

## 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 Absorptionsvorgänge<sup>1</sup>. Mehrquantenübergänge zwischen Zeeman-Niveaus dagegen treten in günstigen Fällen bereits bei verhältnismäßig niedrigen Energiedichten auf<sup>2, 3</sup>. Eine quantitative Analyse der Ein- bis Vierquantenübergänge in atomarem Sauerstoff ist in einer vorangegangenen Mitteilung beschrieben worden<sup>4</sup>. 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

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

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

$$\chi_2 \propto (P_{RF}/\Delta\omega)^2. \quad (2)$$

Hierin bedeutet  $P_{RF}$  die zur Verfügung stehende Energiedichte im Mikrowellenfeld. Im Nenner steht die Frequenz  $\Delta\omega = \omega_{ML} - \omega_{LN}$ . Man ersieht aus Gl. (2), daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Doppelquantenübergängen 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  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  sind deutlich aufgelöst. Das beobachtete Spektrum<sup>5</sup> wird durch Chloratome im elektronischen Grundzustand  $^2\text{P}_{3/2}$  erzeugt. Entsprechend dem Hüllen-Drehimpuls  $J=3/2$  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.

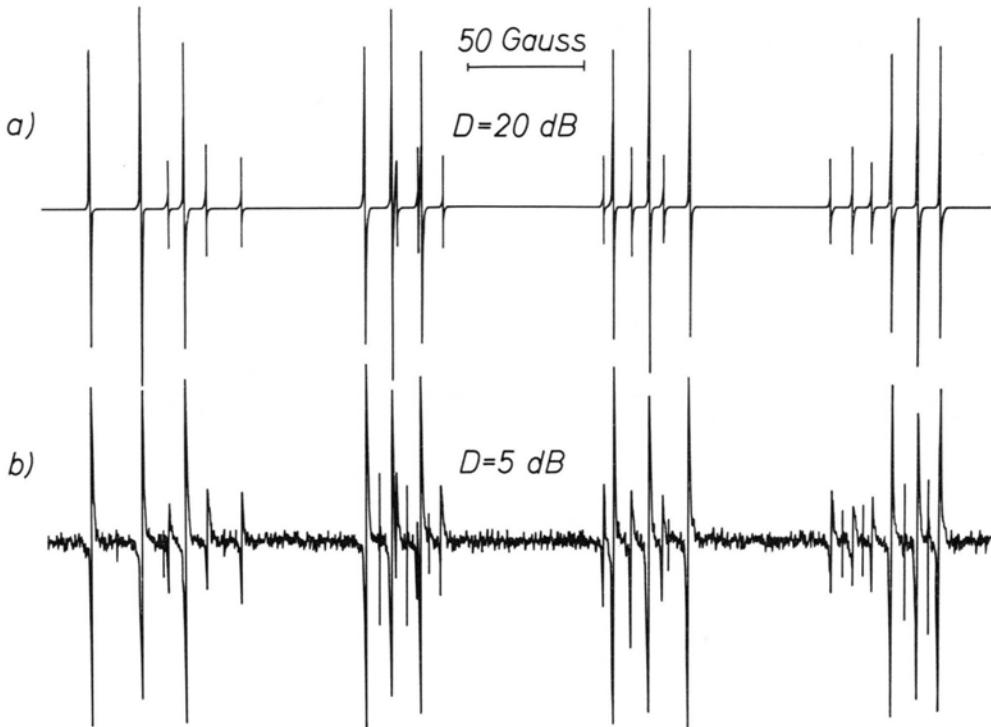


Abb. 1. ESR-Spektrum von Chlor-Atomen im Zustand  $^2\text{P}_{3/2}$ ;  $p=0,2$  Torr;  $H_0=4680$  G. a) Mikrowellenleistung 3 mW; b) Mikrowellenleistung 100 mW; zwischen jedem Paar benachbarter Übergänge erscheint ein Doppelquantenübergang.

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

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

<sup>2</sup> P. KUSH, Phys. Rev. **93**, 1022 [1954].

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

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

<sup>5</sup> 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 Rechnung, 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  $981 \text{ cm}^{-1}$  über dem Grundzustand und kann ebenfalls ESR-spektroskopisch beobachtet werden. Die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment<sup>6</sup> 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  $2 \times 8$  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  $^{35}\text{Cl}$  ein Doppelquantenübergang, während 4 der 8 Übergänge in  $^{37}\text{Cl}$  verdeckt sind (Abb. 1 b). Sie fallen unter unseren Aufnahmebedingungen mit den stärkeren Einquantenübergängen von  $^{35}\text{Cl}$  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 Zweiquantenzprozesse, für die  $\Delta M_J = \pm 2$  ist, nur eine halb so große Linienbreite beobachtet wird wie in Übergängen mit  $\Delta M_J = \pm 1$ .

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Zweiquantenzprozessen hängt, wie aus (2) ersichtlich, quadratisch von der eingestrahlten Mikrowellenleistung ab. So treten auch im hier vorliegenden Fall die Zweiquantenzübergänge 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 Mehrquantenzprozesse wurden am Sauerstoffatom durchgeführt<sup>4</sup>.

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 lassen<sup>6</sup>, 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	$\Delta H$ Gauss	Beschreibung der Zustände			
			$M_I$	$M_{J1}$	$M_{J2}$	$M_{J3}$
$^{79}\text{Brom}$	8600	3,5	1,5	-1,5	-0,5	+0,5
$^{81}\text{Brom}$	9500	4,5	1,5	-1,5	-0,5	+0,5
$^{127}\text{Jod}$	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  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  bzw.  $\text{CF}_4$  in einer elektrodenlosen Mikrowellen-Entladung bei 2450 MHz erzeugt. Details sind an anderer Stelle gegeben<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> P. TIEDEMANN, Dissertation, Universität Bonn.