

Zweiquanten-Prozesse in den ESR-Spektren von Halogenatomen

P. TIEDEMANN und R. N. SCHINDLER

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1090—1091 [1971]; eingegangen am 6. März 1971)

Die Beobachtung von Zweiquanten-Absorptionsprozessen im optischen Bereich ist durch den Einsatz lichtstarker Laser ermöglicht worden. Erst diese hohen Bestrahlungsstärken erlauben die Untersuchung nichtlinearer Absorptionsvorgänge¹. Mehrquantenübergänge zwischen Zeeman-Niveaus dagegen treten in günstigen Fällen bereits bei verhältnismäßig niedrigen Energiedichten auf^{2, 3}. Eine quantitative Analyse der Ein- bis Vierquantenübergänge in atomarem Sauerstoff ist in einer vorangegangenen Mitteilung beschrieben worden⁴. Dieser Beitrag behandelt Zweiquantenübergänge zwischen Zeeman-Niveaus in Halogenatomen.

Die Übergangswahrscheinlichkeit X_1 für einen Übergang zwischen den Zuständen M und N ist gegeben durch

$$X_1 = \frac{|\langle m | \mathcal{H}' | n \rangle|^2}{\hbar^2} \propto P_{\text{RF}}. \quad (1)$$

Störungsrechnung zweiter Ordnung ergibt für den Zweiquantenprozeß unter Einbeziehung des Zwischenniveaus L den Ausdruck

$$X_2 \propto (P_{\text{RF}}/\Delta\omega)^2. \quad (2)$$

Hierin bedeutet P_{RF} die zur Verfügung stehende Energiedichte im Mikrowellenfeld. Im Nenner steht die Frequenz $\Delta\omega = \omega_{\text{ML}} - \omega_{\text{LN}}$. Man ersieht aus Gl. (2), daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Doppelquanten-Übergängen von der Energiedifferenz zwischen den beiden zugehörigen Einquantenübergängen abhängt. Die Doppelquantenübergänge werden um so leichter zu beobachten sein, je geringer diese Differenz ist.

Abb. 1 a zeigt das Spektrum von atomarem Chlor, wie es bei 0,2 Torr Druck und 3 mW Mikrowellenleistung erhalten wurde. Alle 24 Linien der Isotope ³⁵Cl und ³⁷Cl sind deutlich aufgelöst. Das beobachtete Spektrum⁵ wird durch Chloratome im elektronischen Grundzustand ²P_{3/2} erzeugt. Entsprechend dem Hüllendrehimpuls $J=3/2$ spaltet dieser Zustand im Magnetfeld in 4 Niveaus auf, zwischen denen 3 Einquantenübergänge stattfinden. Beide Chlorisotope besitzen den Kernspin $I=3/2$. Bei hohen Magnetfeldern (ab ca.

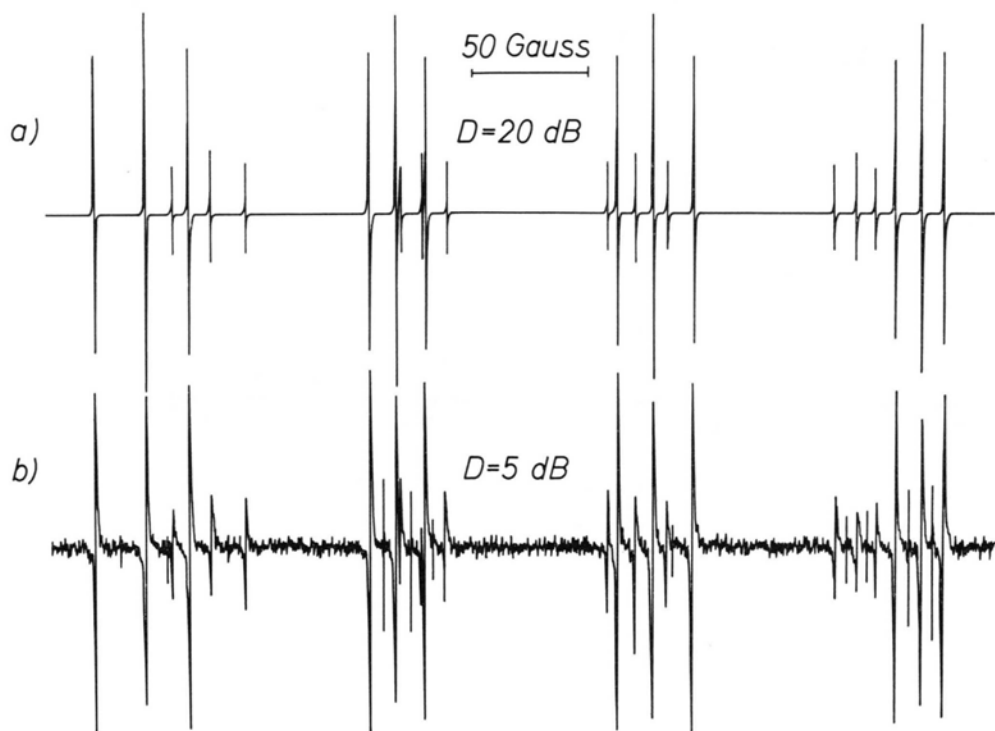


Abb. 1. ESR-Spektrum von Chlor-Atomen im Zustand ²P_{3/2}; $p=0,2$ Torr; $H_0=4680$ G. a) Mikrowellenleistung 3 mW; b) Mikrowellenleistung 100 mW; zwischen jedem Paar benachbarter Übergänge erscheint ein Doppelquantenübergang.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. N. SCHINDLER, Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

¹ S. SPEISER u. S. KIMEL, Chem. Phys. Letters **7**, 19 [1970].

² P. KUSH, Phys. Rev. **93**, 1022 [1954].

³ V. W. HUGHES u. J. S. GEIGER, Phys. Rev. **99**, 1842 [1955].

⁴ P. TIEDEMANN u. R. N. SCHINDLER, J. Chem. Phys. **54**, 797 [1971].

⁵ A. CARRINGTON, D. H. LEVY u. T. A. MILLER, J. Chem. Phys. **45**, 4093 [1966].

1 kG) entkoppeln I und J . Wegen der Auswahlregel $\Delta M_I = 0$ hat man es gleichsam mit vier „Sorten“ von Atomen zu tun, je nach ihrer Kernspineinstellung M_I . Entsprechend besteht das Spektrum aus vier getrennten Gruppen von je 3 Linien. (Allgemein: $2I+1$ Gruppen zu je $2J$ Linien.)

Die Zuordnung der Linien ergibt sich aus einer Berechnung, in der man neben den magnetischen Dipolwechselwirkungen von Hülle und Kern noch das elektrische Quadrupolmoment des Kernes und die Störung durch den benachbarten angeregten Zustand $^2P_{1/2}$ berücksichtigen muß. Der angeregte Zustand liegt 981 cm^{-1} über dem Grundzustand und kann ebenfalls ESR-spektroskopisch beobachtet werden. Die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment⁶ entspricht der Auflösung des Spektrometers von 10^{-5} .

Systeme mit verschiedenem M_I können nicht kombinieren. Somit können Mehrquantenübergänge nur für Zustände mit $J \geq 1$ beobachtet werden: d. h. für jede M_I -Einstellung muß mindestens 1 Paar von Linien vorhanden sein. Das ESR-Spektrum des atomaren Chlors enthält 2×8 Paare von benachbarten Linien, deren Abstände zwischen 8 und 21 Gauß variieren. Wird die Mikrowellenleistung auf 100 mW erhöht, erscheint zwischen jedem Paar benachbarter Übergänge von ^{35}Cl ein Doppelquantenübergang, während 4 der 8 Übergänge in ^{37}Cl verdeckt sind (Abb. 1 b). Sie fallen unter unseren Aufnahmebedingungen mit den stärkeren Einquantenübergängen von ^{35}Cl zusammen. Die gemessene Abhängigkeit der Intensität der Doppelquantenübergänge vom Abstand benachbarter Einquantenübergänge $\Delta\omega$ läßt sich durch Gl. (2) beschreiben. Die relative Abweichung beträgt maximal 10%.

Wie Untersuchungen der Linienbreite zeigen, besitzen die Doppelquantenübergänge eine um den Faktor 2 größere Schärfe als die dazugehörigen Einquantenübergänge. Der dominierende Beitrag zur Linienbreite ist in diesen Experimenten durch die Unschärfe der Zeeman-Niveaus, bezogen auf ihren relativen Abstand, gegeben. Es ist somit plausibel, daß für Zweiquantenprozesse, für die $\Delta M_I = \pm 2$ ist, nur eine halb so große Linienbreite beobachtet wird wie in Übergängen mit $\Delta M_I = \pm 1$.

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Zweiquantenprozessen hängt, wie aus (2) ersichtlich, quadratisch von der eingestrahlten Mikrowellenleistung ab. So treten auch im hier vorliegenden Fall die Zweiquantenübergänge erst bei Leistungen $> 20\text{ mW}$ deutlich aus dem Rauschen hervor. Sie nehmen bei weiterer Leistungssteigerung quadratisch zu, während sich die

Einquantenübergänge der Sättigung nähern. Detailliertere Untersuchungen über den Einfluß der Mikrowellenleistung auf Mehrquantenprozesse wurden am Sauerstoffatom durchgeführt⁴.

Im ESR-Spektrum von atomarem Fluor ist ebenfalls eine schwache Doppelquanten-Linie beobachtet worden. Sie tritt bei 5200 Gauß zwischen einem Linienpaar auf, das einen Abstand von 60 Gauß besitzt. Unter optimalen Bedingungen ist die Intensität dieser Doppelquanten-Linie 200-mal schwächer als die der benachbarten Einquantenübergänge. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist ca. 10^4 -mal geringer als die der Doppelquantenübergänge in atomarem Sauerstoff.

In atomarem Brom und Jod sind die Linienabstände i. allg. zu groß, um Doppelquantenübergänge beobachten zu können. Wie jedoch Berechnungen der Lage der Resonanzlinien in Abhängigkeit von der Mikrowellenfrequenz erkennen lassen⁶, gibt es in jeder der Spezies zusammengehörige Linienpaare, die bei geeigneter Frequenz einen Abstand weniger als 50 G besitzen. Eine Zusammenstellung der Daten dieser Linienpaare ist im folgenden gegeben:

Atomart	Frequenz MHz	ΔH Gauss	Beschreibung der Zustände			
			M_I	M_{J1}	M_{J2}	M_{J3}
^{79}Br	8600	3,5	1,5	-1,5	-0,5	+0,5
^{81}Br	9500	4,5	1,5	-1,5	-0,5	+0,5
^{127}Jod	8600—9500	0—24	0,5	-0,5	+0,5	+1,5

In allen 3 Fällen wurden Doppelquantenübergänge zwischen M_{J1} und M_{J3} beobachtet. Besonders augenscheinlich läßt sich die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit für Doppelquantenübergänge am Jodatomspektrum demonstrieren. Bei einer Resonanzfrequenz von 8610 MHz ist bei einem Abstand von etwa 1,2 G zwischen den beiden normalen Übergängen der Doppelquantenübergang schwach aufgelöst zu erkennen. Bei Frequenzerhöhung wird der Doppelquantenübergang wegen des vergrößerten Abstandes der Einquantenübergänge zunächst deutlich sichtbar, nimmt aber bei weiterer Frequenzsteigerung quadratisch mit dem Abstand der Einquantenübergänge an Intensität ab.

Alle Messungen wurden in einem Strömungssystem mit einem Varian 4502-ESR-Spektrometer mit 100 kHz Modulation und 9" Magneten ausgeführt. Der zylindrische Resonator arbeitet im TE(012)-Mode und nimmt ein Quarz-Rohr von 22 mm Durchmesser auf. Die Halogenatome wurden aus CF_3Cl , CF_3Br , CF_3I bzw. CF_4 in einer elektrodenlosen Mikrowellen-Entladung bei 2450 MHz erzeugt. Details sind an anderer Stelle gegeben⁶.

⁶ P. TIEDEMANN, Dissertation, Universität Bonn.