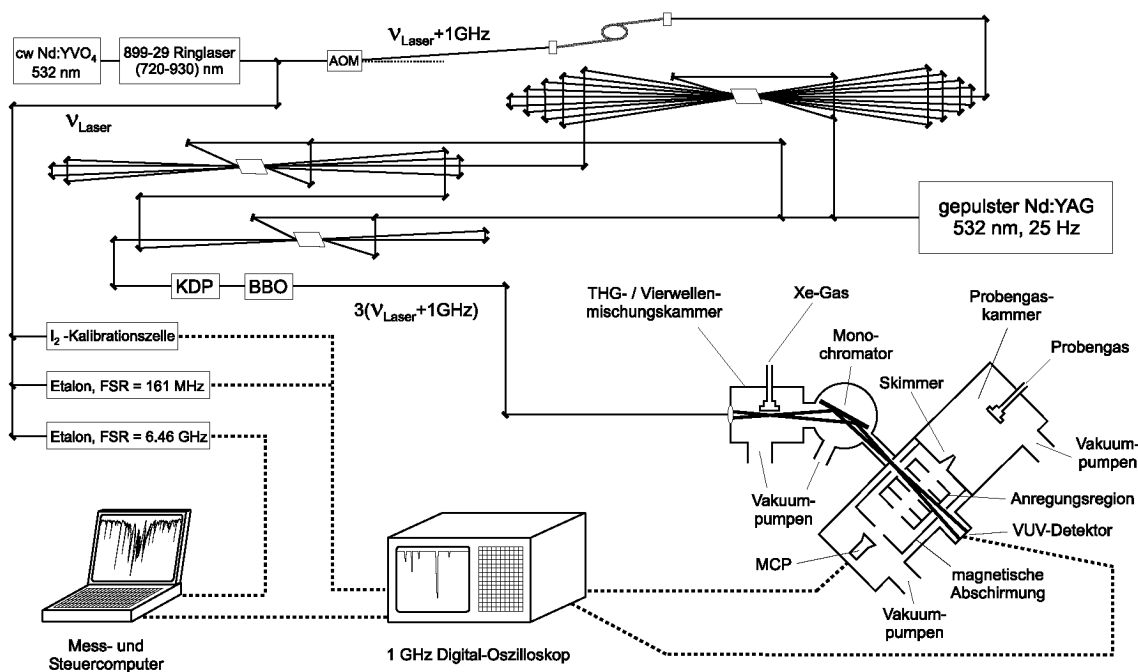


Abbildung 6-4: Schematischer Aufbau des Titan:Saphir-Lasersystems.

Länge zu verstärken. Solange das unverstärkte Signal kürzer als einige 100 ns ist, zeigt das verstärkte Signal dieselbe zeitliche Struktur. So können im Ti:Sa-Kristall sogar Puls-Folgen verstärkt werden, was die Perspektive eröffnet, VUV-Pulse mit programmierbaren Pulsformen zu erzeugen.

6.2 Titan:Saphir-Lasersystem

Der Aufbau des Titan:Saphir-Lasersystems ist schematisch in Abbildung 6-4 gezeigt.

Ein Titan:Saphir-Ringlaser 899-29 (Autoscan II, Coherent) erzeugt kohärente, monochromatische und kontinuierliche (continuous wave, cw, dauerstrich) Strahlung im nahen infraroten (NIR, near infrared) Wellenlängenbereich von 720 nm - 930 nm. Die Wellenzahl seiner Strahlung wird im Laufe dieses Kapitels mit $\tilde{\nu}_{\text{Laser}}$ bezeichnet. Diese elektromagnetische Strahlung ist single mode mit einer Bandbreite von weniger als 1 MHz (Herstellerspezifikation ist 500 kHz). Der Ringlaser kann vom Steuercomputer automatisch durch seinen gesamten Frequenzbereich ab-

gestimmt werden. Es stehen zwei Ringlaser-Spiegelsätze zur Verfügung: Der sogenannte Kurzwellen-Spiegelsatz (short wave) wird für den Bereich 720 nm - 825 nm, der Mittelwellen-Spiegelsatz (mid wave) für den Bereich 790 nm - 930 nm verwendet. Im Laufe dieser Arbeit wurde im Kurzwellenlängenbereich gearbeitet.

Der Ti:Sa-Ringlaser wird von einem kontinuierlichen, diodengepumpten Nd:YVO₄ Laser (Verdi 5 W, Coherent) bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt. Mit einer Pumpleistung von 5 W erzeugt der Ringlaser single mode Licht im nahen Infrarot mit Leistungen bis zu 600 mW.

Der aus dem Ringlaser ausgehende kontinuierliche Lichtstrahl wird mit Hilfe eines $\lambda/2$ -Rhombus und eines polarisierenden Strahlteilers in einen vertikal polarisierten und einen horizontal polarisierten Strahl mit frei wählbarem Verhältnis aufgeteilt. Der vertikal polarisierte Teil der Strahlung wird zur Wellenlängenkalibration benutzt: Es werden damit Transmissionsspektren von mehreren Etalons zur Relativkalibration und ein Absorptionsspektrum von molekularem Iod in einer geheizten Iodzelle (500°C - 600°C) zur Absolutkalibration der Wellenzahl aufgenommen. Die Datenerfassung geschieht mit einem Messcomputer entweder über ein 1 GHz Digital-Oszilloskop (via einen general purpose interface bus, GPIB) oder über eine data acquisition (DAQ) Karte.

Der horizontal polarisierte Teil der Strahlung wird in einen akusto-optischen Modulator (AOM, GPF-1000-500-800, Brimrose) fokussiert. In diesem AOM wird ein Diffraktionsseitenband mit Frequenz ($\nu_{\text{Laser}} + 1 \text{ GHz}$) erzeugt, indem zur Laserfrequenz eine akustische Frequenz von 1 GHz addiert wird. Dieser Vorgang wird im Kapitel 6.3 näher beschrieben. Das Frequenzseitenband kann durch Einschalten der akustischen Welle erzeugt werden. Die Treiberspannung (0 V - 1 V), die in den AOM gespiesen wird, bestimmt dabei die Amplitude des Seitenbandes. So können beliebig programmierbare Pulse im nahen Infrarot erzeugt werden, welche Pulsenergien im Bereich von 1 nJ aufweisen. Die ersten zwei Spuren von Abbildung 6-5 zeigen einige am AOM angelegte Spannungspulse und das Photodiodensignal, das durch das entsprechende Diffraktionsseitenband erzeugt wird. Je nach verwendetem Spannungspuls können Gaussförmige, rampenförmige und sogar Mehrfachpulse generiert werden.

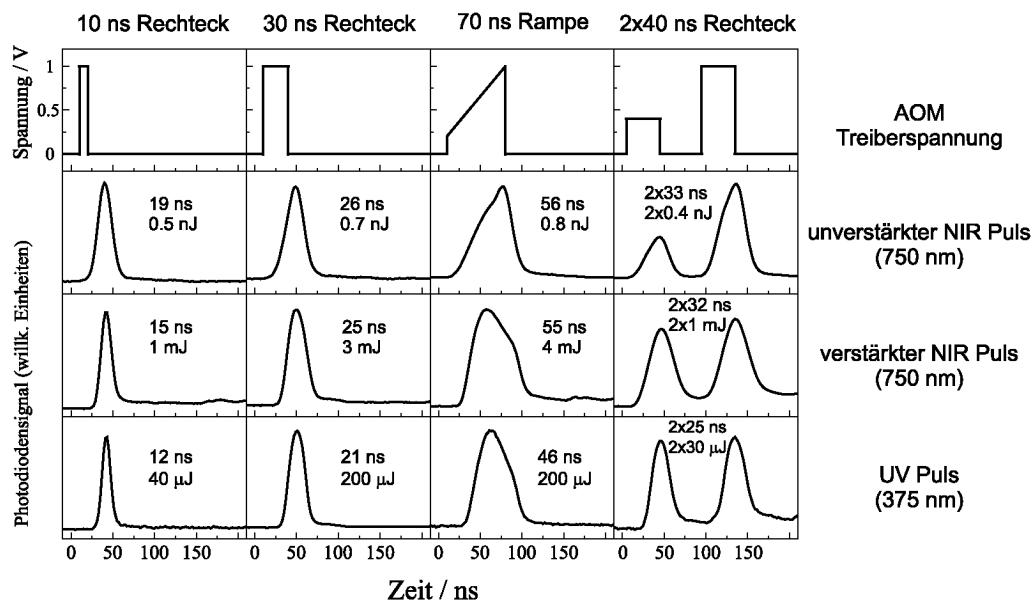


Abbildung 6-5: Mit dem Titan:Saphir-Lasersystem erzeugte Laserpulse. Die oberste Spur zeigt die am akusto-optischen Modulator angelegten elektrischen Spannungspulse. Die so erzeugten Laserpulse des 1. Diffraktionsseitenbandes des akusto-optischen Modulators im nahen Infrarot sind in der zweiten Spur dargestellt. Die dritte Spur zeigt die entsprechenden Pulsformen nach der gepulsten Nachverstärkung in Ti:Sa-Kristallen. Schliesslich zeigt die unterste Spur die im KDP-Kristall frequenzverdoppelten Laserpulsformen im Ultravioletten.

Die so erzeugten Pulse werden in eine single mode Glasfaser (F-SF, Newport) gekoppelt, was einerseits zur sauberen räumlichen Selektion der TEM_{00} Mode führt und andererseits ermöglicht, den Strahlengang dieser Pulse unabhängig vom Ringlaser oder AOM zu verändern. Nach der Auskopplung aus der Glasfaser werden die Lichtpulse durch einen Faraday-Isolator (IO-5-VIR-HP, OFR) und anschliessend in die Verstärkungslinie geleitet. Der Isolator verhindert, dass Rückreflexe aus der Verstärkungslinie die Glasfaser beschädigen oder die Operation des Ringlasers beeinträchtigen. Um zu vermeiden, dass allfällige (durch den Faraday-Isolator nicht ganz eliminierte) Rückreflexe wieder in die Verstärkungslinie reflektiert werden, wird die Auskopplungsfläche der Glasfaser relativ zum Strahlengang etwas schief geschnitten.

Die gepulste Nachverstärkung ist nötig, um genug Lichtintensität für die späteren Frequenzkonversionsprozesse zu erhalten. Die Verstärkungslinie besteht aus drei longitudinal gepumpten Titan:Saphir-Kristallen. Ein gepulster Nd:YAG Laser (Powerlite Precision 9025, Pulsenergien bis 800 mJ/Puls bei 532 nm, Repetitionsrate 25 Hz, 8 ns Pulslänge, Continuum) pumpt jeden Kristall mit der zweiten har-

monischen Frequenz (532 nm) beidseitig horizontal polarisiert mit 240 mJ/Puls pro Kristall. Der Durchmesser des Pumpstrahles wird auf etwa 2 mm eingeengt, um in den Kristallen eine Populationsinversion mit grosser Leistungsdichte zu erzeugen. Diese Populationsinversion hat eine Lebenszeit von etwa 3 μ s, wie in Abbildung 6-2 gezeigt wurde.

Die Titan:Saphir-Kristalle (TOPAG Lasertechnik) weisen beidseitig Brewsterschnitte ($\alpha = 61^\circ$) auf, um Reflexionsverluste zu reduzieren und haben Abmessungen von $7 \times 7 \times 10 \text{ mm}^3$. Sie sind mit Ti^{3+} Ionen zu 0.15 Gewichtsprozent dotiert, was zu einer Absorption des Pumplichtes von etwa 90% führt. Die Qualität der Kristalle hängt stark von der unerwünschten Anwesenheit von Ti^{4+} Ionen ab, die im Fluoreszenzbereich von Ti^{3+} absorbieren. Die sogenannte "Figure of Merit" (FOM) ist ein Mass für die Ti^{4+} -Konzentration und gibt das Verhältnis der Absorption bei 532 nm zur Absorption bei 800 nm an. Die FOM ist bei den hier verwendeten Kristallen grösser als 200. Sie absorbieren im Wellenlängenbereich 400 nm - 600 nm und fluoreszieren im Bereich 600 nm - 1100 nm. Die äusserst hohe Zerstörschwelle von 10 J/cm^2 erlaubt das starke Pumpen (etwa 240 mJ/Puls) der Kristalle. Um thermische Stabilität zu gewährleisten, sind die Kristalle auf wassergekühlte Kupferblöcke montiert.

Abbildung 6-6 zeigt schematisch einen verstärkenden Pass durch einen Ti:Sa-Kristall. Die Polarisation der Pumppulse und des zu verstärkenden NIR-Pulses sind parallel zur *c*-Achse des Kristalles und horizontal im experimentellen Aufbau. Der Strahldurchmesser der Pumppulse wird mit Hilfe konvexer Linsen leicht eingeengt. Der Brechungsindex von Titan:Saphir ist für Strahlung mit 532 nm und für NIR-Strahlung leicht unterschiedlich. Daher sind die Eintrittswinkel verschieden und müssen so gewählt werden, dass sich die Strahlen im Kristall räumlich überlappen.

Aufgrund des in Ti:Sa-Kristallen (in dieser Arbeit erzielten) kleinen durchschnittlichen Verstärkungsfaktors von ca. 3, sind für eine erwünschte Gesamtverstärkung von 10^7 mindestens 15 Verstärkungsstufen nötig. Man braucht dazu jedoch nicht 15 Kristalle, sondern kann pro Kristall mehrere verstärkende Pässe durchführen, bis die Populationsinversion entleert ist. So wird der unverstärkte, durch den AOM erzeugte NIR-Laserpuls, der mittels Stanford-Delaygeneratoren zeitlich so ko-

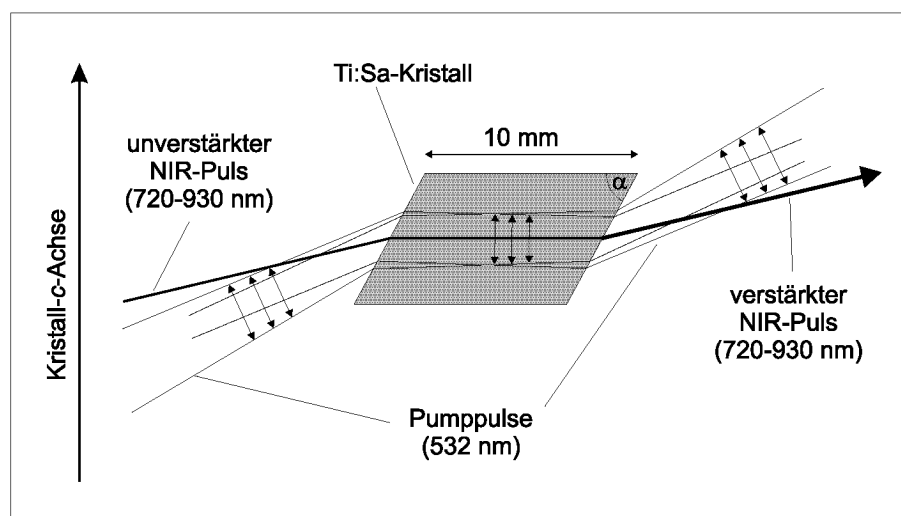


Abbildung 6-6: Schematische Darstellung eines verstärkenden Passes durch einen Titan:Saphir-Kristall (Ansicht von oben). Die Polarisation der Pumppulse, des unverstärkten und des verstärkten NIR-Pulses sind parallel zur c -Achse des Kristalles. Der Ti:Sa-Kristall ist im Brewsterwinkel $\alpha = 61^\circ$ geschnitten.

ordiniert ist, dass er einige ns nach dem Pumpimpuls im Kristall ankommt, neunmal durch den ersten, viermal durch den zweiten und zweimal durch den letzten Kristall geleitet. Die Verstärkungsanordnungen werden aufgrund ihrer Form “bow tie” genannt und sind in Abbildung 6-4 schematisch dargestellt. Die grosse Anzahl der notwendigen Pässe führt zu einem gesamten Strahlengang in der Verstärkung von mehr als 30 Metern. Dies setzt eine absolute mechanische Stabilität der optischen Halterungen voraus und macht den experimentellen Aufbau schwierig und die Justierung des Lasers aufwendig.

Eine Alternative zu den sogenannten “bow ties” wäre die gepulste Nachverstärkung in einer externen Kavität. Dies würde den experimentellen Aufbau wesentlich vereinfachen und die Effizienz der Verstärkung vergrössern. In der Literatur wurden solche Verstärkungslinien mehrfach präsentiert [163–167]. Gepulste Nachverstärkung in einer externen Kavität bringt jedoch gewisse Nachteile mit sich: Wird der Laser durch die Frequenz abgestimmt, muss die Kavität nachgeföhren werden, was nicht beliebig genau machbar ist und daher zu einer Vergrösserung der Bandbreite führt. Die zeitliche Struktur der Pulse leidet in einer Kavität und bleibt nicht konstant. Ausserdem haben alle bisher präsentierten Ti:Sa-Verstärkungslinien den grossen Nachteil von nicht frei wählbaren Pulsformen und -längen.

Nach 15 verstärkenden Pässen wurden Laserpulse im nahen Infrarot (720 nm - 930 nm) mit Pulslängen von 15 ns - 100 ns und Pulsenergien bis zu 20 mJ/Puls erzeugt. Die dritte Spur von Abbildung 6-5 zeigt verstärkte Pulse mit beinahe beliebig wählbaren Pulsformen. Am AOM angelegte rechteckige Spannungspulse bis ca. 40 ns zeigen im verstärkten Lichtpuls beinahe Gaussförmige Struktur. Wird die Pulszeit verlängert, ist eine allmähliche Abnahme der Verstärkung während des Pulses sichtbar und die Pulsform wird asymmetrisch, weil die Populationsinversion in den Kristallen zunehmend entleert wird. Dieser asymmetrischen Pulsform kann man entgegenwirken, indem am AOM rampenförmige Spannungspulse angelegt werden. Das führt auch bei einem langen Lichtpuls noch zu beinahe Gaussförmiger Struktur. Ein analoges Verhalten zeigt sich bei Doppelpulsen: Werden zwei gleich intensive Pulse verstärkt, resultiert im zweiten Puls eine kleinere Amplitude als im ersten, weil er eine kleinere Verstärkung erfährt. Durch geschickte Wahl des am AOM angelegten doppelten Spannungspulses kann man jedoch zwei gleich intensive verstärkte Lichtpulse erzeugen, wie in der letzten Spalte von Abbildung 6-5 gezeigt ist.

Die verstärkten Laserpulse im nahen Infrarot besitzen nun genügend hohe Pulsenergie, um in einem KDP-Kristall (Kalium-Dihydrogen-Phosphat, KH_2PO_4) effizient frequenzverdoppelt zu werden. So wurden Pulse im Bereich 360 nm - 465 nm mit Pulslängen von 12 ns - 50 ns und Energien bis zu 2 mJ/Puls erzeugt (siehe unterste Spur von Abbildung 6-5).

Mischt man das Licht mit dieser Frequenz in einem BBO-Kristall (β -Bariumborat) mit Licht der NIR-Fundamentalfrequenz ($\nu_{\text{Laser}} + 1 \text{ GHz}$), können Laserpulse im Bereich 240 nm - 310 nm mit Pulslängen von 11 ns - 25 ns und Pulsenergien bis zu 300 μJ /Puls erzeugt werden. Die Frequenzen dieser Laserpulse liegen im Ultravioletten und werden im weiteren Verlauf mit $\nu_{\text{UV}} = 3(\nu_{\text{Laser}} + 1 \text{ GHz})$ bezeichnet. Im Kapitel 6.4 wird beschrieben, wie mit diesem Licht unter Verwendung von resonanzverstärkter Bildung der dritten Harmonischen Strahlung im vakuumultravioletten Wellenlängenbereich erzeugt wird.

6.3 Akusto-optischer Modulator

Akusto-optische Modulatoren (AOM) werden in der Laseroptik zur elektronischen Kontrolle von Intensität und Position und zur Frequenzverschiebung von Laserstrahlen benutzt. Akusto-optische Wechselwirkung findet in allen optischen Medien statt, wenn akustische Wellen und Laserstrahlen präsent sind. Propagiert eine akustische Welle in einem optischen Medium, erzeugt sie eine periodische Änderung des Brechungsindex in der Art eines sinusförmigen Gitters. Ein einfallender Laserstrahl wird an diesem Gitter in verschiedene Diffraktionsordnungen gebeugt. Die Gesamtintensität des einfallenden Strahles wird auf den ungebeugt transmittierten Strahl und die verschiedenen Beugungsordnungen verteilt und bleibt, abgesehen von Transmissionsverlusten, erhalten. Unter geeigneten Bedingungen erhält die erste Diffraktionsordnung die grösste Intensität und wird um den Beugungswinkel ϑ , welcher proportional zur akustischen Frequenz ist, räumlich vom einfallenden Laserstrahl getrennt gemäss

$$\vartheta = \frac{\lambda_o \nu_a}{v_a}. \quad (6.1)$$

λ_o stellt die optische Laserwellenlänge, ν_a die akustische Frequenz und v_a die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schallwelle im Medium dar [168]. Die Frequenz $\nu_{\text{moduliert}}$ der erzeugten ersten Diffraktionsordnung unterscheidet sich von der Laserfrequenz ν_o des einfallenden Strahles um den Betrag der akustischen Frequenz gemäss

$$\nu_{\text{moduliert}} = \nu_o \pm \nu_a. \quad (6.2)$$

In Abbildung 6-7 ist die Erzeugung der +1. Diffraktionsordnung und der -1. Diffraktionsordnung schematisch dargestellt. Die Frequenz ν_a wird entweder addiert oder subtrahiert, je nachdem, wie der einfallende Laserstrahl und der Vektor der Schallwelle zueinander orientiert sind.

Bei der Wahl geeigneter optischer Materialien ist eine Reihe grundsätzlicher Anforderungen zu erfüllen: Das verwendete Material muss optisch transparent sein, Ein- und Austrittsflächen sollen im Idealfall so beschichtet sein, dass Reflexion bei der verwendeten Laserfrequenz verschwindet. Gleichzeitig muss es hohen Leistungsdichten widerstehen können. Die Schallgeschwindigkeit im verwendeten Material soll

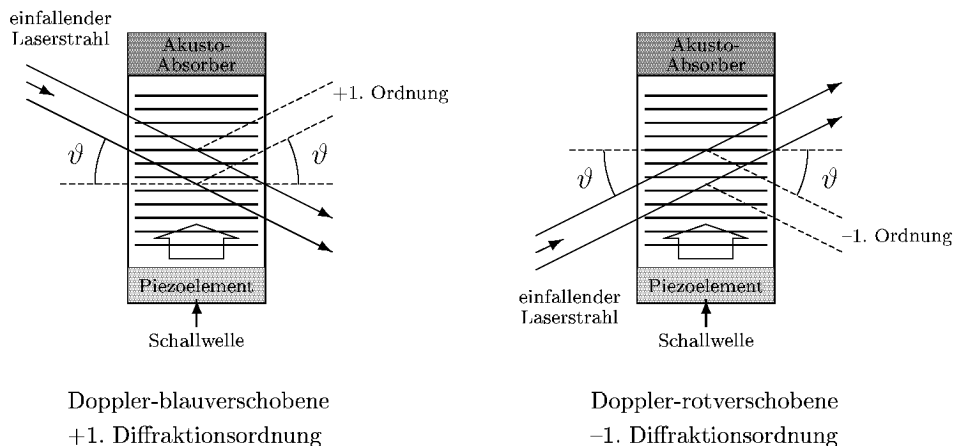


Abbildung 6-7: Schematische Darstellung der Erzeugung der ersten Diffraktionsordnungen in einem akusto-optischen Modulator.

hoch sein, damit hohe Modulationsfrequenzen realisierbar sind. Sie bestimmt unter anderem die Geschwindigkeit, mit der das Diffraktionsseitenband ein- und ausgeschaltet werden kann (siehe weiter unten). Ebenso sollte das Material bei gegebener Schalleistung ausgeprägte Dichteänderungen zeigen, damit eine effiziente Beugung der durchlaufenden Laserstrahlung gewährleistet ist. Es existiert eine Vielzahl verwendeter Materialien, abhängig von Laserwellenlänge, -polarisation und -leistung. Im nahen Infrarotbereich werden häufig Galliumphosphid, Indiumphosphid, Telluridoxid oder Siliziumdioxid (Quarz) verwendet.

Die Schallfrequenz (auch Radiofrequenz genannt), die in einem AOM zur Laserfrequenz addiert werden kann, liegt im Bereich 40 MHz - 3.5 GHz, je nach verwendetem optischen Material. Sie wird von einem aus Radiofrequenzoszillator und -verstärker bestehenden Treiber mit sehr hoher Genauigkeit erzeugt, ist elektronisch leicht veränderbar und wird durch ein Piezoelement in das optische Material übertragen.^{iv} Die Amplitude der Schallwelle kann durch Wahl der am Treiber angelegten elektrischen Spannung eingestellt werden und bestimmt die Intensität des Diffraktionsseitenbandes. Das zeitliche Verhalten dieser Intensitätsmodulation wird durch die Anstiegszeit t beschrieben. Sie gibt an, innerhalb welcher Zeit die Intensität des in die erste Ordnung gebeugten Lichtes von Null auf den Maximalwert steigt und hängt im Wesentlichen von der Schallgeschwindigkeit v_a im Material und der

^{iv} Ein Akusto-Absorber verhindert die Reflexion der Schallwelle.

Strahltaile w des Laserstrahles am Ort der akustischen Welle ab [169]. Dabei gilt

$$t = \frac{w}{1.5 \cdot v_a}. \quad (6.3)$$

Um die Anstiegszeit zu verkleinern und so das Diffraktionsseitenband schneller ein- und auszuschalten, muss also die Strahltaile verringert werden. Dies birgt aber die Gefahr, dass die Leistungsdichte über die Zerstörschwelle des optischen Materials steigt und vermindert ausserdem die Beugungseffizienz.

Das in Kapitel 6.2 beschriebene Titan:Saphir-Lasersystem verwendet einen akusto-optischen Modulator, um aus einem kontinuierlichen Laserstrahl Pulse mit beliebig wählbarer Form zu erzeugen. Das erste Diffraktionsseitenband wird durch Ein- und Ausschalten der AOM-Treiberspannung erzeugt und anschliessend gepulst nachverstärkt. Die restliche kontinuierliche und nicht gebeugte Strahlung wird im Allgemeinen nicht weiter verwendet, kann aber zur Messung allfälliger Frequenzveränderungen oder zu Kalibrationszwecken eingesetzt werden (siehe Kapitel 6.5 und 6.6.2). Die untere Grenze für erzeugbare Pulslängen (siehe Abbildung 6-5: FWHM = 19 ns) hängt von der Anstiegszeit ab, welche für den hier verwendeten AOM (GPF-1000-500-800, Brimrose) gemäss Herstellerspezifikation 9.5 ns beträgt. Sie ist der Grund, warum rechteckig am Treiber angelegte Spannungspulse abgerundete, beinahe Gaussförmige Lichtpulse generieren. Eine obere Grenze für erzeugbare Pulslängen existiert nicht. Das optische Material des hier verwendeten AOM ist Galliumphosphid und hat dank einer Hochleistungsbeschichtung eine Zerstörschwelle von 100 W/mm². Es ist optimiert für eine Laserwellenlänge von 800 nm und weist eine Beugungseffizienz in das Seitenband erster Ordnung von über 30% auf. Die akustische Frequenz kann zwischen 750 MHz und 1250 MHz (mit einer Genauigkeit von 0.01%) gewählt werden. Die Schallwelle hat im AOM einen aktiven Durchmesser von 0.07 mm. Auf diese Taille muss der Laserstrahl fokussiert werden, um die minimale Anstiegszeit zu erreichen. Der Modulator ist im präsentierten Lasersystem auf einer multidimensionalen Translations- und Rotationshalterung montiert, um durch räumliche Anpassung die Intensität des ersten Diffraktionsseitenbandes zu optimieren.

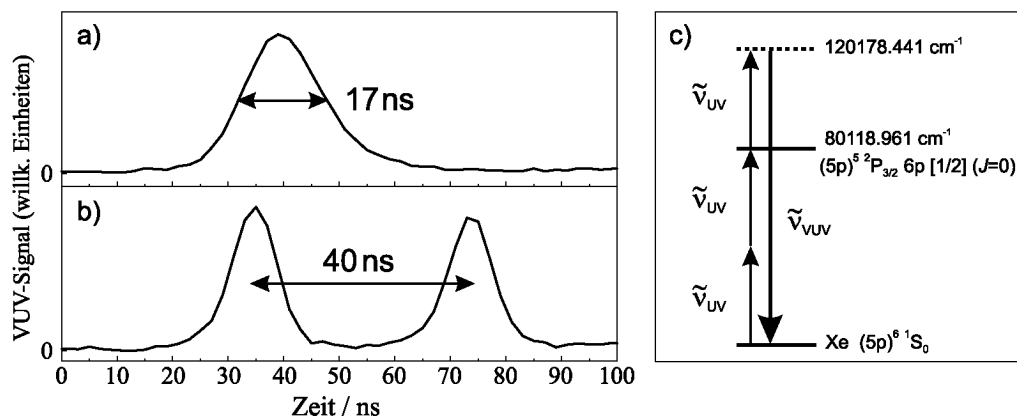


Abbildung 6-8: Erzeugung von vakuumultravioletter Strahlung mit dem Titan:Saphir-Lasersystem. Spur a) zeigt einen einzelnen VUV-Puls mit Wellenzahl $120178.441 \text{ cm}^{-1}$ und Pulslänge 17 ns. In Spur b) ist bei gleicher Wellenzahl ein Doppelpuls von je 10 ns langen Pulsen mit Abstand 40 ns dargestellt. Spur c) zeigt schematisch die Erzeugung von VUV-Strahlung durch resonanzverstärkte Bildung der dritten Harmonischen.

6.4 VUV-Erzeugung

Mit dem in Kapitel 6.2 beschriebenen Titan:Saphir-Lasersystem wurde vakuumultraviolette Strahlung mit 83.21 nm Wellenlänge ($120178.441 \text{ cm}^{-1}$) unter Verwendung von resonanzverstärkter Bildung der dritten Harmonischen erzeugt.

Dieser Prozess geschah analog zu der in Kapitel 3.2 gezeigten resonanzverstärkten Vierwellenmischung. Die Vakuumapparatur, in der das VUV erzeugt wurde (in Abbildung 6-4 gezeigt), ist dieselbe wie für das Farbstoff-Lasersystem aus Abbildung 3-1. Die Frequenz ν_{Laser} des Titan:Saphir-Ringlasers wurde so fixiert, dass die verdreifachte Frequenz der verstärkten Strahlung $\nu_{\text{UV}} = 3(\nu_{\text{Laser}} + 1 \text{ GHz})$ in einem Zweiphotonenprozess der Resonanz $(5p)^5 2P_{3/2} 6p [1/2] (J=0) \leftarrow (5p)^6 1S_0$ in atomarem Xenon entspricht ($2 \tilde{\nu}_{\text{UV}} = 80118.961 \text{ cm}^{-1}$). Die Strahlung wurde in die Vierwellenmischungskammer geleitet und in den gepulsten Xenon-Gasstrahl fokussiert. In Xenon als nichtlinearem optischen Medium wurden drei Photonen der Frequenz ν_{UV} resonanzverstärkt summiert und VUV-Strahlung mit der dritten harmonischen Frequenz ($\nu_{\text{VUV}} = 3 \nu_{\text{UV}}$) erzeugt, wie in Abbildung 6-8 c) schematisch dargestellt ist. Das dabei verwendete Xenon-Gas wies Reinheit 4.0 auf und enthielt alle natürlich vorkommenden Isotope.

Durch Verändern des am AOM-Treiber angelegten Spannungspulses (siehe

Kapitel 6.3) konnten verschiedene Pulsformen im Vakuumultravioletten erzeugt werden. Das Signal wurde mit einem VUV-Detektor aufgenommen. Ein besonderes Ziel bestand darin, möglichst lange Pulse zu generieren, um die Fourier-Transformlimitierte Bandbreite des Lasers zu verbessern (Kapitel 3.6). Der nichtlineare optische Prozess der Erzeugung der dritten Harmonischen verliert jedoch an Effizienz, je länger der Puls ist. Die maximal erzeugbare Pulslänge betrug 17 ns und ist in Spur a) von Abbildung 6-8 gezeigt. Es konnten auch erfolgreich kohärente Doppelpulse mit gleicher Amplitude und variablem zeitlichen Abstand generiert werden, wie in Spur b) derselben Abbildung dargestellt ist. Dies ist das erste Mal, dass derartige Pulsformen und -längen im vakuumultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums erzeugt werden konnten.

Die exakte Frequenz des hier verwendeten Überganges $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ in Xenon wurde mittels Dopplerfreier Zweiphotonenanregung ermittelt, wie in Kapitel 6.6 gezeigt werden wird.

6.5 Frequenzveränderungseffekte

Ein *Frequenzchirp* ist eine zeitabhängige Frequenzveränderung in einem Laserpuls. Er kann durch eine zeitliche Änderung des Brechungsindex im Verstärkungsmedium, im Frequenzverdopplungskristall, im Gasstrahl für Vierwellenmischung oder im AOM zustande kommen. In Pulskompressionsexperimenten wird der Frequenzchirp absichtlich erzeugt, um kurze Laserpulse zu generieren [5, 170]. In der Spektroskopie im Frequenzbereich werden jedoch grosse Anstrengungen unternommen, ihn zu quantifizieren [171–174] und wenn möglich zu unterdrücken oder zu minimieren [79, 175], weil er eine Vergrößerung der Laserbandbreite und dadurch eine Verschlechterung der Auflösung zur Folge hat (siehe auch Abbildung 3-3 Spur c)).

Auf gleiche Weise kann auch eine *Frequenzverschiebung* auftreten. Sie ist eine zeitlich konstante Veränderung der Laserfrequenz. Sie erzeugt keine Vergrößerung der Laserbandbreite, aber eine Verschiebung der Laserfrequenz um einen unbekann-

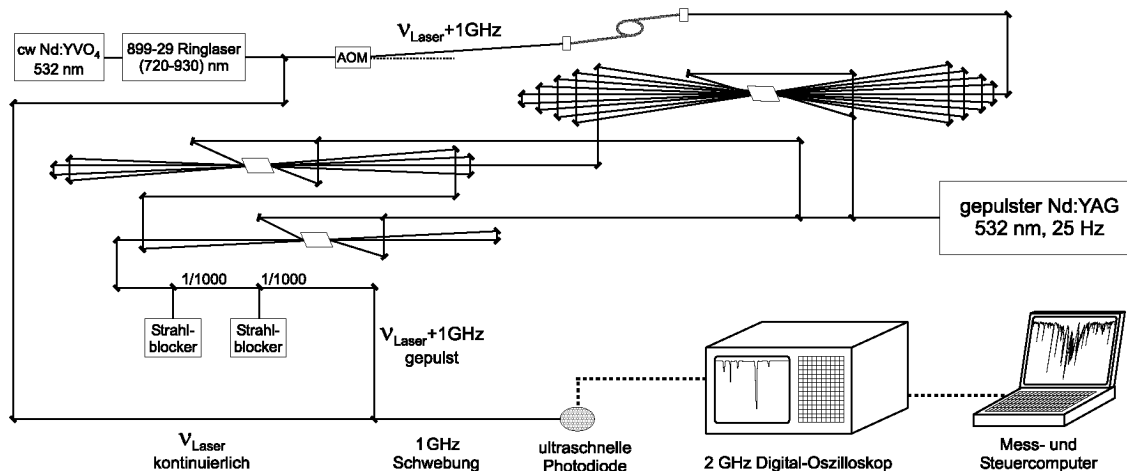


Abbildung 6-9: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Frequenzveränderung in den nachverstärkten Pulsen des Titan:Saphir-Lasersystems.

ten Wert und muss daher auch gemessen und quantifiziert werden.

In der in Kapitel 6.2 vorgestellten gepulsten Nachverstärkung werden Titan:Saphir-Kristalle mit 240 mJ/Puls gepumpt. Solch harte Pumpprozesse können durchaus eine Änderung des Brechungsindex im Kristall und dadurch eine konstante oder zeitabhängige Veränderung der Frequenz des verstärkten Pulses gegenüber der des unverstärkten Pulses hervorrufen. Solche Effekte können ebenso bei der Erzeugung des ersten Diffraktionsseitenbandes im AOM entstehen. Um die Genauigkeit der Absolutkalibration und eine allfällige Vergrößerung der Laserbandbreite bestimmen zu können, müssen Frequenzveränderungseffekte unbedingt gemessen werden, da sie sonst zu experimentellen Artefakten und Kalibrationsfehlern führen können. Im Folgenden wird beschrieben, wie der zeitliche Verlauf der Frequenz in den verstärkten Laserpulsen des in Kapitel 6.2 beschriebenen hochauflösenden Titan:Saphir-Lasersystems gemessen wurde.

Abbildung 6-9 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau zur Bestimmung von Frequenzchirp und -verschiebung in den nachverstärkten Pulsen des Ti:Sa-Lasersystems, wie er in ähnlicher Form für Farbstoff-Lasersysteme in [171–174] präsentiert wurde.

Die Bestimmung beruht auf der zeitaufgelösten Messung (mit einer schnell-

len Photodiode) des Interferenzmusters, das als Folge der räumlichen Überlagerung zweier kohärenter Laserstrahlen mit annähernd gleicher Frequenz entsteht. Der Frequenzunterschied und seine zeitliche Evolution werden als Schwebung detektiert. Im konkreten Fall entspricht der erste der zwei Strahlen einem kleinen Bruchteil der kontinuierlichen Ti:Sa-Ringlaserstrahlung mit Frequenz ν_{Laser} . Dieser Referenzstrahl wird mit einem 10%-Strahlteiler direkt nach dem Ringlaser ausgekoppelt. Der zweite Strahl, dessen Frequenzveränderung zu messen ist, ist der gepulst nachverstärkte Strahl mit Frequenz ($\nu_{\text{Laser}} + 1 \text{ GHz}$). Da seine Pulsintensität nach der Verstärkung um einen Faktor $10^6 - 10^7$ grösser ist als die vom ersten Strahl, wird er zweimal nacheinander um einen Faktor 1000 abgeschwächt, damit die zwei Strahlen etwa die gleiche Intensität haben und das Interferenzmuster einen maximalen Kontrast aufweist (siehe Gleichung (6.4)). Die beiden Strahlen werden mit einem 50%-Strahlteiler räumlich überlappt. Aufgrund ihres Frequenzunterschiedes ist eine Schwebung von ca. 1 GHz sichtbar, die mit einer ultraschnellen Photodiode (UPD-200, Alphas) detektiert und an ein 2 GHz Digital-Oszilloskop übermittelt wird.

Falls nun bei der Erzeugung des Pulses im AOM oder im Verstärkungsprozess eine ungewollte Frequenzveränderung stattfindet, sollte diese als Abweichung von der konstanten 1 GHz-Schwebung festgestellt werden. Sie kann sich entweder in Form eines zeitabhängigen Frequenzchirps während des Pulses oder einer konstanten Frequenzverschiebung äussern. Das Intensitätssignal der Schwebung auf der Photodiode hat die Form

$$I(t) = I_{\text{cw}} + I_{\text{p}}(t) + 2\eta\sqrt{I_{\text{cw}}I_{\text{p}}(t)} \cdot \sin(\omega(t) \cdot t). \quad (6.4)$$

Dabei ist I_{cw} die zeitlich konstante Intensität des kontinuierlichen Strahles und $I_{\text{p}}(t)$ die zeitabhängige Intensität des gepulsten Strahles, welche der Envelopenform des Interferenzsignals entspricht. Der dritte Term ist der eigentliche Interferenzterm, der durch eine harmonische Oszillation um die Pulsenvelope mit zeitabhängiger Amplitude $2\eta\sqrt{I_{\text{cw}}I_{\text{p}}(t)}$ beschrieben wird. Die zeitabhängige Frequenzfunktion $\omega(t)$ der Sinusschwingung ist der informationstragende Teil: Falls $\omega(t) = \omega_0 = 1 \text{ GHz}$ konstant ist und der akustischen Modulationsfrequenz des AOM entspricht, findet keine Frequenzveränderung statt. Um die Funktion $\omega(t)$ zu erhalten, wurde versucht, die gesamte Intensitätsfunktion $I(t)$ aus Gleichung (6.4) mit einer von mehreren Pa-

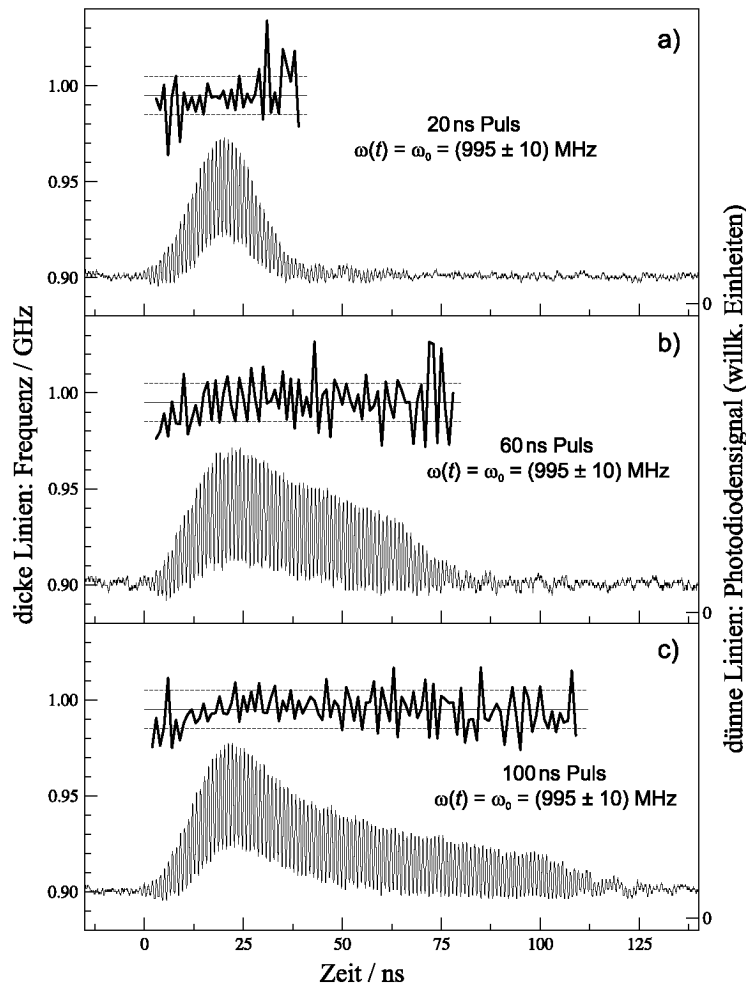


Abbildung 6-10: Bestimmung der Frequenzveränderung in den nachverstärkten Pulsen des Titan:Saphir-Lasersystems. Die dünnen Linien zeigen das Photodiodensignal der Interferenzschwebung zwischen dem kontinuierlichen Laserstrahl der Frequenz ν_{Laser} und den verstärkten Laserpulsen der Frequenz $(\nu_{\text{Laser}} + 1 \text{ GHz})$. Spur a): 20 ns Laserpuls, Spur b): 60 ns Laserpuls, Spur c): 100 ns Laserpuls. Die dicken Linien stellen den zeitlichen Frequenzverlauf $\omega(t)$ während den Pulsen dar. Es wurde eine konstante Frequenzverschiebung von $(-5 \pm 10) \text{ MHz}$ bestimmt.

rametern abhängigen analytischen Funktion zu simulieren und die Simulation an die experimentell beobachteten Signale anzupassen. Aufgrund der äusserst komplizierten Envelopenformen der verschiedenen experimentellen Interferenzsignale (siehe Abbildung 6-10) waren jedoch allein für die Envelopenfunktion $I_p(t)$ zu viele Anpassungsparameter nötig, und die Simulationen ergaben keine zuverlässigen Werte. Stattdessen wurden die Frequenzfunktionen $\omega(t)$ direkt durch Inversion der zeitlichen Abstände τ ($\tau^{-1} = \omega$) zwischen benachbarten Schwebungsmaxima erhalten. Die entsprechenden Frequenzen ω sind in Abbildung 6-10 mit dicken Linien gezeigt. Sie offenbaren ein konstantes Verhalten von $\omega(t) = \omega_0 = (995 \pm 10) \text{ MHz}$, was

darauf schliessen lässt, dass im AOM und/oder im gepulsten Verstärkungsprozess eine konstante Frequenzverschiebung von (-5 ± 10) MHz und kein Frequenzchirp entsteht. Bei der Absolutkalibration der Wellenzahl des Titan:Saphir-Lasersystems müssen diese Frequenzverschiebung und ihre Genauigkeit berücksichtigt werden. Bemerkenswert an den in Abbildung 6-10 gezeigten Ergebnissen ist, dass die Frequenzverschiebung unabhängig von der Pulsform zu sein scheint. Dementsprechend sollte die Frequenzverschiebung durch wiederholte Messung immer genauer bekannt werden.

6.6 Hochauflösende VUV-Spektroskopie von Xenon

Zur Charakterisierung der Bandbreite des Titan:Saphir-Lasersystems und zur Überprüfung der Kalibrationsprozedur wurden Messungen des $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ Überganges in atomarem Xenon mittels Dopplerfreier Zweiphotonenanregung und anschliessender Photoionisation durchgeführt. Da der angeregte Rydbergzustand eine Lebenszeit von etwa 40 ns besitzt [176] und daher eine sehr schmale natürliche Linienbreite aufweist, eignet er sich ideal zur Abschätzung der Laserbandbreite. Das Experiment erlaubt eine genaue Bestimmung der energetischen Position des Überganges, welcher in der resonanzverstärkten Bildung der dritten Harmonischen zur VUV-Erzeugung verwendet wurde (siehe Kapitel 6.4). Die natürliche Isotopenzusammensetzung des verwendeten Xenon-Gases ermöglicht die Bestimmung der spektralen Isotopenverschiebung mittels massenaufgelöster Flugzeitspektroskopie. Die schmalsten experimentell beobachteten Linien weisen eine volle Breite auf halber Höhe von 0.0015 cm^{-1} bzw. 45 MHz bei $2 \tilde{\nu}_{\text{UV}} \approx 80119 \text{ cm}^{-1}$ auf, wobei sowohl die Laserbandbreite als auch die Lebenszeit des angeregten Zustandes zur experimentellen Linienbreite beitragen. Für ^{129}Xe wurde die Wellenzahl des Überganges auf $(80118.961 \pm 0.009) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Weitere Vorteile dieses Überganges für das Testen der Eigenschaften des gepulsten Titan:Saphir-Lasersystems waren erstens, dass die absolute Position des Überganges mit einer hohen Genauigkeit (0.003 cm^{-1}) bekannt ist [53, 177] (siehe

Kapitel 6.6.2) und zweitens, dass eine sehr genaue Messung der Isotopenverschiebung der Resonanzfrequenz dieses Überganges schon mit cw-Laserstrahlen durchgeführt wurde [178] (siehe Kapitel 6.6.3). Ein Vergleich mit der Literatur bot somit die Möglichkeit, die Kalibrationsprozedur, inklusive der Messung der Frequenzverschiebung, zu überprüfen und die Funktionsfähigkeit des Ti:Sa-Lasersystems zu beurteilen.

6.6.1 Experiment

Der 899-29 Ti:Sa-Ringlaser wurde im Bereich 13353 cm^{-1} abgestimmt und die Frequenz der verstärkten Strahlung wie in Kapitel 6.2 beschrieben verdreifacht. Mit dem Licht der Frequenz ν_{UV} wurde in atomarem Xenon der Zweiphotonenübergang $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ angeregt und Xenon mit einem dritten Photon derselben Frequenz ionisiert. Die Ionen der verschiedenen Isotope wurden massenaufgelöst detektiert.

Ein Zweiphotonenprozess wurde erstmals 1961 von Kaiser [179] mit einem gepulsten Laser gezeigt. Für ein ruhendes Atom lautet die Resonanzbedingung für den Zweiphotonenübergang $|f\rangle \leftarrow |i\rangle$

$$E_f - E_i = \hbar(\omega_a + \omega_b), \quad (6.5)$$

wobei ω_a und ω_b die Kreisfrequenzen der absorbierten Photonen bezeichnen. Bewegt sich das Atom mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} und dem Wellenvektor \mathbf{k} , wird die Kreisfrequenz ω vom sich bewegenden Atom Dopplerverschoben wahrgenommen: $\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$ [170]. Die Resonanzbedingung wird dann zu

$$E_f - E_i = \hbar(\omega_a + \omega_b) - \hbar\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b). \quad (6.6)$$

Kommen die zwei Photonen aus demselben Laserstrahl, gilt $\mathbf{k}_a = \mathbf{k}_b$ und die Dopplerverschiebung wird maximal. Stammen sie jedoch aus zwei Strahlen, die antiparallel laufen, wird $\mathbf{k}_a = -\mathbf{k}_b$ und die Dopplerverschiebung des Zweiphotonenüberganges wird minimal und sogar Null, wenn beide Strahlen dieselbe Frequenz besitzen. Das bedeutet, dass in diesem Fall alle Atome, unabhängig von ihrer Geschwindigkeit, zur Zweiphotonenabsorption bei der gleichen Lichtfrequenz beitragen. Das spektrale Linienprofil hängt also davon ab, ob beide Photonen aus verschiedenen

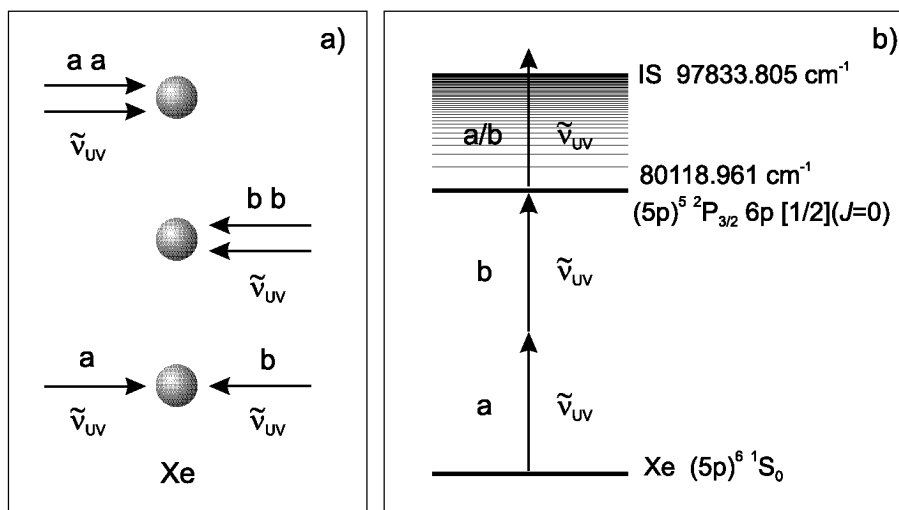


Abbildung 6-11: Anregungsschema für einen Dopplerfreien Zweiphotonenanregungsprozess. In a) sind die verschiedenen Möglichkeiten der Zweiphotonenabsorption aus zwei anti-kollinearen Strahlen a und b dargestellt. b) zeigt das Anregungsschema für den Photoionisationsprozess. Die Dopplerfreie Zweiphotonenanregung geschieht mit zwei Photonen aus verschiedenen Strahlen a und b. Das ionisierende Photon stammt entweder aus a, oder aus b.

Strahlen oder aus dem gleichen Strahl kommen. Gilt $\omega_a = \omega_b$, erhält man im ersten Fall (a b oder b a, siehe Abbildung 6-11 a)) ein Dopplerfreies, im zweiten Fall (a a oder b b, siehe Abbildung 6-11 a)) ein Dopplerverbreitertes Spektrum. Das spektrale Linienprofil zeigt daher eine schmale Dopplerfreie Spitze und einen breiten Untergrund. Die ersten Dopplerfreien Zweiphotonenübergänge wurden in Alkali-Atomen von Hänsch *et al.* und Lee *et al.* gemessen [180–183].

Für die hier präsentierte Messung des Zweiphotonenüberganges $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ in Xenon wurde der Laserstrahl der Frequenz ν_{UV} mit einem 50% Strahlteiler aufgeteilt und die zwei Teile anti-kollinear (Strahlen a und b) in die Messkammer (siehe Abbildung 6-4) geleitet. Durch Absorption eines dritten Photons aus einem der zwei Teilstrahlen konnten die Xenon-Isotope ionisiert und mit einem gepulsten Abzugspuls extrahiert und am Ende des Flugzeitrohres massenaufgelöst detektiert werden. Das Anregungsschema ist in Abbildung 6-11 b) dargestellt. Die Laserleistung der zwei Teilstrahlen wurde soweit reduziert, bis keine AC-Stark-Verbreiterung und -Verschiebung mehr feststellbar waren.

Das verwendete Xenon-Gas wies eine Reinheit von 4.0 auf. Tabelle 6.1 listet

Tabelle 6.1: Atommasse, natürliche Häufigkeit und Kernspin I der natürlich vorkommenden Xenon-Isotope [71].

Isotop	Atommasse / u	Häufigk. / %	I
^{124}Xe	123.9058958(21)	0.09(1)	0
^{126}Xe	125.904269(7)	0.09(1)	0
^{128}Xe	127.9035304(15)	1.92(3)	0
^{129}Xe	128.9047795(9)	26.44(24)	1/2
^{130}Xe	129.9035079(10)	4.08(2)	0
^{131}Xe	130.9050819(10)	21.18(3)	3/2
^{132}Xe	131.9041545(12)	26.89(6)	0
^{134}Xe	133.9053945(9)	10.44(10)	0
^{136}Xe	135.907220(8)	8.87(16)	0

die neun natürlich vorkommenden, stabilen Isotope und deren Masse, Häufigkeit und Kernspin auf. Die durch Photoionisation erzeugten Xenon-Ionen wurden mit einem elektrischen Feldpuls von 43 V/cm durch das Flugzeitrohr in Richtung Detektor beschleunigt. Die massenaufgetrennte Flugzeitspur in Abbildung 6-12 zeigt die sieben schweren Isotope. Aufgrund ihrer geringen natürlichen Häufigkeit konnten ^{124}Xe und ^{126}Xe nicht detektiert werden. Durch Integration des Ionensignals über ein geeignetes Zeitfenster in der Flugzeitspur erhielt man die Signalintensität eines Isotopes, die anschliessend als Funktion der Anregungswellenzahl aufgezeichnet wurde (Abbildung 6-13).

6.6.2 Auflösung und Absolutkalibration

Abbildung 6-13 zeigt isotopenaufgelöste, Dopplerfreie Spektren des $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ Zweiphotonenüberganges in atomarem Xenon. Die Signalintensitäten der vier seltensten natürlichen Isotope ^{124}Xe , ^{126}Xe , ^{128}Xe und ^{130}Xe waren unterhalb der Detektionsempfindlichkeit. Für Laserpulslängen von etwa 20 ns weisen die schmalsten der Dopplerfreien Linien volle Breiten auf halber Höhe von ca. 0.0015 cm^{-1} bzw. 45 MHz auf. Das lässt (aufgrund der Zwei-

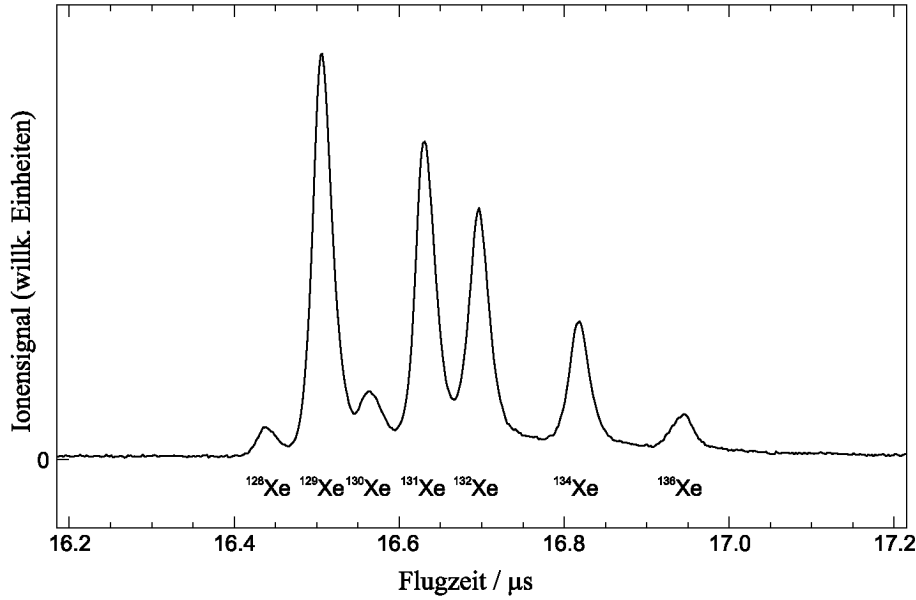


Abbildung 6-12: Flugzeitspur der sieben schweren natürlich vorkommenden Xenon-Isotope. Die Spur entstand durch starke Mittelung und Summierung mehrerer Flugzeitspuren aufgenommen bei Wellenzahlen zwischen 80118.95 cm^{-1} und 80188.99 cm^{-1} . Die Intensitäten widerspiegeln nur ansatzweise die natürlichen Häufigkeiten. Durch Integration des Ionensignals über ein geeignetes Zeitfenster erhielt man die Signalintensität eines Isotopes, die anschliessend als Funktion der Anregungswellenzahl aufgezeichnet wurde.

UV-Photonenabsorption) auf eine Bandbreite im VUV von $\sqrt{\frac{3}{2}} \cdot 45 \text{ MHz} = 55 \text{ MHz}$ bzw. 0.0018 cm^{-1} schliessen, was gegenüber dem Farbstoff-Lasersystem (Kapitel 3.1) einer Verbesserung der VUV-Bandbreite um einen Faktor 4 - 5 gleichkommt. Zur experimentell beobachteten Linienbreite trägt jedoch nicht nur die Laserbandbreite, sondern auch die Lebenszeit des $(5p)^5 2P_{3/2} 6p [1/2](J = 0)$ Zustandes bei, welche $(40 \pm 12) \text{ ns}$ beträgt [176], was gemäss Gleichung (3.2) einer natürlichen Linienbreite zwischen 17 MHz und 32 MHz entspricht und nur wenig kleiner als die beobachtete experimentelle Linienbreite ist.

Die Linienbreite des in Kapitel 6.6.1 beschriebenen Dopplerverbreiterten Untergrundes kann gemäss

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Doppler}} = \frac{2\tilde{\nu}\sqrt{\ln(2)} \cdot v_{\perp}}{c} \quad (6.7)$$

abgeschätzt werden [170]. Im konkreten Fall entspricht $\tilde{\nu} \approx 80119 \text{ cm}^{-1}$ der Anregungswellenzahl des Zweiphotonenüberganges. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Xenon im Überschall-Gasstrahl kann auf $v \approx 350 \text{ m/s}$ und der Öffnungswinkel des Gasstrahles nach dem Skimmer auf etwa 1° abgeschätzt werden [46]. Daraus

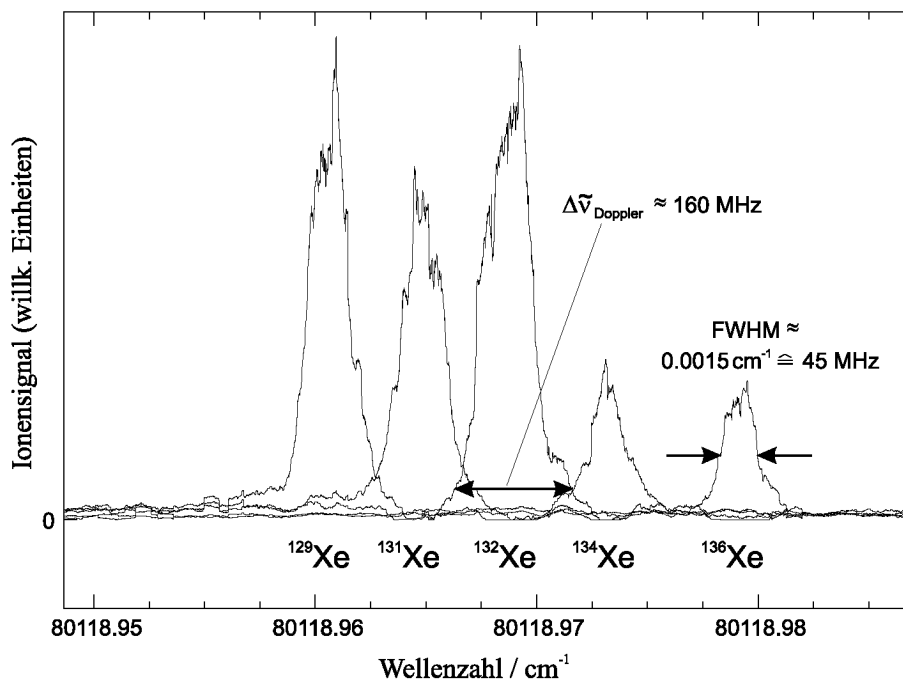


Abbildung 6-13: Isotopenaufgelöstes, Dopplerfreies Photoionisationsspektrum des $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ Zweiphotonenüberganges in atomarem Xenon. Für Laserpulslängen von etwa 20 ns weisen die schmalsten beobachteten Linien volle Breiten auf halber Höhe von ca. 0.0015 cm^{-1} bzw. 45 MHz auf.

ergibt sich eine zur Ausbreitungsrichtung des Gasstrahles senkrechte Geschwindigkeitskomponente von $v_{\perp} \approx v \cdot \tan(1^\circ) \approx 6.1 \text{ m/s}$. Die volle Dopplerbreite auf halber Höhe wird infolgedessen auf $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Doppler}} \approx 0.0054 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 160 MHz abgeschätzt. Der Dopplerverbreiterte Untergrund ist bei den Linien in Abbildung 6-13 teilweise als breiter “Fuss” erkennbar und für eine Linie als Beispiel gekennzeichnet.

Gleichzeitig zu den Xenon-Signalspuren wurden auch vier Kalibrationsspektren aufgenommen: Die Transmissionsspektren zweier Vernier-Etalone (siehe Kapitel 3.4), das Transmissionsspektrum eines Etalons mit $161.36(19) \text{ MHz}$ freier Spektralbreite ($0.0053824(63) \text{ cm}^{-1}$) und das Absorptionsspektrum von molekularem Iod. Die Etalone dienten der Linearisierung der Spektren. Anhand der Iodspur konnte die Fundamentalwellenzahl ($\nu_{\text{Laser}} + 1 \text{ GHz}$ entsprechend) für den Übergang in ^{129}Xe auf $13353.1601(15) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden, was im Vakuumultravioletten eine Absolutwellenzahl für den $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ Zweiphotonenübergang in ^{129}Xe von $(80118.961 \pm 0.009) \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Die relativ grosse Unsicherheit stammt, wie die Fehlerbilanz in Tabelle 6.2 zeigt, hauptsächlich aus der

Tabelle 6.2: Beiträge zur Unsicherheit der Kalibration der Fundamentalfrequenz des $(5p)^5 2P_{3/2} 6p [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 1S_0$ Zweiphotonenüberganges in ^{129}Xe .

Fehlerquelle	1σ / MHz
I ₂ -Linie @ 13353.1668 cm ⁻¹ [84, 184, 185]	45
Frequenzverschiebung (Kapitel 6.5)	10
AC-Stark-Verschiebung	< 4
Abstand ^{129}Xe -Linie – I ₂ -Linie: 1.245(10) Etalonpeaks FSR Etalon: 161.36(19) MHz	0.24
Total der Beiträge für die Fundamentalfrequenz	±46.3
Total der Beiträge für die VUV-Frequenz	±278

Ungenauigkeit der absoluten Positionen der I₂-Kalibrationslinien, die bei der Fundamentalfrequenz nur auf 0.0015 cm⁻¹ bzw. 45 MHz (1σ) bekannt sind [84, 184, 185]. Im Vergleich dazu sind die Beiträge zur Unsicherheit der Kalibration der Fundamentalfrequenz von der in Kapitel 6.5 bestimmten Frequenzverschiebung (10 MHz) und von der AC-Stark-Verschiebung (unter den experimentellen Bedingungen auf weniger als 4 MHz reduziert) klein. Die Position der ^{129}Xe -Linie wurde anhand ihres Abstandes zur nächsten Iod-Linie bei 13353.1668 cm⁻¹ bestimmt, welcher durch die Anzahl Transmissionsmaxima eines Etalons (Etalonpeaks) mit freier Spektralbreite von 161.36(19) MHz ermittelt wurde. Die Unsicherheit dieser Abstandsbestimmung (0.24 MHz) ist vernachlässigbar. Die Bilanz der Unsicherheiten beträgt für die Fundamentalfrequenz 46.3 MHz, was im Vakuumultraviolett ca. 278 MHz bzw. 0.0093 cm⁻¹ entspricht (siehe Tabelle 6.2). Sie ist durch die Unsicherheit der Iod-Referenzdaten beschränkt, was bedeutet, dass die Unsicherheit der Kalibration der VUV-Wellenzahl automatisch reduziert wird, sobald neue I₂-Standards im nahen Infrarot verfügbar werden.

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt folgendes: Der $(5p)^5 2P_{3/2} 6p [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 1S_0$ Übergang in Xenon wird von Moore [53] mit 80119.474 cm⁻¹ angegeben (nicht isotopenaufgelöst). Dieser Wert muss jedoch nach neueren Erkenntnissen korrigiert werden: Gemäss der Korrektur von -0.5043(32) cm⁻¹, die Brandi *et al.* [177] für die Wellenzahl des $(5p)^5 2P_{3/2} 8d [1/2](J = 1) \leftarrow (5p)^6 1S_0$ Überganges im Ver-

Tabelle 6.3: Experimentell bestimmte Isotopenverschiebungen $\Delta\nu_{\text{exp}}^{129,A} = \nu_{\text{exp}}^A - \nu_{\text{exp}}^{129}$ der Isotope ^AXe relativ zu ^{129}Xe im Übergang $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$. In Klammern angegebene Unsicherheiten entsprechen 1σ . Die dritte Spalte zeigt zum Vergleich Literaturwerte von Plimmer *et al.* [178].

A	$\Delta\nu_{\text{exp}}^{129,A} / \text{MHz}$	$\Delta\nu_{\text{lit}}^{129,A} / \text{MHz}$
131	123(6)	126.5(16)
132	255(5)	259.8(13)
134	390(9)	397.1(14)
136	581(11)	584.6(16)

gleich zu Moore festgestellt haben, ergibt sich für den hier untersuchten Übergang eine Wellenzahl von $80118.970(3) \text{ cm}^{-1}$, was mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von $(80118.961 \pm 0.009) \text{ cm}^{-1}$ im Rahmen der angegebenen Unsicherheiten im Einklang steht. Dies bestätigt sowohl die Funktionsfähigkeit des Titan:Saphir-Lasersystems als auch die Gültigkeit der angewandten Kalibrationsprozedur.

6.6.3 Isotopenverschiebung

Isotopenverschiebungen in atomaren Übergängen stellen eine wichtige Informationsquelle über die Kernstruktur und die Elektronendichte beim Kern dar [46, 186, 187]. Hochauflösende Spektroskopie im vakuumultravioletten Bereich bietet daher nicht nur eine geeignete Methode, die elektronische Struktur von Atomen zu untersuchen, sondern auch um Änderungen in der *Kernstruktur* zu charakterisieren, die durch eine Änderung der Neutronenanzahl induziert werden.

Die mit Hilfe von Abbildung 6-13 experimentell ermittelten Isotopenverschiebungen $\Delta\nu_{\text{exp}}^{129,A}$ der Isotope ^AXe ($A = 131, 132, 134, 136$) relativ zu ^{129}Xe im Übergang $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ sind in Tabelle 6.3 in der zweiten Spalte aufgelistet. Sie wurden durch gewichtete Mittelung der Isotopenverschiebungen aus acht verschiedenen Spektren bestimmt. Der Vergleich mit Literaturwerten $\Delta\nu_{\text{lit}}^{129,A}$ für die Isotopenverschiebungen der Resonanzfrequenz dieses Überganges, gegeben in der dritten Spalte von Tabelle 6.3, zeigt Übereinstimmung im Rahmen der Un-

sicherheiten. Die Werte $\Delta\nu_{\text{lit}}^{129,A}$ wurden von Plimmer *et al.* durch Messungen mit einem cw-Laser ermittelt und sind daher sehr genau [178]. Die äusserst gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit ermittelten Werte mit den Werten von Plimmer *et al.* bestätigt erneut die Funktionsfähigkeit des Titan:Saphir-Lasersystems.

6.7 Schlussfolgerungen und Ausblick

In diesem Kapitel wurde ein neues auf gepulster Nachverstärkung in Titan:Saphir-Kristallen basierendes Festkörper-Lasersystem beschrieben. Mit diesem Lasersystem können Lichtpulse mit beinahe beliebig programmierbaren Pulslängen und -formen in den Wellenlängenbereichen des nahen Infrarot (720 nm - 930 nm), des Ultraviolett (240 nm - 310 nm und 360 nm - 465 nm) und des Vakuumultraviolett (ca. 83 nm) erzeugt werden. Für Laserpulslängen von etwa 20 ns betragen die schmalsten mit diesem Laser gemessenen Linienbreiten (bei $2\tilde{\nu}_{\text{UV}} \approx 80119 \text{ cm}^{-1}$) 0.0015 cm^{-1} bzw. 45 MHz, und die Bandbreite im VUV wird auf 0.0018 cm^{-1} bzw. 55 MHz abgeschätzt. Das Lasersystem arbeitet mit einer Repetitionsrate von 25 Hz und erreicht eine Intensität von $10^7 - 10^8$ Photonen pro Puls im VUV. Eine im AOM und/oder im gepulsten Verstärkungsprozess entstehende konstante Frequenzverschiebung von -5 MHz wurde bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass keine zeitabhängige Frequenzveränderung (Frequenzchirp) stattfindet. Schliesslich wurde der $(5p)^5 \text{ } ^2P_{3/2} \text{ } 6p \text{ } [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \text{ } ^1S_0$ Zweiphotonenübergang in atomarem Xenon, welcher auch für die VUV-Erzeugung verwendet wurde, isotopenaufgelöst und Dopplerfrei gemessen und sowohl die absolute energetische Position als auch die Isotopenverschiebungen dieses Überganges mit Literaturwerten verglichen. Dies ermöglichte die Bestätigung der Funktionsfähigkeit des Ti:Sa-Lasersystems und der Gültigkeit der Kalibrationsprozedur.

Das Lasersystem bietet nicht nur den Vorteil, dass es ein Festkörper-Lasersystem ist und die Unannehmlichkeiten vermeidet, die mit Farbstoffen verbunden sind, sondern weist auch mit 0.0018 cm^{-1} eine Bandbreite auf, die um einen Faktor 4 - 5 besser ist als dies bis jetzt in VUV-Lasersystemen möglich war [39, 46]. Dies eröffnet die Möglichkeit, bisher noch nicht beobachtbare energetische Aufspal-

tungen spektroskopisch zu untersuchen und Ionisationsschwellen im VUV mit noch nie erreichter Genauigkeit zu bestimmen.

Interessant ist dieses neue Lasersystem auch aufgrund seiner Möglichkeit, beinahe beliebig programmierbare Pulsformen und -längen zu erzeugen. Durch Verändern der Pulslänge kann die Auflösung dem gewählten Experiment angepasst werden, was bisher mit Nd:YAG gepumpten Farbstoff-Lasersystemen nicht möglich war. Mit Doppelpulsen, deren zeitlicher Abstand beliebig veränderbar ist, können Pump-Proben-Experimente durchgeführt werden. Zum Beispiel könnte mit dem ersten sogenannten Pumpuls ein Übergang $|f\rangle \leftarrow |i\rangle$ angeregt werden. Durch einen Abfrage- oder Probenpuls mit variabler Zeitverzögerung τ gegenüber dem Pumpuls wird der zeitliche Verlauf der Besetzungsdichte im Zustand $|i\rangle$ oder $|f\rangle$ abgefragt, wodurch Lebenszeiten im Nanosekundenbereich äusserst genau bestimmt werden können [170]. Doppelpulse geben auch die Möglichkeit, mit dem Pumpuls eine kohärente Anregung in einem schwach aufgespalteten Zweiniveau-System zu erzeugen und anschliessend die zerfallende Amplitude der zwischen diesen Niveaus induzierten Oszillation mit dem Probenpuls zu detektieren. Somit eröffnet sich die Perspektive, im *Frequenzbereich* mit der Bandbreite des Lasersystems nicht auflösbare Aufspaltungen im *Zeitbereich* zu detektieren und durch Fourier-Transformation zu bestimmen [188, 189].

Eine zweite Titan:Saphir-Verstärkungslinie ist geplant, um analog zu dem in Kapitel 3 beschriebenen Farbstoff-Lasersystem durch Summen- oder Differenzfrequenzmischung breit abstimmbare vakuumultraviolette Strahlung zu erzeugen. Dabei wird die Frequenz der einen Verstärkungslinie auf eine Zweiphotonenresonanz in einem nichtlinearen optischen Medium fixiert und mit einem abstimmbaren Photon aus der anderen Verstärkungslinie gemischt werden. So kann breit abstimmbare vakuumultraviolette Strahlung mit noch nie erreichten Pulslängen erzeugt werden, was die VUV-Spektroskopie vorantreiben wird. Insbesondere wird die Verbesserung der VUV-Bandbreite ermöglichen, das Potential der RSR-TI-Spektroskopie voll auszunutzen und weitere Einblicke in die Photoionisationsdynamik von Atomen und Molekülen und in die Struktur molekularer Kationen zu gewinnen.

Kapitel 7

Schlusswort

Die vorliegende Arbeit fasst kürzlich gemachte Fortschritte in der Photoelektronenspektroskopie im Bezug auf die Verbesserung der spektralen Auflösung zusammen. Einerseits wurde eine spektroskopische Methode entwickelt, deren Genauigkeit für die relative Bestimmung von Ionisationsschwellen nur noch von der Bandbreite der verwendeten Lichtquelle abhängt, und andererseits wurde ein FestkörperLasersystem gebaut und getestet, das eine bisher unerreicht kleine Bandbreite im Vakuumultravioletten aufweist.

Ausgehend von PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie wurde die Methode der Rydbergzustandsaufgelösten-Schwellenionisationsspektroskopie (Rydberg-State-Resolved Threshold-Ionization spectroscopy, RSR-TI-Spektroskopie) entwickelt. Sie basiert darauf, unterhalb jeder rovibronischen Ionisationsschwelle einen Bereich hochangeregter Rydbergzustände mit Hauptquantenzahlen $n \approx 140-210$ aufgelöst zu detektieren. Die Rydbergserien sind getrennt, in energetisch *nichtüberlappenden* Bereichen unterhalb jeder Schwelle sichtbar. Diese Eigenschaft eines RSR-TI-Spektrums vereinfacht die Zuordnung der beobachteten Übergänge und ermöglicht es, detaillierte Information über die Photoionisationsdynamik zu gewinnen. Die hohen Rydbergzustände können mittels der Rydbergformel zu ihrer jeweiligen Schwelle extrapoliert werden. Die Genauigkeit bei der relativen Bestimmung von Ionisationsschwellen hängt dabei, im Gegensatz zur PFI-ZEKE-PES, nur noch von der Bandbreite des zur Anregung verwendeten Lasersystems ab.

Diese Weiterentwicklung der Photoelektronenspektroskopie wurde zuerst auf Atome angewandt: Mittels RSR-TI-Spektroskopie konnte die erste Ionisationsschwelle $^2P_{3/2}$ von Argon auf $(127109.845 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ und mit Hilfe ihrer massenselektiven Variante die erste Ionisationsschwelle $^2P_{3/2}$ von $^{84}\text{Krypton}$ auf $(112914.434 \pm 0.016) \text{ cm}^{-1}$ extrapoliert werden. Die angegebene Unsicherheit repräsentiert dabei den Fehler in der absoluten Kalibration der VUV-Wellenzahl des zur Anregung verwendeten Farbstoff-Lasersystems. Die Genauigkeit in der Bestimmung *relativer* Ionisationsenergien ist mit der RSR-TI-Spektroskopie jedoch noch grösser und nur durch die Laserbandbreite im Vakuumultraviolett von 0.008 cm^{-1} beschränkt.

Um die Vorteile der RSR-TI-Spektroskopie zu verdeutlichen, wurde sie auf die Moleküle N_2 , CO und NH_3 angewandt. Obwohl die rotatorischen Ionisationsschwellen in Molekülen energetisch sehr nahe liegen, konnten unterhalb jeder Schwelle energetisch nichtüberlappende, Rydbergzustandsaufgelöste Strukturen beobachtet werden. Auf diese Weise wurden von den drei Molekülen nicht nur neue genaue Werte für die ersten adiabatischen Ionisationsschwellen bestimmt, sondern auch die Photoionisationsdynamik untersucht. Zudem wurden Spin-Rotations-Aufspaltungen der kationischen Grundzustände bestimmt, Dipol- und Quadrupol-Kanalwechselwirkungen zwischen rotatorischen Ionisationskanälen beobachtet und die aufgrund dieser Wechselwirkungen entstehenden Fano-Linienformen charakterisiert. Für einige der detektierten Rydbergserien war es möglich, genaue Werte von Quantendefekten zu bestimmen. In NH_3 konnten Übergänge ausgehend von spezifischen Tunnelkomponenten der Grundzustandsniveaus unterschieden werden. Dadurch konnte festgestellt werden, dass die Dynamik der VUV-Photoionisation von NH_3 primär von der Emission von Photoelektronen-Partialwellen mit gerader Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ begleitet ist.

Die RSR-TI-Spektroskopie stellt also eine vielfältig anwendbare Methode zur Untersuchung der Photoionisationsdynamik von kleinen Molekülen und der Energiestruktur von Kationen dar. Ihre Anwendung ist prinzipiell nicht auf kleine Moleküle beschränkt. Sie ist heute die am allgemeinsten anwendbare und genaueste Variante der Photoelektronenspektroskopie. Nachdem im Rahmen dieser Arbeit nachgewie-

sen werden konnte, dass die Genauigkeit in der Bestimmung relativer Ionisationsenergien durch RSR-TI-Spektroskopie nur von der Bandbreite der zur Anregung verwendeten Lichtquelle begrenzt ist, wurde im letzten Teil dieser Dissertation die Grundlage für die Entwicklung eines VUV-Lasersystems mit noch kleinerer Bandbreite gelegt. Der Prototyp eines extrem schmalbandigen Festkörper-Lasersystems, das auf gepulster Nachverstärkung in Titan:Saphir-Kristallen basiert, wurde entwickelt, dessen Bandbreite im VUV auf 0.0018 cm^{-1} bzw. 55 MHz abgeschätzt wird. Weitere Eigenschaften dieses Lasersystems sind die nahezu beliebig programmierbaren Pulslängen und Pulsformen, sowie die breite Abstimmbarkeit, welche grosse Bereiche des Infrarot, Ultraviolett und Vakuumultraviolett mit einschliesst. Um die Eigenschaften dieses neuen Lasersystems zu charakterisieren, wurde der Übergang $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ in atomarem Xenon mittels Dopplerfreier Zweiphotonenanregung isotopenaufgelöst gemessen und sowohl die absolute energetische Position als auch die Isotopenverschiebungen dieses Überganges mit Literaturwerten verglichen.

Dieses Festkörper-Lasersystem wird die Möglichkeit geben, die Anwendbarkeit der RSR-TI-Spektroskopie voll auszuschöpfen. Aufgrund der frei wählbaren Pulsformen bzw. aufgrund der Möglichkeit, Mehrfachpulse mit frei wählbarem zeitlichen Abstand zu erzeugen, kann man sich mit diesem Lasersystem in Zukunft eine noch viel höhere Auflösung vorstellen, die zum Beispiel durch Pump-Proben-Experimente erreicht werden könnte: Durch Anregen und Beobachten eines molekularen Systems über einen Zeitraum von mehreren 100 ns in einem Pump-Proben-Experiment können mittels Fourier-Transformation bisher im VUV-Frequenzbereich unerreichbare Auflösungen erzielt werden. Dies wird ohne Zweifel neue Einblicke in die Photoionisationsdynamik von Molekülen und in die Struktur von Molekülionen geben.

Anhang A

Ionisationsschwellen

Tabelle A.1: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte erste Ionisationsschwellen. Die angegebene Unsicherheit entspricht der absoluten Kalibrationsgenauigkeit der VUV-Wellenzahl.

Spezies	IS / cm^{-1}
Ar	127109.845 ± 0.016
^{84}Kr	112914.434 ± 0.016
N_2	125667.020 ± 0.016
CO	113027.367 ± 0.016
NH_3	82158.751 ± 0.016

Anhang B

Spektrale Positionen der beobachteten N₂ Rydbergzustände

B.1 Photoionisationsspektrum

Tabelle B.1: Spektrale Positionen (in cm⁻¹) der beobachteten Mitglieder der $np2_1 X^+ \ ^2\Sigma_g^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 5/2$) $\leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 2$) Rydbergserie ($F_1(2)$ Komponente) im Photoionisationsspektrum von N₂. Die relative Unsicherheit der Linienspositionen ist ca. 0.001 cm⁻¹. Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei 125666.625(6) cm⁻¹, wobei die angegebene Unsicherheit einer Standardabweichung entspricht und die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht berücksichtigt.

n	Wellenzahl / cm ⁻¹	n	Wellenzahl / cm ⁻¹
69	125643.148	86	nicht beob.
70	nicht beob.	87	125651.914
71	125644.469	88	125652.250
72	125645.087	89	125652.575
73	125645.681	90	125652.886
74	125646.253	91	125653.190
75	125646.789	92	125653.484
76	125647.314	93	125653.764
77	125647.816	94	125654.042
78	125648.293	95	125654.304
79	125648.766	96	125654.563
80	125649.210	97	125654.811
81	125649.642	98	125655.053
82	125650.054	99	125655.290
83	125650.452	100	125655.517
84	125650.840	101	125655.736
85	125651.207	102	125655.954

B.2 RSR-TI-Spektrum

Tabelle B.2: Spektrale Positionen (in cm⁻¹) der beobachteten Mitglieder der $np2_1 X^+ \ ^2\Sigma_g^+$ ($v^+ = 0$, $J^+ = 5/2$) $\leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0$, $J'' = N'' = 2$) Rydbergserie ($F_1(2)$ Komponente) im RSR-TI-Spektrum von N₂. Die Serie wird als Folge der Kanalwechselwirkung mit dem $np0_1$ Kanal als Struktur in der O'(2)-Linie des RSR-TI-Spektrums beobachtet. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.001 cm⁻¹. Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei 125666.62(4) cm⁻¹, wobei die angegebene Unsicherheit einer Standardabweichung entspricht und die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht berücksichtigt. Mehr Mitglieder dieser Serie werden im Photoionisationsspektrum beobachtet, was zu einer genauer extrapolierten Ionisationsschwelle führt (siehe Tabelle B.1).

n	Wellenzahl / cm ⁻¹
87	125651.915
88	125652.251
89	125652.574
90	125652.888
91	125653.191
92	125653.479
93	125653.763
94	125654.038
95	125654.303
96	125654.561
97	125654.811

Tabelle B.3: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $np3_2 X^+ \ ^2\Sigma_g^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 7/2$) $\leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 3$) Rydbergserie ($F_1(3)$ Komponente) im RSR-TI-Spektrum von N_2 . Die Serie wird als Folge der Kanalwechselwirkung mit dem $np1_2$ Kanal als Struktur in der $O'(3)$ -Linie des RSR-TI-Spektrums beobachtet. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.001 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $125666.23(8) \text{ cm}^{-1}$, wobei die angegebene Unsicherheit einer Standardabweichung entspricht und die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht berücksichtigt.

n	Wellenzahl / cm^{-1}
68	125642.041
69	nicht beob.
70	125643.418
71	125644.061
72	125644.683
73	125645.268
74	125645.838
75	125646.383

Tabelle B.4: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $np4_3 X^+ \ ^2\Sigma_g^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 9/2$) $\leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 4$) Rydbergserie ($F_1(4)$ Komponente) im RSR-TI-Spektrum von N_2 . Die Serie wird als Folge der Kanalwechselwirkung mit dem $np2_3$ Kanal als Struktur in der $O'(4)$ -Linie des RSR-TI-Spektrums beobachtet. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.001 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $125665.71(9) \text{ cm}^{-1}$, wobei die angegebene Unsicherheit einer Standardabweichung entspricht und die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht berücksichtigt.

n	Wellenzahl / cm^{-1}
59	125633.495
60	125634.548
61	125635.567
62	125636.542
63	125637.467
64	125638.356

Anhang C

Spektrale Positionen der beobachteten CO Rydbergzustände

C.1 RSR-TI-Spektrum von $v^+ = 0$

Tabelle C.1: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des P'(2)-Überganges $n\ell 1 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 1/2, 3/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 2)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.014cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.003cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $113019.782(19) \text{cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
139	113014.075	155	113015.198
140	113014.159	156	113015.257
141	113014.239	157	113015.311
142	113014.313	158	113015.368
143	113014.395	159	113015.427
144	113014.463	160	113015.480
145	113014.546	161	113015.534
146	113014.609	162	113015.576
147	113014.674	163	113015.637
148	113014.753	164	113015.686
149	113014.819	165	113015.739
150	113014.888	166	113015.778
151	113014.948	167	113015.823
152	113015.016	168	113015.876
153	113015.086	169	113015.925
154	113015.134	170	113015.963

Tabelle C.2: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des P'(1)-Überganges $n\ell 0 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 1/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.003 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $113023.530(13) \text{ cm}^{-1}$. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
139	113017.822	160	113019.234
140	113017.916	161	113019.281
141	113017.996	162	113019.343
142	113018.079	163	113019.386
143	113018.146	164	113019.442
144	113018.217	165	113019.488
145	113018.303	166	113019.539
146	113018.367	167	113019.583
147	113018.441	168	113019.635
148	113018.507	169	113019.673
149	113018.574	170	113019.719
150	113018.653	171	113019.762
151	113018.708	172	113019.802
152	113018.769	173	113019.845
153	113018.831	174	113019.886
154	113018.894	175	113019.926
155	113018.950	176	113019.963
156	113019.014	177	113020.000
157	113019.068	178	113020.039
158	113019.124	179	113020.077
159	113019.175	180	113020.115

Tabelle C.3: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $R'(0)$ -Überganges $n\ell 1 X^+ {}^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 1/2, 3/2) \leftarrow X {}^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.014 cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.003 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $113031.308(11) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
143	113025.934	160	113027.011
144	113026.000	161	113027.060
145	113026.077	162	113027.118
146	113026.149	163	113027.163
147	113026.220	164	113027.210
148	113026.285	165	113027.268
149	113026.354	166	113027.318
150	113026.413	167	113027.362
151	113026.483	168	113027.409
152	113026.555	169	113027.454
153	113026.609	170	113027.503
154	113026.673	171	113027.544
155	113026.731	172	113027.595
156	113026.793	173	113027.630
157	113026.846	174	113027.673
158	113026.903	175	113027.717
159	113026.961		

Tabelle C.4: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $R'(1)$ -Überganges $n\ell 2 X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.023 cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.005 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $113035.336(8) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
140	113029.705	153	113030.623
141	113029.782	154	113030.688
142	113029.868	155	113030.747
143	113029.944	156	113030.806
144	113030.013	157	113030.865
145	113030.090	158	113030.920
146	113030.164	159	113030.971
147	113030.240	160	113031.026
148	113030.307	161	113031.082
149	113030.366	162	113031.142
150	113030.433	163	113031.180
151	113030.497	164	113031.239
152	113030.562		

Tabelle C.5: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $T'(0)$ -Überganges $n\ell 3 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 5/2, 7/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.032 cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.005 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $113050.984(11) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
141	113045.434	158	nicht beob.
142	113045.506	159	113046.614
143	113045.585	160	113046.672
144	113045.655	161	113046.727
145	113045.727	162	113046.773
146	113045.803	163	113046.823
147	113045.877	164	113046.876
148	113045.948	165	113046.927
149	113046.013	166	113046.976
150	113046.077	167	113047.022
151	113046.143	168	113047.071
152	113046.206	169	113047.114
153	113046.269	170	113047.159
154	113046.332	171	113047.202
155	113046.388	172	113047.246
156	113046.443	173	113047.287
157	nicht beob.	174	113047.329

Tabelle C.6: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $\text{T}'(1)$ -Überganges $n\ell 4 X^+ {}^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 7/2, 9/2) \leftarrow X {}^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.041 cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.005 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $113062.874(6) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
142	113057.449	159	113058.555
143	113057.520	160	113058.610
144	113057.600	161	113058.661
145	113057.667	162	113058.716
146	113057.746	163	113058.766
147	113057.814	164	113058.812
148	113057.878	165	113058.862
149	113057.951	166	113058.911
150	113058.010	167	113058.954
151	113058.084	168	113059.004
152	113058.147	169	113059.048
153	113058.209	170	113059.090
154	113058.268	171	113059.139
155	113058.326	172	113059.181
156	113058.385	173	113059.223
157	113058.444	174	113059.264
158	113058.500		

Tabelle C.7: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $\text{T}'(2)$ -Überganges $n\ell 5 \text{X}^+ \text{}^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 9/2, 11/2) \leftarrow \text{X } \text{}^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 2)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.050cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.003cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $113074.860(13) \text{cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
144	113069.524	160	113070.536
145	113069.604	161	113070.589
146	113069.674	162	113070.646
147	113069.755	163	113070.698
148	113069.815	164	113070.749
149	113069.882	165	113070.791
150	113069.940	166	113070.839
151	113070.012	167	113070.892
152	113070.074	168	113070.940
153	113070.139	169	113070.984
154	113070.197	170	113071.033
155	113070.256	171	113071.074
156	113070.317	172	113071.115
157	113070.371	173	113071.160
158	113070.426	174	113071.199
159	113070.483		

C.2 RSR-TI-Spektrum von $v^+ = 1$

Tabelle C.8: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des P'(2)-Überganges $n\ell 1 X^+ {}^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 1/2, 3/2) \leftarrow X {}^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 2)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.014 cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.005 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $115203.640(21) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
143	115198.257	155	115199.054
144	115198.325	156	115199.109
145	115198.400	157	115199.171
146	115198.475	158	115199.233
147	115198.542	159	115199.289
148	115198.610	160	115199.336
149	115198.680	161	115199.391
150	115198.746	162	nicht beob.
151	115198.812	163	115199.493
152	115198.877	164	115199.545
153	115198.932	165	115199.593
154	115198.996	166	115199.643

Tabelle C.9: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des P'(1)-Überganges $n\ell 0 X^+ {}^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 1/2) \leftarrow X {}^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.003 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $115207.441(31) \text{ cm}^{-1}$. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
141	115201.890	157	115202.963
142	115201.964	158	115203.020
143	115202.043	159	115203.073
144	115202.120	160	115203.130
145	115202.195	161	115203.179
146	115202.261	162	115203.233
147	115202.332	163	115203.286
148	115202.404	164	115203.340
149	115202.468	165	115203.384
150	115202.538	166	115203.438
151	115202.593	167	115203.483
152	115202.658	168	nicht beob.
153	115202.723	169	115203.575
154	115202.793	170	115203.625
155	115202.850	171	115203.664
156	115202.905		

Tabelle C.10: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $R'(0)$ -Überganges $n\ell 1 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 1/2, 3/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.014 cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.003 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $115215.172(10) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
140	115209.565	158	115210.763
141	115209.644	159	115210.820
142	115209.719	160	115210.869
143	115209.792	161	115210.923
144	115209.870	162	115210.981
145	115209.942	163	115211.031
146	115210.012	164	115211.084
147	115210.081	165	115211.135
148	115210.147	166	115211.181
149	115210.208	167	115211.229
150	115210.286	168	115211.273
151	115210.346	169	115211.322
152	115210.414	170	115211.361
153	115210.476	171	115211.409
154	115210.537	172	115211.455
155	115210.595	173	115211.493
156	115210.654	174	115211.537
157	115210.713		

Tabelle C.11: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $R'(1)$ -Überganges $n\ell 2 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.023 cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.003 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $115219.125(16) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
138	115213.359	155	115214.546
139	115213.435	156	115214.601
140	115213.506	157	115214.662
141	115213.588	158	115214.716
142	115213.666	159	115214.770
143	115213.740	160	115214.825
144	115213.816	161	115214.879
145	115213.896	162	115214.938
146	115213.961	163	115214.984
147	115214.033	164	115215.037
148	115214.100	165	115215.079
149	115214.169	166	115215.130
150	115214.222	167	115215.180
151	115214.299	168	115215.225
152	115214.360	169	115215.268
153	115214.424	170	115215.322
154	115214.485	171	115215.365

Tabelle C.12: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $T'(0)$ -Überganges $n\ell 3 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 5/2, 7/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.032 cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.005 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $115234.651(7) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
143	115229.258	160	115230.339
144	115229.341	161	115230.393
145	115229.407	162	115230.444
146	115229.481	163	115230.495
147	115229.549	164	115230.542
148	115229.613	165	115230.593
149	115229.684	166	115230.635
150	115229.750	167	115230.689
151	115229.817	168	115230.733
152	115229.875	169	115230.779
153	115229.938	170	115230.829
154	115230.000	171	115230.870
155	nicht beob.	172	115230.910
156	115230.116	173	115230.951
157	115230.173	174	115230.996
158	115230.231	175	115231.037
159	115230.284		

Tabelle C.13: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $T'(1)$ -Überganges $n\ell 4 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 7/2, 9/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ im RSR-TI-Spektrum von CO. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um ca. 0.041 cm^{-1} aufgespalten sind. (Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie.) Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.005 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $115246.400(23) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
144	115241.059	163	115242.225
145	115241.136	164	115242.276
146	115241.199	165	115242.326
147	115241.274	166	115242.376
148	115241.348	167	115242.423
149	115241.413	168	115242.468
150	115241.471	169	115242.512
151	115241.538	170	115242.560
152	115241.604	171	115242.599
153	115241.665	172	115242.652
154	115241.726	173	115242.690
155	115241.782	174	115242.737
156	115241.843	175	115242.779
157	115241.901	176	115242.819
158	115241.960	177	115242.861
159	115242.013	178	115242.900
160	115242.066	179	115242.939
161	115242.124	180	115242.976
162	115242.176		

Anhang D

Spektrale Positionen der beobachteten NH₃ Rydbergzustände

D.1 Photoionisationsspektrum

Tabelle D.1: Spektrale Positionen (in cm⁻¹) der beobachteten Mitglieder der nd \tilde{X}^+ ($v_2^+ = 0$) 2₀ (A_2') ← \tilde{X} ($v_2'' = 0$) 1₀ (A_2') Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH₃. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.02 cm⁻¹. Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle entspricht dem Schwerpunkt der Spin-Rotations-Komponenten und liegt bei 82202.6(1) cm⁻¹, wobei die angegebene Unsicherheit einer Standardabweichung entspricht und die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht berücksichtigt.

n	Wellenzahl / cm ⁻¹	n	Wellenzahl / cm ⁻¹
40	82133.91	49	82156.97
41	82137.23	50	82158.74
42	82140.29	51	82160.40
43	82143.20	52	82162.01
44	82145.86	53	82163.58
45	82148.34	54	82165.00
46	82150.67	55	82166.36
47	82152.83	56	82167.65
48	82154.94		

Tabelle D.2: Spektrale Positionen (in cm⁻¹) der beobachteten Mitglieder der nd \tilde{X}^+ ($v_2^+ = 0$) 0₀ (A₂') ← \tilde{X} ($v_2'' = 0$) 1₀ (A₂') Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH₃. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.003 cm⁻¹. Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei 82138.835(34) cm⁻¹, wobei die angegebene Unsicherheit einer Standardabweichung entspricht und die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht berücksichtigt.

n	Wellenzahl / cm ⁻¹	n	Wellenzahl / cm ⁻¹
136	82132.910	155	82134.285
137	82132.987	156	82134.341
138	82133.070	157	82134.397
139	82133.159	158	82134.456
140	82133.239	159	82134.511
141	82133.321	160	82134.564
142	82133.393	161	82134.621
143	82133.487	162	82134.675
144	82133.562	163	82134.717
145	82133.645	164	82134.773
146	82133.705	165	82134.820
147	82133.767	166	82134.878
148	82133.843	167	82134.924
149	82133.914	168	82134.971
150	82133.977	169	82135.013
151	82134.042	170	82135.063
152	82134.099	171	82135.096
153	82134.161	172	82135.142
154	82134.226		

Tabelle D.3: Spektrale Positionen (in cm⁻¹) der beobachteten Mitglieder der nd \tilde{X}^+ ($v_2^+ = 0$) 2₁ (E') ← \tilde{X} ($v_2'' = 0$) 1₁ (E'') Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH₃. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.02 cm⁻¹. Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle entspricht dem Schwerpunkt der Spin-Rotations-Komponenten und liegt bei 82201.0(1) cm⁻¹, wobei die angegebene Unsicherheit einer Standardabweichung entspricht und die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht berücksichtigt.

n	Wellenzahl / cm ⁻¹	n	Wellenzahl / cm ⁻¹
74	82180.96	88	82186.83
75	82181.49	89	82187.13
76	82182.01	90	82187.47
77	82182.48	91	82187.75
78	82182.95	92	82188.02
79	82183.41	93	82188.29
80	82183.84	94	82188.56
81	82184.26	95	82188.86
82	82184.67	96	82189.11
83	82185.06	97	82189.35
84	82185.46	98	82189.57
85	82185.81	99	82189.79
86	82186.15	100	82190.03
87	82186.49		

Tabelle D.4: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH_3 . Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.02 cm^{-1} . Die höheren Mitglieder dieser Serie wurden im RSR-TI-Spektrum beobachtet und zur Bestimmung der Ionisationsschwelle mittels Rydbergserien-Extrapolation verwendet.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
53	83021.44	84	83045.10
54	83022.93	85	83045.50
55	83024.28	86	nicht beob.
56	83025.61	87	nicht beob.
57	83026.91	88	nicht beob.
58	nicht beob.	89	nicht beob.
59	83029.15	90	83047.13
60	nicht beob.	91	83047.40
61	83031.16	92	83047.69
62	nicht beob.	93	83047.98
63	83032.98	94	83048.23
64	83033.80	95	83048.49
65	nicht beob.	96	nicht beob.
66	83035.47	97	nicht beob.
67	83036.20	98	83049.26
68	83036.87	99	83049.48
69	83037.54	100	83049.69
70	nicht beob.	101	83049.91
71	nicht beob.	102	83050.13
72	nicht beob.	103	83050.32
73	83040.06	104	83050.54
74	83040.59	105	83050.72
75	83041.17	106	83050.92
76	nicht beob.	107	nicht beob.
77	83042.15	108	nicht beob.
78	83042.65	109	83051.45
79	83043.06	110	83051.62
80	nicht beob.	111	83051.77
81	nicht beob.	112	83051.91
82	nicht beob.	113	83052.08
83	83044.74		

Tabelle D.5: Spektrale Positionen (in cm⁻¹) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_0 (A_2) \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 0_0 (A_2'')$ Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH₃. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.005 cm⁻¹. Die höheren Mitglieder dieser Serie wurden im RSR-TI-Spektrum beobachtet und zur Bestimmung der Ionisationsschwelle mittels Rydbergserien-Extrapolation verwendet.

n	Wellenzahl / cm ⁻¹	n	Wellenzahl / cm ⁻¹
25	82905.781	65	83055.743
26	82919.044	66	83056.525
27	82930.955	67	83057.272
28	82941.485	68	83057.985
29	82950.953	69	83058.665
30	82959.534	70	83059.317
31	82967.149	71	83059.944
32	nicht beob.	72	83060.543
33	82980.882	73	83061.118
34	82986.679	74	83061.704
35	82991.961	75	83062.208
36	82996.954	76	83062.726
37	83001.470	77	83063.211
38	83005.630	78	83063.680
39	83009.512	79	83064.143
40	83013.054	80	83064.575
41	83016.358	81	83065.002
42	83019.420	82	83065.405
43	83022.310	83	83065.798
44	83024.971	84	83066.169
45	83027.471	85	83066.536
46	83029.804	86	83066.883
47	83031.967	87	83067.230
48	83034.048	88	83067.561
49	83035.971	89	83067.875
50	83037.778	90	83068.174
51	83039.485	91	83068.481
52	83041.093	92	83068.758
53	83042.598	93	83069.052
54	83044.051	94	83069.322
55	83045.402	95	83069.578
56	83046.694	96	83069.836
57	83047.912	97	83070.073
58	83049.068	98	83070.311
59	83050.173	99	83070.540
60	nicht beob.	100	83070.765
61	83052.200	101	83070.976
62	83053.116	102	83071.191
63	83054.068	103	83071.396
64	83054.923		

Tabelle D.6: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 2_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH_3 . Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.02 cm^{-1} . Die höheren Mitglieder dieser Serie wurden im RSR-TI-Spektrum beobachtet und zur Bestimmung der Ionisationsschwelle mittels Rydbergserien-Extrapolation verwendet.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
50	83057.45	72	83080.26
51	83059.17	73	83080.81
52	83060.78	74	83081.42
53	83062.30	75	83081.93
54	83063.74	76	83082.43
55	83065.10	77	83082.92
56	83066.40	78	83083.39
57	83067.63	79	83083.86
58	83068.77	80	83084.29
59	nicht beob.	81	83084.70
60	83070.92	82	83085.11
61	83071.96	83	83085.50
62	83072.84	84	83085.86
63	83073.74	85	83086.24
64	83074.61	86	83086.58
65	83075.44	87	83086.94
66	83076.18	88	83087.26
67	83076.95	89	83087.59
68	83077.68	90	83087.91
69	83078.37	91	83088.19
70	83079.01	92	83088.50
71	83079.63	93	83088.76

D.2 RSR-TI-Spektrum

Tabelle D.7: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Rydbergserie im RSR-TI-Spektrum von NH₃. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.003 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle entspricht dem Schwerpunkt der Spin-Rotations-Komponenten und liegt bei $83060.685(34) \text{ cm}^{-1}$, wobei die angegebene Unsicherheit einer Standardabweichung entspricht und die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht berücksichtigt.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
146	83055.524	168	nicht beob.
147	83055.599	169	nicht beob.
148	83055.663	170	nicht beob.
149	83055.731	171	83056.920
150	83055.793	172	83056.962
151	83055.859	173	83057.002
152	83055.915	174	83057.048
153	83055.986	175	83057.085
154	83056.040	176	83057.126
155	83056.103	177	83057.168
156	83056.169	178	nicht beob.
157	83056.221	179	nicht beob.
158	83056.283	180	nicht beob.
159	83056.334	181	83057.323
160	83056.382	182	83057.364
161	nicht beob.	183	83057.399
162	83056.488	184	83057.428
163	83056.540	185	83057.466
164	83056.591	186	83057.499
165	83056.635	187	83057.534
166	83056.689	188	83057.568
167	83056.739		

Tabelle D.8: Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_0 (A_2') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 0_0 (A_2'')$ Rydbergserie im RSR-TI-Spektrum von NH_3 . Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um 0.059 cm^{-1} aufgespalten sind. Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.004 cm^{-1} . Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationsschwelle liegt bei $83081.7426(30) \text{ cm}^{-1}$, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm^{-1}	n	Wellenzahl / cm^{-1}
141	83076.181	165	83077.686
142	83076.262	166	83077.733
143	83076.343	167	83077.781
144	83076.420	168	83077.830
145	83076.492	169	83077.873
146	83076.562	170	83077.918
147	83076.628	171	83077.963
148	83076.696	172	83078.002
149	83076.765	173	83078.045
150	83076.831	174	83078.082
151	83076.895	175	83078.127
152	83076.960	176	83078.166
153	83077.023	177	nicht beob.
154	83077.084	178	nicht beob.
155	83077.145	179	nicht beob.
156	83077.202	180	83078.324
157	83077.261	181	83078.362
158	83077.317	182	83078.398
159	83077.372	183	83078.436
160	83077.426	184	83078.465
161	83077.480	185	83078.500
162	83077.533	186	83078.537
163	83077.585	187	83078.578
164	83077.636		

Tabelle D.9: Spektrale Positionen (in cm⁻¹) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 2_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Rydbergserie im RSR-TI-Spektrum von NH₃. Angegebene Positionen entsprechen den nicht aufgelösten Rydbergserien, die gegen die zwei $J^+ = N^+ \pm \frac{1}{2}$ Spin-Rotations-Niveaus konvergieren, welche um 0.082 cm⁻¹ aufgespalten sind. Die n -Werte gelten für die $J^+ = N^+ - \frac{1}{2}$ Serie. Die relative Unsicherheit der Linienpositionen ist ca. 0.005 cm⁻¹. Die aus diesen Positionen durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte Ionisationschwelle liegt bei 83101.455(5) cm⁻¹, was dem Schwerpunkt der zwei Spin-Rotations-Komponenten entspricht. Die angegebene Unsicherheit entspricht einer Standardabweichung und berücksichtigt die Kalibrationsunsicherheit der VUV-Wellenzahl nicht.

n	Wellenzahl / cm ⁻¹	n	Wellenzahl / cm ⁻¹
142	83095.967	165	nicht beob.
143	83096.050	166	83097.429
144	83096.127	167	83097.474
145	83096.187	168	83097.528
146	83096.268	169	83097.576
147	83096.341	170	83097.615
148	83096.409	171	83097.657
149	83096.484	172	83097.701
150	83096.542	173	83097.746
151	83096.612	174	83097.791
152	83096.679	175	83097.831
153	83096.739	176	83097.873
154	83096.787	177	83097.917
155	83096.855	178	83097.952
156	83096.907	179	83097.988
157	83096.961	180	83098.023
158	83097.027	181	83098.069
159	83097.077	182	83098.101
160	83097.129	183	83098.140
161	nicht beob.	184	83098.173
162	nicht beob.	185	83098.205
163	nicht beob.	186	83098.241
164	nicht beob.		

Anhang E

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AOM	Akusto-optischer Modulator
ASE	Amplified spontaneous emission, verstärkte spontane Emission
BBO	β -Barium-Borat, doppelbrechender Kristall, wird zur Frequenzverdopplung bzw. -mischung bis 189 nm verwendet
BZ	Vibratorisches Bandenzentrum
cw	Continuous wave, (zeitlich) kontinuierlich
DAQ	Data acquisition card, Computerschnittstelle zur Datenerfassung
DFM	Difference-frequency mixing, Differenzfrequenz-Mischung
EOM	Elektro-optischer Modulator
EUV	Extremultraviolett ($\lambda < 105$ nm) (auch XUV)
FOM	Figure of merit, Verhältnis der Absorption bei 532 nm zur Absorption bei 800 nm in Ti:Sa-Kristallen
FSR	Free spectral range, freie Spektralbreite
FWHM	Full width at half maximum, volle Breite auf halber Höhe (Angabe einer Linienbreite)
GPIB	General purpose interface bus, Computerschnittstelle
HOMO	Highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital

IR	Infrarot ($\lambda > 750$ nm)
IS	Ionisationsschwelle
KDP	Kalium-Dihydrogen-Phosphat, doppelbrechender Kristall, wird zur Frequenzverdopplung bzw. -mischung bis 200 nm verwendet
LIF	Laser induced fluorescence, Laser-induzierte Fluoreszenz
MATI	Mass analyzed threshold ionization, massenaufgelöste Schwellenionisation
MCP	Microchannel plates, Ladungsvervielfacher
MO	Molecular orbital, Molekülorbital
MQDT	Multichannel quantum defect theory, Mehrkanal-Quantendefekt-Theorie
Nd:YAG	Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
Nd:YVO ₄	Neodym dotierter Yttrium-Vanadat
NIR	Near infrared, nahes Infrarot ($700 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$)
PES	Photoelectron spectroscopy, Photoelektronenspektroskopie
PFI	Pulsed-field-ionization, gepulste Feldionisation
PFI-ZEKE	Pulsed-field-ionization zero-kinetic-energy
PI	Photoionisation
REMPI	Resonance-enhanced multiphoton-ionization, resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation
RS-232	Norm für eine serielle Computerschnittstelle
RSR-TI	Rydberg-state-resolved threshold-ionization, Rydbergzustandsaufgelöste-Schwellenionisation
SFM	Sum-frequency mixing, Summenfrequenz-Mischung
SHG	Second harmonic generation, Bildung der zweiten harmonischen Frequenz
THG	Third harmonic generation, Bildung der dritten harmonischen Frequenz

Ti:Sa	Titan:Saphir, mit Ti^{3+} -Ionen dotierter Al_2O_3 Kristall
TOF	Time-of-flight, Flugzeit
TPES	Threshold photoelectron spectroscopy, Schwellen-Photoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolett ($200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$)
VET	Vernier étalon, konfokales Etalon von 899-29 Autoscan Ringlasern
VIS	Visibles (sichtbares) Licht ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$)
VUV	Vakuumultraviolett ($\lambda < 200 \text{ nm}$)
XUV	Extremultraviolett ($\lambda < 105 \text{ nm}$) (auch EUV)
ZEKE	Zero-kinetic-energy

Symbole

'	Bezeichnung für einen (neutralen) angeregten Zustand
"	Bezeichnung für einen (neutralen) Anfangszustand
+	Bezeichnung für einen ionischen Zustand
calc	Calculated, gerechnet
el	Elektronisch
exp	Experimentell
lit	Literaturwert
ns	Nuclear spin, Kernspin
ref	Bezeichnung für einen Referenzzustand bzw. -übergang
rot	Rotatorisch
SR	Spin-Rotation
tot	Total
vib	Vibratorisch

Anhang F

Konstanten und Atomare Einheiten

F.1 Konstanten

Grösse	Symbol	Wert	Einheit
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c, c_0	299 792 458	m s^{-1}
Elektrische Feldkonstante	ε_0	$8.854\,187\,817 \dots \times 10^{-12}$	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$
Plancksche Konstante	h	$6.626\,068\,76(52) \times 10^{-34}$	J s
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.054\,571\,596(82) \times 10^{-34}$	J s
Elementarladung	e	$1.602\,176\,462(63) \times 10^{-19}$	C
Rydberg Konstante	$R_\infty = \frac{\alpha^2 m_e c}{2h}$	10 973 731.568 549(83)	m^{-1}
	$R_\infty c$	$3.289\,841\,960\,368(25) \times 10^{15}$	Hz
	$R_\infty hc$	$2.179\,871\,90(17) \times 10^{-18}$	J
Bohrscher Radius	$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$	$0.529\,177\,208\,3(19) \times 10^{-10}$	m
Ruhemasse des Elektrons	m_e	$9.109\,381\,88(72) \times 10^{-31}$	kg
Atommassen-Einheit	u	$1.660\,538\,73(13) \times 10^{-27}$	kg
Avogadro-Konstante	N_A	$6.022\,141\,99(47) \times 10^{23}$	mol^{-1}
Boltzmann-Konstante	k	$1.380\,650\,3(24) \times 10^{-23}$	J K^{-1}

Tabelle F.1: Liste mit häufig gebrauchten Konstanten [190].

F.2 Energie-Äquivalente

	$\frac{E}{hc} / \text{cm}^{-1}$	$\frac{E}{h} / \text{GHz}$
$E = 1 \text{ J}$	$5.03411762(39) \times 10^{22}$	$1.50919050(12) \times 10^{24}$
$\frac{E}{hc} = 1 \text{ cm}^{-1}$	1	29.9792458
$\frac{E}{h} = 1 \text{ GHz}$	0.03335640952	1
$E = 1 \text{ eV}$	8065.54477(32)	$2.417989491(95) \times 10^5$
$E = 1 E_h$	$2.194746313710(17) \times 10^5$	$6.579683920735(50) \times 10^6$

Tabelle F.2: Liste mit Energieumrechnungsfaktoren [190].

F.3 Atomare Einheiten

Atomare Einheit ...		Wert	Einheit
... der elektrischen Ladung	e	$1.602\ 176\ 462(63) \times 10^{-19}$	C
... der Masse	m_e	$9.109\ 381\ 88(72) \times 10^{-31}$	kg
... der Wirkung	\hbar	$1.054\ 571\ 596(82) \times 10^{-34}$	J s
... der Länge	a_0	$0.529\ 177\ 208\ 3(19) \times 10^{-10}$	m
... der Energie	E_h	$4.359\ 743\ 81(34) \times 10^{-18}$	J
... der Zeit	$\frac{\hbar}{E_h}$	$2.418\ 884\ 326\ 500(18) \times 10^{-17}$	s
... der Kraft	$\frac{E_h}{a_0}$	$8.238\ 721\ 81(64) \times 10^{-8}$	N
... der Geschwindigkeit	$\frac{a_0 E_h}{\hbar}$	$2.187\ 691\ 252\ 9(80) \times 10^6$	m s^{-1}
... des elektrischen Potentials	$\frac{E_h}{e}$	27.211 3834(11)	V
... des elektrischen Feldes	$\frac{E_h}{a_0 e}$	$5.142\ 206\ 24(20) \times 10^{11}$	V m^{-1}

Tabelle F.3: Liste mit atomaren Einheiten [190].

Abbildungsverzeichnis

1-1	Schematische Darstellung der Energieniveaus von Rydbergzuständen.	7
1-2	Darstellung des Potentials eines Atoms mit mehr als einem Elektron und eines Wasserstoffatoms.	8
1-3	Schematische Darstellung des elektromagnetischen Spektrums.	11
2-1	Potential eines Elektrons im Wasserstoffatom in einem homogenen elektrischen Feld in z -Richtung.	15
2-2	Schematische Darstellung eines Photoionisationsspektrums und des durch Ableitung nach der Frequenz erhaltenen Photoelektronenspektrums.	17
2-3	Photoionisationsspektrum von $^{40}\text{Argon}$ in der Nähe der $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Ionisationsschwelle.	18
2-4	Schematische Darstellung der konventionellen Photoelektronenspektroskopie und der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie.	21
2-5	Hochaufgelöstes PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum des $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Überganges von Argon und dazu verwendete Feldpulsesequenz.	22
2-6	Schematische Darstellung des Photoionisations-, PFI-ZEKE-PE- und RSR-TI-Signals in einem Molekül mit vielen, energetisch nahe liegenden, rovibronischen Schwellen.	24

2-7	Rydbergzustandsaufgelöstes-Schwellenionisationsspektrum von Argon in der Nähe der $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Ionisationsschwelle.	25
2-8	Massenselektives RSR-TI-Spektrum von $^{84}\text{Krypton}$ in der Nähe der $X^+ \ ^2P_{3/2} \leftarrow X \ ^1S_0$ Ionisationsschwelle.	28
3-1	Schematischer Aufbau des Farbstoff-Lasersystems.	32
3-2	Summen-/Differenzfrequenzbildung in einem resonanzverstärkten Vierwellenmischungsprozess.	36
3-3	Schematische Darstellung der Vergrößerung der Laserbandbreite.	43
4-1	Vergleich des konventionellen Photoelektronenspektrums von N_2 mit dem PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum.	47
4-2	Vergleich des konventionellen Photoelektronenspektrums von CO mit PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren.	49
4-3	Vergleich der RSR-TI-Spektren von N_2 und CO	50
4-4	Abhängigkeit der spektralen Fano-Linienform vom Gütefaktor q	54
4-5	Schematisches Energieniveaudiagramm von N_2	57
4-6	Photoionisations- und RSR-TI-Spektrum von N_2 in der Nähe des $X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0)$ Überganges.	59
4-7	In N_2 beobachtete ionische Spin-Rotations-Aufspaltungen.	62
4-8	Schematisches Energieniveaudiagramm von CO	68
4-9	Photoionisations-, PFI-ZEKE-PE- und RSR-TI-Spektrum von CO in der Nähe des $X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges.	70
4-10	RSR-TI-Spektrum und Simulation des $R'(1)$ -Überganges $n\ell^2 X^+ \ ^2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ von CO	71

4-11 RSR-TI-Spektrum und Simulation des $T'(0)$ -Überganges $nl3 X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0, J^+ = 5/2, 7/2) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ von CO.	73
4-12 Schematisch dargestellter Ablauf der Erzeugung der Linienform-Simulationen.	76
4-13 Photoionisations-, PFI-ZEKE-PE- und RSR-TI-Spektrum von CO in der Nähe des $X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges.	81
4-14 RSR-TI-Spektrum und Simulation des $R'(1)$ -Überganges $nl2 X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 3/2, 5/2) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 1)$ von CO.	82
4-15 RSR-TI-Spektrum und Simulation des $T'(0)$ -Überganges $nl3 X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 1, J^+ = 5/2, 7/2) \leftarrow X 1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 0)$ von CO.	83
4-16 Schematische Darstellung der höchsten besetzten Molekülorbitale und der Grundzustandskonfigurationen der isoelektronischen Moleküle N_2 und CO.	89
4-17 Schematische Darstellung einer Quadrupol-Kanalwechselwirkung in N_2	90
4-18 Schematische Darstellung von Dipol- und Quadrupol-Kanalwechselwirkungen in CO.	91
4-19 Detaillierte Ansicht der Linien $O'(2)$ und $P'(2)$ für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO.	93
4-20 Detaillierte Ansicht der Linien $P'(1)$ und des Q' -Zweiges für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO.	94
4-21 Detaillierte Ansicht der Linien $R'(0)$ und $R'(1)$ für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO.	95
4-22 Detaillierte Ansicht der Linien $S'(0)$ und $S'(1)$ für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO.	96

4-23	Detaillierte Ansicht der Linien $T'(0)$ und $S'(2)$ für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ im RSR-TI-Spektrum von CO.	97
4-24	Detaillierte Ansicht der Linien $T'(1)$ für $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ und $T'(2)$ für $v^+ = 0$ im RSR-TI-Spektrum von CO.	98
5-1	Hochaufgelöste VUV-Photoionisationsspektren von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3	104
5-2	Schematische Darstellung der potentiellen Energie der Grundzustände von NH_3 und NH_3^+	107
5-3	Schematisches rovibratorisches Energieniveaudiagramm der Grundzustände von NH_3 und NH_3^+	108
5-4	Photoionisationsspektrum von NH_3 in der Region der $v_2^+ = 0$ Ionisationsschwelle.	110
5-5	Photoionisationsspektrum von NH_3 in der Region der $v_2^+ = 1$ Ionisationsschwelle.	111
5-6	Photoionisationsspektrum, PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum und RSR-TI-Spektrum von NH_3	112
5-7	Bestimmung der Spin-Rotations-Aufspaltung durch die Struktur der Rydbergzustände des $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_0 (A'_2) \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 0_0 (A''_2)$ Überganges, beobachtet im RSR-TI-Spektrum.	117
5-8	Bestimmung der Spin-Rotations-Aufspaltung durch die Struktur der Rydbergzustände des $\tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 2_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Überganges, beobachtet im RSR-TI-Spektrum.	119
6-1	Schematische Darstellung der vibronischen Absorptions- und Fluoreszenzübergänge im Titan:Saphir-Kristall.	127
6-2	Mit einer Photodiode detektiertes Fluoreszenzsignal von Titan:Saphir-Kristallen.	128

6-3	Unterschiede zwischen gepulster Nachverstärkung von Laserstrahlung in Farbstoffen und in Ti:Sa-Kristallen.	130
6-4	Schematischer Aufbau des Titan:Saphir-Lasersystems.	131
6-5	Mit dem Titan:Saphir-Lasersystem erzeugte Laserpulse.	133
6-6	Schematische Darstellung eines verstärkenden Passes durch einen Titan:Saphir-Kristall.	135
6-7	Schematische Darstellung der Erzeugung der ersten Diffraktionsordnungen in einem akusto-optischen Modulator.	138
6-8	Erzeugung von vakuumultravioletter Strahlung mit dem Titan:Saphir-Lasersystem.	140
6-9	Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Frequenzveränderung in den nachverstärkten Pulsen des Titan:Saphir-Lasersystems.	142
6-10	Bestimmung der Frequenzveränderung in den nachverstärkten Pulsen des Titan:Saphir-Lasersystems.	144
6-11	Anregungsschema für einen Dopplerfreien Zweiphotonenanregungsprozess.	147
6-12	Flugzeitspur der sieben schweren natürlich vorkommenden Xenon-Isotope.	149
6-13	Isotopenaufgelöstes, Dopplerfreies Photoionisationsspektrum des $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ Zweiphotonenüberganges in atomarem Xenon.	150

Tabellenverzeichnis

1.1	Auflistung einiger wichtiger Eigenschaften von Rydbergzuständen und deren n -Abhängigkeiten im H-Atom.	10
2.1	Atommasse, natürliche Häufigkeit und Kernspin I der natürlich vorkommenden Krypton-Isotope.	27
3.1	Verwendete Zweiphotonenresonanzen in Krypton zur Erzeugung von VUV-Strahlung mittels resonanter Zweifarben-Vierwellenmischung. .	35
4.1	Rotations-, Zentrifugalverzerrungs- und Spin-Rotations-Aufspaltungskonstanten von N_2 und N_2^+	51
4.2	Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten von CO und CO^+ . .	52
4.3	Spin-Rotations-Aufspaltungskonstanten und energetischer Abstand der $v^+ = 0$ und $v^+ = 1$ Banden von CO^+	53
4.4	Experimentell beobachtete und berechnete Spin-Rotations-Aufspaltungen in N_2^+	64
4.5	Durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte rovibronische Ionisationsschwellen und Quantendefekte des $n_p X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0)$ Überganges in N_2	65
4.6	Erste adiabatische Ionisationsschwelle von N_2 in der Literatur.	66

4.7	Durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte rovibronische Ionisationsschwellen des $X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X^+ 1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges in CO.	74
4.8	Aus den Linienform-Simulationen erhaltene Linienbreiten, Gütefaktoren und Quantendefekte der beobachteten $n\ell N^+ X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 0) \leftarrow X^+ 1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Übergänge in CO.	77
4.9	Die gemäss Auswahlregeln möglichen Endzustände $n\ell N^+_{N\text{Parität}}$ der in Tabelle 4.8 beschriebenen Übergänge.	78
4.10	In der Literatur angegebene Bereiche von Quantendefekten für CO im Hundschen Fall (b).	79
4.11	Durch Rydbergserien-Extrapolation bestimmte rovibronische Ionisationsschwellen des $X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X^+ 1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Überganges in CO.	84
4.12	Erste adiabatische Ionisationsschwelle von CO in der Literatur.	85
4.13	Aus den Linienform-Simulationen erhaltene Linienbreiten, Gütefaktoren und Quantendefekte der beobachteten $n\ell N^+ X^+ 2\Sigma^+ (v^+ = 1) \leftarrow X^+ 1\Sigma^+ (v'' = 0)$ Übergänge in CO.	86
4.14	Die gemäss Auswahlregeln möglichen Endzustände $n\ell N^+_{N\text{Parität}}$ der in Tabelle 4.13 beschriebenen Übergänge.	87
5.1	Übersicht über die möglichen Änderungen $\Delta K = K^+ - K''$ der Quantenzahl K der Projektion des totalen Drehimpulses (ohne Spin) auf die C_3 -Achse von NH_3	109
5.2	Rotationsaufgelöste Übergänge im PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum der 2_0^1 Bande des $\text{NH}_3^+ \tilde{X}^+ \leftarrow \text{NH}_3 \tilde{X}$ Überganges.	113

- 5.3 Übersicht über die rovibronische Parität der in den Übergängen $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E')$ und $1_1(E'') \leftarrow 1_1(E'')$ der 2_0^1 Vibrationsbande von NH_3 beteiligten Zustände und Teilchen. 115
- 5.4 Bestimmung der ersten adiabatischen Ionisationsschwelle von NH_3 durch Rydbergserien-Extrapolation. 121
- 6.1 Atommasse, natürliche Häufigkeit und Kernspin I der natürlich vorkommenden Xenon-Isotope. 148
- 6.2 Beiträge zur Unsicherheit der Kalibration der Fundamentalfrequenz des $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ Zweiphotonenüberganges in ^{129}Xe 151
- 6.3 Experimentell bestimmte Isotopenverschiebungen $\Delta\nu_{\text{exp}}^{129,A} = \nu_{\text{exp}}^A - \nu_{\text{exp}}^{129}$ der Isotope ^AXe relativ zu ^{129}Xe im Übergang $(5p)^5 \ ^2P_{3/2} \ 6p \ [1/2](J = 0) \leftarrow (5p)^6 \ ^1S_0$ 152
- A.1 Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte erste Ionisationsschwellen. 159
- B.1 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $np2_1 \ X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0, J^+ = 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 2)$ Rydbergserie ($F_1(2)$ Komponente) im Photoionisationsspektrum von N_2 161
- B.2 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $np2_1 \ X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0, J^+ = 5/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 2)$ Rydbergserie ($F_1(2)$ Komponente) im RSR-TI-Spektrum von N_2 162
- B.3 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $np3_2 \ X^+ \ ^2\Sigma_g^+ (v^+ = 0, J^+ = 7/2) \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+ (v'' = 0, J'' = N'' = 3)$ Rydbergserie ($F_1(3)$ Komponente) im RSR-TI-Spektrum von N_2 163

- B.4 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $np4_3 X^+ 2\Sigma_g^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 9/2$) $\leftarrow X^+ 1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 4$) Rydbergserie ($F_1(4)$ Komponente) im RSR-TI-Spektrum von N_2 163
- C.1 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $P'(2)$ -Überganges $n\ell 1 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 1/2, 3/2$) $\leftarrow X^+ 1\Sigma^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 2$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 165
- C.2 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $P'(1)$ -Überganges $n\ell 0 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 1/2$) $\leftarrow X^+ 1\Sigma^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 1$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 166
- C.3 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $R'(0)$ -Überganges $n\ell 1 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 1/2, 3/2$) $\leftarrow X^+ 1\Sigma^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 0$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 167
- C.4 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $R'(1)$ -Überganges $n\ell 2 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 3/2, 5/2$) $\leftarrow X^+ 1\Sigma^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 1$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 168
- C.5 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $T'(0)$ -Überganges $n\ell 3 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 5/2, 7/2$) $\leftarrow X^+ 1\Sigma^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 0$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 169
- C.6 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des $T'(1)$ -Überganges $n\ell 4 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 0, J^+ = 7/2, 9/2$) $\leftarrow X^+ 1\Sigma^+$ ($v'' = 0, J'' = N'' = 1$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 170

- C.7 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des T'(2)-Überganges $n\ell 5 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 0$, $J^+ = 9/2, 11/2$) $\leftarrow X 1\Sigma^+$ ($v'' = 0$, $J'' = N'' = 2$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 171
- C.8 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des P'(2)-Überganges $n\ell 1 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 1$, $J^+ = 1/2, 3/2$) $\leftarrow X 1\Sigma^+$ ($v'' = 0$, $J'' = N'' = 2$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 172
- C.9 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des P'(1)-Überganges $n\ell 0 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 1$, $J^+ = 1/2$) $\leftarrow X 1\Sigma^+$ ($v'' = 0$, $J'' = N'' = 1$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 173
- C.10 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des R'(0)-Überganges $n\ell 1 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 1$, $J^+ = 1/2, 3/2$) $\leftarrow X 1\Sigma^+$ ($v'' = 0$, $J'' = N'' = 0$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 174
- C.11 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des R'(1)-Überganges $n\ell 2 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 1$, $J^+ = 3/2, 5/2$) $\leftarrow X 1\Sigma^+$ ($v'' = 0$, $J'' = N'' = 1$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 175
- C.12 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des T'(0)-Überganges $n\ell 3 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 1$, $J^+ = 5/2, 7/2$) $\leftarrow X 1\Sigma^+$ ($v'' = 0$, $J'' = N'' = 0$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 176
- C.13 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der Rydbergserie des T'(1)-Überganges $n\ell 4 X^+ 2\Sigma^+$ ($v^+ = 1$, $J^+ = 7/2, 9/2$) $\leftarrow X 1\Sigma^+$ ($v'' = 0$, $J'' = N'' = 1$) im RSR-TI-Spektrum von CO. 177

- D.1 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 0) 2_0 (A_2'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_0 (A_2')$ Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH_3 179
- D.2 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 0) 0_0 (A_2'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_0 (A_2')$ Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH_3 180
- D.3 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 0) 2_1 (E') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E'')$ Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH_3 180
- D.4 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH_3 181
- D.5 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_0 (A_2') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 0_0 (A_2'')$ Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH_3 182
- D.6 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 2_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Rydbergserie im Photoionisationsspektrum von NH_3 183
- D.7 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Rydbergserie im RSR-TI-Spektrum von NH_3 184
- D.8 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 1_0 (A_2') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 0_0 (A_2'')$ Rydbergserie im RSR-TI-Spektrum von NH_3 185
- D.9 Spektrale Positionen (in cm^{-1}) der beobachteten Mitglieder der $nd \tilde{X}^+ (v_2^+ = 1) 2_1 (E'') \leftarrow \tilde{X} (v_2'' = 0) 1_1 (E')$ Rydbergserie im RSR-TI-Spektrum von NH_3 186

F.1	Liste mit häufig gebrauchten Konstanten [190].	191
F.2	Liste mit Energieumrechnungsfaktoren [190].	192
F.3	Liste mit atomaren Einheiten [190].	192

Literaturverzeichnis

- [1] A. Einstein, *Physikalische Zeitschrift* **18**, 121 (1917).
- [2] A. L. Schawlow and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **112**, 1940 (1958).
- [3] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [4] T. H. Maiman, *J. Opt. Soc. Am.* **50**, 1134 (1960).
- [5] F. K. Kneubühl and M. W. Sigrist, *Laser*, Teubner, Stuttgart, 1995.
- [6] C. Salomon, D. Hils, and J. L. Hall, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1576 (1988).
- [7] B. C. Young, F. C. Cruz, W. M. Itano, and J. C. Bergquist, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3799 (1999).
- [8] F. Krausz and P. Corkum, *Laser Focus World* **38**, 7 (2002).
- [9] F. I. Vilesov, B. L. Kurbatov, and A. N. Terenin, *Sov. Phys. Doklady* **6**, 490 (1961).
- [10] D. W. Turner and M. I. Al-Jobory, *J. Chem. Phys.* **37**, 3007 (1962).
- [11] M. I. Al-Joboury and D. W. Turner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5141 (1963).
- [12] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, and Y. Baer, *ESCA, applied to free molecules*, North-Holland, Amsterdam, 1969.
- [13] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, and E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 291 (1984).

- [14] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, and E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 119 (1988).
- [15] J. R. Rydberg, *Z. Phys. Chem.* **5**, 15 (1890).
- [16] I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Science, International Union of Pure and Applied Chemistry, Oxford, 1993.
- [17] H. Lefèbvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, Orlando FL, 1986.
- [18] F. Merkt, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 675 (1997).
- [19] P. Baltzer, L. Karlsson, and B. Wannberg, *Phys. Rev. A* **46**, 315 (1992).
- [20] P. Baltzer, M. Larsson, L. Karlsson, B. Wannberg, and M. C. Göthe, *Phys. Rev. A* **46**, 5545 (1992).
- [21] W. A. Chupka and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **54**, 4256 (1971).
- [22] W. A. Chupka, P. M. Dehmer, and W. T. Jivery, *J. Chem. Phys.* **63**, 3929 (1975).
- [23] P. M. Dehmer and W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **66**, 1972 (1977).
- [24] J. A. R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Pied Publications, Lincoln, Nebraska (USA), second printing, 1980.
- [25] P. M. Guyon, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **90**, 1313 (1993).
- [26] T. Baer and P. M. Guyon, *J. Chem. Phys.* **85**, 4765 (1986).
- [27] K. P. Huber, Ch. Jungen, K. Yoshino, K. Ito, and G. Stark, *J. Chem. Phys.* **100**, 7957 (1994).
- [28] P. A. Heimann, M. Koike, C. W. Hsu, D. Blank, X. M. Yang, A. G. Suits, Y. T. Lee, M. Evans, C. Y. Ng, C. Flaim, and H. A. Padmore, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1945 (1997).

- [29] F. Merkt, A. Osterwalder, R. Seiler, R. Signorell, H. Palm, H. Schmutz, and R. Gunzinger, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 1705 (1998).
- [30] A. H. Kung, *Opt. Lett.* **8**, 24 (1983).
- [31] C. T. Rettner, E. E. Marinero, R. N. Zare, and A. H. Kung, *J. Phys. Chem.* **88**, 4459 (1984).
- [32] B. P. Stoicheff, P. R. Herman, P. F. LaRocque, and R. H. Lipson, in *Laser Spectroscopy VII*, edited by T. W. Hänsch and Y. R. Shen, page 174ff, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [33] R. Hilbig, G. Hilber, A. Lago, B. Wolff, and R. Wallenstein, *AIP Conference Proceedings, Vol. 147. Short Wavelength Radiation: Generation and Application*, AIP, New York, 1986.
- [34] T. P. Softley, W. E. Ernst, L. M. Tashiro, and R. N. Zare, *Chem. Phys.* **116**, 299 (1987).
- [35] R. G. Tonkyn and M. G. White, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1245 (1989).
- [36] H. H. Fielding, T. P. Softley, and F. Merkt, *Chem. Phys.* **155**, 257 (1991).
- [37] P. Levelt and W. Ubachs, *Chem. Phys.* **163**, 263 (1992).
- [38] J. W. Hepburn, *Laser Techniques in Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1995.
- [39] U. Hollenstein, H. Palm, and F. Merkt, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4023 (2000).
- [40] P. Rupper and F. Merkt, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 613 (2003).
- [41] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, and C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy. A Handbook of He 584 Å Spectra*, Wiley-Interscience, London, 1970.
- [42] S. Willitsch, L. Imbach, and F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **117**, 1939 (2002).
- [43] T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.

- [44] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **98**, 4520 (1993).
- [45] U. Hollenstein, R. Seiler, H. Schmutz, M. Andrist, and F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **115**, 5461 (2001).
- [46] U. Hollenstein, *Erzeugung und spektroskopische Anwendungen von schmalbandiger, kohärenter, vakuum-ultravioletter Strahlung*, PhD thesis, ETH Zürich, 2003, Diss. Nr. 15237.
- [47] E. C. Y. Inn, *Phys. Rev.* **91**, 1194 (1953).
- [48] H. Sakai, J. W. Little, and K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **26**, 1335 (1957).
- [49] W. A. Chupka and C. Lifshitz, *Isr. J. Chem.* **3**, 20p (1965).
- [50] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **48**, 2337 (1968).
- [51] W. A. Chupka and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **48**, 5726 (1968).
- [52] J. Berkowitz, *Acc. Chem. Res.* **22**, 413 (1989).
- [53] C. E. Moore, *Atomic Energy levels*, Nat. Bu. Stan. US. Circular No. 467, U.S. GPO, Washinton D. C., 1958.
- [54] L. Åsbrink, *Chem. Phys. Lett.* **7**, 549 (1970).
- [55] S. L. Anderson, D. M. Rider, and R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* **93**, 11 (1982).
- [56] W. B. Peatman, T. B. Borne, and E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 492 (1969).
- [57] R. I. Hall, A. McConkey, K. Ellis, G. Dawbert, L. Avaldi, M. A. MacDonald, and G. D. King, *Meas. Sci. Technol.* **3**, 316 (1992).
- [58] R. I. Hall, Y. Lu, Y. Morioka, T. Matsui, T. Tanaka, H. Yoshii, T. Hayaishi, and K. Ito, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 2435 (1995).
- [59] D. M. P. Holland, D. A. Shaw, M. A. Hayes, L. G. Shpinkova, E. E. Rennie, L. Karlsson, P. Baltzer, and B. Wannberg, *Chem. Phys.* **219**, 91 (1997).
- [60] F. Merkt, P. M. Guyon, and J. Hepburn, *Chem. Phys.* **173**, 479 (1993).

- [61] Y. Morioka, Y. Lu, T. Matsui, T. Tanaka, H. Yoshii, T. Hayaishi, and R. I. Hall, *J. Chem. Phys.* **104**, 9357 (1996).
- [62] C. Y. Ng, *Int. J. Mass Spectrom.* **200**, 357 (2000).
- [63] H. J. Dietrich, K. Müller-Dethlefs, and L. Y. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3530 (1996).
- [64] H. Palm and F. Merkt, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 1 (1997).
- [65] F. Merkt and H. Schmutz, *J. Chem. Phys.* **108**, 10033 (1998).
- [66] A. Osterwalder and F. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1831 (1999).
- [67] S. Willitsch, U. Hollenstein, and F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **120**, 1761 (2004).
- [68] L. Zhu and P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **94**, 5769 (1991).
- [69] R. Seiler, U. Hollenstein, G. M. Greetham, and F. Merkt, *Chem. Phys. Lett.* **346**, 201 (2001).
- [70] U. Hollenstein, R. Seiler, and F. Merkt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 893 (2003).
- [71] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions/index.html>, NIST Nuclear Physics Database, 1999.
- [72] F. Merkt, R. J. Rednall, S. R. Mackenzie, and T. P. Softley, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3526 (1996).
- [73] M. M. Salour, *Opt. Commun.* **22**, 202 (1977).
- [74] U. Schubert, E. Riedle, and H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **84**, 5326 (1986).
- [75] R. H. Page, R. J. Larkin, A. H. Kung, Y. R. Shen, and Y. T. Lee, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1616 (1987).
- [76] E. Cromwell, T. Trickl, Y. T. Lee, and A. H. Kung, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2888 (1989).

- [77] T. Trickl, M. J. J. Vrakking, E. Cromwell, Y. T. Lee, and A. H. Kung, *Phys. Rev. A* **39**, 2948 (1989).
- [78] W. Ubachs, K. S. E. Eikema, W. Hogervorst, and P. C. Cacciani, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2469 (1997).
- [79] K. S. E. Eikema, W. Ubachs, W. Vassen, and W. Hogervorst, *Phys. Rev. A* **55**, 1866 (1997).
- [80] V. Kaufman and C. J. Humphreys, *J. Opt. Soc. Am.* **59**, 1614 (1969).
- [81] F. Brandi, W. Hogervorst, and W. Ubachs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 1071 (2002).
- [82] H. Katô, M. Baba, S. Kasahara, K. Ishikawa, M. Misono, Y. Kimura, J. O'Reilly, H. Kuwano, T. Shimamoto, T. Shinano, C. Fujiwara, M. Ikeuchi, N. Fujita, M. H. Kabir, M. Ushino, R. Takahashi, and Y. Matsunobu, *Doppler-Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule 15000 to 19000 cm⁻¹*, Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo, 2000.
- [83] S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du Spectre d'Absorption de la Molécule d'Iode – 14800-20000 cm⁻¹*, Laboratoire Aimé-Cotton CNRS II, Orsay, 1979.
- [84] S. Gerstenkorn, J. Vergès, and J. Chevillard, *Atlas du Spectre d'Absorption de la Molécule d'Iode – 11000-14000 cm⁻¹*, Laboratoire Aimé-Cotton CNRS II, Orsay, 1982.
- [85] S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du Spectre d'Absorption de la Molécule d'Iode – 14000-15600 cm⁻¹*, Laboratoire Aimé-Cotton CNRS II, Orsay, 1986.
- [86] S. Gerstenkorn, P. Luc, and J. Vergès, *Atlas du Spectre d'Absorption de la Molécule d'Iode*, Edition du CNRS, Orsay (1993).
- [87] U. Hollenstein, *Wellenzahl-Kalibration des Farbstoff-Lasersystems*, Private Kommunikation, Vrije Universiteit Amsterdam, 2004.
- [88] W. Kong, D. Rodgers, J. W. Hepburn, K. Wang, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **99**, 3159 (1993).

- [89] K. P. Huber, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* **355**, 1527 (1997).
- [90] J. W. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **107**, 7106 (1997).
- [91] U. Hollenstein, R. Seiler, A. Osterwalder, M. Somavilla, A. Wüest, P. Rupper, S. Willitsch, G. M. Greetham, B. Brupbacher-Gatehouse, and F. Merkt, *Chimia* **55**, 759 (2001).
- [92] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1981.
- [93] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
- [94] D. Collet, J.-L. Destombes, I. H. Bachir, and T. R. Huet, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 311 (1998).
- [95] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume I, Spectra of Diatomic Molecules*, Krieger, Malabar FL, 1989.
- [96] C. Haridass, C. V. V. Prasad, and S. P. Reddy, *J. Mol. Spectrosc.* **199**, 180 (2000).
- [97] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [98] K. Ueda, *Phys. Rev. A* **35**, 2484 (1987).
- [99] K. Ueda, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 424 (1987).
- [100] R. Signorell and F. Merkt, *Mol. Phys.* **92**, 793 (1997).
- [101] M. Quack, *Mol. Phys.* **34**, 477 (1977).
- [102] K. P. Huber and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.* **92**, 850 (1990).
- [103] P. K. Carroll and K. Yoshino, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **5**, 1614 (1972).
- [104] F. Merkt and T. P. Softley, *Phys. Rev. A* **46**, 302 (1992).
- [105] F. S. Chang and K. Yoshino, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16**, 6581 (1983).

- [106] J. W. C. Johns, in *Molecular Spectroscopy Vol.2*, edited by R. F. Barrow, D. A. Long, and D. J. Millen, chapter 8, Chemical Society Specialist Periodical Report, London, 1974.
- [107] M. Sommovilla, U. Hollenstein, G. M. Greetham, and F. Merkt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 3901 (2002).
- [108] F. Merkt, S. R. Mackenzie, and T. P. Softley, *J. Chem. Phys.* **103**, 4509 (1995).
- [109] T. Trickl, E. F. Cromwell, Y. T. Lee, and A. H. Kung, *J. Chem. Phys.* **91**, 6006 (1989).
- [110] E. Lindholm, *Arkiv för Fysik* **40**, 103 (1968).
- [111] M. Ogawa and S. Ogawa, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 393 (1972).
- [112] S. Ogawa and M. Ogawa, *J. Mol. Spectrosc.* **49**, 454 (1974).
- [113] P. Hammond, G. C. King, J. Jureta, and F. H. Read, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18**, 2057 (1985).
- [114] M. Eidelsberg and F. Rostas, *Astron. Astrophys.* **235**, 472 (1990).
- [115] M. Komatsu, T. Ebata, T. Maeyama, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **103**, 2420 (1995).
- [116] L. Singleton, P. Brint, and G. P. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 2699 (1995).
- [117] J. Tennyson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 6185 (1996).
- [118] P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Källne, C. Strömholm, J. Larsson, A. Persson, and R. Zerne, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 173 (1993).
- [119] A. Mellinger, C. R. Vidal, and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.* **104**, 8913 (1996).
- [120] A. D. Buckingham, B. J. Orr, and J. M. Sichel, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **268**, 147 (1970).
- [121] J. Xie and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **97**, 2891 (1992).

- [122] F. Merkt and T. P. Softley, *Int. Rev. Phys. Chem.* **12**, 205 (1993).
- [123] M. Ford, R. Lindner, and K. Müller-Dethlefs, *Mol. Phys.* **101**, 705 (2003).
- [124] J. Xie and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **93**, 3033 (1990).
- [125] M. G. Bawendi, B. D. Rehfuss, B. M. Dinelli, M. Okumura, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **90**, 5910 (1989).
- [126] S. S. Lee and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **94**, 1698 (1991).
- [127] T. R. Huet, Y. Kabbadj, C. M. Gabrys, and T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 206 (1994).
- [128] J. W. Rabalais, L. Karlsson, L. O. Werme, T. Bergmark, and K. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **58**, 3370 (1973).
- [129] W. Habenicht, G. Reiser, and K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **95**, 4809 (1991).
- [130] G. Reiser, W. Habenicht, and K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **98**, 8462 (1993).
- [131] B. Niu and M. G. White, *J. Chem. Phys.* **104**, 2136 (1996).
- [132] H. Dickinson, D. Rolland, and T. P. Softley, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* **355**, 1585 (1997).
- [133] H. Dickinson, D. Rolland, and T. P. Softley, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5590 (2001).
- [134] D. Edvardsson, P. Baltzer, L. Karlsson, B. Wannberg, D. M. P. Holland, D. A. Shaw, and E. E. Rennie, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 2583 (1999).
- [135] D. T. Cramb and S. C. Wallace, *J. Chem. Phys.* **101**, 6523 (1994).
- [136] C. A. Raptis and S. T. Pratt, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 281 (1999).
- [137] W. E. Conaway, R. J. S. Morrison, and R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 429 (1985).

- [138] K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **95**, 4821 (1991).
- [139] R. Signorell, H. Palm, and F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **106**, 6523 (1997).
- [140] D. Townsend and K. L. Reid, *J. Chem. Phys.* **112**, 9783 (2000).
- [141] S. T. Pratt, *J. Chem. Phys.* **117**, 1055 (2002).
- [142] J. H. Glowia, S. J. Riley, S. D. Colson, and G. C. Nieman, *J. Chem. Phys.* **73**, 4296 (1980).
- [143] M. N. R. Ashfold, C. L. Bennett, and R. J. Stickland, *Comments At. Mol. Phys.* **19**, 181 (1987).
- [144] M. N. R. Ashfold and S. R. Langford, in *The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry - Low and High Rydberg States*, edited by C. Sándorfy, chapter 2, page 23, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
- [145] J. A. Bacon and S. T. Pratt, *J. Chem. Phys.* **113**, 7188 (2000).
- [146] C. A. Raptis and S. T. Pratt, *J. Chem. Phys.* **115**, 2483 (2001).
- [147] D. Papoušek, *J. Mol. Struct.* **100**, 179 (1983).
- [148] Š. Urban, D. Papoušek, S. P. Belov, A. F. Krupnov, M. Y. Tret'yakov, K. Yamada, and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 16 (1983).
- [149] M. S. Child and Ch. Jungen, *J. Chem. Phys.* **93**, 7756 (1990).
- [150] A. Osterwalder, R. Seiler, and F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **113**, 7939 (2000).
- [151] <http://www.stanford.edu/class/ee231/LectureNotes/Lecture%2025-Fiber-TiS.pdf>, M. M. Fejer, Lecture Notes Laser Course Ginzton Laboratory, Stanford University, USA, 2003.
- [152] D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **36**, 2757 (1962).
- [153] B. F. Gachter and J. A. Koningstein, *J. Chem. Phys.* **60**, 2003 (1974).
- [154] P. F. Moulton, *Präsentation an der 12. internationalen Konferenz für Quantenelektronik*, München, 1982.

- [155] P. F. Moulton, *Opt. News* **8**, 9 (1982).
- [156] P. F. Moulton, *Laser Focus* **19**, 83 (1983).
- [157] G. F. Albrecht, J. M. Eggleston, and J. J. Ewing, *Opt. Commun.* **52**, 401 (1985).
- [158] B. K. Sevast'yanov, K. S. Bagdasarov, E. A. Fedorov, V. B. Semsnov, I. N. Tsigler, K. P. Chirkina, L. S. Starostina, A. P. Chirkin, A. A. Minaev, V. P. Orekhova, V. F. Seregin, A. N. Kolerov, and A. N. Vratskii, *Sov. Phys. Crystallog.* **29**, 566 (1985).
- [159] L. Esterowitz, R. Allen, and C. P. Khattak, *Präsentation an der 1st Annual Conference on Tunable Solid State Lasers*, La Jolla CA, 1984.
- [160] P. Lacovara, L. Esterowitz, and R. Allen, *Opt. Lett.* **10**, 273 (1985).
- [161] P. Albers, E. Stark, and G. Huber, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 134 (1986).
- [162] P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 125 (1986).
- [163] T. D. Raymond and A. V. Smith, *Opt. Lett.* **16**, 33 (1991).
- [164] C. E. Hamilton, *Opt. Lett.* **17**, 728 (1992).
- [165] B. Pati and J. Borysow, *Appl. Opt.* **36**, 9337 (1997).
- [166] D. J. Binks, L. A. W. Gloster, T. A. King, and I. T. McKinnie, *Appl. Opt.* **36**, 9371 (1997).
- [167] T. Walther, M. P. Larsen, and E. S. Fry, *Appl. Opt.* **40**, 3046 (2001).
- [168] *Introduction to Acousto-Optics*, Brimrose Corporation of America, Baltimore MD, 1998.
- [169] *Akusto-Optik*, ELS Elektronik Laser System GmbH, Gross-Zimmern, 2000.
- [170] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin, fourth edition, 2000.

- [171] K. F. Wall, R. L. Aggarwal, M. D. Sciacca, H. J. Zeiger, R. E. Fahey, and A. J. Strauss, *Opt. Lett.* **14**, 180 (1989).
- [172] M. S. Fee, K. Danzmann, and S. Chu, *Phys. Rev. A* **45**, 4911 (1992).
- [173] S. Gangopadhyay, N. Melikechi, and E. E. Eyler, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 231 (1994).
- [174] N. Melikechi, S. Gangopadhyay, and E. E. Eyler, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 2402 (1994).
- [175] E. E. Eyler, A. Yiannopoulou, S. Gangopadhyay, and N. Melikechi, *Opt. Lett.* **22**, 49 (1997).
- [176] L. Allen, D. G. C. Jones, and D. G. Schofield, *J. Opt. Soc. Am.* **59**, 842 (1969).
- [177] F. Brandi, I. Velchev, W. Hogervorst, and W. Ubachs, *Phys. Rev. A* **64**, 032505 (2001).
- [178] M. D. Plimmer, P. E. G. Baird, C. J. Foot, D. N. Stacey, J. B. Swan, and G. K. Woodgate, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, L241 (1989).
- [179] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 229 (1961).
- [180] T. W. Hänsch, K. C. Harvey, G. Meisel, and A. L. Schawlow, *Opt. Commun.* **11**, 50 (1974).
- [181] T. W. Hänsch, S. A. Lee, R. Wallenstein, and C. Wieman, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 307 (1975).
- [182] S. A. Lee, R. Wallenstein, and T. W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1262 (1975).
- [183] S. A. Lee, J. Helmcke, J. L. Hall, and B. P. Stoicheff, *Opt. Lett.* **3**, 141 (1978).
- [184] H. Knöckel, B. Bodermann, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **28**, 199 (2004).
- [185] H. Knöckel, *Simulierte Linienpositionen in molekularem Iod zwischen 13350 cm^{-1} und 13355 cm^{-1}* , Private Kommunikation, Universität Hannover, 2004.

-
- [186] W. H. King, *Isotope Shifts in Atomic Spectra*, Plenum Press, New York, 1984.
- [187] L. Veseth, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **18**, 3463 (1985).
- [188] N. F. Ramsey, Phys. Rev. **78**, 695 (1950).
- [189] S. Cavalieri, R. Eramo, M. Materazzi, C. Corsi, and M. Bellini, Phys. Rev. Lett. **89**, 133002 (2002).
- [190] K. Homann, editor, *Größen, Einheiten und Symbole in der physikalischen Chemie / International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, VCH, Weinheim, 1996, Dt. Ausg. der Empfehlungen 1993.

Publikationen

1. F. Merkt, A. Osterwalder, R. Seiler, R. Signorell, H. Palm, H. Schmutz, and R. Gunzinger, "High Rydberg states of Argon: Stark effect and field-ionization properties", *J. Phys. B* **31**, 1705 (1998).
2. A. Osterwalder, R. Seiler, and F. Merkt, "The hyperfine structure in low- ℓ , high- n Rydberg states of ortho-H₂ by millimeter wave spectroscopy", *J. Chem. Phys.* **113**, 7939 (2000).
3. U. Hollenstein, R. Seiler, H. Schmutz, M. Andrist, and F. Merkt, "Selective field ionization of high Rydberg states: Application to zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy", *J. Chem. Phys.* **115** (12), 5461 (2001).
4. R. Seiler, U. Hollenstein, G. M. Greetham, and F. Merkt, "Rydberg-state-resolved zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.* **346**, 201 (2001).
5. R. Seiler, U. Hollenstein, G. M. Greetham, and F. Merkt, *ERRATUM* to "Rydberg-state-resolved zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy" [*Chem. Phys. Lett.* **346**, 201 (2001)], *Chem. Phys. Lett.* **350**, 189 (2001).
5. U. Hollenstein, R. Seiler, A. Osterwalder, M. Somavilla, A. Wüest, P. Rupper, S. Willitsch, G.M. Greetham, B. Brupbacher-Gatehouse, and F. Merkt, "High-Resolution Vacuum Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", *Chimia* **55**, 759 (2001).
6. U. Hollenstein, R. Seiler, and F. Merkt, "Determination of the ionisation potential of krypton by Rydberg-state-resolved threshold-ionisation spectroscopy", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** (5), 893 (2003).
7. R. Seiler, U. Hollenstein, T. P. Softley, and F. Merkt, "High-resolution threshold-ionization spectroscopy of NH₃", *J. Chem. Phys.* **118** (22), 10024 (2003).
8. G. M. Greetham, U. Hollenstein, R. Seiler, W. Ubachs, and F. Merkt, "High-resolution VUV photoionization spectroscopy of HD between the X ²Σ⁺ v⁺ = 0 and v⁺ = 1 thresholds", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2528 (2003).

9. J. J. Kay, D. S. Byun, J. O. Clevenger, X. Jiang, V. Petrovic, R. Seiler, J. R. Barchi, A. J. Merer, and R. W. Field, "Spectrum-only assignment of core-penetrating and core-nonpenetrating Rydberg states of calcium monofluoride", G. Herzberg Memorial Issue, *Can. J. Chem.* **82** (6), xxx (2004).

Eingeladene Vorträge

1. "Light Generation below 105 nm: Two-Photon Resonant Sum-Frequency Mixing in a Four-Wave Mixing Process",
Kolloquium, Laser Centre, Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande, 20. Oktober 2000.
2. "High Resolution XUV-Lab in ETH Zürich",
Kolloquium, Department of Chemistry, MIT, Cambridge MA, USA, 2. April 2001.
3. "Die Forschung in der Gruppe von Prof. Dr. F. Merkt",
Vortrag für den *Lions Club Lägern*, ETH Zürich, 11. März 2003.
4. "High-resolution threshold-ionization spectroscopy",
Kolloquium, Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Zürich, 28. Oktober 2003.
5. "Generation of Fourier-transform limited nanosecond laser pulses of programmable shape and length from the infrared to the extreme ultraviolet",
Optical Sciences Symposium, Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Zürich, 17. März 2004.

Posterpräsentationen

1. "Autoionization dynamics of argon in the presence of dc electric fields"
R. Seiler, U. Hollenstein, and F. Merkt, Gordon Research Conference (Molecular Electronic Spectroscopy and Dynamics), New London, New Hampshire, USA, August 2000.

2. "High-resolution threshold ionization study of NH_3 and its deuterated isotopomers"

R. Seiler, U. Hollenstein, and F. Merkt, The 17th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prag, Tschechische Republik, September 2002.

3. "New developments in high-resolution photoelectron spectroscopy: Application to CO"

R. Seiler, U. Hollenstein, L. Imbach, and F. Merkt, The 17th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prag, Tschechische Republik, September 2002.

4. "Rydberg-State-Resolved Threshold-Ionization spectroscopy: Application to CO^+ and NH_3^+ "

R. Seiler and F. Merkt, Eighteenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, Frankreich, September 2003.

Curriculum Vitae

Personalien

Name: Robert Seiler
Geburtstag: 19. April 1973
Geburtsort: Zürich
Nationalität: Schweizer

Ausbildung

1980 – 1986 Primarschule, Niederhasli (ZH)
1986 – 1992 Kantonsschule Zürcher Unterland, Bülach (ZH), humanistische Matura Typus A
1993 – 1999 Studium an der ETH Zürich in “Interdisziplinären Naturwissenschaften”, Schwerpunkt Physik
Winter 1998/99 Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Merkt am Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Zürich (“Hochauflösende VUV-UV-Millimeterwellen-Spektroskopie des H₂-Moleküls”)
April 1999 Abschluss des Studiums (Dipl. Natw. ETH)
1999 Studium der chinesischen Sprache an der Yunnan Universität, Kunming, P.R.China
1999 – 2004 Dissertation bei Prof. Dr. F. Merkt am Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Zürich
2001 Viermonatiges Forschungsprojekt über die Eigenschaften der Rydbergzustände von Erdalkali-Halogeniden bei Prof. Dr. R. W. Field am Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge MA, USA

Andere Aktivitäten

- Assistenz in den Vorlesungen “Allgemeine Chemie (PC)” und “Thermodynamik”
- Betreuung und Versuchsaufbau im “Praktikum in Physikalischer Chemie”
- Betreuung der Semesterarbeit von Lukas Imbach
- Mitglied der Unterrichtskommission der Abteilung “Interdisziplinäre Naturwissenschaften”

Sprachen

Deutsch, Englisch, Chinesisch (Mandarin), Französisch, Spanisch

Danksagung

Ich bedanke mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. Frédéric Merkt, der mir in den vergangenen Jahren die Möglichkeit gab, in die Geheimnisse der Spektroskopie einzutauchen. Er hat sich immer viel Zeit für mich genommen und hat mich mit seiner euphorischen Art für die Wissenschaft begeistert.

Grosser Dank gebührt auch der ganzen Forschungsgruppe. Wir hatten stets die Möglichkeit, in einem lockeren und lustigen Klima zu arbeiten. Insbesondere danke ich Urs Hollenstein für seine “nicht unüberschäumende” Hilfe während der letzten Jahre. Ich kenne keinen hilfsbereiteren Menschen als ihn! Andreas “Andrej” Osterwalder, Stefan “Lood” Willitsch, Gregory “Shaggy” Greetham und Andrea Wüest danke ich für die mentale Unterstützung während dieser Arbeit, für die bleibende Schloot-Kunst und für die überaus einfallsreichen und brauchbaren Geschenke... Thomas Paul gebührt mein Dank für die Hilfe am Ti:Sa-Laser und für die Auswertung der Xenon-Isotopenverschiebung. Marcel Somnavilla danke ich für die Unterstützung bezüglich Unix und LaTeX. Des Weiteren danke ich Irène Müller, Marie-Therese Werder, Margrit Jörger, Ruth Signorell, Bethany Brupbacher-Gatehouse, Hartmut Palm, Martin Schäfer, Patrick Rupper, Edward Vliegen, Qian Ximei, Oliver Zehnder, Hans Jakob Wörner und Anna Milena Gräfin von der Schulenburg.

Für die mechanische Hilfe will ich mich ganz besonders bei René Gunzinger und Marco Vecellio bedanken. Immer haben sie meine Spezialwünsche erfüllt. Ebenso danke ich Markus Andrist und Hansjürg Schmutz für die Unterstützung in akustooptischen und elektronischen Problemen. Des Weiteren gebührt mein Dank Prof. Dr. Wim Ubachs für die wissenschaftlichen Tipps, PD Dr. Michael Hippler für die fruchtbaren Gespräche und den Test-Ti:Sa-Kristall, Dr. Horst Knöckel für die zur Verfügung gestellten Iod-Kalibrationsdaten und Ilja Gerhardt für die intensive Benutzung des Glasfaserschneiders.

Herrn Prof. Dr. Vahid Sandoghdar möchte ich für die Übernahme des Korreferates ganz herzlich danken.

Ferner gilt mein Dank dem Schweizerischen Nationalfonds und der ETH Zürich für die finanzielle Unterstützung.

Für meine wunderbare und lehrreiche Zeit am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge USA danke ich ganz herzlich Prof. Dr. Robert W. Field, Prof. Dr. Anthony J. Merer und Dr. Jason Clevenger. Sie haben mir die interessante Welt der Erdalkali-Halogenide näher gebracht.

Im Übrigen bin ich der Meinung, dass folgenden Personen gedankt werden soll: Meinen lieben Eltern Silke und Paul Seiler, meiner Schwester Margrit Tentor und meinem Bruder Peter Seiler, Adrian Tentor, Nicole Seiler, Silvio "Pester" Burkhard, Thomas "Qapla" Hausherr, Candice "Krümel" Richner, Gregoire "Schmuck" Zelenka, Martin "Tinu" Brodbeck, Jürg "Jorginho" Wolf, Urs C. Stocker, den Wickerbrüdern, Gene Roddenberry, William Shatner, Patrick Stewart, Calvin & Robin, Nancy, Elvis, 222, Lao Zi, Xun Zi, Sung Hi Lee, Lem, Jeffrey Lebowski, Walter Sobchak, Theodore Donald Karabatsos, Alex & The Droogs, Ludwig van, Egregius Schlochtus, dem so-yo-Rapper und den Werwölfen von Cugnasco.

Seltsam, aber so steht es geschrieben...

...to boldly go where no one has gone before...