

**Untersuchung von Stoßprozessen
mittels Laseranregung:
Optische Stöße mit molekularen Targets
und
optische Stöße mit Femtosekundenlaserpulsen**

Vom Fachbereich Physik der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Ralf Goldstein

geboren am 31.01.1972 in Celle

(2004)

Referent: Prof. Dr. J. Grosser
Korreferent: Prof. Dr. M. Kock
Tag der Promotion: 03.02.2004

Abstract

Es werden optische Stöße mit gekreuzten Strahlen für die Stoßpaare Na-X mit molekularem Target $X = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_2$ und CO_2 und atomarem Target $X = \text{Ne}$ untersucht. Aus Polarisationsexperimenten ergeben sich geometrische Informationen über den Stoß. Diese werden mit Ergebnissen einer klassischen Theorie verglichen. Experimentell kann ein maximaler Translationsenergieübertrag von oder in molekulare Rotationsenergie bestimmt werden. Der differentielle Wirkungsquerschnitt wird als Funktion des Streuwinkels gemessen. Für die Stoßpaare Na-N₂ und Na-O₂ wird das Stoßprodukt Na(3p) zustandsselektiv analysiert. Für Na-N₂ wird das Ergebnis mit dem Ergebnis einer semiklassischen Rechnung verglichen. Am Stoßpaar Na-Kr wird gezeigt, das mit einer Pump-Probe-Anregung mit Femtosekunden Laserpulsen Stöße zeitaufgelöst untersucht werden können. Die Größenordnung des gemessenen Signals entspricht der vorher abgeschätzten Größenordnung. Die Abhängigkeit des Signals von der Pump-Probe-Verzögerungszeit entspricht der semiklassisch berechneten.

Stichworte: Alignment im Stoß, nichtadiabatischer Übergang, optischer Stoß

In a crossed beam experiment optical collisions of sodium atoms with a molecular collision partner $X = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_2$ and CO_2 and an atomic collision partner $X = \text{Ne}$ are studied. With polarisation experiments we gain geometric information about the collision. The results are compared with classical calculations. An upper limit for translation energy transfer into or out of the molecular rotational energy is experimentally determined. The differential cross section as function of the scattering angle is measured. For the collision pairs Na-N₂ and Na-O₂ a stateselective analyse of the product Na(3p) is made. For Na-N₂ the results are compared with semiclassical calculations. For Na-Kr it is shown that with pump and probe excitation by femtosecond lasers a time resolved investigation of the collision is possible. The observed signal is in the same order of magnitude as estimated. The dependence of the signal on the pump probe delay time is similar to those of the semiclassical calculations.

Keywords: alignment during the collision, nonadiabatic transition, optical collision

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Grundlagen	11
2.1	Differentieller Wirkungsquerschnitt und semiklassische Beschreibung optischer Stöße	11
2.2	Alignment im Stoß	17
2.3	Energieüberträge	19
2.4	Zustandsselektive Stoßproduktanalyse	20
2.5	Zeitaufgelöste Beobachtung optischer Stöße	21
3	Umsetzung der Experimente	23
3.1	Übersicht	23
3.2	Laserstrahlen	25
3.2.1	Laserstrahlen bei Experimenten ohne Zeitauflösung	25
3.2.2	Laserstrahlen bei Experimenten mit Zeitauflösung	27
3.3	Targetstrahl	28
3.3.1	Übersicht	28
3.3.2	Molekularer Targetstrahl	31
3.3.3	Atomarer Targetstrahl	35
3.4	Natriumstrahlquelle	38
3.5	Geschwindigkeitsselektion des Natriumstrahles und zeitlicher Überlapp der gepulsten Strahlen	40
3.6	Differentieller Nachweis	43
3.7	Steuerung der Experimente	46
3.8	Bestimmung des Winkels zwischen Relativgeschwindigkeit und Laserpolarisation	46

3.9	Konkurrenzprozesse	47
3.9.1	Konkurrenzprozesse und ihre Identifizierung	47
3.9.2	Konkurrenzprozesse bei Messungen ohne Zeitauflösung	48
3.9.3	Korrekturverfahren bei Experimenten ohne Zeitauflösung	52
3.9.4	Konkurrenzprozesse bei Experimenten mit Zeitauflösung	55
3.9.5	Korrekturverfahren bei Experimenten mit Zeitauflösung	57
3.10	Die Durchführung der Messungen	58
4	Numerische Verfahren zur Berechnung von differentiellen Wirkungsquerschnitten und Signalintensitäten	63
4.1	Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnittes vom elektrischen Feldvektor	63
4.2	Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnittes vom Feinstrukturniveau nach dem Stoß	64
4.3	Berechnungen der Signalabhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit	64
4.4	Die berechnete Signalintensität unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung	65
4.5	Abhängigkeit des Differentiellen Wirkungsquerschnittes von der Natriumgeschwindigkeit nach dem Stoß	66
5	Ergebnisse und Interpretation	67
5.1	Winkelverteilungen	67
5.2	Alignment im Stoß	73
5.2.1	Übersicht und Darstellungsweise der Ergebnisse	73
5.2.2	Alignment Ne	77
5.2.3	Alignment N ₂	80
5.2.4	Alignment O ₂	83
5.2.5	Alignment CO	84
5.2.6	Alignment C ₂ H ₂	87
5.2.7	Alignment CO ₂	90
5.2.8	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Alignment	93
5.3	Geschwindigkeitsverteilungen und Energieüberträge während des Stoßes	96
5.4	Zustandsselektive Stoßproduktanalyse	103
5.5	Experimente mit Zeitauflösung	105

Zusammenfassung	109
A Anhang	111
A.1 Lagerung und Antrieb der Titanscheibe	111
A.2 Realisierung der Geschwindigkeitsselektion des Natriumstrahles und des zeitlichen Überlapps der gepulsten Strahlen	111
A.2.1 Realisierung von Geschwindigkeitseinschränkung und zeitli- chem Überlapp der Strahlen bei Alignmentmessungen und Mes- sungen von Winkelverteilungen	111
A.2.2 Realisierung von Geschwindigkeitseinschränkung und zeitli- chem Überlapp der Strahlen bei zeitaufgelösten Experimenten	113
A.2.3 Realisierung des zeitlichen Überlapps der Strahlen bei Fein- strukturmessungen	114
Literaturverzeichnis	115
Danksagungen	119
Lebenslauf	120

Kapitel 1

Einleitung

Mit unseren Sinnesorganen sind Informationen über kleine Teilchen wie Atome und Moleküle ohne technische Hilfe nicht zugänglich. Um Stoßprozesse zwischen diesen Teilchen zu untersuchen, wird ein Werkzeug gebraucht. Optische Stöße sind ein solches Werkzeug. Sie sind die Ursache des in der Spektroskopie bekannten Phänomens der Stoßverbreiterung von Linien. Atome oder Moleküle Y können nicht nur scharfe Frequenzen ν_{res} absorbieren oder emittieren, welche resonanten Übergängen zwischen quantenmechanischen Zuständen dieser isolierten Teilchen entsprechen. In Anwesenheit von anderen Teilchen X verändern sich die Energien für die Übergänge. Dadurch wird für einen festen Abstand der Stoßpartner Licht mit einer Frequenz ν emittiert oder absorbiert, welche verstimmt ist gegenüber der Frequenz ν_{res} . Bei optischen Stößen wird ein Stoßpaar gezielt mit einer gegenüber der resonanten Frequenz für einen der Stoßpartner verstimmten Frequenz angeregt. Die Anregung ist dabei nur für einen bestimmten Abstand der Stoßpartner voneinander möglich. Optische Stöße werden im einfachsten Fall experimentell in Dampfzelle realisiert. Dabei sind die Relativgeschwindigkeit der stoßenden Teilchen und ihre Orientierung vor und nach dem Stoß breit verteilt. Daraus folgt, dass bei diesen Experimenten über optische Stöße mit vielen verschiedenen Werten für diese Größen gemittelt wird [1]. Wenn mit Teilchenstrahlen mit bekannten Geschwindigkeiten experimentiert wird, ist eine detailliertere Untersuchung der Stöße möglich.

In der vorliegenden Arbeit werden optische Stöße mit gekreuzten Strahlen bekannter Geschwindigkeit experimentell untersucht. Dabei ist ein Stoßpartner stets Natrium. Der andere Stoßpartner ist eines der Moleküle N_2 , C_2H_2 , CO , CO_2 , O_2 oder das Edelgasatom Neon. Bei Variation der linearen Polarisation des Anregungslasers ergibt sich experimentell geometrische Informationen über den Stoß. Die Bestimmung des Anteils der Stöße mit dem Stoßprodukt $\text{Na}(3p_{1/2})$ an allen Stößen, macht Informationen über Übergangswahrscheinlichkeiten während des Stoßes zwischen verschiedenen Potentialflächen zugänglich. Durch Variation des Laborstreuwinkels wird der differentielle Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit vom Streuwinkel vermessen. Bei Atom-Atom-Stößen sind dabei quantenmechanische Effekte zu sehen. Es wird untersucht,

ob bei den betrachteten Atom-Molekül-Stoßpaaren diese Effekte ebenfalls zu sehen sind, oder sich aufgrund von vielen möglichen Anfangsbedingungen für die Orientierung der Moleküle und ihren Rotationszustand vollständig wegmitteln. Durch Einschränkung der thermischen Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles können Aussagen über den Anteil von inelastischen Stößen gemacht werden.

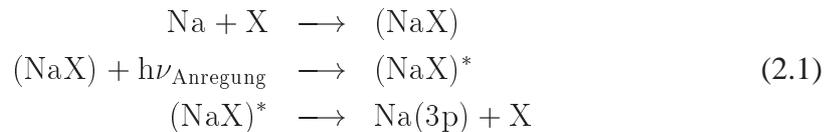
In einem weiteren Experiment wird gezeigt, dass es möglich ist mit der Pump-Probe-Technik in gekreuzten Strahlen einen Stoß zeitaufgelöst zu untersuchen. Dazu wird das Stoßpaar Na-Kr zweimal im Verlauf des Stoßes optisch angeregt. In einem ersten Anregungsschritt wird mit dem Pumplaser mit einer gegenüber dem Übergang von Na(3s) nach Na(3p_{1/2}) verstimmtener Photonenenergie $h\nu_{\text{Pump}}$ das Quasimolekül (NaKr) angeregt. In einem zweiten Schritt wird das angeregte Quasimolekül mit dem Probelaser ein weiteres mal angeregt. Die Energie der Photonen des Probelasers $h\nu_{\text{Probe}}$ ist gegenüber der Energie des Überganges von Na(3p) nach Na(4s) verstimmt. Wegen der Verstimmung der beiden Anregungsenergien gegenüber den Übergangsenergien des freien Natriumatoms sind die Anregungen auch hier nur während des Stoßes möglich. Die Anregungen erfolgen mit Femtosekundenlaserpulsen, welche kurz gegenüber, der Zeitstruktur der Stöße sind, welche auf einer sub-Pikosekunden Zeitskala ablaufen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Differentieller Wirkungsquerschnitt und semiklassische Beschreibung optischer Stöße

In dieser Arbeit werden optische Stöße mit Natrium als Projektil betrachtet.



Dabei bildet Natrium mit einem Targetteilchen X im Verlauf des Stoßes ein Quasimolekül (NaX). Dieses wird in einem zweiten Schritt von einem Photon angeregt. Schließlich trennen sich die beiden Stoßpartner wieder als angeregtes Natrium Na(3p) und Teilchen X im Grundzustand. Die Energie des Anregungsphotons wird durch die Verstimmung $(\nu - \nu_{\text{res}})/c$ bezogen auf die Frequenz für den Übergang $\text{Na}(3\text{s}) \longrightarrow \text{Na}(3\text{p}_{1/2})$ charakterisiert. Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit. Die zugehörige Einheit ist $1\text{Kaiser} = 1\text{cm}^{-1} \hat{=} 0.12\text{meV}$. Durch eine Verstimmung des Photons ist eine resonante Anregung nur während des Stoßes möglich. Dabei muß die Frank Condon Bedingung erfüllt sein [3]:

$$V_e(r_c) - V_g(r_c) = \Delta E \quad (2.2)$$

Hier ist V_g das Grundzustandspotential und V_e das Potential des angeregten Zustandes. Der Abstand r_c für den diese Gleichung erfüllt ist, ist der Condonradius. Diesen Sachverhalt veranschaulicht Abbildung 2.1. Dort sind als durchgezogene Linien die Potentialkurven des Stoßpaares Na-Ne zu sehen. Die Länge des senkrechten Pfeiles stellt die Energie des anregenden Photons dar. Das Photon hat mehr Energie, als für den resonanten Übergang am freien Natriumatom gebraucht wird. Im Folgenden wird in einem solchen Fall von positiver Verstimmung gesprochen. Es ist nur ein Übergang

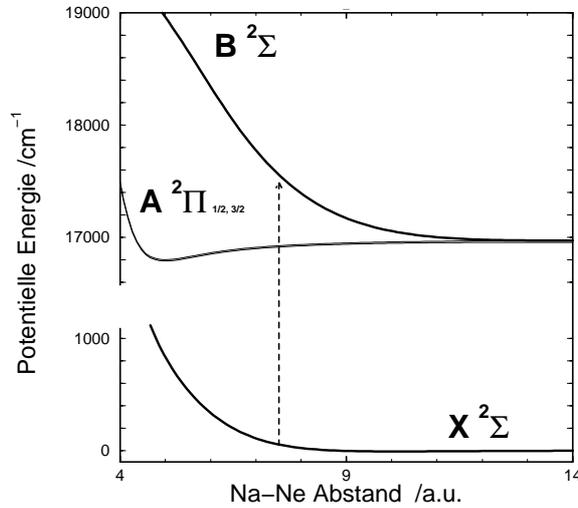


Abbildung 2.1: Potentialkurven für das Stoßpaar Na-Ne [2]. Zu sehen sind die Potentialkurve zum Grundzustand $X^2\Sigma_{1/2}$ sowie die ersten beiden angeregten Potentialkurven zu den ersten beiden angeregten Zuständen $B^2\Sigma_{1/2}$ und $A^2\Pi_{1/2,3/2}$. Die Länge des Pfeiles entspricht der Energie eines Photons mit positiver Verstimmung. Seine Position kennzeichnet den Condonradius.

vom Grundzustand $X^2\Sigma_{1/2}$ nach $B^2\Sigma_{1/2}$ möglich und zwar im Abstand r_c , bei welchem die Energie des Photons genau der Energiedifferenz der Potentialkurven entspricht.

Bei der semiklassischen Beschreibung optischer Stöße werden quantenchemisch berechnete Potentiale verwendet, um klassische Trajektorien zu bestimmen. Die Potentiale hängen bei Atom-Atom-Stößen nur von den Stoßpartnern und dem Abstand r der Stoßpartner voneinander ab. In diesem Fall gibt es bei repulsiven Potentialkurven zu einer festen Verstimmung meist genau zwei Möglichkeiten der Anregung für einen fest gewählten Streuwinkel. Dabei ist der Streuwinkel definiert als der Winkel zwischen den Relativgeschwindigkeiten der beiden Stoßpartner vor und nach dem Stoß. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.2 links zu sehen. Hier ist der Mittelpunkt des als Linie eingezeichneten großen Kreises die Position des Targetatoms. Das Projektilatom bewegt sich auf den als dicke Linien eingezeichneten Trajektorien von links mit der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß \vec{v}_{rel} einlaufend nach rechts oben, wo es mit der Relativgeschwindigkeit nach dem Stoß \vec{v}'_{rel} ausläuft. Die Richtung der Relativgeschwindigkeiten vor und nach dem Stoß werden durch die Pfeile angezeigt. Der große Kreis gibt alle möglichen Punkte an, bei deren Passieren durch das Projektilatom eine Anregung des Stoßkomplexes möglich ist. Dieser Kreis mit Radius r_c wird Condonkreis genannt. Die in der Abbildung dargestellten Condonvektoren \vec{r}_1 und \vec{r}_2 zeigen auf die Punkte bei denen der Stoßkomplex für die jeweilige Trajektorie angeregt wird. Die Durchmesser der ausgefüllten Kreise, welche die Orte der Anregung mar-

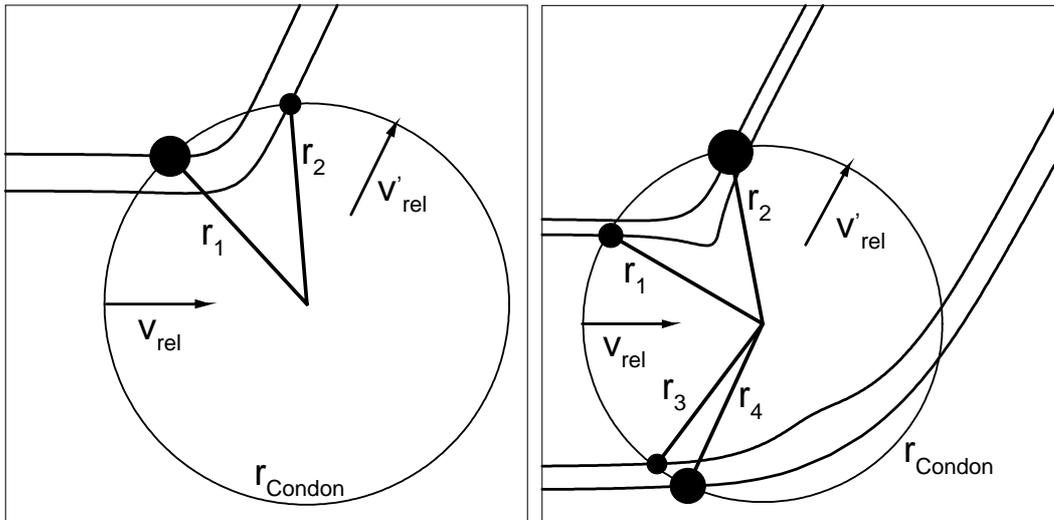


Abbildung 2.2: Die möglichen Trajektorien für das Stoßpaar Na-Kr, die alle zum selben Streuwinkel führen, sind als Linien von links nach rechts oben zu sehen. Im linken Bild ist die Verstimmung 120cm^{-1} rechts -100cm^{-1} . Der große Kreis ist der Condonkreis. Die ausgefüllten Kreise geben den Ort der Anregung für die jeweilige Trajektorie an. Die Durchmesser der Kreise sind proportional zum statistischen Gewicht der Trajektorie. Die r_i sind die Condonvektoren. v_{rel} und v'_{rel} sind die Relativgeschwindigkeiten vor beziehungsweise nach dem Stoß.

kieren, sind proportional zum statistischen Gewicht der Trajektorien. Beide Trajektorien haben den gleichen Streuwinkel. Es ist zu sehen, daß bei der Trajektorie mit dem großen Stoßparameter b die Anregung beim ersten Schneiden mit dem Condonkreis stattfindet. Bei der anderen Trajektorie hingegen wird der Condonkreis beim ersten Schneiden ohne Anregung passiert. Das Stoßpaar bleibt in diesem Fall auf der Potentialkurve des Grundzustandes, bis der Condonkreis ein zweites mal geschnitten wird. Erst jetzt wechselt der Stoßkomplex von der unteren auf die obere Potentialkurve. Der Stoß kann genau über diese beiden Trajektorien verlaufen. Da die beiden Trajektorien nicht unterschieden werden können, interferieren ihre Signale miteinander. Es ergeben sich Oszillationen des Signals in Abhängigkeit vom Streuwinkel.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt σ berechnet sich aus den möglichen Trajektorien unter Verwendung des Konzeptes der quantenmechanischen Interferenz zu:

$$\sigma = \frac{1}{\sin(\Theta_{\text{CM}})} \left| \sum_j \sqrt{\frac{p_j \cdot b_j}{|d\Theta_{\text{CM}}/db_j|}} \cdot \exp(i\alpha_j) \right|^2 \quad (2.3)$$

Der Index j geht über die Beiträge der beiden Trajektorien, die zum Streuwinkel Θ_{CM} beitragen. Die b_j sind die Stoßparameter, α_j die über die Trajektorien jeweils aufgesammelte stoßbedingte Phase. Die optischen Übergangswahrscheinlichkeiten p_j be-

rechnen sich nach Landau-Zehner zu [4]:

$$p_j = 1 - \exp(-\gamma_j) \quad (2.4)$$

mit

$$\gamma_j = \frac{2 \pi \hbar \Omega_j^2}{v |\Delta V'|}$$

Ω_j : Rabifrequenz $\Omega_j = \frac{1}{\hbar} \vec{E} \cdot \vec{d}_j$

\vec{E} : elektrischer Feldvektor des anregenden Lichtes

\vec{d}_j : Übergangsdipolmoment $\vec{d} = \langle \psi_f | e \cdot \sum_j \vec{r}_j | \psi_i \rangle$ mit

ψ_f, ψ_i : am Übergang beteiligte Elektronenwellenfunktionen,

r_j : Ortsvektoren der Elektronen und

e : Elektronenladung

v : Radialkomponente der Relativgeschwindigkeit

$\Delta V'$: Steigung des Differenzpotentials beim Condonradius r_c

$$\Delta V'(r) = \frac{d(V_2(r) - V_1(r))}{dr}$$

Ist die Ableitung des Streuwinkels nach dem Stoßparameter Null ($d\Theta/db = 0$) so wird der semiklassisch berechnete Wirkungsquerschnitt unendlich. Dies ist offenbar physikalisch nicht sinnvoll. quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass der differentielle Wirkungsquerschnitt in der Nähe eines solchen Streuwinkels nicht unendlich wird, aber typischerweise ein Maximum hat. Diese Struktur des differentiellen Wirkungsquerschnittes heißt Regenbogen. Im semiklassischen Bild wird dieses Maximum nicht als Maximum in Folge von Interferenzen zwischen verschiedenen möglichen Trajektorien sondern als Folge eines großen statistischen Gewichtes einer Trajektorie erklärt.

In Abbildung 2.3 ist beispielhaft für das Stoßpaar Na-Kr ein Vergleich zwischen einem mit semiklassischer Theorie berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitt und dem entsprechenden quantenmechanisch berechneten Wirkungsquerschnitt zu sehen. Wie erwartet sind bei beiden Theorien Oszillationen zu sehen. Diese Oszillationen werden in Anlehnung an herkömmliche Streuexperimente Stückelbergoszillationen genannt [5]. Außerhalb der Vorwärtsrichtung ab $\Theta_{CM} \approx 18^\circ$ ist die Übereinstimmung zwischen den Theorien gut.

Bei negativen Verstimmungen durchlaufen die Trajektorien oftmals attraktive Potentialbereiche. Dann tragen im Experiment häufig die Signale von vier Trajektorien zur Intensität bei. Ursache dafür ist, dass durch das anziehende Potential auch negative Ablenkwinkel möglich sind. Dabei wird beim Ablenkwinkel im Unterschied zum Streuwinkel durch das Vorzeichen berücksichtigt, ob das Projektil zum Target hin (negatives Vorzeichen) oder vom Target weg abgelenkt wird (positives Vorzeichen). Da sich negative Ablenkwinkel nicht von positiven Ablenkwindeln unterscheiden lassen, muss für

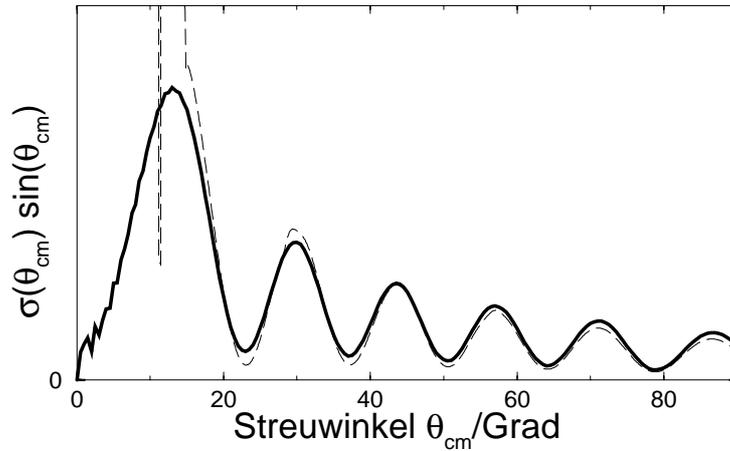


Abbildung 2.3: Der differentielle Wirkungsquerschnitt einmal quantenmechanisch (dicke Linie) und einmal semiklassisch (dünne gestrichelte Linie) berechnet für das Stoßpaar Na-Kr bei einer Verstimmung von 137cm^{-1} mit einer Stoßenergie von 100meV [6]. Das Licht ist in der Streuebene rechtszirkular polarisiert angenommen.

den differentiellen Wirkungsquerschnitt in Gleichung 2.3 über alle Trajektorien mit gleichem Streuwinkel summiert werden. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 2.2 rechts dargestellt. Alle vier eingezeichneten Trajektorien haben den gleichen Streuwinkel und müssen somit für das Messsignal berücksichtigt werden. Der Ablenkwinkel der beiden oberen Trajektorien ist positiv, während die unteren beiden Trajektorien einen negativen Ablenkwinkel aufweisen. Zu ein und demselben Ablenkwinkel gehört dabei nicht immer eine Trajektorie mit Anregung beim ersten Erreichen des Condonkreises und eine Trajektorie mit Anregung beim zweiten Erreichen des Condonkreises. In dem dargestellten Fall wird der Stoßkomplex bei beiden Trajektorien mit negativem Ablenkwinkel beim ersten Erreichen des Condonkreises angeregt. Es sind auch weniger Trajektorien möglich. Typischerweise gibt es zwei oder vier Trajektorien für optische Atom-Atom-Stöße mit Anteilen von attraktivem Potentialverlauf und zwei Trajektorien für Stöße mit rein repulsivem Potentialverlauf.

Über die Beiträge von deutlich mehr Trajektorien muss bei optischen Stößen von Atomen mit nicht orientierten Molekülen gemittelt werden, um den differentiellen Wirkungsquerschnitt zu bestimmen. Das liegt daran, dass die Potentiale nun nicht mehr nur vom Abstand der Stoßpartner abhängen, sondern auch noch von der Orientierung des Moleküls. Alles in diesem Kapitel bis hierhin Beschriebene bleibt im Wesentlichen gültig. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass aus Potentialkurven Potentialflächen werden. Das hat zur Folge, dass Condonkreise durch Condonflächen zu ersetzen sind. Für unterschiedliche Orientierungen des Moleküls am Anfang des Stoßes gibt es zu einem fest gewählten Streuwinkel unterschiedliche Trajektorien. Dabei entspricht jede Trajektorie einem anderen Weg durch die Potentialflächen. Zusätzlich kann sich das Molekül in unterschiedlichen Rotationszuständen befinden, was ebenfalls zu unter-

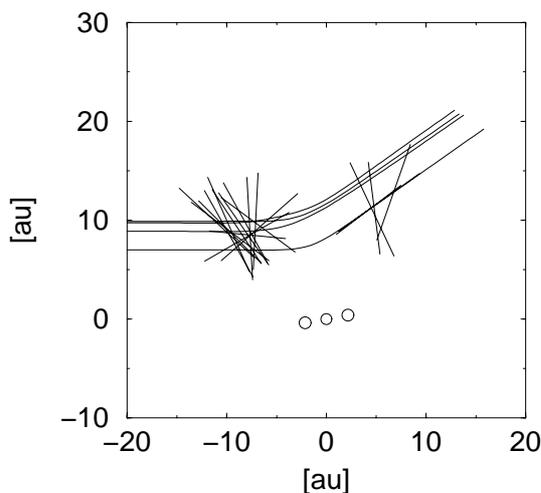


Abbildung 2.4: *Verschiedene mögliche klassische Trajektorien für das Stoßpaar Na-CO₂, welche alle bei einer Stoßenergie von 125meV und einer Verstimmung von 120cm⁻¹ zu einem Streuwinkel von $\theta_{\text{cm}} = 35^\circ$ führen. Das CO₂-Molekül hat seinen Schwerpunkt im Ursprung. Die Balken charakterisieren verschiedene mögliche Übergangsdipolmomente im Moment der Anregung.*

schiedlichen Trajektorien zu einem fest gewählten Streuwinkel führt. Eine Auswahl möglicher Trajektorien für einen Atom-Molekül-Stoß, die alle zum gleichen Streuwinkel führen, sind in Abbildung 2.4 als Linien dargestellt. Der Schwerpunkt des Moleküls liegt im Ursprung. Die Balken charakterisieren verschiedene mögliche Übergangsdipolmomente im Moment der Anregung. Die Positionen der Balken markieren die Positionen der Anregung. Es fällt auf, dass sich die Punkte der Anregung in zwei Bereichen konzentrieren. Das Alignment der Übergangsdipolmomente ist nicht völlig statistisch verteilt. In dem abgebildeten Fall hat die Mehrzahl der Übergangsdipolmomente nur einen kleinen Winkel zur Verbindungsachse des Stoßpaares im Moment der optischen Anregung. Die Trajektorien haben im Wesentlichen zwei unterschiedliche Verläufe. Das ist offenbar sehr ähnlich zu Atom-Atom-Stößen bei positiver Verstimmung mit zwei möglichen Trajektorien und zugehörigen Condonpunkten sowie Übergangsdipolmomenten. In Gleichung 2.3 ist für Atom-Molekül-Stöße der weitere Term $d\Theta_{\text{CM}}/db_j$ durch die Jakobideterminante $\partial(\theta, \phi)/\partial(b, \phi_b)$ zu ersetzen. Das liegt daran, dass die Beschreibung von Atom-Molekül-Stößen aufgrund fehlender Drehimpulserhaltung nicht mehr auf eine Ebene reduziert werden kann wie bei Atom-Atom-Stößen. Die Folge ist, dass der Stoßparameter durch zwei Parameter charakterisiert werden muss. Dazu kann der absolute Wert b und der Azimutwinkel ϕ_b gewählt werden. Ebenso wird die Streurichtung durch zwei Parameter θ und ϕ charakterisiert. Dabei ist θ der herkömmliche Streuwinkel, ϕ ist der Azimutstreuwinkel. Es reicht für die Experimente in dieser Arbeit aus Bahnen zu $\phi = 0$ zu betrachten.

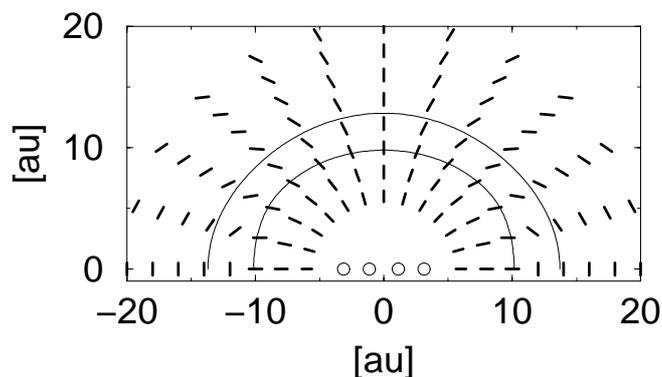


Abbildung 2.5: Übergangsdipolmomente für Anregung vom Grundzustand in den oberen $^2A'$ -Zustand beim Stoßpaar Na-C₂H₂ [8]. Die Orientierung und Position des Moleküls ist durch die Punkte in der Mitte gegeben. Die dünnen Linien charakterisieren den Bereich, in dem optische Anregung bei den gezeigten Experimenten möglich ist.

2.2 Alignment im Stoß

Bei Polarisationsmessungen ergeben sich Informationen über die elektronische Struktur des Stoßkomplexes. Diese Informationen stecken im Übergangsdipolmoment, welches im differentiellen Wirkungsquerschnitt steht (Gleichung 2.3). Bei den Experimenten finden die Übergänge zwischen Molekülorbitalen statt, die nahezu identisch mit Na(3s)- und Na(3p)-Orbitalen sind. Im Folgenden werden diese häufig kurz aber streng genommen falsch Na(3s)- und Na(3p)-Orbital genannt. Das Übergangsdipolmoment zeigt stets in Richtung des Alignments des Na(3p) Orbitals. Informationen über die Orientierung der Übergangsdipolmomente sind also äquivalent mit Informationen über das Alignment der Na(3p)-Orbitale [7].

Bei Atom-Atom-Stößen hängt das Übergangsdipolmoment aus Symmetriegründen nur vom Abstand der Stoßpartner zueinander ab. Es zeigt für Σ - Σ -Übergänge stets in Richtung der Verbindungsachse der beiden Stoßpartner. Bei Σ - Π -Übergängen steht das Übergangsdipolmoment stets senkrecht zur Verbindungsachse. Es werden auch Experimente mit Atom-Molekül-Stoßpaaren Na-X durchgeführt bei denen X eins der linearen Moleküle N₂, O₂, CO, CO₂ und C₂H₂ ist. Das Übergangsdipolmoment hängt für solche Stoßpaare vom Abstand zwischen den Stoßpartnern und vom Winkel der Molekülachse zur Verbindungsline der Stoßpartner ab. Als Beispiel sind in Abbildung 2.5 die Übergangsdipolmomente für das Stoßpaar Na-C₂H₂ für Anregung vom Grundzustand in den oberen $^2A'$ -Zustand als Striche zu sehen. Lage und Orientierung des Moleküls ist durch die offenen Punkte markiert. Befindet sich das Natriumatom an einem Punkt in der dargestellten Ebene, so charakterisieren Länge und Orientierung des Striches an dieser Stelle das Übergangsdipolmoment für diese geometrische Anordnung.

Die dünnen Linien charakterisieren den Bereich, in welchem Anregung bei den Experimenten dieser Arbeit möglich ist. Es ist zu sehen, dass für die größte verwendete Verstimmung (innere Linie) alle Übergangsdipolmomente nahezu Σ -artig sind. Ganz anders ist der Sachverhalt bei der kleinsten betrachteten Verstimmung (äußerste Linie). Im polaren Bereich sind Π -artige Übergangsdipolmomente zu sehen, während im äquatorialen Bereich die Übergangsdipolmomente Σ -artig sind. Dazwischen gibt es einen stetigen Übergang.

Um experimentell Informationen über die Übergangsdipole zu bekommen, wird die Orientierung der Polarisation des Anregungslasers variiert. Für alle Polarisationen wird im differentiellen Wirkungsquerschnitt über die gleichen Trajektorien summiert. Lediglich das Produkt aus elektrischem Feldvektor und den Übergangsdipolmomenten $\vec{E} \cdot \vec{d}_j$ in den Rabifrequenzen ändert sich aufgrund der verschiedenen Orientierungen des Lichtes. Gleichung 2.3 lässt sich als Funktion des elektrischen Feldes auffassen und mit konstanten c_j vereinfachen zu:

$$\sigma(\vec{E}) = \left| \sum_j c_j \cdot \exp(i\alpha_j) \cdot \sqrt{p_j} \right|^2 \quad (2.5)$$

Für kleine Rabifrequenzen ($\gamma \ll 1$) gilt in erster Näherung

$$p_j = \frac{2\pi}{\hbar v |\Delta V'|} \cdot (\vec{E} \cdot \vec{d}_j)^2 \quad (2.6)$$

Damit ergibt sich:

$$\sigma(\vec{E}) \sim \left| \sum_j w_j \cdot \exp(i\alpha_j) \cdot \vec{E} \cdot \vec{d}_j \right|^2 \quad (2.7)$$

mit den statistischen Gewichten

$$w_j = \frac{b_j}{v |\Delta V'| \sin(\Theta_{CM}) \partial(\theta, \phi) / \partial(b, \phi_b)} \quad (2.8)$$

Mitteln sich die Oszillationen im differentiellen Wirkungsquerschnitt aufgrund von experimentellen Auflösungen weg, dann ist eine inkohärente Näherung sinnvoll. Es ergibt sich:

$$\sigma(\vec{E}) \sim \sum_j w_j |\vec{E} \cdot \vec{d}_j|^2 \quad (2.9)$$

Dies lässt sich umschreiben in:

$$\boxed{\sigma(\vec{E}) \sim \vec{E} A \vec{E}} \quad (2.10)$$

Dabei ist die gesamte Information über die Übergangsdipolmomente und die zugehörigen statistischen Gewichte im Alignmenttensor A . Die inkohärente Näherung ist auch sinnvoll für das Maximum der Oszillationen. Erst im Minimum der Oszillationen führt

Molekül	Energie [cm^{-1}]
C_2H_2	612
CO_2	667

Tabelle 2.1: Energie der niedrigsten Knickschwingung [10]

diese Vereinfachung zu falschen Ergebnissen [9]. Bei inkohärenter Näherung ist die Theorie abgesehen von quantenchemisch gerechneten Potentialen keine semiklassische Theorie mehr, sondern eine klassische Theorie. Aus Symmetriegründen ist für Atom-Molekül-Stöße mit linearen Molekülen eine Hauptachse des Alignmenttensors senkrecht zu der Ebene, welche von den Relativgeschwindigkeiten des Stoßpaares vor und nach dem Stoß aufgespannt wird. Die anderen beiden Hauptachsen liegen in der Ebene. Durch Bestimmung des differentiellen Wirkungsquerschnittes in Abhängigkeit von der Polarisation des Anregungslichtes in dieser Ebene bis auf einen konstanten Faktor, kann der Alignmentwinkel α_{max} zwischen der großen Hauptachse des Alignmenttensors in der Ebene und der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß sowie der Kontrast K bestimmt werden. Mit

$$K = \frac{A_{\text{gg}} - A_{\text{kk}}}{A_{\text{gg}} + A_{\text{kk}}} \quad (2.11)$$

Dabei sind A_{gg} und A_{kk} die Eigenwerte zur großen beziehungsweise kleinen Hauptachse des Alignmenttensors in der Ebene.

2.3 Energieüberträge

Bei Stößen mit Molekülen kann bei den in dieser Arbeit vorkommenden Stoßenergien von 100meV bis 200meV Translationsenergie in oder von Rotationsenergie übertragen werden. Für die verwendeten Moleküle C_2H_2 und CO_2 kommen auch An- oder Abregung von Knickschwingungen für Energieüberträge in Frage (siehe Tabelle 2.1). Durch experimentelle Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen können Informationen über die Größe solcher Energieüberträge gewonnen werden. Bei thermischen Na-Ne Stößen reicht die kinetische Energie für elektronische Übergänge nicht aus. Da Atome außerdem weder Rotationsniveaus noch Schwingungsniveaus besitzen, sind diese Stöße sicher Stöße mit Energieübertrag Null. Damit eignen sie sich, um die Güte der experimentellen Bestimmung des Energieübertrages zu überprüfen.

Bei dem verwendeten apparativen Aufbau wird die Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß experimentell bestimmt. Für die verwendeten experimentellen Einstellungen ergeben sich durch klassische Rechnungen unter Ausnutzung von Energie- und Impulserhaltung für Stöße ohne Energieübertrag mittlere Natriumgeschwindigkeiten nach dem Stoß im Bereich von 1150m/s bis 1500m/s, je nach Ver-

stimmung des Anregungslasers. Der Streuwinkel beträgt 35° . Unter diesen Bedingungen haben Stöße mit Energieüberträgen in der Größenordnung von 10meV eine um etwa 50m/s gegenüber Stößen ohne Energieübertrag verschobene mittlere Geschwindigkeit der Natriumatome nach dem Stoß. Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß wird bei den verwendeten Targetstrahlquellen bis zu einer vollen Halbwertsbreite von etwa 150m/s im Wesentlichen von der Breite der Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles bestimmt. Je schmaler die Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß ist, desto kleinere Energieüberträge während des Stoßes lassen sich experimentell nachweisen oder ausschließen. Deshalb wurde ein Verfahren zur Einschränkung der Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles entwickelt.

2.4 Zustandsselektive Stoßproduktanalyse

Bei Messungen mit zustandsselektiver Analyse des Stoßproduktes Na(3p) wird bestimmt, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Natriumatom nach dem Stoß im Feinstrukturniveau $| \text{Na}(3p_{1/2}) \rangle$ zu finden ist. Aus dieser Wahrscheinlichkeit können Rückschlüsse darauf gezogen werden, wie groß der Anteil von Stößen mit nichtadiabatischen Übergängen zwischen adiabatischen Potentialflächen ist. Adiabatisehe Potentialflächen sind die Eigenenergien des Stoßpaares bei festem Abstand der Stoßpartner. Dabei werden die Stoßpartner als ruhend angenommen.

Direkt nach der Anregung befindet sich das System in einem adiabatisehen Eigenzustand $| (\text{NaX})^* \rangle$. Dieser läßt sich mit Koeffizienten a_1 und a_2 als Superposition aus den Zuständen $| X_G \rangle | \text{Na}(3p_{1/2}) \rangle$ und $| X_G \rangle | \text{Na}(3p_{3/2}) \rangle$ darstellen. Bei diesen Zuständen befindet sich das Target X in seinem Grundzustand $| X_G \rangle$ und Natrium jeweils in einem seiner Feinstruktur-niveaus $| \text{Na}(3p_{1/2,3/2}) \rangle$

$$| (\text{NaX})^* \rangle = a_1 | X_G \rangle | \text{Na}(3p_{1/2}) \rangle + a_2 | X_G \rangle | \text{Na}(3p_{3/2}) \rangle \quad (2.12)$$

Zu dem Zustand $| (\text{NaX})^* \rangle$ gehört ein Punkt auf einer der adiabatisehen Potentialflächen. Im adiabatisehen Grenzfall, das heißt bei langsamer zeitlicher Propagation des Systems, folgt das System dieser adiabatisehen Potentialfläche. Dabei ändert sich der Zustand des Systems. Am Ende ist das Natriumatom in dem Feinstrukturzustand zu finden, in welchem die Potentialfläche für große Abstände der Stoßpartner ausläuft. Bei schnellem Stoßverlauf hat das System keine Zeit seinen Zustand zu ändern. Das Natriumatom befindet sich nun nach dem Stoß mit Wahrscheinlichkeit $|a_1|^2$ im Zustand $| \text{Na}(3p_{1/2}) \rangle$ und mit der Wahrscheinlichkeit $|a_2|^2$ im Zustand $| \text{Na}(3p_{3/2}) \rangle$. Dies ist der diabatische Grenzfall. Für mittlere Geschwindigkeiten sind nichtadiabatisehe Übergänge zwischen den Potentialflächen möglich. Diese Übergänge finden vor allem in Bereichen statt, in denen die Differenzen zwischen den Potentialflächen in der Größenordnung der Feinstrukturaufspaltung sind. Ergebnisse solcher Messungen

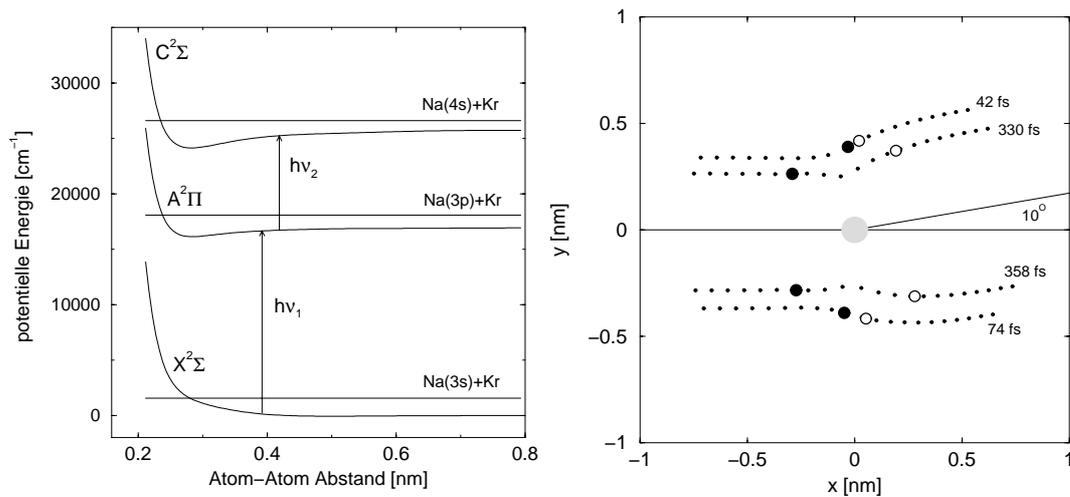


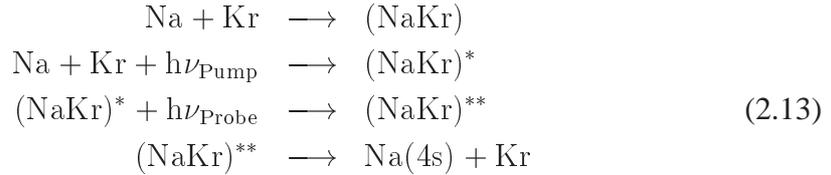
Abbildung 2.6: Links sind die für die Messungen zur zeitaufgelösten Beobachtung von optischen Stößen relevanten Na-Kr Potentialkurven zu sehen [12]. Die Condonradien sind durch die Position der Pfeile gekennzeichnet. Die horizontalen Linien entsprechen der im Experiment untersuchten Stoßenergie vor dem Stoß von 1550cm^{-1} . Rechts sind die dazu gerechneten Trajektorien für einen Streuwinkel von 10° als gepunktete Linien dargestellt. Die Kreise markieren die Condonpunkte für Pump- und Probeübergang. Die Flugzeit zwischen zwei Condonpunkten einer Trajektorie ist jeweils angegeben.

für Atom-Atom-Stöße sind zu finden in [11]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Messungen für Natrium mit molekularen Stoßpartnern durchgeführt.

2.5 Zeitaufgelöste Beobachtung optischer Stöße

Thermische Stöße zwischen atomaren und molekularen Stoßpartnern laufen typischerweise auf einer sub-Picosekunden Zeitskala ab. Optische Stöße mit Femtosekundenlasern zur Anregung ermöglichen eine zeitliche Auflösung dieser Stöße. Dabei wird die Pump-Probe-Technik verwendet. In einem ersten Schritt bilden in den Experimenten dieser Arbeit ein Natriumatom und ein Kryptonatom ein Quasimolekül. Ein erster Anregungslaser (Pumplaser) mit Photonenenergie $h\nu_{\text{pump}}$ regt diesen Stoßkomplex zu einer definierten Zeit in einen definierten Zustand an. Dies gibt den Zeitnullpunkt der Propagation. Nach einer Verzögerungszeit Δt wird mit einem Probelaser der Zustand des Systems abgefragt. Durch die Wahl der Zentralwellenlängen wird durch die Frank Condonbedingung analog zu den optischen Stößen mit einer Anregung festgelegt, bei welchen Kernabständen die Anregungen möglich sind. Eine Anregung durch den Probelaser ist nur möglich, wenn in der Zeit Δt eine Trajektorie von einem bis zu einem anderen Condonpunkt propagiert ist. Die Condonpunkte sind bei Experimenten mit Femtosekundenlasern nicht ganz so scharf wie bei Experimenten mit Nanosekunden-

lasern, da die spektrale Breite der Femtosekundenlaserpulse nicht so schmal ist, wie die der Nanosekundenlaserpulse. Dadurch ist die zweite Anregung tatsächlich in einem kleinen Zeitbereich möglich. Nach der zweiten Anregung gehen die Stoßpartner wieder auseinander als Krypton im Grundzustand und Natrium im Zustand Na(4s). Das Na(4s) Atom wird nachgewiesen als Nachweis dafür, dass sowohl die Pump-, als auch die Probeanregung stattgefunden haben.



In Abbildung 2.6 links sind die für die Pump- und Probeanregung relevanten Potentialkurven zu sehen. Die Pfeile geben die Energie der Anregungsphotonen wieder. Die Position der Pfeile gibt die Condonradien an. Sowohl der Pump-, als auch der Probeler sind gegenüber den Anregungen am freien Natriumatom negativ verstimmt. Das Stoßpaar startet im Grundzustand $X^2\Sigma$. Die erste Anregung stimuliert einen Übergang in den $A^2\Pi$ -Zustand. Bei der zweiten Anregung wird der $C^2\Sigma$ -Zustand erreicht. Nach dem Stoß befindet sich das Natriumatom im Zustand Na(4s), das Kryptonatom ist im Grundzustand. Zu diesem Anregungsschema sind vier verschiedene Trajektorien möglich, die alle zum selben Streuwinkel führen. Diese sind in Abbildung 2.6 rechts als gepunktete Linien zu sehen. Die ausgefüllten Kreise markieren die Pumpanregung, während die offenen Kreise die Position für die Probeanregung vorgeben. Die Zeit zwischen den beiden möglichen Anregungen ist angegeben.

Kapitel 3

Umsetzung der Experimente

3.1 Übersicht

Für alle Experimente wird die gleiche Streuapparatur verwendet. Diese Apparatur wurde für die einzelnen Experimenttypen nur in Details modifiziert. In Abbildung 3.1 ist eine schematische Darstellung zu sehen. In einem Wechselwirkungsvolumen treffen sich vier Strahlen für Experimente ohne Zeitauflösung und fünf Strahlen für Experimente mit Zeitauflösung. Senkrecht zu der vom Natrium- und vom Targetstrahl aufgespannten Ebene werden Laser eingestrahlt: von der einen Seite ein Pump- und ein Probelaser als Anregungslaser für die Experimente mit Zeitauflösung beziehungsweise ein Anregungslaser für die Experimente ohne Zeitauflösung und von der anderen Seite ein Nachweislaser für den Nachweisprozess. Als ein Stoßprodukt verlassen angeregte Natriumatome das Wechselwirkungsvolumen. Damit diese nicht auf dem Weg vom Wechselwirkungsvolumen bis zum Detektor in den Grundzustand zerfallen, werden sie mit Hilfe des Nachweislasers zustandsselektiv in einen langlebigen Rydbergzustand angeregt. Mit Hilfe des Rydbergdetektors werden einzelne Natriumrydbergatome zeit- und winkelaufgelöst nachgewiesen. Der Rydbergdetektor ist in der Ebene, die von den beiden Teilchenstrahlen aufgespannt wird, um das Wechselwirkungsvolumen schwenkbar. Der Winkel zwischen dem Natriumstrahl und der Verbindungslinie zwischen dem Detektoreintrittsspalt und dem Wechselwirkungsvolumen ist der Laborstreuwinkel. Zwischen Natriumstrahlquelle und Wechselwirkungsvolumen kann eine Scheibe mit schmalen Schlitzen eingefügt werden. Bei rotierender Scheibe kann sich der Natriumstrahl immer nur für einen kurzen Zeitraum durch einen ihrer Schlitze frei ausbreiten. Zusammen mit den gepulsten Lasern, welche eine Zeit vorgeben zu der optische Stöße im Wechselwirkungsvolumen stattfinden können, können Natriumatome mit einer eingeschränkten Geschwindigkeitsverteilung aus dem Natriumstrahl für optische Stöße selektiert werden.

Die Vakuumkammer in welcher sich das Wechselwirkungsvolumen und der Detektor befinden, wird von einer Öldiffusionspumpe bepumpt. Um den Hintergrundgasdruck

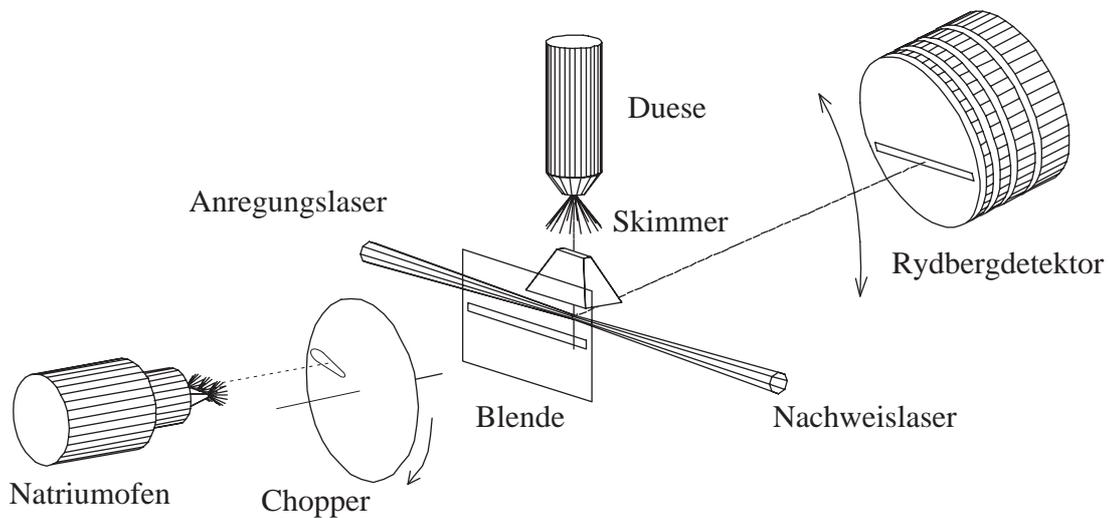


Abbildung 3.1: Das Experiment besteht aus einem Natriumstrahl, einem Targetstrahl, ein oder zwei Anregungslasern und einem Laser für den Nachweis eines Stoßproduktes. Alle Strahlen treffen sich in einem Wechselwirkungsvolumen. Ein um dieses Volumen schwenkbarer Detektor weist ein Stoßprodukt zeit- und winkelaufgelöst nach. Zur Einschränkung der Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome, kann eine Chopperscheibe in den Natriumstrahl eingefügt werden.

Die Streuapparatur	
Wechselwirkungsvolumen	$1 \cdot 10 \text{mm}^2$
Winkel zwischen den Teilchenstrahlen	$90.5^\circ \pm 1^\circ$
Druck in der Düsenkammer; Düse 80Hz	einige 10^{-4}mbar
Druck in der Düsenkammer; Düse aus	einige 10^{-6}mbar
Druck in der Streukammer	einige 10^{-6}mbar
Blendenöffnung vor der Targetstrahlquelle	$1.1 \cdot 11 \text{mm}^2$
Skimmeröffnung, -winkel ns-Experimente	$5.38 \cdot 0.76 \text{mm}^2, 53^\circ$
Skimmeröffnung, -winkel fs-Experimente	$5.29 \cdot 0.83 \text{mm}^2, 53^\circ$
Temperatur der Natriumkammer ns-Experimente	0°C
Temperatur der Natriumkammer fs-Experimente	20°C

Tabelle 3.1: Technische Daten zur Streuapparatur. ns-Experimente und fs-Experimente steht für Experimente mit Nanosekundenlasern und solche mit Femtosekundenlasern.

in der Streukammer möglichst gering zu halten, was Stöße am Hintergrundgas vermeidet, befindet sich die Targetstrahlquelle in einer separaten von einer Turbomolekularpumpe bepumpte Kammer. Aus dieser gelangt der Targetstrahl durch eine Blende für die Experimente mit molekularen Targets beziehungsweise durch einen Skimmer für die Experimente mit atomaren Targets in die Streukammer. Der Skimmer vermeidet eine Störung des Targetstrahles durch von der Wand adsorbierte und wieder desorbierte Teilchen. Aufgrund einer schmalen Winkelverteilung des molekularen Strahles ist ein Skimmer für diesen nicht nötig. Um ungerichtet fliegendes Natrium aus der Streukammer fern zu halten, wodurch Fehlsignal vermieden wird, befindet sich auch die Natriumstrahlquelle zusammen mit der Scheibe in einer separaten Kammer. Diese Kammer ist nur durch eine Eintrittsblende für den Natriumstrahl und Öffnungen an der Seite durch welche sie bepumpt wird, mit der Streukammer verbunden. Für den Natriumstrahl ist ein Skimmer aufgrund seiner geringen Teilchendichte nicht nötig. Zwischen jeder Öffnung an der Seite und der Natriumstrahlquelle befinden sich zwei Aluminiumbleche. Die äußeren Bleche sind derart angeordnet, dass Natrium, welches in der Kammer frei herum fliegt, sich möglichst auf ihnen oder den Wänden der Kupferkammer abgelagert und nicht aus den Öffnungen in die Streukammer eintreten kann. Die Strahlquellennahen Bleche dienen dabei als Wärmeschild für die äußeren Bleche gegenüber der Strahlungswärme der Strahlquelle. Damit die Wände der Natriumkammer sowie die Aluminiumbleche effektiv als Kühlfälle für das Natrium wirken, sind sie gekühlt. bei den Experimenten mit Zeitauflösung werden mit einer Wasserkühlung Wandtemperaturen von etwa 20°C erreicht. Bei den Experimenten ohne Zeitauflösung wurde demgegenüber eine deutliche Verbesserung durch Kühlen mit einer Kühlflüssigkeit erreicht. Es werden Temperaturen von etwa 0°C an den Wänden gemessen. Eine Zusammenfassung der technischen Daten des Aufbaus sind in Tabelle 3.1 zu finden.

3.2 Laserstrahlen

3.2.1 Laserstrahlen bei Experimenten ohne Zeitauflösung

Bei den Experimenten ohne Zeitauflösung gibt es zwei Laserstrahlen. Die Laserstrahlen kommen beide aus jeweils einem Farbstofflaser vom Typ FL3002 der Firma Lambda Physik [13]. Zum Pumpen dieser beiden Laser wird der Laserstrahl eines Excimerlaser EMG 201 MSC ebenfalls von der Firma Lambda Physik [14] mittels eines Strahlteilers im Verhältnis 1:1 aufgeteilt. Die Dauer der verwendeten Laserpulse liegt im Bereich 12 bis 20ns. Ihre spektrale Breite ist 0.2cm^{-1} . Repetitionsraten von bis zu 80Hz sind problemlos möglich. Die Energie des Anregungslasers im Wechselwirkungsvolumen liegt zwischen 0.2 bis 0.6mJ. Sie wird begrenzt durch einen maximal tolerierten Anteil eines in Kapitel 3.9.2 beschriebenen Fehlsignals. Der Nachweislaser wird im Bereich der Signalsättigung betrieben. Die zugehörigen Energien im Wechselwirkungsvolumen liegen zwischen 0.1 bis 0.2mJ. Durch unterschiedliche Laufwege

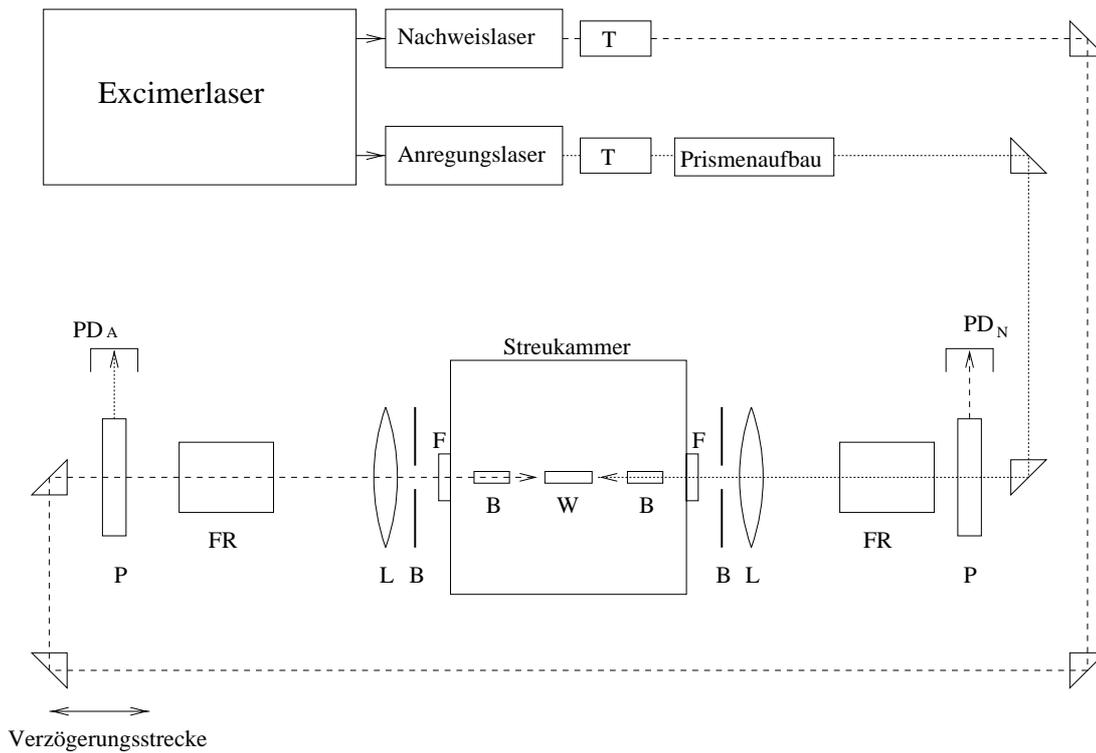


Abbildung 3.2: Skizze zur Strahlführung und zum optischen Aufbau. *T*: Teleskop, *P*: Polarisationsprisma, *FR*: Fresnelrhombus, *L*: Linse, *B*: Blende, *F*: entspiegeltes Quarzfenster, *W*: Wechselwirkungsvolumen, PD_A , PD_N : Photodiode für Anregungs- oder Nachweislaser.

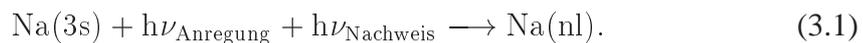
der Laser trifft der Nachweislaser ca. 1.7ns vor dem Anregungslaser im Wechselwirkungsvolumen ein, wodurch abermals Fehlsignal vermieden wird (siehe Kapitel 3.9.2). Technische Daten und Arbeitspunkte für die Laser sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

In Abbildung 3.2 ist der Strahlengang der Laser und die zugehörige Optik dargestellt. Mit den Linsen vor der Streukammer werden die Laser jeweils 50mm vor dem Wechselwirkungsvolumen fokussiert. Zusammen mit den Blenden in der Streukammer wird so eine nahezu gleichmäßige Ausleuchtung des Wechselwirkungsvolumens erreicht. Die Polarisation der Laserstrahlen wird durch Polarisatoren und Fresnelrhomben [15] kontrolliert eingestellt. Ein Polarisationsgrad von über 95% wird gemessen. Der Winkel zwischen der Polarisation der Laser und der Horizontalen im Labor ist $\pm 0.9^\circ$ bekannt. Die Polarisation des Anregungslasers variiert. Laserintensitäten und Polarisationen werden während der Messung über die Photodioden PD_A und PD_N kontrolliert und zusammen mit den eigentlichen Messdaten vom Computer aufgezeichnet. Um Fehlsignal zu vermeiden, durchläuft der Anregungslaserstrahl gleich nach Verlassen des Lasers einen Prismenaufbau (siehe Kapitel 3.9.2).

Lasersystem	Anregung	Nachweis
Abstand Fokus-Mitte WWV	50mm	50mm
Durchmesser im WWV	1.0mm	1.0mm
Pulsdauer	12 - 20ns	12 - 20ns
Zeitverzögerung im WWV	1.7ns \pm 1.0ns	Def.: 0ns
Pulsenergie im WWV	0.2 - 0.6mJ	0.1 - 0.2mJ
Polarisationsgrad	>0.95	>0.95

Tabelle 3.2: *Arbeitsbereiche und technische Daten zu den Lasern für Experimente ohne Zeitauflösung. Die Abkürzung WWV steht für Wechselwirkungsvolumen.*

Zur Kalibrierung des Nachweislasers, wird ein experimentell bestimmtes Rydberg-spektrum mit einem berechneten Spektrum verglichen. Zum Aufnehmen des experimentellen Rydbergspektrums wird der Anregungslaser auf eine feste Verstimmung eingestellt. Im Wechselwirkungsvolumen finden optische Stöße mit Na(3p) als Stoßprodukt statt (vergleiche Gleichung 2.1). Die Wellenlänge des Nachweislasers wird um die Wellenlänge, bei der gemessen werden soll, variiert. Mit Hilfe des Detektors werden Natriumatome gezählt, welche sich in einem Rydbergzustand befinden. Somit wird etwas gezählt, wenn die Wellenlänge des Anregungslasers resonant zu einem Übergang von Na(3p) in einen Rydbergzustand Na(nl) ist. Ist der Nachweislaser kalibriert, dann wird zur Kalibrierung des Anregungslasers ein weiteres experimentelles Rydbergspektrum mit einem berechneten Spektrum verglichen. In diesem Fall wird die Wellenlänge des Nachweislasers in einem Bereich variiert, in welchem Zweiphotonenanregung von Na(3s) nach Na(nl) mit je einem Photon von beiden Lasern möglich ist:



Die Energien der Rydbergniveaus werden mit Hilfe von [16] berechnet. Die Energien der Niveaus Na(3p_{1/2}) und Na(3p_{3/2}) werden [17] entnommen. Der Anregungslaser kann so mit einer Genauigkeit von $\pm 0.004\text{nm}$ kalibriert werden. Die Kalibrierung für den Nachweislaser ist noch genauer.

3.2.2 Laserstrahlen bei Experimenten mit Zeitauflösung

Bei Experimenten mit Zeitauflösung werden drei Laserstrahlen gebraucht: zwei Femtosekundenlaserstrahlen für Pump- und Probeanregung sowie ein Nanosekundenlaserstrahl für den Nachweis. Der Nanosekundenlaserstrahl kommt aus einem System, welches vergleichbar dem Nanosekundenlasersystem für Experimente ohne Zeitauflösung ist. Im Unterschied zu den Experimenten ohne Zeitauflösung, hat das Nanosekundenlasersystem für Experimente mit Zeitauflösung eine maximale Repetitionsrate von 200Hz. Es wird für die Experimente mit 125Hz betrieben. Weiterhin wird die

Wellenlänge für den Na(4s) nach Na(41p) Übergang eingestellt. Die Energie pro Puls beträgt etwa 0.1mJ.

Die Femtosekunden Laser kommen mit einer Repetitionsrate von 1000Hz aus einem modifizierten kommerziellen System der Firma Spectra Physiks mit nachfolgender Frequenzkonversion. Zur Vermeidung von resonanter Anregung freier Natriumatome werden die Femtosekunden Laserstrahlen spektral mit Hilfe von Prismen im Zusammenspiel mit einer Blende gefiltert [18]. Die verwendete zentrale Wellenlänge für den Probelaser ist 605nm mit einer spektralen Breite von 160cm^{-1} , bei einer Pulsdauer von 100fs sowie zirka $1.5\mu\text{J}$ mittlerer Pulsenergie. Der Pumplaser hat eine zentrale Wellenlänge von 1170nm mit einer spektralen Breite von 150cm^{-1} bei einer Pulsdauer von 70fs und zirka $1\mu\text{J}$ mittlerer Pulsenergie. Beide Femtosekundenlaser treten gleichsinnig zirkular polarisiert von derselben Seite in das Wechselwirkungsvolumen ein. Für detaillierte Informationen zu dem verwendeten Femtosekundenlasersystem siehe [18] und [19].

3.3 Targetstrahl

3.3.1 Übersicht

Aus den experimentellen Zielen der Arbeit ergeben sich zwei vorrangige Bedingungen an die Targetstrahlquelle. Zum einen wird eine Teilchendichte im Wechselwirkungsvolumen in der Größenordnung von 10^{20}m^{-3} benötigt, um ein ausreichend großes Messsignal zu erhalten. Damit die experimentellen Ergebnisse sinnvoll analysiert werden können, muss außerdem die Geschwindigkeitsverteilung des Targetstrahls bekannt sein. Diese beiden Bedingungen sind für Überschallstrahlen gegeben. Insbesondere lässt sich die Geschwindigkeitsverteilung des Strahles berechnen [20], [21], [22]. Sie ist schmal gegenüber thermischen Strahlen, was günstig ist für die Stoßenergieauflösung der Experimente. In Experimenten mit eingeschränkter Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles zeigt sich ein Effekt, welcher die Funktionsweise der in unserem Experiment realisierten Überschallstrahlquelle in Frage stellt. Insbesondere die Geschwindigkeitsverteilung scheint nicht den Vorhersagen zu entsprechen. Lediglich für Atomstrahlen lassen sich Betriebseinstellungen finden, bei denen die Eigenschaften des Strahles mit den vorhergesagten Eigenschaften übereinstimmen. Für alle anderen Einstellungen kann lediglich eine plausible Annahme über die Eigenschaften der Strahlquelle für atomare Strahlen getroffen werden. Für Moleküle sind keine Einstellungen erreicht worden, bei denen die Eigenschaften des Strahles hinreichend gut bekannt sind. Aus diesem Grund wurde eine Vielkanalstrahlquelle für Experimente mit molekularen Strahlen entwickelt. Diese hat in guter Näherung eine thermische Geschwindigkeitsverteilung und erreicht ähnliche Teilchendichten im Wechselwirkungsvolumen wie eine Überschallstrahlquelle.

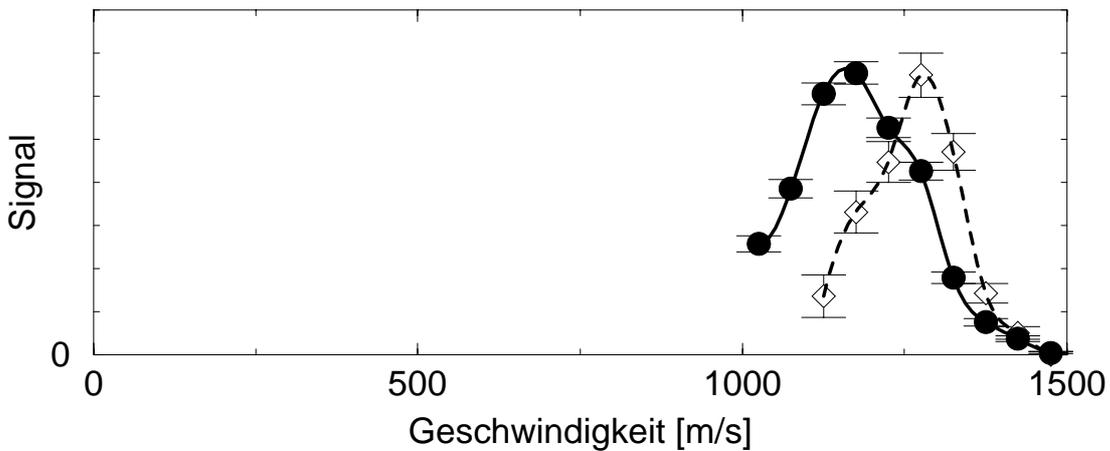


Abbildung 3.3: Geschwindigkeitsverteilungen für zwei verschiedene Zweiphotonenmessung am Stoßpaar Na-N₂ auf einem Laborstreuwinkel von 11°. Lediglich der Reservoirdruck ist unterschiedlich mit 100mbar für die durch offene Rauten dargestellte Messung und 450mbar für die Messung mit den ausgefüllten Kreisen. Die Linien sind Splines durch die jeweiligen Messpunkte.

Die Überschallstrahlquelle ist im Wesentlichen eine Öffnung aus welcher aus einem Gasreservoir der Strahl in die Streuapparatur eintritt (für eine detaillierte Beschreibung siehe Kapitel 3.3.3). Um die Geschwindigkeitsverteilung des Überschallstrahles zu überprüfen wird in Experimenten mit eingeschränkter Natriumstrahlgeschwindigkeit die Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß bestimmt. Diese weist eine Abhängigkeit vom Reservoirdruck der Strahlquelle auf. Bei großen Drücken verschieben sich die Geschwindigkeitsverteilungen zu kleineren Geschwindigkeiten verglichen mit Messungen mit kleineren Drücken. Eine solche Verschiebung ist als Beispiel in Abbildung 3.3 für Messungen mit Zweiphotonenanregung am Stoßpaar Na-N₂ auf einem Laborstreuwinkel von 11° für Drücke von 450mbar als ausgefüllte Kreise und 100mbar als offene Rauten zu sehen. Die Geschwindigkeitsverteilung sollte nach der Theorie für Überschallstrahlen im untersuchten Druckbereich von 50mbar bis 600mbar keine große Druckabhängigkeit aufweisen.

Messungen mit dieser Strahlquelle bei Drücken von 200mbar und mehr, und deren Übereinstimmung mit theoretischen Ergebnissen vor allem bei Messungen des differentiellen Wirkungsquerschnittes [12], [23], [11] deuten darauf hin, dass die Ursache für die Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung Messungen und ihre Ergebnisse in aller Regel nicht signifikant beeinflusst. Deutliche Abweichungen der Messungen bei hohen Reservoirdrücken von theoretischen Ergebnissen gibt es bei der Bestimmung des Alignmentwinkels (Messungen dazu bei Drücken größer 200mbar siehe [7]). Diese Abweichungen werden deutlich geringer, wenn bei der Auswertung der Messungen von einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung des Targetstrahles vor dem Stoß mit einer Temperatur von 290K ausgegangen wird. Ursache dafür ist, dass der Win-

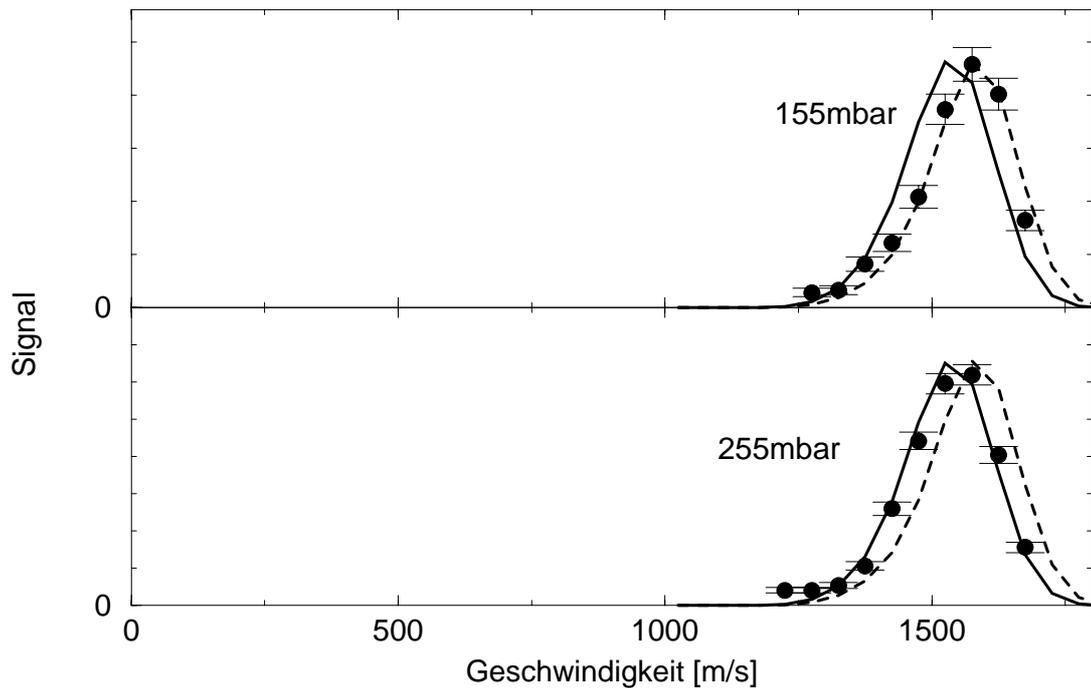


Abbildung 3.4: Für 255mbar (unten) und 155mbar Reservoirdruck (oben) der Targetstrahlquelle ist die gemessene Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß bei einer Messung mit Zweiphotonenanregung für das Stoßpaar Na-Ne auf einem Laborstreuwinkel von 11° als gefüllte Kreise zu sehen. Die durchgezogenen Linien zeigen das Ergebnis von Berechnungen unter der Annahme einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung der Neonatome. Die gestrichelten Linien zeigen das Ergebnis einer Berechnung unter der Annahme der Geschwindigkeitsverteilung eines Neonüberschallstrahles. Die absolute Höhe der Messungen ist zur besseren Vergleichbarkeit angepasst.

kel γ zwischen dem Natriumstrahl und der Richtung der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß in der Größenordnung von 10° variiert, je nach dem, ob von einem Überschallstrahl oder von einem thermischen Strahl ausgegangen wird. Dieser Winkel aber geht direkt in die Berechnung des Alignmentwinkels α_{\max} ein, welcher theoretisch und experimentell bestimmt und verglichen wird. Es gilt: $\alpha_{\max} = \delta + \gamma$ mit einem weiteren Winkel δ , der sich aus dem Experiment ergibt (vergleiche Kapitel 3.8). Die Ergebnisse bei anderen Messtypen ändern sich nur wenig unter Annahme eines thermischen Targetstrahles.

Wird für die Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß eine thermische Geschwindigkeitsverteilung des Targetstrahles angenommen mit $T = 290\text{K}$, so ist die Übereinstimmung bei hohem Reservoirdruck zwischen der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung und der berechneten sehr viel besser, als un-

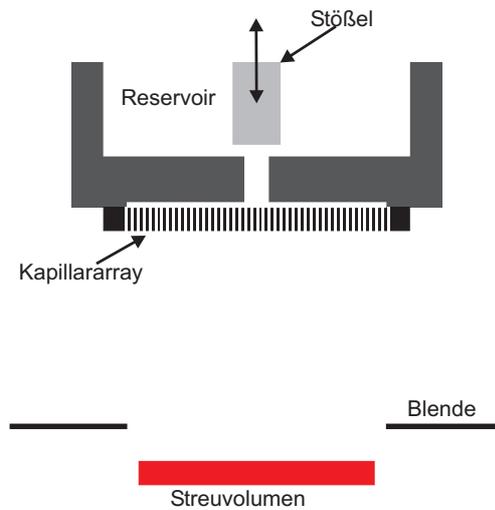


Abbildung 3.5: Geometrischer Aufbau der thermischen molekularen Strahlquelle.

ter Annahme eines Überschallstrahles. Für Experimente mit atomaren Strahlen ist die Übereinstimmung sogar gut. Dies ist in Abbildung 3.4 unten für das Stoßpaar Na-Ne zu sehen. Bei 255mbar stimmen Experiment und Rechnung unter der Annahme eines thermischen Targetstrahles (durchgezogene Linie) gut überein. Unter Annahme eines Überschallstrahles (gestrichelte Linie) passen die Ergebnisse nicht so gut zusammen. Damit scheint es sinnvoll, bei atomaren Strahlen bei höheren Gasdrücken die Geschwindigkeitsverteilung eines thermischen Strahles mit $T = 290\text{K}$ anzunehmen. Unter dieser Annahme liefern die Experimente sinnvolle Ergebnisse. Die Ursache für die Änderung der Strahleigenschaften mit dem Reservoirdruck sind bisher noch nicht geklärt. Ein plausibler Erklärungsansatz ist, dass bei höheren Drücken Wechselwirkungen des Targetstrahles mit dem Skimmer die Strahleigenschaften verändern.

Für atomare Targetstrahlen gibt es Reservoirdrücke, bei denen sowohl die Geschwindigkeitsverteilungen, als auch die Messungen des Alignmentwinkels mit berechneten Ergebnissen gut übereinstimmen. Die gute Übereinstimmung für die Geschwindigkeitsverteilungen ist in Abbildung 3.4 oben am Beispiel des Stoßpaares Na-Ne zu sehen. Die gemessene Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß bei dem Reservoirdruck 155mbar stimmt gut mit der Berechnung unter Annahme eines Überschallstrahles (gestrichelte Linie) überein. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei diesen Drücken die Überschallstrahlquelle wie erwartet funktioniert. Für Moleküle konnten keine Einstellungen gefunden werden, bei denen die Strahlquelle erwartungsgemäß funktioniert.

3.3.2 Molekularer Targetstrahl

Als molekulare Strahlquelle wurde eine effusive Vielkanalstrahlquelle mit rechteckigem Glaskapillarenarray [24] mit Kapillaren der Länge L und dem Durchmesser d

molekulare Targetstrahlquelle	
Abstand Quelle-WWV	10.3mm \pm 0.1mm
Abstand Quelle-Blende	8.3mm \pm 0.1mm
Blendenöffnung	11mm*1.1mm
Kapillaren \varnothing ; Länge	10 μ m; 1mm
Abstand der Kapillaren von Zentrum zu Zentrum	12 μ m
Größe des Arrays	1.2 · 11mm ²
Reservoirtemperatur	290K

Tabelle 3.3: *Technische Daten der molekularen Strahlquelle. Die Abkürzung WWV steht für Wechselwirkungsvolumen.*

gewählt. Dabei sind effusive Strahlen solche, bei denen am Ausgang der Strahlquelle im Mittel pro Kapillarendurchmesser die Teilchen maximal zweimal stoßen. Es gilt dann für die Durchmesser-Knudsenzahl: $K_{nd} = \lambda/d > 0.5$. Wobei λ die freie Weglänge der Teilchen ist. Bei Betreibung der Strahlquelle im stoßfreien Modus stoßen die Teilchen auf der Länge der Kapillaren im Mittel weniger als zweimal. Für die Längen-Knudsenzahl gilt: $K_{nL} = \lambda/L > 0.5$. Die Geschwindigkeitsverteilung des Strahles ist dann eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit der Temperatur des Gasreservoirs [25]. Kleine Abweichungen ergeben sich für den Einsatz der Strahlquelle im Opaque-Modus mit mehr als zwei Stößen auf der Länge der Kapillaren ($K_{nL} = \lambda/L < 0.5$) [26], [27]. Im Opaque-Modus verschieben sich die Geschwindigkeitsverteilungen gegenüber den Geschwindigkeitsverteilungen im stoßfreien-Modus um etwa 10% der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Das sind für die betrachteten Moleküle um die 40m/s. Wie die Geschwindigkeitsverteilung genau ist, ist dabei unbekannt. Für Näheres zu stoßfreiem- und Opaque-Modus siehe [28]. Da im stoßfreien-Modus die Teilchendichte im Wechselwirkungsvolumen und damit die Signalintensität um Größenordnungen kleiner ist, als im Opaque-Modus und die Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilungen unerheblich für die Experimente ist, wird die Strahlquelle im Opaque-Modus betrieben.

Der effusive Targetstrahl ist gepulst, wodurch der Hintergrundgasdruck gegenüber einer kontinuierlichen Strahlquelle deutlich reduziert wird, was Störungen der Experimente durch Stöße am Hintergrundgas verringert. Das Pulsen wird durch eine leicht modifizierte gepulste Düse der Firma General Valve erreicht [29]. In Abbildung 3.5 ist die Strahlquelle schematisch zu sehen. Mit einem Stößel wird eine Öffnung geschlossen oder freigegeben. In geöffnetem Zustand kann Gas aus einem Reservoir in einen Raum hinter dem Glaskapillarenarray einströmen. Aus diesem Raum verlassen die Moleküle durch den Array die Strahlquelle. Eine Zusammenstellung der Abmaße der molekularen Strahlquelle ist in Tabelle 3.3 zu finden.

Um den zeitlichen Verlauf des Düsenpulses zu bestimmen, wird das Signal einer Zweiphotonenanregung (vergleiche Kapitel 3.2.1) auf einem festen Laborstreuwinkel ge-

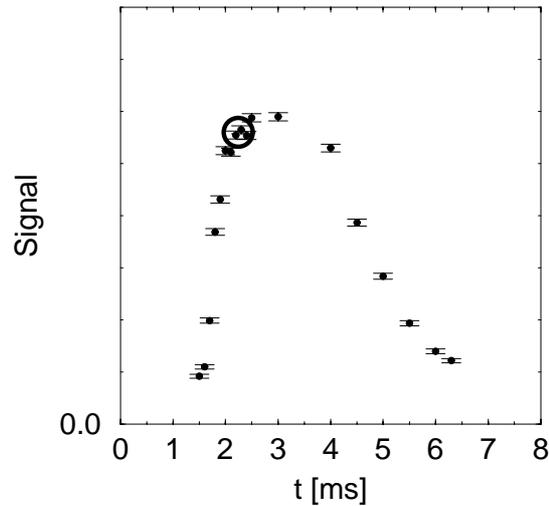


Abbildung 3.6: Zu sehen ist das Zweiphotonensignal auf einem Laborstreuwinkel von 3.6° in Abhängigkeit von der Zeit t zwischen der Ankunft der Laser im Wechselwirkungsvolumen und dem Steuerpuls zum Öffnen der Targetstrahlquelle aus der zugehörigen Steuerelektronik. Der Zeitnullpunkt ist willkürlich gelegt. Der gewählte Arbeitspunkt ist als großer offener Punkt gekennzeichnet.

messen. Dabei wird die Zeit zwischen dem elektronischen Steuerpuls für die Öffnung der Targetstrahlquelle und der Ankunft der Laser im Wechselwirkungsvolumen variiert. Kommen zur Zeit der Ankunft der Laser Teilchen aus der Targetstrahlquelle im Wechselwirkungsvolumen an, so werden Natriumatome in den Detektor gestreut. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Die Intensitätsverteilung des gemessenen Signals hat eine volle Halbwertsbreite von etwa 3.2ms. Zwischen den Pulsen geht das Signal deutlich zurück. Das Pulsen des Targetstrahles funktioniert offensichtlich. Den Arbeitspunkt für die Zeit zwischen der Ankunft der Laser im Wechselwirkungsvolumen und dem Düsensteuerungspuls markiert der offene Kreis. Der Arbeitspunkt ist so gewählt, dass der Zeitverlauf der Intensität kurz vor dem Maximum ist. Dadurch werden Störungen der Experimente durch Hintergrundgasdruck aus der Targetstrahlquelle minimiert.

Die Teilchenstromdichte $J(\theta)$ der Strahlquelle und ihre Winkelverteilung aus jeweils einer Kapillaren der Strahlquelle kann mit Formeln, wie sie in [30] aus Arbeiten von Lund und Bermann sowie Olander und Kruger [31], [32], [33] zusammengestellt wurden, berechnet werden. Ergebnisse für die verschiedenen verwendeten Moleküle N_2 , O_2 , CO , CO_2 und C_2H_2 sind in Abbildung 3.7 normiert mit $j(\theta=0^\circ) = 1$ zu sehen. Alle Moleküle haben eine sehr ähnliche Winkelverteilung, die typisch für effusive Strahlen aus langen Kapillaren ($L \gg d$) ist.

In Abbildung 3.8 ist die berechnete Änderung der Teilchendichte n_{Mol} über die 10mm lange Länge des Wechselwirkungsvolumens in absoluten Zahlen für die verschiede-

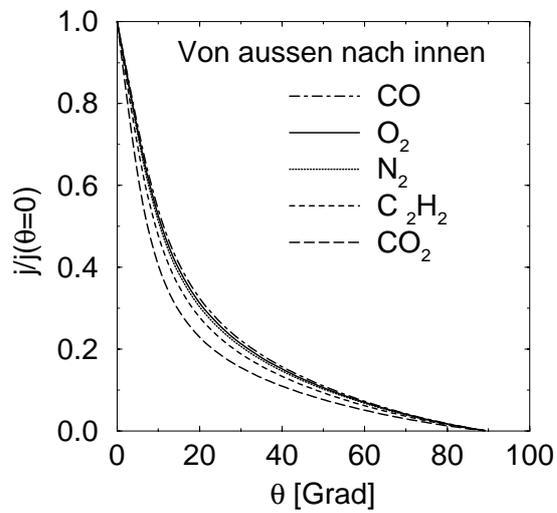


Abbildung 3.7: Normierte Winkelverteilungen der Teilchenstromdichte wie sie aus einer Kapillare der Targetstrahlquelle kommt für die verschiedenen verwendeten Targetmoleküle.

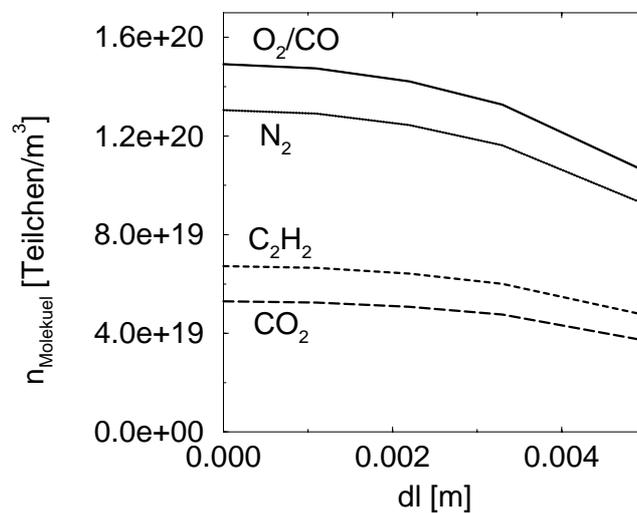


Abbildung 3.8: Variation der Targetstrahlteilchendichten über die 10mm lange Seite des Wechselwirkungsvolumens von unten nach oben für CO_2 , C_2H_2 , N_2 sowie O_2 und CO . $dl = 0\text{mm}$ entspricht der Mitte des Wechselwirkungsvolumens und $dl = 5\text{mm}$ dem Rand.

Molekül	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₂
P [Pa]	3500	4000	4000	1400	1800
Teilchendichten [10 ¹⁹ m ⁻³]	13	15	15	5.3	6.7

Tabelle 3.4: Die Drücke im Reservoir der Targetstrahlquelle, bei denen die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen durchgeführt wurden und die sich daraus ergebenden Teilchendichten in der Mitte des Wechselwirkungsvolumens.

nen verwendeten Moleküle zu sehen. Dabei ist der linke Rand der Graphik die Mitte des Wechselwirkungsvolumens und der rechte Rand gibt den Rand des Wechselwirkungsvolumens wieder. Aus Symmetriegründen ist die Dichteverteilung von der Mitte zu den beiden Rändern des Wechselwirkungsvolumens jeweils gleich. Es ist zu sehen, dass die Dichte für alle Moleküle von einem jeweils maximalen Wert im Zentrum des Wechselwirkungsvolumens um ca. 30% auf einem minimalen Wert am Rand abfällt. Der Verlauf für alle Moleküle ist nahezu identisch. Um Fehlsignal zu minimieren und gleichzeitig hohe Teilchendichten im Wechselwirkungsvolumen zu erreichen, werden die Molekülstrahlen für die verschiedenen Moleküle mit verschiedenem Reservoirdruck erzeugt (siehe Kapitel 3.9.2). Die absolute Teilchendichte im Zentrum des Wechselwirkungsvolumens bei den gewählten Drücken liegt zwischen $n_{\text{Mol}} = 1.5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ für O₂ und CO und $n_{\text{Mol}} = 5.3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ für CO₂. Eine Zusammenstellung der Reservoirdrücke und Teilchendichten im Wechselwirkungsvolumen ist in Tabelle 3.4 zu sehen.

Für die verwendeten Reservoirdrücke wird die Teilchendichte n am Ausgang einer Kapillaren mit Formeln, wie sie in [30] aus Arbeiten von Lund und Bermann sowie Olander und Kruger [31], [32], [33] zusammengestellt wurden, abgeschätzt. Zusammen mit der freien Weglänge wird die Knudsenzahl Am Kapillarenausgang K_{nd} zwischen 30 bis 50 abgeschätzt. Dabei wird die freie Weglänge unter Verwendung von gemessenen Viskositäten aus [34] bestimmt [25]:

$$\lambda = \frac{2 \cdot \eta}{n \cdot \bar{v} \cdot m} \quad (3.2)$$

Wobei m die Masse der Teilchen ist und \bar{v} die mittlere Teilchengeschwindigkeit. Am Kapillareneingang ist K_{nL} etwa 0.002 für alle Moleküle. Die Werte für K_{nd} und K_{nL} entsprechen den Werten für eine effusive Strahlquelle im Opaque-Modus.

3.3.3 Atomarer Targetstrahl

Der atomare Targetstrahl kommt aus einer Überschalldüse [29]. Die Düse wird bei Messungen ohne Zeitauflösung gepulst betrieben. Dadurch wird der Hintergrundgasdruck gegenüber einer kontinuierlichen Strahlquelle deutlich reduziert, was Störungen

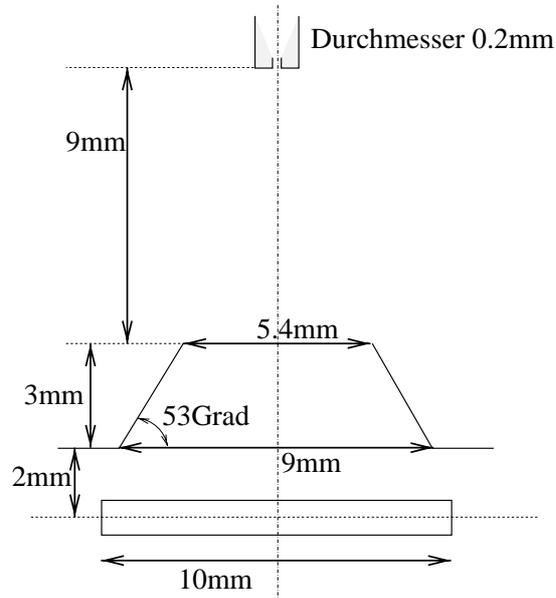


Abbildung 3.9: Geometrischer Aufbau der atomaren Überschallstrahlquelle für die Experimente ohne Zeitauflösung.

der Experimente durch Stöße am Hintergrundgas verringert. Die volle Halbwertsbreite der Pulse beträgt $\Delta t \approx 0.5\text{ms}$. Bei Messungen mit Zeitauflösung wurde die Strahlquelle aus technischen Gründen kontinuierlich betrieben. Die Geometrische Anordnung von Düse, Skimmer und Wechselwirkungsvolumen ist beispielhaft für die Experimente ohne Zeitauflösung in Abbildung 3.9 zu sehen. Die technischen Daten der Düse sind Tabelle 3.5 zu entnehmen. Die Geschwindigkeitsverteilung $I(v)$ des Überschallstrahles berechnet sich nach einer Theorie aus [20], [21], [22] mit einer Temperatur T , der Masse m der Strahlteilchen und einer mittleren Geschwindigkeit v_0 zu:

$$I(v) \sim v^2 \exp\left(-\frac{m \cdot (v - v_0)^2}{kT}\right) \quad (3.3)$$

mit einer vollen Halbwertsbreite von

$$\Delta v^{\text{FWHM}} = \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} \quad (3.4)$$

Für einen Neonstrahl mit 120mbar Reservoirdruck, wie er für Messungen ohne Zeitauflösung verwendet wird, wird $T = 7.2\text{K}$, $v_0 = 771\text{m/s}$ und eine volle Halbwertsbreite $\Delta v = 128\text{m/s}$ berechnet. Die berechnete Geschwindigkeitsverteilung dazu ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Zu weiteren Informationen über Überschallstrahlen und ihren Quellen siehe [35].

Um sicherzustellen, dass mit einem Überschallstrahl gemessen wird (vergleiche Kapitel 3.3.1), wird die Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß bei

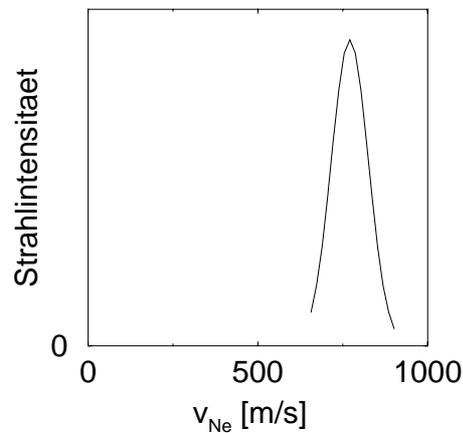


Abbildung 3.10: Geschwindigkeitsverteilung des Neonüberschallstrahles

atomare Targetstrahlquelle		
	ns-Experimente	fs-Experimente
Abstand Quelle-WWV	14.3 ± 0.1	$11.05\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$
Abstand Quelle-Skimmer	$9.3\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$	6.05 ± 0.1
Skimmeröffnung, -Winkel	$5.38\text{mm} \cdot 0.76\text{mm}, 53^\circ$	$5.29\text{mm} \cdot 0.83\text{mm}, 53^\circ$
Ø Kapillare	0.2mm	0.2mm
$v_{\text{Ne}}, \Delta v_{\text{Ne}}^{\text{FWHM}}$	771m/s, 128m/s	

Tabelle 3.5: Technische Daten zur atomaren Targetstrahlquelle

verschiedenen Drücken bei Zweiphotonenmessungen (siehe Kapitel 3.2.1) bestimmt. Als Arbeitspunkt wird ein Druck gewählt, bei welchem die Geschwindigkeitsverteilung des Signales keine auffällige Druckabhängigkeit mehr aufweist und die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit Berechnungen unter Voraussetzung eines Überschallstrahles sehr gut ist. Zur Kontrolle wird bei diesem Druck die Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach optischen Stößen bei den zu messenden Verstimmungen auf den zu messenden Winkeln mit Berechnungen verglichen. Zum Bestimmen des Arbeitspunktes werden Zweiphotonenmessungen gewählt, weil diese Messungen deutlich kürzer dauern, als Messungen an optischen Stößen. Die Kontrolle bei Messungen am optischen Stoß ist notwendig, um sicher zu gehen, dass beim optischen Stoß nicht Dinge passieren, die bei Zweiphotonenmessungen nicht zu bemerken sind.

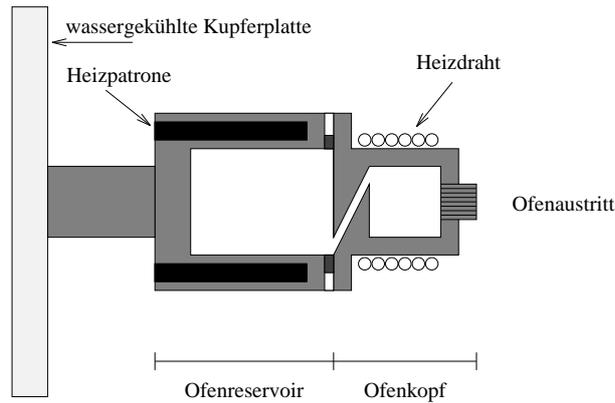


Abbildung 3.11: Die Natriumstrahlquelle

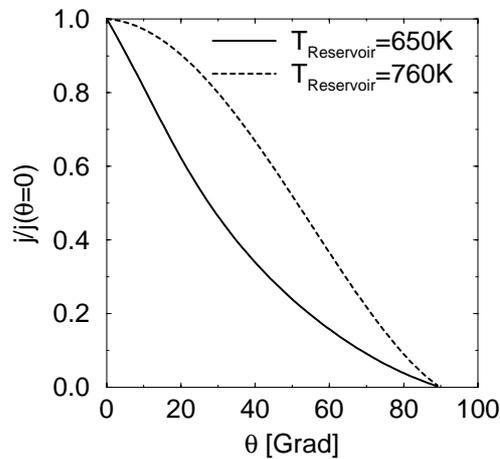


Abbildung 3.12: Berechnete Winkelverteilung der Natriumteilchenstromdichte für zwei verschiedene Ofenreservoirtemperaturen, wie sie aus einer Kapillare der Strahlquelle kommt. $T_{\text{Reservoir}} = 650\text{K}$ durchgezogene Linie; $T_{\text{Reservoir}} = 760\text{K}$ gestrichelte Linie.

3.4 Natriumstrahlquelle

Der Natriumstrahl kommt aus einem Zweikammerofen (siehe Abbildung 3.11). Dabei dient die zweite Kammer der Reduzierung von Dimeren im Atomstrahl und damit der Reduzierung von Fehlsignal (siehe Kapitel 3.9.2). Die Abmaße des Ofens sind zusammen mit anderen Informationen zum Natriumstrahl in Tabelle 3.6 zusammengestellt.

Die Natriumteilchenstromdichte $J_{\text{Na}}(\theta)$ und ihre Winkelverteilung können mit Formeln, wie sie in [30] aus Arbeiten von Lund und Bermann sowie Olander und Kruger zusammengestellt sind [31], [32], [33], berechnet werden. Ergebnisse für die Winkelverteilung sind für die kleinste und größte verwendete Ofenreservoirtemperatur in Abbildung 3.12 normiert mit $j(\theta = 0^\circ) = 1$ zu sehen. Während die schmale Winkel-

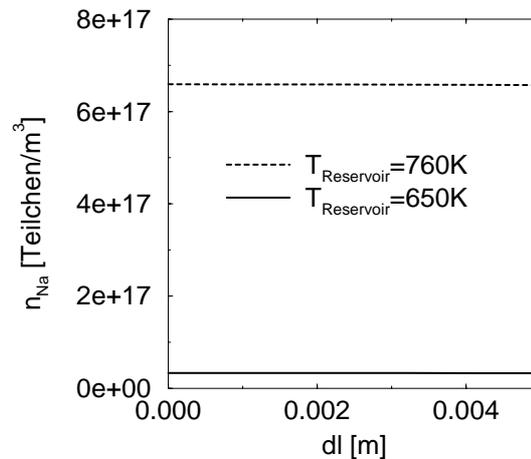


Abbildung 3.13: Variation der Natriumteilchendichte über die 10mm lange Seite des Wechselwirkungsvolumens. Die durchgezogene Linie stellt die Teilchendichte für die Ofenreservoirtemperatur $T_{\text{Reservoir}} = 650\text{K}$ dar; die gestrichelte für $T_{\text{Reservoir}} = 760\text{K}$.

verteilung für 650K typisch für effusive Strahlen ist, entspricht die breitere Winkelverteilung bei 760K einer Knudsenströmung, welche den Übergang zwischen einem Überschallstrahl und einem effusiven Strahl darstellt. Die Strahlquelle wird bei den niedrigen Temperaturen ähnlich wie die effusive Targetstrahlquelle im Opaquemodus betrieben.

Ergebnisse der Berechnung der Natriumteilchendichte im Wechselwirkungsvolumen für einen sich ungehindert von der Strahlquelle zum Wechselwirkungsvolumen ausbreitenden Atomstrahl sind in Abbildung 3.13 zu sehen. Dabei ist der linke Rand der Graphik die Mitte des Wechselwirkungsvolumens und der rechte Rand gibt den Rand des Wechselwirkungsvolumens wieder. Aus Symmetriegründen ist die Dichteverteilung von der Mitte zu den beiden Rändern des Wechselwirkungsvolumens jeweils gleich. Es ist zu sehen, dass die Dichte über das gesamte Wechselwirkungsvolumen für die beiden extremalen im Experiment verwendeten Temperaturen aufgrund der Entfernung der Strahlquelle vom Wechselwirkungsvolumen praktisch nicht variiert. Die absolute Teilchendichte im Wechselwirkungsvolumen ändert sich von $n = 3.4 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$ bei $T_{\text{Reservoir}} = 650\text{K}$ auf $n = 6.6 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$ bei $T_{\text{Reservoir}} = 760\text{K}$. Das entspricht einer Zunahme um etwa einen Faktor 20. Ursache für diese Zunahme ist die Zunahme des Druckes p_{Na} im Ofen um etwa einen Faktor 15 infolge der unterschiedlichen Reservoirtemperaturen von 25Pa bei 650K auf 380Pa bei 760K. Dass die Teilchendichte im Wechselwirkungsvolumen nicht linear mit der Teilchendichte im Ofen skaliert, liegt daran, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Kapillaren von dem Druck im Ofen abhängt.

3.5 Geschwindigkeitsselektion des Natriumstrahles und zeitlicher Überlapp der gepulsten Strahlen

Da alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente mit mindestens drei gepulsten Strahlen arbeiten, wird bei allen ein Verfahren gebraucht, um einen zeitlichen Überlapp der Strahlen im Wechselwirkungsvolumen zu gewährleisten. Die Pulsung der Laser zusammen mit einer Chopperscheibe im Natriumstrahl kann dabei ausgenutzt werden, um durch geeignete zeitliche Abfolge der Strahlen eine Geschwindigkeitseinschränkung für die an optischen Stößen teilnehmenden Natriumatome zu bekommen.

Ziel ist es, um maximales Signal zu erhalten, eine maximale Teilchendichte des Targetstrahles im Wechselwirkungsvolumen zur Zeit in der die Laser im Wechselwirkungsvolumen sind, zu erreichen. Zur gleichen Zeit sollen die Natriumatome eines Natriumpulses mit der geforderten Geschwindigkeit im Wechselwirkungsvolumen ankommen. Um dies zu erreichen wurde eine Elektronik entwickelt, welche als erstes einen Triggerpuls für die Steuerung der Düse des Targetstrahles erzeugt. Circa 2.6ms später gibt der Schlitz der Chopperscheibe den Natriumstrahl frei. Woraufhin ein Trigger für den Excimerlaser erzeugt wird. Die 2.6 ms werden von einer zusätzlichen Verzögerungszeit in der Düsensteuerung bestimmt. Da der Targetstrahl eine volle Halbwertsbreite $>0.5\text{ms}$ hat, kann die Zeitverzögerung zwischen Düsenöffnung und der Ankunft der Laser im Wechselwirkungsvolumen um $\pm 100\mu\text{s}$ von Laserpuls zu Laserpuls schwanken, ohne dass die Teilchendichte des Targetstrahles sich zum Zeitpunkt der Ankunft der Laser im Wechselwirkungsvolumen um mehr als 20% ändert.

Die zur Pulsung des Natriumstrahles verwendete Chopperscheibe ist eine Titanscheibe mit einem Durchmesser von 70mm. Titan wurde für die Scheibe gewählt, weil Scheiben aus weicherem Metall bei den Kreisfrequenzen von bis zu 1000Hz mechanisch instabil sind. Die Scheibe hat zwei sich gegenüberliegende Schlitze mit einem Öffnungswinkel von 1.8° und einer Länge von 10mm mit Mittelpunkt auf einem Radius von 29mm. Sie lässt die meiste Zeit keine Natriumatome von den Ofenlöchern zum Wechselwirkungsvolumen passieren. Während des Experimentes wird eine feste Zeitverzögerung t_{Flug} zwischen der Öffnung des Weges von der Strahlquelle zum Wechselwirkungsvolumen durch die Schlitze der Scheibe und der Ankunft der Laserstrahlen im Wechselwirkungsvolumen eingestellt. Es können nur solche Atome an optischen Stößen teilnehmen, die sowohl den Schlitz auf dem Weg zum Wechselwirkungsvolumen passieren können, als auch gleichzeitig mit den Laserstrahlen im Wechselwirkungsvolumen eintreffen. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} dieser Atome ist gegeben durch:

$$\bar{v} = \frac{s}{t_{\text{Flug}}} \quad (3.5)$$

Mit einer Strecke $s = 85\text{mm} \pm 2\text{mm}$ (je nach Einbau der Scheibe) von der Chopperscheibe zum Wechselwirkungsvolumen. Für die volle Halbwertsbreite der Geschwin-

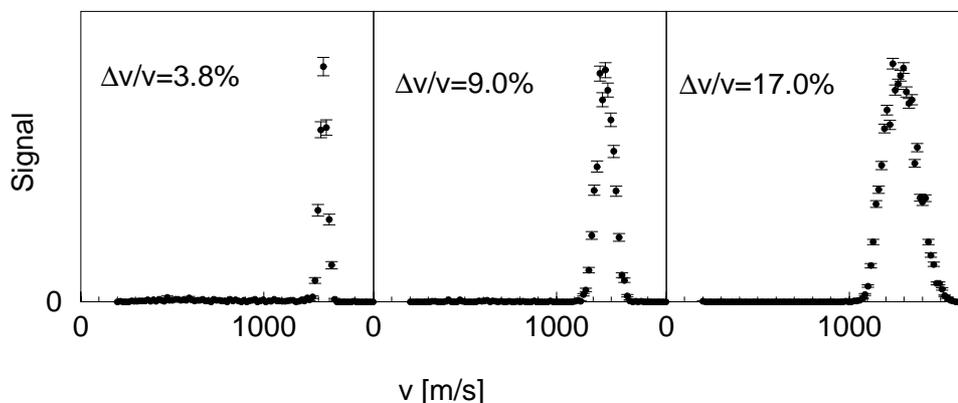


Abbildung 3.14: Geschwindigkeitsverteilungen des Natriumstrahles mit von links nach rechts $\Delta v/v = 3.8\%$, 9.0% und 18.0%

digkeitsverteilung Δv^{FWHM} gilt:

$$\frac{\Delta v^{\text{FWHM}}}{\bar{v}} = \frac{\Delta t_{\text{Flug}}}{t_{\text{Flug}}} = \frac{\varphi_{\text{Schlitz}}}{360^\circ \cdot s \cdot \omega} \cdot \bar{v} = 0.0588 \text{m}^{-1} \frac{\bar{v}}{\omega}. \quad (3.6)$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz, mit der die Chopperscheibe dreht, φ_{Schlitz} der Öffnungswinkel des Schlitzes der Chopperscheibe, und Δt_{Flug} die volle Halbwertsbreite der Flugzeit, welche identisch der vollen Halbwertsbreite der Öffnungszeit des Schlitzes ist. Einsetzen der für das Experiment typischen Größen $s = 85\text{mm}$ und $\varphi = 1.8^\circ$, ergibt den entsprechend vereinfachten Ausdruck. Die Variation der Zeit t_{Flug} von Laserpuls zu Laserpuls ist klein bezogen auf die Schlitzöffnungszeit der Scheibe. Dadurch ist gewährleistet, dass die Geschwindigkeitsauflösung des Natriumstrahles im Wesentlichen nach Gleichung 3.6 bestimmt ist. Mit einer typischerweise im Experimente verwendeten Kreisfrequenz $\omega = 430\text{Hz}$ und $\bar{v} = 1275\text{m/s}$ wird eine Geschwindigkeitsauflösung von $\frac{\Delta v^{\text{FWHM}}}{\bar{v}} = 17.4\%$ berechnet. Das entspricht $\Delta v^{\text{FWHM}} = 197\text{m/s}$. Da der Schlitz vor der Scheibe nicht dem Schlitz in der Scheibe entspricht, sondern rechteckig ist, sind die Formeln nur eine gute Näherung. Für Messungen mit einer deutlich besseren Geschwindigkeitseinschränkung existiert eine Chopperscheibe mit 0.4mm breiten Schlitz, der nicht winkeltreu ist. Das entspricht einem mittlerem Winkel von $\bar{\varphi} = 0.9^\circ$. Vor diese Chopperscheibe wird dann ein ebenfalls rechteckiger 0.4mm breiter Schlitz montiert.

Die Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles wird experimentell mit einer Flugzeitmessung der Natriumatome vom Wechselwirkungsvolumen zum Detektor bestimmt. Dazu werden die Natriumatome mit einer Zweiphotonenanregung in Rydbergzustände

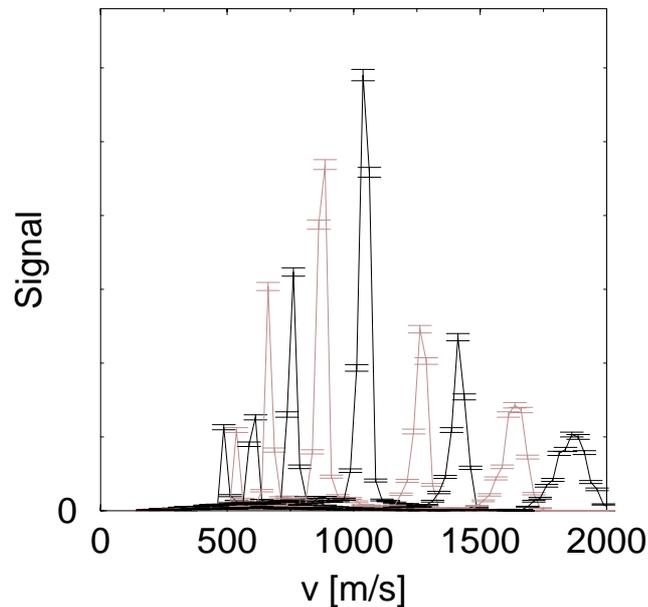


Abbildung 3.15: *Verschiedene Geschwindigkeitsverteilungen des Natriumstrahles.*

angeregt, welche vom Detektor zeitaufgelöst nachgewiesen werden. Der Detektor steht dabei in der Richtung des Natriumstrahles. Die Genauigkeit der Messung der mittleren Geschwindigkeit wird limitiert durch die Genauigkeit der Flugzeitmessung $\Delta t = \pm 80 \text{ ns}$ und die Genauigkeit der Flugstreckenmessung $s = 70 \text{ mm} \pm 0.3 \text{ mm}$. Daraus ergibt sich eine Genauigkeit für die Bestimmung der mittleren Geschwindigkeit $\pm 0.4\%$ bei einer gemessenen mittleren Geschwindigkeit von 1000 m/s . In Abbildung 3.14 sind drei Messungen dargestellt. Links wird eine Geschwindigkeitsauflösung von 3.8% bei einer Kreisfrequenz von 900 Hz mit der Scheibe mit den 0.4 mm breiten Schlitzen und einer mittleren Geschwindigkeit von 1327 m/s erreicht. Das entspricht etwa dem mit obigen Formeln berechneten Wert von 4.3% . Im mittleren Bild ist eine Messung mit einer Geschwindigkeitsauflösung von 9.0% bei einer Kreisfrequenz von 750 Hz mit der Scheibe mit den winkeltreuen Schlitzen mit einem Öffnungswinkel von 1.8° und einer mittleren Geschwindigkeit von 1268 m/s zu sehen. Berechnet wird eine Geschwindigkeitsauflösung von 9.9% . Und schließlich ist rechts eine Geschwindigkeitsverteilung wie sie typisch für die im Verlauf der Arbeit durchgeführten Experimente ist, dargestellt. Bei einer Kreisfrequenz von 430 Hz mit der Scheibe mit dem winkeltreuen Schlitzen mit einem Öffnungswinkel von 1.8° und einer mittleren Geschwindigkeit von 1275 m/s wird hier eine Geschwindigkeitsauflösung von 17.0% erreicht. Berechnet wird eine Geschwindigkeitsauflösung von 17.4% . Es zeigt sich, dass mit dem verwendeten experimentellen Aufbau die rechnerisch erwarteten Geschwindigkeitsbreiten gut erreicht werden. Es gibt somit keine weiteren wesentlichen Verbreiterungen der Geschwindigkeitsbreiten durch die Apparatur, als die in der Rechnung berücksichtigten. Um Natriumgeschwindigkeiten vor dem Stoß auswählen zu können, ist die Zeit zwi-

Natriumstrahl	
Abstand Ofen-WWV	je nach Einbau 104mm bis 108mm
Abstand Ofen-Chopperscheibe; Scheibendicke	je nach Einbau 19mm bis 22mm; 1mm
Abstand Chopperscheibe- Wechselwirkungsgebiet	je nach Einbau 84mm bis 87mm
Abstand Ofen-kalte Blende; Blendendicke	17mm; 1mm
Abstand Ofen-heiße Blende; Blendendicke	14mm; 1mm
Schlitzöffnungswinkel	1.8° oder 0.9°
10 Kapillaren auf 11.8mm	∅ 0.8mm
Länge der Kapillaren	8.0mm
Temperatur Reservoir	je nach Einstellung 375°C bis 485°C
Temperatur Ofenkopf	je nach Einstellung 600°C bis 650°C
Teilchendichte im WWV	$3.4 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$ bis $6.6 \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}$
Kreisfrequenz des Chopperrades	bis 1000Hz möglich
Öffnungszeit des Choppers bei 430Hz	$\approx 10 \mu\text{s}$

Tabelle 3.6: *Technische Daten zur Natriumstrahlquelle*

schen dem Öffnen des Natriumstrahles und dem Triggerpuls für den Pump laser variabel einstellbar. Als Beispiel für die mögliche Variation der Natriumgeschwindigkeit sind in Abbildung 3.15 die Ergebnisse von elf Messungen zu sehen, bei denen die mittlere Natriumgeschwindigkeit über die im ungestörten Natriumstrahl vorhandenen Geschwindigkeiten variiert wurde. Die unterschiedlichen Signalhöhen resultieren dabei aus der Verteilung der Geschwindigkeiten des ungestörten Strahles. Bei allen Messungen drehte die Scheibe mit 1000Hz. Da diese Messungen zu einem Zeitpunkt durchgeführt wurden, zu dem die Geschwindigkeitsmessung noch Fehler in der Größenordnung von 30m/s aufwies, und zudem die Verzögerungszeit zwischen Schlitzöffnung und Ankunft der Laserstrahlen im Wechselwirkungsvolumen noch instabil war, sind die Messungen nur für qualitative Betrachtungen geeignet. Es ist dennoch deutlich zu erkennen, dass mit wachsender mittlerer Geschwindigkeit die Verteilungen breiter werden, wie es von Formel 3.6 für eine konstant gehaltene Kreisfrequenz der Scheibe vorhergesagt wird.

3.6 Differentieller Nachweis

Im Experiment werden mit einem Rydbergdetektor wahlweise Na(3p)-, Na(4s)- oder Na(3s)-Atome zustandsselektiv winkel- und zeitaufgelöst nachgewiesen. Diese angeregten Zustände zerfallen optisch innerhalb von einigen Nanosekunden, was klein ist gegenüber der Flugzeit zum Detektor von einigen $10 \mu\text{s}$ ist, so dass praktisch keine Na(3p,3s,4s)-Atome den Detektor erreichen. Um dennoch angeregte Natriumatome nachweisen zu können, werden diese mit einem Nachweis laser in einen deutlich lang-

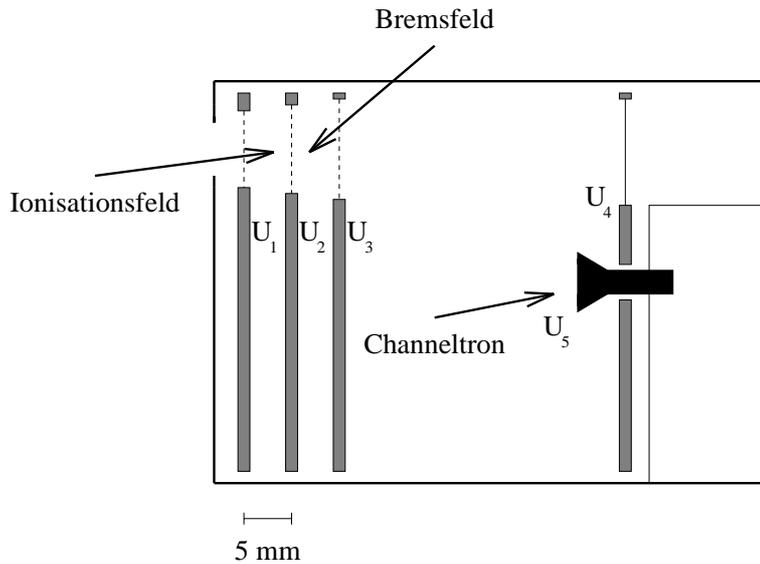
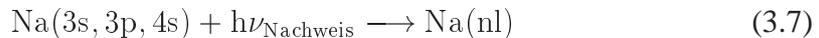


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung des Detektors. Der Detektor besteht aus vier Nickelnetzen an welche auf einem elektrostatischen Potential U_i liegen und einem Channeltron mit einem elektrostatischen Potential U_5 am Eingang, sowie einer Eintrittsblende.

lebigeren Rydbergzustand $\text{Na}(nl)$ angeregt.



Diese werden im Detektor mit geeigneten elektrischen Feldern ionisiert und die Ionen werden zum Einzelteilchennachweis ebenfalls von elektrischen Feldern auf ein Einkanalelektronenvervielfacher (Channeltron) beschleunigt. Für Hauptquantenzahlen $n > 20$ arbeitet der Detektor unabhängig von der Hauptquantenzahl.

In Abbildung 3.16 ist der Aufbau des Detektors schematisch dargestellt. Das statische elektrische Feld zur Ionisierung der Natriumrydbergatome sowie zum Beschleunigen der Ionen auf das Channeltron wird durch vier definierte Potentiale U_i auf den als dünne Linien dargestellten Nickelnetzen und einem Potential am Eingang des Channeltrons erzeugt. Durch die Nickelnetze können die Natriumatome hindurchfliegen. Der Feldgradient zwischen 1. und 2. Netz ionisiert die Natriumrydbergatome. Das elektrische Feld dahinter führt die Ionen alle mit nahezu gleicher Laufzeit unabhängig vom Eintrittsort im Detektor zum Channeltron KBL 10RS der Firma Dr. Sjuts Optotechnik [36]. Das Channeltron ist elektronisch so verschaltet, dass einzelne auftreffende Ionen elektronische Pulse am Ausgang des Channeltrons erzeugen [37]. Diese elektronischen Pulse werden von einer MCD2 Messkarte [38] mit einer Zeitauflösung von 125ns aufgenommen. Zeitnullpunkt für die Messkarte ist ein Triggerpuls aus einer Photodiode, welche im Pumpstrahl des Nachweislasers steht. Der Ionisationspunkt wird ebenso wie die Flugzeit der Ionen vom Augenblick der Ionisation bis zum Channeltron mit dem Ionenoptik-Simulationsprogramm Simeon [39] ermittelt [40], [41].

Detektor	
Abstand Drehachse-Blende	64mm \pm 0.2mm
Abst. Blende-Ionisationsgebiet	6.0mm \pm 0.1mm
Eintrittsblende	<u>je nach Messung:</u> 30mm \cdot 5mm, 30mm \cdot 8mm, 30mm \cdot 2.8mm oder 3mm \cdot 20mm

Tabelle 3.7: Geometrische Informationen zum Detektor

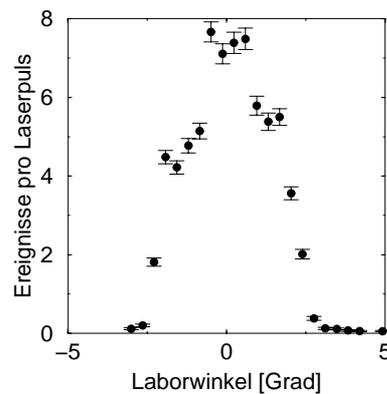


Abbildung 3.17: Das Ergebnis einer Messung zur Bestimmung der Strahlrichtung des Natriumstrahles ist als ausgefüllte Kreise zu sehen. Für die Messung war ein Detektoreintrittsspalt von 5mm*30mm montiert.

Der Laborwinkel des Detektors wird immer auf die Ausbreitungsrichtung des Natriumstrahles bezogen. Diese Richtung wird experimentell mit Hilfe der Zweiphotonenanregung bestimmt. Gemessen wird am Natriumstrahl ohne Targetstrahl. Der Detektor wird dabei auf verschiedene Laborwinkel gefahren. Aus dieser Messung kann die Vorwärtsrichtung des Strahles auf $\pm 0.4^\circ$ genau bestimmt werden. Als Beispiel ist in Abbildung 3.17 das Ergebnis einer solchen Messung für eine Detektoreintrittsblende von 5mm*30mm, wie sie für alle Messungen mit molekularen Targets verwendet wurde, zu sehen. Gut zu erkennen ist die aus der Eintrittsblende resultierende Laborwinkelauflösung von $\Delta\Theta_{\text{Lab}} \approx 4.4^\circ$, da der Laborwinkelbereich, welcher vom Natriumstrahl ausgeleuchtet wird mit 0.3° klein ist gegenüber dieser Auflösung. Die Eintrittsblende des Detektors hat bei den Na-Ne Messungen bei positiver Verstimmung eine Öffnung von 2.7mm*30mm Öffnung und bei negativer Verstimmung war die Blendenöffnung 3mm*20mm. Diese Blendenabmaße führen zu einer Winkelauflösung von $\Delta\Theta_{\text{Lab}} \approx 2.7^\circ$. Bei den Messungen mit Zeitauflösung wurde eine 8mm*30mm Eintrittsblende verwendet. Diese führt zu einer Winkelauflösung von $\Delta\Theta_{\text{Lab}} \approx 7.2^\circ$.

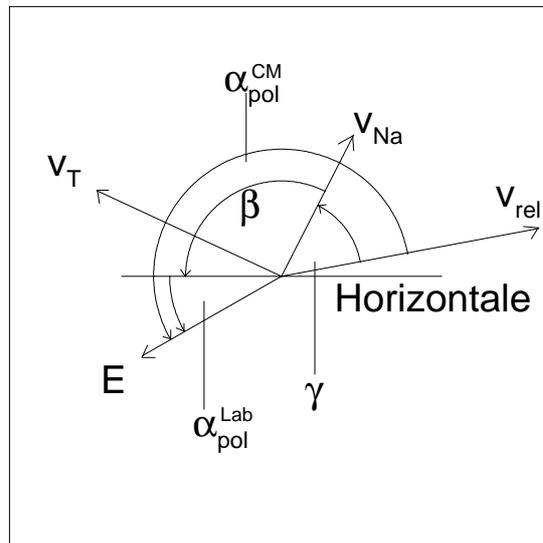


Abbildung 3.18: Zu sehen sind relevante Vektoren und Winkel für die Berechnung des Winkels α_{pol}^{CM} zwischen der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß \mathbf{v}_{rel} und dem Elektrischen Feldvektor \mathbf{E} des Anregungslasers. \mathbf{v}_{Na} und \mathbf{v}_T sind jeweils die Natrium- und Targetgeschwindigkeit vor dem Stoß. Die Horizontale ist die Horizontale im Labor.

3.7 Steuerung der Experimente

Das Experiment ist vollautomatisch vom Computer gesteuert. Über eine Steuerdatei wird der Verlauf der Messung festgelegt. Dadurch können ganz verschiedene Messungen mit demselben Programm durchgeführt werden. Programmiert ist das Steuerprogramm in der Sprache LabView der Firma National Instruments [42]. Der Computer verdreht die Fresnelrhomben und damit die Polarisation der Laser, verstellt den Winkel des Detektors, variiert die Laserwellenlängen und schaltet den Düsenstrahl ein oder aus. Des Weiteren kann eine vorgewählte Anzahl Laserpulse durchgeführt werden. Die Kommunikation mit den Farbstofflasern geschieht über eine Karte der Firma National Instruments (PCI-GPIB+). Das Signal, welches der Elektronik sagt, dass gemessen werden soll, die Information, ob der Targetstrahl an oder aus sein soll sowie die Signale für die Schrittmotoren der Fresnelrhomben und des Detektors kommen aus digitalen Ausgängen einer Multifunktionskarte der Firma IOTech [43].

3.8 Bestimmung des Winkels zwischen Relativgeschwindigkeit und Laserpolarisation

Im Experiment wird der Winkel α_{pol}^{Lab} zwischen der Polarisation des Anregungslasers und der Horizontalen im Labor gemessen. Für einen Vergleich von Messungen zum

Alignment im Stoß mit theoretischen Ergebnissen wird aber der Winkel $\alpha_{\text{pol}}^{\text{CM}}$ zwischen der Polarisation und der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß gebraucht. Aus den im Experiment gemessenen mittleren Winkeln $\alpha_{\text{pol}}^{\text{Lab}}$, γ und β berechnet sich der mittlere Winkel $\alpha_{\text{pol}}^{\text{CM}}$ wie aus Abbildung 3.8 hervorgeht zu:

$$\alpha_{\text{pol}}^{\text{CM}} = \alpha_{\text{pol}}^{\text{Lab}} + \gamma + \beta + n \cdot 180^\circ \quad (3.8)$$

Dabei ist γ der Winkel zwischen der jeweils mittleren Natrium- und der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß. β ist der Winkel zwischen der Natriumgeschwindigkeit vor dem Stoß und der Horizontalen im Labor. Es kann aufgrund der Mehrdeutigkeit der Polarisation stets $n \cdot 180^\circ$ mit n eine ganze Zahl dazu addiert werden. Für alle vorgestellten Experimente zum Alignment im Stoß war $\beta = 117^\circ \pm 1^\circ$. Der Winkel $\alpha_{\text{pol}}^{\text{Lab}}$ ist mit einer Genauigkeit von $\Delta\alpha_{\text{pol}}^{\text{Lab}} = \pm 0.9^\circ$ bestimmt. Der Winkel γ ergibt sich aus den mittleren experimentell bestimmten Vektoren für die Geschwindigkeit \vec{v}_T des Targetstrahles vor dem Stoß und der Geschwindigkeit \vec{v}_{Na} des Natriumstrahles vor dem Stoß mit einer Genauigkeit von $\Delta\gamma = \pm 0.6^\circ$. Daraus ergibt sich als Wurzel der Summe der Betragsquadrate die experimentelle Genauigkeit, mit der $\alpha_{\text{pol}}^{\text{CM}}$ bestimmt wird zu $\Delta\alpha_{\text{pol}}^{\text{CM}} = \pm 1.5^\circ$

3.9 Konkurrenzprozesse

3.9.1 Konkurrenzprozesse und ihre Identifizierung

In den Experimenten setzt sich das gemessene Signal aus echtem Signal in Folge optischer Stöße gemäß Gleichung 2.1 beziehungsweise 2.13 mit nachfolgender Anregung gemäß Gleichung 3.7 und Fehlsignal aufgrund von Konkurrenzprozessen zusammen. Um sinnvoll messen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten mit Fehlsignal umzugehen. Zum einen kann sichergestellt werden, dass das Fehlsignal klein gegenüber dem echten Signal ist, so dass es die Messergebnisse nicht signifikant beeinflusst. Zum anderen kann der Betrag des Fehlsignals bestimmt werden und vom gemessenen Signal abgezogen werden.

Alles Signal, was sich in irgendeiner Weise nicht so verhält, wie es von Signal aus optischen Stößen mit nachfolgender Anregung für den Nachweis erwartet wird, ist Fehlsignal. Charakteristisch sowohl für die Experimente mit, als auch ohne Zeitauflösung ist, dass das echte Signal proportional zu der Intensität des Anregungslasers beziehungsweise den Intensitäten von Pump- und Probelaser sowie den Teilchendichten der beiden Teilchenstrahlen im Wechselwirkungsvolumen ist. Häufig lässt sich Fehlsignal durch Abweichungen des gemessenen Signals von dieser Charakteristik identifizieren.

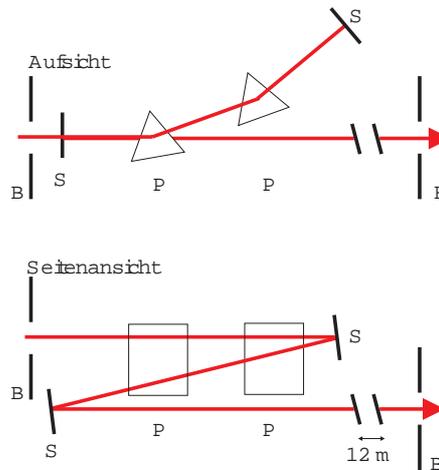


Abbildung 3.19: Dargestellt ist der schematische Prismenaufbau als Aufsicht (oben) und als Seitenansicht (unten). Der Laserstrahl kommt von links durch eine Blende B in den Prismenaufbau rein. Daraufhin durchläuft er nacheinander zwei Prismen P und wird an einem Spiegel S reflektiert, woraufhin er die beiden Prismen jeweils ein zweites Mal durchläuft. Danach wird er von einem weiteren Spiegel umgelenkt auf eine weitere Blende B.

3.9.2 Konkurrenzprozesse bei Messungen ohne Zeitauflösung

Prozesse mit Natriumdimeren

Im hinteren Teil (Reservoir) des Ofens wird Natrium bei Temperaturen zwischen $T_{\text{res}} = 650\text{K}$ bis $T_{\text{res}} = 760\text{K}$ verdampft. Aus [44] kann entnommen werden, dass dieser Dampf 3.3% Natriumdimere bei $T_{\text{res}} = 760\text{K}$ und 1.7% bei $T_{\text{res}} = 650\text{K}$ beinhaltet. Im Ofenkopf mit Temperaturen von 900K reduziert sich der Anteil auf 0.7% bei $T_{\text{res}} = 760\text{K}$ und 0.07% bei $T_{\text{res}} = 650\text{K}$ bevor der Atomstrahl die Strahlquelle verlässt [44]. Die unterschiedliche Reduktion des Anteils ist auf unterschiedliche Teilchendichten im Ofenkopf aufgrund unterschiedlicher Reservoirtemperaturen zurückzuführen. Durch die Reduktion der Dimere kann ein mögliches Fehlsignal aufgrund von Dimeren im Experiment verringert werden.

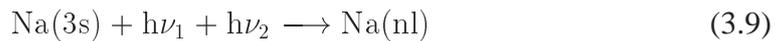
Anregung mit resonantem Licht

In Farbstofflasern des verwendeten Typs wird zusätzlich zu der gewünschten Wellenlänge verstärkte spontane Emission erzeugt (Amplified Spontaneous Emission kurz ASE). Ihr Anteil an der Gesamtintensität des Lasers beträgt etwa 0.2% [13]. Vor allem der Anteil der ASE im Anregungslaser, welcher resonant bezogen auf den Übergang $\text{Na}(3s) \rightarrow \text{Na}(3p)$ ist, muss eliminiert werden, da im Experiment nicht zwischen resonant angeregtem $\text{Na}(3p)$ und $\text{Na}(3p)$ als Folge eines optischen Stoßes unterschieden

werden kann. Zu diesem Zweck werden in einem Prismenaufbau zwei Dispersionsprismen aus Schwerflint vom Anregungslaser jeweils zweimal durchlaufen (vergleiche Abbildung 3.19). Dabei wird der Strahl viermal gebrochen, wodurch verschiedene Wellenlängen räumlich voneinander getrennt werden. Blenden auf dem Weg zwischen Prismen und Wechselwirkungsvolumen lassen nur das gewünschte Laserlicht durch und schneiden die nicht gewünschten Wellenlängen des Strahles ab. Mit der Laufstrecke des Lasers vom letzten Prisma bis zum Wechselwirkungsvolumen von etwa 12m ist resonantes Licht für Experimente mit einer eingestellten Laserverstimmung von 120cm^{-1} soweit reduziert, dass das Fehlsignal aufgrund resonanter Anregung weniger als 5% des echten Signals beträgt. Bei Experimenten mit kleinerer Verstimmung müssen weitere Dispersionsprismen eingebaut werden.

Resonante Anregung mit zwei Photonen

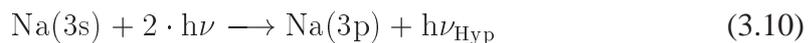
Es können Rydbergatome über einen Zweiphotonenprozess



erzeugt werden. Das zugehörige Signal ist um Größenordnungen intensiver, als das Signal aus optischen Stößen. Dieser Prozeß kann vermieden werden, indem das Nachweisniveau so gewählt wird, dass im Nachweisspektrum in der Nähe der zugehörigen Wellenlänge des Nachweislasers keine Linie für einen Zweiphotonenprozess ist.

Hyperramanprozess

Durch den Hyperramaneffekt



werden $\text{Na}(3p)$ Atome erzeugt. Dieses Signal hängt quadratisch von der Intensität des Anregungslasers ab. Durch geeignete Wahl der Laserintensität des Anregungslasers kann der Anteil dieses Signals am Gesamtsignal deutlich reduziert werden.

Optische Na-Na-Stöße

Ein Konkurrenzprozess sind optische Na-Na-Stöße.

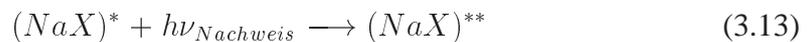
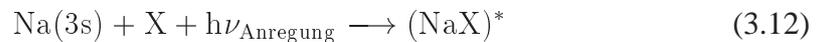


Das Natrium für diese Stöße kann frei in der Vakuumkammer fliegendes Natrium sein. Dieses kommt zum einen aus dem Strahl, welcher das Wechselwirkungsvolumen durchquert hat und von der Wand der Vakuumkammer adsorbiert und wieder desorbiert wurde und zufällig abermals das Wechselwirkungsvolumen durchquert. Dieses

Natrium wird mit einer Flüssigstickstoffkühlfalle effektiv eingefangen. Zum anderen kann Natrium aus der Strahlquelle von der ersten Blende im Natriumstrahl, welche den Strahl auf die gewünschte Form abschneidet, adsorbiert und wieder desorbiert werden und dann den Weg durch das Blendensystem in die Hauptkammer und schließlich in das Wechselwirkungsvolumen finden. Dieses Natrium wird in einem Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sehr effektiv mit einem Wärmeschild aus Aluminium um den Ofen zusammen mit einer Kühlung der Kammer um die Abschirmung auf ca. 0°C eingefangen. Mit den beiden Maßnahmen konnte das Fehlsignal deutlich reduziert werden. Zudem hat das Signal von optischen Na-Na-Stößen eine signifikant langsamere Geschwindigkeitsverteilung, als das aus den zu untersuchenden optischen Stößen. Durch Einschränkung der Auswertung des Signals auf einen Geschwindigkeitsbereich in dem der Anteil des gewünschten Signals deutlich höher ist, als der des Fehlsignals kann der systematische Fehler der Messung durch dieses Fehlsignal ebenfalls deutlich verringert werden.

Anregung mit dem Nachweislaser während des Stoßes

Bei hohen Intensitäten des Nachweislasers steigt das Signal aufgrund von Sättigung des Signals zunehmend langsamer als linear mit der Intensität des Nachweislasers an. Gleichzeitig taucht im Nachweisspektrum ein Kontinuum zwischen den Linien auf. Dieser Prozess wird als Nachweis während des Stoßes interpretiert [45]:



Dieser Prozess ist insofern unerwünscht, da sein Endzustand Na(nl) nicht mithilfe des Nachweisspektrums identifiziert werden kann. Vielmehr addieren sich Beiträge von verschiedenen Rydbergmolekülzuständen $(\text{NaX})^{**}$, die mit der gleichen Photonenenergie aber bei unterschiedlichen Kernabständen aus dem $(\text{NaX})^*$ angeregt werden. Als Folge davon befindet sich das Natriumatom nach dem Stoß in keinem definierten reinen Na(nl) Zustand. Zudem handelt es sich um keinen Nachweis von genau einem definierten Feinstrukturniveau $\text{Na}(3p_{1/2})$ oder $\text{Na}(3p_{3/2})$. Wegen der Intensitätsabhängigkeit dieses Prozesses begrenzt er die Intensität des Nachweislasers.

Druckabhängigkeit des Signals

Die Geschwindigkeitsverteilungen der Natriumatome nach dem Stoß weisen bei Messungen mit den Targetmolekülen CO_2 und C_2H_2 und CO bei Verwendung der effusiven Targetstrahlquelle eine Abhängigkeit vom Reservoirdruck der Targetstrahlquelle auf. Für kleinere Drücke passen die Messergebnisse deutlich besser zu Berechnungen der

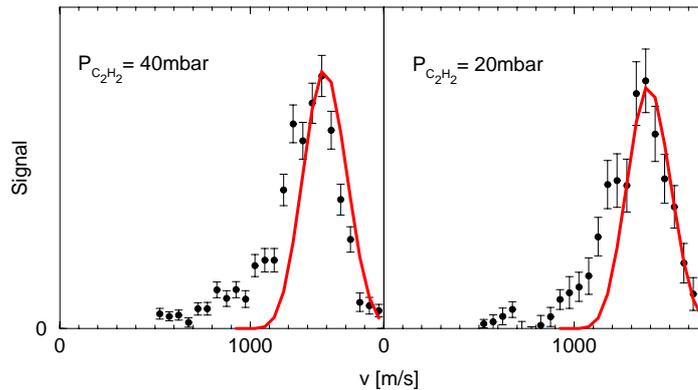


Abbildung 3.20: Für 40mbar und 20mbar Reservoirdruck der Targetstrahlquelle ist die gemessene Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß für das Stoßpaar Na-C₂H₂ auf einem Laborstreuwinkel von 18.4° und einer Laserverstimmung von 120cm⁻¹ als gefüllte Kreise zu sehen. Die durchgezogenen Linien zeigen das Ergebnis einer Rechnung unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung. Die absolute Höhe der beiden Messungen ist zur besseren Vergleichbarkeit angepasst.

Geschwindigkeitsverteilungen als für größere Drücke. Stets ist eine Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung zu kleineren Geschwindigkeiten bei den höheren Drücken zu beobachten. Das erwartete Signal sollte aber keine Druckabhängigkeit aufweisen. Damit ist diese Druckabhängigkeit ein Hinweis auf einen Fehlprozess. Möglicherweise befinden sich im Molekülstrahl bei hohen Drücken vermehrt Cluster. Um dieses Fehlsignal zu minimieren, wurde für jedes Molekül die Geschwindigkeitsverteilung des gemessenen Signals bei verschiedenen Drücken bestimmt. Als Arbeitspunkt wurde ein Druck gewählt, bei welchem die Geschwindigkeitsverteilung des Signales keine auffällige Druckabhängigkeit mehr aufweist. In Abbildung 3.20 sind als Beispiel Geschwindigkeitsverteilungen des Messsignals bei einer Verstimmung von 120cm⁻¹ auf einem Laborwinkel von 18.4° für das Stoßpaar Na-C₂H₂ für die Drücke 20mbar und 40mbar zusammen mit dem Ergebnis einer Rechnung unter Annahme elastischer Stöße zu sehen. Bei den Targetmolekülen N₂ und O₂ konnte keine Druckabhängigkeit bis 40mbar Reservoirdruck festgestellt werden.

Frühzeitiger Zerfall angeregter Natriumatome

Zerfallen angeregte Natriumatome optisch in den Grundzustand, bevor sie zum Nachweis in einen Rydbergzustand angeregt werden, dann können die dabei ausgesendeten Photonen freie Natriumatome anregen. Der Nachweis dieser Natriumatome lässt sich nicht vom Nachweis eines angeregten Natriumatoms infolge eines optischen Stoßes unterscheiden. Deshalb muss sichergestellt werden, dass nahezu alle angeregten Natriumatome in einen Rydbergzustand transferiert werden, bevor sie zerfallen sind. Zu

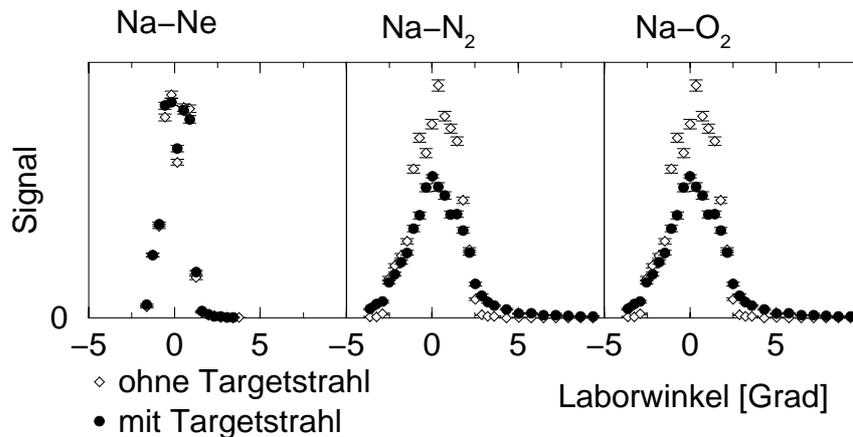


Abbildung 3.21: Das Signal von Messungen mit Zweiphotonenanregung in Abhängigkeit vom Laborwinkel des Detektors für verschiedene Stoßpaare. Die offenen Rauten geben das Signal ohne Targetstrahl wieder, während die ausgefüllten Punkte das Signal mit Targetstrahl darstellen.

diesem Zweck wird der Nachweislaser in Sättigung des Signals betrieben. Zudem tritt der Nachweislaser 1.7ns vor dem Anregungslaser im Wechselwirkungsvolumen ein. Dadurch soll sichergestellt werden, dass schon beim Eintreffen des Anregungslasers genügend Nachweisphotonen im Wechselwirkungsvolumen vorhanden sind.

3.9.3 Korrekturverfahren bei Experimenten ohne Zeitauflösung

Die meisten Fehlsignale lassen sich so stark reduzieren, dass ihr Anteil am Gesamtsignal so klein ist, dass sie keine Rolle für das Experiment spielen. Die Fehlsignale aus Na-Na Stößen und Mehrphotonenprozessen hingegen lassen sich innerhalb vernünftiger Messzeiten durch Reduzierungen der Atomstrahl- oder der Laserstrahlintensität nur so weit reduzieren, dass ihr Beitrag zum Gesamtsignal nur kleine systematische Fehler verursacht, verglichen mit den statistischen Fehlern der Messungen. Dieser kleine systematische Fehler lässt sich mit den im Folgenden beschriebenen Korrekturverfahren noch verringern. Das Fehlsignal wird bei Messungen mit dem Target CO_2 etwa um einen Faktor zwei zu klein bestimmt (siehe unten). Für alle anderen Targets ist der Fehler in der Fehlsignalbestimmung kleiner. Da das Fehlsignal nur näherungsweise abgezogen werden kann, ist in allen Messungen dieser Arbeit das mit den im Folgenden beschriebenen Methoden bestimmte Fehlsignal kleiner 25% eingestellt worden.

Signal ohne Targetstrahl

Bei Messungen ohne Targetstrahl, wird nur Fehlsignal gemessen und zwar solches, welches nicht vom Targetstrahl abhängt, wie beispielsweise Fehlsignal aufgrund von

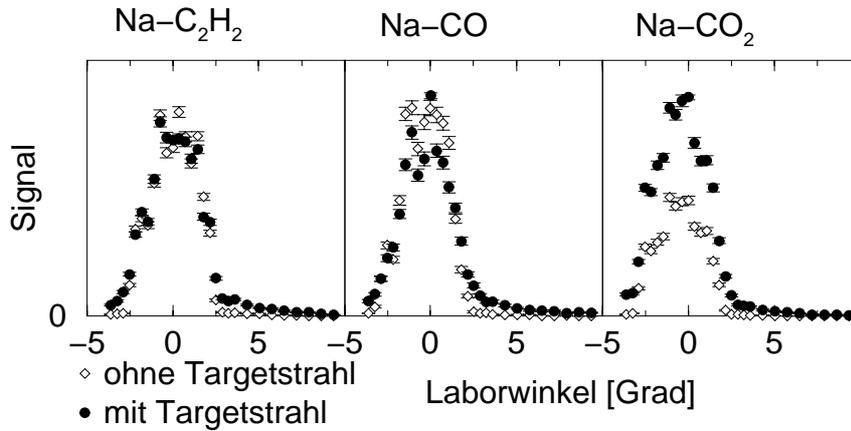


Abbildung 3.22: Das Signal von Messungen mit Zweiphotonenanregung in Abhängigkeit vom Laborwinkel des Detektors für verschiedene Stoßpaare. Die offenen Rauten geben das Signal ohne Targetstrahl wieder, während die ausgefüllten Punkte das Signal mit Targetstrahl darstellen.

Mehrphotonenanregung von Natriumatomen oder Fehlsignal aufgrund von Na-Na-Stößen. Zusätzlich zum statistischen Fehler bei der Bestimmung des Fehlsignals gibt es noch einen bekannten systematischen Fehler. Ursache für den systematischen ist die Stabilisierung von Rydbergatomen. Bei diesem Prozess stoßen Natriumrydbergatome elastisch mit beispielsweise Teilchen X aus dem Targetstrahl. Dabei wird lediglich die Drehimpulsquantenzahl l in l' geändert.



Rydbergatome $\text{Na}(nl')$ mit $l' > 3$ haben eine deutlich höhere Zerfallszeit als solche mit $l \leq 3$, wie sie mit dem Nachweislaser erzeugt werden. Da die Zerfallszeit für $l \leq 3$ in der Größenordnung der Flugzeit der Rydbergatome zum Detektor ist, kommen für $l > 3$ mehr Rydbergatome im Detektor an, ohne vorher optisch zerfallen zu sein, als für $l \leq 3$. Ausführliche Diskussion dazu siehe [40]. Dies führt dazu, dass bei Messungen ohne Targetstrahl das Fehlsignal systematisch zu klein gemessen wird.

In den Abbildungen 3.21 und 3.22 ist das Signal von Messungen mit Zweiphotonenanregung in Abhängigkeit vom Laborwinkel des Detektors für verschiedene Stoßpaare zu sehen. Gemessen wurde mit Gasreservoirdrücken der Targetstrahlquelle, wie sie typischerweise für diese Arbeit eingestellt wurden. Die offenen Rauten geben das Signal ohne Targetstrahl wieder, während die ausgefüllten Punkte das Signal mit Targetstrahl darstellen. Ohne Targetstrahl gelangen die Natriumatome ungestreut zum Detektor. Mit Targetstrahl wird wenigstens ein Teil von ihnen abgelenkt. Dies führt bei allen Messungen zu einer mehr oder weniger starken Verbreiterung der Winkelverteilung. Aufgrund der Streuung der Natriumatome am Targetstrahl, ist zu erwarten, dass das Signal in Strahlrichtung, das heißt bei $\Theta_{\text{Lab}} = 0^\circ$, kleiner ist, wenn der Targetstrahl

an ist, als wenn der Targetstrahl aus ist. Für die Stoßpaare Na-N₂ und Na-O₂ ist das auch deutlich zu sehen. Für das Stoßpaar Na-CO gilt das ebenfalls, wenn auch nicht ganz so deutlich. Für das Stoßpaar Na-Ne ist insgesamt nicht viel Streuung zu sehen, daher kann es schon sein, dass das Signal in Vorwärtsrichtung unter einschalten des Targetstrahles nicht wesentlich verringert wird. Anders sieht es aber für das Stoßpaar Na-C₂H₂ aus. Hier wird vergleichbar viel gestreut wie bei Na-N₂ und Na-O₂, aber das Signal reduziert sich im Verhältnis nur sehr wenig unter Zuschalten des Targetstrahles. Noch viel auffälliger ist die Situation beim Stoßpaar Na-CO₂. Hier verdoppelt sich in etwa das Signal in Vorwärtsrichtung unter Zuschalten des Targetstrahles. Diese Zunahme des Signals kann durch Stabilisierung der Natriumrydbergatome durch Stöße mit Targetatomen erklärt werden. Die Messung mit dem Stoßpaar Na-CO₂ legt nahe, die Erhöhung des Signals aufgrund von Stabilisierung für dieses Stoßpaar in der Größenordnung von einem Faktor zwei anzunehmen. Offenbar ist die Größe der Stabilisierung vom Stoßpaar abhängig. Wie groß die Stabilisierung tatsächlich ist, ist nicht bekannt.

Die Erhöhung des Signals aufgrund von Stabilisierung macht die Untergrundbestimmung fehlerhaft. Dennoch ist die Fehlsignalbestimmung durch Messungen ohne Targetstrahl eine hinreichend gute Näherung für das Fehlsignal, um die systematischen Fehler durch das Fehlsignal deutlich zu verringern. Die physikalischen Ergebnisse der Experimente für beispielsweise den Alignmentwinkel und den Kontrast (Kapitel 5.2) ändern sich bei Annahme eines doppelt so großen Untergrunds wie er gemessen wurde, gegenüber der Annahme des gemessenen Untergrundes bei einem Verhältnis von echtem Signal zu gemessenem Fehlsignal von fünf zu eins um etwa 10% der statistischen Fehler der Ergebnisse. Somit folgt aus der Ungenauigkeit der Fehlsignalbestimmung aufgrund von Stabilisierung lediglich eine kleine systematische Ungenauigkeit der Messergebnisse. In allen Messungen ohne Zeitauflösung wurde bei allen eingestellten experimentellen Parametern mit und ohne Targetstrahl abwechselnd gemessen. Das Signal, welches ohne Targetstrahl gemessen wurde, wurde von dem Signal mit Targetstrahl ohne weitere Korrektur als Fehlsignal abgezogen. Lediglich bei Messungen zur Winkelverteilung wurde das Signal für Winkel $\Theta_{Lab} \leq 12^\circ$ aus dem Signal der Messung ohne Targetstrahl für die anderen Winkel interpoliert. Dies vermeidet, dass zum Beispiel das Signal, wie es durch den Hyperramaneffekt an freiem Natriumatom, welches nicht gestreut wurde, entsteht, abgezogen wird. Signal durch Hyperramananregung freier Natriumatome wird durch das im folgenden Abschnitt erläuterte Verfahren besser abgezogen.

Elastisch gestreutes Fehlsignal

Bei dem Korrekturverfahren gemäß Seite 52 wird vernachlässigt, dass es auch noch eine elastische Streuung der Natriumatome am Targetstrahl gibt. Für die optischen Na-Na Stöße nach Seite 49 spielt das praktisch keine Rolle, weil dieser Prozess eine breite Winkelverteilung besitzt, die nur langsam zu großen Streuwinkeln abfällt und sich durch elastische Streuung am Targetstrahl nur wenig ändert. Signal aufgrund von

Mehrphotonenprozessen gemäß Seite 49 hingegen ist ohne elastische Streuung nur in direkter Ausbreitungsrichtung des Natriumstrahles zu detektieren. Dieses Fehlsignal kann mit einem anderen Korrekturverfahren besser berücksichtigt werden [40]. Dabei wird angenommen, dass die Winkelverteilung dieses Konkurrenzprozesses mit der eines Zweiphotonenprozesses in guter Näherung identisch ist.

Das Zweiphotonensignal, welches abgesehen von den Wellenlängen der Laser mit genau den experimentellen Einstellungen, zu deren Messung der Untergrund bestimmt werden soll, bestimmt wird (2FWinkel), ist, unter den obigen Annahmen, bis auf einen Skalierungsfaktor gleich dem zu messenden Fehlsignal. Zur Bestimmung des Skalierungsfaktors wird Signal bei genau den experimentellen Einstellungen, wie bei dem Messpunkt, zu welchem das Fehlsignal bestimmt werden soll, aufgenommen. Dabei wird allerdings in Richtung des Natriumstrahles gemessen und der Targetstrahl bleibt aus. Dieses Signal wird S_{U0° genannt. Weiterhin wird bei den gleichen Einstellungen wie zur Erhaltung von 2FWinkel, allerdings ohne Targetstrahl und ebenfalls in Richtung des Natriumstrahles, gemessen. Das so bestimmte Signal wird $2F0^\circ$ genannt. Ist der Untergrund, welcher sich aus dem Verfahren im vorigen Abschnitt bestimmt, bei $\Theta_{\text{Lab}} = 0^\circ$ klein gegenüber dem Hyperramansignal ohne Streuung am Target bei $\Theta_{\text{Lab}} = 0^\circ$, so entspricht S_{U0° in guter Näherung dem ungestreuten Hyperramansignal bei $\Theta_{\text{Lab}} = 0^\circ$. Daraus ergibt sich der gesuchte Korrekturfaktor zu $S_{U0^\circ}/2F0^\circ$ und das gesamte elastisch gestreute Fehlsignal zu:

$$S_{\text{Fehl}} = \frac{S_{U0^\circ}}{2F0^\circ} \cdot 2\text{FWinkel} \quad (3.16)$$

Das so erhaltene Fehlsignal wurde in allen vorliegenden Messungen ohne Zeitauflösung vom Gesamtsignal abgezogen.

3.9.4 Konkurrenzprozesse bei Experimenten mit Zeitauflösung

Bei den Experimenten mit Zeitauflösung werden ein anderes Anregungsschema, sowie andere Anregungslaser verwendet, als bei Experimenten ohne Zeitauflösung. Deshalb treten hier auch andere Fehlsignale auf, während Fehlsignale bei Experimenten mit Zeitauflösung nicht vorkommen, welche bei Experimenten ohne Zeitauflösung relevant sind. Im Folgenden werden alle beobachteten Fehlsignale für Experimente mit Zeitauflösung diskutiert.

Dunkelzählrate

Das Channeltron weist neben den feldionisierten Rydbergatomen auch andere Teilchen nach. Hierzu gehören anders erzeugte geladene Teilchen, aber auch Photonen wie zum Beispiel aus der kosmischen Hintergrundstrahlung. Ist das Channeltron von Natrium umgeben, wie in dem vorgestellten Experiment, so lagern sich auf seiner Innenseite Natriumatome an. Diese verringern vermutlich die Austrittsarbeit von Elektronen.

Die Folge ist, dass vermehrt spontan Elektronen die Channeltronoberfläche verlassen und Elektronenlawinen auslösen können, welche als Dunkelereignisse gemessen werden. Die Dunkelereignisse stehen in keiner zeitlichen Korrelation zu den Laserpulsen wodurch sie identifiziert werden können. Bei den Experimenten ohne Zeitauflösung ist dieses Fehlsignal klein gegenüber dem echten Signal. Bei Experimenten mit einem um einen Faktor $1.5 \cdot 10^{-4}$ kleineren Signal, wie bei den vorgestellten Experimenten mit Zeitauflösung (siehe [18]), muss dieses Fehlsignal betrachtet werden. Vor allem die spontan die Oberfläche verlassenden Elektronen scheinen einen großen Beitrag zur Dunkelzählrate zu leisten. Da im Trichter auftreffende Natriumionen eine größere Elektronenlawine auslösen als Elektronen, die eine solche Lawine erst innerhalb des Channeltrons starten, kann ein großer Teil der Dunkelzählrate durch Analyse der Pulshöhe aussortiert werden. Durch dieses Verfahren kann die Dunkelzählrate um einen Faktor 50 bis 100 reduziert werden. Um einen weiteren Faktor zwanzig reduziert die Verwendung der Chopperscheibe die Dunkelzählrate, da dadurch der Natriumpartialdruck in der Streukammer deutlich reduziert werden kann. Das echte Signal reduziert sich dabei nur um etwa einen Faktor fünf.

Fehlsignal durch die optische Anregung freier Natriumatome

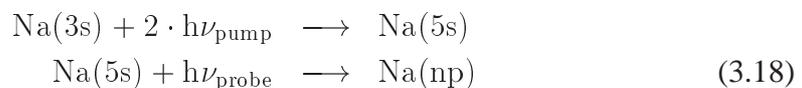
Durch optische Anregung von freien Natriumatomen werden im Experiment Natriumrydbergatome erzeugt. Diese Natriumrydbergatome können den Detektor auf dem bei den vorgestellten Messungen eingestellten Laborwinkel von 11° nur erreichen, wenn sie gestreut werden. Diese Streuung ist in der Regel elastische Streuung am Targetstrahl. Alle im Folgenden beschriebenen Anregungsschemata und ihre Identifizierung, sowie Unterdrückung werden ausführlicher in [18] beschrieben.

Eine erste Möglichkeit der optischen Anregung freier Natriumatome in einen Rydbergzustand geschieht durch eine Zweiphotonenanregung von $\text{Na}(3s)$ in $\text{Na}(4p)$ mit nachfolgender Anregung durch den Nachweislaser in den für den normalen Messvorgang verwendeten Rydbergzustand.



Dieser Prozeß ist nur dann möglich, wenn sich die beiden Femtosekundenlaser zeitlich überlappen. Deshalb nimmt mit wachsender Pump-Probe-Verzögerungszeit die Signalthöhe dieses Prozesses schnell ab.

Eine zweite Möglichkeit der optischen Anregung freier Natriumatome in einen Rydbergzustand braucht zwei Photonen des Pumplasers für eine resonanzunterstützte Anregung von $\text{Na}(3s)$ in $\text{Na}(5s)$ des freien Natriumatoms und ein weiteres Photon vom Probelaser zur Anregung in $\text{Na}(\text{np})$.



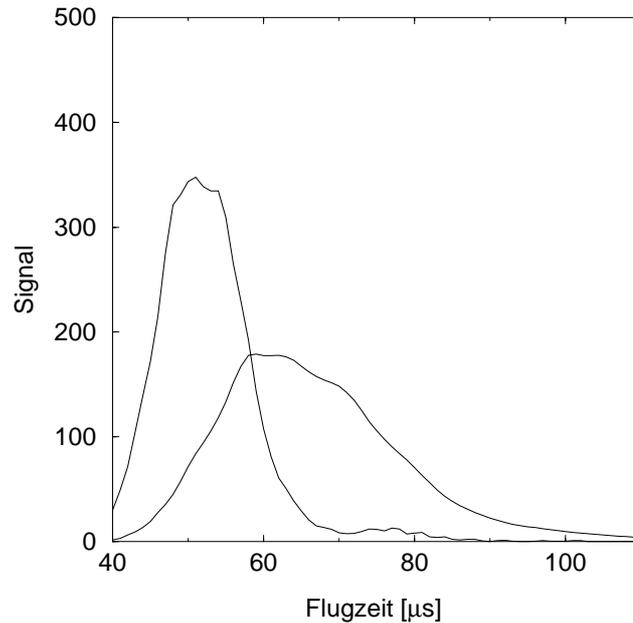
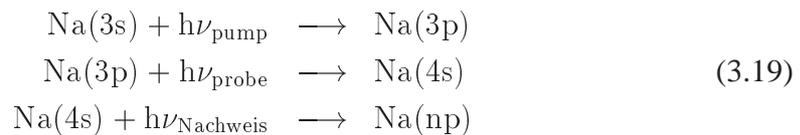


Abbildung 3.23: *Berechnete Flugzeitspektren für Natriumatome nach dem Stoß für Stöße mit Translationsenergieverlust von 700cm^{-1} (rechte Kurve) und für elastisch gestreutes Natrium (linke Kurve).*

Dieses Fehlsignal kann durch spektrale Filterung der Laserpulse deutlich reduziert werden.

Eine dritte Möglichkeit der optischen Anregung freier Natriumatome in Rydbergzustände ist eine in drei Schritten erfolgende resonanznahe Anregung.



Dieses Fehlsignal kann durch Verwendung von gleichsinnig zirkular polarisiertem Licht für den Pump- und den Probelaser unterdrückt werden, da das Anregungsschema dann durch Auswahlregeln für Dipolstrahlungen in Atomen verboten ist.

Es gibt Hinweise auf ein weiteres Anregungsschema zur Anregung freier Natriumatome in Rydbergzustände bei zeitlichem Überlapp der Femtosekundenlaser. Dieser Prozeß konnte bisher aber nicht identifiziert werden.

3.9.5 Korrekturverfahren bei Experimenten mit Zeitauflösung

Optische Stöße mit Pump-Probe-Anregung gemäß Gleichung 2.13 sind bei den vorgestellten Experimenten, aufgrund der negativen Verstimmung von Pump- und Probelaser, Stöße mit Translationsenergieverlust von 700cm^{-1} . Bei Fehlsignal durch optische

Anregung freier Natriumatome handelt es sich um Signal von elastisch gestreuten Natriumrydberatomen. Dieses lässt sich von dem echten Signal bei Experimenten mit eingeschränkter Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome vor dem Stoß durch die verschiedenen Flugzeitspektren der Signale trennen. Als Beispiel dafür sind in Abbildung 3.23 berechnete Flugzeitspektren unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung für inelastische Streuung mit einem Energieübertrag von -700cm^{-1} (rechte Kurve) und elastische Streuung (linke Kurve) zu sehen. An ein gemessenes Signal kann eine Summe zweier solcher Kurven mit den Höhen der einzelnen Kurven als freie Parameter angefügt werden. Die so erhaltene Kurve für elastische Stöße wird als Fehlsignal vom gemessenen Signal abgezogen. Zur Bestimmung der Dunkelzählrate wird weit weg von den für das echte Signal erwarteten Flugzeiten zwischen den Laserpulsen Signal aufgenommen. Auch dieses Signal wird vom gemessenen Signal abgezogen.

3.10 Die Durchführung der Messungen

Die Messungen werden vollautomatisch vom Computer gesteuert. Zu Beginn eines jeden Messpunktes werden alle gewünschten Parameter (Polarisation etc.) über Schrittmotoren vom Computer eingestellt. Danach werden für eine geeignete Anzahl von Laserpulsen die vom Detektor kommenden Pulse zeitaufgelöst in 4000 Kanäle einer MCD2 Meßkarte der Firma FastComTec von je 125ns einsortiert. Am Ende der gewünschten Anzahl von Laserpulsen werden die Zeitkanäle vom Computer ausgelesen und in Geschwindigkeitskanäle von 50m/s Breite umgerechnet und abgespeichert. Jetzt wird beispielsweise die Polarisation verdreht und dann werden wieder für eine bestimmte Anzahl Laserpulse Daten aufgenommen. Alle paar Messpunkte werden die bis dahin aufgenommenen Daten vom Messrechner über ein lokales Netzwerk auf einen Arbeitsplatzrechner abgespeichert. Hier können die Daten schon während die Messung läuft ausgewertet werden. Die Messung wird entweder automatisch nach Durchlaufen einer gewissen Anzahl von Messpunkten beendet oder aber sie läuft zyklisch immer wieder dieselben Messpunkte durch, bis die Messung manuell beendet wird. Beim manuellen Beenden kann entweder sofort nach Ausführen der aktuellen Laserpulse aufgehört werden, wenn beispielsweise irgendwelche Fehler im Verlauf der Messung aufgetreten sind, oder aber, wenn beim online Auswerten die Statistik als ausreichend beurteilt wird, nach Beendigung des aktuellen Messzyklusses.

Zyklen sind meist so programmiert, dass einmal nacheinander alle für die Messung nötigen Messeinstellungen eingestellt werden und mit ihnen gemessen wird. Danach wird die Messfolge rückwärts noch einmal durchlaufen. Erst jetzt ist ein Zyklus beendet. Messungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind immer nach Beendigung eines vollen Umlaufes beendet worden. Bei Messungen, bei denen die Messfolge stets noch einmal rückwärts durchlaufen wird, wird bei linearem Abfall der Strahlintensität von einem der am Experiment beteiligten Strahlen im Laufe einer Messung bei jeder

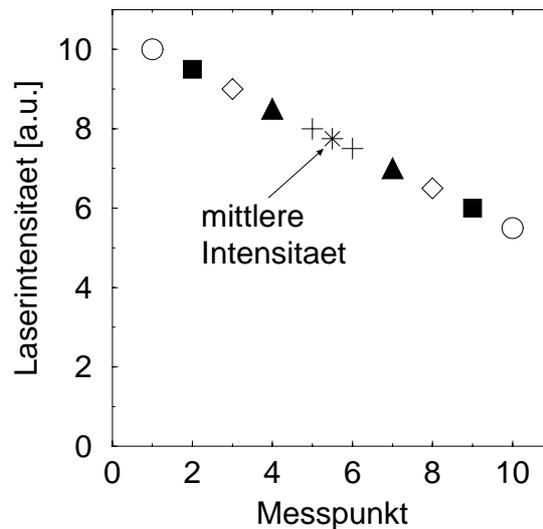


Abbildung 3.24: Fiktiv ist ein lineares Abnehmen einer Laserintensität im Verlauf einer Messung dargestellt. Verschiedene experimentelle Einstellungen sind durch verschiedene Symbole markiert.

Messeinstellung mit im Mittel gleicher Intensität gemessen. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.24 fiktiv das lineare Abnehmen einer Laserintensität im Verlauf einer Messung dargestellt. Verschiedene experimentelle Einstellungen sind durch verschiedene Symbole markiert. Von Messpunkt eins bis fünf werden die experimentellen Einstellungen von Kreis nach Plus durchlaufen. Von Messpunkt sechs bis zehn werden die Einstellungen rückwärts von Plus nach Kreis durchlaufen. Im Mittel wird bei jeder Messeinstellung mit einer mittleren Laserintensität, welche mit dem Stern gekennzeichnet ist, gemessen. Dies reduziert systematische Fehler aufgrund von Strahlintensitätsabnahme im Laufe einer Messung.

Polarisationsmessungen

Bei den Polarisationsmessungen wird bei festen Einstellungen für Nachweislasers, Laborwinkel und Verstimmung des Anregungslasers der Reihe nach die Polarisation des Anregungslasers auf 117° , 141° , 165° , 189° , 213° , 237° , 261° , 285° , 309° , 333° , 357° , 21° , 45° , 69° und 93° bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Natriumstrahles eingestellt. Bei jeder dieser Polarisierungen wird das Signal für 1000 Laserpulse abwechselnd mit und ohne Targetstrahl aufgenommen. Danach werden alle Polarisierungen in umgekehrter Reihenfolge eingestellt und abermals das Signal von 1000 Laserpulsen aufgenommen. Damit ist ein Umlauf fertig. Während die Messung läuft, wird vollautomatisch regelmäßig ausgewertet. Wenn der Fehler für den gemessenen Alignmentwinkel klein genug ist, wird die Messung am Ende des aktuellen Umlaufes beendet. Bei Kontrast größer 0.3 sollte der Fehler im Alignmentwinkel etwa 5° betragen. Bei

kleinerem Kontrast ist ein genauer Alignmentwinkel nicht so informativ. Deshalb darf hier der Fehler größer sein. Damit der Untergrund schon während dieser Auswertung mit abgezogen werden kann, werden vor der eigentlichen Messung Messungen zur Bestimmung des elastisch gestreuten Untergrundes gemäß Gleichung 3.16 durchgeführt.

Winkelverteilungen

Bei Messungen von Winkelverteilungen wird bei festen Lasereinstellungen der Laborwinkel in 2° -Schritten von 0° bis 50° verfahren. Nur bei der Messung mit dem Target CO bei der Verstimmung des Anregungslasers war die Laborwinkelraasterung feiner. Die Anzahl der Laserpulse, für die Messsignal für die verschiedenen Laborwinkel sowohl mit, als auch ohne Targetstrahl aufgenommen wird, nimmt mit wachsendem Laborwinkel etwa proportional zu $\sin(\Theta_{Lab})$ zu. Dadurch wird der Faktor $1/\sin(\Theta_{CM})$ im differentiellen Wirkungsquerschnitt (Gleichung 2.3) näherungsweise kompensiert. Dies geschieht, um bei allen Laborwinkeln in etwa gleiche Zählstatistik für das Messsignal zu bekommen und somit etwa gleiche relative Fehler zu erhalten. Nach dem Messen auf allen Laborwinkeln werden die Laborwinkel noch einmal in umgekehrter Reihenfolge angefahren und abermals bei jeweils gleicher Laserpulszahl das Messsignal aufgenommen. Während die Messung läuft, wird vollautomatisch regelmäßig ausgewertet. Wenn die Fehlerbalken klein genug sind, um mögliche Strukturen im Messsignal in Abhängigkeit vom Laborwinkel sehen zu können, wird die Messung am Ende des aktuellen Umlaufs beendet. Damit der Untergrund schon während dieser Auswertung mit abgezogen werden kann, werden vor der eigentlichen Messung Messungen zur Bestimmung des elastisch gestreuten Untergrundes gemäß Gleichung 3.16 durchgeführt.

Zustandsselektive Stoßproduktanalyse

Bei Messungen mit zustandsselektiver Stoßproduktanalyse wird bei sonst festen experimentellen Einstellungen die Wellenlänge des Nachweislasers von 411.205nm bis 411.245nm in 40 Schritten von 0.001nm variiert. Dabei wird einmal über den kompletten Peak im Nachweisspektrum, welcher zum Übergang $\text{Na}(3p_{1/2}) \rightarrow \text{Na}(25d)$ gehört, gescannt. Dann wird die Polarisation des Nachweislasers um 90° gedreht, um mögliche Polarisationseinflüsse auszuschließen, und derselbe Scan wird noch einmal durchgeführt. Als nächstes wird bei derselben Polarisation der Wellenlängenbereich von 411.495 bis 411.535 ebenfalls in 40 Schritten von 0.001nm gescannt. Dieser Scan geht einmal über den kompletten Peak im Nachweisspektrum, welcher zum Übergang $\text{Na}(3p_{3/2}) \rightarrow \text{Na}(25d)$ gehört. Auch hier wird die Polarisation um 90° gedreht und noch einmal über den Wellenlängenbereich gescannt. Um systematische Fehler aufgrund von Intensitätsverläufen im Laufe der Messung zu reduzieren, werden bei dieser Messung die Scans in umgekehrter Reihenfolge noch einmal durchgeführt, bevor

ein Experimentumlauf fertig ist. Die Wellenlängen der Scans werden nicht abwechselnd vorwärts und rückwärts durchlaufen. Vielmehr werden die Wellenlängen stets von kleiner zu großer Wellenlänge angefahren. Dies minimiert Fehler durch mögliches mechanisches Spiel vom Schrittmotor des Lasers, welcher für die Veränderung der Wellenlänge verwendet wird. Bei jeder experimentellen Einstellung werden Daten sowohl mit Targetstrahl, als auch ohne Targetstrahl für jeweils 100 Laserpulse aufgenommen. Außerdem werden vor der eigentlichen Messung Messungen zur Bestimmung des elastisch gestreuten Untergrundes gemäß Gleichung 3.16 durchgeführt.

Bei der Auswertung werden die Wellenlängenscans daraufhin untersucht, welcher minimale Bereich ausreicht, um über die komplette Linie im Nachweisspektrum zu scannen. Es wird für beide Feinstrukturlinien Signal von einem gleich großen Wellenlängenbereich für die Auswertung berücksichtigt. Für jeden Feinstrukturübergang wird über diesen eingeschränkten Wellenlängenbereich und beide Polarisierungen des Nachweislasers das gemessene Signal aufaddiert. Durch die Beschränkung auf einen minimal notwendigen Wellenlängenbereich bei der Auswertung wird das Signal zu Fehlsignal Verhältnis verbessert, denn außerhalb von Linien im Nachweisspektrum wird nur Fehlsignal gemessen. Die in Kapitel 3.9.3 beschriebenen Fehlsignale werden abgezogen. Bei Variation der Laserwellenlänge durch den Computer ändert sich die Intensität des Laserstrahles mit der Wellenlänge leicht. Um die gemessenen Signalintensitäten für die beiden Feinstrukturkanäle auf diese Intensitätsänderung zu korrigieren, wird zum einen die Abhängigkeit des Signals von der Laserintensität experimentell bestimmt. Zum anderen wird die Laserintensität mit Photodioden im Verlauf der Messung aufgenommen. Aus diesen Daten wird ein Korrekturfaktor bestimmt, mit welchem das Signal für Natriumatome nach dem Stoß im $\text{Na}(3p_{3/2})$ Zustand multipliziert wird.

Messungen mit Zeitauflösung

Bei festem Laborwinkel und festen Lasereinstellungen wird immer etwa eine Minute bei 125Hz Laserrepetitionsrate Signal aufgenommen. Dann wird die Pump-Probe-Verzögerungszeit verstellt und abermals Signal aufgenommen. Um ähnliche statistische Fehler am Ende der Messung für die einzelnen Messpunkte zu bekommen, ist die Anzahl der Laserpulse an das Erwartete Signal in Abhängigkeit der Pump-Probe-Verzögerungszeit angepasst. Die Pump-Probe-Verzögerungszeit wird so oft verstellt, bis alle gewünschten Verzögerungszeiten eingestellt sind. Dann fängt die Messung wieder von vorne an, bis sie manuell beendet wird. Zur Bestimmung der Dunkelzählrate wird weit weg von den für das echte Signal erwarteten Flugzeiten zwischen den Laserpulsen Signal aufgenommen. Die Gesamtmessdauer für diese Messung betrug etwa 28 Stunden.

Kapitel 4

Numerische Verfahren zur Berechnung von differentiellen Wirkungsquerschnitten und Signalintensitäten

4.1 Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnittes vom elektrischen Feldvektor

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnittes vom elektrischen Feldvektor \vec{E} wird $\sigma \sim \vec{E}A\vec{E}$ angenommen (vergleiche Gleichung 2.10). Der Alignmentstensor A berechnet sich aus den für den optischen Stoß möglichen Übergangsdipolmomenten und deren statistischen Gewichten. Mit einem numerischen Programm werden klassische Trajektorien mit zugehörigem Übergangsdipolmoment und ihre statistischen Gewichte unter Verwendung quantenchemisch bestimmter Potentiale berechnet. Bei Atom-Atom Stößen werden alle möglichen Trajektorien mit zugehörigem Übergangsdipolmoment und statistischem Gewicht bestimmt. Bei Stößen mit molekularem Target werden die Moleküle als starrer Rotator angenommen. Für die möglichen Anregungen auf verschiedene Potentialflächen werden jeweils 150 Bahnen berechnet. Dabei werden aus den Verteilungen für die Orientierung des Moleküls und seiner Rotationsenergie zufällig Anfangsbedingungen ausgewählt. Aus den berechneten Übergangsdipolmomenten mit den zugehörigen Gewichten wird der Alignmentstensor bestimmt. Zur Berechnung der Trajektorien sowohl für atomare, als auch für molekulare Targets werden nur die mittlere experimentelle Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß, sowie der mittlere experimentelle Streuwinkel berücksichtigt. Der differentielle Wirkungsquerschnitt wird also in nullter Näherung als unabhängig von der Relativenergie und dem Streuwinkel angenommen. Dies ist aufgrund der schmalen Verteilung der experimentellen Relativenergie mit einer vollen Halbwertsbreite von

$\Delta E \approx 35\text{meV}$ und einer ebenfalls schmalen experimentellen Verteilung der Streuwinkel mit voller Halbwertsbreite $\Delta\Theta_{\text{CM}} \approx 8^\circ$ legitim. Die Potentiale und Übergangsdipolmomente für Natrium-Molekül Stoßpaare sind [8] und [46] entnommen. Die Natrium-Neon Potentiale sind aus [2].

4.2 Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnittes vom Feinstrukturniveau nach dem Stoß

Die Berechnung der Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnittes vom Feinstrukturniveau nach dem Stoß erfolgt in zwei Schritten [47]. In einem ersten Schritt werden analog zu Kapitel 4.1 für verschiedene Anfangsorientierungen des Moleküls und verschiedene molekulare Rotationszustände klassische Trajektorien berechnet. Für jede dieser Trajektorien, die an einem der Condonpunkte die Potentialfläche wechseln, wird ab diesem Zeitpunkt in einem zweiten Schritt die zeitabhängige Schrödingergleichung für das über die Spin-Orbit Wechselwirkung gekoppelte elektronische System gelöst. Dies nennt man allgemein auch die classical-path Methode. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode ist in [48] zu finden, wenn auch nicht unter diesem Namen. Die elektronische Wellenfunktion wird entwickelt nach elektronischen (Born-Oppenheimer) Zuständen ϕ_i , deren Energieeigenwerte die Potentialflächen sind.

$$\Psi(\vec{R}(t), \vec{\xi}(t)) = \sum_i a_i(t) \cdot \phi_i(\vec{R}(t), \vec{\xi}(t)) \quad (4.1)$$

Der Vektor $\vec{R}(t)$ ist der Abstandsvektor der beiden Stoßpartner. Der Vektor $\vec{\xi}(t)$ gibt die Orientierung des Moleküls an. Das heißt, $\vec{R}(t)$ und $\vec{\xi}(t)$ sind die berechneten klassischen Trajektorien. Die classical-path Gleichungen sind so von der Form

$$i\hbar \frac{da_i}{dt} = \sum_j H_{ij}(\vec{R}(t), \vec{\xi}(t)) \cdot a_j \quad (4.2)$$

Dabei sind die H_{ij} die Komponenten des zeitabhängigen Hamilton-Operators. Aus den Werten der Amplituden a_i am Ende des optischen Stoßes ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten das Natriumatom in dem jeweiligen Feinstrukturniveau zu finden. Die Potentiale und Übergangsdipolmomente sind [8] und [46] entnommen.

4.3 Berechnungen der Signalabhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit

Die Abhängigkeit des gemessenen Signals von der Verzögerungszeit zwischen der Pump- und der Probe-Anregung bei den Experimenten mit Zeitauflösung wird theoretisch

tisch als Superposition von Gauskurven mit maximalem Wert bei den Verzögerungszeiten, wie sie sich aus klassischen Trajektorien ergeben, bestimmt (vergleiche Abbildung 2.6 rechts) [49]. Die Breite der Gauskurven ergibt sich auf der Basis von Modellrechnungen. Dabei wird die klassische Bewegung der Stoßpartner aus Abbildung 2.6 rechts verwendet. Der optische Übergang wird quantenmechanisch unter der Annahme von Laserpulsen mit der gleichen Pulslänge wie im Experiment behandelt. Ein kleiner Beitrag, durch die verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten im Experiment, wird auch berücksichtigt. Die verschiedenen Gewichte für die Gauskurven ergeben sich ebenfalls aus klassischen Überlegungen. Die Potentiale für die Berechnung der klassischen Trajektorien sind [12] entnommen.

4.4 Die berechnete Signalintensität unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung

Im Experiment haben alle Größen eine experimentelle Auflösung. Beim Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit theoretischen Berechnungen können für einen ersten groben Vergleich bei den Berechnungen Mittelwerte für diese Größen angenommen werden. Soll der Vergleich jedoch genauer sein, dann ist die experimentelle Auflösung zu berücksichtigen. Dazu wird numerisch eine Apparatefunktion F_{app} berechnet. Diese enthält Informationen über apparaturbedingte statistische Gewichte für eine spezielle experimentelle Einstellung für den Laborwinkel Θ_{Lab} , den elektrischen Feldvektor \vec{E} und die Verstimmung D in Abhängigkeit von den relevanten physikalischen Parametern. Die relevanten physikalischen Parameter sind: Die Relativenergie E_{rel} des Stoßpaares vor dem Stoß, der Streuwinkel Θ_{CM} und der Winkel der Polarisation des Lasers bezüglich der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß $\alpha_{\text{pol}}^{\text{CM}}$.

$$F_{\text{app}} = F_{\text{app}}(\Theta_{\text{Lab}}, \vec{E}, D, E_{\text{rel}}, \Theta_{\text{CM}}, \alpha_{\text{pol}}^{\text{CM}}) \quad (4.3)$$

Zur Bestimmung des zu erwartenden Signals I unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung wird numerisch über das Produkt aus Apparatefunktion und differentiellem Wirkungsquerschnitt $\sigma = \sigma(E_{\text{rel}}, \Theta_{\text{CM}}, \alpha_{\text{pol}}^{\text{CM}})$ integriert.

$$I(\Theta_{\text{Lab}}, \vec{E}, D) \sim \int (F_{\text{app}} \cdot \sigma) dE_{\text{rel}} d\Theta_{\text{CM}} d\alpha_{\text{pol}}^{\text{CM}} \quad (4.4)$$

Folgende apparative Auflösungen werden bei der Bestimmung der Apparatefunktion berücksichtigt:

- Die Dichteverteilung der Natriumatome im Wechselwirkungsvolumen (Kapitel 3.4).
- Die Dichteverteilung der Targetteilchen im Wechselwirkungsvolumen (Kapitel 3.3.2, 3.3.3).

- die geometrische Ausdehnung der Natriumstrahlquelle (Kapitel 3.4)
- Die geometrische Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens (Kapitel 3.1)
- Die Ausdehnung der Detektorblende (Kapitel 3.6)
- Die Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles vor dem Stoß (Kapitel 3.5)
- Die Geschwindigkeitsverteilung des Targetstrahles vor dem Stoß (Kapitel 3.3.2, 3.3.3)

Die gemessenen Natriumatome nach dem Stoß werden in Geschwindigkeitkanälen zusammengefasst. Für jeden solchen Kanal wird eine Apparatefunktion bestimmt.

4.5 Abhängigkeit des Differentiellen Wirkungsquerschnittes von der Natriumgeschwindigkeit nach dem Stoß

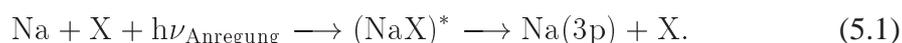
Um zu bestimmen, ob die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen nach dem Stoß besser mit elastischen Stößen übereinstimmen oder mit inelastischen, wird aus Ermangelung an quantenmechanischen Querschnitten für molekulare Targets in nullter Näherung $\sigma = 1$ gesetzt. Durch Variation der Verstimmung des Anregungslasers bei der Berechnung der Apparatefunktion, kann ein Energieübertrag zum Beispiel von Translationsenergie in Rotationsenergie des Moleküls berücksichtigt werden. Für das Stoßpaar Na-Ne werden quantenchemisch berechnete differentielle Wirkungsquerschnitte verwendet. Die zur Berechnung verwendeten Potentiale sind aus [2]. Bei Berechnungen zu Atom-Atom-Stößen sind zwischen Berechnungen mit quantenmechanischen Querschnitten und solchen mit $\sigma = 1$ in der Regel keine wesentlichen Unterschiede festzustellen. Daher sollte die Näherung $\sigma = 1$ für Atom-Molekülstöße, bei denen quantenmechanische Effekte eine geringere Rolle spielen, eine brauchbare Näherung sein.

Kapitel 5

Ergebnisse und Interpretation

5.1 Winkelverteilungen

Für die Stoßpaare Na-X mit molekularem Target $X = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{CO}$ und CO_2 beziehungsweise atomarem Target $X = \text{Ne}$ wurde der Prozess



mit gekreuzten Strahlen untersucht. Dabei wurde der Laborwinkel variiert. In den Abbildungen 5.2 bis 5.7 sind die Ergebnisse zu sehen. Um mögliche Oszillationen des differentiellen Wirkungsquerschnittes besser sehen zu können, ist $I(\Theta_{\text{Lab}})$ mit $\sin(\Theta_{\text{Lab}})$ multipliziert dargestellt. Es wurde für jedes molekulare Target für die negative Verstimmung -182cm^{-1} und die positive Verstimmung 240cm^{-1} gemessen. Mit Ne als Target wurde bei einer Verstimmung von -298cm^{-1} gemessen. Die Geschwindigkeit des Natriumstrahles vor dem Stoß ist für die Messungen mit molekularem Target wie in Kapitel 3.5 erläutert auf eine volle Halbwertsbreite von $\Delta v_{\text{Na}} \approx 200\text{m/s}$ eingeschränkt. Die Messung mit Neon als Target hat $\Delta v_{\text{Na}} \approx 1000\text{m/s}$. Zur Bestimmung des Signals wurde stets ein Geschwindigkeitsbereich von 200m/s ausgewertet. Dadurch ergibt sich auch für die Messung mit Neon eine ähnliche Energieauflösung, wie für die Messungen mit anderen Targets, obwohl mit einer breiten Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles gemessen wird. Die volle Winkelauflösung beträgt $\Delta\Theta_{\text{Lab}} \approx 4.4^\circ$ für die Messungen mit Molekülen und $\Delta\Theta_{\text{Lab}} \approx 2.7^\circ$ für die Messung mit Ne als Projektil (vergleiche Kapitel 3.6). Diese Einstellungen entsprechen den Einstellungen für die Polarisationsexperimente in Kapitel 5.2. anhand der Ergebnisse für die Winkelverteilungen kann somit beurteilt werden, ob eine inkohärente Näherung bei der Beschreibung der Polarisationsexperimente sinnvoll ist oder nicht (vergleiche Kapitel 2.2).

In Abbildung 5.1 ist das Ergebnis für die Messung mit dem Stoßpaar Na-Ne bei einer Verstimmung von -298cm^{-1} als offene Kreise zusammen mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung als

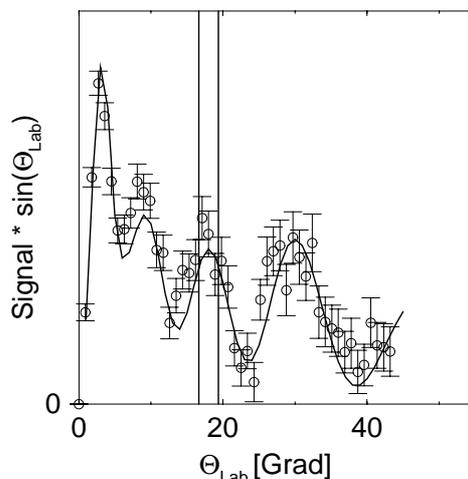


Abbildung 5.1: Als Kreise ist das gemessene Signal in Abhängigkeit vom Laborwinkel multipliziert mit $\sin(\Theta_{\text{Lab}})$ für das Stoßpaar Na-Ne bei einer Verstimmung von -298cm^{-1} zu sehen. Die durchgezogene Kurve gibt das Ergebnis einer quantenmechanischen Rechnung unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung wieder. Die beiden senkrechten Linien geben den Bereich an, in welchem die Messungen zum Alignment im Stoß durchgeführt wurden (siehe Kapitel 5.2).

durchgezogene Kurve zu sehen. Wie erwartet sind Oszillationsstrukturen zu sehen. Theorie und Experiment stimmen gut überein. Mit senkrechten Strichen ist der Bereich markiert, in dem die Messung zum Alignment durchgeführt wurde (vergleiche Kapitel 5.2). Offenbar liegt dieser im Bereich eines Maximums.

Anders als bei Messungen mit atomarem Projektil und Target (siehe Abbildung 5.1, sowie [23] und [12]), zeigt bei Messungen mit molekularem Target lediglich die Messung mit dem Stoßpaar Na-CO₂ bei -182cm^{-1} ein ausgeprägtes Minimum bei $\Theta_{\text{Lab}} \approx 40^\circ$ und ein Maximum bei $\Theta_{\text{Lab}} \approx 45^\circ$. Dieses Minimum ist allerdings nicht reproduziert und vermutlich ein Minimum aufgrund von statistischen Schwankungen. Auch diese Messung ist sonst ohne auffällige Oszillationen. Alle anderen Messungen zeigen keine Oszillationsstrukturen. Außer bei N₂ und O₂ bei -182cm^{-1} weisen alle Messungen mit molekularem Target im Bereich zwischen $\Theta_{\text{Lab}} = 5^\circ$ und 7° ein Maximum auf. Für CO₂ bei -182cm^{-1} liegt dieses Maximum bei einem auffällig größerem Winkel von $\Theta_{\text{Lab}} = 12^\circ$. Für Na-N₂ und Na-O₂ bei -182cm^{-1} existieren keine zuverlässigen Messdaten im Bereich $\Theta_{\text{Lab}} < 4^\circ$. Ein Maximum für $\Theta_{\text{Lab}} > 4^\circ$ ist nicht zu sehen.

Das Fehlen von Interferenzstrukturen im gemessenen Signal für die Messungen mit molekularen Targets ist vermutlich auf eine Mittelungen bei den Experimenten mit molekularen Targets zurückzuführen, die bei Atom-Atom Stößen nicht vorkommen. Zusätzlich zu den physikalischen Größen, die auch schon bei Atom-Atom Stößen auftreten, hängt bei Atom-Molekül Stößen der differentielle Wirkungsquerschnitt von der

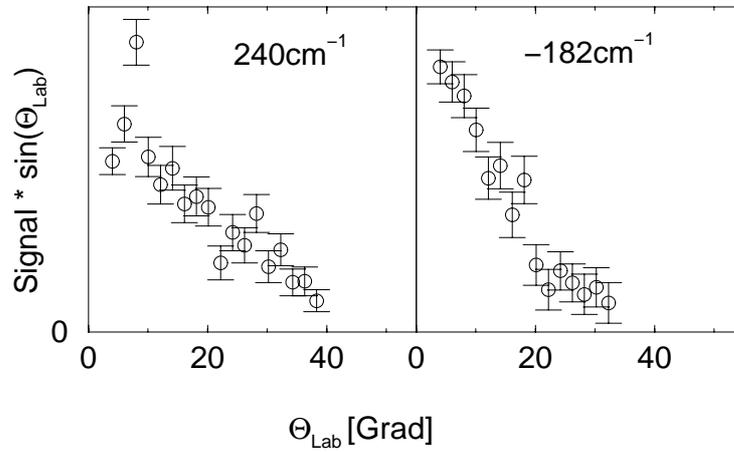


Abbildung 5.2: Das gemessene Signal in Abhängigkeit vom Laborwinkel multipliziert mit $\sin(\Theta_{\text{Lab}})$ für das Stoßpaar Na-N₂ bei einer Verstimmung von 240cm^{-1} links und -182.45cm^{-1} rechts.

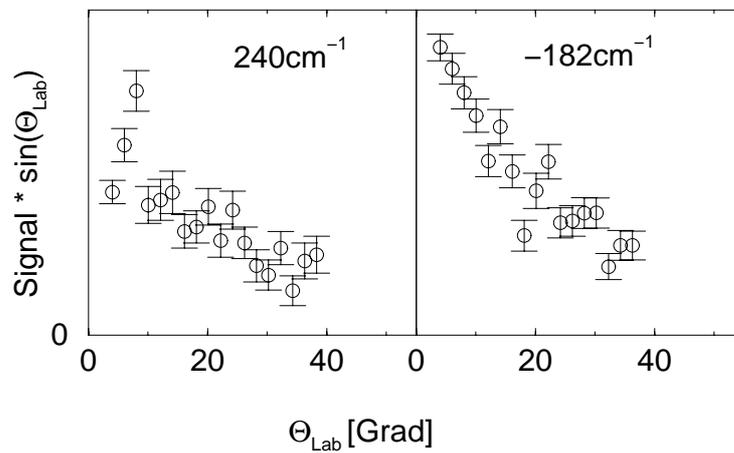


Abbildung 5.3: Das gemessene Signal in Abhängigkeit vom Laborwinkel multipliziert mit $\sin(\Theta_{\text{Lab}})$ für das Stoßpaar Na-O₂ bei einer Verstimmung von 240cm^{-1} links und -182.45cm^{-1} rechts.

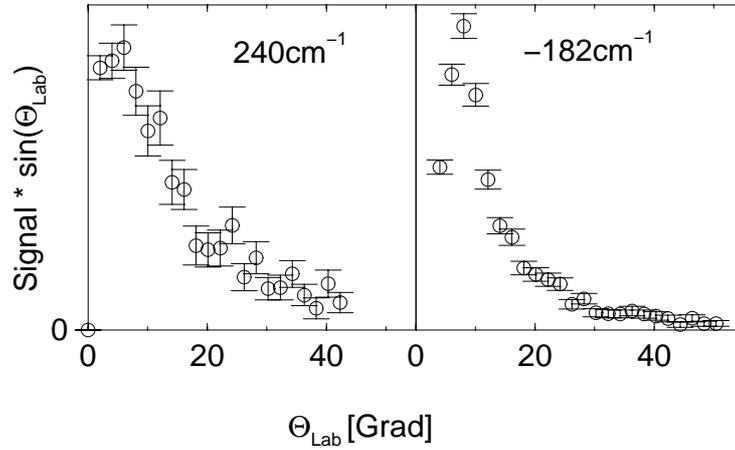


Abbildung 5.4: Das gemessene Signal in Abhängigkeit vom Laborwinkel multipliziert mit $\sin(\Theta_{\text{Lab}})$ für das Stoßpaar $\text{Na-C}_2\text{H}_2$ bei einer Verstimmung von 240cm^{-1} links und -182.45cm^{-1} rechts.

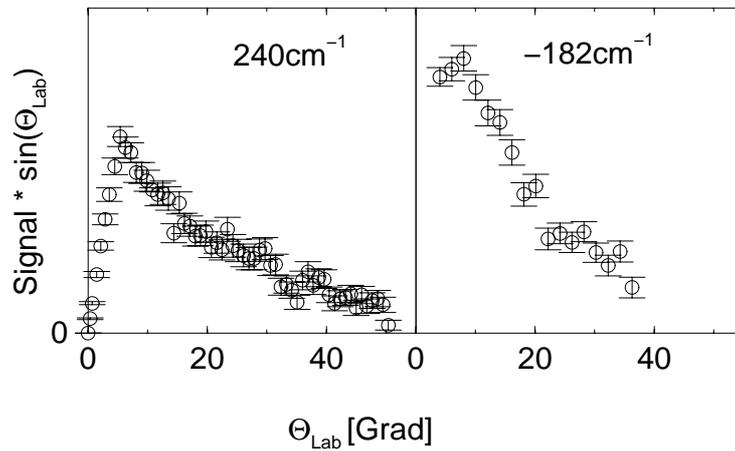


Abbildung 5.5: Das gemessene Signal in Abhängigkeit vom Laborwinkel multipliziert mit $\sin(\Theta_{\text{Lab}})$ für das Stoßpaar Na-CO bei einer Verstimmung von 240cm^{-1} links und -182.45cm^{-1} rechts.

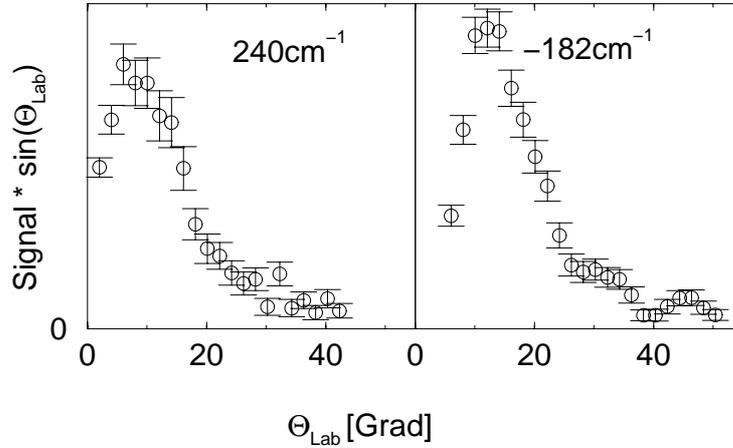


Abbildung 5.6: Das gemessene Signal in Abhängigkeit vom Laborwinkel multipliziert mit $\sin(\Theta_{\text{Lab}})$ für das Stoßpaar Na-CO₂ bei einer Verstimmung von 240cm^{-1} links und -182.45cm^{-1} rechts.

Orientierung des Moleküls und seines Rotationszustandes am Anfang des Stoßes ab. Die Orientierung ist bei den Experimenten nicht kontrolliert. Die Rotationsenergie der Moleküle ist thermisch verteilt. Dadurch gibt es viele verschiedene Orientierungen und Rotationszustände für das Molekül zu Beginn des Stoßes. Als Folge mitteln sich die Interferenzen im differentiellen Wirkungsquerschnitt bei den vorgestellten Messungen weg. Das Maximum im Signal bei kleinen Winkeln könnte eine regenbogenartige Struktur sein.

Um die Ergebnisse der Alignmentmessungen im Kapitel 5.2 besser beurteilen zu können, werden in Abbildung 5.7 ältere Ergebnisse mit dem Stoßpaar Na-Ne gezeigt [45]. Bei diesem Stoßpaar weist der differentielle Wirkungsquerschnitt ausgeprägte Oszillationen für alle gezeigten Verstimmungen auf. Als offene Kreise sind die Maxima der Oszillationen der Messungen in Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Natriums nach dem Stoß und dem Laborwinkel zu sehen. Die durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse von Berechnungen unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung. Bei diesen Messungen hatte der Natriumstrahl eine volle Halbwertsbreite der Geschwindigkeit von $\Delta v_{\text{Na}} \approx 1000\text{m/s}$. Hier wird durch die Beschränkung der Auswertung auf einen Bereich der Natriumgeschwindigkeit nach dem Stoß von zirka 50m/s eine bessere Energieauflösung als bei den anderen Messungen erreicht. Aufgrund neuerer Erkenntnisse (Kapitel 3.3.1) ist nicht auszuschließen, dass die Geschwindigkeit des Ne-Strahles vor dem Stoß eine andere ist, als die eines Überschallstrahles. Die Lage der Maxima für Experimente mit einem Ne-Überschallstrahl mit einer mittleren Geschwindigkeit von $\bar{v}_{\text{Ne}} = 771\text{m/s}$ liegen unter der Annahme, dass die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 5.2 mit einem thermischen Neonstrahl mit $T = 290\text{K}$ erzeugt wurden, um $\Delta v'_{\text{Na}} \approx 50\text{m/s}$ und $\Theta_{\text{Lab}} \approx -0.1^\circ$ gegenüber diesen Messergeb-

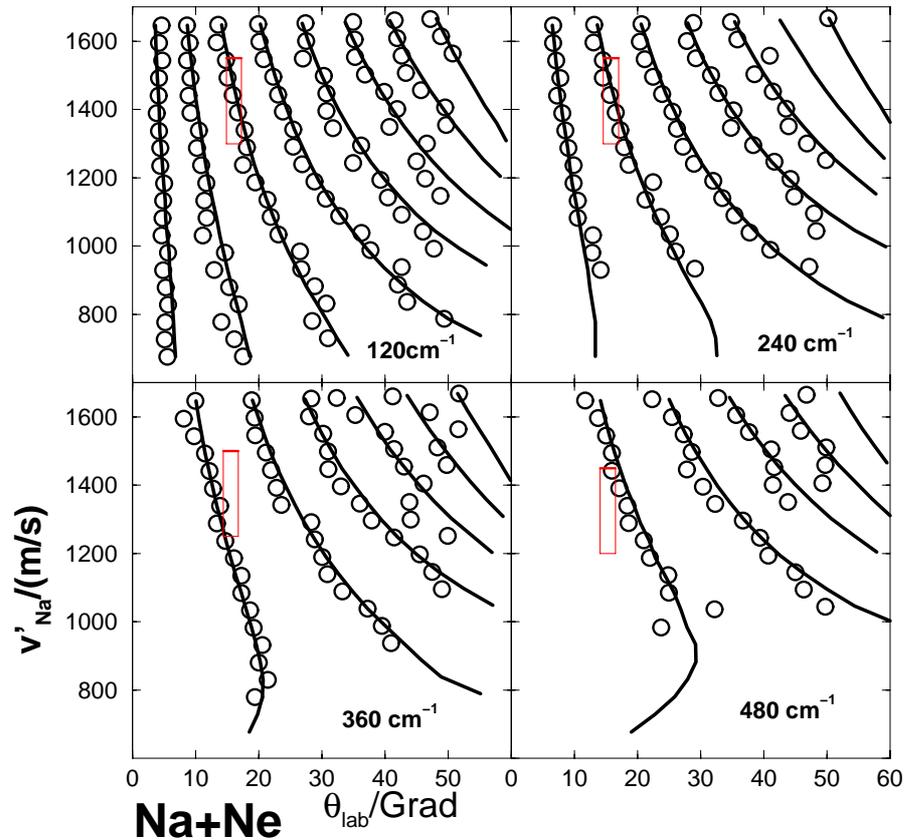


Abbildung 5.7: Die Lage der Maxima von gemessenen Winkelverteilungen für das Stoßpaar Na-Ne bei verschiedenen Verstimmungen in Abhängigkeit vom Laborwinkel Θ_{CM} und der Geschwindigkeit des Natriumatoms nach dem Stoß v'_{Na} sind als offene Kreise zu sehen [45]. Die durchgezogenen Linien entsprechen theoretischen Ergebnissen für die Lage der Maxima mit Berücksichtigung der apparativen Auflösung. Die eingezeichneten Rechtecke geben den Bereich an, in welchem die Polarisationsmessungen (Kapitel 5.2) durchgeführt wurden.

nissen verschoben. Für die Berechnungen wurde von einem funktionierenden Überschallstrahl ausgegangen. Als Rechtecke sind in Abbildung 5.7 die Bereiche eingezeichnet, bei denen die Alignmentmessungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Es ist zu sehen, dass die Messungen bei 120cm^{-1} und 240cm^{-1} im Bereich eines Maximums des differentiellen Wirkungsquerschnittes durchgeführt wurden. Die Alignmentmessung bei 360cm^{-1} wurde im Bereich des Minimums zwischen 1. und 2. Maximum des differentiellen Wirkungsquerschnittes durchgeführt. Die Alignmentmessung bei 480cm^{-1} wurde vor dem ersten Maximum durchgeführt, welches ein Regenbogen ist.

5.2 Alignment im Stoß

5.2.1 Übersicht und Darstellungsweise der Ergebnisse

Bei den Polarisationsexperimenten wird der gleiche Prozess wie in Kapitel 5.1 bei den gleichen experimentellen Einstellungen untersucht. Dabei wird hier anstelle des Laborwinkels die Linearpolarisation des Anregungslasers variiert. Die Stoßenergie ist für alle Messungen $E_{\text{rel}} \approx 125 \text{ meV} \hat{=} 1000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer vollen Halbwertsbreite von $\Delta E_{\text{rel}} \approx 35 \text{ meV} \hat{=} 280 \text{ cm}^{-1}$. Der Streuwinkel ist stets $\Delta \Theta_{\text{CM}} \approx 35^\circ$ mit einer vollen experimentellen Halbwertsbreite von $\Delta \Theta_{\text{CM}} \approx 8^\circ$. In den Abbildungen 5.28 bis 5.30 in Kapitel 5.3 ist die Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome nach dem Stoß, wie sie sich unter Mittelung über alle gemessenen Polarisierungen ergibt, als Kreise dargestellt. Mit ausgefüllten Kreisen ist der Geschwindigkeitsbereich markiert, für welchen das Signal für die Ergebnisse zum Alignment im Stoß ausgewertet wurde. Die Geschwindigkeitsbereiche umfassen je nach Messung ein Intervall zwischen 250 m/s und 350 m/s. Der Bereich ist immer weitestgehend symmetrisch um den Peak der Geschwindigkeitsverteilung gewählt. Es wurde bei allen Messungen ein Verhältnis vom Signal im Maximum der Polarisationsabhängigkeit zum mittleren gemessenen Fehlsignal der Messung in der Regel deutlich besser vier zu eins erreicht. Schlechter als vier zu eins war das Verhältnis bei keiner Messung. Dadurch wird sichergestellt, dass die systematischen Fehler bei der experimentellen Bestimmung des Alignmentwinkels und des Kontrastes aufgrund von Fehlern beim Abziehen des Fehlsignals (siehe Kapitel 3.9.3) klein gegenüber dem statistischen Fehler sind. Lediglich für die beiden Messungen am Stoßpaar Na-CO₂ bei 360 cm^{-1} und 480 cm^{-1} wird der systematische Fehler für den Kontrast etwa in der Größe des statistischen Fehlers abgeschätzt.

Mit mittleren Laborwinkeln im Bereich von 18° bis 22.5° für die verschiedenen Messungen liegen die Einstellungen für alle Messungen außerhalb der Interferenzminima oder Regenbögen. Die einzigen Ausnahmen hierbei bilden die Messungen von Na-Ne bei 360 cm^{-1} und 480 cm^{-1} (vergleiche Kapitel 5.1). Somit ist für alle Messungen, außer den beiden genannten, eine inkoherente Näherung des differentiellen Wirkungsquerschnittes und damit eine klassische Beschreibung der Experimente sinnvoll (vergleiche Kapitel 2.1 und 2.2). Das gemessene Signal $I(\vec{E})$ berechnet sich mit einem Alignmenttensor A und elektrischem Feldvektor \vec{E} zu (Gleichung 2.10)

$$I(\vec{E}) \sim \vec{E} A \vec{E} \quad (5.2)$$

In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind die Ergebnisse der Messungen für den Kontrast und den Alignmentwinkel α_{max} zwischen der großen Hauptachse des Alignmenttensors und der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß \vec{v}_{rel} für die verschiedenen Verstimmungen und die verschiedenen Stoßpaare mit Fehlerbalken als Plus dargestellt. Um die experimentellen Ergebnisse mit klassischen Berechnungen vergleichen zu können, geben die offenen Rauten die theoretischen Ergebnisse unter Berücksichtigung der

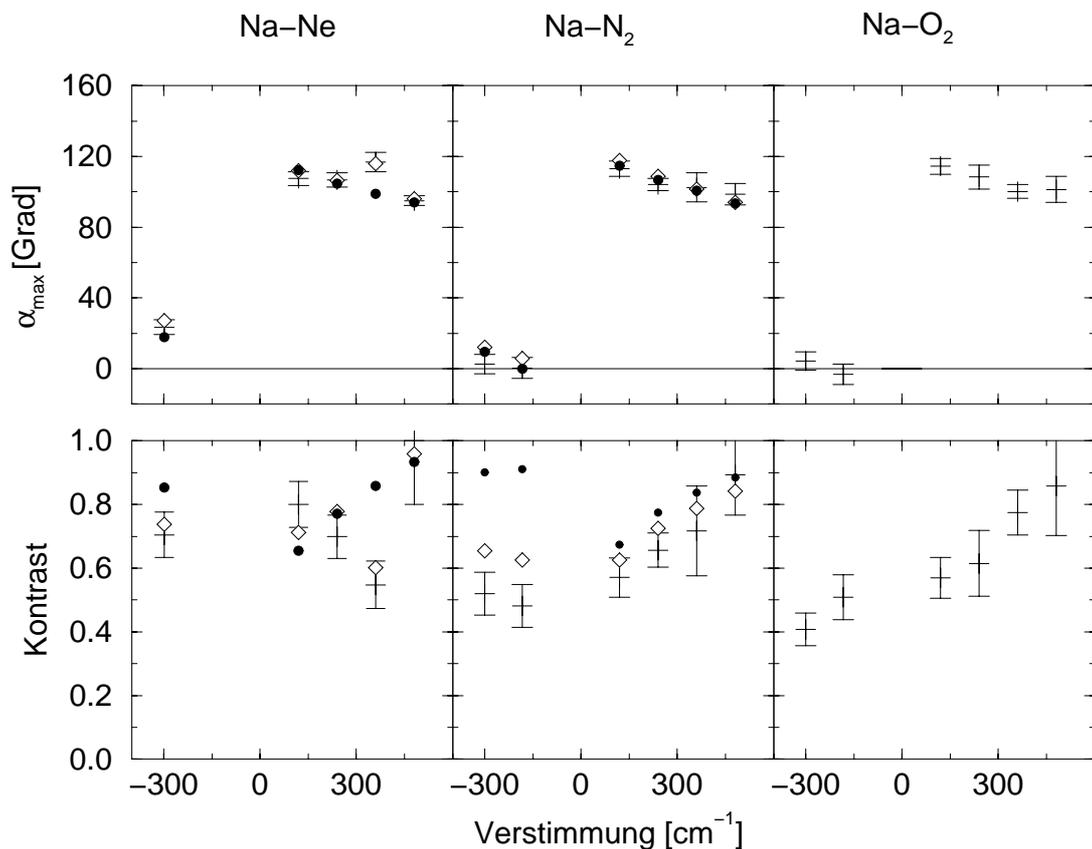


Abbildung 5.8: Zu sehen sind als Plus die Ergebnisse der Messungen zum Alignment im Stoß für den Kontrast und den Alignmentwinkel α_{\max} . Die ausgefüllten Kreise geben die Ergebnisse der klassischen Theorie ohne Berücksichtigung der apparativen Auflösung wieder, während die offenen Rauten dieselben Ergebnisse mit Berücksichtigung der apparativen Auflösung zeigen. Lediglich beim Stoßpaar Na-Ne sind die Rauten Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung. Auch hier sind die Punkte Ergebnisse klassischer Theorie ohne Berücksichtigung der apparativen Auflösung.

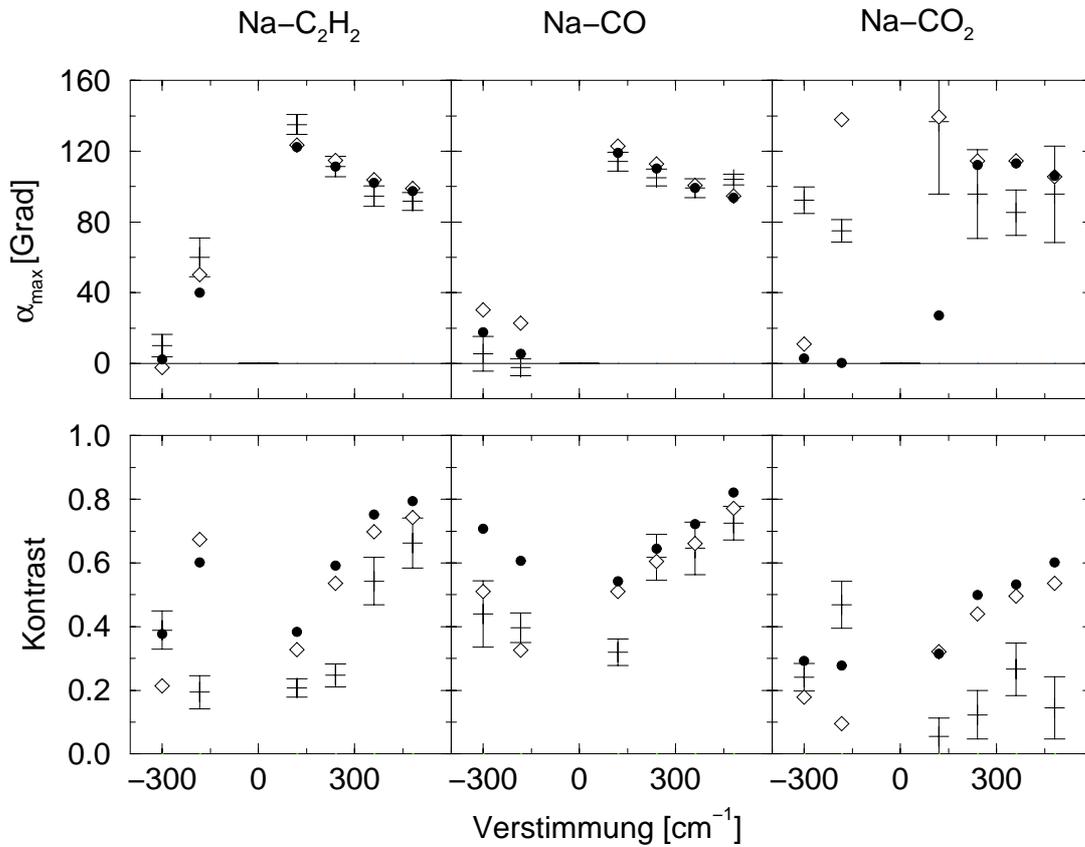


Abbildung 5.9: Ergebnisse für den Kontrast und den Alignmentwinkel α_{\max} für die Stoßpaare $\text{Na-C}_2\text{H}_2$, Na-CO und Na-CO_2 . Zur Erläuterung der Symbole siehe Abbildung 5.8.

apparativen Auflösung wieder. Für das Verständnis der Stoßprozesse sind der Alignmentwinkel und der Kontrast frei von apparativen Auflösungen relevant. Deshalb sind als ausgefüllte Kreise die theoretischen Ergebnisse ohne Berücksichtigung der apparativen Auflösung dargestellt. Alle theoretischen Ergebnisse basieren auf klassischen Rechnungen. Lediglich die offenen Rauten beim Stoßpaar Na-Ne sind Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen.

In einem Teil der Abbildungen 5.10 bis 5.22 ist links die Abhängigkeit des Messsignals von der Polarisation in Polarkoordinaten als offene Kreise zu sehen. Der Winkel der Polarkoordinaten ist der Winkel zwischen der Polarisation des Anregungslasers und der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß \vec{v}_{rel} . Der Radius entspricht der gemessenen Signalthöhe. Die durchgezogene geschlossene Linie ist das Ergebnis eines least square fits an die Daten. Die beiden durchgezogenen Balken geben die Lage und Größe der Hauptachsen des Alignmenttensors wieder. Als gestrichelte Kurve und Balken sind die Ergebnisse der klassischer Berechnungen unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung zu sehen. Lediglich beim Stoßpaar Na-Ne sind quantenmechanische Ergeb-

nisse gezeigt. Die Pfeile von links nach rechts beziehungsweise von links unten nach rechts oben geben die Richtung der Relativgeschwindigkeit vor und nach dem Stoß wieder. In der mittleren Spalte ist jeweils das theoretische Ergebnis ohne Berücksichtigung der Auflösung der Apparatur gezeigt. Die rechte Spalte zeigt typische klassische Trajektorien als Linien und eine Auswahl an Übergangsdipolmomenten als Striche. Diese Bilder ermöglichen eine anschauliche Erklärung der Ergebnisse. Dabei entspricht der Ort der Striche dem Ort des zugehörigen Condonpunktes. Es gibt typischerweise mehrere voneinander unterscheidbare Condonbereiche. Das statistische Gewicht dieser Bereiche für den differentiellen Wirkungsquerschnitt wird durch die Menge der dargestellten Übergangsdipolmomente in den Bereichen angedeutet. Bei Na-Ne sind die Condonbereiche so schmal, dass in guter Näherung von Condonpunkten gesprochen werden kann. Hier gibt das Verhältnis der Dicken der Linien für die Übergangsdipolmomente die unterschiedlichen statistischen Gewichte wieder. Der Ort des Targetteilchens wird durch die offenen Kreise festgelegt. Das Natriumatom bewegt sich im Laufe des Stoßes im Rahmen der klassischen Beschreibung auf den Trajektorien von links nach rechts oben.

Die Übergangsdipolmomente in Abhängigkeit der Geometrie des Stoßpaares für die Atom-Molekül-Stoßpaare sind als Balken in den Abbildungen 5.14, 5.19, 5.23 und 5.25 zu sehen. Dabei sind jeweils die Übergangsdipolmomente für Anregung vom Grundzustand in den unteren $^2A'$ -Zustand (links) beziehungsweise den oberen $^2A'$ -Zustand (rechts) dargestellt. Orientierung und Position des Moleküls ist durch die offenen Kreise vorgegeben. Die dünnen Linien markieren den Bereich in welchem Anregung für die Experimente bei den verschiedenen Verstimmungen möglich ist. Die Übergangsdipolmomente für Anregung vom Grundzustand in den $^2A''$ -Zustand variieren nicht mit der Geometrie des Stoßpaares. Sie sind stets senkrecht zu der Ebene, welche vom Molekül und dem Natriumatom aufgespannt wird. Die Übergangsdipolmomente für das Stoßpaar Na-Ne sind stets Σ -orientiert für Übergänge vom Grundzustand in Σ -Zustände mit Orientierung parallel zur Verbindungslinie der Stoßpartner und Π -orientiert für Übergänge in Π -Zustände mit senkrecht dazu stehender Orientierung.

In Abbildung 5.8 und 5.9 weichen die Rauten und die ausgefüllten Kreise für die Alignmentwinkel bei positiven Verstimmungen mit zwei Ausnahmen um weniger als 4° voneinander ab. Bei negativen Verstimmungen sind die Abweichungen teilweise in der Größenordnung von 10° . Die größeren Abweichungen vor allem bei negativen Verstimmungen liegen daran, dass aufgrund zu geringer Statistik bei den Berechnungen die eine Hauptachse des Alignmenttensors nicht senkrecht zu der Ebene steht, welche von den Relativgeschwindigkeiten aufgespannt wird. Aus Symmetriegründen sollte aber eine Hauptachse des Alignmenttensors senkrecht zu der Ebene sein. Für Alignmenttensoren, deren Hauptachsen schief zu der Ebene stehen, wird der Alignmentwinkel durch die Apparaturfunktion deutlich geändert. Der Unterschied im Alignmentwinkel bei Na-Ne bei 360cm^{-1} ist auf einen quantenmechanischen Effekt zurückzuführen. Der Kontrast wird durch die apparative Auflösung typischerweise etwa 0.1

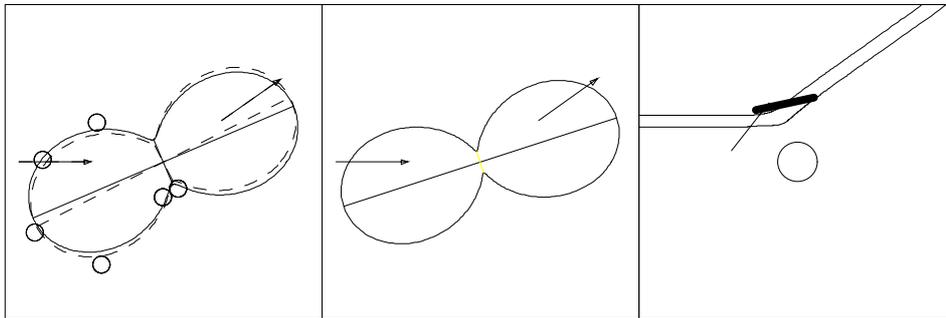


Abbildung 5.10: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-Ne bei -298cm^{-1} . Links sind als offene Kreise und durchgezogene Linien die experimentellen Ergebnisse zusammen mit Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung (gestrichelte Linien) zu sehen. In der Mitte sind Ergebnisse klassischer Rechnungen ohne Berücksichtigung der apparativen Auflösung dargestellt. Rechts: klassische Trajektorien und Übergangsdipolmomente.

kleiner. Auch hier sind die größeren Veränderungen bei negativen Verstimmungen auf verkippte Hauptachsen des Alignmenttensors zurückzuführen. In den Experimenten wird also der Alignmentwinkel nahezu ohne Einflüsse experimenteller Auflösung bestimmt. Dass der Alignmenttensor vor allem bei negativen Verstimmungen verkippt ist, liegt daran, dass vor allem die Übergänge bei negativen Verstimmungen Π oder Π -artige Übergangsdipolmomente haben. Da diese Übergangsdipolmomente senkrecht zur Verbindungsachse der Stoßpartner orientiert sind, liefern sie einen großen Beitrag zum Eigenwert der Hauptachse senkrecht zur Ebene. Ist dieser Eigenwert klein gegenüber den anderen Eigenwerten, dann ist in aller Regel auch schon bei der Berechnung weniger Trajektorien für die Bestimmung des Alignmenttensors dieser nur wenig verkippt.

5.2.2 Alignment Ne

Die Übereinstimmung der quantenmechanischen Theorie mit den experimentellen Ergebnissen ist für das Stoßpaar Na-Ne sowohl im Kontrast, als auch im Winkel sehr gut (Abbildung 5.8, 5.10 und 5.11). Die kleinen Abweichungen der Ergebnisse der quantenmechanischen Theorie und der klassischen Theorie lassen sich bis auf eine Ausnahme durch die apparative Auflösung erklären, welche bei der klassischen Theorie nicht berücksichtigt wurde. Ursache für den auffälligen Unterschied zwischen den klassischen Ergebnissen für 360cm^{-1} und den experimentellen und quantenmechanischen Ergebnissen ist, dass bei 360cm^{-1} im Minimum des differentiellen Wirkungsquerschnittes gemessen wurde (vergleiche Kapitel 5.1). In diesem Fall ist die inkohärente

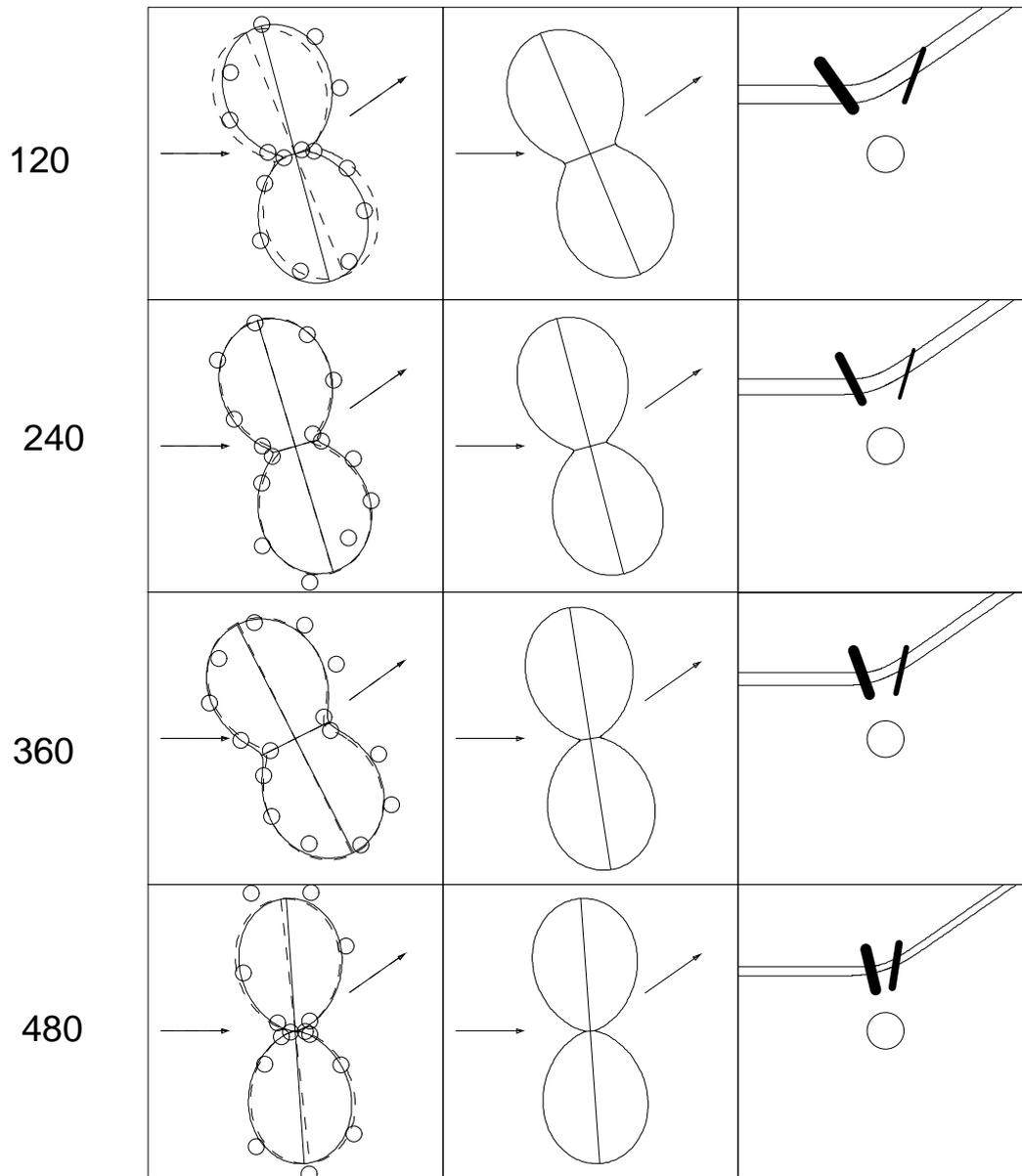


Abbildung 5.11: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-Ne bei positiven Verstimmungen. Die Verstimmung für jede Zeile ist jeweils an der Seite in cm^{-1} angegeben. Für Details zu den Spalten siehe Abbildung 5.10.

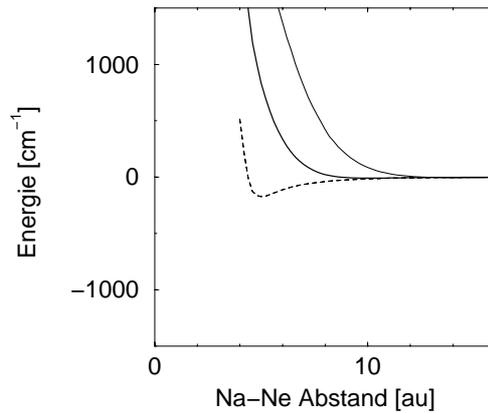


Abbildung 5.12: Potentialkurven für das Stoßpaar Na-Ne [2]. Die asymptotischen Energien sind abgezogen. Der Grundzustand $X^2\Sigma_{1/2}$ ist als dicke Linie, $B^2\Sigma_{1/2}$ als dünne Linie und $A^2\Pi_{1/2,3/2}$ sind als gestrichelte Linie dargestellt.

Näherung keine gute Näherung mehr. Es verwundert auf den ersten Blick, dass bei 480cm^{-1} die klassische Beschreibung mit den experimentellen und quantenmechanischen Ergebnissen sowohl im Winkel, als auch im Kontrast so gut übereinstimmt, weil diese Messung im Bereich des Regenbogens durchgeführt wurde (Kapitel 5.1). Im Bereich des Regenbogens sollte die klassische Theorie den differentiellen Wirkungsquerschnitt nicht mehr sinnvoll wiedergeben (Kapitel 2.1). Bei genauerer Betrachtung des semiklassisch berechneten Wirkungsquerschnittes in Gleichung 2.7 fällt auf, dass im Bereich des Regenbogens vor allem der Term $1/(d\Theta/db)$ nicht mehr sinnvoll ist. Das heißt, die Beschreibung mit Trajektorien und Übergangsdipolmomenten bleibt sinnvoll, nur die Berechnung der Gewichte w_j der Trajektorien ist so keine gute Näherung. Für die Messung bei 480cm^{-1} spielen für die Berechnung von Alignmentwinkel und Kontrast die Gewichte der beiden Trajektorien aber keine große Rolle, weil die Übergangsdipolmomente sich nur wenig unterscheiden. Die Messungen bei 120cm^{-1} , 240cm^{-1} , 360cm^{-1} und -298cm^{-1} wurden alle im Bereich eines Maximums des differentiellen Wirkungsquerschnittes durchgeführt. In diesem Fall ist die klassische Theorie eine gute Näherung der quantenmechanischen Theorie (Kapitel 2.2). Im Folgenden werden die klassischen Ergebnisse beschrieben und erklärt, da diese bis auf die Messung bei 360cm^{-1} die experimentellen Ergebnisse gut wiedergeben.

Es fällt auf, dass der Alignmentwinkel von negativer zu positiver Verstimmung einen Sprung von etwa 80° macht. Bei den positiven Verstimmungen wird der Alignmentwinkel mit wachsender Verstimmung etwas kleiner. Der Kontrast nimmt mit zunehmender Verstimmung linear zu. Lediglich die Potentialkurven $A^2\Pi_{1/2,1/3}$ sind leicht attraktiv alle anderen Potentialkurven sind rein repulsiv (Abbildung 5.12). Die Attraktivität der $A^2\Pi_{1/2,1/3}$ -Kurve reicht nicht aus, um für den Streuwinkel $\Theta_{\text{CM}} = 35^\circ$ Trajektorien mit negativem Ablenkwinkel zu ermöglichen. Deshalb gibt es für alle

Verstimmungen genau zwei mögliche klassische Trajektorien. Somit existieren immer genau zwei Condonpunkte. Die Trajektorie mit der Anregung zu einem früheren Zeitpunkt im Stoß hat außer bei der Messung bei -298cm^{-1} den größeren Stoßparameter und auch das größere statistische Gewicht. Bei der negativen Verstimmung ist es genau umgekehrt. Dadurch wird der Alignmenttensor bei der klassischen Theorie für positive Verstimmungen von dem Übergangsdipolmoment dominiert, welches zur Trajektorie mit Anregung beim ersten Schneiden des Condonkreises gehört. Bei der negativen Verstimmung dominiert das Übergangsdipolmoment, welches zur Trajektorie mit Anregung beim zweiten Schneiden der Condonfläche gehört. Während bei positiven Verstimmungen die Anregung in den $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand erfolgt, wird bei der negativen Verstimmung sowohl in den $A^2\Pi_{1/2}$ - als auch den $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand angeregt (Tabelle 5.2). Als direkte Folge davon ist das Übergangsdipolmoment für positive Anregung stets in Richtung der Verbindungsachse der Stoßpartner im Augenblick der Anregung und bei der negativen Verstimmung stets senkrecht dazu. Dieser Unterschied erklärt den Sprung im Alignmentwinkel zwischen den Messungen bei positiver Verstimmung und der Messung bei negativer Verstimmung. Bei positiver Verstimmung liegen die Condonpunkte mit wachsender Verstimmung immer dichter zusammen. Dadurch unterscheiden sich die zugehörigen Übergangsdipolmomente zunehmend weniger im Winkel. Das hat zur Folge, dass der Kontrast, wie er mit der klassischen Theorie bestimmt wird, mit der Verstimmung zunimmt. Insgesamt zeigt sich anhand dieser Messungen, bei denen die klassische Theorie gut zu überschauen und verhältnismäßig einfach zu berechnen ist und gute Potentiale existieren, dass die klassische Theorie die experimentellen Ergebnisse außerhalb von Minima im differentiellen Wirkungsquerschnitt gut beschreibt.

5.2.3 Alignment N_2

Die Kontraste beim Stoßpaar Na- N_2 sind auffällig kleiner, als bei Na-Ne (Abbildung 5.8, 5.15 und 5.13). Zudem ist der Anstieg des Kontrastes mit der positiven Verstimmung steiler. Die Steigung der Geraden, auf welcher die gemessenen Alignmentwinkel für das Stoßpaar Na- N_2 bei positiver Verstimmung liegen, ist etwas größer als beim Stoßpaar Na-Ne. Die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie ist sehr gut. Lediglich der Kontrast wird tendenziell vor allem bei negativen Verstimmungen zu groß berechnet. Eine Ursache für die Abweichung des Kontrastes bei negativen Verstimmungen ist sicherlich eine zu geringe Statistik bei der Berechnung des Alignmenttensors (siehe oben).

Die Argumentation zur Erklärung der Messergebnisse mit Hilfe der klassischen Theorie ist nahezu identisch der beim Stoßpaar Na-Ne. Dabei sind Potentialkurven durch Potentialflächen, Trajektorien durch Trajektorientypen und Condonpunkte durch Condonbereiche zu ersetzen. Der $B^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand wird zum oberen $^2A'$ -Zustand, die anderen beiden angeregten Zustände gehen über in den unteren $^2A'$ -Zustand und den $^2A''$ -Zustand. Die relevanten Eigenschaften der Zustände bleiben dabei ähnlich. Insbe-

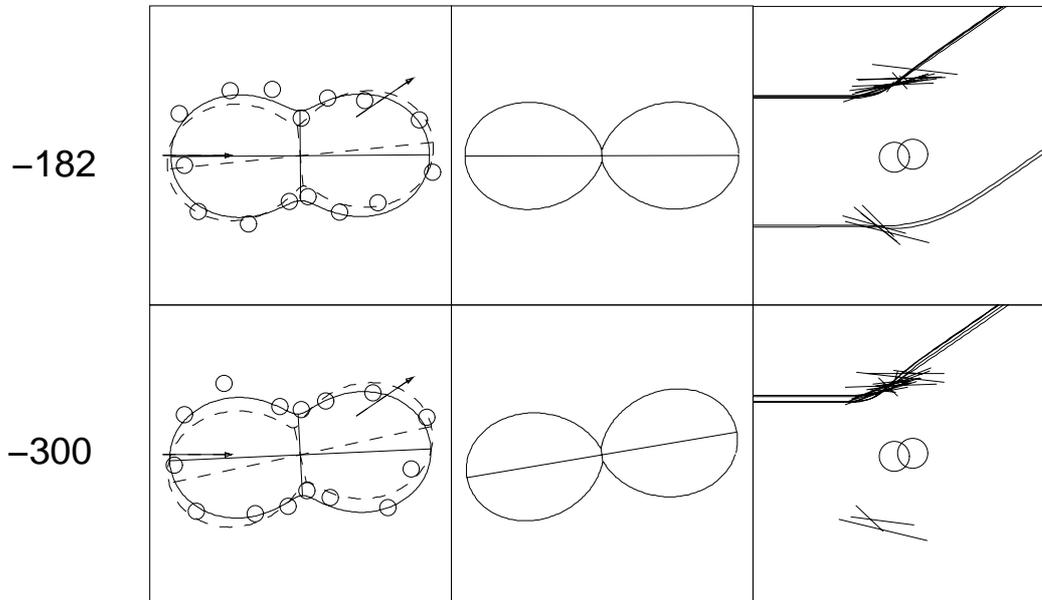


Abbildung 5.13: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-N₂ bei negativen Verstimmungen. Die Verstimmung für jede Zeile ist jeweils an der Seite in cm⁻¹ angegeben. Für Details zu den Spalten siehe Abbildung 5.10 .

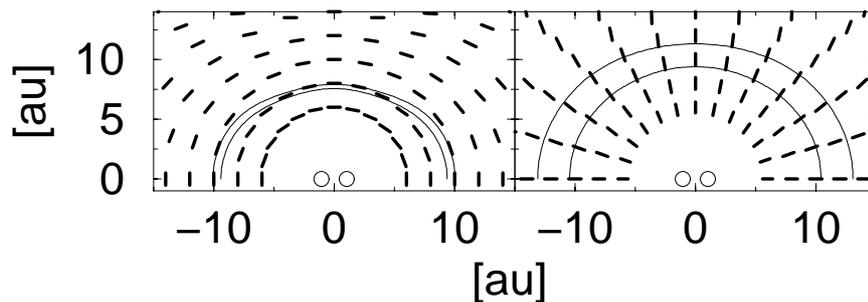


Abbildung 5.14: Übergangsdipolmomente für Anregung vom Grundzustand in den unteren ²A¹-Zustand (links) und in den oberen ²A¹-Zustand (rechts) beim Stoßpaar Na-N₂ [8], [46]. Die Orientierung und Position des Moleküls ist jeweils durch die Punkte in der Mitte gegeben. Die dünnen Linien charakterisieren den Bereich, in dem optische Anregung bei den vorgestellten Experimenten möglich ist.

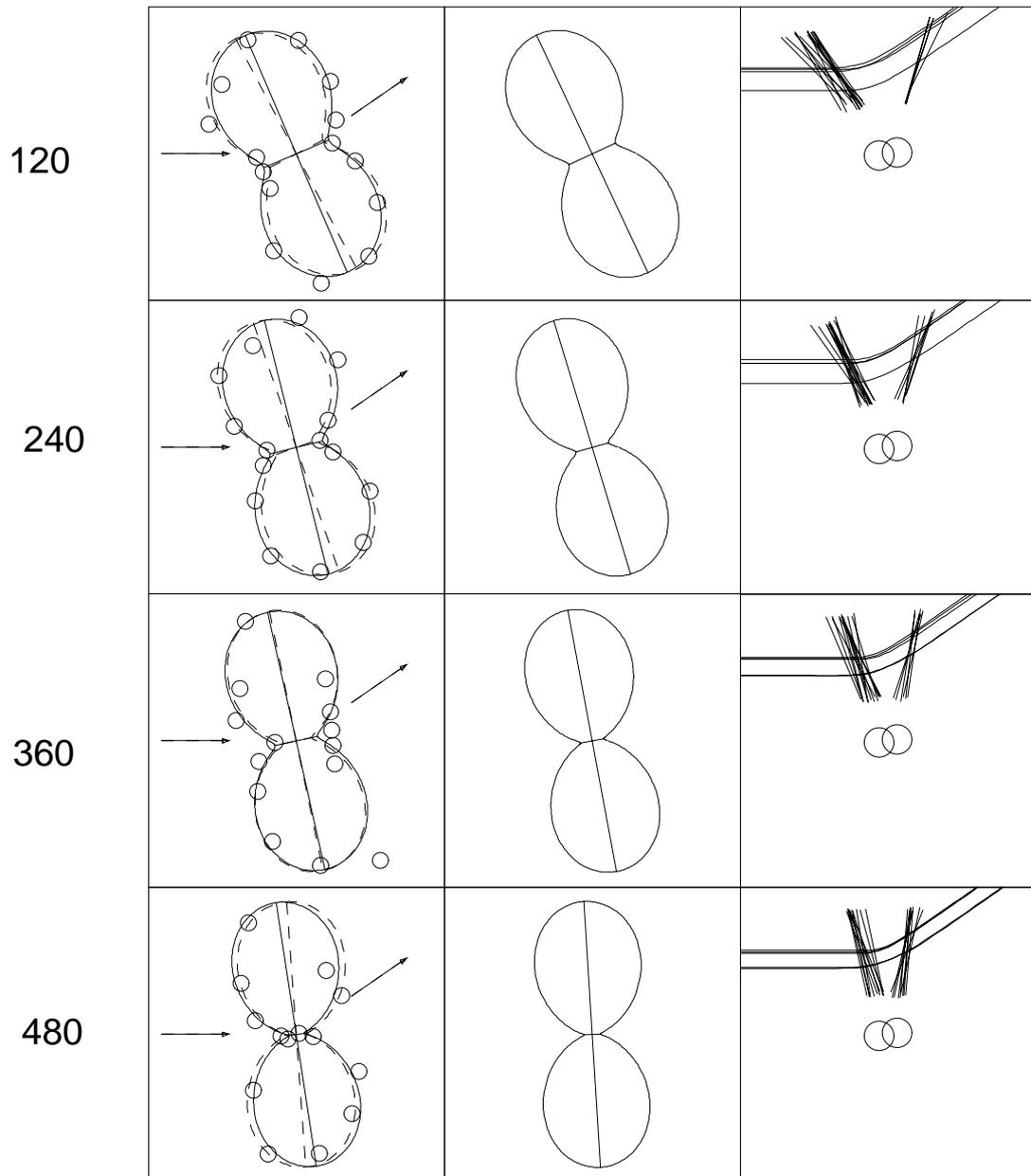


Abbildung 5.15: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-N₂ bei positiven Verstimmungen. Die Verstimmung für jede Zeile ist jeweils an der Seite in cm⁻¹ angegeben. Für Details zu den Spalten siehe Abbildung 5.10.

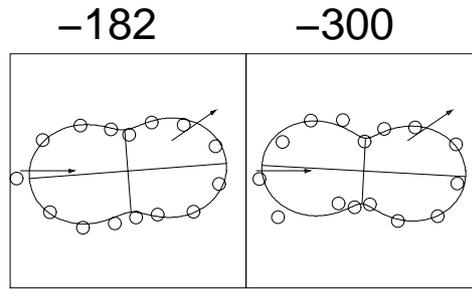


Abbildung 5.16: Experimentelle Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-O_2 bei -182cm^{-1} links und -300cm^{-1} rechts.

sondere werden aus Σ - und Π -Übergangsdipolmomenten Σ -artige und Π -artige Übergangsdipolmomente (Abbildung 5.14). Der geringere Kontrast der Messungen mit dem Stoßpaar Na-N_2 liegt an der experimentellen Mittelung über die Beiträge vieler leicht verschiedener Trajektorien mit leicht verschiedenen Übergangsdipolmomenten. Bei negativer Verstimmung wird auf die zum Teil stark attraktiven Potentialflächen ${}^2A''$ und die untere ${}^2A'$ angeregt (Tabelle 5.1). Dadurch sind Trajektorien sowohl mit positivem, als auch mit negativem Ablenkwinkel möglich. Zu jedem Vorzeichen des Ablenkwinkels gibt es nur einen im Verhältnis zu den positiven Verstimmungen recht breiten Condonbereich. Die Trajektorien mit positivem Ablenkwinkel haben ein deutlich größeres statistisches Gewicht, als die mit negativem Ablenkwinkel. Die Übergangsdipolmomente sind nahezu alle Π -artig und daher fast identisch bezüglich der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß orientiert (Abbildung 5.14 und 5.13 rechts).

5.2.4 Alignment O_2

Die experimentellen Ergebnisse für die Alignmentmessungen mit dem Stoßpaar Na-O_2 (Abbildungen 5.8, 5.16 und 5.17) sind sowohl qualitativ als auch quantitativ nahezu identisch mit den Ergebnissen für das Stoßpaar Na-N_2 . Theoretische Ergebnisse können nicht vorgestellt werden, da Potentiale und berechnete Übergangsdipolmomente für dieses Stoßpaar bisher nicht vorliegen. Der Grundzustand des O_2 -Moleküls ist ein Triplettzustand (${}^3\Sigma_g^-$ [50]), während der Grundzustand des N_2 ein Singulettzustand ist (${}^1\Sigma_g^+$ [50]). Als Folge davon existieren für das Stoßpaar Na-O_2 doppelt so viele Potentialflächen wie beim Stoßpaar Na-N_2 . Dabei gehören zu der einen Hälfte der Flächen Dublettzustände, zu der anderen Quartettzustände. Übergänge mit Hilfe des Anregungslasers sind aufgrund von optischen Auswahlregeln nur von Dublett- in Dublettzustände oder von Quartett- in Quartettzustände möglich [51]. Aufgrund der Ähnlichkeit der experimentellen Ergebnisse ist es naheliegend, anzunehmen, dass die elektronische Struktur des Stoßkomplexes Na-O_2 für die Stoßgeometrie im Moment der möglichen Anregungen sowohl bei Dublett-Dublett-Übergängen, als auch

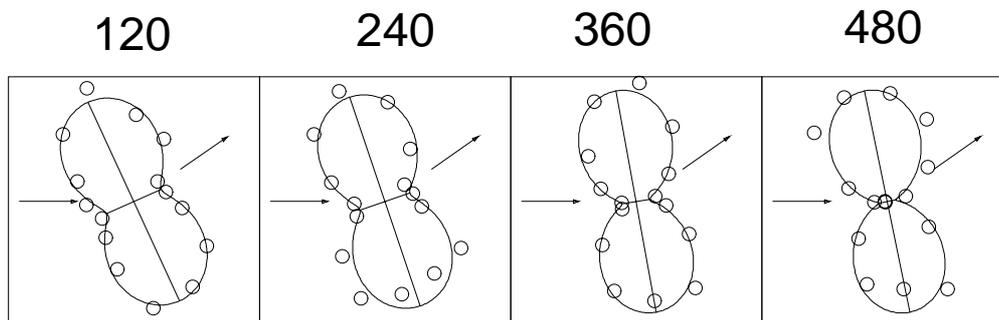


Abbildung 5.17: Experimentelle Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-O_2 bei positiven Verstimmungen. Die Verstimmung ist jeweils über dem Bild in cm^{-1} angegeben.

bei Quartett-Quartett-Übergängen bei den verschiedenen Verstimmungen sich nicht wesentlich von der des Stoßpaares Na-N_2 unterscheidet.

5.2.5 Alignment CO

Bei positiven Verstimmungen ist der Kontrast beim Stoßpaar Na-CO systematisch kleiner beim Stoßpaar Na-N_2 (Abbildung 5.9 und 5.20). Der gemessene Kontrast für 120cm^{-1} liegt deutlich unterhalb der Geraden, welche durch die Kontraste der anderen positiven Verstimmungen vorgegeben wird. Der theoretische Wert liegt hier ähnlich wie beim Na-N_2 auf einer Linie mit den anderen Kontrasten bei positiver Verstimmung. Bei negativen Verstimmungen liegt der Alignmentwinkel, wie er mit klassischer Theorie bestimmt wird, deutlich oberhalb des gemessenen Alignmentwinkels. Ansonsten passen die Ergebnisse der Theorie gut zu den experimentellen Ergebnissen.

Etwas breitere Condonbereiche und leicht von Σ -artigen Orientierungen abweichende Übergangsdipolmomente (Abbildung 5.20 rechts und 5.19) erklären den kleineren Kontrast der Messungen bei positiven Verstimmungen verglichen mit Na-N_2 Messungen. Der kleine Kontrast bei der Messung mit 120cm^{-1} lässt sich mit den zur Verfügung stehenden berechneten Übergangsdipolmomenten und Potentialen nicht vollständig erklären. Das Messergebnis könnte ein statistischer Ausreißer sein. Es ist aber auch möglich, dass die berechneten Übergangsdipole nicht besonders gut sind. Eine breitere Streuung der Orientierung der Übergangsdipolmomente könnte zu einem kleineren Kontrast führen, ohne den Alignmentwinkel stark zu verändern.

Bei negativen Verstimmungen sind Anregungen auf alle drei Potentialflächen möglich, welche in $\text{Na}(3p) + \text{CO}$ im Grundzustand auslaufen (vergleiche Tabelle 5.1). Aus Abbildung 5.27 geht hervor, dass die Potentiale $^2A''$ und das untere $^2A'$ stark attraktiv sind. Daher gibt es Trajektorien mit positivem und negativem Ablenkwinkel. Es gibt

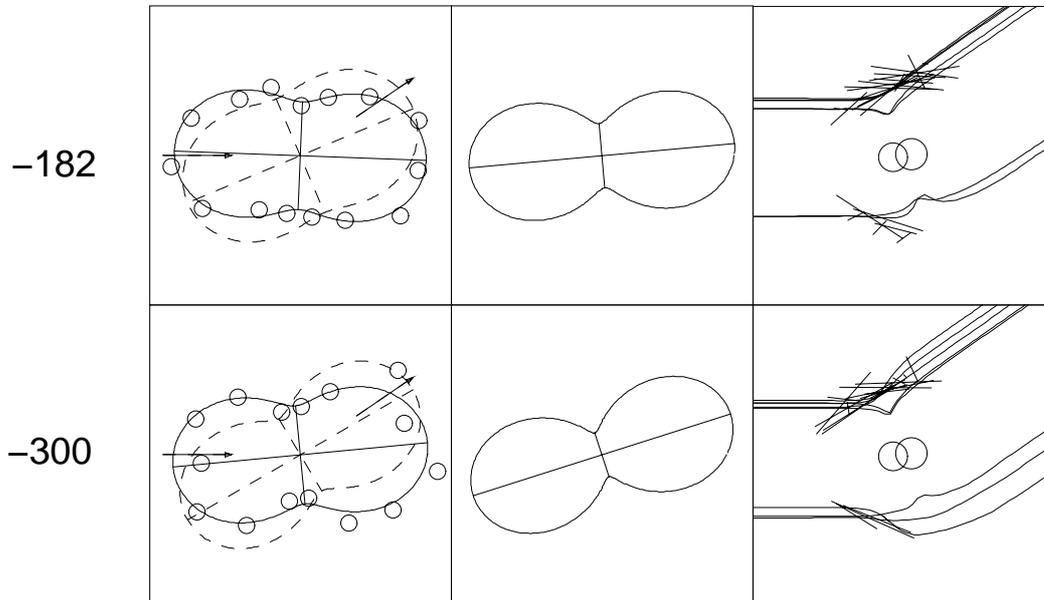


Abbildung 5.18: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-CO bei negativen Verstimmungen. Die Verstimmung für jede Zeile ist jeweils an der Seite in cm^{-1} angegeben. Für Details zu den Spalten siehe Abbildung 5.10.

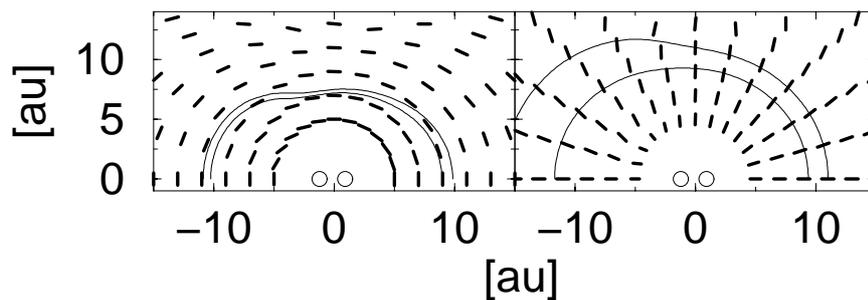


Abbildung 5.19: Übergangsdipolmomente für Anregung vom Grundzustand in den unteren $^2A'$ -Zustand (links) und in den oberen $^2A'$ -Zustand (rechts) beim Stoßpaar Na-CO [46]. Die Orientierung und Position des Moleküls ist jeweils durch die Punkte in der Mitte gegeben. Die dünnen Linien charakterisieren den Bereich, in dem optische Anregung bei den vorgestellten Experimenten möglich ist.

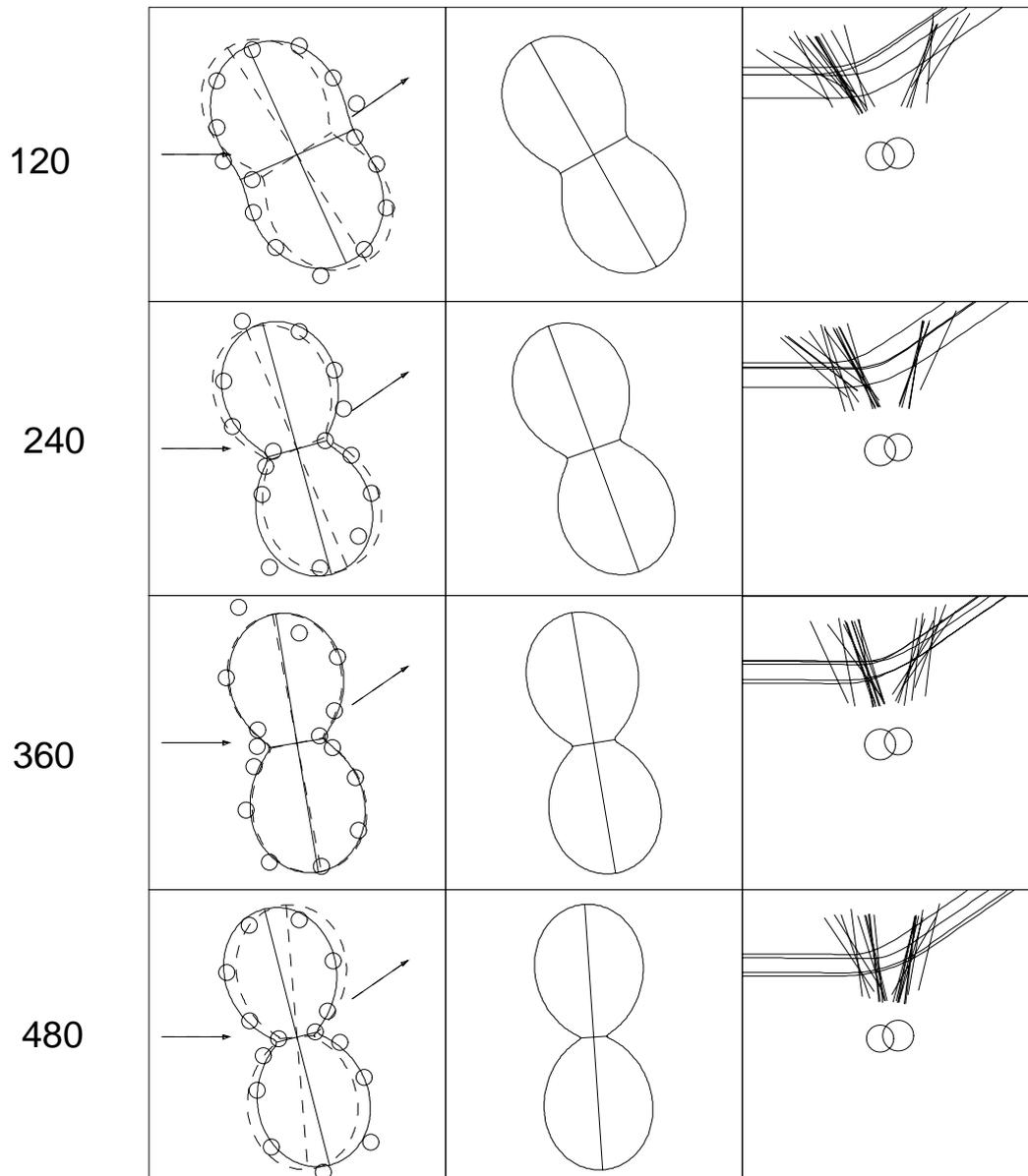


Abbildung 5.20: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-CO bei positiven Verstimmungen. Die Verstimmung für jede Zeile ist jeweils an der Seite in cm^{-1} angegeben. Für Details zu den Spalten siehe Abbildung 5.10.

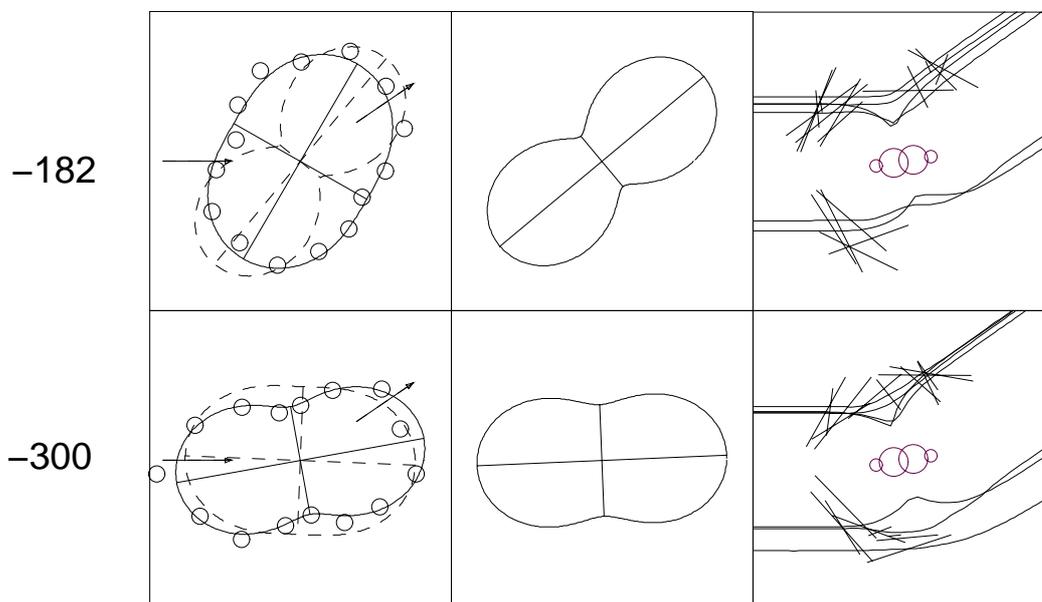


Abbildung 5.21: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-C₂H₂ bei negativen Verstimmungen. Die Verstimmung für jede Zeile ist jeweils an der Seite in cm⁻¹ angegeben. Für Details zu den Spalten siehe Abbildung 5.10.

drei verschiedene Condonbereiche. Die Übergangsdipolmomente werden von $\Sigma - \Pi$ -artigen Übergängen mit Alignment senkrecht zur Verbindungslinie der Stoßpartner dominiert, welche Übergängen in die Zustände $^2A''$ und den unteren $^2A'$ entsprechen. Das erklärt, warum sich die Alignmentwinkel nicht von denen bei den anderen Stoßpaaren unterscheiden. Die Vielzahl der Orientierungen der Übergangsdipolmomente ist die Ursache für den verhältnismäßig kleinen theoretisch bestimmten Kontrast.

5.2.6 Alignment C₂H₂

Der Kontrast ist beim Stoßpaar Na-C₂H₂ bei allen Messungen nochmal kleiner als beim Stoßpaar Na-CO (Abbildung 5.9, 5.22 und 5.21). Auffällig sind vor allem die Messungen bei 120cm⁻¹ und 240cm⁻¹ mit $K \approx 0.2$. Die klassische Theorie gibt den im Verhältnis zu den anderen Stoßpaaren großen Alignmentwinkel bei -182cm⁻¹ sehr gut wieder. Tendenziell ist die Übereinstimmung im Alignmentwinkel für alle Messungen nicht ganz so gut wie bei den anderen Stoßpaaren, aber immer noch gut. Es gibt Abweichungen leicht größer dem experimentellen Fehler, sowohl zu kleineren, als auch zu größeren Alignmentwinkeln. Die Kontraste werden von der Theorie zwar tatsächlich tendenziell kleiner als bei CO bestimmt, liegen aber immer noch deutlich

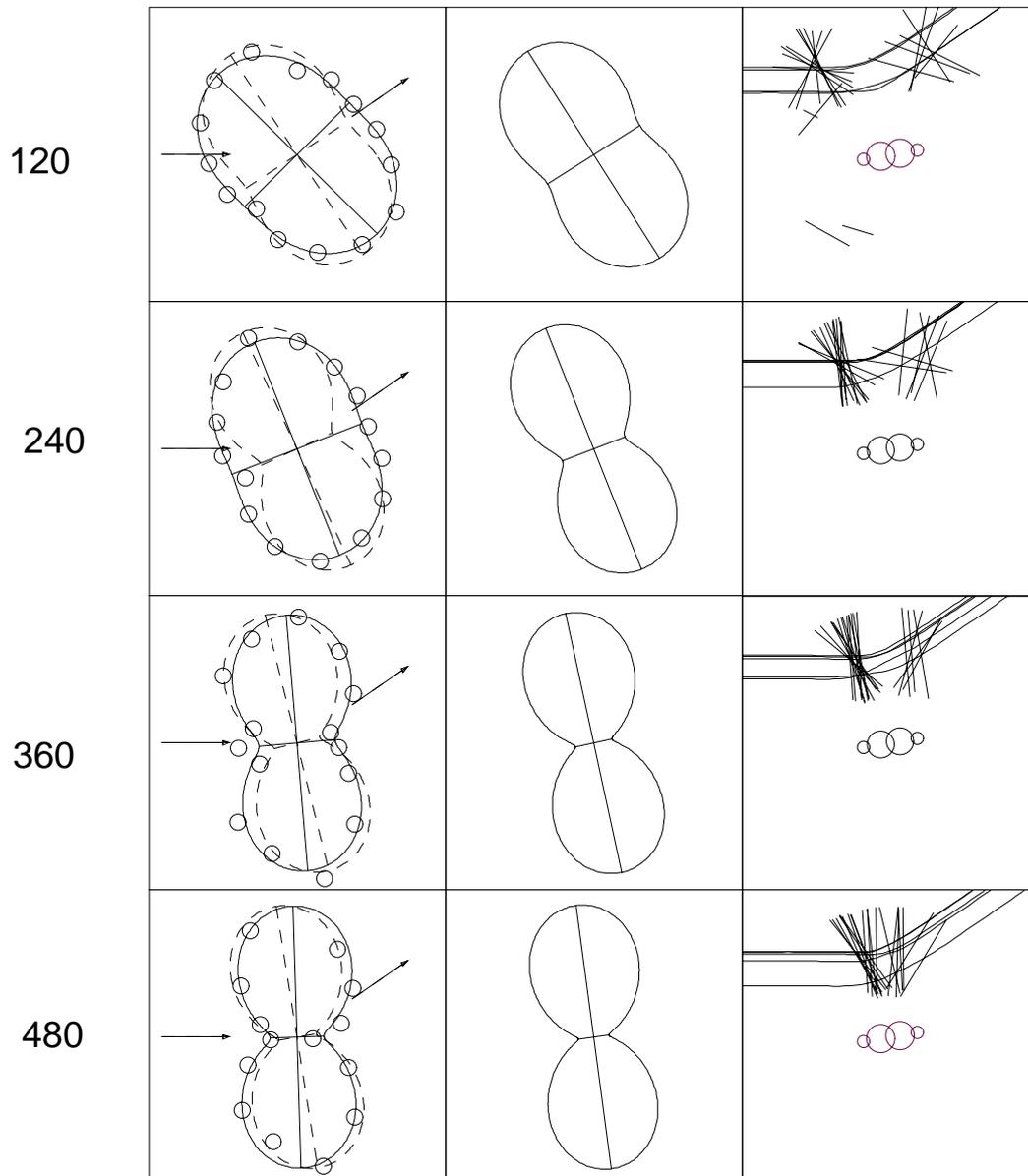


Abbildung 5.22: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar $\text{Na-C}_2\text{H}_2$ bei positiven Verstimmungen. Die Verstimmung für jede Zeile ist jeweils an der Seite in cm^{-1} angegeben. Für Details zu den Spalten siehe Abbildung 5.10.

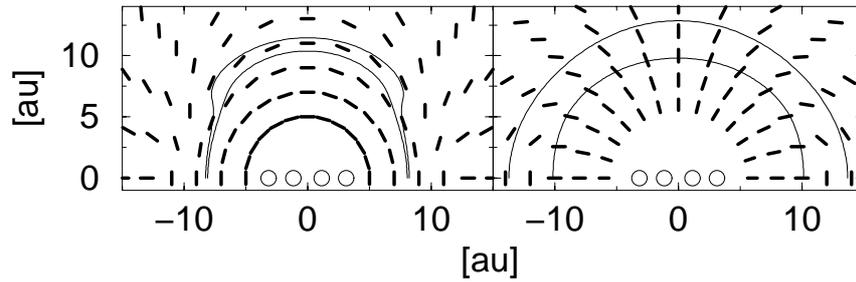


Abbildung 5.23: Übergangsdipolmomente für Anregung vom Grundzustand in den unteren ${}^2A'$ -Zustand (links) und in den oberen ${}^2A'$ -Zustand (rechts) beim Stoßpaar $\text{Na-C}_2\text{H}_2$ [8], [46]. Die Orientierung und Position des Moleküls ist jeweils durch die Punkte in der Mitte gegeben. Die dünnen Linien charakterisieren den Bereich, in dem optische Anregung bei den vorgestellten Experimenten möglich ist.

über den experimentell bestimmten Kontrasten. Bei 240cm^{-1} und -182cm^{-1} ist die Abweichung zwischen Theorie und Experiment besonders groß. Die experimentell bestimmten Alignmentwinkel für Messungen am Stoßpaar $\text{Na-C}_2\text{H}_2$ weichen für Messungen bei positiven Verstimmungen und -300cm^{-1} nur wenig von den Ergebnissen bei den anderen bisher dargestellten Stoßpaaren ab.

Tabelle 5.1 ist zu entnehmen, dass für negative Verstimmungen in die Zustände oberer ${}^2A'$ und ${}^2A''$ angeregt wird. Auffällig ist, dass auch bei den positiven Verstimmungen 120cm^{-1} und 240cm^{-1} Anregung in diese Flächen möglich ist. Für alle positiven Verstimmungen wird zudem in den oberen ${}^2A'$ Zustand angeregt. In Abbildung 5.27 ist zu sehen, dass in T-förmiger Anordnung die Potentialflächen obere ${}^2A'$ und ${}^2A''$ stark attraktiv sind. Bei negativen Verstimmungen und 120cm^{-1} gibt es daher sowohl Trajektorien mit positiven, als auch mit negativem Ablenkwinkel. Allerdings ist das statistische Gewicht der Trajektorien mit negativem Ablenkwinkel bei 120cm^{-1} sehr klein im Vergleich zu den Gewichten der anderen Trajektorien. Bei 240cm^{-1} werden keine Trajektorien mit negativem Ablenkwinkel beobachtet. Bei den positiven Verstimmungen 240cm^{-1} und vor allem bei 120cm^{-1} variiert die Orientierung der Übergangsdipole sehr stark. Das ist auf den in Abbildung 5.23 links zu sehenden un stetigen Wechsel von Σ -artige auf Π -artige Orientierung der Übergangsdipolmomente bei einem Abstand der Stoßpartner voneinander von etwa 10.3au für Übergänge in den oberen ${}^2A'$ bei kollinearer Geometrie zurückzuführen. Die Orientierung des Übergangsdipolmomentes wechselt ab diesem Abstand bei konstantem Abstand der Stoßpartner von Π -artig bei kollinearer Geometrie zu Σ -artig in T-förmiger Anordnung. Die Ursache für die Variation der Orientierung ist eine Kreuzung zwischen den beiden ${}^2A'$ Flächen in einem Punkt (konische Kreuzung) (Abbildung 5.27 links [8]). Die breite Verteilung der Orientierung der Übergangsdipolmomente bei den kleineren Verstimmungen ist die Hauptursache für den verglichen mit den bisher besprochenen Stoßpaaren kleinen Kontrast bei 120cm^{-1} . Zudem sind hier auch Anregungen in den ${}^2A''$ Zustand mit

Π -artiger Orientierung der Übergangsdipolmomente möglich.

Bei negativen Verstimmungen gibt es vier Condonbereiche. Alle Condonbereiche werden von Π -artigen Übergangsdipolmomenten dominiert. Bei -182cm^{-1} haben Trajektorien mit positivem Ablenkwinkel bei Anregung beim ersten Schneiden des Condonradius das größte statistische Gewicht. Diese Übergangsdipolmomente bestimmen den Alignmentwinkel, welcher aufgrund der Anregung bei recht großen Abständen der Stoßpartner für diese Trajektorien etwa 60° größer bestimmt wird, als bei den anderen Stoßpaaren. Die Theorie kann den kleinen Kontrast des Experimentes bei -182cm^{-1} nicht erklären. Bei -300cm^{-1} haben die vier Condonbereiche alle nahezu gleiches statistisches Gewicht. Die Orientierung der Übergangsdipolmomente in Bezug auf die Relativgeschwindigkeit variiert sehr stark von Bereich zu Bereich. Daraus resultiert der kleine Kontrast. Im Mittel ergibt sich ein Alignmentwinkel, der ähnlich dem Alignmentwinkeln bei den anderen Stoßpaaren bei -300cm^{-1} ist.

5.2.7 Alignment CO_2

Der gemessene Kontrast beim Stoßpaar Na-CO_2 bei den positiven Verstimmungen ist abermals kleiner, als beim Stoßpaar $\text{Na-C}_2\text{H}_2$ (Abbildungen 5.9, 5.26). Die Information über den Stoßprozess in Folge eines genau bestimmten Alignmentwinkels ist bei solch kleinen Kontrasten nicht besonders groß. Zudem kann der Alignmentwinkel bei den kleinen Kontrasten nur mit erheblich längerer Messzeit mit der gleichen Genauigkeit bestimmt werden, verglichen mit Messungen mit größerem Kontrast. Deshalb wurde auf kleine Fehler bei der experimentellen Bestimmung der Alignmentwinkel verzichtet. Ein Sprung im Alignmentwinkel zwischen Messungen mit positiver Verstimmung und Messungen mit negativer Verstimmung, wie bei den anderen Stoßpaaren, kann nicht beobachtet werden. Der gemessene Alignmentwinkel bei negativen Verstimmungen weicht um etwa 80° bis 90° von den typischerweise bei den anderen Stoßpaaren gemessenen Alignmentwinkeln ab. Der gemessene Kontrast für negative Verstimmungen ist vergleichbar klein, wie der Kontrast bei negativen Verstimmungen beim Stoßpaar $\text{Na-C}_2\text{H}_2$. Die Theorie gibt die experimentell bestimmten Alignmentwinkel bei positiven Verstimmungen gut wieder. Die Winkel bei negativen Verstimmungen werden von der Theorie nicht bestätigt. Hier liefert die Theorie ähnliche Ergebnisse, wie bei den anderen Stoßpaaren. Die theoretisch bestimmten Kontraste bei positiven Verstimmungen sind kleiner, als bei allen anderen Stoßpaaren, aber immer noch deutlich größer, als die experimentell bestimmten. Bei -182cm^{-1} ist der berechnete Kontrast auffällig kleiner, als der experimentelle. Für -300cm^{-1} stimmen theoretisch und experimentell bestimmter Kontrast gut überein.

Zusätzlich zu den vom statistischen Gewicht her auch bei diesem Stoßpaar bei positiven Verstimmungen überwiegenden Σ -artigen Übergangsdipolmomenten gibt es eine vom statistischen Gewicht nicht unerhebliche Anzahl von anderen Orientierungen der Übergangsdipolmomente. Dies erklärt den im Vergleich zu den anderen Stoßpaaren

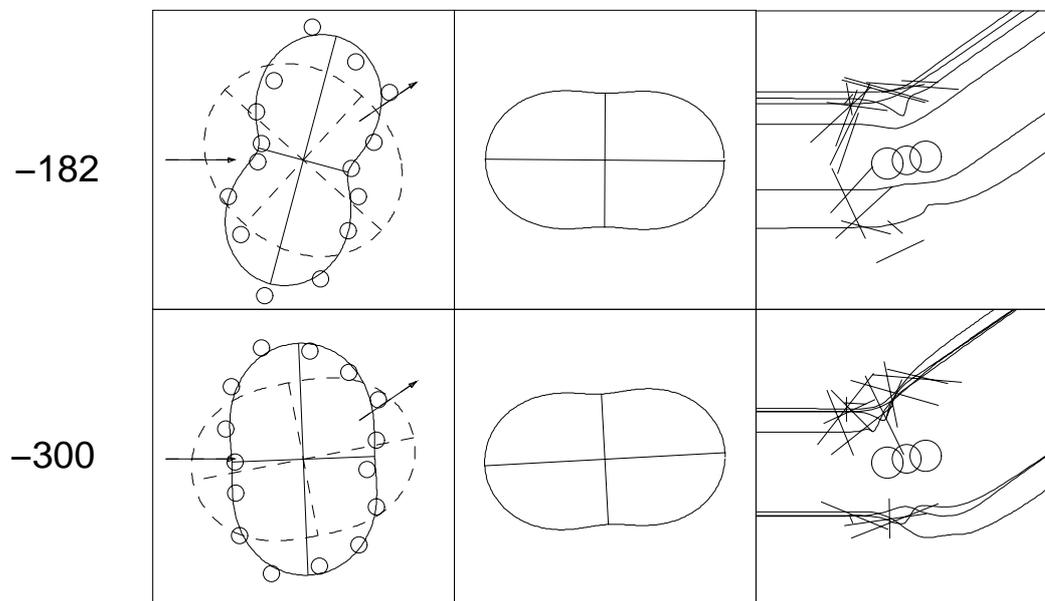


Abbildung 5.24: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-CO₂ bei negativen Verstimmungen. Die Verstimmung für jede Zeile ist jeweils an der Seite in cm⁻¹ angegeben. Für Details zu den Spalten siehe Abbildung 5.10.

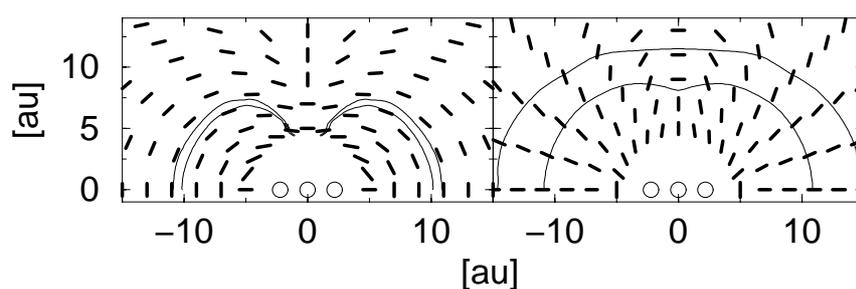


Abbildung 5.25: Übergangsdipolmomente für Anregung vom Grundzustand in den unteren ²A'-Zustand (links) und in den oberen ²A'-Zustand (rechts) beim Stoßpaar Na-CO₂ [46]. Die Orientierung und Position des Moleküls ist jeweils durch die Punkte in der Mitte gegeben. Die dünnen Linien charakterisieren den Bereich, in dem optische Anregung bei den vorgestellten Experimenten möglich ist.

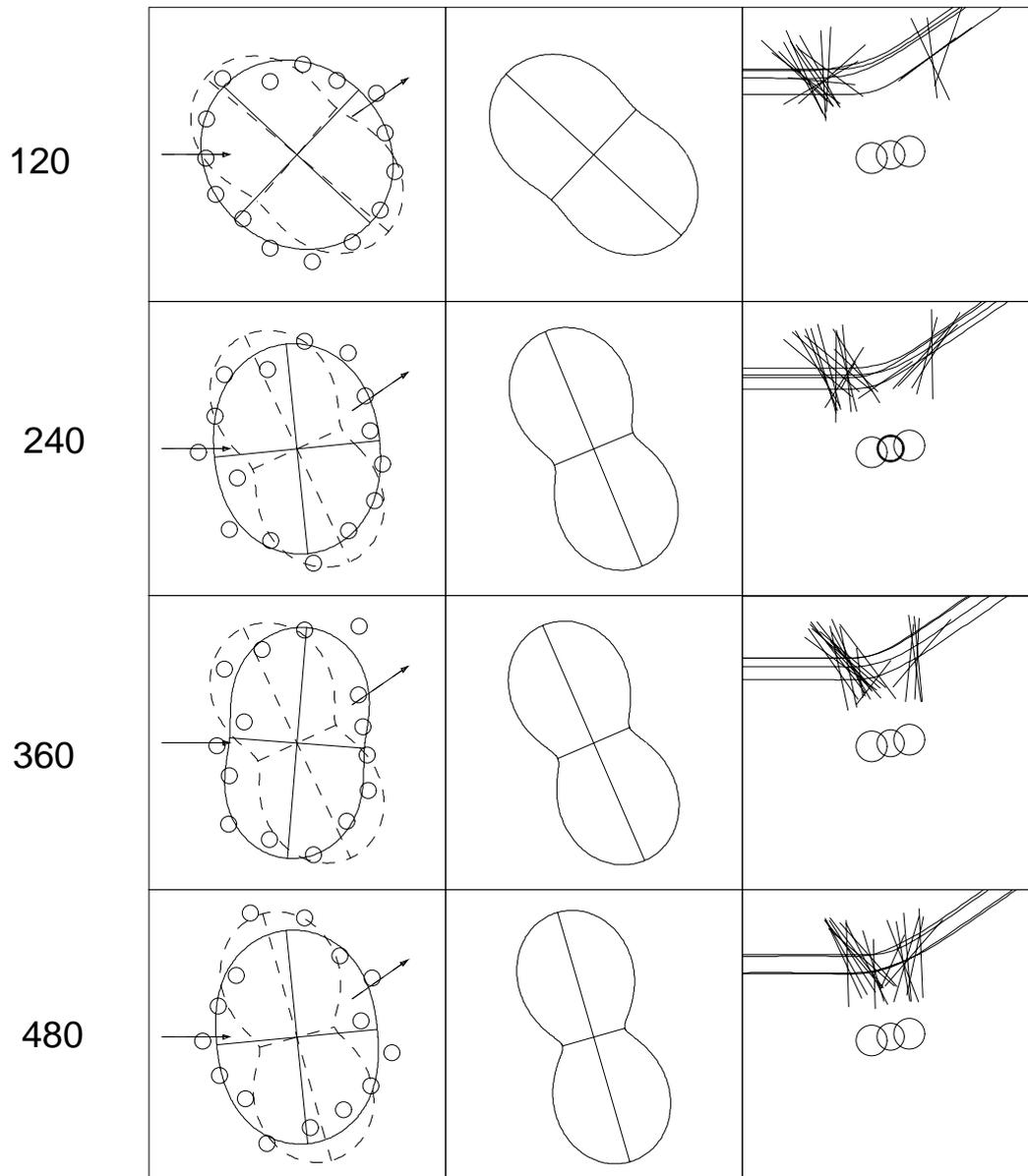


Abbildung 5.26: Ergebnisse zum Alignment im Stoß für das Stoßpaar Na-CO₂ bei positiven Verstimmungen. Die Verstimmung für jede Zeile ist jeweils an der Seite in cm⁻¹ angegeben. Für Details zu den Spalten siehe Abbildung 5.10.

insgesamt kleinen theoretisch bestimmten Kontrast. Für die Streuung der Orientierungen gibt es zwei Ursachen. Zum einen ist bei allen positiven Verstimmungen Anregung in alle Zustände möglich, welche bei großen Abständen in den Zustand $\text{Na}(3p) + \text{CO}_2$ im Grundzustand auslaufen (Tabelle 5.1). Und zum anderen ist in Abbildung 5.25 zu sehen, dass für Übergänge in den oberen $^2A'$ Zustand im Bereich in dem gemessen wurde für T-artige Geometrie die Übergangsdipolmomente Π -artig orientiert sind, und für kollineare Geometrie Σ -artige Orientierung der Übergangsdipolmomente vorliegt. Ursache dafür ist ähnlich wie beim C_2H_2 eine konische Kreuzung zwischen den beiden $^2A'$ Potentialflächen (siehe Abbildung 5.27 links). Für Anregung in den unteren $^2A'$ Zustand liegt im Bereich der Anregung der Messungen stets Π -artige Orientierung der Übergangsdipolmomente vor.

Für beide negative Verstimmungen gibt es vier Condonbereiche (Abbildung 5.24 rechts). Ähnlich wie schon beim Stoßpaar $\text{Na-C}_2\text{H}_2$ ist Anregung in alle drei Potentialkurven möglich. Das führt zu einer großen Variation der Orientierung der Übergangsdipolmomente bezogen auf die Condonvektoren. Dabei haben Übergangsdipolmomente mit Π -artiger Orientierung weiterhin das größte statistische Gewicht. Das erklärt die berechneten Alignmentwinkel. Dadurch, dass die Condonbereiche deutlich weiter auseinander liegen, als bei den anderen Stoßpaaren und durch die große Streuung der Orientierungen der Übergangsdipolmomente wird ein deutlich geringerer Kontrast berechnet, als bei den anderen Stoßpaaren. Der Unterschied zwischen dem berechneten Alignmentwinkel und dem gemessenen bei negativen Verstimmungen, ist aufgrund des sowohl berechneten, als auch gemessenen kleinen Kontrastes nicht ganz so gravierend. Eine bessere Übereinstimmung könnte zum Beispiel erreicht werden, wenn in der Theorie Σ -artige Übergangsdipolmomente noch mehr Gewicht bekämen.

5.2.8 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Alignment

Der Alignmentwinkel ändert sich nur wenig mit dem Stoßpaar. Unterschiede für die verschiedenen Stoßpaare zeigen sich vor allem in unterschiedlichen Kontrasten. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich bis auf wenige Ausnahmen sehr gut mit klassischer Theorie erklären. Dabei ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die Alignmentwinkel stets sehr gut bis gut, außer bei negativen Verstimmungen beim Stoßpaar Na-CO_2 . Der Kontrast wird tendenziell von der Theorie größer bestimmt als im Experiment. Am schlechtesten ist die Übereinstimmung auch hier beim Stoßpaar Na-CO_2 .

Die Unterschiede im Kontrast für die verschiedenen Stoßpaare werden vor allem durch konische Kreuzungen zwischen den Potentialflächen bei den Stoßpaaren $\text{Na-C}_2\text{H}_2$ und Na-CO_2 und daraus resultierenden Variationen der Orientierung der Übergangsdipolmomente hervorgerufen. Bis auf die experimentellen Ergebnisse beim Stoßpaar Na-CO_2 springt der Alignmentwinkel um nahezu 90° von negativen zu positiven Verstimmungen. Ursache dafür ist bei den Stoßpaaren Na-Ne , Na-N_2 , Na-CO und vermutlich

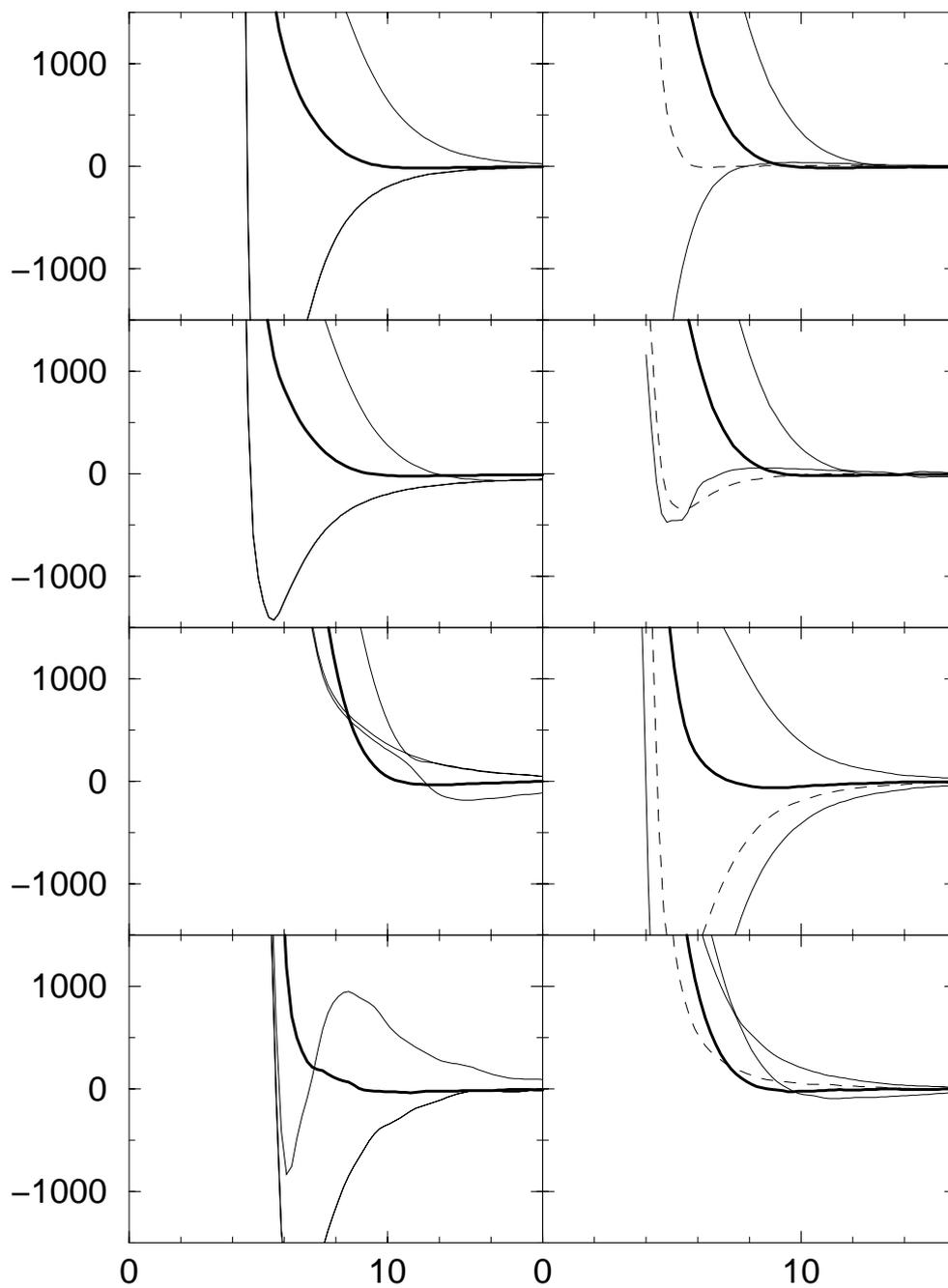


Abbildung 5.27: Schnitte durch die Potentialflächen. Links: kollineare, rechts: T-förmiger Konfiguration. Von oben nach unten: Na-N₂, Na-CO, Na-C₂H₂ und NaCO₂. Die asymptotischen Energien sind abgezogen. Der Grundzustand X²A' ist als dicke Linie, die zwei ²A' als dünne Linien und die ²A'' als gestrichelte Linie dargestellt. In der kollinearen Geometrie sind die A'' Kurve und eine der A' Kurven entartet.

Target	Verstimmung [cm ⁻¹]	Potentialflächen		
		obere ² A'	untere ² A'	² A''
N ₂	-300		X	X
N ₂	-182		X	X
N ₂	120	X		
N ₂	240	X		
N ₂	360	X		
N ₂	480	X		
C ₂ H ₂	-300		X	X
C ₂ H ₂	-182		X	X
C ₂ H ₂	120	X	X	X
C ₂ H ₂	240	X	X	X
C ₂ H ₂	360	X		
C ₂ H ₂	480	X		
CO	-300	X	X	X
CO	-182	X	X	X
CO	120	X		
CO	240	X		
CO	360	X		
CO	480	X		
CO ₂	-300	X	X	X
CO ₂	-182	X	X	X
CO ₂	120	X	X	
CO ₂	240	X	X	
CO ₂	360	X	X	
CO ₂	480	X	X	

Tabelle 5.1: Potentialflächen, auf welche Anregung für das Stoßpaar Na-Target bei gegebener Verstimmung bei den vorgestellten Alignmentmessungen möglich ist, sind mit X markiert.

Na-Ne			
Verstimmung [cm ⁻¹]	Potentialflächen		
	B ² Σ _{1/2}	A ² Π _{1/2}	A ² Π _{3/2}
-298		X	X
120	X		
240	X		
360	X		
480	X		

Tabelle 5.2: *Potentialkurven, auf welche Anregung für das Stoßpaar Na-Ne bei gegebener Verstimmung bei den vorgestellten Alignmentmessungen möglich ist, sind mit X markiert.*

auch beim Stoßpaar Na-O₂, dass bei negativen Verstimmungen alle Anregungen Π beziehungsweise Π-artigen Übergangsdipolmomente haben. Hingegen sind bei positiven Verstimmungen nur Anregungen mit Σ beziehungsweise Σ-artigen Übergangsdipolmomenten möglich. Ursache davon sind Anregungen in verschiedene Potentialflächen für die verschiedenen Vorzeichen der Verstimmung des Anregungslasers. Bei den anderen Stoßpaaren sind zwar auch andere Anregungen möglich, diese haben aber in der Regel ein statistisch kleines Gewicht.

Der Alignmentwinkel wird bei positiven Verstimmungen mit wachsender Verstimmung kleiner. Dies liegt an einer leichten Verschiebung der Condonbereiche mit der Verstimmung. Der Kontrast nimmt bei positiven Verstimmungen mit wachsender Verstimmung zu, weil der Abstand zwischen den Condonbereichen mit zunehmender positiver Verstimmung kleiner wird, wodurch sich die Orientierungen der Übergangsdipolmomente bezogen auf die Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß für die Condonbereiche zunehmend angleichen.

5.3 Geschwindigkeitsverteilungen und Energieüberträge während des Stoßes

Bei den in Kapitel 5.2 vorgestellten Messungen entsteht für jede Messung eine charakteristische Geschwindigkeitsverteilung für die nachgewiesenen Na(3p)-Atome. Diese Geschwindigkeitsverteilungen sind in den Abbildungen 5.28 bis 5.30 als Kreise zusammen mit den Ergebnissen von Berechnungen unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung gemäß Kapitel 4.4 als durchgezogene Linie zu sehen. Der Unterschied zwischen offenen und ausgefüllten Kreisen ist für dieses Kapitel nicht relevant. Die Signalhöhe der Rechnungen ist manuell an die Höhe des gemessenen Signals angepasst. Die Signalhöhen der einzelnen Messungen sind ebenfalls aneinander angepasst, um die Verteilungen besser miteinander vergleichen zu können. An der Seite der Bil-

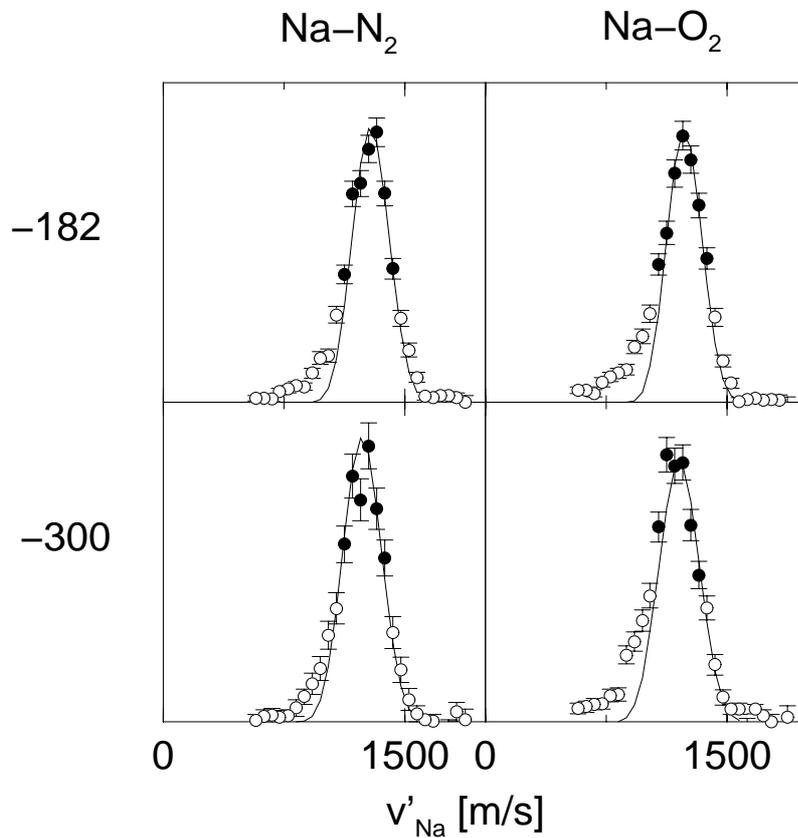


Abbildung 5.28: Gemessene Geschwindigkeitsverteilungen für Natriumatome nach dem Stoß sind als Kreise zusammen mit den Ergebnissen von Berechnungen unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung gemäß Kapitel 4.4 als durchgezogene Linien zu sehen. Dabei ist die Signalthöhe der Rechnungen manuell an die Höhe des gemessenen Signals angepasst. Die Signalthöhen der einzelnen Messungen sind ebenfalls aneinander angepasst. An der Seite ist für jede Zeile die Verstimmung des Anregungslasers in cm^{-1} angegeben. Über jeder Spalte steht das Stoßpaar. Für die Berechnungen wurde von elastischen Stößen ausgegangen. Die ausgefüllten Kreise markieren den Geschwindigkeitsbereich, für welchen die Polarisationsabhängigkeit der Messungen ausgewertet wurde (vergleiche Kapitel 5.2).

der ist die Verstimmung des Anregungslasers in cm^{-1} angegeben. Über jeder Spalte steht das Stoßpaar. Für Berechnungen wurde von elastischen Stößen ausgegangen. Anhand der Messungen können Aussagen über die Größenordnung möglicher Energieüberträge von Translationsenergie in oder von Rotations- oder Schwingungsenergie der Moleküle gemacht werden.

Na-Ne

Für das Stoßpaar Ne-Ne stimmen die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen sehr gut mit den Berechneten überein (Abbildung 5.29). Einzelne Atome haben keine Rotations- und Schwingungsniveaus. Zudem sind bei den betrachteten Stoßenergien von um die 125meV vor dem Stoß elektronische Anregungen zusätzlich zur Anregung durch den Nachweislaser von $\text{Na}(3s)$ nach $\text{Na}(3p)$ für das Stoßpaar Na-Ne praktisch ausgeschlossen. Deshalb sollte die Übereinstimmung auch sehr gut sein. Die leichte Verschiebung der gemessenen Verteilung bei 360cm^{-1} gegenüber der berechneten ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich bei dieser Messung die Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles vor dem Stoß vom Zeitpunkt ihrer Messung bis zur Messung der Polarisationsabhängigkeit verstellt hat.

Na-N₂ und Na-O₂

Die Übereinstimmung der experimentell bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen mit den theoretischen Ergebnissen ist für die Stoßpaare Na-N₂ und Na-O₂ genauso gut wie für Na-Ne (Abbildung 5.28 und 5.29 linke beziehungsweise rechte Spalte). Nur bei der Verstimmung des Anregungslasers von -300cm^{-1} ist beim Target O₂ eine leichte Verbreiterung der experimentellen Verteilung gegenüber der Berechneten zu kleinen Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 5% zu sehen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass auch bei diesen beiden Stoßpaaren mögliche Energieüberträge von Translationsenergie in oder von Rotationsenergie der Moleküle nicht messbar vorkommen.

Na-C₂H₂

Für das Stoßpaar Na-C₂H₂ sind die Ergebnisse für die Geschwindigkeitsverteilungen der Natriumatome nach dem Stoß in den Abbildungen 5.31 und 5.30 in der jeweils linken Spalte zu sehen. Die Messungen passen für alle Verstimmungen auf der rechten Flanke gut zur Theoriekurve. Für positive Verstimmungen ist eine Verbreiterung der experimentellen Daten von etwa 25% zu kleinen Geschwindigkeiten gegenüber der Theoriekurve zu sehen. Dieser Effekt ist bei -182cm^{-1} deutlich kleiner und bei -300cm^{-1} gar nicht zu sehen. Bei negativen Verstimmungen gibt es lediglich kleine Füße bei kleinen Geschwindigkeiten als Abweichungen. Bei den Messungen mit

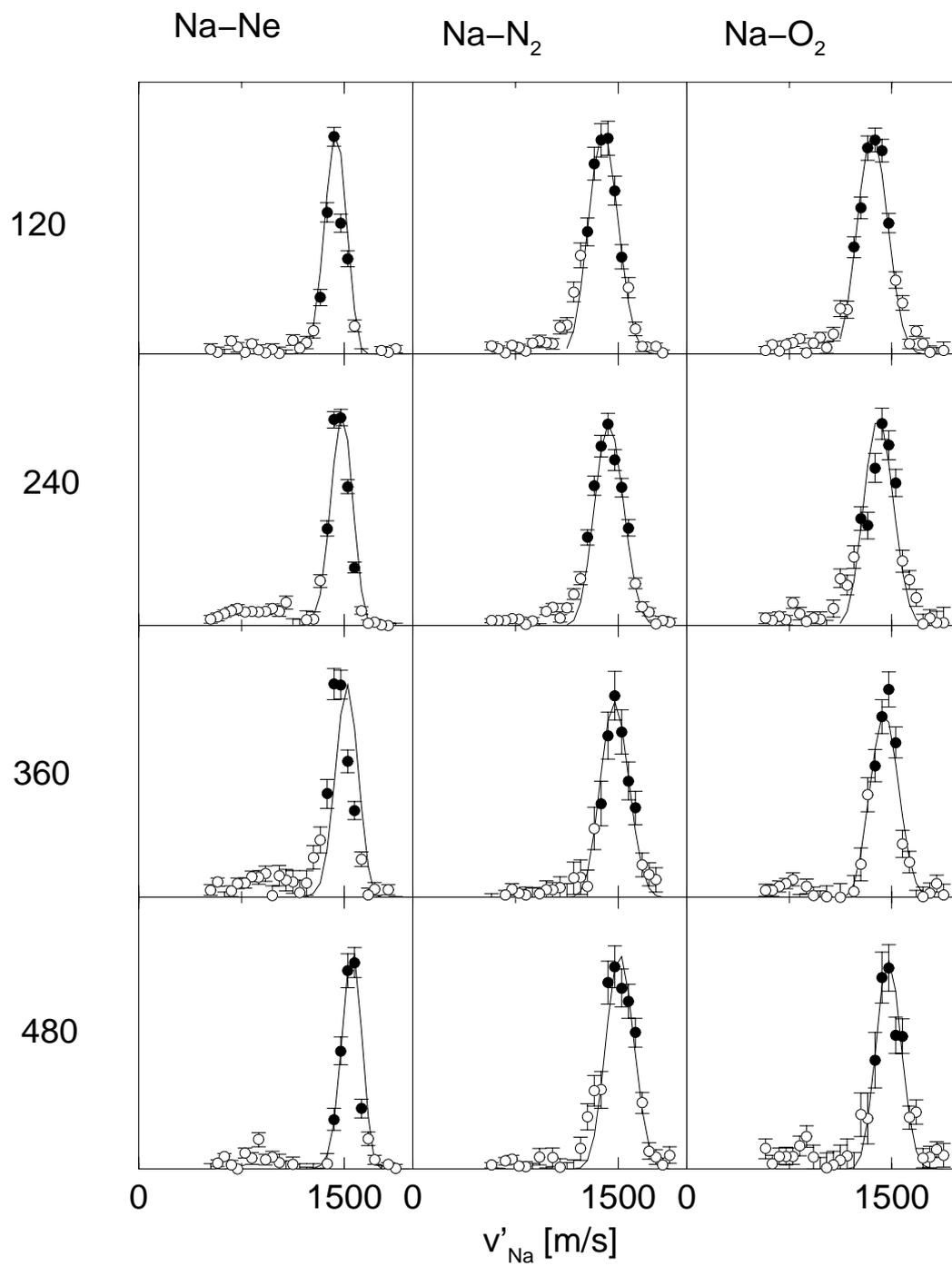


Abbildung 5.29: Geschwindigkeitsverteilungen der Natriumatome nach dem Stoß. Details siehe Abbildung 5.28.

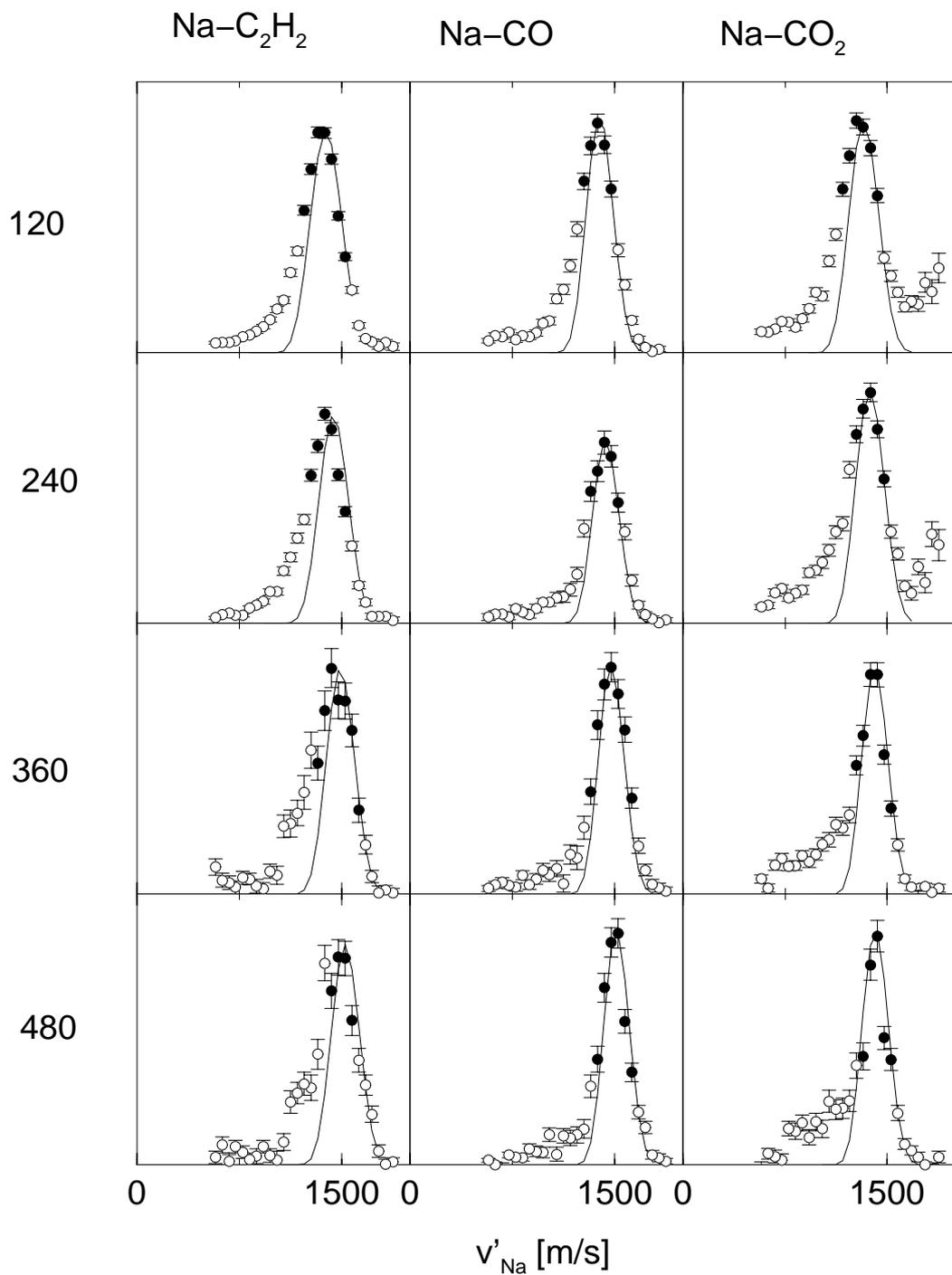


Abbildung 5.30: Geschwindigkeitsverteilungen der Natriumatome nach dem Stoß. Details siehe Abbildung 5.28.

positiven Verstimmungen ist der Untergrund, welcher durch Messungen ohne Targetstrahl bestimmt wird, in der Größenordnung von 20% des Signals; im Bereich der Füße sogar eher im Bereich von 60%. Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment könnte darauf hindeuten, dass aufgrund von Stabilisierung von Natriumrydbergatomen durch Stöße mit Targetatomen dieses Fehlsignal mit den verwendeten Methoden nicht vollständig abgezogen wird (vergleiche Kapitel 3.9.3). Auch kann nicht ganz ausgeschlossen werden, dass der Effekt, der zur Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung bei zunehmendem Reservoirdruck der Targetstrahlquelle führt, auch bei den gewählten experimentellen Einstellungen noch eine Rolle spielt (siehe Seite 50). Angenommen, die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind nicht auf experimentelle Ungenauigkeiten zurückzuführen, dann ist eine Möglichkeit die Verbreiterungen zu erklären, die Annahme inelastischer Stöße mit Energieüberträgen in der Größenordnung von 10meV in Rotationsenergie des Moleküls. Die Füße lassen sich durch Stöße mit Anregungen von Knickschwingungen mit Energieüberträgen von $612\text{cm}^{-1} \hat{=} 76\text{meV}$ (vergleiche Tabelle 2.1) im Verlauf des Stoßes erklären. Da die Füße klein gegenüber dem Maximum der Verteilung sind, kann ein großer Anteil von Stößen mit Anregung von Knickschwingungen ebenso wie Energieüberträge in Rotationsniveaus größer 10meV für positive Verstimmungen praktisch ausgeschlossen werden. Ein großer Anteil an Stößen mit Translationsenergiezuwachs durch Übertrag von Rotationsenergie größer einigen meV oder Knickschwingungsenergie kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Bei negativen Verstimmungen sind große Anteile von Stößen mit Energieüberträgen jeglicher Art kleiner einigen meV experimentell ausgeschlossen.

Na-CO

Bei dem Stoßpaar Na-CO ist eine gute Übereinstimmung zwischen Theoriekurven und Experimenten zu beobachten (Abbildungen 5.31 und 5.30 jeweils mittlere Spalte). Zu kleinen Geschwindigkeiten hin gibt es Füße in der Größenordnung von 5% des maximalen Signals. Für 360cm^{-1} ist zu beiden Seiten eine Verbreiterung der Experimente um insgesamt ca. 10% gegenüber der Theoriekurve zu verzeichnen. Bei allen anderen Verstimmungen ist eine Verbreiterung der Experimente zu kleinen Geschwindigkeiten in der Größenordnung von etwa 10% zu sehen, während hier für große Geschwindigkeiten Experiment und Theorie gut zusammenpassen. Verbreiterung zu kleinen Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 10% sind bei den anderen Verstimmungen zu beobachten. Als Ursachen für die Abweichungen bei kleinen Geschwindigkeiten zwischen Theoriekurve und Experiment kommen dieselben Möglichkeiten in Frage, wie beim Stoßpaar Na-C₂H₂. Sollten die Abweichungen im Wesentlichen auf inelastische Stöße zurückzuführen sein, so liegen diese in der Größenordnung von 10meV. Ein großer Anteil von Stößen mit größerem Energieübertrag lässt sich experimentell ausschließen. Anregungen von Schwingungen sind bei diesem Stoßpaar energetisch nicht erreichbar.

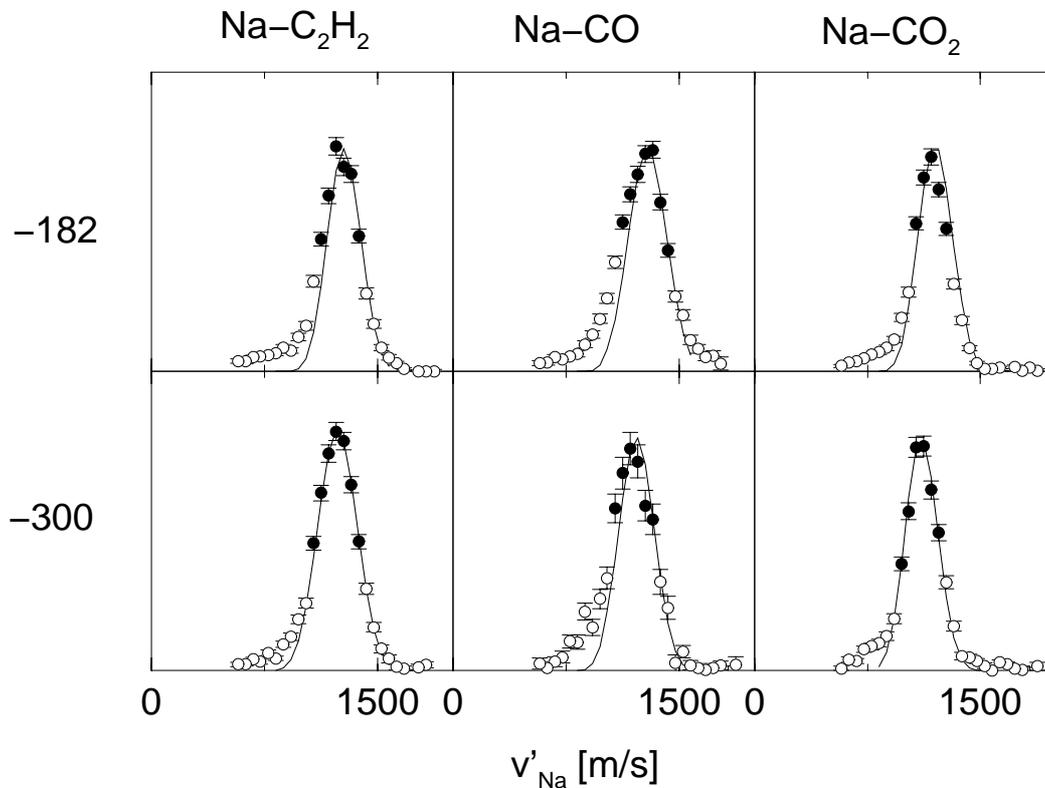


Abbildung 5.31: Geschwindigkeitsverteilungen der Natriumatome nach dem Stoß. Details siehe Abbildung 5.28.

Na-CO₂

Die Messungen für das Stoßpaar Na-CO₂ zeigen bei 120cm⁻¹ und 240cm⁻¹ bei hohen Geschwindigkeiten einen Anstieg des Signals (Abbildung 5.30 rechts). In diesem Bereich wird speziell bei diesen Messungen vier mal soviel Signal bei Messungen ohne Targetstrahl gemessen, wie Signal nach Abziehen dieses Untergrundes übrigbleibt. Aufgrund der Unsicherheit beim Abziehen dieses Untergrundes (vergleiche Kapitel 3.9.3) ist dieser Anstieg ziemlich sicher auf unabgezogenes Fehlsignal zurückzuführen. Die Messung bei 120cm⁻¹ weist zu kleinen Geschwindigkeiten eine Verbreiterung um ca. 25% gegenüber der Theorie auf und hat einen Fuß von etwa 15% der maximalen Höhe der Theoriekurve. Die Verbreiterung wird zunehmend kleiner mit wachsender Verstimmung. Die Füße bleiben stehen. Bei negativen Verstimmungen passen Theorie und Experiment bis auf kleine Füße bei kleinen Geschwindigkeiten im Experiment gut zusammen (Abbildung 5.31 rechts). Bei 360cm⁻¹ ist der gemessene Untergrund für alle Geschwindigkeiten klein gegenüber dem Signal. Bei den übrigen positiven Verstimmungen liegt der gemessene Untergrund im Bereich der Füße in der Größenordnung von 50% des Signals. Als Ursachen für die Abweichun-

gen bei kleinen Geschwindigkeiten zwischen Theoriekurve und Experiment kommen dieselben Möglichkeiten in Frage wie beim Stoßpaar Na-C₂H₂. Sollten die Abweichungen im Wesentlichen auf inelastische Stöße zurückzuführen sein, so liegen die Energieüberträge auch für das Stoßpaar Na-CO₂ in der Größenordnung von 10meV. Auch hier sind die Füße möglicherweise ein Hinweis auf die Anregung von Knickschwingungen. Aufgrund des großen Fehlsignals bei 120cm⁻¹ und 240cm⁻¹ können für diese Verstimmungen keine zuverlässigen Aussagen über den Anteil der Stöße mit Translationsenergiezuwachs gemacht werden. Ein großer Anteil an Stößen mit weiteren Energieüberträgen kann experimentell ausgeschlossen werden.

Zusammenfassung

Beim Stoßpaar Na-Ne sind nur inelastische Stöße möglich. An diesem System wird gezeigt, dass mit dem experimentellen Aufbau eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmter Geschwindigkeitsverteilung und theoretischen Ergebnissen erreicht wird. Die Abweichungen sind bis auf eine Ausnahme < 20m/s. Für die Stoßpaare Na-N₂ und Na-O₂ können große Anteile an Stößen mit Energieübertrag größer einigen meV während des Stoßes experimentell zuverlässig ausgeschlossen werden. Aufgrund von Ungenauigkeiten beim Abziehen von Fehlsignal (Kapitel 3.9.3) können für die anderen Stoßpaare zuverlässige Aussagen lediglich über maximale Energieüberträge gemacht werden. Es zeigt sich, dass Energieüberträge in Translationsenergie von oder in Rotationsenergie maximal in der Größenordnung 10meV möglich sind. Große Anteile von Stößen mit Anregung von Knickschwingungen für die Stoßpaare Na-C₂H₂ und Na-CO₂ können ebenfalls ausgeschlossen werden. Stöße mit Translationsenergiezuwachs scheinen deutlich unwahrscheinlicher, als solche mit Translationsenergieverlust zu sein.

5.4 Zustandsselektive Stoßproduktanalyse

Für die Stoßpaare Na-X mit Targetmolekülen X = N₂ und O₂ wurde der Anteil der Natriumatome nach dem Stoß im Feinstrukturniveau Na(3p_{1/2}) an der Gesamtzahl der Natriumatome nach optischen Stößen bestimmt. Die Messungen wurden bei einem Laborwinkel von $\Theta_{\text{Lab}} = 18.9^\circ$ für das Stoßpaar Na-N₂ und $\Theta_{\text{Lab}} = 19.9^\circ$ für das Stoßpaar Na-O₂ durchgeführt. Die Verstimmung des Anregungslasers war bei beiden Messungen 240cm⁻¹. Als Nachweisübergänge wurden die Übergänge Na(3p_{1/2,3/2}) → Na(25d) verwendet. Um Informationen über einen möglichst breiten Stoßenergiebereich zu bekommen, war die Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles nicht eingeschränkt und hatte etwa eine volle Halbwertsbreite von $v_{\text{Na}}^{\text{FWHM}} \approx 1000\text{m/s}$. Für jeden Messpunkt wurde das Signal eines Geschwindigkeitsbereiches von $\Delta v'_{\text{Na}} = 50\text{m/s}$ für die Geschwindigkeit der Natriumatome nach dem Stoß zusammengefasst. Daraus resultiert messpunktweise eine volle Breite der Energieauflösung $\Delta E^{\text{FWHM}} \approx$

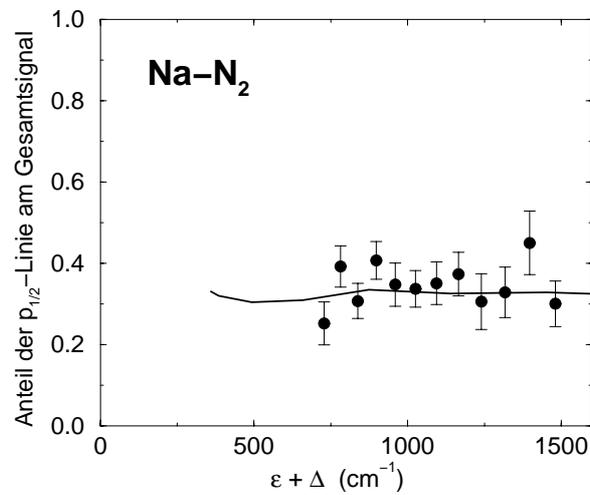


Abbildung 5.32: Das experimentelle Ergebnis für den Anteil von Natrium nach dem Stoß im Feinstrukturzustand $\text{Na}(3p_{1/2})$ am Gesamtsignal in Abhängigkeit von der Gesamtstoßenergie ist für das Stoßpaar Na-N_2 als Punkte zu sehen. Die Kurve gibt das theoretische Ergebnis wieder.

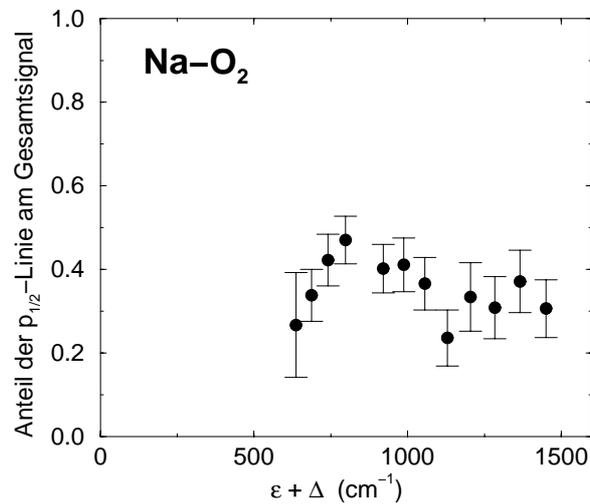


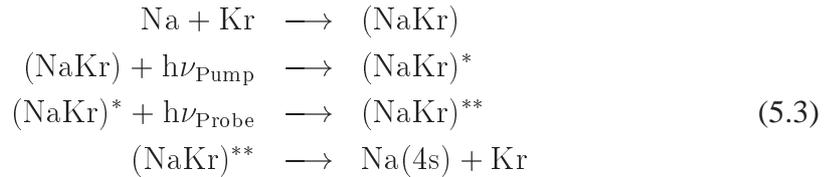
Abbildung 5.33: Das experimentelle Ergebnis für den Anteil von Natrium nach dem Stoß im Feinstrukturzustand $\text{Na}(3p_{1/2})$ am Gesamtsignal in Abhängigkeit von der Gesamtstoßenergie ist für das Stoßpaar Na-O_2 als Punkte zu sehen.

$15\text{meV} \hat{=} 120\text{cm}^{-1}$. Das Verhältnis vom Signal zum gemessenen Fehlsignal war stets besser vier zu eins. Bei der Berechnung des Anteils der Natriumatome nach dem Stoß im Zustand $\text{Na}(3p_{1/2})$ wird eine große Änderung der theoretischen Ergebnisse durch die apparative Auflösung nicht erwartet. Daher wird die apparative Auflösung bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen ist für das Stoßpaar Na-N_2 sehr gut (Abbildung 5.32). Über den gesamten gemessenen Stoßenergiebereich nach dem Stoß von 728cm^{-1} bis 1480cm^{-1} variiert der Anteil von Natriumatomen nach dem Stoß im Zustand $\text{Na}(3p_{1/2})$ an der Gesamtzahl der Natriumatome nahezu nicht. Der Anteil ist stets etwa $1/3$. Die experimentellen Ergebnisse für das Stoßpaar Na-O_2 sind in Abbildung 5.33 zu sehen. Da bisher keine Potentiale für das Stoßpaar Na-O_2 vorliegen, können keine theoretischen Ergebnisse vorgestellt werden. Über den gesamten gemessenen Stoßenergiebereich nach dem Stoß von 630cm^{-1} bis 1450cm^{-1} variiert auch bei diesem Stoßpaar der Anteil von Natriumatomen nach dem Stoß im Zustand $\text{Na}(3p_{1/2})$ an der Gesamtzahl der Natriumatome nach dem Stoß nahezu nicht. Der Anteil ist ähnlich den Ergebnissen für das Stoßpaar Na-N_2 stets etwa $1/3$. Es kann aufgrund der Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass für beide Stoßpaare die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen adiabatischen Potentialflächen im betrachteten Stoßenergiebereich konstant ist.

5.5 Experimente mit Zeitauflösung

Für die Stoßpaare Na-Kr wurde der Prozeß zweifacher optischer Anregung während des Stoßes



mit gekreuzten Strahlen untersucht. Als Nachweis, dass der Prozess stattgefunden hat, wurden $\text{Na}(4s)$ Atome in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit flugzeit aufgelöst detektiert. Der Detektor stand dabei auf einem Laborwinkel von $\Theta_{\text{Lab}} = 10^\circ$. Die Zentralwellenlänge des Pumplasers war um -260cm^{-1} gegenüber dem Übergang $\text{Na}(3s) \longrightarrow \text{Na}(3p_{1/2})$ des freien Natriumatoms verstimmt. Die Zentralwellenlänge des Probelasers war um -440cm^{-1} gegenüber dem Übergang $\text{Na}(3p_{1/2}) \longrightarrow \text{Na}(4s)$ des freien Natriumatoms verstimmt. Die volle Halbwertszeit der Pulse betrug 70fs für den Pumplaserpuls und 100fs für den Probelaserpuls. Beide Laser waren gleichsinnig zirkular polarisiert. Die Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahles war eingeschränkt mit einer mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}_{\text{Na}} \approx 1275\text{m/s}$ und einer vollen Halbwertsbreite von $\Delta v_{\text{Na}}^{\text{FWHM}} \approx 250\text{m/s}$. Für alle Berechnungen wurde für den

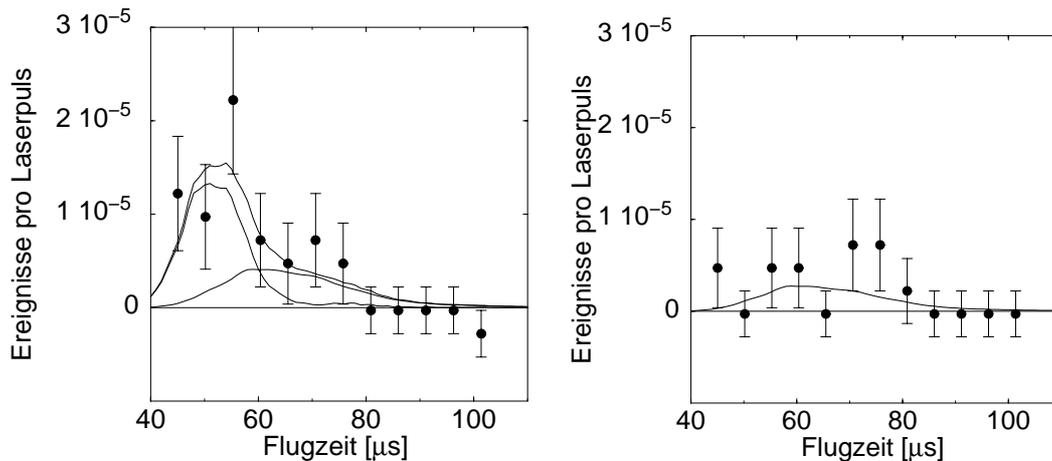


Abbildung 5.34: Gemessene Flugzeitspektren für Pump-Probe-Verzögerungen von 365fs links und 415fs rechts. Die Kurven zeigen einen least squares fit von Fehlsignal aus elastisch gestreuten Natriumrydbergatomen plus erwartetem Signal. Links ist das Fehlsignal zu klein, um gezeigt zu werden. (vergleiche Seite 57).

Kryptonstrahl von einem funktionierendem Überschallstrahl ausgegangen. Aufgrund neuer Erkenntnisse (Kapitel 3.3.1) ist nicht auszuschließen, dass die Geschwindigkeitsverteilung des Kryptonstrahles nicht der eines Überschallstrahles entspricht. Dies ändert jedoch Auswertung und Beurteilung der Ergebnisse nicht wesentlich. Das Signal wurde für das Pump-Probe-Verzögerungsspektrum im relevanten Flugzeitbereich von $55\mu\text{s}$ bis $90\mu\text{s}$ (Abbildung 5.36 links) und $50\mu\text{s}$ bis $75\mu\text{s}$ (Abbildung 5.36 rechts) ausgewertet.

In Abbildung 3.9.5 sind beispielhaft für zwei verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten (365fs links und 415fs rechts) experimentell bestimmte Flugzeitspektren als Punkte zu sehen. Eine kleine Dunkelzählrate ist bereits als Fehlsignal abgezogen worden (vergleiche Kapitel 3.9.4). Die Kurven zeigen das Ergebnis von Berechnungen unter der Annahme von zwei Signalbeiträgen. Die jeweils linke Kurve gibt einen Signalbeitrag von Fehlsignal als Folge von optisch angeregten freien Natriumatomen an, welche elastisch in den Detektor gestreut wurden (vergleiche Seite 56). Die jeweils rechte Kurve gibt den Beitrag von gewünschtem Signal gemäß Gleichung 5.3 wieder. Die Einhüllende ist die Summe aus diesen beiden Kurven. Für die kleinere Pump-Probe-Verzögerung sind beide Signalanteile zu sehen. Für die größere Pump-Probe-Verzögerung gibt es keinen merklichen Beitrag von elastisch gestreutem Fehlsignal. Das liegt daran, dass schon bei der kleinen Vergrößerung der Pump-Probe-Verzögerungszeit von 50fs der Überlapp der Laserpulse sich um einen Faktor 15 reduziert. Das berechnete Fehlsignal wird von dem gemessenen Signal abgezogen. Unter Annahme eines thermischen Targetstrahles mit $T = 290\text{K}$, verschieben sich sowohl die Kurve für inelastische Stöße, als auch die Kurve für Stöße gemäß Gleichung 5.3 um circa $2\mu\text{s}$. Die Kurven werden um etwa $1\mu\text{s}$ breiter, bleiben in der Form aber erhalten. Da

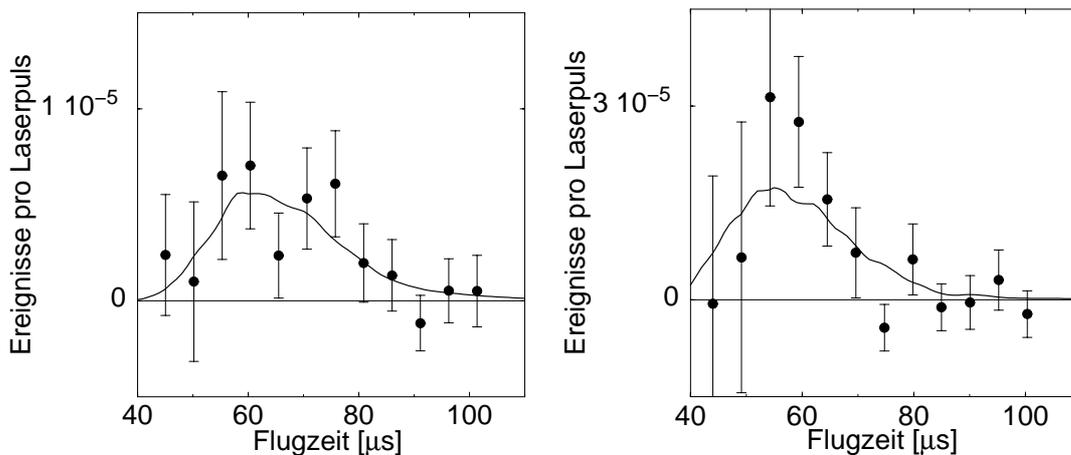


Abbildung 5.35: *Flugzeitspektren. Die experimentellen Daten rechts sind vom selben Experiment wie die Daten in Abbildung 5.34. Hier ist jedoch das Fehlsignal abgezogen und die Daten für drei verschiedene Pump-Probe-Verzögerungen (315fs, 365fs und 415fs) sind zusammengefasst. Die Daten rechts sind von einem anderen Experimentdurchlauf. Die Linie zeigt jeweils das Ergebnis einer Rechnung unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung.*

die Verbreiterungen und Verschiebungen klein gegenüber der Breite der Kurven sind, ändert die unbekannte Geschwindigkeitsverteilung des Kryptonstrahles die Ergebnisse nur wenig.

Zur Kontrolle des Verfahrens zur Bestimmung des elastisch gestreuten Fehlsignals, ist in Abbildung 5.35 für eine stärkere statistische Signifikanz, eine Mittelung über die Flugzeitspektren mit abgezogenem elastisch gestreuten Fehlsignal von verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten zu sehen. Das Ergebnis auf der rechten Seite wurde unter denselben experimentellen Bedingungen wie die Ergebnisse in Abbildung 5.34 erhalten. Das Ergebnis auf der linken Seite stammt von einem anderen experimentellen Durchlauf unter leicht anderen experimentellen Bedingungen. In beiden Fällen passt das experimentelle Ergebnis gut zu den als Linien dargestellten theoretischen Ergebnissen.

Für zwei verschiedene experimentelle Durchläufe ist in Abbildung 5.36 das experimentelle Signal in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit als Punkte zu sehen. Die Kurven geben die Ergebnisse von Berechnungen gemäß Kapitel 4.3 wieder. Für einen Kryptonstrahl mit thermisch angenommener Geschwindigkeitsverteilung mit $T = 290\text{K}$ verringert sich die mittlere Stoßenergie vor dem Stoß um 3.5% und der mittlere Streuwinkel ändert sich von 8.4° auf 9.7° . Dies sollte keinen großen Einfluß auf die Pump-Probe-Verzögerungszeiten haben. Theorie unter Annahme eines Überschallstrahles und Experiment passen sehr gut zusammen. Die Signalgröße ist für den links dargestellten Experimentdurchlauf um einen Faktor drei kleiner, als die auf der Basis von Experimenten ohne Zeitauflösung geschätzte Signalgröße von 10^{-4} Er-

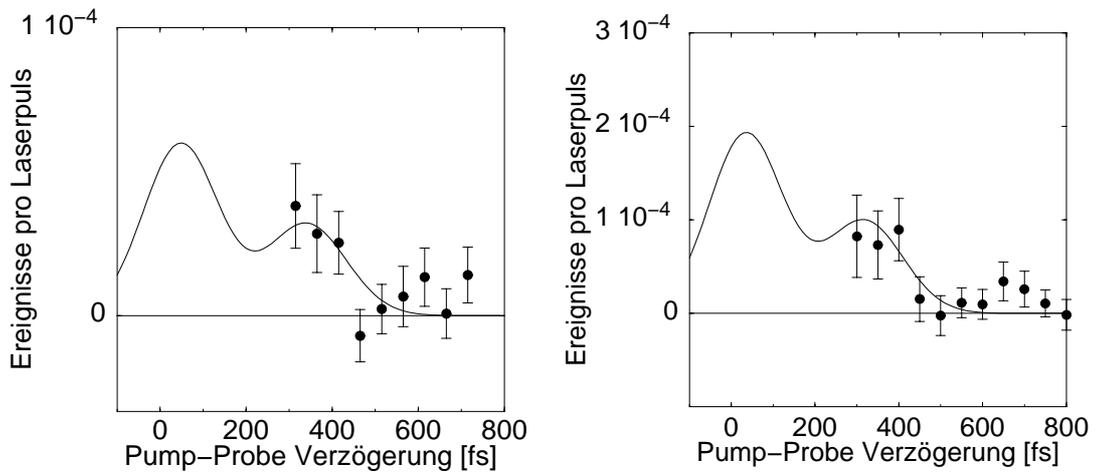


Abbildung 5.36: Pump-Probe-Verzögerungsspektren für dieselben Experimente wie in Abbildung 5.34. Es wurde über einen Bereich im Flugzeitspektrum gemittelt. Die Linien geben das theoretische Ergebnis unter Berücksichtigung der apparativen Auflösung wieder.

eignissen pro Laserpuls [18], [49]. Im rechts dargestellten Experimentdurchlauf ist die gemessenen Signalthöhe nahezu identisch der erwarteten Signalthöhe.

Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in den Abbildungen 5.35 und 5.36 zusammen mit der guten Reproduzierbarkeit der Messungen zeigt, dass mit ziemlicher Sicherheit tatsächlich das erwartete Pump-Probe Signal gemessen wurde.

Zusammenfassung

Für optische Stöße mit gekreuzten Strahlen wurde der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Stoßpaare Na-X mit molekularem Target $X = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_2$ und CO_2 für je eine positive und eine negative Verstimmung gemessen. Es sind keine quantenmechanischen Interferenzstrukturen zu erkennen, wie sie typisch für Atom-Atom Stöße sind. Dies liegt daran, dass die Moleküle im Experiment nicht ausgerichtet sind und die Besetzung ihrer Rotationszustände thermisch verteilt ist.

Für dieselben Stoßpaare sowie für das Stoßpaar Na-Ne konnte weiterhin durch Variation der Polarisation des Anregungslasers der Kontrast K sowie der Alignmentwinkel, welcher die Orientierung des Alignmentensors relativ zur Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß angibt, bestimmt werden. Unterschiede in der elektronischen Struktur für Anregung in verschiedene Potentialflächen bei positiven und negativen Verstimmungen des Anregungslasers äußern sich direkt in einer Änderung des Alignmentwinkels um nahezu 90° . Der Einfluss von konischen Kreuzungen zwischen Potentialflächen auf die elektronische Struktur, zeigt sich in einer deutlichen Absenkung des Kontrastes. Die Übereinstimmung klassischer Rechnungen mit den experimentellen Ergebnissen ist bis auf wenige Ausnahmen gut bis sehr gut. Darüber hinaus liefert die klassische Theorie ein sehr gutes Modell zur anschaulichen Erklärung der experimentellen Ergebnisse.

Mit eingeschränkter Geschwindigkeitsverteilung der Natriumatome vor dem Stoß wurde außerdem experimentell eine obere Grenze für Translationsenergieüberträge von oder in molekulare Rotations- und Schwingungsenergie bestimmt. Dabei sind Energieüberträge für einen signifikanten Anteil von Stößen gemeint. Es ergab sich für alle untersuchten Atom-Molekül-Stoßpaare ein maximaler Energieübertrag von Rotationsenergie in Translationsenergie kleiner 5meV , das entspricht etwa 4% der Gesamtstoßenergie vor dem Stoß. Dies ist unabhängig von der Verstimmung des Anregungslasers von -300cm^{-1} bis 480cm^{-1} . Der maximale Energieübertrag in Rotationsenergie wurde in der Größenordnung von 10% der Gesamtstoßenergie bestimmt. Das entspricht etwa 10meV . Für die Stoßpaare Na- N_2 und Na- O_2 ergab sich auch hier ein maximaler Energieübertrag kleiner 5% der Gesamtstoßenergie. Ein großer Anteil an Stößen mit Energieübertrag in oder von Schwingungsenergie der Moleküle kann experimentell ausgeschlossen werden.

Der Anteil der Stöße mit dem Stoßprodukt Natrium im Feinstrukturniveau $\text{Na}(3p_{1/2})$

wurde für die Stoßpaare Na-N₂ und Na-O₂ über einen Stoßenergiebereich von 650cm⁻¹ bis 1500cm⁻¹ bestimmt. Der Anteil ist für beide Stoßpaare für den gesamten betrachteten Energiebereich nahezu konstant 1/3. Die Übereinstimmung des experimentellen Ergebnisses für das Stoßpaar Na-N₂ mit Berechnungen ist sehr gut. Aufgrund der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass für beide Stoßpaare die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen adiabatischen Potentialflächen im betrachteten Stoßenergiebereich konstant ist.

In einem Pump-Probe Experiment mit optischen Natrium-Krypton Stößen in gekreuzten Strahlen konnte gezeigt werden, dass mit dieser Methode die Zeitstruktur eines optischen Stoßes beobachtet werden kann. Das gemessene Signal entspricht den theoretischen Erwartungen in der Signalhöhe, der Verteilung der Natriumgeschwindigkeit nach dem Stoß sowie der Signalintensität in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit.

Anhang A

Anhang

A.1 Lagerung und Antrieb der Titanscheibe

Die für die Geschwindigkeitsauflösung benötigte Titanscheibe ist auf einer von zwei Kugellagern getragenen Welle montiert. Eine axiale Mindestbelastung der Lager erhöht ihre Lebensdauer deutlich [52]. Zur Erreichung der axialen Mindestbelastung sind die Lager mit zirka 2N mit einer Feder gegeneinander verspannt. Ebenfalls um die Lager zu schonen, ist die Welle über eine Federkupplung mit der Achse eines Minimotors BLD 1628T012B der Firma Faulhaber verbunden [53]. Ein Verdrehen und Verbiegen der Federkupplung beim Drehen des Motors minimiert auftretende Drehmomente [54]. Der Motor wird frequenzstabilisiert von der Motorsteuerung BLD 5808 der Firma Faulhaber angetrieben [55]. Diese Motorsteuerung stellt sicher, dass über einige hundert Umläufe gemittelt die Frequenz besser als 0.1% stabil bleibt.

A.2 Realisierung der Geschwindigkeitsselektion des Natriumstrahles und des zeitlichen Überlapps der gepulsten Strahlen

A.2.1 Realisierung von Geschwindigkeitseinschränkung und zeitlichem Überlapp der Strahlen bei Alignmentmessungen und Messungen von Winkelverteilungen

In Abbildung A.1 ist die zeitliche Abfolge von elektronischen Pulsen zu sehen, wie sie für die Geschwindigkeitseinschränkung und den zeitlichen Überlapp der Strahlen bei Alignmentmessungen und Messungen von Winkelverteilungen verwendet werden. Vom Computer kommt das Steuersignal PC-Run. Ist dieses Signal high, dann fängt die

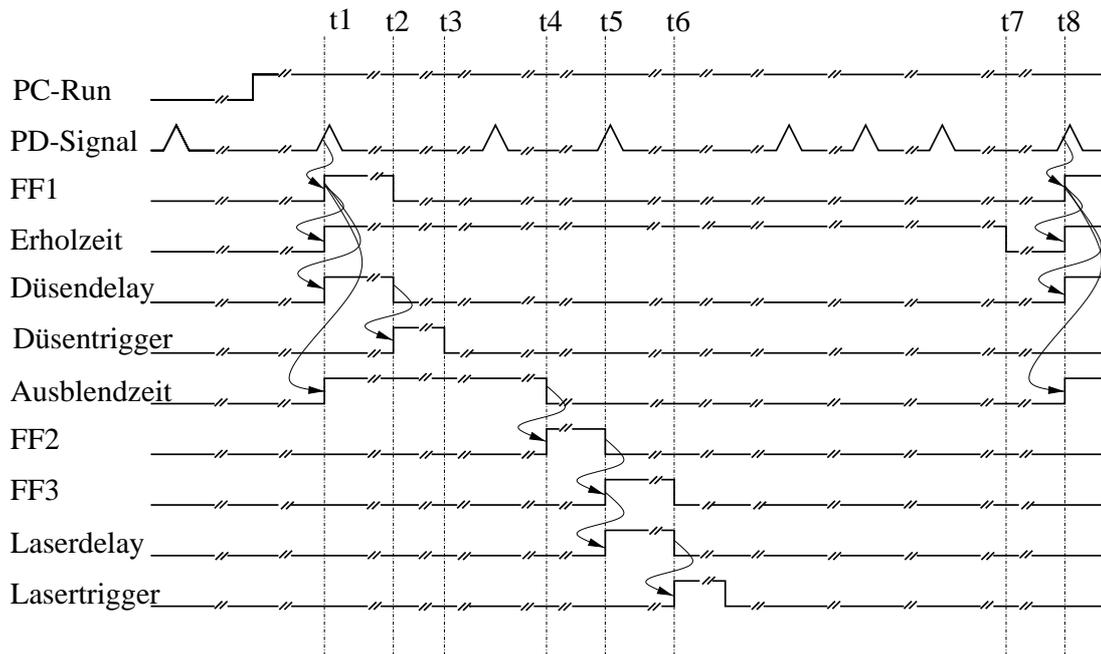


Abbildung A.1: Zeitlicher Ablauf der Elektronik, welche die Geschwindigkeitseinschränkung des Natriumstrahles und den zeitlichen Überlapp der Strahlen im Wechselwirkungsvolumen bei Alignmentmessungen und Messungen von Winkelverteilungen steuert.

Elektronik an zu arbeiten. Der Zeitpunkt der Freigabe des Alkaliatomstrahles durch die Chopperscheibe ist durch die Drehung der Chopperscheibe vorgegeben. Ein elektronisches Signal mit fester Zeitdifferenz zu der Öffnung des Alkaliatomstrahles besser als $\pm 0.5 \mu\text{s}$ wird mit Hilfe einer Laserdiode in Kombination mit einer Photodiode erreicht. Die Chopperscheibe hat zwei identische sich auf der Scheibe gegenüberliegende Schlitze. Laserdiode und Photodiode sind so installiert, dass Licht durch den einen Schlitz von der Laserdiode auf die Photodiode fällt, wenn der andere Schlitz in einer Linie mit den Ofenlöchern und dem Wechselwirkungsvolumen ist. Das so erhaltene Photodiodensignal triggert zur Zeit t_1 einen Flip Flop (FF1), dessen steigende Flanke wiederum einen Monoflop triggert, welcher nach der Zeit $t_2 - t_1$ (Düsendelay) zur Zeit t_2 abgelaufen ist. Mit der fallenden Flanke des Monoflops wird ein weiterer Monoflop getriggert, dessen Signal als Triggerpuls für die Düsensteuerung (Düsentrigger) aus der Elektronik ausgekoppelt wird. Die Zeit t_2 wird mit einem Potentiometer so eingestellt, dass der Düsentrigger etwa 2.6ms vor einem Öffnen des Natriumstrahles zur Zeit t_5 kommt. Vom Computer bekommt die Elektronik ein weiteres in Abbildung A.1 nicht dargestelltes Signal, welches bestimmt, ob der Düsentrigger erzeugt werden soll oder nicht. Somit ist es möglich, Messungen automatisch vom Computer gesteuert abwechselnd mit und ohne Targetstrahl durchzuführen.

Die Chopperscheibe hat von Umlauf zu Umlauf Umlaufzeitschwankungen im Bereich

der Schlitzöffnungszeit. Daher kann nicht eins der bisher verwendeten Signale als Zeitnullpunkt für eine Zeitverzögerung (Laserdelay) verwendet werden, nach welcher dann ein Laserpuls generiert wird, da sonst die Umlaufzeitschwankungen des Motors bei schmaler Geschwindigkeitsverteilung die Breite der Geschwindigkeitsverteilung bestimmt. Vielmehr muss der Laserpuls zeitlich möglichst direkt mit dem PD-Signal zur Zeit t_5 gekoppelt sein. Um den richtigen PD-Puls als Start für die Laserdelayzeit auszuwählen, wird zur Zeit t_1 ein Monoflop getriggert, welcher eine Ausblendzeit generiert, nach deren Ablauf der nächste PD-Puls zur gewünschten Zeit t_5 kommt. Mit der fallenden Flanke dieses Monoflops wird ein Flip Flop (FF2) getriggert. Nur solange dieser FF2 high ist, wird mit dem nächsten PD-Signal ein weiterer Flip Flop (FF3) getriggert, welcher direkt wieder einen Monoflop triggert, der nach einer variabel einstellbaren Zeit (Laserdelay) abgelaufen ist. Die fallende Flanke dieses Flip Flops triggert einen Monoflop, der einen TTL-Puls (Lasertrigger) erzeugt. der Lasertrigger wird ausgekoppelt und zur Triggerung des Pumplasers verwendet.

Jetzt ist ein Experimentdurchlauf vollständig. Es ist nur noch zu gewährleisten, dass der Laser höchstens mit einer vorgegebenen Wiederholrate arbeitet. Dazu wird zur Zeit t_1 ein Monoflop getriggert, welcher eine Erholzeit für den Laser generiert. Erst wenn diese Erholzeit abgelaufen ist, wird mit dem nächsten ankommenden PD-Signal der FF1 wieder getriggert. Erholzeiten können so gewählt werden, dass mit circa 4Hz, 16Hz oder 80Hz Repetitionsrate experimentiert werden kann. Die tatsächliche Repetitionsrate hängt von der Frequenz ab, mit der der Chopper dreht. Die 4Hz werden zur Justierung und Einstellungen der Laser verwendet, während Messungen stets mit 80Hz durchgeführt werden.

Die Flip Flops sind Hilfelektronik um die Zeitlogik zu gewährleisten. Sie werden gebraucht, weil Monoflops nicht von steigenden Flanken getriggert werden, sondern nur nach Signal high oder low gucken, was für diese Anwendung nicht immer ausreichend ist. Als Flip Flops werden 7474 verwendet und als Monoflops Ne555. Für die Ausblendzeit wird ein 4060 verwendet. Nähere Informationen zu diesen elektronischen Bauteilen und ihrer Anwendung sind in [56], [57] und [58] zu finden. Für das Laserdelay wird ein Gate und Delay Generator der Firma Ortec benutzt [59]. Laserdelayschwankungen sind mit dem Oszilloskop nicht erkennbar, d.h. sie sind $< 1\text{ns}$.

A.2.2 Realisierung von Geschwindigkeitseinschränkung und zeitlichem Überlapp der Strahlen bei zeitaufgelösten Experimenten

Bei der Realisierung der Geschwindigkeitseinschränkung bei den Experimenten mit Zeitauflösung wurde zur Festlegung des Zeitnullpunktes ein Hallsondensignal direkt aus dem Motor verwendet. Dieses hat immer beim selben Winkel der Motorwelle bezüglich des Koordinatensystems der Apparatur eine steigende Flanke. Die Motorwelle ist aufgrund der Verwendung einer Federkupplung (siehe Anhang A.1) nicht

starr mit der Chopperscheibe gekoppelt. Dadurch und durch die Umlaufzeitschwankungen des Motors von Umdrehung zu Umdrehung, weist die Zeitdifferenz zwischen Hallsondensignal und Freigabe des Natriumstrahles durch einen Schlitz auf der Chopperscheibe Schwankungen in der Größenordnung von einer Mikrosekunde auf. Diese Schwankungen sind klein gegenüber den verwendeten Freigabezeiten des Natriumstrahles durch die Schlitze von etwa $20\mu s$ bei einer Motordrehzahl von 250 Umdrehungen pro Sekunde. Das Hallsondensignal wird zunächst durch eine Multiplikationsschaltung zu einem 1kHz Triggersignal umgeformt. Dieser Trigger triggert nach einer geeigneten Verzögerung das Femtosekundenlasersystem. Die hohe Triggerfrequenz für das Femtosekundenlasersystem ist notwendig, da das System bei niedriger Laserpulsrate beschädigt werden kann. Außerdem wird das Hallsondensignal durch einen Frequenzteiler halbiert. Das so erhaltene Signal dient der Triggierung des Nanosekunden Lasers. Die Verzögerung des Triggersignals für das Femtosekundenlasersystem ist so gewählt, das die Femtosekundenlaserpulse sich geeignet mit dem Nanosekundenlaserpuls im Wechselwirkungsvolumen treffen. Der zeitliche Überlapp der Laserstrahlen mit dem Düsenstrahl ist stets gewährleistet, da die Düse für die Experimente mit Zeitauflösung kontinuierlich betrieben wird.

A.2.3 Realisierung des zeitlichen Überlapps der Strahlen bei Feinstrukturmessungen

Um Informationen über einen möglichst breiten Stoßenergiebereich zu bekommen, wurde bei Messungen zum Anteil des Besetzungsverhältnisses der Feinstrukturniveaus der Natriumatome nach dem Stoß die Geschwindigkeitsverteilung für die Atome des Natriumstrahles nicht eingeschränkt. Es ist für diese Messungen somit lediglich zu gewährleisten, dass Targetstrahl und Laserstrahlen sich zeitlich im Wechselwirkungsvolumen treffen. Dazu gibt der Computer ein Signal an einen der Farbstofflaser, woraufhin dieser Triggerpulse mit einer vorgegebenen Repetitionsrate generiert. Diese Triggerpulse werden von einer Elektronik weiterverarbeitet. Diese gibt sofort nach Erhalten eines Triggerpulses einen Triggerpuls an die Düsensteuerung zur Öffnung der Düse weiter wenn ein Signal vom Laser high ist, welches vorgibt, ob mit oder ohne Targetstrahl gemessen werden soll. Nach circa 2.6ms generiert diese Elektronik einen weiteren Triggerpuls zur Ansteuerung des Excimerlasers. Bei Erhalt dieses Triggerpulses generiert der Excimerlaser einen Laserpuls. Die hieraus resultierenden Laserpulse der Farbstofflaser treffen sich im Wechselwirkungsvolumen mit dem Targetstrahl zur Zeit des Arbeitspunktes aus Abbildung 3.6.

Literaturverzeichnis

- [1] OLSGAARD, D. A., M. D. HARVEY, A. SIERADZAN und R. A. LASELL. *Phy. Rev. Lett.*, 69(12):1745–1748, 1992.
- [2] KERNER, C. Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, 1995.
- [3] HELLWEGE, K. H.: *Einführung in die Physik der Molekeln*. Springer Verlag, Berlin, 2 Auflage, 1989.
- [4] NIKITIN, E. E. und YA. UMANSKII: *Theory of Slow Electronic Collisions*. Springer Verlag, Berlin, 1984.
- [5] STUECKELBERG, E. G. G. *Helv. Phys. Acta*, 5:369, 1932.
- [6] KLOSE, S.: *Messung differentieller Wirkungsquerschnitte laserunterstützter Stoßprozesse*. Doktorarbeit, Universität Hannover, Institut für Atom- und Molekülphysik, 1996.
- [7] GOLDSTEIN, R., J. GROSSER, O. HOFFMANN, V. SCHUMANN, D. WÖSSNER, M. JUNGEN und M. LEHNER. *Eur. Phys. J. D*, 114:2144, 2001.
- [8] JUNGEN, M. *Helv. Chim. Acta*, 84:1459, 2001.
- [9] REBENTROST, F., S. KLOSE und J. GROSSER: *Quantum and semiclassical dynamics of differential optical collisions*. *Eur. Phys. J. D*, 1:277, 1998.
- [10] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966.
- [11] GROSSER, J., O. HOFFMANN und F. SCHULZE WISCHELER. *J. Chem. Phys.*, 111(7):2853, 1999.
- [12] GROSSER, J., O. HOFFMANN, S. KLOSE und F. REBENTROST. *Europhys. Lett.*, 39:147, 1997. Das C-Potential ist von R. Düren, unveröffentlicht.
- [13] LAMBDA PHYSIK GMBH, Göttingen: *Dye Laser FL 3002, Instruction Manual*, 1986.

- [14] LAMBDA PHYSIK GMBH, Göttingen: *Excimer Laser System EMG 201 MSC*.
- [15] BERNHARD HALLE NACHFL. GMBH, Berlin: *Katalog S0013 - Standard Programm*, 1997.
- [16] RADZIG, A. A. und B. M. SMIRNOV: *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*. Springer, Berlin, 1985.
- [17] BASHKIN, S. und J. O. STONER JR.: *Atomic Energy Levels and Grotrian Diagrams*. Noth-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975.
- [18] WÖSSNER, O.: *Direkte Beobachtung atomarer Stoßprozesse mit ns- und fs-Laserpulsen*. Doktorarbeit, Universität Hannover, Institut für Atom- und Molekülphysik, 2001.
- [19] SCHMIDTKE, H. J.: *Femtosekunden-Laserspektroskopie an Si- und GaN-Halbleiterclustern unnd Beobachtung von optischen Stößen*. Doktorarbeit, Universität Würzburg, 2000.
- [20] BEIJERINK, H. C. W. und N. C. VERSTER. *Physika C*, 111:321, 1981.
- [21] VERHEIJEN, M. J., H. C. W. BEIJERINK, W. A. RENES und N. F. VERSTER. *Chem.Phys.*, 85:63, 1984.
- [22] VAN VLIEMBERGEN, E. J. W. und OTHERS. *Chem.Phys.*, 96:153, 1985.
- [23] GROSSER, J., O. HOFFMANN und F. REBENTROST. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33:L577–L583, 2000.
- [24] EHEMALS GALILEO ELECTRO-OPTICS CORP; AKTUELL: BURLE INDUSTRIES, INC., Baesweiler, germany. Art.Nr.: S25S10M10.
- [25] WUTZ, M., H. ADAM und W. WALCHER: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig, 3 Auflage, 1986.
- [26] OLANDER, D. R., R. H. JONES und W. J. SIEKHAUS. *J. of Applied Phys.*, 41(11):4388–4391, 1970.
- [27] SIEKHAUS, W. J., R. H. JONES und D. R. OLANDER. *J. of Applied Phys.*, 41(11):4392–4403, 1970.
- [28] PAULI, H. In *Atomic and Molecular Beam Methods*, chapter 2. G. Scoles, 1988.
- [29] GENERAL VALVE COORPORATION, Fairfield, New Jersey: *Series 9 High Speed Solenoid Valve, IOTA ONE Pulse Driver Operating Manual*, 1990/94.
- [30] HOFFMANN, O.: *Realisierung und Analyse eines gepulsten Molekularstrahles aus einer Kapillare*. Diplomarbeit, Universität Hannover, Hannover, April 1995.

- [31] LUND, L. M. und A. S. BERMANN. *J. Appl. Phys.*, 37:2489, 1966.
- [32] LUND, L. M. und A. S. BERMANN. *J. Appl. Phys.*, 37:2496, 1966.
- [33] OLEANDER, D. R. und V. KRUGER. *J. Appl. Phys.*, 40:4650, 1969.
- [34] LANDOLT, H. und R. BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, Band 2/5a. Springer Verlag, Berlin, 6 Auflage, 1969.
- [35] MILLER, D. R. In: *Atomic and Molecular Beam Methods*, Kapitel 2. G. Scoles, 1988.
- [36] DR. SJUTS OPTOTECHNIK GMBH, Katlenburg Lindau: *Elektronenvervielfacher-Kanäle Serie KBL*.
- [37] VALVO UNTERNEHMENSBEREICH BAUELEMENTE DER PHILIPS GMBH, Hamburg: *Channeltron X919A1, Datenbuch*, 1986/1987.
- [38] FAST COMTEC COMMUNICATION TECHNOLOGY GMBH, Oberhaching: *MCD-2 Dual Input Multiscaler/Multichannel Analyzer, User Manual*, 1996.
- [39] NATIONAL ENGINEERING LABORATORY EG&G IDAHO INC., Idaho Falls: *Sirmion, Electrostatic Lens Analysis And Design Program*, 1988.
- [40] MÄTZING: *Eine Methode zur Untersuchung von Stoßprozessen*. Doktorarbeit, Universität Hannover, Institut für Atom- und Molekülphysik, 1994.
- [41] GUNDELFINGER, D. A. Diplomarbeit, Universität Hannover, 1993.
- [42] NATIONAL INSTRUMENTS, Austin, Texas: *LabVIEW User Manual*, 2000. www.faulhaber.com.
- [43] IOTECH, INC., Cleveland: *DaqBoard/2000 16-Bit: Programmer's Manual, Producing Custom Software for Data Acquisition Systems, p/n 1008-0901 Rev. 2.0*.
- [44] VARGAFTIK, N. B.: *Handbook of physical properties of liquids and gases*. Springer Berlin, 2 Auflage, 1975.
- [45] HOFFMANN, O.: *Direkte Beobachtung von atomaren und molekularen Stoßpaaren*. Doktorarbeit, Universität Hannover, Institut für Atom- und Molekülphysik, 1999.
- [46] M. Jungen *private Mitteilungen*.
- [47] F. Rebentrost *private Mitteilungen*.

- [48] CHILD, M. S.: *Molecular Collision Theory*. Academic Press, New York, 1974.
- [49] GOLDSTEIN, R., J. GROSSER, O. HOFFMANN, D. WÖNER, G. GERBER und H.-J.SCHMIDTKE. *Chem Phys Letters*, 361:29–34, 2002.
- [50] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure, I Spectra of Diatomic Molecules*, Band 1. Krieger Publishing Company, Malabar Florida, 1989.
- [51] ALONSO, M. und E. J. FINN: *Quantenphysik*.
- [52] FAG OEM UND HANDEL AG: *FAG Wälzlager, Kugellager · Rollenlager · Gehäuse · Zubehör*, 1999.
- [53] FAULHABER GROUP, Schönaich, germany: *Brushless DC-Servomotors, Electronic Commutation, 2,6mNm, Series 1623 ...B*. www.faulhaber.com.
- [54] MÄDLER GMBH: *Antriebsselemente und Normteile; Getriebe und Getriebemotoren*, November 1999.
- [55] FAULHABER GROUP, Schönaich, germany: *Motion Controller, 2-Quadrant PWM for Brushless DC-Servomotors*, 2000.
- [56] NÜRMAN, D.: *Das große Werkbuch Elektronik*. Franzis, 1989.
- [57] HOROWITZ, P. und W. HILL: *The art of electronics*. Cambridge University Press, 2 Auflage, 1989.
- [58] TIETZE, U. und C. SCHENK: *Halbleiter- Schaltungstechnik*. Springer Verlag, 2 Auflage, 1971.
- [59] ORTEC INCORPORATED AN EG&G COMPANY, USA: *Gate and Delay Generator, Operating and Service Manual*, 1968.

Danksagungen

Mein Dank gilt vielen Leuten. Einige sollen hier namentlich erwähnt werden:

Prof. Dr. J. Grosser danke ich für die Vergabe der Doktorarbeit und für seine Unterstützung, vor allem auch in schwierigen Zeiten der Arbeit.

Elke Möbius sei für die liebevolle Unterstützung während der langen Zeit gedankt und für die Geduld, bis zum Ende mit mir durchzuhalten. Dabei sei auch gleich Hannes Eric erwähnt, der zum Ende der Arbeit anfang mein Leben mit viel Lachen und erstaunlich wenig Nachtschlaf zu begleiten. Natürlich sind auch mein Vater und meine Mutter zu nennen, deren Leben ich im Jahre 1972 anfang, zu begleiten.

Den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe C. Figl, O. Hoffmann, A. Grimpe, T. Schmidt, S. Soltek und S. Leinhäuser als beinahe Mitglied sei gedankt für viele Unterstützung mit Rat und Tat, sowie manches schöne Dartspiel. Peter Wilhelms sei erwähnt, der bis zuletzt mein Dartmeister blieb und mir ein wertvoller Kollege war.

Dirk Wößner sei speziell hervorgehoben. Er hat die wesentliche Arbeit zu den Zeitaufgelösten Messungen gemacht. Wir hatten eine aufregende Messphase mit Vogelzweischern am Meer.

F. Rebentrost hat so manche Rechnung deren Ergebnis in dieser Arbeit zu sehen ist maßgeblich unterstützt oder gar selber durchgeführt. M. Jungen gilt mein Dank für die Überlassung von Potentialen und berechneten Übergangsdipolmomenten.

Die vielen Mitarbeiter der Werkstatt haben mich besonders tatkräftig unterstützt. Ohne sie würde ich noch in ein paar Jahren nicht mit der Arbeit fertig sein. Vor allem sei M. Marquards außerordentliches Geschick und seine Bereitschaft zu technischen Diskussionen hervorgehoben. Aber auch J. Claus, H. Lehmann, P. Schauzu und S. Bertram waren immer hilfreich. Es hat mir fast immer viel Spass gemacht, in die Werkstatt zu gehen.

Sabine Ruhmkorf hat mir weitestgehend den Rücken von Verwaltungskram freigehalten.

Mit J. Paul erarbeitete ich zusammen die Elektronik zum Chopper. Er war auch immer da, wenn ich andere Elektronik- oder Computerprobleme hatte. H. Zur Mühlen war so freundlich mir die Elektronik zum Chopper zu löten. K. Luckmann hat mir stets bei Computerproblemen speziell bei Shellscripten und Problemen mit unserem Programmserver Wega geholfen. H. Glanz hat mit mir Laser repariert und mir Elektronik gelötet, bis er der Uni aufgrund mangelnder Unterstützung durch seine Vorgesetzten gekündigt hat. Ich habe ihn so manches Mal vermisst.

Dr. F. O. Kopp ist zu danken für die Hinweise zur Lagerung des Motors.

B. Paschilk hat so manchen Rechtschreibfehler rauskorrigiert. Sogar in der Literaturliste.

Nicht zu vergessen die deutsche Forschungsgemeinschaft, die mich die vier Jahre bezahlt hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Ralf Goldstein geboren am 31 Januar 1972
in Celle
verheiratet, ein Kind
evangelisch-lutherisch

Schulbildung

Juli 1992 : Abitur am Johannes Kepler
Gymnasium in Garbsen

Wehrdienst

Jul. 1992 bis Jun. 1993 : Wehrdienst

Hochschulstudium

Okt. 1993 bis Dez. 1999 : Studium der Physik an der
Universität Hannover

Apr. 1996 : Vordiplom

Aug. 1998 bis Aug. 1999 : Diplomarbeit am Institut für
Physikalische Chemie und
Elektrochemie

Dez. 1999 : Diplom

Feb. 2004 : Doktorprüfung

Arbeitsverhältnisse

Jan. 2000 bis Dez. 2003 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter
der Universität Hannover
Institut für Atom und Molekülphysik
Abteilung atomare Prozesse

Seit Jan. 2004 : Kindererziehungszeit

Veröffentlichungen von Ralf Goldstein bis Dez. 2003

P. Heitjans, A. Schirmer, P. Nass, R. Goldstein, R. Winter *Nuclear spin relaxation of ^8Li in alkali-aluminosilicates* BENSCH Experimental Report p.232-233, 1998

R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, V. Schumann, D. Wößner, M. Jungen, M. Lehner *Electronic structure of the NaN_2 and NaC_2H_2 collision complexes: experiment and theory* J. Chem. Phys. **114**, 2144 (2001).

R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, M. Jungen, M. Lehner, F. Reberndrost, D. Wößner *Differential optical collision experiments* In: AIP Conf. Proceedings **559** (15th ICSSL, Berlin 2000) p. 366, AIP Press 2001.

C. Figl, A. Grimpe, R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, F. Reberndrost, D. Wößner, M. Jungen, M. Lehner, Proc. ISPEAC, Kiyazma (Moskau) 2001 *Direct observation of atom-molecule collisions by optical excitation* Russ. J. Phys. Chem. **76**, suppl. 1, 90 (2002).

R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, D. Wößner, G. Gerber, H.-J. Schmidtke *Femtosecond crossed beam study of atom-atom collisions* Chem. Phys. Letters **361**, 29 (2002).

C. Figl, R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, F. Reberndrost *Observation of elementary nonadiabatic processes in atom-atom and atom-molecule collisions*, Proc. Int. Sem. Mol. Interactions and Differential Scattering St. Andreasberg 2002, Russ. J. Phys. Chem., accepted

R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, F. Reberndrost *Direct observation of the geometry of $\text{Na} + \text{molecule}$ collision pairs* Proc. Int. Sem. Mol. Interactions and Differential Scattering St. Andreasberg 2002, Russ. J. Phys. Chem., accepted

R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, H.-J. Schmidtke, D. Wößner *Femtosecond crossed beam study of atom-atom-collisions* Proc. Int. Sem. Mol. Interactions and Differential Scattering St. Andreasberg 2002, Russ. J. Phys. Chem., accepted