

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Licht und seine Wechselwirkung mit Materie

2.1.1 Allgemeine Eigenschaften von Licht

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen beruhen auf der Wechselwirkung von Licht mit Materie. Dabei werden Elektronen des betrachteten Systems zunächst angeregt und anschließend durch Ionisation aus dem System entfernt. Die für die Promotion von Elektronen in angeregte Zustände bzw. zur Ionisation benötigte Energie erhält das System in Form von UV-Licht.

Licht kann durch ein elektromagnetisches Wechselfeld beschrieben werden, wobei die Vektoren der elektrischen Feldstärke E und der magnetischen Induktion B sowohl senkrecht aufeinander als auch senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stehen⁴⁵. Bleibt die Richtung der Vektoren konstant und liegt der elektrische sowie der magnetische Anteil der elektromagnetischen Strahlung jeweils in einer Ebene, dann spricht man von linear polarisiertem Licht. Das Licht ist zirkular polarisiert, wenn sich die Richtung der Vektoren ändert und die Spitzen der Vektoren z. B. eine helixiale Drehung beschreiben.

Die Energie der elektromagnetischen Strahlung ist proportional zur Frequenz ν des elektromagnetischen Wechselfelds. Für einen Lichtquant, ein Photon, ergibt sich die Energie:

$$\text{Gl. 2-1} \quad E = h \nu.$$

Die Proportionalitätskonstante h ist das Plancksche Wirkungsquantum $h = 6.62606876(52) \cdot 10^{-34}$ Js. Die Frequenz ν kann durch die Wellenlänge λ des Lichts bzw. durch die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ausgedrückt werden:

$$\text{Gl. 2-2} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = c \tilde{\nu}.$$

Die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum beträgt $c = 299792458 \text{ m/s}^{46}$; dieser Wert ist exakt und wird daher ohne Fehler angegeben.

Licht kann mit Atomen oder Molekülen unter Absorption oder Emission von Photonen wechselwirken. Dabei müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Zum Ersten muss das Photon die Energie $h\nu$ haben, die der Energiedifferenz ΔE der beteiligten Energiezustände E'' und E' des betrachteten Systems entspricht:

$$\text{Gl. 2-3} \quad \Delta E = E' - E'' = h\nu = hc\tilde{\nu}.$$

E'' steht dabei für den energetisch niedrigeren und E' für den höheren Zustand.

Außerdem muss das Übergangsmoment R von Null verschieden sein. Aus dieser Bedingung leiten sich die unten besprochenen Auswahlregeln ab. Das Übergangsmoment R ergibt sich aus folgendem Integral mit dem Operator des elektrischen Dipolmoments μ :

$$\text{Gl. 2-4} \quad R = \langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle.$$

Die Wellenfunktion des oberen Zustands ist ψ' , die des unteren ψ'' . Die Intensität eines Übergangs ist proportional zum Quadrat des Übergangsmoments.

2.1.2 Ionisation, Autoionisation und Mehrphotonenionisation

Bei der Ionisation erfolgt ein optischer Übergang vom Neutralzustand in das Ionisationskontinuum. Man spricht daher auch von direkter Ionisation des Moleküls AB:



Die hierbei benötigte Energie nach Gl. 2-1 wird als Ionisierungspotential (IP) bezeichnet. Hierbei wird zwischen adiabatischem IP (IP_{ad}) und vertikalem IP (IP_{ver}) unterschieden; das IP_{ad} ergibt sich aus einem 0-0-Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des neutralen Moleküls in den Schwingungsgrundzustand des Kations. Nach der Born-Oppenheimer-Näherung bleibt die Molekülgeometrie während eines elektronischen Übergangs erhalten. Weichen jedoch die Geometrien der Potentialkurven von Neutral- und Ionenzustand voneinander ab, z.B. indem sich die Kernabstände unterscheiden, so ist der 0-0-

Übergang nicht mehr bevorzugt und es erfolgt ein vertikaler Übergang. IP_{ver} ist dabei naturgemäß größer als IP_{ad} .

Neben der direkten Ionisation kann ein System auch autoionisieren. Dabei erfolgt ein Übergang in einen angeregten diskreten Elektronenzustand, welcher oberhalb des niedrigsten Ionisierungspotentials liegt. Kopplung⁴⁷ des angeregten elektronischen Zustands mit dem Ionisationskontinuum führt zur Autoionisation, welche in Analogie zur Prädissoziation auch Präionisation⁴⁸ genannt wird:



Dieser Mechanismus spielt für die in dieser Arbeit betrachteten Übergänge jedoch keine Rolle und findet nur der Vollständigkeit halber Erwähnung.

Die zur Ionisation benötigte Energie muss dem System nicht zwangsläufig durch ein einziges Photon zur Verfügung gestellt werden. Es können auch mehrere Photonen zur Ionisation führen, man spricht dann von **Multi-Photonen-Ionisation (MPI)**. Korrekterweise wird daher Gl. 2-1 besser dargestellt als:

$$\text{Gl. 2-7} \quad E = n h \nu.$$

Hierbei sei allerdings darauf hingewiesen, dass Mehrphotonenprozesse bei kleinen Lichtintensitäten I eine sehr niedrige Übergangswahrscheinlichkeit W haben – bei einem Einphotonenübergang ist W proportional zu I , bei einem Zweiphotonenprozess steigt W mit I^2 und bei einem Dreiphotonenprozess mit I^3 . Die für die Mehrphotonenübergänge benötigten Intensitäten werden durch die Verwendung von Lasern erreicht. Arbeiten mit MPI-Experimenten kamen daher mit der Entwicklung von Lasern auf, die große Photonendichten liefern können.

Ein Spezialfall der Multi-Photonen-Ionisation ist resonante Mehrphotonenionisation (**Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation, REMPI**). Dabei wird bei einem $(n+m)$ REMPI-Prozess das System mit n -Photonen in einen resonanten Zustand angeregt, der in der Regel wenige Elektronenvolt unter dem ersten Ionisierungspotential liegt und dann mit m -Photonen (meist $m = 1$) ionisiert. Es können dabei sowohl n -Photonen derselben Energie (Einfarbenprozess) als auch Photonen verschiedener Energie verwendet werden (Zweifارben bzw. Mehrfarben REMPI-Prozess). Auch wenn sich die n - und m -Photonen in ihrer Energie unterscheiden, spricht man von Mehrfarbenprozessen. Als resonante Zustände werden häufig Rydbergzustände

gewählt, die bei der Ionisation in den Ionengrundzustand führen. In Abbildung 2-1 ist ein (2+1) REMPI-Prozess schematisch anhand eines Energieniveaudiagramms gezeigt. Der Übergang erfolgt in diesem Beispiel aus dem HCl-Grundzustand in den Ionengrundzustand des HCl. Als resonante Zwischenstufe dient der $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand des HCl.

Bei REMPI-Untersuchungen werden in der Regel durchstimmbare Farbstofflaser verwendet, dabei wird durch kontinuierliches Verändern der Laserwellenlänge ein REMPI-Spektrum aufgenommen. Die Resonanzen spiegeln die Energieniveaus der beteiligten resonanten Zustände wider. Da die zu untersuchenden Substanzen ionisiert werden, können sie massenspektroskopisch nachgewiesen werden und es wird kein weiterer Laser zum Produktnachweis benötigt. Die REMPI-Spektren erhält man durch Integration der Massenspektren bei der jeweiligen Laserenergie.

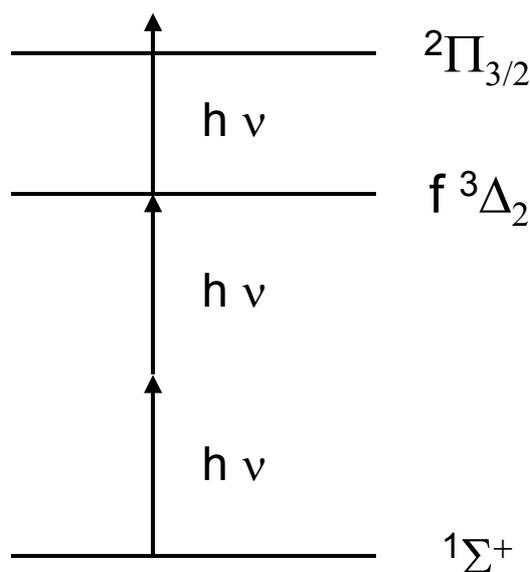
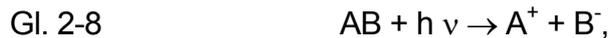


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung eines (2+1) RempI-Prozess.

Mit Hilfe der REMPI-Technik kann man so rotationsaufgelöste Spektren von elektronisch angeregten Zuständen erhalten. Molekülonen können zustandsselektiv präpariert werden. Außerdem können durch die Mehrphotonen-Anregungen Zustände untersucht werden, die mit Einphotonenprozessen aufgrund der Auswahlregeln (s.u.) nicht erreichbar sind.

2.1.3 Dissoziation und Prädisssoziation

Neben der Anregung von Molekülen in diskrete, gebundene Zustände können durch Wechselwirkung mit Licht chemische Systeme in repulsive Zustände angeregt werden, was zum Zerfall des Moleküls führt. Verschiedene repulsive Zustände eines Moleküls können dabei zu unterschiedlichen Reaktionskanälen konvergieren. Für ein neutrales Molekül AB sind z.B. folgende Zerfälle denkbar:

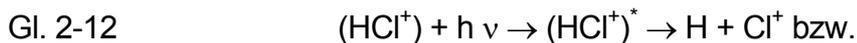


Der Prozess nach Gl. 2-8, bei dem geladene Adukte entstehen, wird direkte Ionenpaarbildung genannt, der nach Gl. 2-9 direkte Photodissoziation; es werden neutrale Produkte gebildet.

Die direkte Photodissoziation kann unterhalb des Ionisierungspotentials des Moleküls erfolgen, es können jedoch natürlich auch ionisierte Systeme photodissoziiert werden. Für die in dieser Arbeit u.a. untersuchte Photodissoziation von zweiatomigen Molekülionen wie dem HCl^+ sind folgende Zerfallsreaktionen möglich:



In der Regel tritt jedoch die direkte Photodissoziation und insbesondere die direkte Ionenpaarbildung gegenüber der Prädisssoziation in den Hintergrund⁴⁹. Die Prädisssoziation erfolgt durch Wechselwirkung eines angeregten elektronischen mit einem repulsiven Zustand. Der gebundene $\text{A}^2\Sigma^+$ -Zustand des HCl^+ -Kations z.B. prädisssoziiert durch Spin-Bahn-Kopplung mit drei nicht gebundenen $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$ und $^4\Pi$ -Zuständen, welche die Potentialkurve des beteiligten gebundenen elektronischen Zustands unterhalb seiner Dissoziationsschwelle kreuzen. Auf diese Situation wird später unter Bezugnahme auf die beteiligten Potentialkurven nochmals eingegangen werden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Fragmentionen entstehen alle bei Prozessen, die auf Prädisssoziation beruhen. Für das HCl^+ -Kation seien hier zwei mögliche Reaktionskanäle angedeutet:



Hierbei wird das HCl^+ -Kation durch ein Photon in den Bereich angeregt, der energetisch über dem Kreuzungspunkt des gebundenen und des nicht gebundenen Zustands, jedoch unterhalb der Dissoziationsschwelle des gebundenen Zustands liegt. Das angeregte Molekül prädissoziiert sodann durch Wechselwirkung der beiden Zustände. Diese Überlegungen sind auch für das DCI^+ gültig.

2.2 Rydbergzustände

Die Ionisation der Moleküle erfolgt bei den dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen durch REMPI-Prozesse, bei welchem ein Rydbergzustand als resonante Zwischenstufe fungiert. Die hierbei erreichte Selektivität im Hinblick auf die Zustandverteilung in den gebildeten Ionen rührt von den beteiligten Rydbergzuständen her. Daher soll an dieser Stelle eine kurze Beschreibung dieser Zustände erfolgen.

Man spricht von einem Rydbergzustand, wenn bei der Anregung eines Elektrons von Atomen oder Molekülen unter Änderung der Hauptquantenzahl n des angeregten Elektrons der angeregte Zustand nicht mehr zur Valenzschale der Atome oder Moleküle gehört. Rydbergorbitale sind relativ groß und diffus, das Elektron in einem Rydbergorbital ist weit vom Kern entfernt. Es wechselwirkt weder mit dem Kern noch mit den Rumpfelektronen nennenswert. Der Molekülrumpf erscheint dem angeregten Elektron als Punktladung und man kann es betrachten, als hielte es sich in einem Atomorbital mit einer wasserstoffähnlichen Wellenfunktion⁵⁰ auf. Ist das Rydbergelektron ausreichend weit vom Molekülrumpf entfernt, so ähnelt dieser in seiner Gleichgewichtsstruktur schon der des Ions. Rydbergzustände stellen somit gewissermaßen einen Übergang zwischen neutralen Molekülen und Molekülionen dar. Die energetisch niedrigsten Rydbergzustände liegen etwa bei einer Energie von 75% des Ionisationspotentials.

Das Spektrum des Wasserstoffatoms lässt sich mit einer Serienformel beschreiben, bei der die Hauptquantenzahl n eine beliebige ganze Zahl und R die Rydbergkonstante ist:

$$\text{Gl. 2-14} \quad \Delta E = h c R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Bei Mehrelektronenatomen muss die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt werden, so dass sich die effektive Hauptquantenzahl n' nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Gl. 2-15} \quad n' = (n - \delta).$$

Hierbei ist n eine ganze Zahl und δ ein Korrekturwert, der Quantendefekt. Die Größe des Quantendefekts wird mit steigender Quantenzahl l des Elektrons kleiner, denn das Elektron hält sich dann weiter vom Kern entfernt auf und es „sieht“ den Moleküllumpf als Punktladung. Der Quantendefekt ist für s-Elektronen am größten, da diese den Moleküllumpf sehr stark durchdringen.

Die Spektren der Rydbergzustände eines Moleküls können, da die Rydbergorbitale Atomorbitalen ähneln, auch mit einer Serienformel beschrieben werden:

$$\text{Gl. 2-16} \quad E_n = \frac{IP - R}{(n - \delta)^2}.$$

In dieser Gleichung ist E_n die Energie des n -ten Energieniveaus, IP die Ionisierungsenergie für die entsprechende Rydbergserie.

2.3 Rotations-, Schwingungs- und elektronische Zustände

Zum Verständnis der in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse, insbesondere der erhaltenen Spektren, soll in diesem Kapitel dargestellt werden, wie die Energie in molekularen Systemen auf verschiedene Zustände verteilt ist. Die Überlegungen führen in letzter Konsequenz zu den Auswahlregeln für spektroskopische Übergänge, denen man entnehmen kann, welche Übergänge durch die oben beschriebene

Wechselwirkung von Licht mit Materie möglich sein sollten und welche nicht. Hieraus ergibt sich die Zuordnung und damit das Verständnis der vorgestellten Spektren.

Neben der Translationsenergie kann einem Molekül eine bestimmte Rotations-, Schwingungs- und elektronische Energie zugeordnet werden. Für Moleküle gelten dabei die Regeln der Quantenmechanik, das System kann also jeweils nur diskrete Zustände besetzen. Bei der vorliegenden Arbeit werden Übergänge von einem elektronischen Zustand eines Moleküls in einen anderen beobachtet. Innerhalb eines elektronischen Zustands kann das System verschiedene Schwingungszustände besetzen und dies geschieht unter Population unterschiedlicher Rotationsniveaus. Das Experiment erlaubt Rotationsauflösung, daher soll zunächst eine Betrachtung der Molekülrotation erfolgen.

2.3.1 Molekülrotation

In der klassischen Mechanik ist die Rotationsenergie E_{rot} eines linearen Kreisels mit zwei Massepunkten m_1 und m_2 , die durch einen masselosen Stab miteinander verbunden sind, gegeben durch:

$$\text{Gl. 2-17} \quad E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \cdot I \cdot \omega_{\text{rot}}^2 .$$

I ist das Trägheitsmoment um die Rotationsachse, ω_{rot} die Winkelgeschwindigkeit. Zur Beschreibung von kleinen Systemen wie Molekülen stößt die klassische Mechanik jedoch an ihre Grenzen. Es muss die Quantenmechanik herangezogen, die zeitunabhängige Schrödingergleichung aufgestellt und gelöst werden:

$$\text{Gl. 2-18} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2 \cdot \mu}{\hbar^2} E_{\text{kin}} \cdot \Psi = 0 .$$

Ψ ist die Wellenfunktion des starren Rotators; x , y und z sind die Ortskoordinaten, $\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$ die reduzierte Masse und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Man erhält die Energieeigenwerte für den starren Rotator, die die Höhe der Rotationsenergieniveaus angeben.

Die Eigenfunktion Ψ des linearen Rotators entspricht den Kugelflächenfunktionen des Wasserstoffatoms, welche ein Inversionszentrum besitzen. Sie lassen sich im Hinblick auf eine Punktspiegelung am Inversionszentrum folgendermaßen unterscheiden: Bei Wellenfunktionen von Rotationszuständen mit einer ungeraden

Rotationsquantenzahl ändert sich bei der Spiegelung das Vorzeichen der Wellenfunktion, während es bei der Spiegelung von Wellenfunktionen mit einer geraden Rotationsquantenzahl erhalten bleibt. Diese Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion wird als Parität bezeichnet und ist für die Auswahlregeln von Bedeutung.

Nach dem Lösen der Schrödingergleichung für den starren Rotator ergeben sich die diskreten Werte für die Rotationsenergie E_{rot} :

$$\text{Gl. 2-19} \quad E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J \cdot (J + 1).$$

Die Rotationsniveaus divergieren mit Zunahme der Rotationsquantenzahl N . In diesem Fall ist der Gesamtdrehimpuls J gleich dem Rotationsdrehimpuls R , also ist $J = R$. Die Rotationsenergie wird als Termenergie $F_{(J)} = \frac{E_{\text{rot}}}{h \cdot c}$ in cm^{-1} angegeben, $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$ ist die Rotationskonstante. Die Quantenzahl N kann Werte von 0 bis ∞ annehmen.

Damit ergibt sich für lineare Kreisel, wie den zweiatomigen Halogenwasserstoffen, folgende Termenergie:

$$\text{Gl. 2-20} \quad F_{(J)} = B J (J + 1).$$

Es wird bei den vorangegangenen Betrachtungen näherungsweise davon ausgegangen, dass die Moleküle starre Rotatoren sind. Das heißt, die durch die Zentrifugalaufweitung bei höheren Rotationszuständen auftretende Zunahme der Kernabstände unter Abnahme des Trägheitsmoments wird vernachlässigt. Für höhere Rotationszustände ist diese Näherung nicht mehr zulässig und es müssen weitere Terme berücksichtigt werden, die der Zentrifugalaufweitung Rechnung tragen. Für einen linearen Kreisel ändert sich unter Zuhilfenahme zweier Korrekturterme mit den Zentrifugalaufweitungskonstanten D und H Gl. 2-20 zu:

$$\text{Gl. 2-21} \quad F_{(J)} = B J (J + 1) - D J^2 (J + 1)^2 + H J^3 (J + 1)^3.$$

2.3.2 Molekülschwingung

Schwingungen von Molekülen können in erster Näherung durch das Modell des harmonischen Oszillators beschrieben werden. Durch Aufstellen und Lösen der Schrödingergleichung erhält man die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte:

$$\text{Gl. 2-22} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2 \cdot \mu}{\hbar^2} (E_{\text{ges}} + \frac{1}{2} k x^2) \Psi = 0.$$

Hierbei ist $E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} k x^2$ die potentielle Energie des harmonischen Oszillators und x die Auslenkungsordinate aus der Gleichgewichtsposition, bei einem zweiatomigen Molekül ist dies die Differenz zwischen momentanem Kernabstand und dem Gleichgewichtsabstand der Kerne. Der Parameter μ ist die reduzierte Masse der beteiligten Atome und k die Kraftkonstante der Schwingung. Für die Energieeigenwerte des eindimensionalen harmonischen Oszillators gilt⁵¹:

$$\text{Gl. 2-23} \quad E_{(v)} = h \nu_0 (v + \frac{1}{2}).$$

Die Schwingungsquantenzahl v kann hierbei die Werte 0, 1, 2, 3, ... usw. annehmen; ν_0 ist die klassische Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators:

$$\text{Gl. 2-24} \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

Im Gegensatz zum klassischen harmonischen Oszillator hat der quantenmechanische harmonische Oszillator im energetisch niedrigsten Schwingungszustand eine endliche Energie, die Nullpunktsenergie $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$, die sich aus der Heisenbergschen Unschärfebeziehung ergibt.

Der harmonische Oszillator ist nur für kleine Quantenzahlen v eine gute Näherung, reale Moleküle dagegen werden bei höheren Quantenzahlen durch einen parabelförmigen Potentialverlauf unzureichend beschrieben. Hier sind die Schwingungsniveaus nicht mehr äquidistant, sondern konvergieren gegen die Dissoziationsenergie. Die 1929 von Morse vorgeschlagene Potentialform⁵², das Potential eines zweiatomigen Moleküls in Abhängigkeit vom Kernabstand r , liefert eine bessere Beschreibung:

$$\text{Gl. 2-25} \quad V_{(r)} = D_e (1 - e^{-a(r-r_0)})^2.$$

D_e ist die Dissoziationsenergie, r_0 der Kernabstand mit der geringsten potentiellen Energie und a eine Konstante. Für kleine Kern-Kern-Abstände r wird aufgrund der Kern-Kern-Abstoßung die Steigung der Funktion sehr groß, während sie für große Kern-Kern-Abstände r null wird. Für das Morse-Potential kann die Schrödingergleichung analytisch gelöst werden; die entsprechenden Energieeigenwerte ergeben sich nach:

$$\text{Gl. 2-26} \quad E_{(v)} = h\nu(v + \frac{1}{2}) - h\nu r_0 (v + \frac{1}{2})^2.$$

Das Verhalten der Moleküle bei großen Abständen entspricht im klassischen Bild einem anharmonischen Oszillator.

2.3.3 Elektronische Zustände

Abschließend fehlt noch eine Betrachtung der Zustände, die die Elektronen der untersuchten Systeme einnehmen können. Zunächst soll eine Betrachtung von wasserstoffähnlichen Systemen mit einem Elektron erfolgen (z.B. He^+ , Li^{2+}). Das Elektron bewegt sich dabei um den positiv geladenen Kern, der ein kugelsymmetrisches elektrisches Feld hat. Die Bewegung wird durch den Bahndrehimpuls l beschrieben; weiterhin besitzt das Elektron einen Eigendrehimpuls, den Elektronenspin s , der anschaulich, jedoch nicht ganz korrekt, als „Drehung“ des Elektrons um die eigene Achse beschrieben werden kann. Für den Betrag der Vektoren s und l gilt:

$$\text{Gl. 2-27} \quad |s| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \text{ bzw.}$$

$$\text{Gl. 2-28} \quad |l| = \hbar \sqrt{l(l+1)}.$$

Die Bahndrehimpulsquantenzahl l kann dabei die Werte von 0, 1, 2, 3, 4, ... annehmen, die Spinquantenzahl s hat den Wert $\frac{1}{2}$. Liegt, etwa durch Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes, eine raumfeste Achse im System vor, so können die beiden Vektoren mit dieser Achse koppeln. Im Vektorbild kann man sich vorstellen, dass beide Vektoren um diese Achse, üblicherweise als z-Achse des Systems

bezeichnet, präzedieren und bezüglich dieser Achse eine bestimmte Lage einnehmen können. Daraus ergeben sich neue Quantenzahlen, nämlich die magnetische Quantenzahl m_l und die magnetische Spinquantenzahl m_s . Der Betrag der um die z-Achse präzedierenden Vektoren l_z und s_z ergibt sich nach:

$$\text{Gl. 2-29} \quad |l_z| = \hbar m_l \text{ bzw.}$$

$$\text{Gl. 2-30} \quad |s_z| = \hbar m_s .$$

Dabei kann m_l die Werte $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ und m_s Werte von $\pm s$, das heißt $s = \pm \frac{1}{2}$, annehmen.

Bei Systemen mit mehreren Elektronen können die Drehimpulse der einzelnen Elektronen zum Gesamtbahndrehimpuls koppeln; entsprechendes gilt für die Elektronenspins. Hierbei kommen dann Großbuchstaben zur Verwendung:

$$\text{Gl. 2-31} \quad l_1 + l_2 + l_3 + \dots + l_i = L, \quad |L| = \hbar \sqrt{L(L+1)} \text{ und}$$

$$\text{Gl. 2-32} \quad s_1 + s_2 + s_3 + \dots + s_i = S, \quad |S| = \hbar \sqrt{S(S+1)} .$$

Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtspin S koppeln wiederum zum Gesamtdrehimpuls J , dies wird als Russel-Saunders-Kopplung bezeichnet:

$$\text{Gl. 2-33} \quad J = L + S, \quad |J| = \hbar \sqrt{J(J+1)} .$$

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J kann die Werte $L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$ annehmen. Der Gesamtdrehimpuls J koppelt mit dem Kernspin I der Atome wiederum zum Gesamtdrehimpuls F , analog zu Gl. 2-33 gilt:

$$\text{Gl. 2-34} \quad F = J + I, \quad |F| = \hbar \sqrt{F(F+1)} .$$

F kann die Werte $J+I, J+I-1, J+I-2, \dots, |J-I|$ annehmen. Dieser Effekt kann allerdings mit dem hier vorgestellten Laserexperiment nicht aufgelöst werden.

Die Bezeichnung der elektronischen Zustände der Atome erfolgt anhand der Bahndrehimpulsquantenzahl L als Termsymbol mit Großbuchstaben und zwar für

$L = 0, 1, 2, 3, \dots$ mit S, P, D, F, ... und so fort. Hochgestellt vor das Termsymbol schreibt man die Spinmultiplizität $M = 2S+1$ und tiefgestellt hinter das Termsymbol die Gesamtdrehimpulsquantenzahl $J = L+S$:

$$^{2S+1}L_{L+S}.$$

Die Beschreibung elektronischer Zustände zweiatomiger Moleküle entspricht im Grundsatz der der Atome. Allerdings bewegen sich die Elektronen nun nicht mehr wie im Atom in einem kugelsymmetrischen Feld. Vielmehr existiert hier ein zur Kernbindungsachse symmetrisches Feld. Wie im Atom werden alle Bahndrehimpulse der beteiligten Elektronen l_i zum Gesamtbahndrehimpuls L gekoppelt. Der Vektor L präzediert mit hoher Frequenz um die Kernbindungsachse, damit ist sein Betrag nicht länger definiert, wohl aber seine Komponente entlang der Kernbindungsachse $\Lambda \hbar$.

Die Quantenzahl Λ kann Werte von $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ annehmen. Für den Betrag von Λ gilt:

$$\text{Gl. 2-35} \quad |\Lambda| = \hbar \Lambda.$$

Die Klassifizierung der elektronischen Zustände in zweiatomigen Molekülen erfolgt durch Termsymbole unter Verwendung der griechischen Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$ für $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Sie entsprechen den S, P, D, F, G, ... Zuständen bei den Atomen.

Alle Zustände mit $\Lambda > 0$ sind zweifach entartet. Anschaulich, im klassischen Bild, kann man sich dies als Drehung im oder gegen den Uhrzeigersinn um die Kernverbindungsachse vorstellen. Auf die sich hieraus ergebenden Konsequenzen für die in dieser Arbeit diskutierten spektralen Übergänge wird im Abschnitt 2.4.2 eingegangen.

Im Molekül wird wie im Atom der Gesamtspindrehimpuls aus den Drehimpulsen der einzelnen Elektronen zusammengesetzt (s. Gl. 2-32). Die sich hieraus ableitende Spinmultiplizität $M = 2S + 1$ wird wiederum oben links an das Termsymbol geschrieben.

Auch der Vektor des Spindrehimpuls präzediert um die Kernverbindungsachse des Moleküls, seine Projektion auf die Kernverbindungsachse wird mit Σ bezeichnet. Die

Spinquantenzahl Σ sollte dabei nicht mit dem Termsymbol Σ für $\Lambda = 0$ -Zustände verwechselt werden. Ihr Betrag ist definiert als:

$$\text{Gl. 2-36} \quad |\Sigma| = \hbar \Sigma.$$

Sie entspricht der Quantenzahl m_s in Atomen und kann Werte von + bis - S annehmen.

Analog zum Gesamtdrehimpuls J beim Atom kombiniert man beim Molekül die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl Λ und die Gesamtspindrehimpulsquantenzahl Σ zum elektronischen Gesamtdrehimpuls Ω . Dieser wird unten rechts an das Termsymbol des Zustands geschrieben. Die Bezeichnung elektronischer Zustände zweiatomiger Moleküle ergibt sich demnach folgendermaßen:

$$^M \Lambda_{\Omega}.$$

Entsprechend der Spinmultiplizität ergeben sich verschiedene Komponenten eines Zustands. So existieren z.B. für einen $^2\Pi$ -Zustand mit der Multiplizität $M = 2$ und der Bahndrehimpulsquantenzahl $\Lambda = 1$ die beiden Komponenten $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$. Durch Spin-Bahn-Wechselwirkung werden diese Komponenten in ihrer Energie gegeneinander verschoben:

$$\text{Gl. 2-37} \quad \Delta E = A \Lambda \Sigma.$$

Man spricht daher auch von den Spin-Bahn-Komponenten des Zustands. A ist die Kopplungskonstante für die Spin-Bahn-Wechselwirkung.

2.4 Einfluss der Molekülrotation auf die Elektronenbewegung

2.4.1 Hundische Kopplungsfälle

Im zweiatomigen Molekül existieren somit, wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, unterschiedliche Ursachen für Drehimpulse, die miteinander wechselwirken können. Vernachlässigt man den Kernspin der beteiligten Atomkerne, sind dies der Spin der Elektronen, die Bahnbewegung der Elektronen um die Kernbindungsachse und die Rotation des Kerngerüsts. Der Gesamtdrehimpuls J ergibt sich nunmehr als vektorielle Summe dieser Beiträge. Die Summation kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, dabei findet die Art der Wechselwirkung der verschiedenen Beiträge in einem bestimmten Zustand eines Moleküls Berücksichtigung. Die fünf Hundischen Kopplungsschemata stellen Regeln zur Berechnung dieser vektoriellen Summe dar. Im Folgenden sollen kurz die Hundischen Schemata (a), (b) und (c) beschrieben werden, wobei insbesondere die ersten beiden für diese Arbeit relevant sind.

Hundischer Kopplungsfall (a):

Beim Hundischen Kopplungsfall (a) wird die Wechselwirkung im Molekül bei einem gegebenen Zustand durch das starke axialsymmetrische Feld der beiden Kerne bestimmt. Dieses entkoppelt den Bahndrehimpulsvektor L und den Spindrehimpulsvektor S der Elektronen. Beide präzedieren um die Kernbindungsachse, wobei L so schnell präzediert, dass die Quantenzahl L nicht länger definiert ist. Die Projektion beider Vektoren auf die Kernverbindungsachse ist $\hbar\Lambda$ bzw. $\hbar\Sigma$. Beide ergeben den elektronischen Gesamtdrehimpuls $\hbar\Omega$; aus diesem und dem Vektor des Molekülrotationsdrehimpuls N , welcher senkrecht zur Kernverbindungsachse steht, resultiert der Gesamtdrehimpuls des Moleküls J . Der Vektor N präzediert um J . Man kann sich also vorstellen, dass das ganze Molekül um J rotiert, wobei J fest im Raum steht.

Unter Vernachlässigung der Zentrifugalaufweitung ergibt sich für den Hundischen Kopplungsfall (a) folgende Termenergie:

$$\text{Gl. 2-38} \quad F_{(J,\Omega)} = B \left[J(J+1) - \Omega^2 \right].$$

Dabei ist J:

$$\text{Gl. 2-39} \quad J = N + \Omega .$$

Damit kann J nicht kleiner sein als Ω , N kann die Werte von 0, 1, 2, 3, ... annehmen. Die „guten“ Quantenzahlen sind in diesen Fall S, Λ , Σ , Ω und J.

Hundscher Kopplungsfall (b):

Der Hundsche Kopplungsfall (b) tritt vor allem bei Σ -Zuständen auf, wenn $\Lambda = 0$ ist und $S \neq 0$. Der Bahndrehimpuls Ω ist nicht mehr definiert und Ω daher keine gute Quantenzahl mehr. Er ist auch eine gute Beschreibung für Zustände mit $\Lambda \neq 0$, wenn S nur sehr schwach an die Kernverbindungsachse koppelt. Aus dem Vektor Λ und dem Molekülrotationsdrehimpuls N resultiert ein neuer Vektor K, welcher der Gesamtdrehimpuls ohne Berücksichtigung des Spindrehimpuls ist und durch die Quantenzahl K beschrieben wird:

$$\text{Gl. 2-40} \quad K = \Lambda + N.$$

Der Vektor K koppelt schließlich mit S zum Gesamtdrehmoment J:

$$\text{Gl. 2-41} \quad J = K + S .$$

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J kann bei diesem Kopplungsfall folgende Werte annehmen:

$$\text{Gl. 2-42} \quad J = K + S, K + S - 1, \dots, |K - S| .$$

Daher kann J ganz- oder halbzahlig sein und, wenn $K \geq S$ ist, hat jedes Rotationsniveau $(2S+1)$ Komponenten. Diese Komponenten sind schwach aufgespalten, was üblicherweise als γ -Aufspaltung bezeichnet wird. Für einen $^2\Sigma$ -Zustand beispielsweise ergeben sich durch diese Aufspaltung die beiden Komponenten $F_1(K)$ und $F_2(K)$, welche sich aus dem Gesamtdrehmoment J mit $(K + 1/2)$ und $(K - 1/2)$ ableiten. Es ergeben sich die Termenergien

$$\text{Gl. 2-43} \quad F_1(K) = B_v K (K+1) + \frac{1}{2} \gamma K \quad \text{und}$$

$$\text{Gl. 2-44} \quad F_2(K) = B_v K (K+1) - \frac{1}{2} \gamma (K+1),$$

wobei γ hier die Spin-Rotations-Kopplungskonstante ist. Die „guten“ Quantenzahlen sind in diesen Fall nur noch S , Λ , K und J .

Gl. 2-43 und Gl. 2-44 gehen bei Berücksichtigung höherer Terme und für Σ -Zustände, bei denen $K = N$ ist, in folgende Form^{53,54} über:

$$\text{Gl. 2-45} \quad F_1(N) = BN(N+1) - DN^2(N+1)^2 + HN^3(N+1)^3 + \frac{1}{2}[\gamma + \gamma_D N(N+1)]N$$

bzw.

$$\text{Gl. 2-46} \quad F_2(N) = BN(N+1) - DN^2(N+1)^2 + HN^3(N+1)^3 - \frac{1}{2}[\gamma + \gamma_D N(N+1)](N+1).$$

Hundscher Kopplungsfall (c):

Bei diesem Kopplungsfall ist die Spin-Bahn-Kopplung so stark, dass der Gesamtspindrehimpuls S und der Gesamtbahndrehimpuls L nicht durch das Feld der Kerne entkoppelt werden. Die Vektoren L und S koppeln daher zunächst zu J_a mit der Komponente $\hbar\Omega$ auf die Kernverbindungsachse:

$$\text{Gl. 2-47} \quad J_a = L + S.$$

Diese koppelt jetzt wiederum mit N zum Gesamtdrehimpuls J :

$$\text{Gl. 2-48} \quad J = N + \Omega.$$

Für die Termenergie gilt derselbe Ausdruck wie für den Hundschen Kopplungsfall (a). Die „guten“ Quantenzahlen sind in diesen Fall S , Ω und J . Dieser Kopplungsfall beschreibt zum Beispiel einige höhere Rydbergzustände des HCl-Moleküls.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Hundschen Schemata vereinfachte, idealisierte Grenzfälle darstellen. Die realen Verhältnisse im Molekül entsprechen teilweise eher einer Kombination aus unterschiedlichen Hundschen Kopplungsfällen. Man spricht hier von Entkopplung. Teilweise hängt die Art der Kopplung sogar von

der Rotationsanregung ab. So tritt z.B. beim $A^2\Pi$ -Zustand des CN-Moleküls für niedrige N der Kopplungsfall (a) auf, während für höhere N der Fall (b) eine gute Näherung liefert.

2.4.2 Λ -Verdopplung

Es fehlt noch die Überlegung, wie sich die Rotation des Moleküls auf das Bahndrehmoment der Elektronen auswirkt.

Wie in Abschnitt 2.3.3 ausgeführt wurde, sind alle Zustände mit $\Lambda > 0$ zweifach entartet. Die entarteten Komponenten des Zustands können mit der Parität (+) oder (-) gekennzeichnet werden, je nachdem, ob sie symmetrisch zur Spiegelebene σ_v sind oder nicht. Zusätzlich gibt es eine gängige von Kopp und Hougen⁵⁵ eingeführte Konvention, nach welcher die Rotationsniveaus mit ihren jeweiligen Paritäten als e- oder f-Komponente bezeichnet werden:

Niveaus mit der Parität (+) $(-1)^{J-k}$ heißen *e-Niveau*

und

Niveaus mit der Parität (-) $(-1)^{J-k}$ heißen *f-Niveau*.

Für Zustände mit halbzahligem S (Dublett, Quartet usw.) ist $k = \frac{1}{2}$, bei den anderen ist $k = 0$.

Durch die Bahn-Rotations-Wechselwirkung wird die Entartung aufgehoben, was zu einer Aufspaltung der energetischen Lage der beiden Komponenten des entsprechenden Zustands führt. Man spricht in diesem Fall von Λ -Verdopplung, welche der „l-type doubling“ bei linearen mehratomigen Molekülen entspricht. Die Aufspaltung wächst mit zunehmender Molekülrotation, für die Termenergie lässt sich dies wie folgt ausdrücken⁵⁶:

$$\text{Gl. 2-49} \quad \Delta F_{(J)} = q J (J + 1).$$

Dabei ist q für einen bestimmten elektronischen Zustand eine Konstante. Eine erste theoretische Beschreibung der Λ -Verdopplung, die anfänglich bei Zuständen mit kleinem Λ (Π -Zustände) beobachtet wurde, erfolgte durch Hill und Van Vleck⁵⁷, Van Vleck⁵⁸ und Mulliken und Christy⁵⁹. Höhere Terme für die Zentrifugalaufweitung und

die J-Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungskonstante A sowie die Λ -Aufspaltung in der in Gl. 2-50 dargestellten Form werden bei James⁶⁰ oder Veseth^{61,62} diskutiert. Zur Beschreibung der ${}^2\Pi$ -Zustände ergibt sich demnach folgender Ausdruck:

$$\text{Gl. 2-50} \quad F(J) = Bx - Dx^2 + Hx^3 \pm \sqrt{\frac{(A^* - 2B^*)^2}{4} + B^{*2}} x \pm \frac{1}{2} \phi_1(J)$$

$$\text{mit} \quad x = (J + \frac{1}{2})^2 - 1, \quad B^* = B - 2Dx + 3Hx^2, \quad A^* = A + A_J x$$

und

$$\text{Gl. 2-51} \quad \phi_1 = \pm \left[Q(J + \frac{1}{2})^3 + QQ(J + \frac{1}{2})^5 \right],$$

$$\text{Gl. 2-52} \quad \phi_2 = \pm \left[P(J + \frac{1}{2}) + PP(J + \frac{1}{2})^3 + PPP(J + \frac{1}{2})^5 + PPPP(J + \frac{1}{2})^7 \right].$$

In diesem Ausdruck sind B, D und H die Rotationskonstanten und deren höhere Terme. Die Beiträge der Spin-Bahn- und die Spin-Rotations-Kopplung finden durch A^* Berücksichtigung. A ist hier also keine reine Spin-Bahn-Konstante. Durch Verwendung der Minuszeichen in Gl. 2-50 erfolgt die Berechnung der Rotationsniveaus des ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand, der F_1 -Spin-Rotations-Komponente des ${}^2\Pi$ -Zustands. Setzt man die Pluszeichen ein, werden die Energien der Niveaus des ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustands (F_2 -Komponente) ermittelt. Die Λ -Verdopplung wird durch ϕ_i beschrieben; $-\frac{1}{2}\phi_1(J)$ beschreibt die Aufspaltung der zur F_1 -Komponente gehörenden Niveaus und $+\frac{1}{2}\phi_2(J)$ die der F_2 -Komponente. Hier dienen die Pluszeichen von Gl. 2-51 und Gl. 2-52 zur Berechnung der e-Komponenten, die Minuszeichen zur Berechnung der f-Komponenten. Q und P sind die Λ -Verdopplungskonstanten mit den jeweils höheren Termen.

Auch Δ -Zustände erleiden eine Λ -Verdopplung. Dieser Effekt wurde zunächst vernachlässigt, da er für diese Zustände klein ist. Allerdings gibt es inzwischen zahlreiche Beispiele für Untersuchungen, in denen die Λ -Verdopplung bei Δ -Zuständen spektroskopisch aufgelöst werden kann. Eine entsprechende theoretische Beschreibung findet man z.B. bei Brown et al.⁶³, wobei jedoch keine kubischen Terme für die Zentrifugalaufweitung berücksichtigt werden. In der vorliegenden Arbeit wird daher zur Berechnung der Rotationsniveaus des ${}^3\Delta_2$ -Zustands Gl. 2-21

verwendet, wobei die Λ -Verdopplung Berücksichtigung findet, indem je ein Parametersatz für die e- und f-Komponenten berechnet wird.

2.5 Auswahlregeln

Auswahlregeln beschreiben die Zustandsänderungen, welche bei einer bestimmten Art von Übergang möglich sind. Es ist dabei zwischen allgemeinen und speziellen Auswahlregeln zu unterscheiden, wobei allgemeine Auswahlregeln die Bedingung beschreiben, damit in einem Molekül überhaupt in der gewünschten Weise Übergänge erfolgen können. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten elektrischen Dipolübergänge zwischen Rotationsniveaus z.B. muss das Molekül polar sein, also ein permanentes Dipolmoment haben. Die speziellen Auswahlregeln geben die Änderungen der Quantenzahlen beim Übergang zwischen den beteiligten Zuständen an. Sie können hergeleitet werden, indem man untersucht, unter welchen Bedingungen das Übergangsmoment R gemäß Gl. 2-4 von Null verschieden ist. Bei den optischen Übergängen gilt die Bedingung der Drehimpulserhaltung, wobei der Spindrehimpuls des beteiligten Photons mit berücksichtigt werden muss. Ein Photon ist ein Boson und hat einen Spin von $s = 1$. Wird ein Photon absorbiert, so wird sein Drehimpuls auf das Molekül übertragen und ändert dessen Gesamtdrehimpuls. Werden mehrere Photonen absorbiert, hat dies auch Konsequenzen für die möglichen Übergänge; die Auswahlregeln für Ein- oder Zweiphotonenprozesse unterscheiden sich. Erfolgt ein Übergang in einen Ionenzustand unter Emission eines Elektrons, so muss auch dessen Drehimpuls beachtet werden. Im Folgenden sind die für die vorliegende Arbeit relevanten Auswahlregeln zusammengefasst.

Drehimpulsänderung:

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J ändert sich bei optischen Übergängen bei Einphotonenprozessen um $\Delta J = -1, 0, +1$ und bei Zweiphotonenprozessen um $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$. Aus der Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J leitet sich die Bezeichnung der Zweige eines Rotationsspektrums ab; $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$ ist der O-, P-, Q-, R-, S-Zweig eines Spektrums.

Änderung der Parität:

Die Parität der beim Übergang beteiligten Zustände muss sich bei Einphotonenprozessen ändern; es gilt $(+) \leftrightarrow (-)$. Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität sind gemäß dieser Auswahlregel verboten.

Bei Zweiphotonenprozessen erfolgt der Übergang zwischen Zuständen gleicher Parität; hier gilt $(+) \leftrightarrow (+)$ und $(-) \leftrightarrow (-)$. Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Parität sind gemäß dieser Auswahlregel verboten.

Der Ionisationsschritt:

Beim Ionisationsschritt wird ein Photoelektron freigesetzt. Dessen Gesamtdrehimpuls j_e setzt sich aus dem Bahndrehimpuls l_e und dem Spindrehimpuls s_e zusammen. Ein Elektron ist ein Fermion mit einem halbzahligen Spin von $s = 1/2$. Die Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl ΔJ des Moleküls beim Ionisationsschritt ist daher halbzahlig. Bei der Photoionisation ändert sich der Bahndrehimpuls l_e des Photoelektrons um $\Delta l_e = l_e \pm 1$. Unter Berücksichtigung der Parität der beteiligten Zustände kommen Zare und Mitarbeiter⁶⁴ zu folgender Auswahlregel für den Ionisationsschritt:

$$\text{Gl. 2-53} \quad J^{\text{ion}} - J^{\text{neutr.}} + j_e + p^{\text{ion}} + p^{\text{neutr.}} = \text{gerade.}$$

J^{ion} und p^{ion} sind die Gesamtdrehimpulsquantenzahl sowie die Parität des Ionenzustands, $J^{\text{neutr.}}$ und $p^{\text{neutr.}}$ die des neutralen Zustands. Für Zustände mit einer (+)-Parität gilt dabei $p = 0$ und für Zustände mit einer (-)-Parität $p = 1$.

Für Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Parität $[(+) \leftrightarrow (-)]$ folgt hieraus, dass das Photoelektron einen Gesamtdrehimpuls von $j_e = 1/2, 5/2, 9/2, \dots$ haben muss. Die entsprechende Bahndrehimpulsquantenzahl l_e ist dann $l_e = 0, 2, 4, \dots$ also gradzahlig.

Nach Gl. 2-53 sind jedoch auch Einphotonenübergänge zwischen Zuständen gleicher Parität $[(+) \leftrightarrow (+)$ und $(-) \leftrightarrow (-)]$ möglich. Beim emittierten Elektron ist dann $j_e = 3/2, 7/2, 11/2, \dots$; $l_e = 1, 3, 5, \dots$. In diesem Fall sollte gemäß Gl. 2-53 der Bahndrehimpuls l_e ungradzahlig sein und das Photoelektron hat einen p-, f-, oder h-Wellencharakter.

Beim Ionisationsschritt dominieren Übergänge mit $\Delta J = \pm 1/2$, nach Zare und Mitarbeitern⁶⁵ ist $|\Delta J| \leq l_e + 3/2$.

In Tabelle 2-1 sind die wesentlichen Auswahlregeln nochmals zusammengefasst.

<p style="text-align: center;">Einphotonenübergänge:</p> <p style="text-align: center;">$\Delta J = -1, 0, +1$ (P-, Q-, R-Zweig)</p> <p style="text-align: center;">$(+) \leftrightarrow (-)$</p> <p style="text-align: center;">Zweiphotonenübergänge:</p> <p style="text-align: center;">$\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$ (O-, P-, Q-, R-, S-Zweig)</p> <p style="text-align: center;">$(+) \leftrightarrow (+), (-) \leftrightarrow (-)$</p> <p style="text-align: center;">Ionisation:</p> <p style="text-align: center;">$\Delta J \leq l_e + 3/2$ (dom. $\Delta J = \pm 1/2$)</p> <p style="text-align: center;">$(+) \leftrightarrow (-)$ s-, d-Wellench.</p> <p style="text-align: center;">$(+) \leftrightarrow (+), (-) \leftrightarrow (-)$ p-, f-Wellench.</p>

Tabelle 2-1: Zusammenfassung der hier relevanten Auswahlregeln.

2.6 Rotationsübergänge im HCl-Molekül

In diesem Abschnitt sollen die möglichen Rotationsübergänge zwischen den hier interessierenden elektronischen Zuständen anhand von Energieniveaudiagrammen verdeutlicht werden. Dabei werden die oben genannten Auswahlregeln berücksichtigt.

2.6.1 Der $X^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang

Der $X^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang verläuft in zwei Schritten, wobei der $f^3\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang den ersten Schritt des (2+1) REMPI-Prozesses darstellt. Der resonante $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand wird mit zwei Photonen erreicht (s. Abbildung 2-1), es erfolgt unmittelbar danach die Ionisation durch ein drittes Photon und das System wird in den $^2\Pi_{3/2}$ -Ionengrundzustand geführt. Ein Ionensignal erscheint im REMPI-Spektrum immer dann, wenn der Übergang in den Ionenzustand über ein resonantes Rotationsniveau des $f^3\Delta_2$ -Zustands erfolgt ist. Das REMPI-Spektrum repräsentiert also den ersten Schritt des REMPI-Prozesses, den $f^3\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang, während das Resultat dieses REMPI-Prozesses ein $X^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang ist.

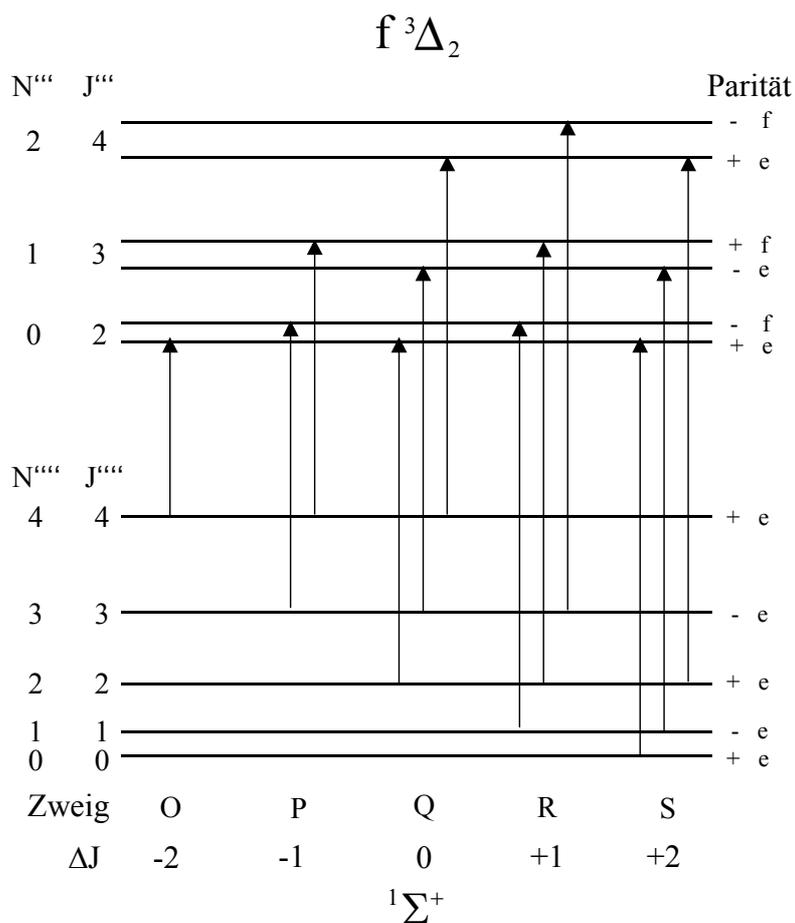


Abbildung 2-2: Energiediagramm für HCl / DCI $f^3\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergänge.

Für den ersten Schritt gelten die Auswahlregeln für Zweiphotonenprozesse. In den REMPI-Spektren sind demnach O-, P-, Q-, R- und S-Zweige zu erwarten, jeder Übergang erfolgt zwischen Rotationsniveaus gleicher Parität.

Die möglichen Übergänge sind in Abbildung 2-2 schematisch dargestellt, der Abstand der Rotationsniveaus ist dabei stark vergrößert. Links neben den Energieniveaus sind das Gesamtdrehmoment J'''' und J'''' sowie die Rotationsquantenzahl N'''' und N'''' des End- bzw. des Ausgangszustands zu sehen, rechts daneben sind die Paritäten der Gesamtwellenfunktion angegeben. Im unteren Teil der Abbildung ist die Zuordnung der verschiedenen Übergänge zu den Zweigen mit der entsprechenden Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl ΔJ angedeutet.

Vom $^1\Sigma^+$ -Grundzustand sind die ersten fünf Rotationsenergieniveaus dargestellt. Im Grundzustand alternieren die Paritäten der Niveaus, alle sind e-Komponenten.

Der obere Teil der Abbildung 2-2 zeigt die ersten drei Rotationsniveaus des $f^3\Delta_2$ -Zustands. Das niedrigste Energieniveau hat bereits ein Gesamtdrehimpuls von $J'' = 2$. Sämtliche Niveaus sind durch die Λ -Verdopplung in e- und f-Komponenten aufgespalten. Die Paritäten der e- bzw. f-Komponenten der Λ -verdoppelten Rotationsniveaus alternieren wiederum. Die Übergänge von O-, Q- und S-Zweig führen in die e-Komponenten und die des P- und R-Zweigs in f-Komponenten des Rydbergzustands.

Der zweite Schritt des REMPI-Prozesses ist die Ionisation beim $X^2\Pi_{3/2} \leftarrow f^3\Delta_2$ -Übergang. Bei diesem Einphotonenprozess sind gemäß Gl. 2-53 von einem Rotationsniveau Übergänge des Ausgangszustands in mehrere Rotationsniveaus des Endzustands möglich. Auch hier lassen sich die Gegebenheiten am besten graphisch veranschaulichen. In Abbildung 2-3 sind nunmehr in der unteren Hälfte die drei energetisch niedrigsten Rotationsenergieniveaus des $f^3\Delta_2$ -Zustands, in der oberen die des $^2\Pi_{3/2}$ -Zustands dargestellt. Auch die Rotationsniveaus des letzteren sind Λ -verdoppelt, diese Aufspaltung ist wieder stark vergrößert abgebildet. Als Beispiel möglicher Übergänge zwischen den Zuständen werden hier REMPI-Prozesse gewählt, die über die ersten beiden Linien des R-Zweigs (R1 links und R2 rechts in Abbildung 2-3) erfolgen. Beim Ionisationsschritt werden also ausgehend von einer Λ -verdoppelten Komponente eines Rotationsniveaus des Rydbergzustands $f^3\Delta_2$ mehrere Niveaus des Ionengrundzustands populiert. Die fett gedruckten Pfeile deuten die Übergänge an, welche dominieren ($\Delta J = \pm 1/2$). Die durchgezogenen Pfeile stehen für Übergänge, die unter Emission von Elektronen mit s-, d-, ...-Wellencharakter erfolgen; die gestrichelten für solche mit p-, f-, ...-Wellencharakter. Da das Rydbergelektron des $f^3\Delta_2$ -Zustands, welches emittiert wird, einen dominanten p-Wellencharakter hat, sollten die emittierten Photoelektronen dominanten s- oder d-Wellencharakter haben. Die durchgezogenen Pfeile stellen damit erwartete Übergänge dar, während die gestrichelten Pfeile Übergänge andeuten, die zu unerwarteten Paritätszuständen führen.

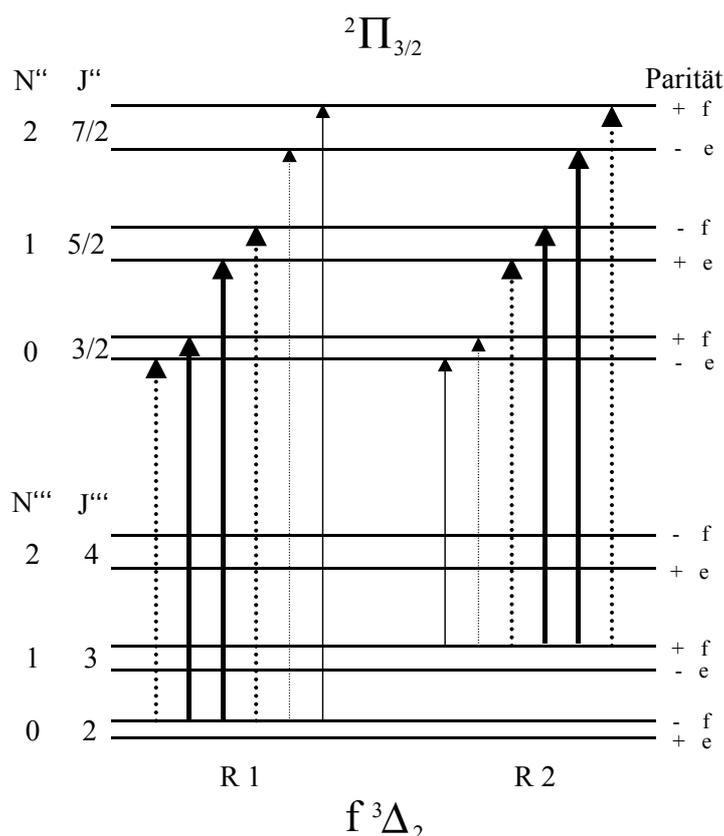


Abbildung 2-3: Energiediagramm für HCl / DCI ${}^2\Pi_{3/2} \leftarrow f^3\Delta_2$ -Übergänge.

Die Länge der Pfeile entspricht hier nicht wie in Abbildung 2-2 der Energie der eingestrahelten Photonen, diese ist höher als die Energiedifferenz der beteiligten Rotationsenergieniveaus. Die Photoelektronen haben vielmehr eine dieser Energiedifferenz entsprechende kinetische Energie.

2.6.2 Der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ -Übergang

Der $X^2\Pi_{3/2} \leftarrow f^3\Delta_2$ -Übergang ist im Rahmen der experimentellen Methoden der vorliegenden Arbeit spektroskopisch nicht zugänglich. Erkenntnisse über die Rotationszustandsverteilung des Ionengrundzustands sind erhältlich, indem man diese in einen höheren elektronischen Zustand projiziert. Hierzu wird in einem Einphotonenprozess der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ -Übergang herangezogen.

Der Ausgangszustand dieses Übergangs, der ${}^2\Pi$ -Zustand, ist Gegenstand zahlreicher spektroskopischer Untersuchungen bei verschiedenen Molekülen, auch den Halogenwasserstoffen^{66,67,68,69,70}. Für unterschiedliche Moleküle gehorcht dieser Zustand dabei unter Umständen verschiedenen Hundschen Kopplungsschemata.

Allerdings ist selbst beim HCl bzw. DCI diese Zuordnung in der Literatur nicht immer eindeutig. In frühen spektroskopischen Arbeiten beschreibt Kulp den ${}^2\Pi$ -Zustand des HCl-Kations mit einem Kopplungsfall der zwischen einem Hundschen Fall (a) und (d)⁷ steht, Norling dagegen mit einer Kombination aus Hundschen Kopplungsfall (a) und (b)⁹. Aufgrund der starken Spin-Bahn-Aufspaltung von -644 cm^{-1} ⁷¹ sollte hierbei der Kopplungsfall (a) jedoch den weitaus größeren Beitrag leisten.

Beim HCl $A\ {}^2\Sigma^+$ -Zustand sind die Verhältnisse überschaubarer, hier hat das Molekül keinen Bahndrehimpuls Λ und es lässt sich mit dem Hundschen Kopplungsfall (b) beschreiben^{72,73,74}. Dieser Kopplungsfall trifft auf ${}^2\Sigma$ -Zustände in vielen Molekülen zu.

Die Gegebenheiten beim $A\ {}^2\Sigma^+ \leftarrow X\ {}^2\Pi_{3/2}$ -Übergang sind anhand der Abbildung 2-4 illustriert. Im unteren Teil der Abbildung befindet sich der Ausgangszustand des Übergangs, der ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand. Zusätzlich zur Spin-Bahn-Aufspaltung erleidet der ${}^2\Pi$ -Zustand des HCl bzw. DCI eine γ -Aufspaltung, sämtliche Rotationsenergieniveaus des ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustands sind dabei F_1 -Spin-Rotationskomponenten. Wie bereits beschrieben sind diese dann jeweils Λ -verdoppelt, e- und f-Komponenten alternieren. Im oberen Teil der Abbildung 2-4 sind die ersten vier Rotationsenergieniveaus des $A\ {}^2\Sigma^+$ -Zustands zu sehen. Durch die Spin-Rotations-Kopplung sind diese in die F_1 - und F_2 -Komponenten aufgespalten. Dies gilt natürlich nicht für das erste Niveau mit der Rotationsquantenzahl $N' = 0$. In diesem Fall rotiert das Molekül nicht und somit kann es auch keine Wechselwirkung mit dem Elektronenspin geben. Mit F_1 werden die Spinkomponenten der Rotationsenergieniveaus bezeichnet, die sich aus $N + S$ ergeben, mit F_2 diejenigen, welche man aus $N - S$ erhält.

Die Übergänge sind durch Pfeile angedeutet, es finden die Auswahlregeln für Einphotonenprozesse Anwendung. Danach ändert sich der Gesamtdrehimpuls beim Übergang um $\Delta J = 1, 0, -1$ und der Übergang erfolgt zwischen Niveaus unterschiedlicher Parität. Man beobachtet somit P-, Q-, und R-Zweige. Durch die Λ -Aufspaltung der ${}^2\Pi$ -Niveaus ergeben sich allerdings zweimal drei Zweige.

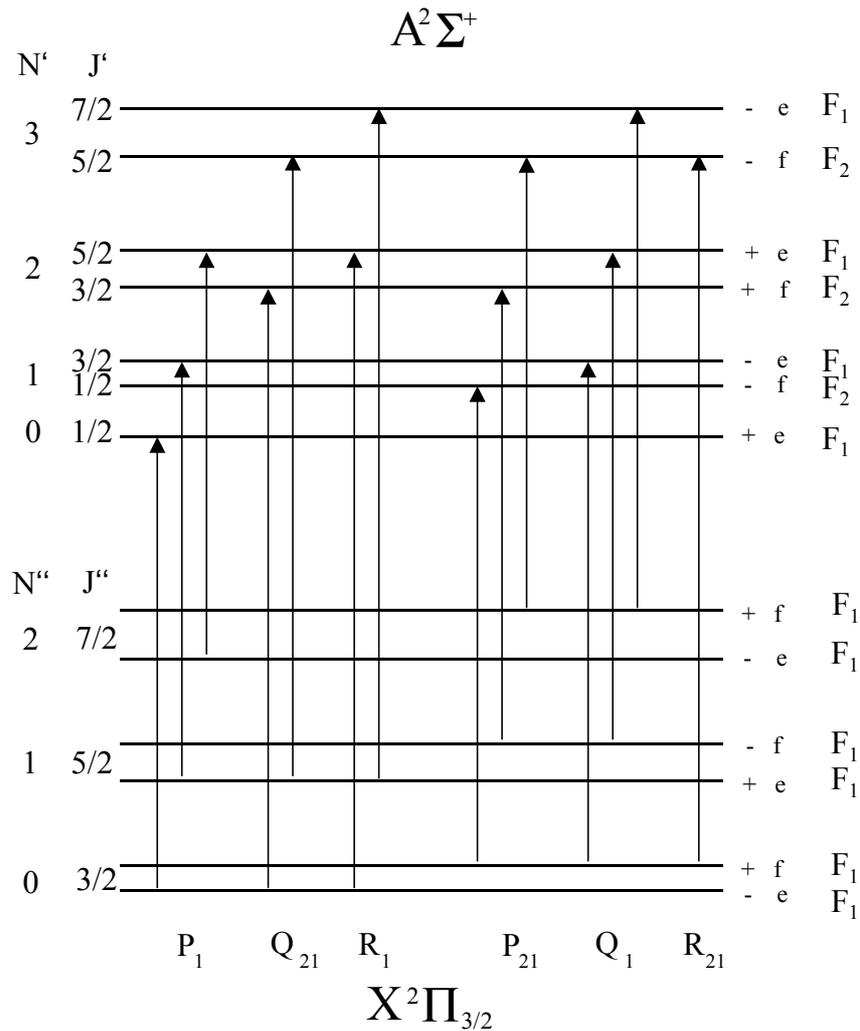


Abbildung 2-4: Energiediagramm für HCl/DCI $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ -Übergänge.

Zur Unterscheidung werden daher die Spinkomponenten, zwischen welchen der Übergang erfolgt, als Index unten rechts an das Symbol für den jeweiligen Zweig geschrieben. So ist z.B. wie gewohnt bei einem P-Zweig $\Delta J = -1$. P_{21} bezeichnet dabei Übergänge zwischen Niveaus, bei denen das energetisch niedriger liegende einem F_1 -Term und das höher liegende einem F_2 -Term entspricht. Mit P_1 werden dagegen die Übergänge bezeichnet, die zwischen den F_1 -Komponenten zweier Rotationsniveaus erfolgen. Die sich so ergebenden Zweige sind unten in Abbildung 2-4 angedeutet.

2.7 Übergangsintensitäten, Halbwertsbreite und Lebensdauer

Mit den oben beschriebenen Auswahlregeln läßt sich abschätzen, ob ein spektroskopischer Übergang erfolgen kann. Mit Hilfe der Formeln für den linearen Rotator und den entsprechenden Erweiterungen für Kopplungseffekte lassen sich die Termenergien der beteiligten Zustände ermitteln. Zur Bestimmung der Population bzw. der Besetzungsverteilung der Ausgangszustände muss man jetzt noch Kenntnisse über die Intensität, mit der ein Übergang erfolgt, und über die Lebensdauer des Endzustands haben.

Die Intensitäten der erlaubten Dipolübergänge lassen sich für Einphotonenprozesse gemäß Gl. 2-54 berechnen⁷⁵:

$$\text{Gl. 2-54} \quad I_{(v',J',N'; v'',J'',N'')} \sim S_{(J'; J'')} |\mu_{(v',J'; v'',J'')}|^2 \text{Pop}_{(N'')} .$$

Der Ausdruck $S_{(J'; J'')}$ entspricht den Übergangsintensitäten, die vielleicht besser als Linienstärken (rotational line strenght factor, RLSF) bezeichnet werden. Bei Einphotonenprozessen werden diese oft mit dem Begriff Hönl-London-Faktoren⁷⁶ verbunden. Für ${}^2\Pi\text{-}{}^2\Sigma$ -Übergänge hat Earls⁷⁷ einen einfachen analytischen Ausdruck entwickelt, der zur Berechnung herangezogen wird. Die Bestimmung der Franck-Condon Faktoren

$$\text{Gl. 2-55} \quad |\mu_{(v',J'; v'',J'')}|^2 = \left| \langle \chi_{(v',J')} | \mu | \chi_{(v'',J'')} \rangle \right|^2$$

erfolgt unter Zuhilfenahme der Fourier-Grid-Hamilton-Technik⁷⁸ auf ab initio Potentialkurven, welche von Dalgarno et al.⁷⁹ berechnet wurden. Diese Potentialkurven werden geringfügig modifiziert, um mit bekannten experimentellen spektroskopischen¹¹⁶ und thermochemischen⁸⁰ Daten im Einklang zu stehen. Die in dieser Arbeit verwendeten Übergangsintensitäten und Frank-Condon-Faktoren

wurden durch Korolkov^{81,43} berechnet, die entsprechenden Werte finden sich im Anhang. Die Population $\text{Pop}_{(N'')}$ in Gl. 2-54 schließlich stellt die Besetzung des entsprechenden Ausgangszustands dar und damit die unbekannte Größe, die im Rahmen dieser Arbeit zu ermitteln ist.

Mit Hilfe der nach Gl. 2-54 berechneten Intensitäten der Übergänge können theoretische Strichspektren erstellt werden. Diese können nunmehr mit den Linien der experimentellen Spektren verglichen werden, wobei der Begriff Linie etwas irreführend ist. Er geht auf die Anfänge der Spektroskopie zurück, als die sichtbaren Spektren von z.B. Natriumdampf in der Tat als Linien beobachtet wurden. Die hier diskutierten Absorptionssignale treten nicht bei diskreten Energien auf, sondern sind auf der Energieskala um einen gewissen Energiebetrag ΔE verschmiert. Dies ergibt sich aus der Heisenbergschen Unschärferelation, die in der hier gezeigten Form die Lebensdauer τ eines Zustands mit der Unschärfe seiner Energie verknüpft:

$$\text{Gl. 2-56} \quad \tau \cdot \Delta E \geq \hbar .$$

Die Energie eines Zustands ist nur dann exakt definiert, wenn seine Lebensdauer τ unendlich groß ist. Das ist aber nie der Fall, es ergibt sich bei einer gewissen Lebensdauer τ eines Zustands eine Energieunschärfe ΔE .

In Absorptionsprozessen ergibt sich eine Überschusspopulation des angeregten Zustands gegenüber der Boltzmannverteilung. Die Lebensdauer τ eines angeregten Zustandes ist dabei umgekehrt proportional zu der Geschwindigkeitskonstante k , mit der das System in den energieärmeren Zustand übergeht, bis die Besetzungszahlen der beteiligten Zustände der Boltzmannverteilung entsprechen:

$$\text{Gl. 2-57} \quad \tau = \frac{1}{k} .$$

Der Relaxationsprozess erfolgt dabei nach einem Zeitgesetz erster Ordnung.

Die Linienform der Absorptionssignale entspricht der einer Lorentzfunktion, die Halbwertsbreite (FWHM = full width @ half maximum) $\Delta \tilde{\nu}$ in reziproken Zentimetern ist folgendermaßen mit der Lebensdauer τ in Pikosekunden verknüpft:

$$\text{Gl. 2-58} \quad \tau_{[\text{ps}]} = \frac{5.31 \text{cm}^{-1}}{\Delta \tilde{\nu}} .$$

Die theoretischen Strichspektren müssen also noch mit einer Lorentzfunktion gefaltet werden, um sie mit den experimentellen Spektren vergleichen zu können. Die Lebensdauer der Endzustände geht über die Linienbreite der Lorentzfunktion, mit der gefaltet wird, als weiterer Parameter in die Simulation der Spektren ein.

Die natürliche Linienbreite kann durch weitere Faktoren wie die Druckverbreiterung, den Dopplereffekt oder sehr hohe Ladungsdichten in der Ionenquelle vergrößert werden. Auf die Druckverbreiterung wird in Abschnitt 3.1 eingegangen. Der Dopplereffekt lässt sich wie folgt beschreiben⁸²:

$$\text{Gl. 2-59} \quad \delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m} \ln 2}.$$

Die Dopplerverbreiterung $\delta\lambda$ führt zu gaußförmigen Signalen, so dass dieser Effekt sich mit einer Analyse der Linienform der spektroskopischen Signale abschätzen läßt. Die in dieser Arbeit diskutierten spektroskopischen Signale lassen sich durch eine reine Lorentzfunktion beschreiben, die Verwendung von Voghtfunktionen, einer Kombination aus Gauß- und Lorentzfunktion, ist nicht nötig. Dies lässt den Schluss zu, dass der Beitrag der Dopplerverbreiterung zur Linienbreite vernachlässigt werden kann.

Die Photonendichte in der Ionenquelle hängt von der Laserintensität ab und bestimmt die Ladungsdichte in der Ionenquelle. Der Einfluss der Laserintensität auf die Linienbreite lässt sich leicht durch die Variation der Laserenergie ermitteln. Es ergibt sich keine Abhängigkeit der Linienbreite von der Laserintensität im Rahmen der zur Verfügung stehenden Pulsenergie von max. 1.5 mJ. Am Beispiel des HBr wurde gezeigt, dass durch diesen Effekt die Rotationsstruktur der Spektren schon bei einer Pulsenergie von 300 µJ verloren gehen kann. Hier zeigt sich ein entscheidender Vorteil des HCI- bzw. DCI-Systems. Es können vergleichsweise hohe Pulsenergien eingesetzt werden, ohne dass es zu einer Linienverbreiterung kommt. Durch die hohe Pulsenergie ergibt sich dabei ein so großes Signal zu Rausch Verhältnis, dass neue Perspektiven bei der Interpretation der Spektren eröffnet werden (s. Abschnitt 4.2.3).

2.8 Einheiten und Umrechnung

In der Spektroskopie hat man es mit verschiedenen Energieeinheiten zu tun. Die üblicherweise verwendeten Einheiten sind das Elektronenvolt [eV], die Frequenz F [Hz], die Wellenlänge λ [nm] und reziproke Zentimeter oder „Wellenzahlen“ $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]. Die Verwendung unterschiedlicher Einheiten hat zum Teil historische Gründe, Monochromatoren arbeiten in der Regel in Einheiten der Lichtwellenlänge, während die Energien von elektronischen Zuständen oder auch von Auftrittspotentialen oft in eV angegeben werden. In der Laserspektroskopie sind heute Wellenzahlen üblich. Dies hat vor allem pragmatische Gründe, denn diese Einheit korreliert von der Größenordnung her mit der Auflösung von Nanosekunden-Lasern, welche wenige Bruchteile einer Wellenzahl ausmacht. Außerdem sind sie direkt proportional zu den meisten anderen Energieeinheiten und lassen sich daher leichter in diese umrechnen.

Bei der Umrechnung der Wellenlänge, in der die hier verwendeten Laser betrieben werden, ist einige Vorsicht geboten, denn es wird in der Regel die Konvention zugrunde gelegt, dass Wellenzahlen sich auf die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum beziehen, während die Lichtwellenlänge auf der Lichtgeschwindigkeit in der Luft basiert. Im Medium Luft ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts jedoch vom Brechungsindex abhängig, welcher wiederum wellenlängenabhängig ist. Daher muss bei der Umrechnung ein Korrekturwert berücksichtigt werden, der über größere Energiebereiche nicht linear ist. Die Umrechnung erfolgt unter Verwendung folgender Beziehung:

$$\text{Gl. 2-60} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

Es werden zunächst hilfsweise Luftwellenzahlen berechnet, die unter Verwendung der entsprechenden Korrekturwerte⁸³ die gewünschten Vakuumwellenzahlen ergeben. In dem für diese Arbeit relevanten – vergleichsweise kleinen – Energiebereich von 34000 bis 42000 cm^{-1} ist der Korrekturwert in guter Näherung linear und die Umrechnung kann über folgende Beziehung erfolgen:

$$\text{Gl. 2-61} \quad \tilde{\nu}_{\text{Vak.}} = \tilde{\nu}_{\text{Luft}} - (-2.27 + 0.000358 \cdot \tilde{\nu}_{\text{Luft}}).$$

Zur Umrechnung der so erhaltenen Vakuumwellenzahlen in andere Einheiten werden die vom Committee on Data for Science and Technology (CODATA) empfohlenen Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren^{84,85} herangezogen. Diese stellen nach Wissen des Autors den aktuellsten Satz derartiger selbstkonsistenter Daten dar. Die für diese Arbeit relevanten Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

$c = 299792458 \text{ m/s}$
$h = 6.62606876(52) 10^{-34} \text{ Js}$
$\frac{(1\text{eV})}{hc} = 8065.54477(32) \text{ cm}^{-1}$
$\frac{(1\text{MHz})}{c} = 3.335640952 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$
$\frac{(1\text{kJ})}{hc} = 50.3411762(39) 10^{24} \text{ cm}^{-1}$
$N_A = 6.02214199(47)10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$1\text{kJ/mol} = 83.5934727(54) \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 2-2: Für diese Arbeit relevante Einheiten und Umrechnungsfaktoren.

Große Vorsicht ist geboten, wenn Ergebnisse mit Literaturdaten, die in unterschiedlichen Einheiten gegeben sind, verglichen werden sollen. So hat sich z.B. der Umrechnungsfaktor von Wellenzahlen in Elektronenvolt in den letzten 50 Jahren von $8068.3 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ über $8065.479 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ auf $8065.54477 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ verändert. Diese Änderung ist im Rahmen der Genauigkeit der hier vorgestellten Experimente von einigen Bruchteilen einer Wellenzahl ein nicht zu vernachlässigender Faktor. Literaturwerte werden in der vorliegenden Arbeit in der Regel von anderen Energieeinheiten in Wellenzahlen umgerechnet. Dabei werden die Umrechnungsfaktoren aus den jeweiligen Arbeiten herangezogen. Finden sich in der entsprechenden Arbeit keine Umrechnungsfaktoren, so werden die zu der jeweiligen Zeit üblichen Faktoren verwendet.