

Erzeugung kalter SO₂ Moleküle zur Untersuchung ihrer schweltnahen Photodissoziation

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Sebastian Jung
geboren am 08.01.1977 in Burgwedel

2006

Referent: Prof. Dr. E. Tiemann
Korreferent: Prof. Dr. K. Danzmann
Tag der Promotion: 07. Juli 2006

Zusammenfassung

Sebastian Jung

Erzeugung kalter SO₂ Moleküle zur Untersuchung ihrer schweltnahen Photodissoziation

Im Rahmen des Projektes „Deceleration of SO₂: Photodissociation of molecules at rest and generation of cold SO and O“ wurde ein Stark-Abbremsler zur Erzeugung kalter und langsamer SO₂ Moleküle entworfen und aufgebaut. Dieser Abbremsler besteht aus 140 in einer Reihe angeordneten Elektrodenpaaren (Abbremslerstufen), die inhomogene elektrische Felder erzeugen. Durch die Wechselwirkung des permanenten elektrischen Dipolmomentes mit den inhomogenen elektrischen Feldern werden die SO₂ Moleküle entlang der Abbremslerachse geführt. Durch periodisches Schalten der Felder mit zeitlich abnehmender Schaltfrequenz werden die SO₂ Moleküle gebremst. Dieser Abbremsler bildet den Kern einer Hochvakuum-Molekularstrahlapparatur, deren wichtigste Elemente eine Düse mit Skimmer zur Erzeugung eines dichten und langsamen Molekülstrahls, ein Hexapol zum Bündeln des divergenten Molekülstrahls, der Stark-Abbremsler und mehrere Beobachtungszonen zur Untersuchung der Molekülstrahleigenschaften sind. Zur Auslegung der Apparateparameter wurde ein Simulationsprogramm zur Berechnung von Trajektorien der SO₂ Moleküle in der Apparatur entwickelt. Das Programm beschreibt mit Hilfe einer Monte-Carlo-Methode die Strahlerzeugung in der Düse und berechnet die Ablenkung der SO₂ Moleküle im Hexapolfeld sowie die Bewegung der Moleküle im Stark-Abbremsler. Es erlaubt die Ausgabe eines simulierten Flugzeitspektrums, das mit gemessenen Flugzeitspektren verglichen werden kann. Mit der Molekularstrahlapparatur gelang es, durch Verwendung von Xenon als Trägergas und durch Kühlung der Düse, einen SO₂ Strahl mit einer Longitudinalgeschwindigkeit von nur 300 m/s zu erzeugen. Erstmals konnte die Funktion eines Hexapols als Linse für den SO₂ Strahl demonstriert und ein quantitatives Verständnis der Hexapolwirkung erreicht werden. Durch Variation der Hexapolspannung gelang es, die Brennweite des Hexapols so einzustellen, dass der Molekülfluss im Abbremsler signifikant erhöht wurde. Mit dem Stark-Abbremsler konnten erstmalig SO₂ Moleküle abgebremst werden. Die 140 Stufen des Stark-Abbremslers bewirkten eine Reduzierung der kinetischen Energie der SO₂ Moleküle um bis zu 42%. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein 326-stufiger Stark-Abbremsler entworfen, mit dem SO₂ bis zum Stillstand abgebremst werden soll, und mit dem Aufbau begonnen. Die so erzeugbaren kalten und langsamen SO₂ Moleküle sollen in die Fragmente SO und O photodissoziiert werden.

Da dieser Photodissoziationsprozess in elektrischen Feldern stattfinden soll, wurde im Vorgriff auf die geplanten Experimente das Dipolmoment des photodissoziierenden \tilde{C}^1B_2 Zustandes gemessen. Dazu wurde die Starkverschiebung einzelner Rotationslinien in einem homogenen elektrischen Feld bei unterschiedlichen Feldstärken bestimmt. Auf diese Weise gelang es erstmals, das Dipolmoment des \tilde{C}^1B_2 Zustandes zu ermitteln.

Schlagnvorte: Stark-Abbremsung, SO₂, Photodissoziation, Starkeffekt

Abstract

Sebastian Jung

Generation of cold SO₂ molecules to investigate near-threshold photodissociation.

Within the project ‘Deceleration of SO₂: Photodissociation of molecules at rest and generation of cold SO and O’ a Stark decelerator was designed and constructed to generate cold and slow SO₂ molecules. This Stark decelerator consists of a chain of 140 equidistant pairs of electrodes (deceleration stages), producing inhomogeneous electric fields. The interaction of the permanent electric dipole moment with the inhomogeneous electric fields transversely guides the molecular beam. The SO₂ molecules are decelerated by switching the electric fields with decreasing switching frequency. The decelerator is the main part of a high vacuum molecular beam apparatus, which consists of the following elements: a nozzle to generate a dense and slow molecular beam, a hexapole to focus the divergent molecular beam, the Stark decelerator, and several observation zones to investigate the molecular beam properties. For selecting appropriate dimensions and voltages of the hexapole and the decelerator, a simulation programme was developed to calculate the trajectories of the SO₂ molecules in the apparatus. By means of a Monte-Carlo-method the programme describes the molecular beam generation in the nozzle and calculates the deflection of the SO₂ molecules in the hexapole field and the motion of the molecules in the Stark decelerator. The programme allows the output of a simulated time of flight spectrum, which can be compared with measured time of flight spectra. With the molecular beam apparatus it was possible to generate a SO₂ beam with a longitudinal velocity below 300 m/s by using Xenon as carrier gas and cooling of the nozzle. The function of a hexapole as a lens for the SO₂ beam was demonstrated for the first time. A quantitative understanding of the hexapole influence was reached. By varying the hexapole voltage it was possible to adjust the focal length of the hexapole and thus to enhance the molecular flux in the decelerator significantly. By the Stark decelerator SO₂ molecules were decelerated for the first time. The 140 deceleration stages caused a reduction of the kinetic energy of the SO₂ molecules up to 42%. Based on these results the design was completed with the help of the above mentioned simulation programmes and the construction of a decelerator with 326 stages was started. It should allow to bring the SO₂ molecules to standstill. In this way producible cold and slow SO₂ molecules shall be photodissociated into the fragments SO and O. Since the photodissociation process will take place in electric fields, precise knowledge of the dipole moment of the photodissociating \tilde{C}^1B_2 state is essential. It was measured via the Stark shift of several rotational lines in a homogeneous electric field at different electric field strength settings. This is the first measurement of the dipole moment of SO₂ in the \tilde{C}^1B_2 state.

Keywords: Stark deceleration, SO₂, photodissociation, Stark effect

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Motivation	7
1.2	Aufgabenstellung	9
2	SO₂ in elektrischen Feldern	11
2.1	Abbremsung polarer Moleküle in elektrischen Feldern	11
2.2	Rotationsstruktur des SO ₂	13
2.3	Starkeffekt des SO ₂	18
2.4	Rotationspektren	22
2.5	Rotationsstruktur und Starkeffekt des SO	25
3	Simulation der Experimente	27
3.1	Prinzipieller Experimentaufbau	27
3.2	Simulationsprogramm für Trajektorien	28
3.2.1	Anforderungen	28
3.2.2	Programmstruktur	29
3.2.3	Strahlquelle	29
3.2.4	Trajektorie im elektrischen Feld	30
3.2.5	Programmausgabe	33
3.3	Hexapol	34
3.4	Abbremser	39
3.4.1	Longitudinale Bewegung im Abbremser	42
3.4.2	Transversale Bewegung im Abbremser	48
3.5	Optimierung des Abbremsers	51
3.6	Phasenraum des optimierten Abbremsers	55
3.7	Programm zur Strahlcharakterisierung	61
4	Experimenteller Aufbau	65

4.1	Vakuumsystem	65
4.2	Lasersystem	67
4.3	Molekülstrahlerzeugung	68
4.4	Fluoreszenzmessung und Messdatenerfassung	71
4.5	Aufbau Starkeffekt-Messung	73
4.6	Hochspannungsansteuerung	74
4.7	Hexapol und Abbremsler	76
5	Ergebnisse und Interpretation	83
5.1	Experimente zum Molekülstrahl	83
5.1.1	Geschwindigkeitsreduzierung	84
5.1.2	Rotationstemperatur des Strahls	86
5.1.3	Messung der Rotationsstruktur	88
5.2	Realisierung des Hexapol	91
5.3	Realisierung des Abbremsers	96
5.3.1	Transversale Bündelung	96
5.3.2	Abbremsler bei verschiedenen Phasenwinkeln	97
5.4	Messungen zum Starkeffekt des \tilde{C} -Zustandes	101
5.5	Photodissoziation in elektrischen Feldern	104
6	Nächste Schritte und Ziele	111
6.1	Beobachtung der Überschussenergien	111
6.2	Abbremsung bis zum Stillstand	116
7	Zusammenfassung und Ausblick	121

Abbildungsverzeichnis

2.1	Feldlinien zwischen Elektroden unterschiedlicher Polarität.	12
2.2	Verteilung der kinetischen Energie für Molekülstrahlen verschiedener Spezies.	13
2.3	Lage der Hauptträgheitsachsen und Symmetrieebenen im SO ₂ Molekül.	14
2.4	Starkeffekt des SO ₂ Grundzustandes.	21
2.5	Berechnete Spektren des Übergangs $\tilde{X}, v=0$ nach $\tilde{C}, v=(1,4,2)$	23
2.6	Berechnete Spektren des Übergangs $\tilde{X}, v=0$ nach $\tilde{C}, v=(1,4,2)$ im elektrischen Feld.	25
3.1	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.	27
3.2	Berechnete Energieaufspaltung in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke für zwei sich kreuzende Zustände.	31
3.3	Starkenergie in einem Hexapol bzw. in einem Quadrupol.	35
3.4	Starkeffekt des $J_{K_-K_+} = 1_{11}$ Rotationszustandes mit $M = 0$	36
3.5	Isolinien der elektrischen Feldstärke eines Hexapols.	38
3.6	Berechnete Trajektorien von SO ₂ Molekülen durch den Hexapol.	39
3.7	Elektrisches Feld zweier Elektroden mit entgegengesetzter Polarität.	40
3.8	Schematische Darstellung des Stark-Abbremsers.	41
3.9	Abstand zwischen den Schaltzeitpunkten eines Abbremsers für unterschiedliche Phasenwinkel.	42
3.10	Verlauf der Starkenergie entlang der Molekülstrahlachse in einer Abbremserstufe.	43
3.11	Phasenstabilitätsdiagramme für drei Phasenwinkel des synchronen Moleküls.	45
3.12	Zeitabhängigkeit des relativen Phasenwinkels und der longitudinalen Relativgeschwindigkeit für Moleküle in der Stabilitätsregion.	46

3.13	Phasenraum einer 1D Simulation eines Abbremsers mit 140 Stufen für verschiedene longitudinale Startgeschwindigkeiten.	47
3.14	Teilchentrajektorien im Innern des Abbremsers.	49
3.15	Transversale Oszillationsfrequenz im Abbremsers als Funktion des Phasenwinkels.	49
3.16	Teilchentrajektorien im Innern des 140-stufigen Abbremsers. . . .	50
3.17	Relative Teilchenzahl im Abbremsersquerschnitt in Abhängigkeit von der Flugstrecke bei unterschiedlichen Hexapolspannungen. . .	52
3.18	Relative Teilchenzahl im Abbremsersquerschnitt in Abhängigkeit von der Flugstrecke bei unterschiedlichen Hexapolspannungen für Transversalgeschwindigkeit kleiner als 1,80 m/s.	53
3.19	Relative Teilchenzahl am Abbremsersausgang in Abhängigkeit von der Hexapolspannung.	54
3.20	Momentaufnahmen des Phasenraums innerhalb eines 330 stufigen Abbremsers.	56
3.21	Simuliertes Flugzeitspektrum hinter dem Abbremsers.	57
3.22	Bündel abgebremster Moleküle im Geschwindigkeits-Zeit-Raum. .	58
3.23	Phasenraum eines Bündels von SO ₂ Molekülen, das im Potential des Abbremsers gefangen ist.	60
3.24	Flugzeitspektren in einem Abstand von 1 cm und 100 cm hinter der Düse aufgenommen.	62
4.1	Darstellung des modularen Vakuumkammersystems.	66
4.2	Zeichnung der modifizierten Magnetspulendüse.	69
4.3	Darstellung der Abbildungsoptik zur Fluoreszenzbeobachtung. . .	71
4.4	Darstellung der Streulichtunterdrückung.	72
4.5	Experimenteller Aufbau zur Messung des Starkeffektes.	73
4.6	Darstellung der Hochspannungsansteuerung für den Abbremsers. .	75
4.7	Schematische Zeichnung des Abbremsersaufbaus.	76
4.8	Zeichnung des Hexapolhalters und der Elektrodenanordnung. . . .	77
4.9	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberflächen des Abbremsers.	78
4.10	Maßstabsgetreue Zeichnung des Abbremsers.	80
4.11	Geometrie einer Isolatorhalterung und elektrische Äquipotentiallinien am Isolatorhalter.	81
5.1	Molekülstrahlgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der eingestellten Düsentemperatur.	85
5.2	Molekülstrahlgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom eingestellten Reservoirdruck.	86
5.3	Rotationsspektrum des Übergangs $\tilde{X}, v'' = (0, 0, 0)$ nach $\tilde{C}, v' = (1, 4, 2)$	87

5.4	Relative Besetzung des Rotationsniveaus $J_{K-K_+} = 1_{11}$ in Abhängigkeit von der Rotationstemperatur.	88
5.5	LIF-Spektrum des Übergangs $\tilde{X}, v'' = (0, 0, 0)$ nach $\tilde{C}, v' = (3, 0, 0)$	89
5.6	Rotationsspektrum der $(5, 1, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ -Bande.	90
5.7	Rotationsspektrum der $(1, 4, 2) \leftarrow (0, 0, 0)$ -Bande.	92
5.8	Starkenergie eines Moleküls im Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$ in einem Hexapolfeld.	94
5.9	Fluoreszenzsignale hinter dem Hexapol bei Anregung des $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ -Rotationsübergangs in Abhängigkeit von der Hexapolspannung.	95
5.10	Fluoreszenzsignale bei Laseranregung des $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ Rotationsübergangs.	97
5.11	Flugzeitspektrum hinter dem Abbremsers.	98
5.12	Phasenraumverteilung der abgebremsten Bündel.	99
5.13	Beobachtete Ankunftszeit abgebremster Molekülbündel bei verschiedenen Phasenwinkeln.	100
5.14	Ankunftszeit abgebremster Molekülbündel bei verschiedenen Phasenwinkeln.	101
5.15	Scan über das Vibrationsniveau $(5, 1, 0)$ des $\tilde{C} \ ^1B_2$ Zustandes.	102
5.16	Verschiebung und Aufspaltung der Rotationslinien des Übergangs $(0, 0, 0)$ nach $(5, 1, 0)$ bei Variation der elektrischen Feldstärke.	103
5.17	Diagramme der im elektrischen Feld verschobenen Niveaus des $\tilde{C} \ ^1B_2$ Zustandes.	106
5.18	Mischung unterschiedlicher J bei Variation der elektrischen Feldstärke.	108
5.19	Berechnete Übergänge aus dem Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{11}, M = 0$ für verschiedene elektrische Feldstärken.	110
6.1	Momentaufnahmen des Phasenraums eines in Strahlrichtung frei expandierenden Molekülstrahlpulses.	114
6.2	Geschwindigkeit des synchronen Moleküls nach Durchlaufen eines 326-stufigen Abbremsers für verschiedene Phasenwinkel.	117
6.3	Simulation des Flugzeitspektrums hinter einem 326-stufigen Abbremsers.	118

KAPITEL 1

Einleitung

1.1 Motivation

Kalte Gase von Molekülen haben in den letzten Jahren zunehmende Aufmerksamkeit erregt. Vor allem das Gebiet der kalten Moleküle wurde durch Experimente mit ultra-kalten atomaren Gasen, aus denen kalte molekulare Wolken erzeugt werden können, stimuliert. Wichtige Ergebnisse sind unter anderem Atom-Molekül-Kohärenzen in Bose-Einstein-Kondensaten [1] und die Erzeugung komplexer Teilchen wie Cs_4 mittels Feshbach-Rampen [2]. Die Kontrolle von Übergängen zwischen den Komponenten eines mehrkomponentigen Gases stellt dabei eine große Herausforderung dar. Diese Forschungsarbeiten sind sehr dicht mit dem neu auftauchenden Feld der ultra-kalten Chemie [3] verbunden. Für die Größe von Ratenkoeffizienten spielen unter solchen Bedingungen das Schwell- und das Resonanzverhalten die entscheidende Rolle [4, 5], da bei den niedrigen Temperaturen nur eine sehr begrenzte Anzahl von Partialwellen zu den Prozessen beitragen. Kürzlich wurde die Wechselwirkung von ultra-kalten Molekülen mit ultra-kalten Atomen beobachtet [6, 7]. Die Beschreibung dieses Stoßes basiert auf den Quanteneigenschaften des Prozesses bei sehr niedrigen Temperaturen und muss entsprechend beschrieben werden. Kalte molekulare Wolken sind aber auch an sich sehr interessant. Sie waren der wesentliche Bestandteil für Experimente, wie zum Beispiel für kürzlich an Hydroxylradikalen durchgeführten Präzisionsmessungen [8], mit denen zukünftig vielleicht die Grenze für eine Zeitabhängigkeit der Feinstruktur-Konstante weiter verschoben werden kann. In diesem Experiment konnte der Mikrowellenübergang des OH Grundzustandes λ -Dubletts mit bisher nicht erreichter Präzision gemessen werden. Das Hydroxyl-Radikal hat insbesondere hohe astrophysikalische Relevanz. Folglich wächst das Interesse an der Dynamik und der Wechselwirkung dieser Systeme sehr schnell, und neue Systeme mit interessanten Eigenschaften sollten erforscht werden.

Der Prozess der schwellnahen Photodissoziation, der in dieser Arbeit diskutiert

werden soll, ist eine neue Methode zur Erzeugung anderer Sorten von kalten Molekülen und Atomen. Freie Radikale können so leicht erzeugt werden, die durch bekannte Methoden wie Laserkühlung wohl nicht erreichbar sind. Sie bieten interessante Aussichten für unterschiedliche Untersuchungen, insbesondere zur kalten Chemie. Nur wenige innere Zustände der Fragmente werden besetzt, da die Dissoziation nahe der Schwelle geschieht. Außerdem kann eine räumliche Ausrichtung der Fragmente erwartet werden, die die Untersuchung von Stößen und Reaktionen besonders interessant macht.

SO₂ ist ein idealer Kandidat für diese Untersuchungen, da umfangreiche spektroskopische Daten sowohl für seinen elektronischen Grundzustand, als auch für einige seiner elektronisch angeregten Zustände vorhanden sind. Darüber hinaus war das SO₂ Molekül Gegenstand vieler detaillierter theoretischer Untersuchungen [9, 10, 11]. Besonders der \tilde{C}^1B_2 Zustand hat großes Interesse erweckt, da er in die Fragmente SO und O prädissoziiert [12]. Beide Fragmente liegen in ihrem elektronischen Grundzustand vor. Es wurde beobachtet, dass Niveaus dicht an der Dissoziationsschwelle besetzt werden können, so dass Fragmente mit vergleichsweise kleiner Überschussenergie erzeugt werden [13, 14]. SO₂ ist dementsprechend ein hervorragend geeignetes Molekül für Untersuchungen nahe der Dissoziationsschwelle. An einem solchen System kann die Dynamik eines nicht zu komplexen Moleküls studiert werden. Es kann als ein guter Prüfstein für Berechnungen der molekularen Dynamik dienen, bei dem eine gute Genauigkeit nahe der Reaktionsschwelle erwartet werden kann. Die Zahl der erlaubten Dissoziationskanäle ist klein [15]. Daher ist die Fragmentierung von SO₂ in kaltes SO und O ein Schritt in Richtung quantenbestimmter Reaktionen.

Um den vollen Vorteil aus der kleinen Überschussenergie der Fragmente zu ziehen, ist es allerdings notwendig, eine Wolke kalter SO₂ Moleküle zu erzeugen. Hierfür scheint die Stark-Abbremsung [16, 17] eine gut geeignete Methode zu sein. Um SO₂ bis zum Stillstand abzubremsen, sind unter typischen technischen Bedingungen etwa 340 Hochspannungs-Stufen nötig, wie in [17] berichtet wird. Diese hohe Anzahl von Stufen ist trotz des großen Dipolmoments $\mu_b(\tilde{X}) = 1,633$ D [18] des SO₂ erforderlich, weil die Molekülmasse vergleichsweise groß ist.

Die Photodissoziation kann auch in elektrischen oder magnetischen Feldern durchgeführt werden, so dass die beteiligten Energieniveaus und Dissoziationsasymptoten verschoben werden. Daher sollte es möglich sein, die Niveaus sogar noch dichter an die Dissoziationsschwelle heranzuschieben, und damit die kinetische Energie der Fragmente zu variieren und einzustellen. Zur Zeit sind drei Vibrationsniveaus bekannt [15], die mögliche Kandidaten für diese Untersuchungen sind. Dies sind die (1,4,2), (3,1,2) und (5,1,0) Banden des \tilde{C}^1B_2 Zustandes, die energetisch dicht an den Vibrationszustände $v = 0, 1$ bzw. 2 der Fragmente SO plus 3P_2 des Fragmentes O liegen.

1.2 Aufgabenstellung

Diese Arbeit ist der erste Teil eines Forschungsprojektes zur Erzeugung von langsamen und kalten SO_2 Molekülen und zur Untersuchung ihrer schweltnahen Photodissoziation. Zu diesem Zweck wird eine Molekularstrahlapparatur entwickelt und aufgebaut, dessen wesentliche Elemente eine Molekülstrahlquelle zur Erzeugung eines dichten und langsamen Molekülstrahls, ein Hexapol zum Bündeln des divergenten Molekülstrahls, ein Stark-Abbremsers zum Abbremsen der Moleküle und mehrere Beobachtungszonen zur Untersuchung der Molekülstrahleigenschaften sind. Zur Auslegung der Apparateparameter und zur Simulation und Interpretation der Experimente wird begleitend ein Simulationsprogramm entwickelt. Während des experimentellen Aufbaus sind in jeder Aufbaustufe Messungen durchzuführen, um die Funktion der einzelnen Komponenten zu prüfen und zu optimieren. Den Abschluß der Arbeit bilden Untersuchungen der Molekülstrahleigenschaften hinter dem Stark-Abbremsers.

Die Entwicklung der *Molekülstrahlquelle* soll sich weitestgehend an dem Konzept der Gruppe von G. Meijer orientieren. Mit diesem Konzept gelang bereits die Erzeugung eines dichten und langsamen Strahls leichterer Moleküle. Ein dichter und langsamer SO_2 Strahl ist für die geplanten Experimente essentiell, um die Konstruktion des Stark-Abbremsers zu vereinfachen bzw. überhaupt möglich zu machen. Ein Überschallmolekülstrahl bietet dafür ideale Voraussetzungen, da die adiabatische Expansion zum Kühlen der molekularen Freiheitsgrade genutzt werden kann, und damit ein Strahl mit hoher Phasenraumdicke vorliegt. Durch geeignete Wahl des Trägergases und durch eine Kühlung der Düse kann ein Molekülstrahl mit kleiner mittlerer Geschwindigkeit erzeugt werden. Zu Beginn dieser Arbeit ist eine eingehende Untersuchung und Optimierung des Molekülstrahls nötig, um die Molekülstrahleigenschaften auf die mit dem Stark-Abbremsers durchzuführenden Experimente anzupassen. Die Charakterisierung des Molekülstrahls soll mittels Flugzeitmessungen erfolgen.

Nach dem Aufbau und der Charakterisierung eines geeigneten Molekülstrahls wird basierend auf den Ergebnissen der Trajektoriensimulationen ein elektrostatischer *Hexapol* geplant und aufgebaut. Das elektrische Feld des Hexapols dient als Linse für den Molekülstrahl. Mit Hilfe dieser Linse werden die Trajektorien der Moleküle in den Eingang des Stark-Abbremsers gelenkt. Es muss geklärt werden, ob der Teilchenfluss im Stark-Abbremsers durch die Verwendung des Hexapols erhöht werden kann. Die Aberation einer Hexapol-Linse, die zum Beispiel durch den nicht-linearen Starkeffekt der erwogenen SO_2 Niveaus entsteht, soll untersucht werden. Ein gutes Verständnis der Vorgänge im Hexapol und das auf dieser Grundlage weiterentwickelte Programm zur Trajektoriensimulation erlaubt realistische Vorhersagen für den Stark-Abbremsers und dessen Konstruktion.

Der *Stark-Abbremsers* nutzt die Kraft, die bei der Wechselwirkung des permanenten elektrischen Dipolmomentes mit einem äußeren inhomogenen elektrischen Feld entsteht. Die Bewegungsenergie der Moleküle wird durch zeitliche Variation

der elektrischen Felder schrittweise reduziert. Da mit dem schweren SO_2 auf dem Gebiet der Stark-Abbremsung Neuland betreten wird, besonders was die Länge der Abbremsstrecke betrifft, wird zunächst ein Prototyp entworfen, mit dem die SO_2 Moleküle noch nicht wirklich zum Stillstand gebracht werden können. Angestrebt wird jedoch eine signifikante Reduzierung ihrer kinetischen Energie. Der Stark-Abbremsers wird bereits in dieser ersten Aufbaustufe so viele Abbremsstufen besitzen, dass die in anderen Arbeitsgruppen verwendeten leichten Moleküle (CO , NH_3 , ND_3 , OH) bis zum Stillstand abgebremsst werden können. Der Stark-Abbremsers bekommt ein modulares Design, so dass die Anzahl an Abbremsstufen in Zukunft leicht erhöht werden kann.

Zur Auslegung der Apparateparameter wird ein *Simulationsprogramm* zur Berechnung von Trajektorien der SO_2 Moleküle in der Apparatur entwickelt. Das Programm soll die Strahlerzeugung in der Düse beschreiben und die Trajektorien von SO_2 Molekülen in elektrostatischen und geschalteten elektrischen Feldern berechnen. Darüberhinaus soll das Programm die Ausgabe simulierter Flugzeitspektren erlauben, die mit gemessenen Flugzeitspektren verglichen werden können. Die experimentellen Erfahrungen und die mit der Trajektorien-simulation gewonnenen Informationen legen die Grundlage für den Aufbau eines Stark-Abbremsers, mit dem SO_2 bis zum Stillstand abgebremsst werden kann.

Im Vorgriff auf die zukünftigen Experimente wird in dieser Arbeit die Manipulation der *schwellnahen Photodissoziation* von SO_2 in elektrischen Feldern untersucht. Der bereits beschriebene Prozess der schwellnahen Photodissoziation läuft über die Prädissoziation des $\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2$ Zustandes im SO_2 ab. Die Überschussenergien der bei der Photodissoziation entstehenden Fragmente SO und O liegen in Abhängigkeit vom Dissoziationskanal im Bereich weniger 100 mK. Findet der Dissoziationsprozess in elektrischen Feldern statt, so verursacht der Starkeffekt eine Verschiebung der Energieniveaus des SO_2 Moleküls und auch der Fragmente SO und O . Daher sollte es möglich sein, die Niveaus dichter an die Dissoziationsschwelle heranzuschieben und Resonanzstrukturen bei geringen kinetischen Energien zu beobachten. Die genaue Kenntnis der Starkverschiebungen ist wichtig, um über die Machbarkeit solcher Experimente zu entscheiden. Das Dipolmoment des SO_2 Grundzustandes [18] und einiger angeregter Zustände [19, 20] ist bekannt. Das Dipolmoment des für die Prädissoziation in Betracht kommenden $\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2$ Zustandes ist nicht bekannt und soll in dieser Arbeit experimentell bestimmt werden. Parallel dazu müssen auch die Molekülkonstanten besonders für einige energetisch höher liegende Vibrationsniveaus des SO_2 bestimmt werden, da hierfür die in früheren Experimenten [13, 14] erreichte Genauigkeit der Frequenzkalibrierung nicht ausreicht.

KAPITEL 2

SO₂ in elektrischen Feldern

2.1 Abbremsung polarer Moleküle in elektrischen Feldern

Moleküle besitzen ein elektrisches Dipolmoment $\vec{\mu}$, wenn der Ladungsschwerpunkt der positiven Ladung des Kerngerüsts nicht mit dem der negativen Ladungsverteilung in der Elektronenhülle zusammenfällt [21]. Sie werden als polare Moleküle bezeichnet. Polare Moleküle zeigen in elektrischen Feldern eine Aufspaltung und Verschiebung ihrer Energieniveaus. Diese Wechselwirkung des Dipolmomentes mit dem äußeren elektrischen Feld ist als Starkeffekt bekannt.

Auf polare Moleküle wirkt in inhomogenen elektrischen Feldern eine Kraft, die abhängig ist von der Größe des Dipolmomentes und dem Gradienten der elektrischen Feldstärke. In elektrostatischen Linsen wird der Starkeffekt dazu ausgenutzt, Moleküle in ausgewählten Quantenzuständen zu fokussieren [22, 23, 24, 25]. Generell ist eine elektrostatische Linse ein zylindersymmetrisches elektrisches Multipolfeld, dessen Symmetrieachse auf der Molekülstrahlachse liegt. Das Feld eines solchen n -Pols ist proportional zu $r^{\frac{n}{2}-1}$, wobei r der Abstand von der Molekülstrahlachse ist ($n \geq 4$, n gerade) [26]. Moleküle in einem niedrigfeldsuchenden Zustand werden daher eine Kraft in Richtung der Molekülstrahlachse erfahren und so fokussiert werden. Auf der anderen Seite werden Moleküle in einem hochfeldsuchenden Zustand defokussiert. Experimentell wird eine solche elektrostatische Linse durch eine Anzahl (n) von zylindrischen Stangen realisiert, die äquidistant um einen Kreisumfang angeordnet sind. Die Stangen werden alternierend auf Massepotential und auf Hochspannung gelegt.

Die Überschallexpansion von Molekülen ins Vakuum stellt eine sehr effiziente und universelle Methode zur Herstellung kalter Molekülstrahlen dar. Der erzeugte Strahl besitzt eine niedrige Translations-, Rotations- und Vibrationstemperatur; die mittlere kinetische Energie der Moleküle ist jedoch groß. Mit Hilfe inhomogenen

gener elektrischer Felder kann die mittlere kinetische Energie dieses Ensembles kalter Moleküle, das sich mit einer hohen mittleren Geschwindigkeit im Laborsystem bewegt, reduziert werden. Mit elektrischen Feldern, die in transversaler Richtung zum Molekülstrahl inhomogen sind, können polare Moleküle abgelenkt und fokussiert werden. Ist das elektrische Feld in Richtung des Molekülstrahls inhomogen, wird die longitudinale Geschwindigkeit des Strahls geändert. Dieser Effekt wird bei einem Stark-Abbremsler ausgenutzt. Er besteht aus Paaren paralleler Elektroden, die senkrecht zur Molekülstrahlachse angeordnet sind. Zwischen den Elektroden eines jeden Paares wird eine Spannung angelegt (siehe Abbildung 2.1).

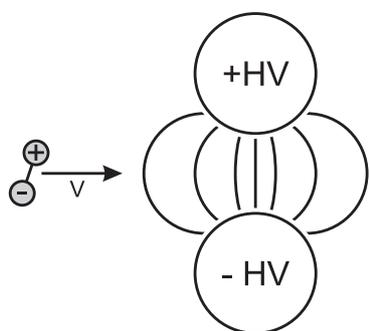


Abb. 2.1: Feldlinien zwischen Elektroden unterschiedlicher Polarität. Die elektrische Feldstärke hat ihr Maximum zwischen den Elektroden. Ein polares Molekül ist schematisch mit seiner Flugrichtung angedeutet.

Die elektrische Feldstärke erreicht in Molekülstrahlrichtung sein Maximum zwischen den Elektroden. Wenn sich ein Molekül in einem niedrigfeldsuchenden Zustand in dieses elektrische Feld bewegt, gewinnt es Starkenergie. Dieser Gewinn an potentieller Energie wird durch den Verlust an kinetischer Energie kompensiert. Beim Verlassen des Feldes gewinnt es diese kinetische Energie zurück. Wird jedoch das elektrische Feld abrupt abgeschaltet, bevor das Molekül das Feld verlassen hat, behält das Molekül seine momentane Geschwindigkeit bei. Das Molekül ist nun langsamer geworden. Ein „Stark-Abbremsler“ besteht aus einer großen Zahl solcher Stangenpaare, so dass der beschriebene Vorgang an jedem Stangenpaar wiederholt werden kann, und so die kinetische Energie der Moleküle sukzessive reduziert werden kann. Die Moleküle können durch eine genügend große Zahl an Stangenpaaren (Stufen) bis zum Stillstand abgebremst werden.

Die Anzahl von Stufen, die benötigt wird, um die Moleküle zum Stillstand zu bringen, wird zum einen durch die anfängliche kinetische Energie der Moleküle bestimmt und zum anderen durch die Größe des Starkeffektes, den der Zustand besitzt, in welchem sich die abzubremsenden Moleküle befinden. Je größer der Starkeffekt ist, desto weniger Stufen werden benötigt, und je größer die anfängliche kinetische Energie der Moleküle ist, desto mehr Stufen werden benötigt. Die mittlere kinetische Energie eines Molekülstrahls hängt neben der mittleren Geschwindigkeit von der Molekülmasse ab. Stark-Abbremsler, mit denen Moleküle bis zum Stillstand abgebremst werden können, wurden bisher nur für relativ leichte Moleküle realisiert (CO, ND₃, OH), dazu reichten 60 bis 100 Abbremsstufen aus. In Abbildung 2.2 ist die kinetischen Energie unterschiedlicher Molekülstrah-

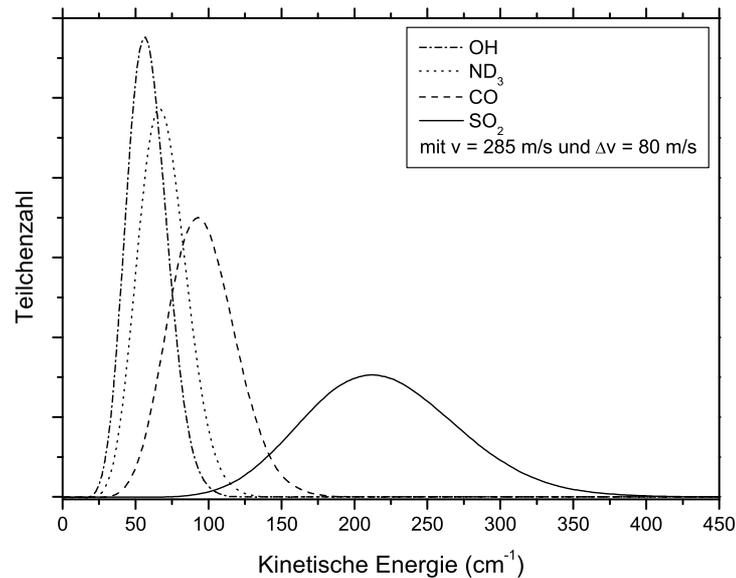


Abb. 2.2: Verteilung der kinetischen Energie für Molekülstrahlen verschiedener Spezies. Für alle Molekülstrahlen wurde die gleiche mittlere Geschwindigkeit v und die gleiche Geschwindigkeitsbreite Δv gewählt.

len dargestellt.

Da zwar der Starkeffekt bevorzugter Molekülzustände für die gezeigten Spezies vergleichbar groß ist, muss aufgrund der größeren kinetischen Energie für SO₂ ein Abbremsers mit wesentlich mehr Stufen (drei bis viermal so viele) verwendet werden, um die Moleküle zum Stillstand zu bringen. Wie in Kapitel 3.4 gezeigt werden wird, lassen sich mit einem Stark-Abbremsers nur Moleküle innerhalb eines schmalen Energieintervalls abbremsen. Die Breite dieses Energieintervalls wird nur von der Größe des Starkeffektes bestimmt und ist demnach für die in Abbildung 2.2 gezeigten Spezies vergleichbar groß. Wegen ihrer größeren Breite der kinetischen Energieverteilung ist daher der Anteil der abbremsbaren Moleküle für SO₂ im Vergleich zu den anderen gezeigten Spezies kleiner. In dieser Arbeit wird die erste erfolgreiche Abbremsung von SO₂ Molekülen mit einem Stark-Abbremsers demonstriert. Zur Berechnung des Starkeffektes ist es nötig, die Rotationsstruktur des SO₂ zu beschreiben. Diese Berechnung wird im folgenden Kapitel erläutert.

2.2 Rotationsstruktur des SO₂

Das SO₂ Molekül kann man aufgrund der Anordnung der Atomkerne in einem gleichschenkligen Dreieck in C_{2v}-Symmetrie beschreiben, siehe Abbildung 2.3. Die Symmetriegruppe C_{2v} enthält die Elemente Einheitstransformation **E**, Drehung um 180° um die b-Achse C₂(b) sowie Spiegelungen an den beiden in Abbildung 2.3 dargestellten Ebenen σ_v und σ'_v . Den Symmetriegruppen lassen sich nach der Darstellungstheorie für ein bestimmtes Basissystem linear unabhängige Matrizen zuordnen, die die entsprechende Transformation bewirken. Wenn

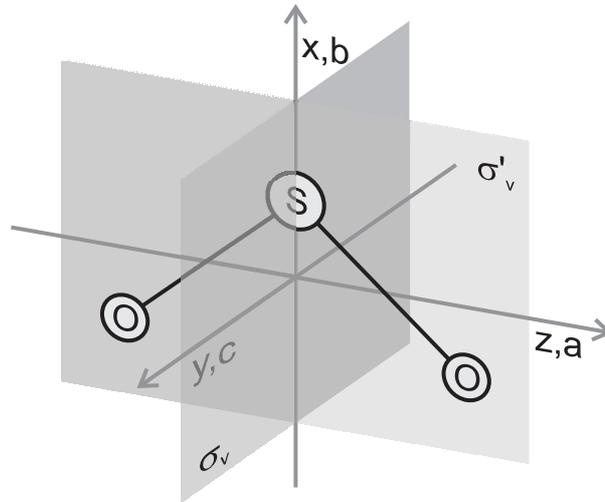


Abb. 2.3: Lage der Hauptträgheitsachsen und Symmetrieebenen im SO₂ Molekül.

Symmetry	E	$C_2(b)$	$\sigma_v(bc)$	$\sigma'_v(ab)$	
A_1	1	1	1	1	T_b
A_2	1	1	-1	-1	R_b
B_1	1	-1	1	-1	T_c, R_a
B_2	1	-1	-1	1	T_a, R_c

Tabelle 2.1: Charaktertabelle für die C_{2v} Gruppe und die Transformationscharakteristik des Rotationsoperators **R** und des Translationsoperators **T**. Angaben übernommen von [27, 28].

der durch diese Basis aufgespannte Raum keine invarianten Unterräume enthält, spricht man bei den Basiselementen von irreduziblen Darstellungen, von denen im Fall der C_{2v} -Symmetriegruppe genau vier existieren. Die Darstellungen, die gegenüber $C_2(b)$ symmetrisch oder antisymmetrisch sind, erhalten die Bezeichnung A bzw. B. Gemäß dem Verhalten gegenüber der Spiegelung σ_v , werden die Indizes 1 oder 2 hinzugefügt.

Die Spuren der Matrizen bezeichnet man als Charaktere der Darstellung. Da für die Symmetriegruppe C_{2v} alle Darstellungen eindimensional sind, haben die Charaktere jeweils den Betrag 1. Verhält sich eine Darstellung gegenüber einer Transformation symmetrisch, so ist der Charakter 1. Bei antisymmetrischem Verhalten ergibt sich der Wert -1 . Man kann nun das Symmetrieverhalten von Eigenfunktionen dadurch bestimmen, dass man sie den genannten Transformationen unterwirft und anhand der Charaktere feststellt, welcher irreduziblen Darstellung sie entsprechen. Hilfreich für solche Überlegungen ist die Verwendung der in Tabelle 2.1 gezeigten Charaktertafel.

Das SO₂ Molekül ist ein asymmetrischer Kreisel, aber mit schwach asymmetrischem Charakter (fast prolater Kreisel). Zur Beschreibung der Rotationsstruktur des SO₂ Moleküls wird das quantenmechanische Modell eines starren asymmetri-

schen Kreisels verwendet. Dieses Modell kann für kleine Rotationsquantenzahlen J gut verwendet werden. Der Trägheitsellipsoid wird durch drei Rotationskonstanten parametrisiert. Der Rotationshamiltonian eines starren asymmetrischen Kreisels hat folgende Form:

$$H_{\text{rot}} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot (AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2) \quad (2.1)$$

Für die Rotationskonstanten $A = \frac{\hbar^2}{2 \cdot I_A}$, $B = \frac{\hbar^2}{2 \cdot I_B}$ und $C = \frac{\hbar^2}{2 \cdot I_C}$ wird bei einem asymmetrischen Kiesel $A > B > C$ vereinbart. Im Grenzfall zweier gleicher Rotationskonstanten spricht man von einem symmetrischen Kiesel. Es wird hier zwischen prolatem und oblatem Kiesel unterschieden. Der oblate Kiesel liegt vor, wenn die Rotationskonstanten A und B gleich sind. Der prolata Kiesel liegt vor, wenn die Rotationskonstanten B und C gleich sind. Mit der Identifizierung der Achsen $x = b$, $y = c$ und $z = a$ nach Abbildung 2.3, die sich anbietet, da SO₂ ein fast prolater Kiesel ist, erhält der Rotationshamiltonian folgende Form:

$$H_{\text{rot}} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot (AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2) \quad (2.2)$$

Im Gegensatz zum symmetrischen Kiesel, bei dem die Projektion von J auf die Figurenachse eine gute Quantenzahl ergibt, gilt dies nicht mehr im Fall eines asymmetrischen Kreisels. Die Eigenfunktionen der Rotationshamiltonian des asymmetrischen Kreisels können aber nach symmetrischen Kieselwellenfunktionen entwickelt werden. Um die Hamiltonmatrix des asymmetrischen Kreisels in der Basis der Funktionen des symmetrischen Kreisels aufzustellen, bietet es sich an, den Hamiltonian in folgende Form umzuschreiben [29].

$$H_{\text{rot}} = \frac{1}{2\hbar^2} \left[(B + C)\vec{J}^2 + (2A - B - C)J_z^2 + \frac{1}{2}(B - C) [(J_m^+)^2 + (J_m^-)^2] \right] \quad (2.3)$$

Die Matrixelemente von H_{rot} können in der Basis der Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels $|kJM\rangle$ erzeugt werden. Beim symmetrischen Kiesel ist die Projektion k des Rotationsdrehimpulses J auf die Figurenachse eine gute Quantenzahl, wobei k von $-J$ bis J läuft.

$$|kJM\rangle = \left[\frac{2J + 1}{8\pi^2} \right]^{1/2} D_{Mk}^J(\phi, \theta, \chi). \quad (2.4)$$

Da die a -Achse des Moleküls als z -Achse definiert wurde, beziehen sich die Quantenzahlen k auf die Projektion des Drehimpulses der Rotation auf die a -Achse. Um die Matrixelemente des Hamiltonian ermitteln zu können, werden die Matrixelemente \vec{J}^2 , J_z^2 , $(J_m^+)^2$ und $(J_m^-)^2$ benötigt. Die einzigen nicht verschwindenden

Matrizelemente sind z.B. bei Landau und Lifschitz [30] oder Bunker und Jensen [29] angegeben.

$$\begin{aligned}
\langle kJM | \vec{J}^2 | kJM \rangle &= J(J+1)\hbar^2 \\
\langle kJM | J_z^2 | kJM \rangle &= k^2\hbar^2 \\
\langle (k-2)JM | (J_m^-)^2 | kJM \rangle &= \{[J(J+1) - (k-1)(k-2)] \\
&\quad \cdot [J(J+1) - k(k-1)]\}^{\frac{1}{2}} \hbar^2 \\
\langle (k+2)JM | (J_m^+)^2 | kJM \rangle &= \{[J(J+1) - (k+1)(k+2)] \\
&\quad \cdot [J(J+1) - k(k-1)]\}^{\frac{1}{2}} \hbar^2
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Dabei sind die J_m^\pm die Leiteroperatoren des Drehimpulses im molekülfesten System (m).

$$J_m^\pm = (J_x \pm iJ_y) \tag{2.6}$$

H_{rot} hat demnach nur nichtverschwindende Matrizelemente (2.5) zwischen Zuständen mit gleichem J und M und zwischen Zuständen mit $\Delta k = 0, \pm 2$. Die Hamilton-Matrix zerfällt in J Blöcke. Jeder dieser Blöcke wiederum besteht aus $2J+1$ identischen Unterblöcken, einer für jedes M .

Verwendet man symmetrisierte Linearkombinationen $|\pm, KJM\rangle$ der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels in der Form von:

$$|\pm, KJM\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|KJM\rangle \pm (-1)^J |(-K)JM\rangle) \tag{2.7}$$

mit der Ausnahme für $K=0$

$$|(-1)^J, 0JM\rangle = |0JM\rangle. \tag{2.8}$$

Mit $K = |k|$, sind die Unterblöcke blockdiagonal und zerfallen in vier Untermatrizen, die den vier irreduziblen Darstellungen der D_2 Symmetriegruppe des Trägheitsellipsoiden entsprechen. Ursache ist, dass H_{rot} keine Matrizelemente zwischen Funktionen mit geradem und Funktionen mit ungeradem K oder zwischen $+$ und $-$ Funktionen hat. Die vier Blöcke werden mit E^+ , E^- , 0^+ und 0^- bezeichnet, abhängig davon, ob K gerade (E) oder ungerade (0) ist bzw. Matrizelemente mit $+$ oder $-$ Funktionen enthalten. Die entsprechenden Symmetrien sind A , B_a , B_b , und B_c . Die Symmetrieeoperatoren sind der Identitätsoperator \mathbf{E} und die Rotationen $\mathbf{C}_2(i)$ um die Hauptachsen des Moleküls $i = a, b$, und c . Die Symmetrie der Wellenfunktion lässt sich durch Projektion auf die Figurenachs im prolaten (a -Achse) bzw. oblaten (c -Achse) Grenzfall beschreiben, und daher die jeweilige Symmetrie mit den Quantenzahlen $K_- = K_a$ und $K_+ = K_c$ identifizieren. Die Zuordnung und die Charaktertabelle der D_2 Drehgruppe sind in Tabelle 2.2 angegeben.

Der Grad der Asymmetrie des asymmetrischen Kreisels wird durch den Wert

$$\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$$

Symmetry	sgn	K_-	K_+	E	$C_2(a)$	$C_2(b)$	$C_2(c)$	
A	+	g	g	1	1	1	1	E^+
B_a	-	g	u	1	1	-1	-1	E^-
B_b	+	u	u	1	-1	1	-1	0^+
B_c	-	u	g	1	-1	-1	1	0^-

Tabelle 2.2: Charaktertabelle der D_2 Gruppe. g: gerade; u: ungerade; sgn: Vorzeichen in der Linearkombination in Gleichung (2.7). Angaben basierend auf Referenz [27].

angegeben. Für einen prolaten Kreisel gilt $\kappa = -1$, für einen oblaten Kreisel $\kappa = +1$ und für einen asymmetrischen Kreisel $-1 < \kappa < +1$. Die Wellenfunktionen des asymmetrischen Kreisels $|K_-K_+JM\rangle$ können dann mit ausschließlich positiven Werten für K bzw. K_- und K_+ konstruiert werden. Die Quantenzahlen K_- und K_+ geben die Projektion von J auf die Figurenachs des Kreisels im prolaten bzw. oblaten Grenzfall an. Die Wellenfunktionen des asymmetrischen Kreisels sind Superpositionen der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels:

$$|K_-K_+JM\rangle = \sum_K a_K^{J\pm} |\pm, KJM\rangle, \quad (2.9)$$

mit + für $K_+ + K_-$ gerade und - für $K_+ + K_-$ ungerade [30]. Obwohl nur J und dessen Projektion M auf die raumfeste Achse gute Quantenzahlen in einer feldfreien Umgebung sind, kann die Symmetrie der Rotationswellenfunktion vollständig mit den Quantenzahlen K_- und K_+ beschrieben werden. Jedes Rotationsniveau kann durch den Satz von Quantenzahlen $|K_-K_+JM\rangle$ beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Computerprogramm entwickelt, das die Rotationsstruktur des starren Kreisels mit Hilfe der beschriebenen Methode und den angegebenen Matrixelementen berechnet. Für große J ist die Näherung eines starren Kreisels jedoch nicht mehr gültig, so dass Zentrifugalkorrekturen berücksichtigt werden mussten. Die entsprechenden Matrixelemente sind z.B. bei Bunker und Jensen [29] angegeben und wurden in das Computerprogramm implementiert.

Wegen der besonderen Symmetrieeigenschaften des SO₂ Moleküls sind von den vier irreduziblen Darstellungen E^+ , E^- , 0^+ und 0^- zwei abwesend. Dies lässt sich folgendermaßen herleiten: Die Gesamtwellenfunktion Ψ_{tot} des Moleküls lässt sich als Produkt aus der elektronischen Wellenfunktion Ψ_{el} , der Vibrations- Ψ_{vib} und Rotationswellenfunktion Ψ_{rot} und der Kernwellenfunktion Ψ_{ker} angeben:

$$\Psi_{tot} = \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} \cdot \Psi_{ker} \quad (2.10)$$

Da das $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ Molekül zwei identische Sauerstoffatome besitzt, deren Kerne zudem aufgrund ihres Kernspins ($I = 0$) Bosonen sind, muss die Gesamtwellenfunktion Ψ_{tot} total symmetrisch unter Vertauschung der Sauerstoffkerne sein. Da die Kernspinwellenfunktion im vorliegendem Fall nur symmetrisch sein kann,

muss die verbleibende Wellenfunktion Ψ_{bon} ebenfalls symmetrisch bzgl. der Vertauschung der Sauerstoffkerne sein.

$$\Psi_{bon} = \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} \quad (2.11)$$

Um die Symmetrie der Rotationswellenfunktion unter Vertauschung der Sauerstoffkerne zu ermitteln, müssen nun die Symmetrien der elektronischen Wellenfunktion und der Vibrationswellenfunktion unter dieser Transformation ermittelt werden. Die Vertauschung der Sauerstoffkerne lässt sich in der C_{2v} Drehgruppe als Hintereinanderausführung einer Rotation um die b -Achse um 180° ($C_2(b)$) und einer Spiegelung an der σ'_v -Ebene ($\sigma'_v(ab)$) darstellen, siehe Abbildung 2.3. Die elektronische Wellenfunktion ist unter Hintereinanderausführung dieser Transformationen im \tilde{X}^1A_1 Zustand symmetrisch (+1) und im \tilde{C}^1B_2 Zustand antisymmetrisch (-1), siehe Tabelle 2.1. Die Vibrationswellenfunktion ist symmetrisch (+1) bei Anregung einer geraden Anzahl von Anregungsquanten der asymmetrischen Streckschwingung (Typ B_2) und antisymmetrisch (-1) bei Anregung einer ungeraden Anzahl von Anregungsquanten (siehe z.B. [31]).

Damit verbleiben für den Fall einer geraden Anzahl von Anregungsquanten in der asymmetrischen Streckschwingung im \tilde{X}^1A_1 Zustand nur die irreduziblen Darstellungen E^+ und 0^+ und im \tilde{C}^1B_2 Zustand nur die irreduziblen Darstellungen E^- und 0^- . Im Fall einer ungeraden Anzahl von Anregungsquanten in der asymmetrischen Streckschwingung verhält es sich genau umgekehrt. Im Molekülstrahl ist nur der Vibrationsgrundzustand $v = (0,0,0)$ signifikant besetzt. Aus Symmetriegründen ist nur eine Anregung eines Zustandes mit einer geraden Anzahl von Anregungsquanten in der asymmetrischen Streckschwingung möglich.

2.3 Starkeffekt des SO₂

Analog zum Zeeman-Effekt in Magnetfeldern zeigen Moleküle mit elektrischen Dipolmomenten in elektrischen Feldern eine Aufspaltung und Verschiebung ihrer Energieniveaus. In diesem Kapitel wird der Starkeffekt des \tilde{X}^1A_1 und des \tilde{C}^1B_2 Zustandes des SO₂ analysiert. Das permanente elektrische Dipolmoment des Grundzustandes \tilde{X} muss aus Symmetriegründen (s.u.) in Richtung der b -Achse stehen und beträgt $\mu_b(X) = 1,63305(4)$ D [18], wohingegen das Dipolmoment des \tilde{C} -Zustandes nicht bekannt war und im Rahmen dieser Arbeit gemessen und auf $\mu_b(C) = 1,99(6)$ D bestimmt wurde. Für die Analyse des Starkeffekts des \tilde{X} - und des \tilde{C} -Zustandes ist es wichtig, die mögliche Richtung zu bestimmen, in die das permanente elektrische Dipolmoment im molekülfesten Koordinatensystem zeigen kann. Die möglichen Richtungen werden durch Symmetriegründe begrenzt, da für nicht verschwindende Werte des Ausdrucks $\langle \Psi_{el} | \vec{\mu} | \Psi_{el} \rangle$ das Produkt der Darstellungen $\Gamma_{el} \otimes \Gamma_i \otimes \Gamma_{el}$ ($i = x, y, z$) die total symmetrische Darstellung A_1 in der C_{2v} Symmetriegruppe enthalten muss. Ψ_{el} ist die elektronische Wellenfunktion. Ein Dipolmoment $\vec{\mu}_i$ transformiert wie der Translationsoperator \mathbf{T}_i mit

$i = a, b$, und c . Das Verhalten von \mathbf{T}_i unter der Symmetrietransformation der C_{2v} Gruppe ist in Tabelle 2.1 angegeben. Die C_{2v} Symmetriegruppe hat nur eindimensionale Darstellungen und daher gilt $\Gamma_j \otimes \Gamma_j = A_1$ für alle Darstellungen j . Daher zeigt das permanente Dipolmoment immer entlang der Figurenachse (hier die b -Achse, da $\Gamma_i = A_1$), unabhängig von der elektronischen Symmetriedarstellung für C_{2v} [18].

In einem externen elektrischen Feld \vec{E} hebt der Stark-Hamiltonian

$$H_{\text{St}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (2.12)$$

die Entartung der Zeemann Niveaus auf. Da $\vec{\mu}$ in einem molekülfesten Koordinatensystem definiert ist, \vec{E} aber in einem laborfesten System gegeben ist, muss ein System mit Hilfe der Richtungskosinusmatrizen D in das andere transformiert werden. Zum Auswerten der Matrixelemente von H_{St} werden die Basisfunktionen aus Gleichung (2.9) benutzt. Es soll willkürlich angenommen werden, dass \vec{E} in Richtung der laborfesten Z -Richtung zeigt. Dann ist seine einzige Komponente in Tensorkoordinaten $E_0 \equiv E_Z$. Mit Hilfe der Ausdrücke für die reduzierten Matrixelemente für D [32] ergeben sich die Matrixelemente für H_{St} zu

$$\begin{aligned} & \left\langle K'_- K'_+ J' M' \left| H_{\text{St}} \right| K_- K_+ J M \right\rangle \\ &= - \sum_p \left\langle K'_- K'_+ J' M' \left| \mu_p D_{p0} E_0 \right| K_- K_+ J M \right\rangle \\ &= -E_0 \sum_{pKK'} \mu_p a_{K'}^{J'\pm'} a_K^{J\pm} \langle \pm', K' J' M' | D_{p0} | \pm, K J M \rangle \\ &= -E_0 \sum_{pKK'} (-1)^{K'-M'} \mu_p a_{K'}^{J'\pm'} a_K^{J\pm} \sqrt{(2J+1)} \\ &\times \sqrt{(2J'+1)} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -K' & p & K \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Werte des $3J$ -Symbols sind z.B. bei Edmonds [32] tabelliert. Da, wie bereits gesagt, $\mu_b \equiv \mu_x$ in der prolaten Basis (diese Basis bietet sich an, da SO_2 ein fast prolater Kreisel ist) die einzige Komponente des permanenten Dipolmomentes in kartesischen Koordinaten ist, muss nur $\mu_{\pm 1} = \mp \sqrt{1/2} \cdot \mu_b$ berücksichtigt werden. Da, wie am Ende von Kapitel 2.2 beschrieben, nur zwei der vier irreduziblen Darstellungen (E^+ , E^- , 0^+ , 0^-) anwesend sind, können auch nur diese durch H_{St} miteinander gekoppelt werden. Bei Anregung einer geraden Anzahl von Vibrationsquanten der asymmetrischen Streckschwingung, sind dies im \tilde{X}^1A_1 Zustand nur E^+ und 0^+ und im \tilde{C}^1B_2 Zustand nur E^- und 0^- . Eine allgemeinere Betrachtung welche Darstellungen durch H_{St} gekoppelt werden, ist z.B. bei Hain [25] angegeben.

Gleichung (2.13) zeigt, dass der Starkeffekt Rotationsniveaus mit unterschiedlichem J mischt, so dass nur seine Projektion M auf die Quantisierungsachse als gute Quantenzahl bestehen bleibt. Die Quantisierungsachse wird durch das äußere

elektrische Feld gegeben. Das SO₂ Molekül hat als asymmetrischer Rotor mit permanentem Dipolmoment in der b-Achse (\tilde{X} - und \tilde{C} -Zustand) einen quadratischen Starkeffekt. Die Stark-Verschiebung hängt daher nur vom Betrag von M ab, nicht vom Vorzeichen. Zur Berechnung der Energieeigenwerte muss die Matrix mit den in Gleichung (2.13) angegebenen Matrixelementen diagonalisiert werden. Die Dimension dieser Matrix wird durch ein maximales J bestimmt (J_{max}). Im Prinzip koppeln alle J , so dass J_{max} unendlich wird; allerdings werden die Beimischungen für genügend große Energieabstände sehr klein. Somit kann für ein gegebenes J ein J_{max} gefunden werden, ab dem seine Eigenenergie konvergiert. Für welche J Konvergenz erreicht werden muss, hängt von den besetzten Drehimpulszuständen, also von der Rotationstemperatur, ab. Für die bei den Messungen beobachteten J genügte es, bis zu $J_{max} = 15$ einzubeziehen, um numerische Konvergenz für alle relevanten Niveaus zu erreichen. Die Mischungskoeffizienten $c_{JK_-K_+}^{J'M}(E)$ werden durch die Eigenvektoren von $H_{St} + H_{rot}$ gegeben, so dass die feldabhängigen Eigenfunktionen in folgender Form geschrieben werden können:

$$|K'_-K'_+J'ME\rangle = \sum_J c_{JK_-K_+}^{J'M}(E) |K_-K_+JM\rangle. \quad (2.14)$$

Es erschien zweckmäßig, die feldabhängigen Eigenfunktionen $|K'_-K'_+J'ME\rangle$ mit den feldfreien Quantenzahlen K'_- , K'_+ , und J' zu kennzeichnen, auch wenn sie ihre Bedeutung in Anwesenheit großer elektrischer Feldstärken \vec{E} verlieren. Dazu wurden die im elektrischen Feld verschobenen Energieniveaus mit denen im feldfreien Fall berechneten adiabatisch verbunden.

Bei der Berechnung des Starkeffektes wurde die elektrische Polarisierbarkeit α des SO₂ nicht berücksichtigt. Sowohl die sehr gute Übereinstimmung der Messungen und der Simulation des Hexapols als auch die Modellierung und Messung des Starkeffektes des \tilde{C} -Zustandes belegen, dass auf die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit verzichtet werden kann.

Starkeffekt des \tilde{X} -Zustandes

Der Starkeffekt des Grundzustandes \tilde{X} mit $v = (0,0,0)$ wurde mit der oben beschriebenen Methode und den in Gleichung (2.13) angegebenen Matrixelementen berechnet, wozu ein entsprechendes Computerprogramm („StarkAsymRot“) entwickelt wurde. Für die numerische Berechnung wurde das bei Patel angegebene [18] permanente elektrische Dipolmoment des Grundzustandes von $\mu_b(X) = 1,63305(4)$ D verwendet. Die Rotationskonstanten und Zentrifigalkorrekturen des $v = (0,0,0)$ Grundzustandes wurden von Müller [33] übernommen. In Abbildung 2.4 sind die berechneten Starkenergien in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke zu sehen. Dargestellt sind die untersten acht Rotationsniveaus $J_{K_-K_+}$. Die Aufhebung der Entartung zwischen den Zeemann Niveaus $|M|$ ist deutlich zu erkennen. Ein Teil der dargestellten Zustände verschiebt zu

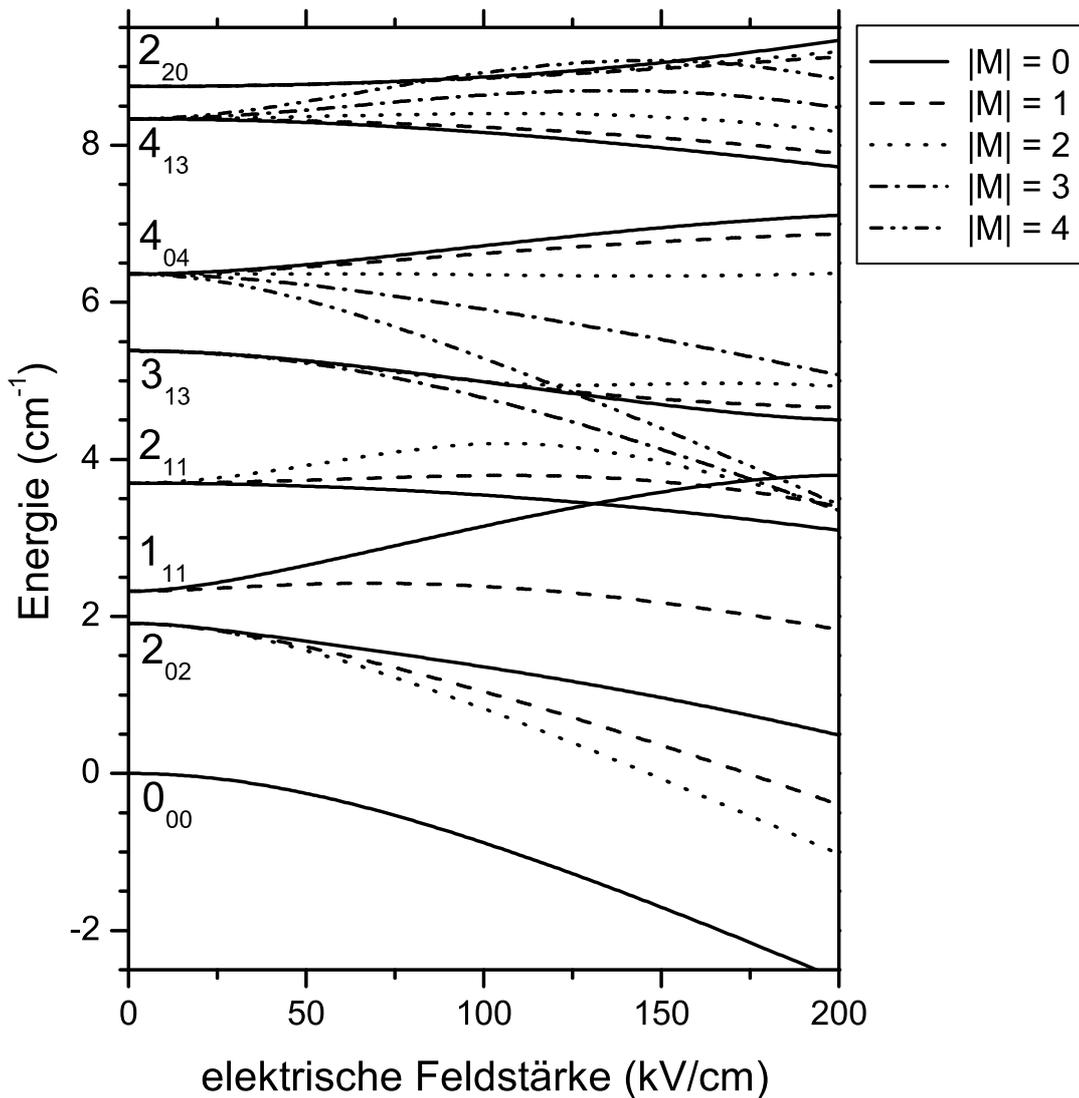


Abb. 2.4: Starkeffekt des SO₂ Grundzustandes \tilde{X}^1A_1 . Die Rotationsquantenzahlen sind $J_{K_-K_+}$.

niedrigeren Energien mit zunehmender elektrischer Feldstärke (negativer Stark-effekt). Sie werden auch als hochfeldsuchende Zustände bezeichnet, da Moleküle in solchen Zuständen in inhomogenen elektrischen Feldern zu Gebieten mit höherer Feldstärke beschleunigt werden. Hier fällt der Zustand $J_{K_-K_+} = 0_{00}$ auf, der einen besonders ausgeprägten negativen Stark-effekt besitzt. Andere Zustände zeigen einen positiven Stark-effekt; diese bezeichnet man entsprechend als niedrigfeldsuchende Zustände. Moleküle in solchen Zuständen werden zu Gebieten mit niedriger elektrischer Feldstärke beschleunigt.

2.4 Rotationsspektren

Zur Berechnung eines Spektrums für Übergänge zwischen den Zuständen \tilde{X} und \tilde{C} müssen zusätzlich zu der bereits erfolgten Berechnung der Lage der Energieniveaus die Übergangsstärken zwischen den einzelnen Zuständen bestimmt werden. Ferner ist zur Berechnung eines Spektrums die Besetzung der Energieniveaus im Grundzustand zu ermitteln und eine Linienbreite zu definieren. Die Linienbreite wurde in den durchgeführten Experimenten im Wesentlichen von den Laserbreiten bestimmt. Das Linienprofil ist gaußförmig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Computerprogramm („SpektrumAsymRot“) entwickelt, das die Rotationsspektren auf Grundlage der hier beschriebenen Formalismen berechnet.

Als Übergänge zwischen dem \tilde{C} - und dem \tilde{X} -Zustand sind Übergänge vom a -Typ zu erwarten, da die Bedingung $B_2 \otimes X_{\text{exc}} \otimes A_1 \stackrel{!}{=} A_1$ nur mit $X_{\text{exc}} = B_2$ erfüllt ist [34], siehe Tabelle 2.1. Neben den Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ für den Gesamtdrehimpuls, gelten für einen a -Typ-Übergang in einem asymmetrischen Kreisel die Auswahlregeln $\Delta K_- = 0, \pm 2, \dots$ und $\Delta K_+ = \pm 1, \pm 3, \dots$. Da SO₂ ein fast symmetrischer (fast prolater) Kreisel ist, werden quasi nur Übergänge mit $\Delta K_- = 0$ und $\Delta K_+ = \pm 1$ beobachtet; die anderen Übergänge sind sehr schwach. Die Übergangsstärken können in vollständiger Analogie zum Stark-Hamiltonian H_{St} in Gleichung (2.13) berechnet werden, nur mit der Ausnahme, dass verschiedene Polarisierungen q des Laserfeldes \vec{E}_L und Übergänge mit $\Delta M \neq 0$ erlaubt sind. Der Ausdruck für die Matrixelemente im feldfreien Fall lautet mit $\tilde{\mu}_a \equiv \tilde{\mu}_z \equiv \tilde{\mu}_0$:

$$\begin{aligned} & \left\langle K'_- K'_+ J' M' \left| -\tilde{\mu}_a \vec{E}_L \right| K_- K_+ J M \right\rangle \\ &= -E_{L,-q} \sum_{KK'} (-1)^{q+K'-M'} \tilde{\mu}_0 a_{K'}^{J'\pm'} a_K^{J\pm} \sqrt{(2J+1)} \\ &\times \sqrt{(2J'+1)} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -K' & 0 & K \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Zur Berechnung der Spektren müssen die Übergangsstärken (Betragsquadrat der Matrixelemente) über M gemittelt werden:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2J+1} \sum_M \left| \left\langle K'_- K'_+ J' M' \left| -\tilde{\mu}_a \vec{E}_L \right| K_- K_+ J M \right\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{2J+1} \sum_M \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix}^2 (2J+1)(2J'+1) \cdot |E_{L,-q} \cdot \tilde{\mu}_0|^2 \cdot \left(\sum_{KK'} [\dots] \right)^2 \\ &= \frac{1}{3} (2J'+1) \cdot |E_{L,-q} \cdot \tilde{\mu}_0|^2 \cdot \left(\sum_{KK'} [\dots] \right)^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

mit

$$\sum_{KK'} [\dots] = \sum_{KK'} (-1)^{K'} \cdot a_{K'}^{J'\pm'} a_K^{J\pm} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -K' & 0 & K \end{pmatrix}.$$

Die Besetzung $N_i(J_{K_-K_+})$ der Grundzustandsniveaus mit der Energie E_i wird durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben, der eine Rotationstemperatur T_{Rot} zugeordnet ist.

$$N_i(J_{K_-K_+}) = N_0(2J_{K_-K_+} + 1) \exp(-E_i/k_B T_{\text{Rot}}). \quad (2.17)$$

Die numerische Berechnung eines Rotationsspektrums (erstellt im Rahmen dieser Arbeit) erfolgt durch Summation über mehrere Gaußprofile, deren Breite in der Programmeingabe gewählt werden kann. Die Mittenfrequenz der einzelnen Profi-

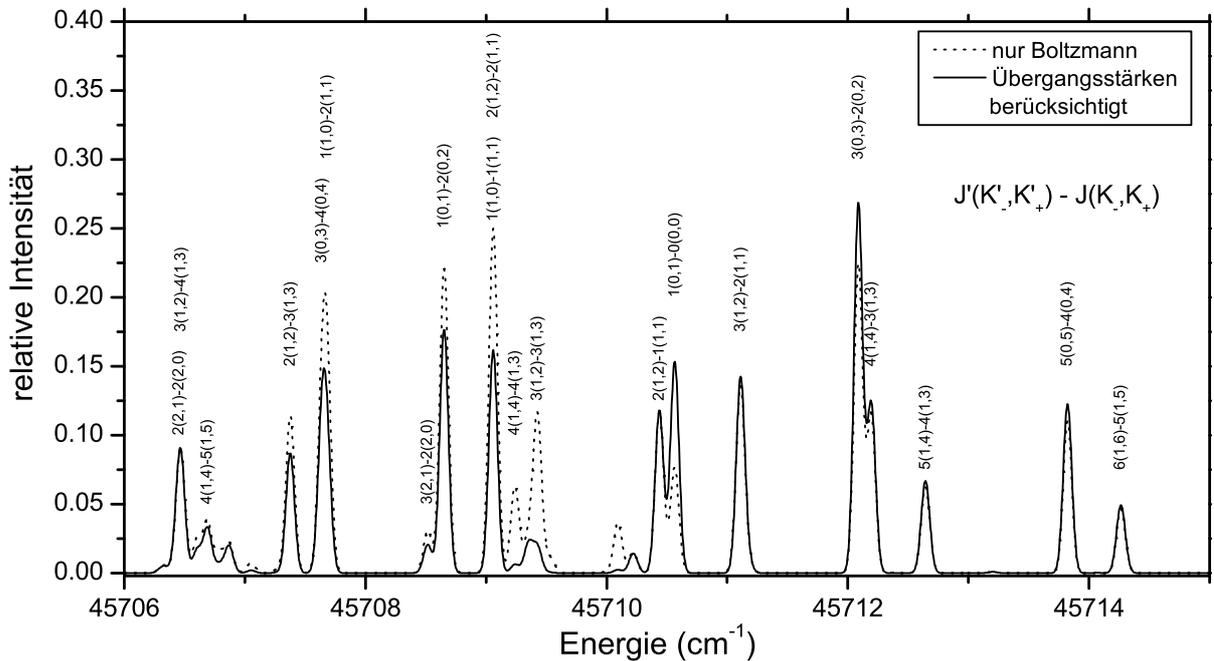


Abb. 2.5: Berechnete Spektren des Übergangs \tilde{X} , $v=0$ nach \tilde{C} , $v=(1,4,2)$ mit einer Rotationstemperatur von 5 K und Linienbreiten von $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Bei der durchgezogenen Kurve wurden zusätzlich zu der Boltzmann-Verteilung der Rotationsniveaus im Grundzustand die Übergangsstärken berücksichtigt. Die gepunktete Kurve entspricht dem Fall vollständig gesättigter Übergänge. Die beiden Kurven besitzen keine gemeinsame Normierung.

le wird aus der Energie erlaubter Übergänge zwischen einem Niveau des \tilde{X} - und einem des \tilde{C} -Zustandes ermittelt. Zur Berechnung der Amplitude der Gaußprofile werden zwei unterschiedliche Möglichkeiten verwendet. In dem einen Fall wird die Profilamplitude aus dem Produkt der Übergangsstärke zwischen den beiden Niveaus und der Besetzung des Niveaus im \tilde{X} -Zustand bestimmt. Dies entspricht dem Fall linearer Absorption. In dem anderen Fall wird die Amplitude der Gaußprofile ausschließlich über die Besetzung der Niveaus im \tilde{X} -Zustand bestimmt. Dies entspricht dem Fall vollständiger Sättigung aller Übergänge. Im allgemeinen Fall tritt jedoch häufig das Problem auf, dass einige Übergänge bereits gesättigt sind und andere nicht. Außerdem besitzt der zur Anregung verwendete gepulste

Laserstrahl ein gaußförmiges Intensitätsprofil, so dass das Sättigungsverhalten lokal und zeitlich unterschiedlich ist. Die im Experiment beobachteten Amplituden der Linien liegen daher häufig zwischen den beiden Modellen. In Abbildung 2.5 ist als Beispiel ein Spektrum für den Übergang \tilde{X} , $v = 0$ nach \tilde{C} , $v = (1,4,2)$ mit einer Rotationstemperatur von 5 K zu sehen. Die eingestellte Linienbreite entspricht der typischen Laserlinienbreite von $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

Rotationsspektren in elektrischen Feldern

Für Übergänge in Gegenwart elektrostatischer Felder muss in Gleichung (2.15) zusätzlich für beide Zustände über alle Linearkombinationen der feldfreien Wellenfunktionen aus Gleichung (2.14) summiert werden. Man erhält dann die folgenden Übergangsstärken:

$$\begin{aligned} & \left| \left\langle K'_- K'_+ J' M E \left| -\tilde{\mu}_a \vec{E}_L \right| \tilde{K}'_- \tilde{K}'_+ \tilde{J}' \tilde{M} E \right\rangle \right|^2 \\ = & \left| \sum_{J\tilde{J}} c_J(E) c_{\tilde{J}}(E) \left\langle K_- K_+ J M \left| \tilde{\mu}_a \vec{E}_L \right| \tilde{K}_- \tilde{K}_+ \tilde{J} \tilde{M} \right\rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Zur besseren Lesbarkeit der Darstellung wurde $c_J(E) = c_{JK_-K_+}^{J'M}(E)$ gesetzt.

In Gleichung (2.18) ist zu beachten, dass \vec{E}_L der Feldvektor des Laserfeldes ist und E der Betrag der elektrischen Feldstärke. Für die Berechnung der Spektren aus den Übergangsstärken müssen für Komponenten mit $|M| \neq 0$, wegen deren Entartung, die Übergangsstärken mit einem Faktor 2 multipliziert werden.

Die Besetzung der Grundzustandsniveaus in externen Feldern wird nicht entsprechend der Stark verschobenen Energien bestimmt werden, da die Besetzung der Niveaus noch in einer feldfreien Region geschieht. Es wird angenommen, dass die Besetzung der Niveaus der Starkverschiebung adiabatisch folgt, wenn sich das Molekül in den Feldregionen bewegt oder in eine Feldregion eintritt. Aus dieser Annahme folgt, dass die Besetzung eines Energieniveaus i durch den Boltzmann-Faktor des adiabatisch mit diesem verbundenen feldfreien Energieniveaus gegeben ist. Die numerische Berechnung der Rotationsspektren erfolgt dann wieder nach der oben angegebenen Methode. Es wurde ein Computerprogramm zur Berechnung von Rotationsspektren in elektrischen Feldern entwickelt („SpekStark“). In Abbildung 2.6 ist das mit diesem Computerprogramm erzeugte Spektrum des Übergangs \tilde{X} , $v = 0$ nach \tilde{C} , $v = (1,4,2)$ für verschiedene elektrische Feldstärken zwischen 0 kV/cm und 100 kV/cm zu sehen. Die Rotationstemperatur beträgt 2 K und die Linienbreiten $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

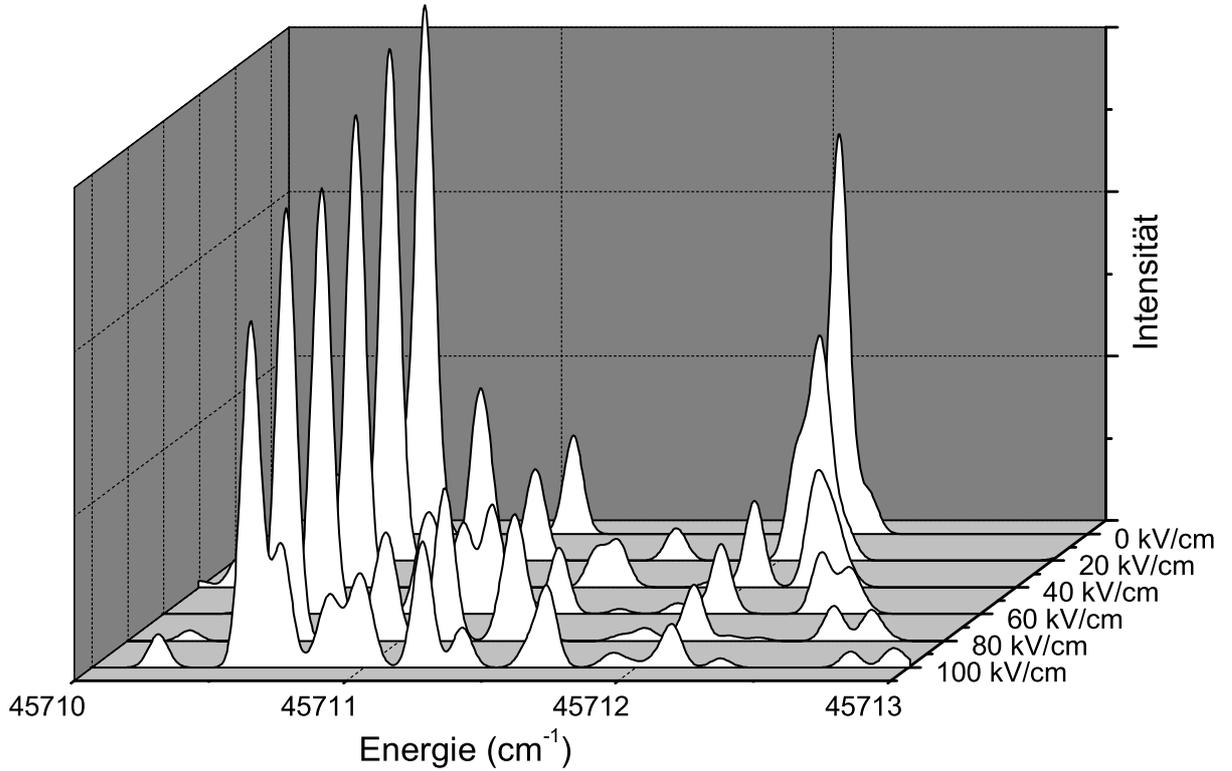


Abb. 2.6: Berechnete Spektren des Übergangs \tilde{X} , $v = 0$ nach \tilde{C} , $v = (1,4,2)$ mit einer Rotationstemperatur von 2 K für verschiedene elektrische Feldstärken.

2.5 Rotationsstruktur und Starkeffekt des SO

Für die spätere Diskussion des Prädissoziationsprozesses von SO_2 in elektrischen Feldern ist sowohl die Berechnung der Rotationsstruktur als auch die des Starkeffektes des SO Grundzustandes nötig. Der elektronische Grundzustand $X^3\Sigma^-$ des SO kann zumindest für große N gut im Hund'schen Kopplungsfall (b) beschrieben werden [35, 36]. Als Quantenzahl zur Beschreibung der Rotationsstruktur wird der Drehimpuls N verwendet. Er beschreibt die Rotation des Kerngerüsts. Die Kopplung des elektronischen Spins $S \equiv 1$ führt für jedes Rotationsniveau N (außer $N = 0$) auf drei Komponenten des Gesamtdrehimpulses J :

$$F_1 : J = N + 1 \quad F_2 : J = N \quad F_3 : J = N - 1$$

Die Berechnung der Rotationsstruktur des SO Grundzustandes erfolgte nach Tischer [37]. Die verwendeten Molekülkonstanten stammen von Clerbaux und Colin [38].

Der Starkeffekt des SO im $X^3\Sigma^-$ Grundzustand wurde mit folgenden Matrixelementen berechnet, die bei Mizushima [39] angegeben sind:

$$\begin{aligned} & \langle N' S J' M | -\vec{\mu} \vec{E}_Z | N S J M \rangle = (-1)^{J'+J-M+S} \mu E \\ & \times \sqrt{(2J+1)(2J'+1)(2N+1)(2N'+1)} \\ & \times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N' & 1 & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} N' & J' & S \\ J & N & 1 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Als Dipolmoment des SO Grundzustandes X $^3\Sigma^-$ wurde der Mittelwert ($\mu = 1,535$ D) der Werte von Powell [40] ($\mu = 1,55 \pm 0,02$ D) und Lovas [41] ($\mu = 1,52 \pm 0,02$ D) verwendet. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Computerprogramm zur Berechnung des Starkeffektes des SO Grundzustandes entwickelt („Stark3Sigma“).

KAPITEL 3

Simulation der Experimente

Schon in der Planungsphase des Projektes wurde die Erstellung eines Computerprogramms zur Simulation von Teilchentrajektorien notwendig, um z.B. die Dimensionen des Abbremsers und des Hexapols und die Anforderung an die Hochspannungsschalter und die Rechnersteuerung abschätzen zu können. Dieses Programm bildete ein wesentliches Element der Projektarbeit und wurde so ausgelegt, dass damit auch die Optimierung der experimentellen Parameter vorgenommen werden konnte. Das Programm wurde im Laufe des Projektes so erweitert, dass die experimentellen Beobachtungen damit vorhergesagt bzw. nachvollzogen werden konnten. Der für das Simulationsprogramm verwendete Parameterbereich wurde auf experimentell realisierbare Werte eingeschränkt.

3.1 Prinzipieller Experimentaufbau

Der prinzipielle Aufbau des Experimentes ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die wesentlichen Elemente sind eine Düse, ein Hexapol und der Stark-Abbremsers.

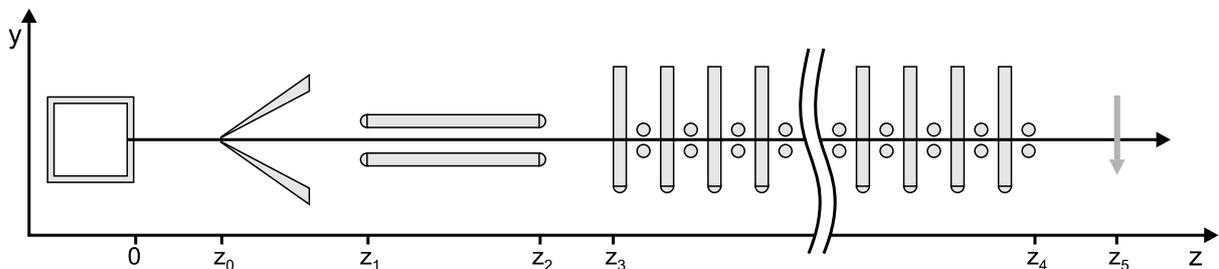


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. Der Molekülstrahl propagiert entlang der z -Achse. Die Zeichnung ist nicht maßstäblich.

Der Molekülstrahl wird in der Düse ($z = 0$) erzeugt; der Kollimationswinkel wird durch den Skimmer ($z = z_0$) bestimmt. Der Strahl propagiert entlang der

z -Achse. Im Hexapol ($z = z_1$ bis $z = z_2$) wird der Molekülstrahl auf den Eingang des Abbremsers ($z = z_3$) fokussiert. Hinter dem Abbremsers ($z = z_4$) durchfliegen die Moleküle eine feldfreie Strecke bis zum Detektionspunkt ($z = z_5$).

3.2 Simulationsprogramm für Trajektorien

Das Simulationsprogramm („StarkDec“) soll so aufgebaut sein, dass virtuelle Experimente an dem Modell durchgeführt werden können, um Erkenntnisse über das reale System zu gewinnen. Dabei sollen die simulierten Teilchen wahrscheinlichkeitsgewichtete Startwerte erhalten und von diesen Startwerten ausgehend einer Trajektorie folgen, die der im Experiment vorkommenden entspricht. Diese Bedingungen erfüllt eine Monte-Carlo-Simulation am besten.

In das Programm wurden die experimentell vorgegebenen Parameter implementiert. Dazu gehören beispielsweise die Eigenschaften des verwendeten molekularen Zustandes, wie sie in Kapitel 2.3 beschrieben wurden und die Eigenschaften des Molekülstrahls.

3.2.1 Anforderungen

Die Monte-Carlo-Simulation muss eine Reihe von Anforderungen erfüllen, um die für das Projekt nötigen Informationen liefern zu können. Diese Anforderungen und Aufgaben sind in der folgenden Auflistung gegeben:

- Simulation der Düse als Quelle des Teilchenstrahls
- Berechnung des Starkeffektes in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke
- Berechnung der orts- und zeitabhängigen elektrischen Feldstärken in Hexapol und Abbremsers
- Ermittlung der Schaltzeitpunkte des Abbremsers
- Berechnung und Auswertung der Trajektorien
- Ausgabe der Phasenrauminformationen sowie der Geschwindigkeits- und Dichteverteilungen
- Automatische Variation verschiedener Parameter, wie der Hexapolspannung, der Hexapollänge, der Abbremserspannung und der Elektrodenabstände und -geometrie zur Optimierung der experimentellen Parameter

3.2.2 Programmstruktur

Das Programm zur Simulation der Teilchentrajektorien besteht aus drei Routinen: dem Simulator der Strahlquelle, einer Routine zur Berechnung einzelner Trajektorien durch die elektrischen Felder und einer Routine zur Analyse der berechneten Trajektorien und Ausgabe der Analysewerte. Im Simulator der Strahlquelle werden die Werte für die Startgeschwindigkeit und den Startzeitpunkt einzelner Teilchen nach der Monte-Carlo-Methode erzeugt. Die einzelnen Startwerte werden der Routine zur Berechnung einzelner Trajektorien übergeben, die dann die Bahn des Teilchens in den elektrischen Feldern (Hexapol und Abbremsler) berechnet. In die Bahnberechnung geht neben der Geometrie und Stärke der elektrischen Felder der Starkeffekt des Moleküls ein. Mit Hilfe der Ausgaberroutine können wahlweise ganze Teilchentrajektorien oder die mit der Analyse gewonnenen Parameterwerte der Teilchenbahnen ausgegeben werden.

3.2.3 Strahlquelle

Das SO_2 wird in einem Vorratsbehälter mit einem Trägergas gemischt und tritt als Überschallstrahl aus der Düse aus. Die mittlere Geschwindigkeit des Teilchenstrahls hängt bei den verwendeten Mischungsverhältnissen (1% bis 10% SO_2) im Wesentlichen von der Masse der Trägergasteilchen und der Düsentemperatur ab (siehe Kapitel 4.3). Die Geschwindigkeiten der Teilchen werden nach Austritt aus der Düse in allen drei Raumrichtungen als gaußverteilt angenommen. Da die Geschwindigkeitsverteilung in longitudinaler und transversaler Richtung zum Molekülstrahl unterschiedlich ist, wird dem Simulationsprogramm eine longitudinale und eine transversale Temperatur übergeben. Kurz hinter der Düse (ca. 2 cm) befindet sich ein Skimmer, der geometrisch einen Teil aus dem Teilchenstrahl herausschneidet. Die transversale Geschwindigkeitsverteilung hinter dem Skimmer entspricht dann für eine feste Longitudinalgeschwindigkeit einer Gaußverteilung, deren Flügel oberhalb einer vom Durchmesser des Skimmers abhängigen Geschwindigkeit gekappt sind. Die maximale transversale Geschwindigkeit eines Teilchens kann leicht aus dem Abstand von Düse und Skimmer, dem Skimmerdurchmesser und der Longitudinalgeschwindigkeit berechnet werden. Unter den experimentellen Bedingungen entspricht die gekappte Gaußverteilung fast einer Rechteckfunktion. Der Öffnungsdurchmesser der Düse wird nicht berücksichtigt, da er mit 200 μm um mindestens eine Größenordnung kleiner ist als die anderen Abmessungen. Somit wird die Düse als punktförmige Quelle angesehen.

Die Simulation der gaußverteilten Teilchengeschwindigkeiten erfolgt mit der Monte-Carlo-Methode. Dazu werden mittels eines Zufallszahlengenerators Zahlen generiert, die zwischen 0 und 1 gleichverteilt sind. Die Erzeugung einer Normalverteilung (Gaußverteilung) aus einer Gleichverteilung ist mit der Sinus-Kosinus-Transformation möglich. Verwendet wurde eine in [42] beschriebene Methode. Bei dieser Methode werden zunächst zwei gleichverteilte Zufallszahlen u_1 und u_2

erzeugt [43] und daraus die zwei Hilfsgrößen $h_1 = 2 \cdot u_1 - 1$ und $h_2 = 2 \cdot u_2 - 1$ berechnet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis $S = h_1^2 + h_2^2$ kleiner als eins ist ($S < 1$). Die Geschwindigkeitskomponente v_i ist dann gaußverteilt:

$$v_i = \sqrt{\frac{k \cdot T}{m}} \cdot h_1 \cdot \sqrt{-2 \cdot \frac{\log(S)}{S}} + v_{i,konst} \quad (3.1)$$

mit	k :	Boltzmann-Konstante
	m :	Masse des Moleküls
	T :	Temperatur
	$v_{i,konst}$:	Offset-Geschwindigkeit in die entsprechende Raumrichtung

Die Offset-Geschwindigkeit $v_{i,konst}$ ist in senkrechter Richtung zum Molekülstrahl null. In paralleler Richtung zum Molekülstrahl liegt sie zwischen $280 \frac{m}{s}$ und $650 \frac{m}{s}$, je nach experimentellen Bedingungen (siehe Kapitel 5.1.1).

Nachdem ein Startwert für die Teilchengeschwindigkeit erzeugt worden ist, muss noch der Startzeitpunkt des Teilchens ermittelt werden. Der Molekülstrahl, der aus der Düse austritt, ist gepulst. Im Experiment wurde eine beinahe rechteckige Pulsform mit einer Länge von etwa $240 \mu s$ realisiert. Die Simulation der Startzeitpunkte erfolgt ebenfalls mit der Monte-Carlo-Methode. Ein Zufallszahlengenerator generiert Zahlen ϕ_i zwischen 0 und 1, die gleichverteilt sind. Die Variablen $\kappa_i = (2\phi_i - 1) \cdot a$ sind dann im Intervall $[-a, a]$ gleichverteilt. Die Intervallbreite $2a$ ist in der Programmeingabe frei wählbar. Die so ermittelten Anfangsgeschwindigkeiten und Startzeiten werden der Routine für die Trajektorienberechnung als Startwerte übergeben.

3.2.4 Trajektorie im elektrischen Feld

Zur Berechnung einer Trajektorie aus den übergebenen Startwerten wird neben der Geometrie und Stärke der elektrischen Felder die Starkverschiebung des betrachteten Molekülzustandes benötigt. Die Bahnberechnung erfolgt entsprechend der Bewegungsgleichung eines polaren Moleküls im elektrischen Feld.

Starkverschiebung der Molekülzustände

Zur numerischen Berechnung des Starkeffektes des SO_2 Grundzustandes \tilde{X} wurde das in Kapitel 2.3 beschriebene Programm verwendet. Um numerische Konvergenz zu erreichen, genügt es, bei einer typischen Rotationstemperatur von $T_{rot} = 5$ K bis zu $J_{max} = 15$ in die Berechnung einzubeziehen. Mit dem Programm wurden die Starkverschiebungen der Rotationsniveaus für elektrische Feldstärken zwischen 0 kV/cm und 200 kV/cm berechnet und in Dateien abgelegt.

Die Starkverschiebung der Rotationsniveaus führt zu einer Anzahl von vermiedenen Kreuzungen zwischen Starkenergiekurven mit gleichem M , da sie sich

wegen ihrer direkten oder indirekten Kopplung streng genommen nicht kreuzen können. Die Kopplung der beteiligten Niveaus und damit die energetische Aufspaltung dieser Kreuzungen ist allerdings sehr unterschiedlich groß. Wie in Abbildung 3.2 zu sehen, ist die energetische Aufspaltung der Kreuzung des für die Abbremsung relevanten Zustandes $J_{K-K_+} = 1_{11}$ mit $J_{K-K_+} = 2_{11}$ $M = 0$ sehr klein. Die Aufspaltung ist selbst bei der gewählten Darstellung im kHz Bereich nicht zu sehen, so dass sie kleiner als 0,1 kHz sein muss. Die Wahrscheinlichkeit für einen adiabatischen Übergang (im Experiment) wurde mit Hilfe der Landau-Zener-Gleichung [44] auf $< 10^{-7}$ abgeschätzt. Damit kann davon ausgegangen werden, dass ein Molekül diabatisch über die Kreuzung hinwegläuft.

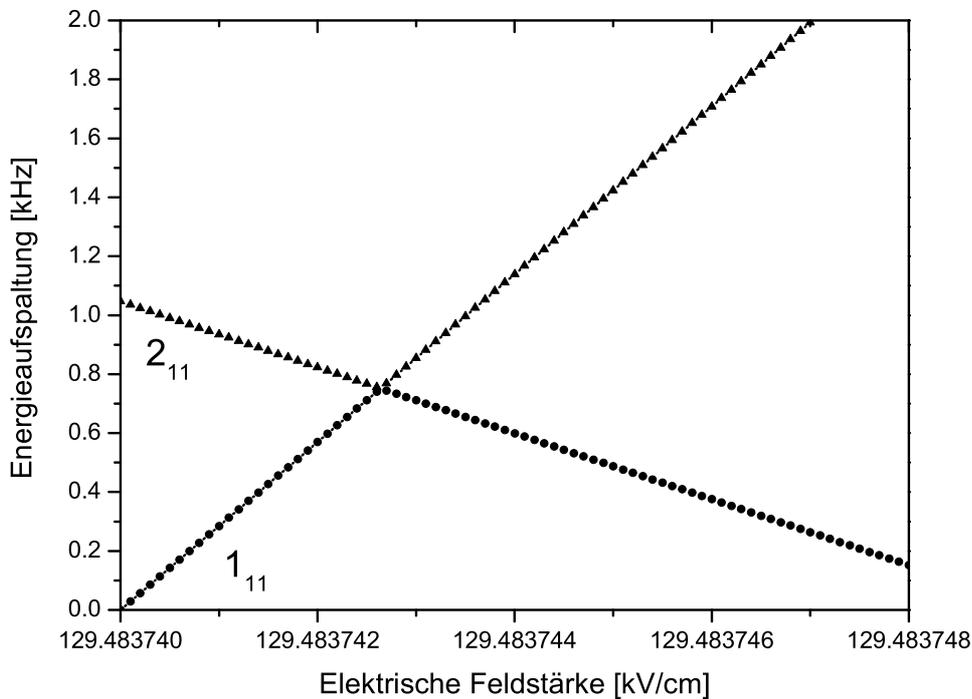


Abb. 3.2: Berechnete Energieaufspaltung nach der in Kapitel 2.3 beschriebenen Methode in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke für die sich kreuzenden Zustände $J_{K-K_+} = 1_{11}$ und $J_{K-K_+} = 2_{11}$, $M = 0$.

Das Programm zur Simulation der Trajektorien liest den Starkeffekt in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke ein. Vermiedene Kreuzungen werden erkannt und diabatisch in den kreuzenden Zustand fortgesetzt. Über die Programmeingabe wird der zu untersuchende Rotationszustand ausgewählt und die Starkenergie in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke in einer Tabelle abgelegt. Mit Hilfe einer Splinefunktion kann zu jeder elektrischen Feldstärke die entsprechende Energieverschiebung durch den Starkeffekt W und die lokale Steigung $\frac{dW}{dE}$ abgefragt werden. Für die Simulation des Abbremsers mit Hexapol wird gewöhnlich der Zustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$ mit $M = 0$ gewählt. Da mit dem Programm aber auch die Simulation des Hexapols ohne Abbremsers machbar sein soll, ist die Möglichkeit vorgesehen, verschiedene Rotationszustände parallel einzulesen.

Berechnung der elektrischen Feldstärken

Die Berechnung der elektrischen Feldstärken wurde mit dem Programm „SIMION“ der Firma „Scientific Instrument Services“ durchgeführt. SIMION ist ein DOS-basiertes Simulationsprogramm zur Analyse von Ionen-Optik. Mit dem Programm können Teilchentrajektorien von Ionen in elektrischen und magnetischen Feldern berechnet werden. Es bedient sich der Finite-Elemente-Methode (FEM). Da dieses Programm nur zur Berechnung von Trajektorien geladener Teilchen gedacht ist, scheint es zunächst für die Trajektorienberechnung ungeladener Teilchen ungeeignet zu sein. Mit dem zusätzlichen Programm „SIMUTIL“ vom CERN lassen sich jedoch die mit SIMION berechneten elektrischen Potentialwerte an den Knotenpunkten des FEM Gitters extrahieren. Daraus lässt sich mit Hilfe einer Splinefunktion („DBS2GD“ der IMSL Bibliothek [45]) zu jeder beliebigen räumlichen Position \vec{r} eines Teilchens der Wert des Potentials $U(\vec{r})$, der Betrag der elektrischen Feldstärke $E(\vec{r}) = \left| \vec{\nabla}U(\vec{r}) \right|$ und dessen Gradient $\vec{\nabla}E(\vec{r})$ angeben.

Berechnung der Teilchentrajektorien im elektrischen Feld

Nachdem die Anfangsgeschwindigkeiten und Startzeiten ermittelt wurden, muss die Trajektorie eines Moleküls berechnet werden. Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus und des Molekülstrahls ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Jedes einzelne Molekül durchläuft nun die im Folgendem genannten Abschnitte. Das Molekül tritt bei $z = 0$ aus der Düsenöffnung aus und gelangt bei z_0 durch den Skimmer. Dann tritt es bei z_1 in den Hexapol ein, verlässt diesen bei z_2 , erreicht bei z_3 den Abbremsler, verlässt ihn dann bei z_4 und bewegt sich danach noch durch den feldfreien Raum bis z_5 .

Das Simulationprogramm ist so gestaltet, dass es die Gesamtflugzeit in n kleine Abschnitte Δt zerlegt und bei $t = \text{Startzeit}$ am Ort $\vec{r}_0 = 0$ mit Geschwindigkeit \vec{v}_{start} beginnend, die Geschwindigkeit \vec{v}_i und die Koordinate \vec{r}_i an jedem Punkt i berechnet. Es bedient sich dafür der Newtonschen Bewegungsgleichung:

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -\frac{1}{m} \cdot \vec{\nabla}W \quad (3.2)$$

W ist die Wechselwirkungsenergie des polaren Moleküls mit dem elektrischen Feld. Sie lässt sich aus der Differenz zwischen der Starkenergie ϵ_E des Zustandes bei eingeschaltetem elektrischen Feld E und der Energie ϵ_0 ohne angelegtes Feld berechnen:

$$W = \epsilon_E - \epsilon_0 \quad (3.3)$$

Die Wechselwirkungsenergie W ist eine Funktion der elektrischen Feldstärke $E(\vec{r})$ und verschiedener molekularer Parameter und Quantenzahlen. Da die elektrische

Feldstärke ortsabhängig ist, bietet es sich an, Gleichung (3.2) folgendermaßen umzuformen:

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -\frac{1}{m} \cdot \frac{dW}{dE} \cdot \vec{\nabla} E(\vec{r}) \quad (3.4)$$

Wie am Anfang dieses Kapitel beschrieben, lassen sich zu jeder räumlichen Position die elektrische Feldstärke $E(\vec{r})$ und der Gradient der Feldstärke $\vec{\nabla} E(\vec{r})$ angeben. Mit Hilfe von $E(\vec{r})$ kann dann auch die Starkverschiebung W und insbesondere $\frac{dW}{dE}$ ermittelt werden. Die Geschwindigkeitsänderung, die ein Teilchen in einem Zeitraum Δt erfährt, ist dann gegeben durch:

$$\Delta\vec{v} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \cdot \Delta t \quad (3.5)$$

Daraus lässt sich die Positionsänderung $\Delta\vec{r} = \vec{v} \cdot \Delta t$ angeben. Bei Erreichen der Position z_5 oder im Falle einer Kollision mit einer Elektrode wird die Simulation der Trajektorie abgebrochen und die Trajektorie des nächsten Teilchens berechnet. Die Gesamtzahl der berechneten Trajektorien liegt typischerweise bei einigen hunderttausend.

Das Simulationsprogramm wurde in einer eindimensionalen (1D) und einer dreidimensionalen (3D) Version geschrieben. Bei der 1D-Version wird die Teilchenposition und -geschwindigkeit nur in z-Richtung berücksichtigt. Die Rechenzeit der 1D-Simulation ist etwa um zwei Größenordnungen geringer. Dies liegt zum einen daran, dass ein eindimensionaler Spline wesentlich schneller auszuwerten ist als ein dreidimensionaler, und zum anderen daran, dass bei der 1D-Simulation keine Kollisionen mit den Elektroden auftreten und daher wesentlich weniger Teilchen zu berechnen sind (Faktor 10). Die Ergebnisse der 1D-Simulation sind der 3D-Simulation sehr ähnlich, beschreiben allerdings die Messergebnisse etwas weniger gut. Recht gute Ergebnisse lieferte die 1D-Simulation bei der Berechnung der Ankunftszeiten abgebremster Moleküle.

3.2.5 Programmausgabe

Aus den berechneten Trajektorien lassen sich eine Vielzahl von Informationen gewinnen. Zunächst wird für jede Trajektorie der gesamte Phasenraum, d.h. drei Geschwindigkeits- und Ortskomponenten, zu jedem berechneten Zeitpunkt zwischengespeichert. Um zu verhindern, dass bei der großen Anzahl der berechneten Trajektorien der Computerspeicher überläuft, wird jede Trajektorie sofort einer Analyse unterworfen und dann die Phasenrauminformation wieder gelöscht. Je nach Bedarf kann sich diese Analyse unterschiedlich gestalten. Folgende Möglichkeiten der Analyse und Ausgabe stehen zur Verfügung:

Ankunftszeitpunkt und Geschwindigkeit

Für eine festgelegte Position z_5 werden Ankunftszeit und longitudinale Geschwindigkeit jedes Teilchens errechnet und abgespeichert, falls es sich innerhalb einer

festgelegten Kreisfläche um die Strahlachse befindet. Aus diesen Informationen lässt sich das Flugzeitspektrum des gesamten Molekülstrahlpulses konstruieren und mit den experimentell erzeugten Daten vergleichen.

Wenige Trajektorien

Um sich ein genaueres Bild von den Flugbahnen der Moleküle machen zu können, ist die Ausgabe der Phasenraumspuren einzelner Moleküle vorgesehen. Die Zahl der berechneten und ausgegebenen Spuren ist wählbar. Ein Beispiel für den zeitaufgelösten Ortsraum ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

Flächendichteverteilung entlang der Strahlachse

Für die Optimierung des Teilchenflusses durch Hexapol und Abbremsler und zum Aufspüren der Stellen, an denen die größten Verluste des Teilchenflusses auftreten, ist es sehr hilfreich, die mittlere Teilchendichte entlang der Molekülstrahlachse zu errechnen. Dazu wird die Anzahl von Teilchen ermittelt, die sich innerhalb einer festgelegten Kreisfläche um die Strahlachse befinden.

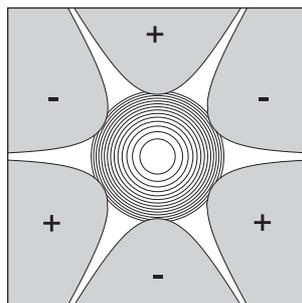
Variation verschiedener Parameter

Der Teilchenfluss lässt sich am einfachsten optimieren, wenn einige Parameter automatisch variiert werden können. Das Programm erlaubt deshalb, die Hexapolspannung und -länge, die Abbremserspannung und den Abstand zwischen Hexapol und Abbremsler zu variieren. Ebenfalls kann gewählt werden, ob ein oder mehrere Rotationszustände untersucht werden sollen. Die Programmausgabe ist der entsprechenden Parametervariation angepasst.

3.3 Hexapol

Das Feld im Innern eines idealen Hexapols ist zylindersymmetrisch und hat die folgende Größe [46]:

$$E(r) = 3 \cdot \frac{U_0}{r_0} \cdot \left(\frac{r}{r_0} \right)^2$$



Elektroden und elektrisches Feld eines idealen Hexapols. Die Elektroden sind alternierend gepolt.

mit U_0 : halbe Spannung zwischen zwei Hexapolstangen
 r_0 : Innenradius des Hexapols

In einem Hexapol erfährt ein Molekül mit linearem Starkeffekt eine Rückstellkraft in Richtung der Symmetrieachse des Hexapols, die sich proportional zur Auslenkung von der Symmetrieachse verhält. Dieses harmonische Potential kann als Linse für Teilchentrajektorien verstanden werden, die die Düsenöffnung auf den Eingang des Abbremsers abbildet. Eine solche Abbildung ist nur dann ideal, wenn der Starkeffekt linear ist und alle Moleküle die gleiche Longitudinalgeschwindigkeit besitzen. Ist der Starkeffekt hingegen quadratisch, dann verhält sich das Potential zur vierten Potenz des Abstandes von der Strahlachse. Für Moleküle mit einem quadratischen Starkeffekt muss zur Erzeugung eines harmonischen Potentials ein Quadrupol verwendet werden (siehe Abbildung 3.3).

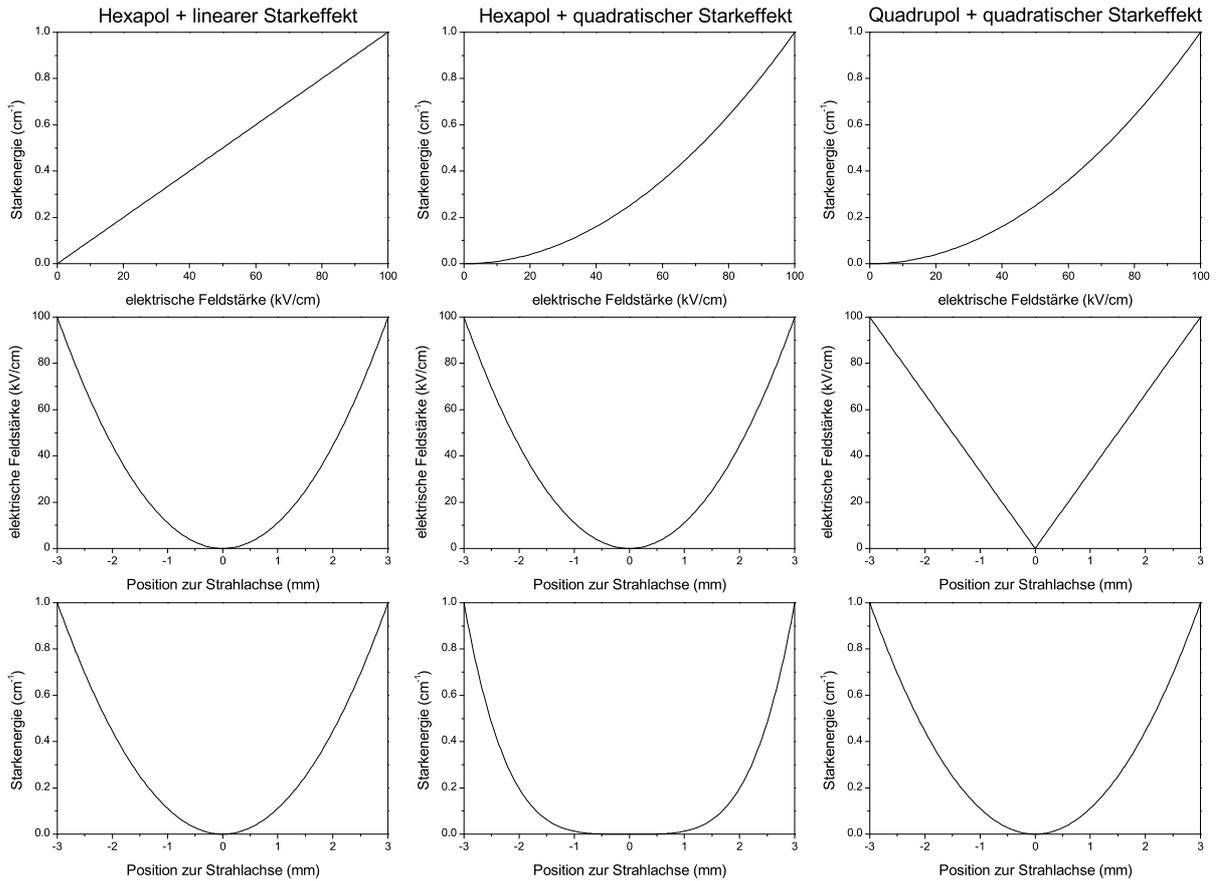


Abb. 3.3: Starkenergie in Abhängigkeit von der Position zur Strahlachse in einem Hexapol (links und Mitte) bzw. Quadrupol (rechts). In den oberen beiden Zeilen ist der Starkeffekt bzw. die elektrische Feldstärke dargestellt.

In Abbildung 3.4 ist der Verlauf der Starkenergie des zur Abbremsung verwendeten Rotationszustandes $J_{K-K_+} = 1_{11}$, $M = 0$ zu sehen. Im Bereich kleiner elektrischer Feldstärken (bis 15 kV/cm) lässt sich der Verlauf der Starkenergie durch

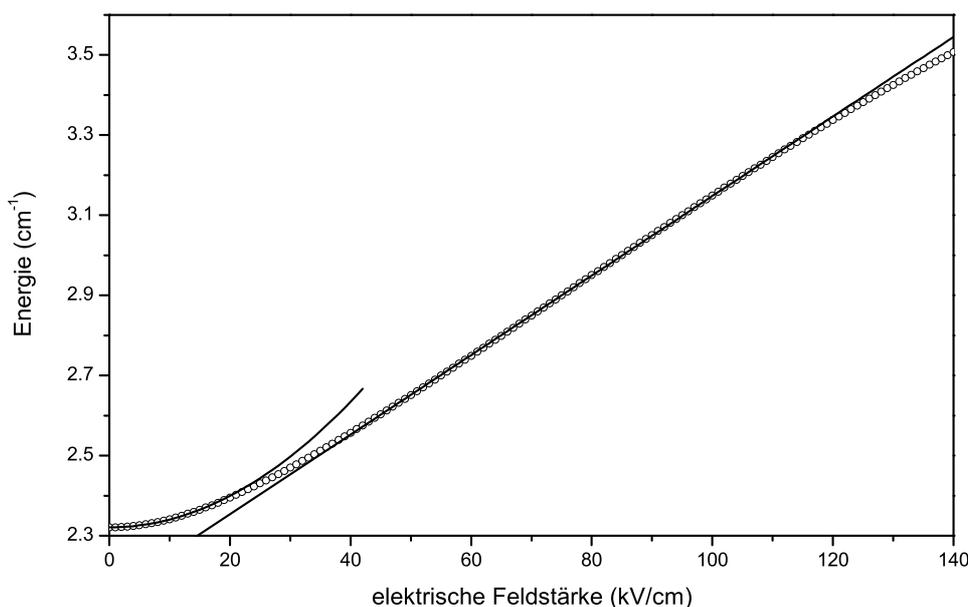


Abb. 3.4: Starkeffekt des $J_{K_-,K_+} = 1_{11}$ Rotationszustandes mit $M = 0$ (offene Punkte). Die durchgezogenen Linien zeigen einen Fit an dem quadratischen bzw. linearen Bereich des Starkeffektes.

eine quadratische Funktion beschreiben und für den Feldstärkebereich zwischen 45 und 110 kV/cm durch eine lineare Funktion. Die entsprechenden Funktionen sind ebenfalls in Abbildung 3.4 eingezeichnet. Danach müsste für eine optimale Fokussierung der Molekültrajektorien für kleine elektrische Feldstärken ein Quadrupolfeld und für große elektrische Feldstärken ein Hexapolfeld verwendet werden. Ein solches elektrisches Feld lässt sich jedoch experimentell nicht erzeugen. In Analogie zu Konzepten wie sie bei Beschleunigern für geladene Teilchen verwendet werden, können jedoch vermutlich durch Hintereinanderschalten eines Hexapolfeldes, eines Quadrupolfeldes und eines zweiten Hexapolfeldes die „Abbildungsfehler“ der einzelnen Komponenten größtenteils kompensiert werden.

Weil sich der Starkeffekt des $J_{K_-,K_+} = 1_{11}$ $M = 0$ Zustandes über den größten Teil des relevanten elektrischen Feldstärkebereichs linear zur elektrischen Feldstärke verhält, wurde sich für die Verwendung eines Hexapols entschieden.

Da sich allerdings weder ein Feld eines idealen Hexapols experimentell realisieren lässt, noch der Starkeffekt des SO_2 Grundzustandes für alle elektrischen Feldstärken linear zur Feldstärke verhält, weicht das Potential im Experiment signifikant vom harmonischen Fall ab (siehe Kapitel 5.2). Im Experiment leicht zu realisieren sind Elektroden mit Zylindersymmetrie. Es wurde eine für einen Hexapol typische Symmetrie gewählt, bei der der Stangendurchmesser dem Radius r_0 entspricht, wobei r_0 der halbe Abstand zwischen den inneren Oberflächen der Stangen auf gegenüberliegenden Seiten des Hexapols ist.

Zur Berechnung des realen Feldes im Hexapol wurden ein numerischer und ein analytischer Ansatz verfolgt. Im numerischen Ansatz wird das Feld mit dem in Kapitel 3.2.4 beschriebenen FEM-Programm SIMION berechnet. Ähnliche Simu-

lationsergebnisse wurden mit einer analytischen Formulierung der elektrischen Feldverteilung erreicht. Die analytische Funktion hat folgende Form [46]:

$$E(r, \Theta) = \frac{U_0}{r_0} \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \cdot \left[2,9498398 - 0,1122901 \left(\frac{r}{r_0}\right)^6 \cdot \cos(6\Theta) - 0,0376238 \left(\frac{r}{r_0}\right)^{12} \cdot \cos(12\Theta) \right] \quad (3.6)$$

Die verwendeten Zylinderkoordinaten r und Θ werden aus den kartesischen Koordinaten nach den folgenden Gleichungen gewonnen:

$$\begin{aligned} \Theta &= \begin{cases} \arctan(x/y) + \pi & \text{für } y < 0 \\ \arctan(x/y) & \text{für } y > 0 \end{cases} \\ r &= \sqrt{y^2 + x^2} \end{aligned}$$

Die mit Gleichung (3.6) beschriebene Feldverteilung weicht von der numerisch berechneten Feldverteilung nur um höchstens 0,1% ab. Die analytische Methode benötigt eine wesentlich kürzere Rechenzeit und wurde daher favorisiert. In Abbildung 3.5 ist das mit Gleichung (3.6) berechnete Feld eines Hexapols dargestellt. Man erkennt deutlich die nach außen zunehmende Abweichung von der Zylindersymmetrie.

Es wurde angenommen, dass sich das elektrische Feld im Hexapol in z-Richtung nicht ändert ($\partial E / \partial z = 0$). Obwohl dies vor allem an den beiden Enden des Hexapols nicht zutrifft, ist dies eine hinreichend gute Näherung, da der Innendurchmesser des Hexapols (6 mm) viel kleiner ist als seine Länge (80 mm). Auch der Einfluss der gerundeten Enden der Hexapolstangen kann vernachlässigt werden. Für die Trajektorienberechnung ist es sinnvoll, die rechte Seite der Bewegungsgleichung (3.2) in Zylinderkoordinaten zu schreiben:

$$\vec{\nabla} W = \left(\vec{e}_r \frac{dW}{dr} + \vec{e}_\Theta \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dW}{d\Theta} + \vec{e}_z \cdot \frac{dW}{dz} \right) \quad (3.7)$$

Mit $\frac{dW}{dz} = \frac{dW}{dE} \cdot \frac{\partial E}{\partial z} = 0$ lässt sich die Newtonsche Bewegungsgleichung (3.2) wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{dt^2} &= -\frac{dW}{dE} \left(\frac{dE}{dr} \cdot \cos \Theta - \frac{dE}{d\Theta} \cdot r \cdot \sin \Theta \right) \\ \frac{d^2 y}{dt^2} &= -\frac{dW}{dE} \left(\frac{dE}{dr} \cdot \sin \Theta + \frac{dE}{d\Theta} \cdot r \cdot \cos \Theta \right) \\ \frac{d^2 z}{dt^2} &= 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Teilchentrajektorien lassen sich mit Gleichung (3.8) berechnen. Ein Beispiel einer solchen Simulation von Teilchentrajektorien ist in Abbildung 3.6 gezeigt.

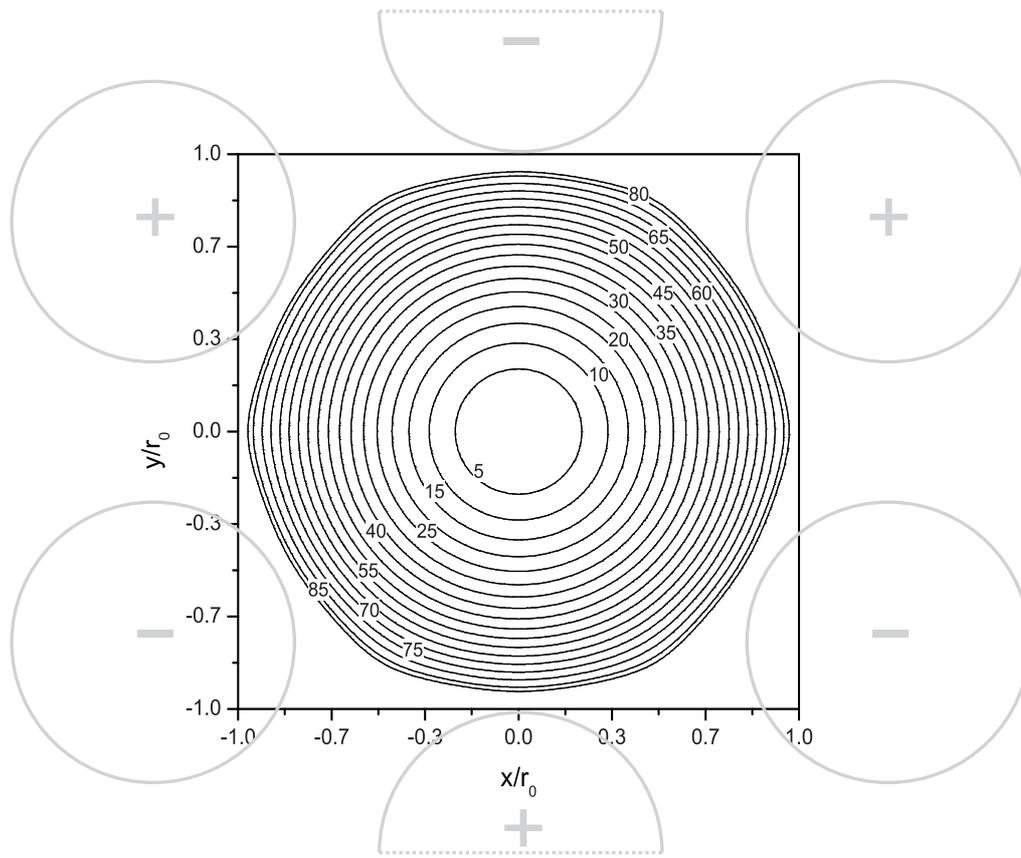


Abb. 3.5: Isolinien der elektrischen Feldstärke eines Hexapols mit einer alternierenden Spannung von ± 10 kV und einem Stangendurchmesser (r_0) von 3 mm, berechnet mit Gleichung (3.6). Die Feldstärke ist in kV/cm angegeben. Die Elektroden sind mit ihrer Polarität schematisch angedeutet.

Man erkennt auf der linken Seite die punktförmige Düse als Quelle der Teilchen. Die Spannung an den Elektroden des Hexapols ist so gewählt, dass ein Fokus der Trajektorien dicht hinter dem Ende des Hexapols entsteht, wo später der Eingang des Abbremsers liegt. Die quadratische Akzeptanzfläche des Abbremsereingangs wird eine Kantenlänge von 2 mm haben und entspricht damit etwa dem Durchmesser des Molekülstrahls im Fokusbereich. Dass der Fokus nicht punktförmig ist, hat mehrere Ursachen. Zum einen wird durch den verwendeten Hexapol kein ideal zylindersymmetrisches Feld erzeugt, zum anderen ist der Starkeffekt des SO_2 Grundzustandes nicht linear. Hauptursache ist allerdings die unterschiedliche „Brennweite“ des Hexapols für verschiedene Longitudinalgeschwindigkeiten, vergleichbar mit der chromatischen Aberration in optischen Linsensystemen. Durch Anpassung von Länge, Durchmesser und Spannung des Hexapols kann der Teilchenfluss durch die Akzeptanzfläche des Abbremsers optimiert werden. Dieses wird in Kapitel 3.5 diskutiert.

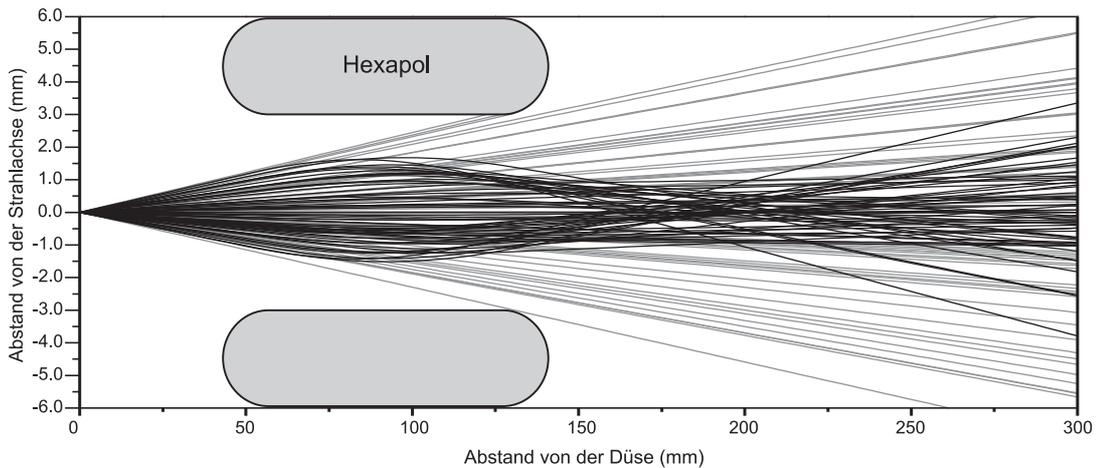


Abb. 3.6: Mit Gleichung (3.8) berechnete Trajektorien von SO_2 Molekülen im Zustand $J_{K_-K_+} = 1_{11}$, $M = 0$ durch den Hexapol (schwarze Linien). Geschwindigkeitsverteilung und Geometrie des Molekülstrahls entsprechen den experimentellen Bedingungen. Die angelegte Spannung beträgt ± 11 kV und die mittlere Teilchengeschwindigkeit 300 m/s. Zum Vergleich sind in grau die Teilcentrajektorien ohne angelegtes elektrisches Feld eingezeichnet. Es wurden für beide Situationen jeweils 100 Trajektorien dargestellt.

3.4 Abbremsers

Der Abbremsers besteht aus einer großen Anzahl von Abbremsstufen. Diese Stufen bestehen jeweils aus zwei zylindrischen Stangenpaaren, an die Spannung mit entgegengesetzter Polarität (Bezugspunkt ist das Gehäuse der Netzteile) angelegt wird. Das elektrische Feld zweier Stangenpaare ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Es wurde mit Hilfe des Programms SIMION berechnet. Die Molekülstrahlrichtung verläuft entlang der z -Achse mittig zwischen den Elektroden hindurch.

Das Maximum der elektrischen Feldstärke in z -Richtung liegt zwischen den beiden Elektroden. Wenn sich ein Molekül in einem Zustand mit positivem Starkereffekt (Niedrigfeldsucher) auf der Molekülstrahlachse in Richtung des Zentrums der Elektrodenpaare ($z = 0$, $x = 0$) bewegt, gewinnt es Starkenergie. Dieser Gewinn an potentieller Energie wird durch den Verlust an kinetischer Energie kompensiert. Wird nun das elektrische Feld abrupt abgeschaltet, behält das Molekül diese geringere momentane Geschwindigkeit bei. Wird im gleichen Moment das elektrische Feld der nächsten Stufe eingeschaltet, kann sich der beschriebene Vorgang an dieser Stufe wiederholen. So verliert ein solches Molekül sukzessiv an kinetischer Energie. Der Betrag an kinetischer Energie, die ein Molekül pro Stufe verliert, hängt von seiner Position ab, die es hat, wenn die Felder geschaltet werden. Es bietet sich an, diese Position mit einem Phasenwinkel ϕ zu beschreiben (wird unten definiert).

In x -Richtung befindet sich auf der Strahlachse ein lokales Minimum des elektrischen Feldes. Dies führt für niedrigfeldsuchende Zustände zu einer Kraft in

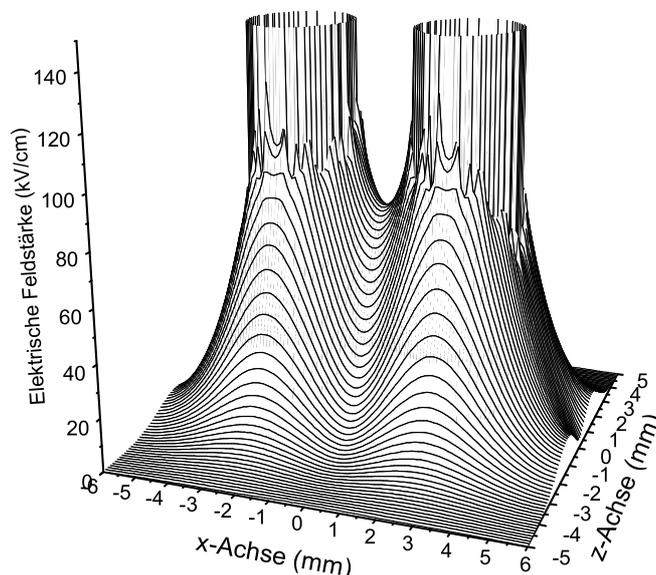


Abb. 3.7: Elektrisches Feld zweier Elektroden mit entgegengesetzter Polarität. Die Elektroden haben einen Durchmesser von 3 mm. Der freie Abstand zwischen den Elektroden in x-Richtung beträgt 2 mm. An die Elektroden ist eine Spannung von ± 10 kV angelegt.

Richtung Molekülstrahlachse. Dieses Phänomen des Fokussierens soll weiter unten näher betrachtet werden. Alle in den folgenden Unterkapiteln durchgeführten Simulationen und Argumentationen beziehen sich auf Moleküle in dem niedrigfeldsuchenden Rotationszustand $J_{K_-K_+} = 1_{11}$, $M = 0$ des SO_2 Grundzustandes. Es ist für die folgenden Betrachtungen wichtig darauf hinzuweisen, dass der Abbremsler im Experiment aus vier „Kämmen“ von Elektroden aufgebaut ist (siehe Abbildung 4.10), so dass die Spannungen an allen Elektroden eines Kamms gleichzeitig geschaltet werden.

Definition des Phasenwinkels

Der Phasenwinkel beschreibt die Position des Moleküls relativ zur Zentralebene eines Elektrodenpaares mit einer Periodizität von $2L$, siehe Abbildung 3.8. Der Phasenwinkel wird so gewählt, dass ein Phasenwinkel von 90° dann vorliegt, wenn sich das Teilchen genau im Zentrum eines Elektrodenpaares befindet. Dadurch ergibt sich ein Phasenwinkel von 0° , wenn sich das Teilchen zum Schaltzeitpunkt

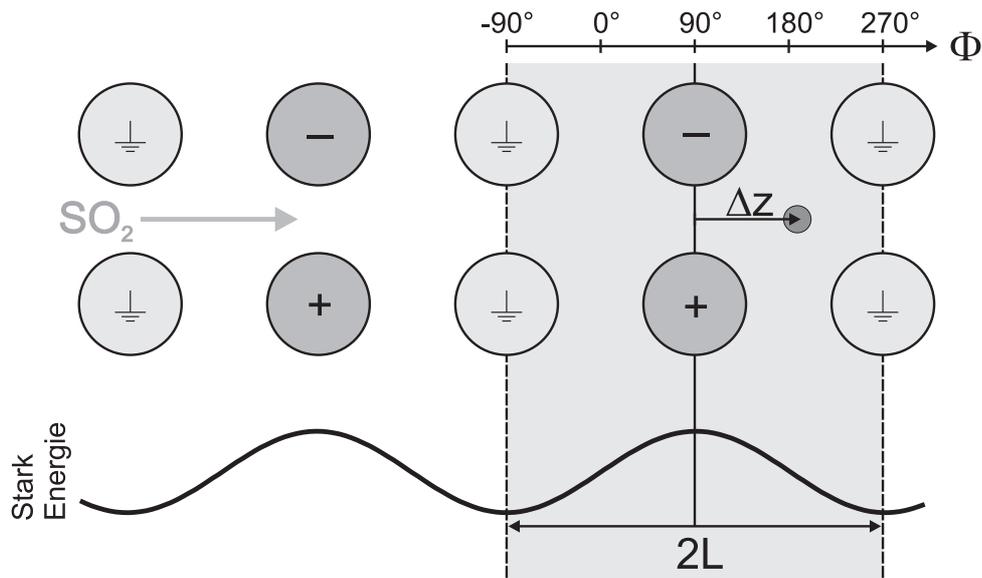


Abb. 3.8: Schematische Darstellung des Stark-Abbremsers. Im unteren Teil ist die Starkenergie in Abhängigkeit von der Position Δz dargestellt. Der Abstand zweier Stufen gleicher Polarität beträgt $2L$.

mittig zwischen zwei Abbremsstufen befindet.

$$\left. \begin{aligned} \phi &= \frac{z}{2L} \cdot 2\pi + \frac{\pi}{2} \\ \phi &= \frac{z}{2L} \cdot 360^\circ + 90^\circ \end{aligned} \right\} -L \leq \Delta z < +L \quad (3.9)$$

Die Zeitpunkte für das Schalten der Felder werden so gewählt, dass ein ausgewähltes Molekül, definiert durch eine Anfangsgeschwindigkeit v_0 und einen Anfangsphasenwinkel ϕ_0 , zu jedem Schaltzeitpunkt den gleichen Phasenwinkel hat. Das ausgewählte Molekül bewegt sich auf der gesamten Flugstrecke exakt auf der Strahlachse. Dieses Molekül wird als „synchrones Molekül“ bezeichnet.

Berechnung der Schaltzeitpunkte

Für die Schaltzeitpunktberechnung wird die Trajektorie des „synchronen“ Moleküls bestimmt. Das Teilchen fliegt zunächst wechselwirkungsfrei durch den Hexapol, da es sich stets auf der feldfreien Hexapolachse befindet, und nähert sich dann dem ersten Stangenpaar des Abbremsers. Bei Erreichen des Phasenwinkels ϕ_0 wird die Spannung der Abbremserstangen abgeschaltet und der dazugehörige Schaltzeitpunkt abgespeichert. Dies wird an den folgenden Stangenpaaren wiederholt. Da das Molekül entsprechend abgebremst wird, nehmen die Abstände der Schaltzeitpunkte zu (siehe Abbildung 3.9). Diese Schaltzeiten werden zur Berechnung aller anderen Teilchentrajektorien weiterverwendet, sind aber auch zur Experimentsteuerung nötig und werden dafür der „Labview“-basierten Prozesssteuerung übergeben.

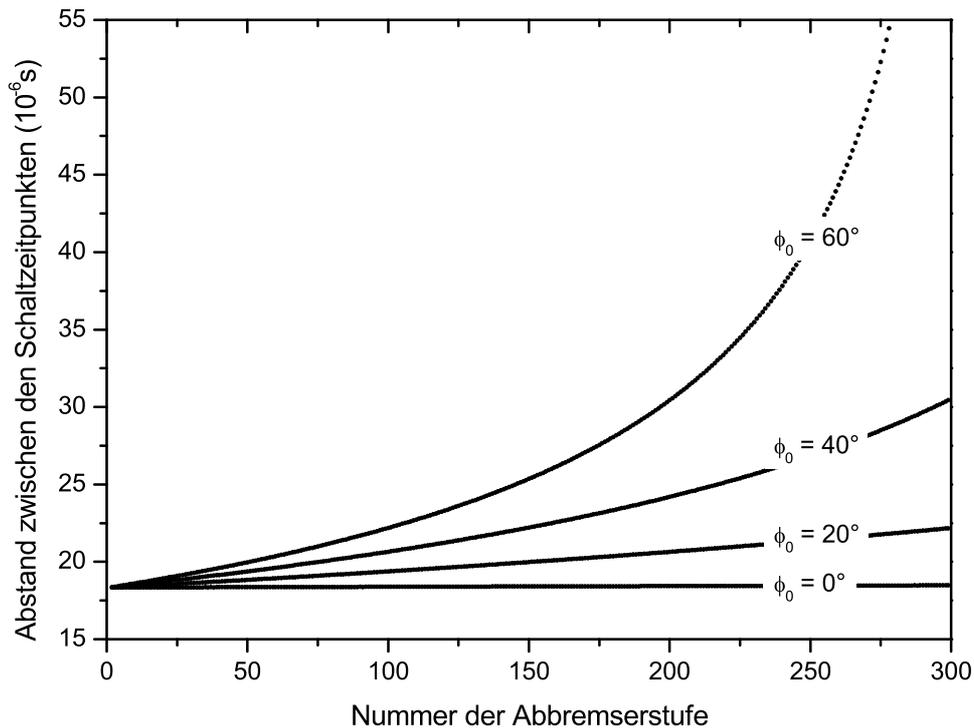


Abb. 3.9: Abstand zwischen den Schaltzeitpunkten in Abhängigkeit von der Nummer der Abbremserstufe für unterschiedliche Phasenwinkel. Die Anfangsgeschwindigkeit des synchronen Moleküls beträgt 300 m/s und die Spannung zwischen den Elektroden 25 kV.

Teilcentrajektorien im Abbremsers

Das elektrische Feld einer Abbremsstufe wird wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, mit dem Programm SIMION berechnet. An welchen Elektrodenpaaren („Kamm“) momentan Hochspannung anliegt und welche auf Masse liegen, wird über die Schaltzeitpunkte bestimmt. Damit wird die elektrische Feldstärke an dem aktuellen Aufenthaltsort des Teilchens festgelegt. Die Trajektorie des Moleküls folgt dann der in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Bewegungsgleichung. Dabei wird angenommen, dass der Gradient der elektrischen Feldstärken parallel zu den Elektroden null ist. Dies entspricht dem Fall unendlich langer Abbremsstangen. Die Näherung ist gerechtfertigt, da die Länge der Elektroden von ca. 35 mm wesentlich größer ist als ihr Abstand von ca. 2 mm. Die aus den berechneten Trajektorien gewonnenen Informationen können dann, wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben, ausgegeben werden.

3.4.1 Longitudinale Bewegung im Abbremsers

Der Betrag der kinetischen Energie, den ein Molekül pro Stufe verliert, hängt von dem Phasenwinkel ab, den es zum Schaltzeitpunkt hat (siehe Abbildung 3.10). Der Verlust an kinetischer Energie entspricht der Differenz ΔW der potentiellen

Energie W vor und nach dem Schaltvorgang. Wie in Abbildung 3.10 zu erkennen, ist der Verlust an kinetischer Energie für einen Phasenwinkel von 90° maximal. Der Verlust an kinetischer Energie nimmt mit kleinerem Phasenwinkel ab und erreicht bei $\phi = 0^\circ$ null. Bei Phasenwinkeln zwischen -90° und 0° gewinnt das Molekül kinetische Energie.

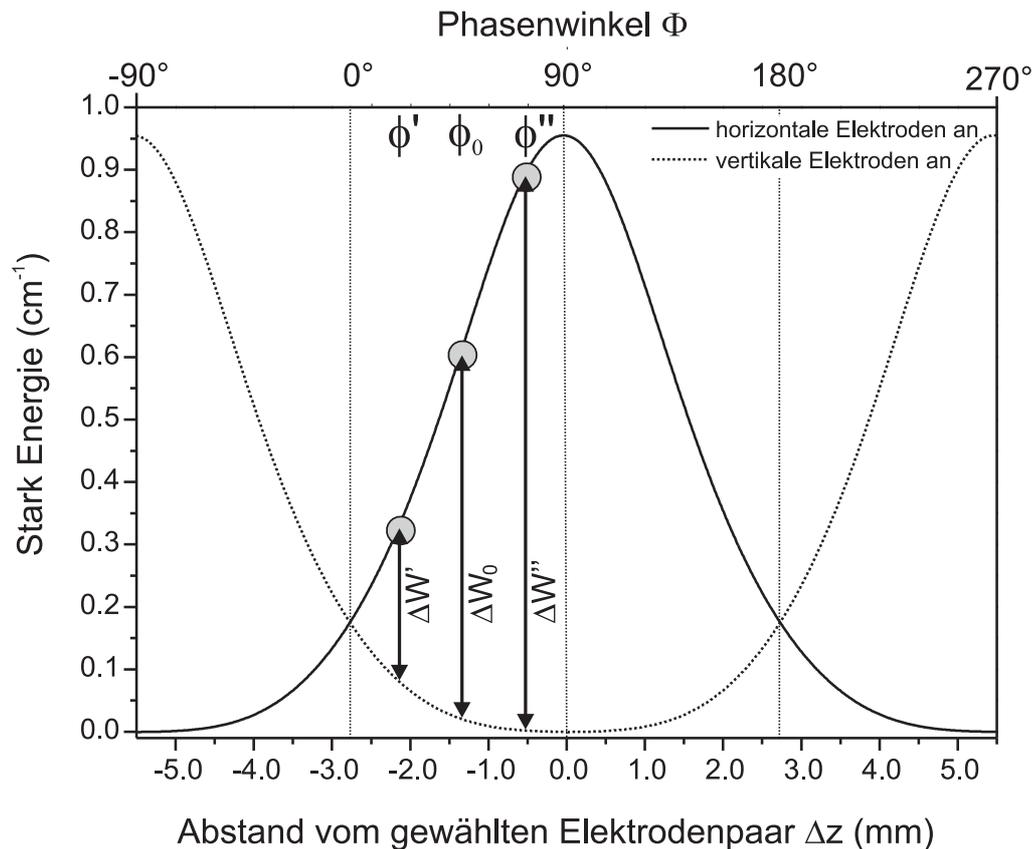


Abb. 3.10: Verlauf der Starkenergie W entlang der Molekülstrahlachse in einer Abbremserstufe. Durchgezogene Linie: $\pm 12,5$ kV Hochspannung am Elektrodenpaar bei $\Delta z = 0$. Gestrichelte Linie: Hochspannung an den benachbarten Elektrodenpaaren bei $\Delta z = \pm 5,5$ mm. Ferner sind die durch den Schaltvorgang verursachten Energiedifferenzen für das synchrone Molekül (ϕ_0), sowie für zwei Moleküle mit größerem (ϕ'') bzw. kleinerem Phasenwinkel (ϕ') eingezeichnet.

Das synchrone Molekül verliert an jeder Abbremserstufe einen gleichen Betrag an kinetischer Energie E_0 , da die elektrischen Felder immer bei dem Phasenwinkel ϕ_0 geschaltet werden. Ein gleichschnelles Teilchen mit einem kleineren Phasenwinkel ϕ' verliert an der eingezeichneten Abbremserstufe die Energie $\Delta W'$, die kleiner ist als ΔW . Dadurch wird es weniger abgebremst und nach dem Schaltvorgang folglich etwas schneller sein als das synchrone Molekül. An der nächsten Stufe hat sich daher der Phasenwinkel dieses Moleküls etwas erhöht, und nach einer bestimmten Anzahl von Abbremserstufen wird sein Phasenwinkel größer sein, als der des synchronen Moleküls. Ab diesem Zeitpunkt wird sich die Situation dann umkehren, und das Molekül wird mehr Energie pro Stufe als das synchrone Mole-

kül verlieren, bis sein Phasenwinkel kleiner ist, als der des synchronen Moleküls. Der Phasenwinkel wird deshalb um den Phasenwinkel des synchronen Moleküls ϕ_0 oszillieren. Gleiches gilt auch für seine Geschwindigkeit. Ein Molekül mit einer etwas anderen Startgeschwindigkeit als der des synchronen Moleküls, aber gleichem Phasenwinkel, wird mit seiner Geschwindigkeit um die Geschwindigkeit des synchronen Moleküls oszillieren. Dieses Argument zeigt, dass ein Molekül mit etwas anderen Startwerten als das synchrone Molekül mit seinem Phasenwinkel und seiner Geschwindigkeit um die entsprechenden Werte des synchronen Moleküls oszillieren wird; die Moleküle sind in einem Potential gefangen, dass sich mit der Geschwindigkeit des synchronen Moleküls bewegt. Diese Überlegungen gelten für Phasenwinkel des synchronen Moleküls von 0° und $+90^\circ$. Auch im Winkelbereich zwischen -90° und 0° des synchronen Moleküls treten diese Oszillationen auf; die Moleküle werden jedoch beschleunigt, statt abgebremst. Keine Oszillationen treten für Phasenwinkel des synchronen Moleküls zwischen 90° und 270° auf.

Nur für synchrone Moleküle mit einem Phasenwinkel zwischen -90° und 90° wird ein attraktives Potential (Potentialtopf) erzeugt. Die Tiefe und Größe dieses Potentialtopfes hängen empfindlich vom eingestellten Phasenwinkel ab. Welche Phase und welche longitudinale Geschwindigkeit ein Molekül haben muss, um im Potentialtopf des Abbremsers gefangen zu sein, kann man an einem Phasenstabilitätsdiagramm ablesen.

Phasenstabilitätsdiagramm

Das synchrone Molekül verliert in jeder Stufe des Abbremsers eine kinetische Energie von $\Delta K(\phi_0) = \Delta W(\phi_0) = W(\phi_0) - W(\phi_0 + \pi)$. Aus diesem Energieverlust pro Stufe kann eine mittlere Kraft definiert werden, die auf das synchrone Molekül wirkt: $\bar{F}(\phi_0) = \Delta K(\phi_0)/L$. Diese Näherung ist zulässig, da die Reduktion der kinetischen Energie pro Stufe zunächst sehr klein ist gegen die kinetische Energie des Moleküls ($\Delta K \ll K_0$).

Ein nicht synchrones Molekül habe zu einem Schaltzeitpunkt die Geschwindigkeit v und den Phasenwinkel ϕ . Es hat dann eine momentane Geschwindigkeitsdifferenz zum synchronen Molekül von $\Delta v = v - v_0$ und eine Phasendifferenz von $\Delta\phi = \phi - \phi_0$. Dieses Molekül verliert zum Schaltzeitpunkt eine Gesamtenergie von $\Delta K(\phi) = W(\phi) - W(\phi + \pi)$. Die mittlere Kraft, die auf das nicht synchrone Molekül wirkt, ist dann entsprechend $\bar{F}(\phi) = -\Delta K(\phi)/L$. Durch einfache Umformung der Newtonschen Bewegungsgleichung (3.2) und durch Verwendung der Phasenwinkeldefinition (Kapitel 3.4) erhält man eine Gleichung, die die Bewegung des nicht synchronen Moleküls relativ zu dem synchronen Molekül beschreibt.

$$\frac{mL}{\pi} \cdot \frac{d^2(\Delta\phi)}{dt^2} - (\bar{F}(\phi_0 + \Delta\phi) - \bar{F}(\phi_0)) = 0 \quad (3.10)$$

Dabei ist m die Masse des Moleküls.

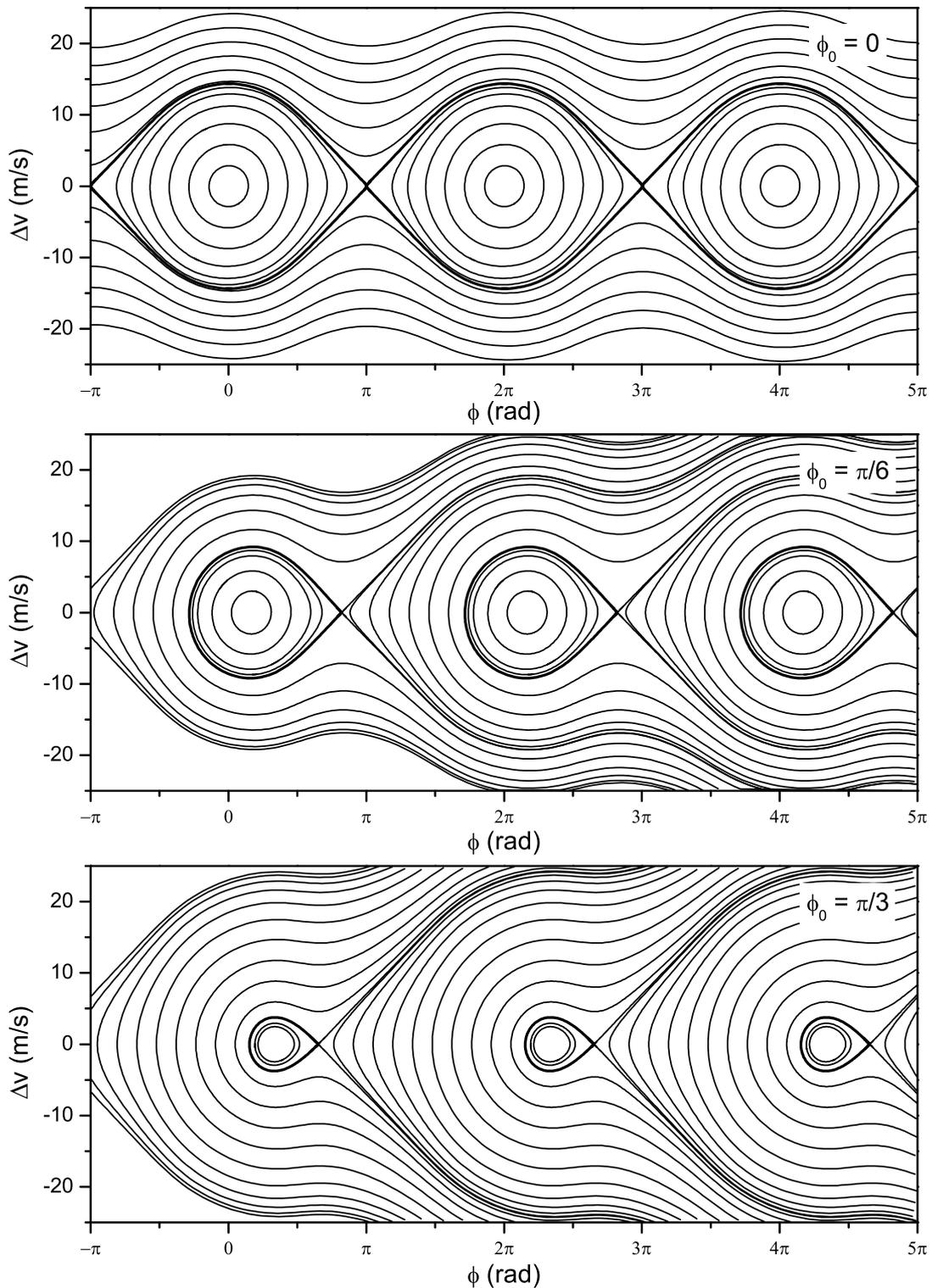


Abb. 3.11: Phasenstabilitätsdiagramme für drei Phasenwinkel des synchronen Moleküls ϕ_0 . Die Diagramme wurden durch numerische Integration von Gleichung (3.11) mit im Experiment realisierten Parameterwerten erzeugt. Die Abbremserspannung beträgt $\pm 12,5$ kV. Δv : Longitudinalgeschwindigkeit relativ zum synchronen Molekül, dicke Linien: Separatrix.

Mit $\bar{F}(\phi) = -\Delta K(\phi)/L$ und $K(\phi) = W(\phi) - W(\phi + \pi)$ führt dies zu folgender Beschreibung der Relativbewegung:

$$\frac{mL}{\pi} \cdot \frac{d^2(\Delta\phi)}{dt^2} + \frac{1}{L}(\Delta K(\phi_0 + \Delta\phi) - \Delta K(\phi_0)) = 0 \quad (3.11)$$

Durch numerische Integration dieser Differentialgleichung über t lassen sich Trajektorien einzelner Moleküle im Phasenraum Δv und ϕ berechnen, mit

$$\Delta v = \frac{d\phi}{dt} \cdot \frac{L}{\pi}.$$

Die Trajektorien im Phasenraum bilden das Phasenstabilitätsdiagramm. In Abbildung 3.11 sind drei Phasenstabilitätsdiagramme für verschiedene Phasen des synchronen Moleküls ϕ_0 dargestellt.

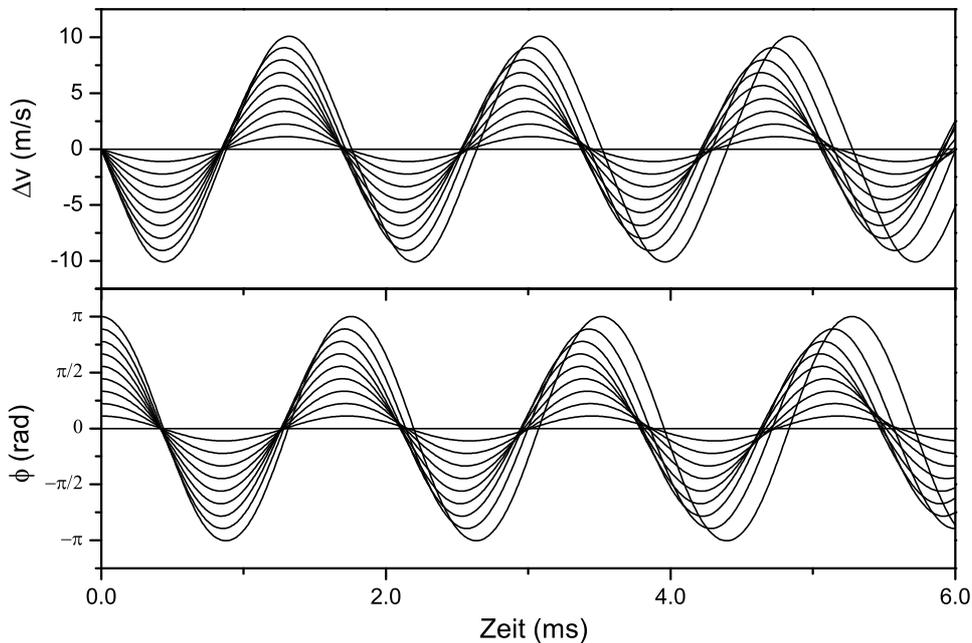


Abb. 3.12: Zeitabhängigkeit des relativen Phasenwinkels $\Delta\phi$ und der longitudinalen Relativgeschwindigkeit Δv für Moleküle in der Stabilitätsregion. Die Kurven wurden für Moleküle mit gleichen Startgeschwindigkeiten v_0 und unterschiedlichen Anfangsphasewinkeln $\Delta\phi$ berechnet. Der Phasenwinkel ϕ_0 des synchronen Moleküls zum Schaltzeitpunkt ist null.

Es gibt geschlossene und nicht geschlossene Trajektorien im Phasenstabilitätsdiagramm. Eine geschlossene Trajektorie bedeutet, dass das dazugehörige Molekül im Potential des Abbremsers gefangen ist, während eine offene Trajektorie bedeutet, dass das Molekül nicht gefangen ist. Die geschlossenen Trajektorien befinden sich in einer Region um den Phasenraumpunkt des synchronen Moleküls ($\Delta v = 0, \phi_0$). Diese Region geschlossener Trajektorien wird durch die sogenannte Separatrix (dicke Linie in Abbildung 3.11) von dem Bereich nicht geschlossener Trajektorien getrennt und wird als Stabilitätsregion bezeichnet.

Wie an Abbildung 3.11 zu sehen, verringert sich die Größe der Stabilitätsregion mit wachsendem Phasenwinkel des synchronen Moleküls ϕ_0 . Um möglichst vie-

le Moleküle abbremsen zu können, wäre es vorteilhaft, ein möglichst kleines ϕ_0 zu wählen. Andererseits verringert sich die Bremswirkung des Abbremsers mit abnehmendem ϕ_0 (siehe Abbildung 3.10). Für Stark-Abbremsers, die zum Laden von Fallen verwendet werden, wird typischerweise ein ϕ_0 von 60° gewählt. Dieser Phasenwinkel liefert einen guten Kompromiss aus der Anzahl abgebremster Moleküle und der Bremswirkung des Abbremsers.

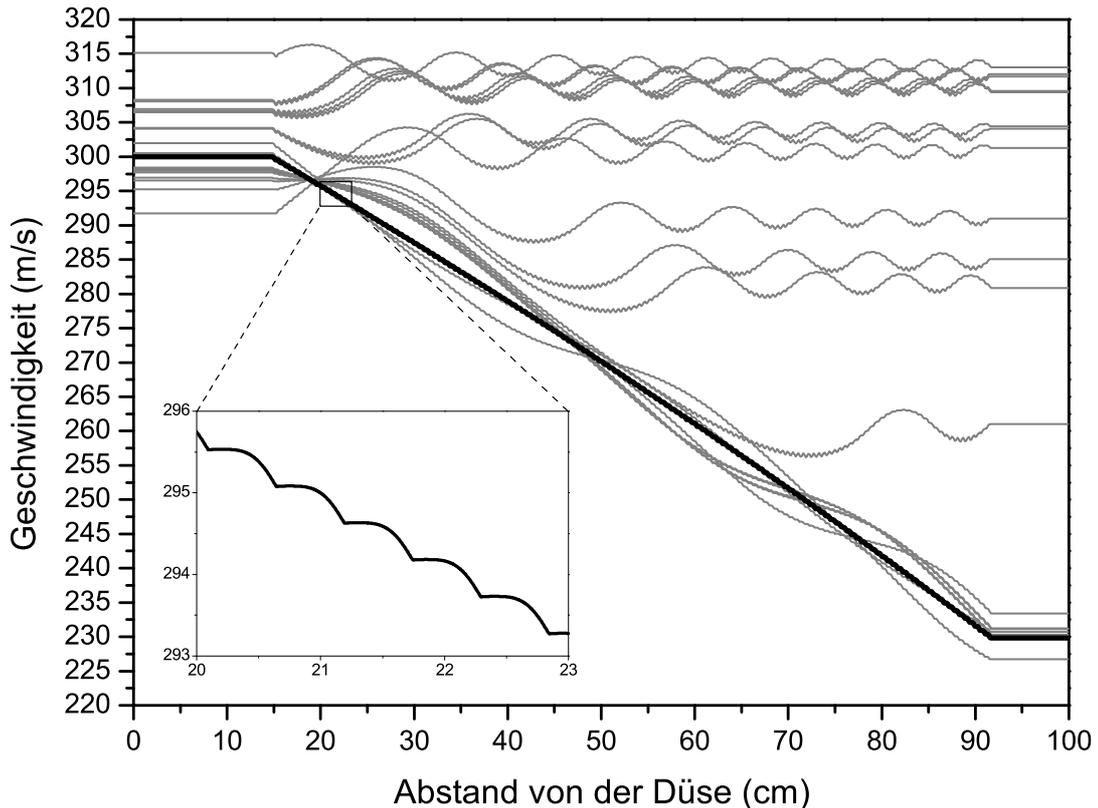


Abb. 3.13: Phasenraum einer 1D Simulation eines Abbremsers mit 140 Stufen für verschiedene longitudinale Startgeschwindigkeiten. Als Startwerte für das synchrone Molekül wurden eine Geschwindigkeit von 300 m/s und ein Phasenwinkel von 55° gewählt. Die Spur des synchronen Moleküls ist schwarz gezeichnet. Die Abbremserspannung beträgt $\pm 12,5$ kV. Anfang und Ende des Abbremsers befinden sich bei 15 bzw. 92 cm.

In den Phasenstabilitätsdiagrammen (Abbildung 3.11) sind die Trajektorien nahe dem Phasenraumpunkt des synchronen Moleküls annähernd elliptisch. Dies bedeutet, dass der Potentialtopf um das synchrone Molekül annähernd harmonisch ist. Um die Oszillationsbewegung im Potentialtopf zu illustrieren, ist in Abbildung 3.12 die zeitliche Entwicklung des Phasenwinkels und der longitudinalen Relativgeschwindigkeit dargestellt. Die Frequenz der Oszillationen nimmt mit größerem Anfangsphasenwinkel ab. Das heißt, dass Moleküle im äußeren Bereich der Falle eine kleinere Kreisfrequenz haben, als solche nahe dem Fallenzentrum. Wie man später sehen wird, führt dies zu einer spiralförmigen Verdrillung des Phasenraumvolumens innerhalb der Stabilitätsregion. Auf diese Tatsache wird

in Kapitel 3.6 näher eingegangen. Die Fallenfrequenz $\omega_l/2\pi$ für die longitudinale Bewegung im Abbremsler liegt bei der im Experiment verwendeten Konfiguration und den verwendeten Phasenwinkeln ϕ_0 bei etwa 600 Hz, wie sich aus Abbildung 3.12 ablesen lässt ($\phi_0 = 0$). Für größere Phasenwinkel ist $\omega_l/2\pi$ entsprechend etwas kleiner.

Moleküle, die nicht im Potential des Abbremslers gefangen sind, werden natürlich auch von den elektrischen Feldern beeinflusst, tragen aber nicht zu dem „Bündel“ abgebremster Teilchen bei (Abbildung 3.13).

Nur Moleküle mit einer Startgeschwindigkeit nahe bei 300 m/s werden wie das synchrone Molekül abgebremst. Ihre Spur oszilliert um die Spur des synchronen Moleküls (Abbildung 3.13). Dies ist gleichbedeutend mit der Oszillation der relativen Geschwindigkeit und Phase dieser Teilchen um die synchronen Werte. Die anderen Moleküle interagieren mit den elektrischen Feldern in einer Weise, dass ihre Geschwindigkeiten zwar oszillieren, sie aber wesentlich weniger oder gar nicht abgebremst werden.

3.4.2 Transversale Bewegung im Abbremsler

Eine zweite Aufgabe des Abbremslers, neben dem Abbremsen der Moleküle, ist die Bündelung des Molekülstrahls in transversaler Richtung. Diese Bündelung muss entlang der gesamten Länge des Abbremslers erfolgen, da sonst ein Großteil der Moleküle mit den engstehenden Elektroden kollidieren würde. Dies wird durch die Feldverteilung zwischen den Elektroden (Abbildung 3.7) erreicht. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, hat das elektrische Feld in x-Richtung auf der Strahlachse ein lokales Minimum. Dies führt für Moleküle in einem niedrigfeldsuchenden Zustand zu einer fokussierenden Kraft in Richtung Strahlachse (attraktives Potential in x-Richtung). Diese Fokussierung tritt nur in der eingezeichneten xz-Ebene auf. In der nicht eingezeichneten yz-Ebene, die parallel zu den Elektroden verläuft, tritt die Fokussierung nicht auf, da der Feldgradient in y-Richtung null ist. Um eine Fokussierung in beiden Raumrichtungen zu erreichen, werden die Elektrodenpaare alternierend parallel zur x-Achse bzw. zur y-Achse angebracht. Teilchentrajektorien im Innern des Abbremslers sind in Abbildung 3.14 zu sehen. Es wurden nur solche Trajektorien dargestellt, die zum Bündel abgebremster Moleküle gehören. Man sieht eine deutliche Oszillation der Trajektorien um die Strahlachse. Die Schwingungen sind größtenteils jedoch nicht harmonisch. Wie sich aus Abbildung 3.7 erkennen lässt, nimmt die Tiefe des attraktiven Potentials (transversal) mit größeren Abständen zum Stangenpaar ab. Je nachdem, an welcher Position sich ein Molekül zum Schaltzeitpunkt befindet (Phasenwinkel), spürt es also ein unterschiedliches transversales Potential. Die transversale und longitudinale Bewegung eines Moleküls sind demnach gekoppelt. Im Allgemeinen oszilliert ein Molekül während seiner Bewegung durch den Abbremsler mit seinem Phasenwinkel zwischen einem maximalen und einem minimalen Wert um den Phasenwinkel des synchronen Moleküls (siehe Kapitel 3.4.1). Die Kopplung

zwischen transversaler und longitudinaler Bewegung verhindert dann eine harmonische Transversalschwingung der Trajektorien um die Strahlachse.

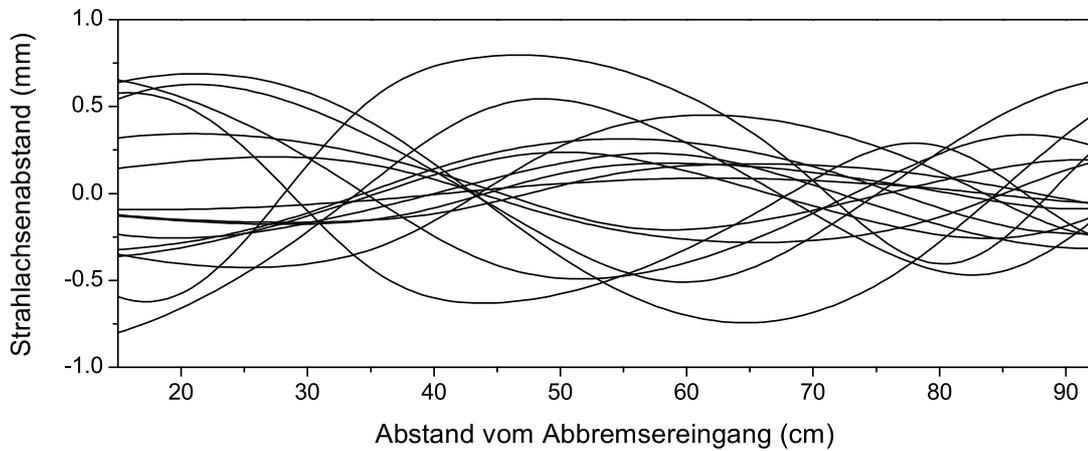


Abb. 3.14: Teilcentrajektorien im Innern des Abbremsers. Ordinate: Abstand der Moleküle von der Strahlachse in x-Richtung. Die Innenflächen der Elektroden des Abbremsers befinden sich bei $\pm 1,0$ mm. Dargestellt sind Trajektorien von Molekülen, die zum Bündel abgebremster Moleküle gehören. Elektroden-spannung: $\pm 12,5$ kV, $\phi_0 = 55^\circ$, $v_0 = 300$ m/s.

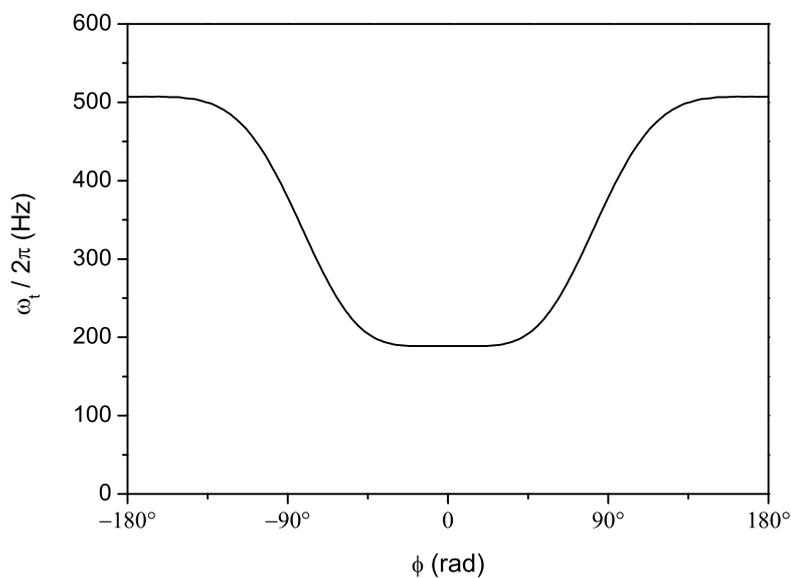


Abb. 3.15: Transversale Oszillationsfrequenz $\omega_t/2\pi$ im Abbremsers als Funktion des Phasenwinkels ϕ . Abbremserspannung: $\pm 12,5$ kV.

In Abbildung 3.15 ist die transversale Oszillationsfrequenz $\omega_t/2\pi$ des Stark-Abbremsers als Funktion des Phasenwinkels ϕ gezeigt. Ihren minimalen Wert von 180 Hz nimmt die Oszillationsfrequenz bei etwa $\phi = 0^\circ$ an. Wegen des quadratischen Starkeffektes bei kleinen elektrischen Feldstärken ändert sich die Fallenfrequenz zwischen -30° und 30° kaum. Für größere Phasenwinkel steigt die

transversale Oszillationsfrequenz steil an und erreicht einen maximalen Wert von 510 Hz bei $\phi = \pm 180^\circ$.

Die transversalen Oszillationsfrequenzen sind den longitudinalen Oszillationsfrequenzen von ca. $\omega_l/2\pi = 600$ Hz sehr ähnlich. Daher ist zu erwarten, dass die Kopplung der transversalen und longitudinalen Bewegungen zu parametrischer Verstärkung führen kann. Dies kann Teilchenverluste aus dem Bündel abzubremsender Moleküle verursachen. Dieser Effekt ist bei dem hier simulierten Abbremsers mit 140 Stufen noch von geringer Bedeutung, da der Abbremsprozess weniger als zwei Oszillationsperioden andauert (siehe Abbildung 3.14). Dies konnte mit Hilfe einer 3D-Monte-Carlo-Simulation bestätigt werden. In einem Abbremsers mit größerer Stufenzahl, der es erlaubt, die SO_2 Moleküle auf Geschwindigkeiten von wenigen m/s abzubremsen, erstreckt sich der Abbremsprozess dagegen über viele Oszillationsperioden. Hier gewinnt der Effekt der Kopplung zwischen transversaler und longitudinaler Bewegung entscheidend an Bedeutung und kann zu hohen Teilchenverlusten aus dem Bündel abzubremsender Moleküle führen. Eine umfangreiche Untersuchung dieses Effektes ist von Meerakker für einen Stark-Abbremsers ähnlichen Typs mit Hydroxylradikalen (OH) durchgeführt worden [47].

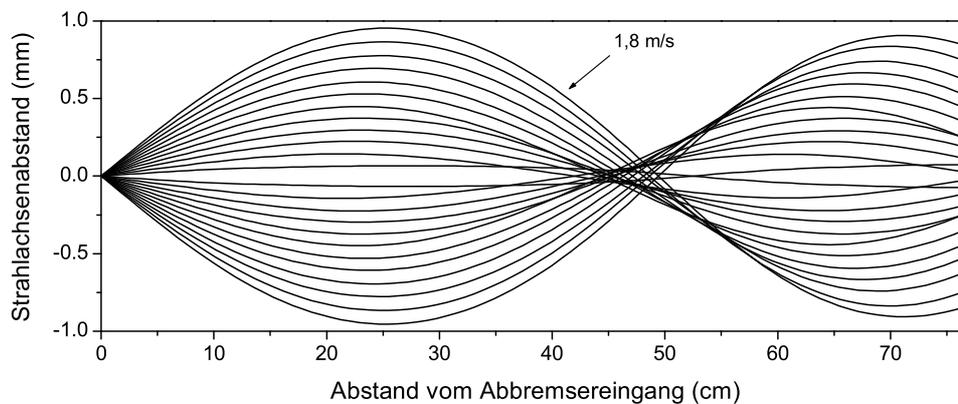


Abb. 3.16: Teilchentrajektorien im Innern des Abbremsers. Ordinate: Abstand der Moleküle von der Strahlachse in x-Richtung. Die Innenflächen der Elektroden des Abbremsers befinden sich bei $\pm 1,0$ mm. Dargestellt sind Trajektorien von Molekülen mit gleichen Startwerten für Longitudinalgeschwindigkeit und Phasenwinkel wie das synchrone Molekül. Die Transversalgeschwindigkeit wurde in Schritten von 0,15 m/s zwischen -1,8 und +1,8 m/s variiert. Elektroden-Spannung: $\pm 12,5$ kV, Phasenwinkel: 55° , longitudinale Startgeschwindigkeit: 300 m/s.

Wichtig für die Charakterisierung des Abbremsers ist die maximale Transversalgeschwindigkeit der abgebremsten Teilchen, die der Abbremsers gerade noch bündeln kann. Um die maximale Transversalgeschwindigkeit abzuschätzen, wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Für diese Rechnungen wurde angenommen, dass alle Moleküle dieselben Startwerte für Longitudinalgeschwindigkeit (300 m/s) und

Phasenwinkel wie das synchrone Molekül haben. Ferner befinden sie sich beim Eintritt in den Abbremsler exakt auf der Strahlachse. Die Ergebnisse dieser Simulationsrechnungen für einen Phasenwinkel ϕ_0 von 55° sind in Abbildung 3.16 dargestellt und zeigen, dass die maximale Transversalgeschwindigkeit in diesem Fall ca. 1,8 m/s beträgt. Moleküle mit einer Transversalgeschwindigkeit größer als 1,8 m/s kollidieren mit den Abbremserelektroden. Für Teilchen mit anderen Startbedingungen als den oben gewählten, ist die maximale Transversalgeschwindigkeit kleiner. Die hier für den Phasenwinkel von 55° getroffene Abschätzung gilt näherungsweise auch für Phasenwinkel, die geringfügig größer oder kleiner sein, als der hier gewählte. Für einen Phasenwinkel von 55° ergibt sich unter den verwendeten experimentellen Bedingungen eine transversale Oszillationsfrequenz von etwa $\omega_t/2\pi = 250$ Hz.

3.5 Optimierung des Abbremsers

Für das Experiment müssen Hexapol und Abbremsler so optimiert werden, dass am Ausgang des Abbremsers eine möglichst große Zahl an abgebremsten Molekülen mit einer möglichst niedrigen kinetischen Energie ankommt. Wie oben beschrieben, kann durch Wahl des Phasenwinkels nur ein Kompromiss zwischen einer großen Teilchenzahl und einer möglichst niedrigen kinetischen Energie gefunden werden. Die Zahl der abgebremsten Moleküle hängt nicht nur von den Parametern des Abbremsers, sondern auch von den Eigenschaften des verwendeten Hexapols ab. Mit dem Hexapol ist es möglich, den Molekülstrahl zu kollimieren oder zu fokussieren. Im folgenden Kapitel wird beschrieben, wie die Zahl der abgebremsten Moleküle mit Hilfe des Simulationsprogramms optimiert wurde.

Optimierung des Hexapols

Ziel der Optimierung ist es, die Hexapolspannung und den Abstand zwischen Hexapol und Abbremsereingang zu bestimmen, bei denen eine möglichst große Zahl von Molekülen durch den Abbremsler gebündelt werden können. Zu diesem Zweck wurden mit dem oben beschriebenen Programm Simulationsrechnungen für unterschiedliche Hexapolspannungen durchgeführt.

In Abbildung 3.17 ist die relative Teilchenzahl im Abbremslerquerschnitt ($\varnothing = 2$ mm) entlang der Strahlachse dargestellt. Mit höherer an den Hexapol angelegter Spannung verringert sich erwartungsgemäß der Abstand zwischen Strahlfokus und Hexapol. Gleichzeitig nimmt die relative Teilchenzahl im Hexapolfokus zu. Nach diesen Simulationsergebnissen wäre es optimal, eine möglichst große Spannung zu wählen und den Abbremsler möglichst dicht an den Hexapol zu rücken.

Zählt man jedoch nicht alle Moleküle (wie in Abbildung 3.17 angenommen), sondern nur jene, deren transversale Geschwindigkeit kleiner ist als die maximal vom

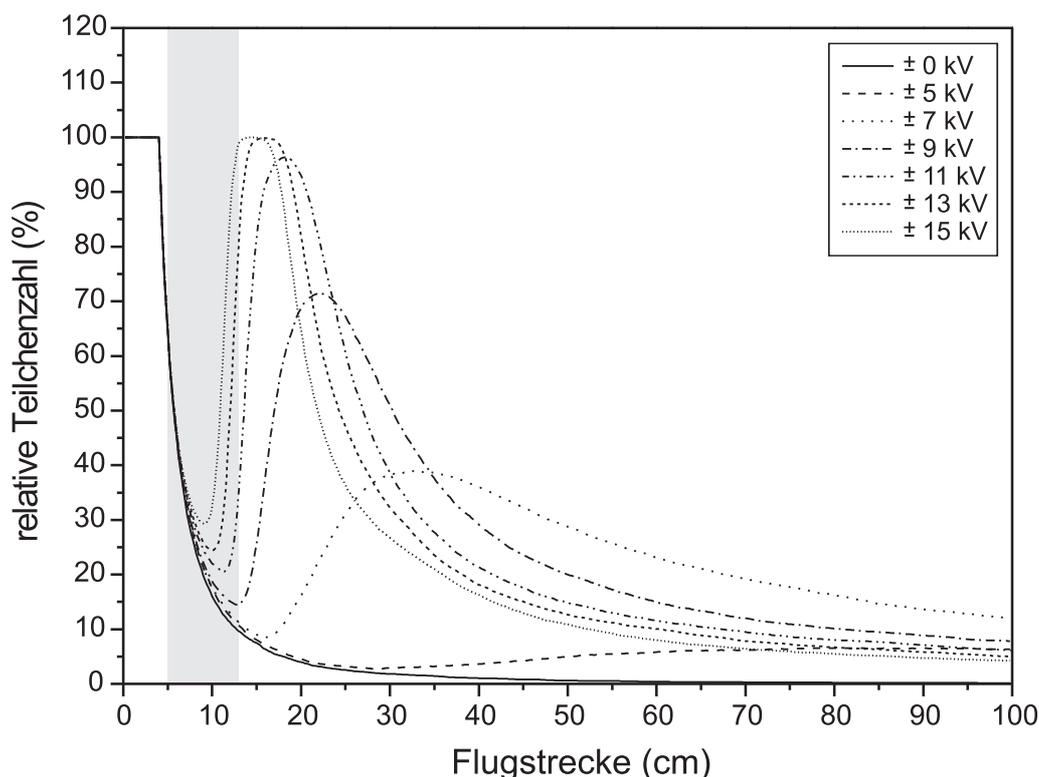


Abb. 3.17: Relative Teilchenzahl im Abbremserschnitt ($\varnothing = 2$ mm) in Abhängigkeit von der Flugstrecke bei unterschiedlichen Hexapolspannungen. 100% entsprechen der Teilchenzahl am Skimmer. Grau: Hexapole, mittlere Teilchengeschwindigkeit: 300 m/s, Translationstemperatur: 6 K.

Abbremsers geführte Geschwindigkeit, ergibt sich der in Abbildung 3.18 gezeigte Zusammenhang. Für die maximal vom Abbremsers geführte Transversalgeschwindigkeit wurde der in Kapitel 3.4 ermittelte Wert von 1,80 m/s verwendet. Auch in diesem Fall rückt das Maximum der relativen Teilchenzahl mit wachsender Hexapolspannung an den Hexapole heran. Neben diesem Maximum tritt noch ein zweites Maximum der relativen Teilchenzahl auf. Dieses zweite Maximum liegt innerhalb des Hexapols und lässt sich deshalb experimentell nicht nutzen. Die Ursache für dieses Maximum ist, dass der Teilchenstrahl an dieser Stelle kollimiert ist (siehe Abbildung 3.6), so dass die Transversalgeschwindigkeit null ist.

Die höchste relative Teilchenzahl wird bei einer Hexapolspannung von etwa 12 kV erreicht und liegt um etwa einen Faktor sechs höher als bei ausgeschaltetem Hexapole (0 kV). Dieser positive Effekt des Hexapols erklärt sich aus der Verringerung der Transversalgeschwindigkeiten durch den Hexapole. Der optimale Abstand zwischen Hexapole und Abbremsers liegt für eine Hexapolspannung von 12 kV zwischen 1,5 cm und 9,0 cm. Der Abstand wurde im Experiment mit 1,7 cm sehr klein gewählt, um das longitudinale Auseinanderlaufen des Molekulpulses so gering wie möglich zu halten.

Die Simulation wurde für verschiedene Längen und Durchmesser des Hexapols

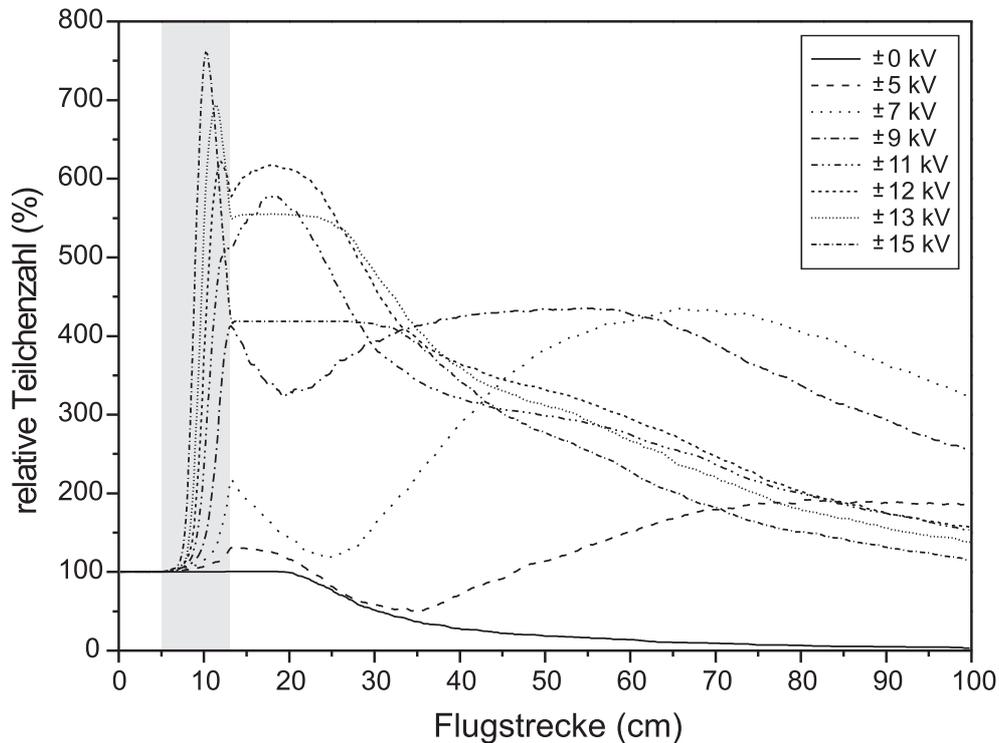


Abb. 3.18: Gleiche Darstellung wie in Abbildung 3.17 außer, dass hier nur Teilchen gezählt werden, deren Transversalgeschwindigkeit kleiner als 1,80 m/s ist.

durchgeführt und die relative Teilchenzahl am Abbremsereingang verglichen. Die besten Resultate ergaben sich für eine Hexapollänge von 8,0 cm und einen Hexapolinnendurchmesser von 6,0 mm. Die mit der Simulation ermittelte optimale Hexapolspannung von etwa 12 kV stimmt sehr gut mit der im Experiment erhaltenen überein.

Optimierung des Abbremsers mit Hexapol

Nach der Optimierung der Hexapolparameter wurde in einer wesentlich rechen- und zeitaufwändigeren Simulation der Gesamtaufbau, bestehend aus Hexapol und Abbremsers, optimiert. Dazu wurden die relativen Teilchenzahlen am Ausgang des Abbremsers verglichen, wobei nur solche Teilchen gezählt wurden, die zum Bündel abgebremster Teilchen beitragen. Für die Optimierung wurden die beiden Parameter, der Abstand zwischen Hexapol und Abbremsers und die Hexapolspannung, variiert. Diese Parametervariation wurde für zwei verschiedene Abbremsergeometrien durchgeführt. Die eine Abbremsergeometrie, mit „realisiertem Abbremsers“ bezeichnet, hat einen Elektrodendurchmesser von 3,0 mm und einen freien Abstand zwischen den Elektroden (Durchlassweite) von 2,0 mm. Die selben Abmessungen wurden auch von anderen Arbeitsgruppen für andere Moleküle verwendet

[16, 17, 48]. Die zweite Abbremsergeometrie, als „alternativer Abbremsers“ bezeichnet, hat eine Durchlassweite von 1,5 mm und einen Elektrodendurchmesser von 2,5 mm. Bei diesen kleineren Abmessungen werden bei gleicher Elektrodenspannung höhere elektrische Feldstärkegradienten erreicht und damit Moleküle mit höherer Transversalgeschwindigkeit gebündelt. Dies konkurriert mit einer Reduktion der relativen Teilchenzahl aufgrund des verringerten Durchlassquerschnitts.

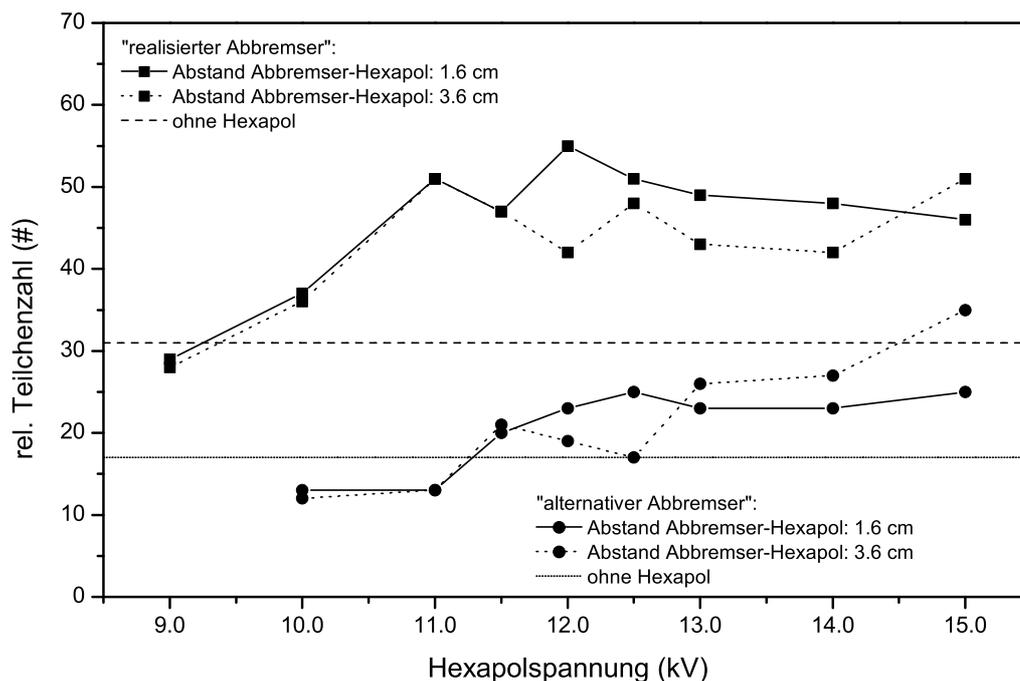


Abb. 3.19: Relative Teilchenzahl am Abbremserausgang in Abhängigkeit von der Hexapolspannung. Die Rechnungen wurden für zwei unterschiedliche Abbremsergeometrien („realisierter Abbremsers“ und „alternativer Abbremsers“) und für zwei unterschiedliche Abstände zwischen Hexapole und Abbremsers (gepunktete Linie: 3,6 cm, durchgezogene Linie: 1,6 cm) durchgeführt. Abbremserspannung: $\pm 12,5$ kV.

In Abbildung 3.19 ist die relative Teilchenzahl am Abbremserausgang in Abhängigkeit von der Hexapolspannung für die beiden Abbremsergeometrien und für zwei verschiedene Abstände (1,6 cm bzw. 3,6 cm) zwischen Hexapole und Abbremsers dargestellt. Die Beschränkung auf diese beiden Abstände zwischen Hexapole und Abbremsers erfolgte aus praktischen Gründen. Ein kleinerer Abstand als 1,6 cm kann, wegen der Gefahr von Spannungsüberschlägen, technisch nicht realisiert werden. Für Abstände größer als ca. 3,6 cm lässt sich der Fokus des Hexapols nicht mehr präzise auf den Eingang des Abbremsers ausrichten. Die in der Abbildung sichtbare Streuung der simulierten Teilchenzahlen ist auf die begrenzte Anzahl simulierter Teilchentrajektorien zurückzuführen.

Der Vergleich in Abbildung 3.19 zeigt, dass der „realisierte Abbremsers“ deutliche Vorteile gegenüber dem „alternativen Abbremsers“ hat, da die relative Teilchenzahl

am Ausgang des „realisierten Abbremers“ im betrachteten Parameterintervall deutlich höher ist als beim „alternativen Abbremser“. Für größere Hexapolspannungen wird der Unterschied zwischen den Abbremsergeometrien zwar kleiner, technisch realisierbar sind aber nur Hexapolspannungen bis maximal 13 kV. Für den „realisierten Abbremser“ ergibt die Simulation eine optimale Hexapolspannung von 12 kV, was mit den Simulationsergebnissen des vorigen Unterkapitels übereinstimmt.

In Abbildung 3.19 ist außerdem zum Vergleich die relative Teilchenzahl am Ausgang des Abbremers ohne Hexapol eingezeichnet. Man erkennt, dass für den „realisierten Abbremser“ die relative Teilchenzahl durch den Hexapol ab etwa 11 kV Spannung um etwa den Faktor 1,7 erhöht ist. Aus diesem Grund wurde der Hexapol im Experiment eingesetzt. Die Simulation eines noch größeren Abbremers als dem „realisierten“ wurde nicht durchgeführt, da bei größeren Abmessungen mit den zur Verfügung stehenden Hochspannungsquellen und -schaltern die benötigten elektrischen Feldstärken nicht erreichbar sind.

3.6 Phasenraum des optimierten Abbremers

In einem Phasenraum werden die räumlichen Positionen und die Geschwindigkeiten von Teilchen dargestellt. Die k Positions- und die k Geschwindigkeitskomponenten sind die Koordinaten dieses $2k$ -dimensionalen Phasenraumes. Die $2k$ Koordinaten jedes Teilchens werden durch einen Punkt im Phasenraum dargestellt. In 3D hat der Phasenraum folglich sechs Dimensionen. Zur zweidimensionalen Darstellung bietet es sich an, den Phasenraum auf je eine der drei Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten zu projizieren.

Die Phasenraumdarstellung enthält normalerweise keine Zeitabhängigkeit, sondern wird zu einem festen Zeitpunkt ermittelt. Man kann aber in einem Diagramm Momentaufnahmen des Phasenraums zu verschiedenen festen Zeitpunkten darstellen, um die zeitliche Entwicklung eines Phasenraumvolumens zu visualisieren. Dies ist in Abbildung 3.20 geschehen. Hier ist der Phasenraum innerhalb eines Abbremers mit 330 Stufen dargestellt.

Das dargestellte Phasenraumvolumen zeigt zwei wesentliche Merkmale. Der größte Teil der SO_2 Moleküle durchfliegt den Abbremser nahezu unbeeinflusst. Die Teilchen mit den höheren Anfangsgeschwindigkeiten eilen den Teilchen mit den niedrigeren Anfangsgeschwindigkeiten voraus. Dies drückt sich in einer Rotation des Phasenraumvolumens aus.

Die abgebremsten Teilchen befinden sich in einem verhältnismäßig kleinen Phasenraumvolumen. Dieses Phasenraumvolumen setzt sich aus fünf vollständigen Bündeln abgebremster Moleküle zusammen (Abbildung 3.20). Dass fünf Bündel abgebremster Moleküle auftreten, hängt mit der anfänglichen Länge des Molekulpulses zusammen. Der simulierte Molekulpuls ist $200 \mu\text{s}$ lang. Dies korrespondiert bei einer mittleren Teilchengeschwindigkeit von 300 m/s mit einer räumlichen

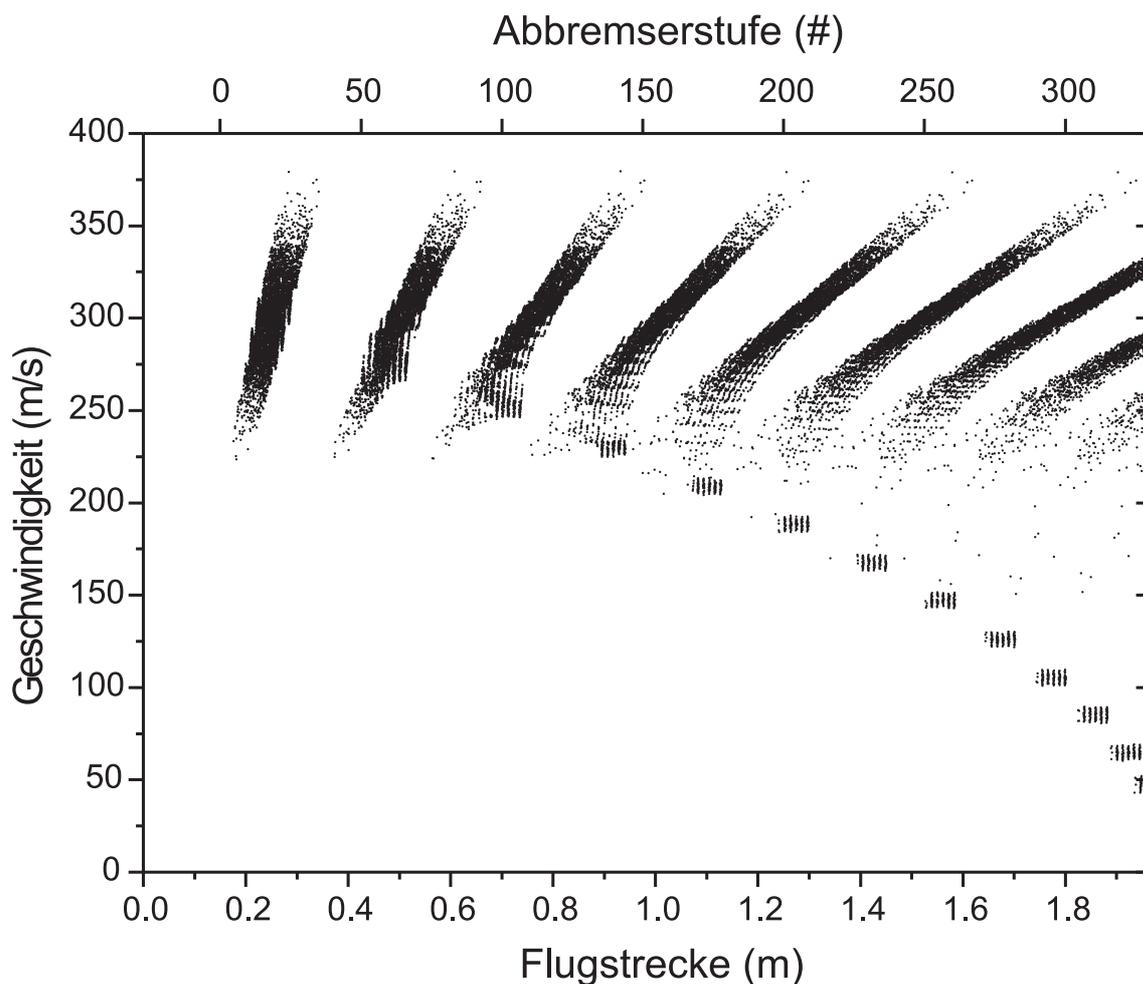


Abb. 3.20: Momentaufnahmen des Phasenraums (longitudinale Projektion) innerhalb eines 330 stufigen Abbremsers in zeitlichen Abständen von 0,85 ms. Der Abbremsers hat eine Gesamtlänge von 1,815 m und beginnt bei 0,147 m. Die Düse befindet sich bei 0,0 m. Der Molekülstrahlpuls hat an der Düse eine Länge von 60 mm. Geschwindigkeitsbreite (FWHM): 55 m/s, Abbremserspannung: $\pm 12,5$ kV, Phasenwinkel: 55° .

Ausdehnung des Molekulpulses von 60 mm. Aus der Periodizität des Abbremsers von $2L = 11$ mm erhält man 5 vollständig gefüllte Perioden. Das Phasenraumvolumen der abgebremsten Moleküle bewegt sich zunächst innerhalb des Phasenraumvolumens der nicht abgebremsten Moleküle und trennt sich erst nach etwa 100 cm (155 Stufen) deutlich von ihm. Bei dem im Experiment realisierten Abbremsers mit 140 Stufen ist diese Trennung noch unvollständig.

Die Anzahl der abgebremsten Moleküle hängt empfindlich vom eingestellten Phasenwinkel ab. Bei der in Abbildung 3.20 gezeigten Simulation, die den experimentellen Bedingungen entspricht, werden 1,5% der Moleküle abgebremst.

Im Experiment wird hinter dem Abbremsers das Flugzeitspektrum der Moleküle gemessen. Um dieses mit den Simulationsergebnissen vergleichen zu können, bietet sich statt einer Phasenraumdarstellung eine Darstellung an, bei der nicht die

Ortskoordinate der Teilchen zu festen Zeitpunkten, sondern deren Zeitkoordinate an einem festen Ort dargestellt wird. Ein Beispiel für eine solche Darstellung ist in Abbildung 3.21 gegeben.

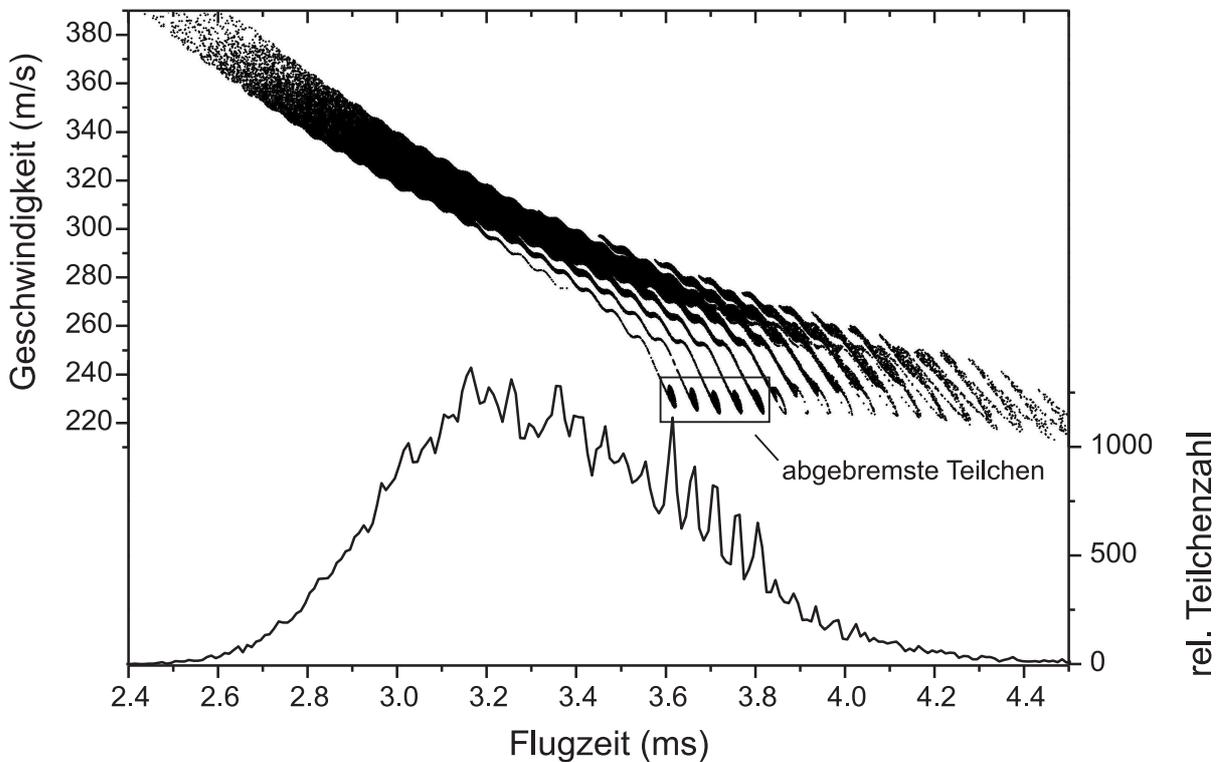


Abb. 3.21: Oben: Berechnete Koordinaten von Molekülen im Geschwindigkeits-Zeit-Raum (Punkte). Unten: Simuliertes Flugzeitspektrum 7 cm hinter dem Abbremsers. Die Kurve stellt die Summe aller in einem Zeitfenster ($10 \mu\text{s}$) ankommenden Moleküle dar. Mittlere Startgeschwindigkeit der Moleküle: 300 m/s, Abbremserspannung: 12,5 kV, Phasenwinkel: 55° , Abbremsstufen: 140.

In der Abbildung sind Ankunftszeit und Longitudinalgeschwindigkeit der Moleküle in einer Entfernung von 7 cm hinter dem Abbremsers dargestellt. Deutlich sind die Bündel der abgebremsten Teilchen zu erkennen. Um aus der Simulation das Flugzeitspektrum des Molekülpulses zu gewinnen, wurde die Anzahl der innerhalb der einzelnen Zeitfenster ankommenden Teilchen summiert. Um die feinen Strukturen des Spektrums auflösen zu können, haben die Zeitfenster eine Breite von $10 \mu\text{s}$. Diese Breite entspricht einem Durchmesser des Detektionslaserstrahls von 3,0 mm. Das so gewonnene Flugzeitspektrum ist im unteren Teil von Abbildung 3.21 dargestellt. Die Bündel der abgebremsten Teilchen sind im Flugzeitspektrum als fünf Peaks erkennbar. Ihre longitudinale Geschwindigkeit v_z wurde durch den Abbremsers von 300 m/s auf etwa 230 m/s reduziert. Das synchrone Molekül befindet sich im Zentrum des mittleren Peaks. Eine Detaildarstellung der Punkte im Geschwindigkeits-Zeit-Raum der abgebremsten Bündel zeigt, dass nicht alle fünf Bündel die gleiche Geschwindigkeit haben (siehe Abbildung 3.22).

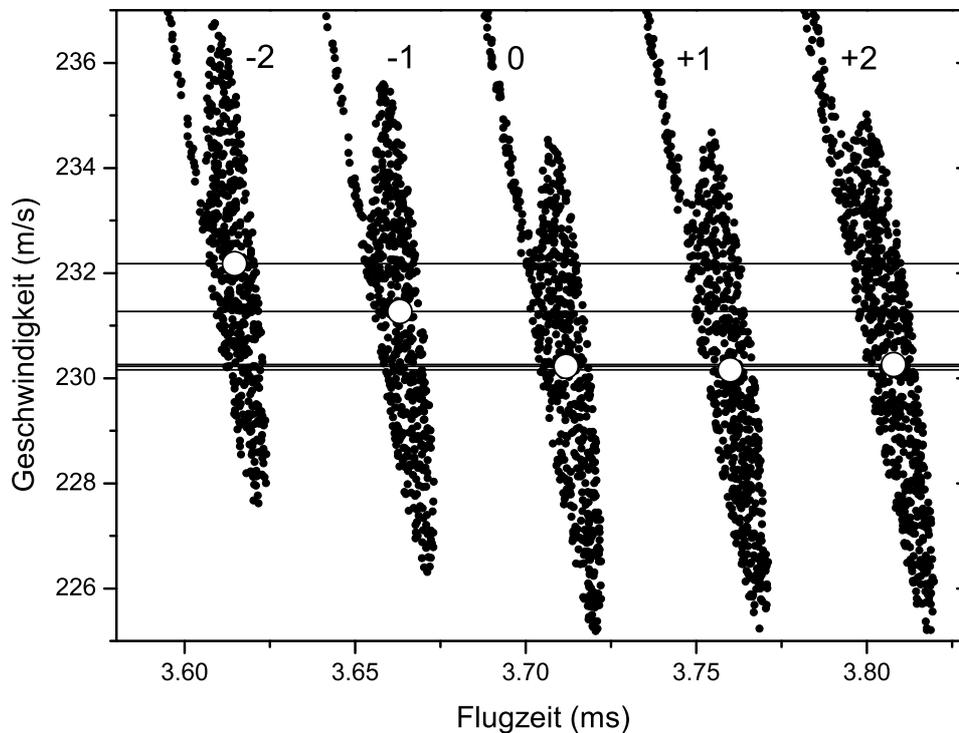


Abb. 3.22: Detaildarstellung aus Abbildung 3.21. Das Bündel des synchronen Moleküls befindet bei 3,91 ms.

Die Bündel (+1) und (+2), die später als das synchrone Bündel (0) aus dem Abbremsler kommen, haben die gleiche Endgeschwindigkeit wie das synchrone Bündel, wohingegen die Bündel (−1) und (−2), die früher aus dem Abbremsler kommen, eine größere Geschwindigkeit haben. Die Bündel (+1) und (+2) bestehen aus Molekülen, die den Abbremsereingang erreichen, nachdem schon eine bzw. zwei Schaltperioden vorüber sind. Diese Bündel werden während der restlichen Schaltperioden wie das synchrone Bündel abgebremst, erreichen den Abbremslerausgang jedoch später. Dies wirkt sich so aus, dass der Abbremsler an seinem Eingang Moleküle „auswählt“, die eine etwas geringere Geschwindigkeit haben als das synchrone Bündel. Die Anzahl dieser Moleküle ist jedoch geringer als die Anzahl an Molekülen im synchronen Bündel, da die Startgeschwindigkeit des synchronen Moleküls v_0 typischerweise gleich der mittleren Molekülgeschwindigkeit gesetzt wird, und ein gaußverteiltes Geschwindigkeitsprofil vorliegt. Es ist zu beachten, dass sich diese Bündel noch im Abbremsler befinden, wenn die Schaltsequenz bereits vorüber ist.

Die Bündel (−1) und (−2) haben eine größere Endgeschwindigkeit als das synchrone Bündel, weil sie den Abbremsler bereits verlassen haben, wenn noch eine bzw. zwei Schaltperioden ausstehen. Das Bündel (−1) hat daher eine Geschwindigkeit, wie sie bei einem 138 stufigen Abbremsler zu erwarten wäre. Für das Bündel (−2) entspricht sie der Endgeschwindigkeit eines 136 stufigen Abbrems-

sers.

Mit einem längeren Molekülstrahlpuls können daher zwar mehr Bündel erzeugt werden, die Geschwindigkeit der dem synchronen Bündel vorauslaufenden Bündel nimmt aber zu und die Anzahl der Moleküle der dem synchronen Bündel nachfolgenden Bündel nimmt ab. Interessant ist eine hohe Anzahl gleich schneller Bündel, wenn es gelingt, mit Hilfe des Photodissoziationsprozesses eine Magnetfalle mit SO Molekülen nachzuladen.

Die Bündel der abgebremsten Moleküle haben einen zeitlichen Abstand Δt von etwa $48 \mu\text{s}$, wie sich in Abbildung 3.22 ablesen oder aus der Beziehung

$$\Delta t = \frac{2L}{v_z} \quad (3.12)$$

berechnen lässt.

Phasenraumrotationen im Abbremsers

Wie schon in Abbildung 3.11 zu sehen ist, bewegen sich die Moleküle in den Peaks, also in der mitbewegten Falle des Abbremsers, auf geschlossenen Bahnen in der Positions-Geschwindigkeits-Ebene. Da das bewegte Potential anharmonisch ist, bewegen sich die Moleküle auf den äußeren Bahnen mit einer kleineren Frequenz als die Moleküle auf den inneren Bahnen (siehe Kapitel 3.4.1). Dies führt zu einer spiralförmigen Verdrillung des Phasenraumvolumens innerhalb der Stabilitätsregion. Diese Spiralbewegungen können allerdings nicht sichtbar gemacht werden, wenn das gesamte Fallenvolumen des Abbremsers mit Molekülen gefüllt ist, wie es im Experiment der Fall sein wird. Man kann diese Phasenraumrotationen sichtbar machen, wenn man einen sehr kurzen Molekülpuls benutzt, der nur einen kleinen Teil des Fallenvolumens füllt. Dies wurde bereits am Beispiel metastabilem CO gezeigt. Möglich ist dort die Erzeugung eines nur $0,3 \text{ mm}$ langen Molekülpulses durch Pulslaseranregung in einen metastabilen Zustand [49].

Simuliert man den Phasenraum eines $0,3 \text{ mm}$ langen SO_2 Pulses, so lassen sich die spiralförmigen Bewegungen visualisieren (siehe Abbildung 3.23). Dargestellt sind Phasenräume hinter einem Abbremsers, der mit einer unterschiedlichen Anzahl von Stufen betrieben wird. Die spiralförmige Rotation des Phasenraumes führt zu einer Variation der Geschwindigkeitsbreiten für verschiedene Stufenanzahlen. Die schmalste Geschwindigkeitsverteilung wird erreicht, wenn die Phasenraumverteilung horizontal orientiert ist. Dies ist zum Beispiel nach 20 Stufen der Fall. Limitiert wird diese Geschwindigkeitsbreite durch die anfängliche räumliche Ausdehnung des Molekülpulses, wie es in Abbildung 3.23 leicht zu erkennen ist. Der in unserem Experiment verwendete Düsenstrahl hat eine Länge von 6 bis 8 cm und füllt daher, wie oben beschrieben, mehrere Abbremserspotentiale komplett. Die Geschwindigkeitsbreite der abgebremsten Moleküle wird dann nicht mehr von der Länge des Düsenpulses bestimmt, sondern von der Falltiefe und -geometrie. Diese wird von der Größe der Separatrix im Phasenstabilitätsdiagramm bestimmt.

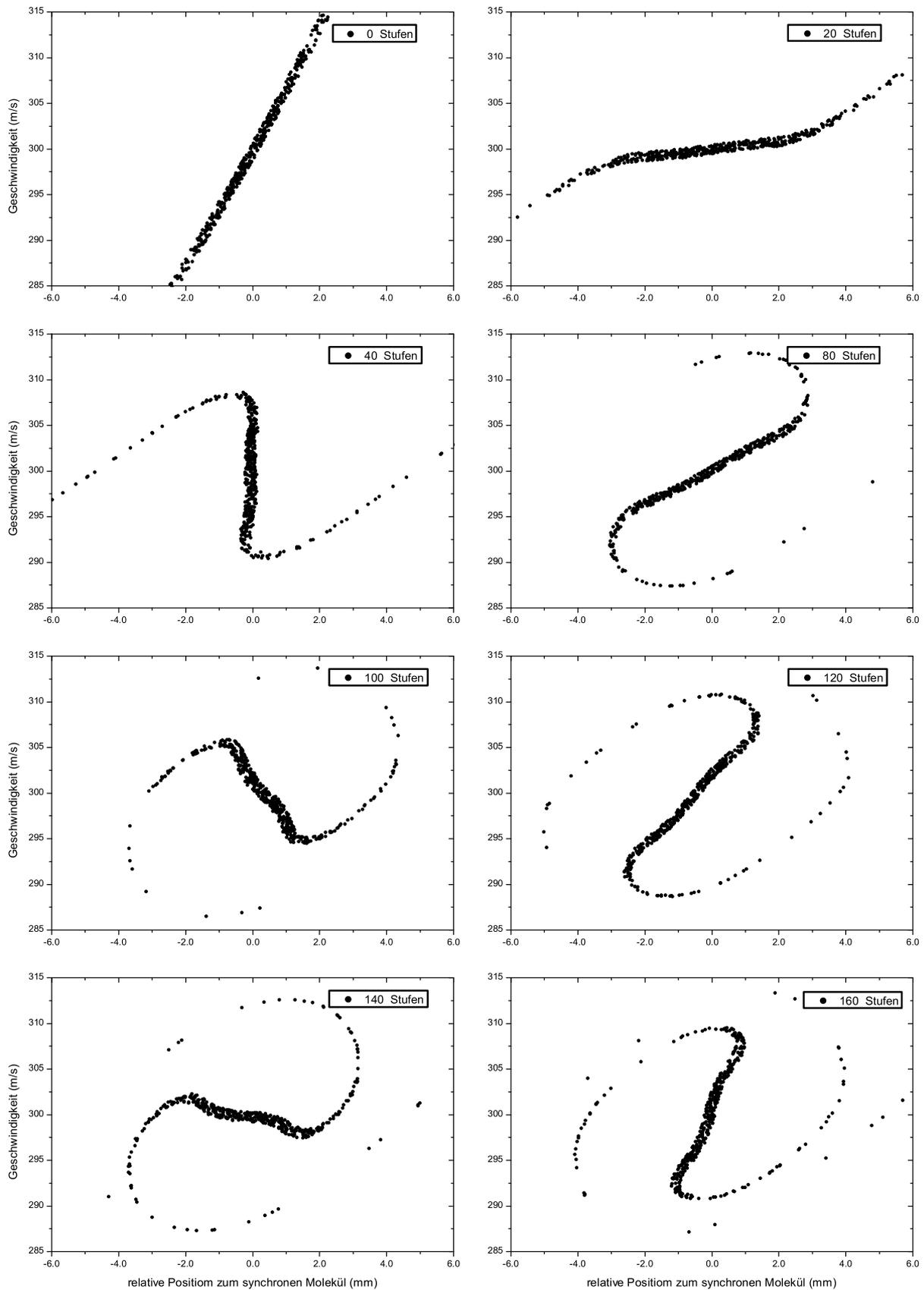


Abb. 3.23: Simuliertes Phasenraumvolumen eines Bündels von SO_2 Molekülen, das im Potential des Abbremsers gefangen ist. Dargestellt sind die Phasenräume nach unterschiedlicher Anzahl an Abbremsstufen. Der Phasenwinkel des synchronen Moleküls beträgt 0° und die anfängliche Länge des Düsenpulses 0,3 mm.

Fußend auf den Ergebnissen der Phasenraumrotationen wird im Folgenden die Funktionsweise eines Bunchers erläutert. Ein Buncher hat die gleiche Elektrodenanordnung wie ein Abbremsler, nur dass die Elektrodenabstände und -durchmesser größer sind. Die elektrischen Felder werden ebenfalls geschaltet. Durch geeignete Wahl der Schaltzeiten können die langsamen Teilchen eines Molekülstrahlpulses an den Pulsanfang und die schnellen Teilchen an das Pulsende gebracht werden. Dieser Fall tritt in Abbildung 3.23 z.B. bei „100 Stufen“ auf. Ein so manipulierter Puls zieht sich beim freien Flug zusammen, da die schnellen Teilchen die langsamen einholen. Daher die Bezeichnung Buncher (Bündler). Darüberhinaus kann durch andere Wahl der Schaltzeiten das Phasenraumvolumen eines Molekülstrahlpulses mit einem Buncher ebenso wie mit einem Abbremsler in eine beliebige Richtung rotiert werden.

Die Verwendung eines Bunchers erlaubt die Reduzierung der Geschwindigkeitsbreite der abgebremsten Bündel hinter dem Abbremsler [50]. Dazu lässt man das Bündel von Molekülen, das den Abbremsler verlässt, durch den feldfreien Raum laufen. Hierbei bleibt zwar die Geschwindigkeitsverteilung des Bündels erhalten, die räumliche Länge des Bündels nimmt aber zu (Expansion). Das Phasenraumvolumen des Bündels ist eine Ellipse, die mit zunehmender Expansion immer schmaler und länger wird. Im Buncher wird dann diese Phasenraumellipse gedreht, bis sie parallel zur Ortsachse liegt (siehe z.B. Abbildung 3.23 „20 Stufen“). Die Geschwindigkeitsbreite ist dann kleiner als die des anfänglichen Bündels. Die Verteilung im Ortsraum ist allerdings entsprechend größer. Eine radiale Expansion des Phasenraumvolumens kann z.B. durch Verwendung eines Hexapols verhindert werden.

3.7 Programm zur Strahlcharakterisierung

Im Folgenden soll das Computerprogramm „TimeOfFlight“ beschrieben werden, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, um gemessene Flugzeitspektren auszuwerten und damit den Molekülstrahl zu charakterisieren. Beschrieben wird der Strahl durch seine mittlere longitudinale und transversale Geschwindigkeit, sowie durch seine longitudinale und transversale Geschwindigkeitsbreite. Die Bestimmung der mittleren Longitudinalgeschwindigkeit v_0 ist insbesondere zur Berechnung der Schaltzeitpunkte für die Stark-Abbremsung wichtig. Die anderen Eigenschaften des Molekülstrahls werden als Eingabeparameter für das Programm „StarkDec“ benötigt, um die Experimente mit dem Stark-Abbremsler simulieren zu können. Die Charakterisierung des Molekülstrahls mit dem hier beschriebenen Programm wird daher vor jedem Experiment durchgeführt. Im Experiment werden dazu bei ausgeschaltetem Hexapole und Abbremsler zwei Flugzeitspektren aufgenommen. Das erste Spektrum wird dicht an der Düse aufgenommen (1. Wechselwirkungszone: 1 cm hinter der Düse), bevor der Molekülstrahlpuls aufgrund seiner longitudinalen Geschwindigkeitsbreite schon auseinander gelaufen ist. Das

zweite Spektrum wird in größerer Entfernung von der Düse gemessen (2. Wechselwirkungszone: 100 cm hinter der Düse), um die longitudinale Geschwindigkeit und ihre Breite möglichst genau messen zu können.

Bei dem Computerprogramm handelt es sich um eine ähnliche Monte-Carlo-Simulation wie beim Programm „StarkDec“ (Kapitel 3.2). Jedoch wird hier keine rechteckige Pulsform des Molekülstrahls angenommen, sondern eine Pulsform, die aus dem in der 1. Wechselwirkungszone gemessenen Flugzeitspektrum gewonnen wird. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Teilchen werden nach der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Methode generiert, wobei als Eingabeparameter die mittlere longitudinale Geschwindigkeit sowie die longitudinale und transversale Geschwindigkeitsbreite zunächst als Schätzwerte vorgegeben werden. Weiterhin wird angenommen, dass die longitudinale Geschwindigkeitsverteilung in jedem Zeitfenster des Molekülstrahlpulses identisch und die Geschwindigkeitsverteilung gaußförmig ist. Wie schon in Kapitel 3.2 beschrieben, wird die transversale Geschwindigkeitsbreite des Molekülstrahls im Wesentlichen durch den Skimmer bestimmt. Sie lässt sich leicht aus der longitudinalen Geschwindigkeit und der Düse-Skimmer-Geometrie berechnen. Sie wird daher hier nicht weiter betrachtet.

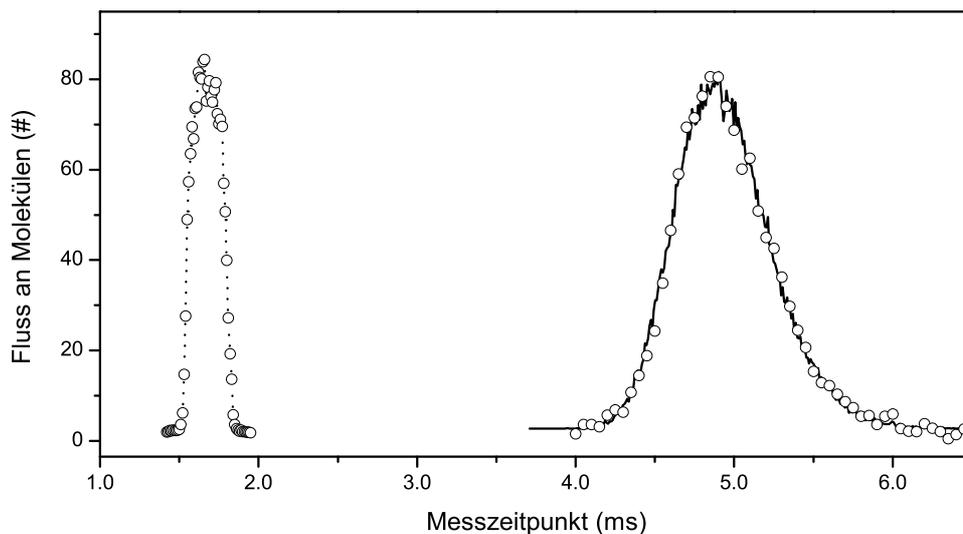


Abb. 3.24: Flugzeitspektren in einem Abstand von 1 cm und 100 cm hinter der Düse aufgenommen. Die durchgezogene Linie ist das Resultat der im Text beschriebenen Parametervariation. Der Ursprung der Zeitachse ist willkürlich gewählt. Die Düsenpulslänge beträgt $260 \mu\text{s}$. Mittlere Longitudinalgeschwindigkeit: 305 m/s , Geschwindigkeitsbreite: 64 m/s FWHM, dies entspricht für SO_2 einer Temperatur von $5,7 \text{ K}$.

Nach der Generierung der Startwerte eines Teilchens wird die Ankunftszeit (t_{an}) des Teilchens in der 2. Wechselwirkungszone berechnet. Sie wird aus der Flugstrecke ($\Delta s = 99 \text{ cm}$), der longitudinalen Anfangsgeschwindigkeit (v_0) und der Startzeit (t_{st}) des Teilchens bestimmt ($t_{\text{an}} = t_{\text{st}} + \Delta s/v_0$). Es wird eine große Zahl an Teilchen generiert ($\approx 10^5$) und daraus ein Flugzeitspektrum berechnet. Dieses

wird mit dem in der 2. Wechselwirkungszone gemessenen Flugzeitspektrum verglichen. Durch Parametervariation der mittleren longitudinalen Geschwindigkeit und der longitudinalen Geschwindigkeitsbreite wird die beste Anpassung gesucht (Fit).

Abbildung 3.24 zeigt das Resultat eines solchen Fits. Für das gewählte Beispiel wurden eine mittlere longitudinale Geschwindigkeit von 305 m/s und eine Geschwindigkeitsbreite (FWHM) von 64 m/s ermittelt. Letztere korrespondiert für SO_2 mit einer Temperatur von 5,7 K. Auf dem berechneten Flugzeitspektrum (durchgezogene Linie in der Abbildung) ist eine Rauschstruktur erkennbar. Das Rauschen ist teilweise ein Transfer der Rauschstruktur des in der 1. Wechselwirkungszone gemessenen Flugzeitspektrums. Zum anderen ist es auf die begrenzte Anzahl simulierter Teilchen der Monte-Carlo-Simulation zurückzuführen. Die gute Qualität des Fits zeigt, dass die getroffenen Annahmen zur Strahlcharakteristik zutreffend sind.

KAPITEL 4

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die apparativen Teile vorgestellt, die in verschiedenen Phasen der experimentellen Realisierung verwendet wurden. Zunächst wurde eine Reihe von Vorexperimenten durchgeführt, um einen Molekülstrahl zu erzeugen, der optimale Bedingungen für die späteren Experimente erlaubt (Unterkapitel 4.1). Die Charakterisierung des Molekülstrahls erfolgte mit laserinduzierten Fluoreszenzmessungen (LIF). Dazu wurde ein gepulstes Lasersystem verwendet (Unterkapitel 4.2). Zur Molekülstrahlerzeugung wurde ein modulares Vakuumsystem aufgebaut, das eine sehr gute Anpassung an die jeweiligen experimentellen Erfordernisse durch unterschiedliche Kombination der Module erlaubt (Unterkapitel 4.3). Neben der Messdatenerfassung wurde zur Ansteuerung des Lasersystems und insbesondere des Abbremsers eine Experimentansteuerung aufgebaut, die die für die Experimente nötige hohe Zeitauflösung ermöglicht (Unterkapitel 4.4). Um Vorhersagen zur Variation der Überschussenergien des Photodissoziationsprozesses machen zu können, wurden Experimente zur Messung des Dipolmoments des \tilde{C} -Zustandes von SO_2 durchgeführt (Unterkapitel 4.5). Danach erfolgt in diesem Kapitel die Beschreibung der Hochspannungsansteuerung für den Abbremsers und den Hexapol. Der Hexapol wird verwendet, um die Eigenschaften des Molekülstrahls an die Akzeptanzparameter des Abbremsers anzupassen. Am Ende dieses Kapitels erfolgt nach der Beschreibung des Hexapolaufbaus die Beschreibung des Abbremsers. Der Abbremsers besteht aus 140 Abbremsstufen, mit denen die kinetische Energie der SO_2 Moleküle signifikant reduziert werden kann.

4.1 Vakuumsystem

Das Vakuumsystem wurde aus vier Modulen aufgebaut (siehe Abbildung 4.1). Alle Module haben den gleichen Durchmesser (CF160).

Das erste Modul besteht aus der Düsenkammer und einem Teil des Ultra-Hoch-Vakuum-Bereichs (UHV), die durch eine Trennwand und einen Skimmer sepa-

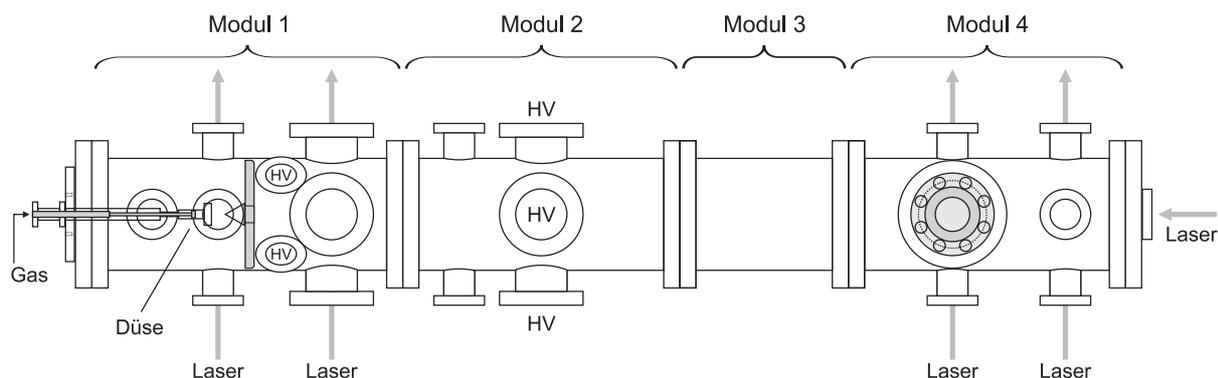


Abb. 4.1: Maßstabsgetreue Darstellung des modularen Vakuumsystems (Aufsicht). Die optischen Zugänge zur Anregung des Molekülstrahls mit Laserlicht sind mit Pfeilen und die Hochspannungsdurchführungen mit „HV“ gekennzeichnet. Die Gesamtlänge des Systems beträgt 1,46 m.

riert sind. Die Düsenkammer wird mit einer Turbomolekularpumpe (Hersteller: Leybold, Typ: TMP 361, 340 l/s) gepumpt, die während des Experimentierens einen annähernd konstanten Druck in der Düsenkammer von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mbar gewährleistet. Um die mechanischen Lager vor dem korrosiven SO_2 -Gas zu schützen, wird der Pumpe über einen Sperrgasanschluss Helium zugeführt, das die Lager umspült. Zwischen der Turbomolekularpumpe und der Vorpumpe wurde eine Kühlfalle installiert, die eine Kontaminierung der Vorpumpe mit dem SO_2 verhindert. Die Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff betrieben. Um auch nur die geringste Benetzung der Hexapol- und Abbremserelektroden mit Vakuumpumpenöl zu vermeiden, wurden nur ölfreie Vakuumpumpen verwendet. Als Vorpumpe für die Düsenkammer wurde eine TriScrollpumpe der Firma Varian mit einer Pumpleistung von $12,6 \text{ m}^3/\text{h}$ eingesetzt. Die Düsenkammer besitzt an der Stirnfläche einen großflächigen Flansch mit Durchführungen für das Experimentiergas, Gasdurchführungen für die Düsenkühlung und Stromdurchführungen zur Düsenansteuerung. Dieser Flansch kann in der Ebene senkrecht zum Molekülstrahl um bis zu 1 cm dezentriert werden, was eine Optimierung der Düsenposition vor dem Skimmer während des Experimentbetriebes erlaubt. Seitlich sind an diesem Modul drei Fenster installiert. Die beiden horizontalen Zugänge erlauben die Anregung der SO_2 Moleküle zwischen Düse und Skimmer mit einem Laserstrahl, der vertikale Zugang die Beobachtung der Molekülfluoreszenz mit einem Photomultiplier.

Im UHV-Teil dieses Moduls befinden sich zwei Hochspannungsdurchführungen, die zur Hochspannungsversorgung des Hexapols oder alternativ der Platten zur Starkeffektmessung verwendet wurden, sowie drei weitere Zugänge zur laserinduzierten Fluoreszenzanregung und -beobachtung. Die Position der drei Zugänge wurde so gewählt, dass der Fokus des Molekülstrahls, der durch die Hexapol-Linse erzeugt wird, beobachtet werden kann.

Das zweite Modul besitzt vier seitliche Zugänge mit Hochspannungsdurchführun-

gen, über die die vier Kämme des Abbremsers mit Hochspannung versorgt werden können. Das dritte Modul ist ein Rohr ohne seitliche Zugänge, dessen Länge exakt auf die Länge des Abbremsers plus Hexapol angepasst wurde.

An der Unterseite des vierten Moduls befindet sich die Vakuumpumpe zur Erzeugung des Ultra-Hoch-Vakuums. Dieses Modul besitzt sechs Seitenzugänge, die die Beobachtung des Molekülstrahls mit LIF ermöglichen. Am linken oberen Flansch ist alternativ eine Ionendetektion möglich. Eine solche Ionendetektion wurde aufgebaut, da sie im Rahmen der Starkeffektmessungen verwendet werden sollte. Da mit dem gewählten Aufbau allerdings keine ausreichend hohen Feldstärken (100 kV/cm) realisiert werden konnten, um eine signifikante Linienverschiebung unter den gegebenen Bedingungen zu erreichen, wurde die Ionendetektion bisher nicht verwendet. Sie kann aber jederzeit leicht in das Vakuumsystem integriert werden. Das Ultra-Hoch-Vakuum wird mit einer Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer vom Typ TMU 520 erzeugt. Mit ihrer Pumpleistung von 500 l/s wird ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht. Als Vorpumpe dient eine Membranpumpe. Mit Ausnahme des ersten Moduls können die Module in beliebiger Reihenfolge und gegeneinander verdreht montiert werden. Dadurch kann das Vakuumsystem dem jeweiligen Experiment individuell angepasst werden. Der Blindflansch am Ende der Vakuumapparatur besitzt ein Fenster, durch das ein Laserstrahl eingestrahlt werden kann, der dem Molekülstrahl entgegenläuft. Diese Möglichkeit wurde bei der Starkeffektmessung genutzt.

Als Vakuumfenster wurden planparallele Substrate aus Fused Silica verwendet, die eine sehr gute Transmission im ultravioletten Spektrum besitzen ($> 99\%$ von 200 bis 300 nm). Die Dichtung zwischen dem Substrat und dem Flansch wurde mit einem Vitonring realisiert. Da für zukünftige Experimente (z.B. elektrostatische Falle für SO_2) ein besseres Ultra-Hoch-Vakuum notwendig wird, ist der Vakuumflansch so gefertigt, dass der Vitonring leicht gegen eine Quetschdichtung aus Indiumdraht ausgetauscht werden kann.

4.2 Lasersystem

Zur Anregung einzelner Vibrationsbanden des \tilde{C} -Zustandes im SO_2 wurden Wellenlängen zwischen 208 nm und 219 nm verwendet. Für das Experiment standen dazu drei unterschiedliche Pulslasersysteme zur Verfügung. Zunächst wurde ein System der Firma Quanta Ray, bestehend aus einem Farbstofflaser, der von einem Nd:YAG Laser (3ω , 355 nm) gepumpt wird mit anschließender Frequenzverdopplung, verwendet. Dieses System kann mit einem Intracavity-Etalon betrieben werden, so dass eine spektrale Auflösung der SO_2 Rotationsstruktur ermöglicht wird. Mit einem Druckscan kann die Laserfrequenz durchgestimmt werden. Als problematisch erwies sich nach kurzer Zeit das Nachfahren des Winkels des Verdopplungskristalls beim Scan, da es erhebliche Laserleistungsschwankungen verursachte. Desweiteren konnte mit diesem System wegen des Druckscans die

Laserfrequenz nicht ausreichend lange stabil gehalten werden.

Alle in dieser Arbeit dokumentierten Messungen wurden daher mit einem kommerziellen System der Firma Lambda Physik durchgeführt. Dieses besteht aus einem mit XeFl (352 nm) betriebenen Excimerlaser, der einen Farbstofflaser pumpt. Die maximale Pulsenergie des Excimerlasers beträgt 150 mJ, die Laserpulslänge etwa 10 ns und die maximale Repititionsrate 20 Hz. Der Farbstofflaser besitzt zur Erzeugung des UV-Lichtes eine durchstimmbare Frequenzverdopplungseinheit, die mit einem BBOI bzw. BBOII Kristall arbeitet. Der Farbstofflaser kann sowohl ohne, als auch mit Intracavity-Etalon betrieben werden. Beim Durchstimmen der Laserfrequenz werden der Winkel des Gitters, des Etalons und des Frequenzverdopplungskristalls synchron mit Schrittmotoren bewegt. Die Laserfrequenz kann daher nicht kontinuierlich durchgestimmt werden, sondern erfolgt schrittweise. Typischerweise wurde mit einer Schrittweite im UV von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ gearbeitet. Die Linienbreite des frequenzverdoppelten Laserslichts im Etalonbetrieb wurde zu $0,05 \text{ cm}^{-1}$ (1,5 GHz) bestimmt. Die Energie pro Puls des erzeugten UV-Lichts hängt vom verwendeten Farbstoff und stark von dessen Betriebsdauer ab, und liegt bei den verwendeten Farbstoffen Stilbene 3 (415-439 nm) und Coumarin 120 (420-470 nm) bei maximal 0,5 mJ. Die Polarisation des erzeugten Lichts ist linear. Im Labor steht noch ein zweites sehr ähnliches Lasersystem von Lambda Physik mit gleichem Pumplaser zur Verfügung. Sein Farbstofflaser ist ähnlich, aber neueren Typs, und besitzt kein Intracavity-Etalon. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Farbstofflaser mit einem Intracavity-Etalon nachgerüstet und eine Schrittmotorsteuerung zum synchronen Verstimmen des Etalonwinkels beim Frequenzscan entwickelt und erfolgreich getestet.

4.3 Molekülstrahlerzeugung

Der gepulste SO_2 -Strahl wurde durch Expansion eines SO_2 -Trärgasgemisches aus einer modifizierten Magnetspulendüse (General Valve Series 9) ins Vakuum erzeugt. In einem Abstand von 2 cm befindet sich vor der Düse ein Skimmer mit 1 mm Durchmesser. Diese Konfiguration ist das Ergebnis einer experimentellen Optimierung, bei der verschiedene Skimmer-Düsenabstände und Skimmerdurchmesser getestet und verglichen wurden. Als Optimierungskriterium wurde der Molekülfluss durch den Skimmer benutzt. Das Kollimationsverhältnis des Molekülstrahls beträgt damit 1:20. Die Düse wurde mit einer kommerziellen Düsensteuerung (Hersteller: General Valve, Typ: Iota One) angesteuert, die eine minimale Düsenpulslänge von etwa $240 \mu\text{s}$ erlaubt.

Die Magnetspulendüse mit einem Öffnungsdurchmesser von 0,2 mm wurde so modifiziert, dass sie bei Temperaturen von bis zu -80°C verwendet werden kann. Dazu wurde die Viton-Schraubdichtung durch eine Indium-Pressdichtung ersetzt und die Möglichkeit geschaffen, die Federvorspannungen in der Düse von außen einzustellen (siehe Abbildung 4.2). Die Vorrichtung zum Einstellen der Federvor-

spannung wurde nach Vorbild von Bethlem/Meijer [51] ausgeführt.

Das Düsengehäuse wird mit gasförmigem Stickstoff gekühlt, der durch Verdampfen flüssigen Stickstoffs mit einem Heizwiderstand erzeugt wird. Durch Regeln des Heizstroms kann eine eingestellte Temperatur auf $\pm 0,3$ K stabilisiert werden. Mit diesem Aufbau konnte eine Düsentemperatur von -80°C erreicht werden. Typischerweise wurde die Düse aber bei -60°C betrieben (vgl. SO_2 Sättigungsdampfdruck).

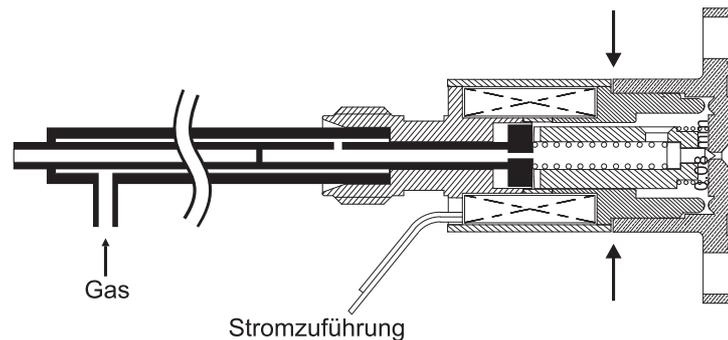


Abb. 4.2: Maßstabsgetreue Zeichnung der modifizierten Magnetspulendüse (General Valve Series 9). Die Elemente zum Einstellen der Federvorspannung sind schwarz dargestellt. Die Position der Pressdichtung ist mit Pfeilen markiert.

Als Trägergas wurde für einen Teil der Vorexperimente und zur Messung des Starkeffektes Argon verwendet. Die Experimente zur Fokussierung des Molekülstrahls mit dem Hexapole und die Experimente mit dem Abbremsler wurden mit Xenon als Trägergas durchgeführt. Das Trägergas wird mit dem SO_2 in einem Druckbehälter mit 1000 ml Volumen vorgemischt. Dazu wird ein Rohrvolumen von 5 ml mit SO_2 aus einer Druckgasflasche gefüllt und dann in den Druckbehälter expandiert. Je nach gewünschtem Mischungsverhältnis aus Trägergas und SO_2 wird dieser Prozess n -mal wiederholt. Anschließend wird das Trägergas in dem Druckbehälter dazugemischt. Es ergibt sich dann folgender Volumenanteil des SO_2 (M_{SO_2}) im Gasmisch:

$$M_{\text{SO}_2} = \frac{1}{200} \cdot \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{car}}} \cdot n \quad (4.1)$$

SO_2 hat bei Raumtemperatur (20°C) einen Sättigungsdampfdruck (P_{SO_2}) von etwa 3 bar. Für das Trägergas (P_{car}) wurde typischerweise ein Druck von ebenfalls 3 bar eingestellt. Unter diesen Bedingungen kann der Volumenanteil von SO_2 im Gasmisch in Schritten von 0,5% gewählt werden. Aus dem Druckbehälter wird das Gasmisch über einen einstellbaren Druckminderer zur Düse geleitet. Der Druckminderer erlaubt einen stabilen Stagnationsdruck in der Düse, der zwischen 0,4 und 3,0 bar eingestellt werden kann. Der Anteil des Nutzgases lag je nach benötigter Rotationstemperatur zwischen 1% und 20%.

Überschallexpansion

Bei der Erzeugung des SO_2 -Strahls wird das Prinzip der adiabatischen Kühlung ausgenutzt. Wenn ein Gas mit einer Temperatur T_0 und einem Reservoirdruck p_0 durch eine Düse ins Vakuum expandiert, tritt eine adiabatische Kühlung ein, weil die Expansion so schnell geschieht, dass quasi kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden kann. Elastische Stöße zwischen den Molekülen gleichen die Translationsenergien der Moleküle an, bis die Relativgeschwindigkeiten so klein sind, dass keine Stöße mehr vorkommen [21]. Während der Kühlung der Translationstemperatur tritt durch inelastische Stöße auch ein Ausfrieren der inneren molekularen Freiheitsgrade (Vibration, Rotation) auf. Dabei bleibt die Enthalpie erhalten:

$$\frac{f}{2}kT_0 + \frac{p_0V}{N} = \frac{1}{2}mv^2 + (\Delta E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}) \quad (4.2)$$

wobei f die Anzahl der Molekülfreiheitsgrade angibt, N die Teilchenzahl und ΔE_{trans} die relative kinetische Energie der Moleküle in einem System, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt. Bei der adiabatischen Expansion herrscht kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den einzelnen Freiheitsgraden, sondern typischerweise gilt $T_{trans} < T_{rot} < T_{vib}$. Da alle drei Energien ΔE_{trans} , E_{rot} und E_{vib} bei der Expansion stark reduziert werden, verbleibt fast die gesamte Energie in der mittleren kinetischen Energie $\frac{1}{2}mv^2$ der Moleküle. Die Endgeschwindigkeit des Strahls ist üblicherweise höher als die lokale Schallgeschwindigkeit, daher wird der Name Überschallexpansion verwendet. Dies hat für einen gepulsten Strahl die Konsequenz, dass Störungen am Ende des Strahls nicht den vorseilenden Teil des Strahls beeinflussen können.

Wie oben beschrieben, wurde dem SO_2 -Gas ein Edelgas als Trägergas beige-mischt. Dieses dient als inerter Stoßpartner, um die innere Energie und die kinetische Energie der SO_2 Moleküle abzuführen. Die mittlere Geschwindigkeit und die Geschwindigkeitsverteilung des Strahls wird bei kleinem Nutzgasanteil fast ausschließlich von dem Trägergas bestimmt.

Die Teilchendichte n im Strahl kann, da die Entropie bei adiabatischer Expansion erhalten bleibt, nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$n = n_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{1-\gamma}} \quad (4.3)$$

T_0 und n_0 sind die Temperatur und die Teilchendichte im Düsenreservoir, T und n jene im Strahl und γ ist der Adiabatenkoeffizient [26]. Der Adiabatenkoeffizient hängt von der Anzahl f der Freiheitsgrade der Gasteilchen ab.

$$\gamma = \frac{f + 2}{f}$$

Atome besitzen nur die drei Translationsfreiheitsgrade, und damit ist $\gamma = 5/3$. Moleküle hingegen besitzen zusätzlich Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade, deren Anregung temperaturabhängig ist. Daher ist auch der Adiabatenkoeffizient im Allgemeinen temperaturabhängig. Da die adiabatische Expansion im Wesentlichen vom Trägergas bestimmt wird und als Trägergas im Experiment Argon bzw. Xenon verwendet wurde, kann $\gamma = 5/3$ gesetzt werden. Im Experiment wurde typischerweise 5% SO_2 zum Trägergas gemischt und die Düse bei einer Temperatur von -60°C betrieben. Damit ergibt sich mit $P = nkT$ eine Teilchendichte in der Düse n_0 von $8,2 \cdot 10^{17}$ Molekülen pro cm^3 . Mit Gleichung (4.3) ergibt sich mit einer Translationstemperatur des Molekülstrahls von 5 K (siehe Kapitel 5.1) eine Dichte im Strahl von $2,8 \cdot 10^{15}$ Molekülen pro cm^3 .

4.4 Fluoreszenzmessung und Messdatenerfassung

Laserinduzierte Fluoreszenzmessungen können an den vier verschiedenen Positionen des SO_2 -Strahls durchgeführt werden (Abbildung 4.1). Es wurden zwei komplette Abbildungsoptiken mit Photomultipliern aufgebaut, so dass für Flugzeitmessungen ein Fluoreszenzsignal an zwei Molekülstrahlpositionen aufgenommen werden kann. Beide Photomultiplier vom Typ Hamamatsu R955 bzw. R928 haben im beobachteten Spektralbereich von 270 nm bis 380 nm sehr ähnliche Eigenschaften. Bis auf die Messungen zum Starkeffekt erfolgten alle Messungen so, dass der Molekülstrahl, der Laserstrahl und die Beobachtungsrichtung senkrecht aufeinander standen. Die eine der beiden Abbildungsoptiken ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Sie wurde mit einer Linse (L1) mit großem Durchmesser-zu-Brennweite-Verhältnis und einem Spiegel aufgebaut, um die schwachen Fluoreszenzsignale in weitem Abstand (≈ 1 m) von der Düse beobachten zu können. Verwendet wurden ausschließlich Optiken aus Fused Silica.

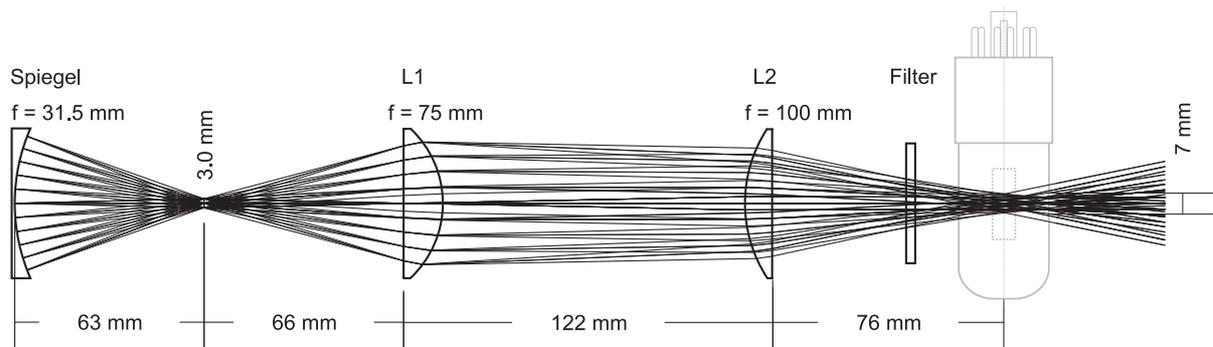


Abb. 4.3: Maßstabsgetreue Darstellung der Abbildungsoptik zur Fluoreszenzbeobachtung. Bei der Markierung „3,0 mm“ befindet sich der fluoreszierende Molekülstrahl. Der Photomultiplier ist in grau angedeutet. Die Darstellung wurde um 90° nach rechts gedreht.

Die Linsen und der Spiegel haben einen Durchmesser von 50 mm. Die Brennweite

der Linse L2 wurde so gewählt, dass die gesamte Breite der aktiven Photomultiplierfläche von 7 mm ausgeleuchtet wird, wenn die Anregung mit einem Laserstrahldurchmesser von 3 mm geschieht. Zur Streulichtunterdrückung wurden vor dem Photomultiplier zwei 3 mm starke Bandpassfilter Schott UG11 verwendet. Zusätzlich konnte der Streulichtanteil durch Verschieben des Beobachtungszeitfensters der Fluoreszenz hinter den Laserpuls erheblich reduziert werden. Das Streulicht, welches an den Oberflächen der Fenster und Spiegel entsteht, wird zwar zu einem großen Teil durch den Bandpassfilter absorbiert, durch Frequenzkonversion des UV-Lichts wird allerdings das Spektrum teilweise in einen Bereich verschoben, für den die verwendeten Filter durchlässig sind. Daher konnte durch Erhöhung der Filterdicke keine weitere Reduktion des Streulichtes erreicht werden. Ein Teil des Streulichts entsteht vermutlich auch in den verwendeten Fenstern aus Fused Silica. Etwa 0,4% bis 0,7% des eingestrahnten UV Lichts werden nach Herstellerangaben (Schott AG) intern von den 8 mm dicken Fused Silica Substraten absorbiert. Dieses absorbierte Licht wird zu einem erheblichen Teil längerwellig emittiert, so dass es nicht mehr von dem Bandpassfilter absorbiert werden kann. Um sowohl das Laserstreulicht, als auch das durch Frequenzkonversion in den Fenstern erzeugte Licht effektiv unterdrücken zu können, wurde ein Rohr mit einer Skimmeranordnung aufgebaut (siehe Abbildung 4.4).

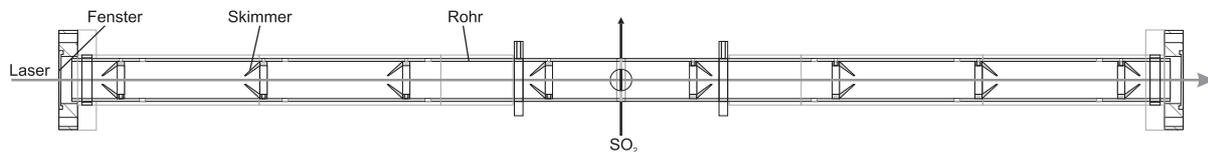


Abb. 4.4: Maßstabgetreue Darstellung der Streulichtunterdrückung. Die Gesamtlänge des Rohres mit Skimmeranordnung beträgt 78 cm.

Alle Oberflächen im Strahlengang wurden geschwärzt, so dass sie nur einen geringen Teil der einfallenden Lichtleistung diffus streuen. Der Laserstrahl tritt ungehindert durch die Skimmeranordnung, wohingegen das an den Fenstern erzeugte Streulicht durch Vielfachreflektionen unterdrückt wird. Für eine möglichst effektive Unterdrückung des Streulichtes wurde ein großer Abstand (≈ 40 cm) der streuenden Fenster zur Beobachtungszone gewählt und insgesamt acht Skimmer verwendet. Skimmer wurden eingesetzt, da sie weniger Licht in Vorwärtsrichtung streuen als Blenden. Das Rohr mit einer Skimmeranordnung wurde erst kürzlich fertiggestellt und daher noch nicht im Experiment eingesetzt.

Das vom Photomultiplier gelieferte Messsignal wird mit einem Transientenrekorder (Tektronix RTD720, 500 MHz) aufgezeichnet und dann über seine HSDO (High-Speed-Digital-Output) Schnittstelle in einen PC eingelesen. Hier wird nun ein Teil der Fluoreszenzsignale ausgeschnitten und gemittelt. Die Normierung der Signalintensitäten erfolgt mit einer Photodiode, mit der die Leistung jedes Laserpulses gemessen wird. Das Photodiodensignal wird durch einen Einkanal-Boxcarintegrator (Stanford Research Systems Boxcar averager) aufbereitet und

über einen A/D Wandler in den Messdatenrechner eingelesen. Zur Frequenzkalibrierung wurde ein kommerzielles Wellenlängen-Messgerät (HighFinesse WS/7) verwendet, das die Grundwelle des Farbstofflasers mit einer Unsicherheit von 100 MHz misst. Das schrittweise Durchstimmen der Laserfrequenz wird von dem PC gesteuert. Die Triggerung der Laserpulse, des Transientenrekorders, des Boxcarintegrators und der Düse erfolgen über einen Patterngenerator, der auch zur Ansteuerung der Hochspannungen verwendet wird und in Unterkapitel 4.6 erläutert werden wird.

4.5 Aufbau Starkeffekt-Messung

Für die Messung des Starkeffektes wurde Argon als Trägergas bei einem Druck von etwa 2 bar verwendet, zu dem ein Anteil von 1% bis 10% SO_2 gemischt wurde. Es wurden laserinduzierte Fluoreszenzmessungen an zwei Wechselwirkungszone aufgenommen. Die erste Wechselwirkungszone liegt 1 cm hinter der Düse. Wegen des hohen Molekülflusses dicht hinter der Düse können hier rotationsaufgelöste Spektren mit sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis (100:1) aufgenommen werden, die die Bestimmung der Rotationskonstanten und der Bandenursprünge mit hoher Genauigkeit erlauben. Die zweite, 18 cm weiter strahlabwärts gelegene Wechselwirkungszone liegt dort, wo die Feldplatten für die Starkmessung angebracht sind. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.5 schematisiert.

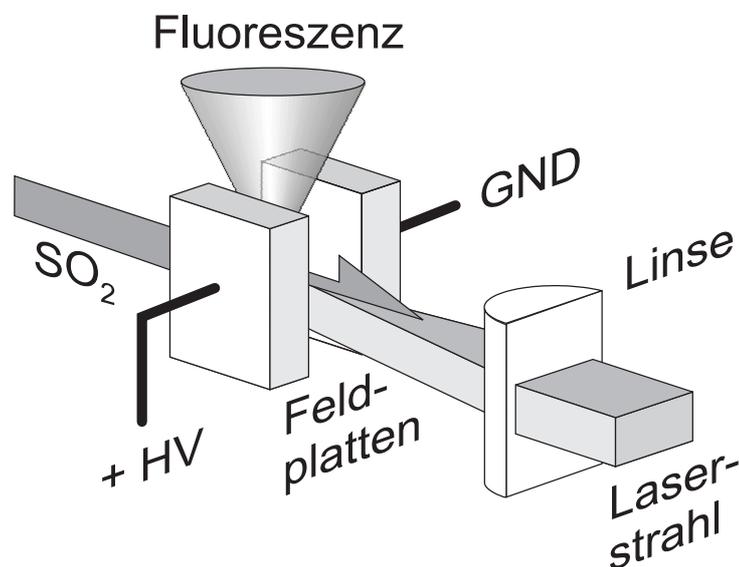


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des SO_2 -Strahls mit den Feldplatten und der Fluoreszenzdetektion. Die Abmessungen sind nicht skaliert.

Wegen der räumlichen Einschränkungen ist eine Anregung der Moleküle senkrecht zum Laserstrahl für die Messungen zwischen den parallelen Feldplatten nicht möglich gewesen. Da die Molekülstrahlachse und die Beobachtungsachse bereits festgelegt sind, musste der Laserstrahl dem Molekülstrahl entgegenlaufen (siehe

Abb. 4.5). Eine Beobachtung der Fluoreszenz in Molekülstrahlrichtung war technisch nicht möglich. Dieser Aufbau verursacht infolge der Strahlgeschwindigkeit eine Dopplerverschiebung, die allerdings für alle Linien eines Vibrationsbandes innerhalb der experimentellen Auflösung und Unsicherheit gleich ist. Die Starkverschiebungen der Linien hängen nur von Frequenzdifferenzen ab und werden daher nicht von der Dopplerverschiebung beeinflusst. Die Linienverbreiterung durch die longitudinale Geschwindigkeitsbreite von etwa 12% ist mit ca. $0,006 \text{ cm}^{-1}$ [52] viel kleiner, als die spektrale Breite des Lasers, und daher ohne Relevanz. Das starke Streulicht, das an den Feldplatten entsteht, wurde zusätzlich zu der in Kapitel 4.4 beschriebenen Methode mit einer Irisblende reduziert, die dicht vor dem Photomultiplier angebracht war.

Die Feldplatten haben einen Abstand von etwa 1,5 mm. Die homogene Feldregion mit einer Feldvariation von $\pm 1,0\%$ hat bei der verwendeten Feldplattengröße laut einer Simulation mit SIMION einen Durchmesser von 2 cm und ist damit viel größer als die Detektionsregion. Der Laserstrahl wird mit einer Zylinderlinse, die sich im Vakuum befindet, zwischen die beiden Feldplatten fokussiert. Eine der beiden Feldplatten liegt auf Massepotential, an die andere wurde eine Spannung von bis zu 15 kV angelegt. Dies entspricht einer maximal möglichen Feldstärke von 100 kV/cm. Die Methode zur präzisen Bestimmung der elektrischen Feldstärke wird in Kapitel 5.4 diskutiert. Die lineare Polarisierung des Anregungslasers wurde parallel zu dem elektrischen Feldvektor gewählt. Wegen der Anregung mit π -Licht werden dann nur Übergänge mit einer Änderung der magnetischen Quantenzahl mit $\Delta M = 0$ erwartet.

4.6 Hochspannungsansteuerung

Sowohl der Hexapol als auch der Abbremsers müssen mit Hochspannung versorgt werden können. Der Hexapol wurde in den durchgeführten Experimenten kontinuierlich mit Hochspannung versorgt. Eine alternative Schaltung wurde aufgebaut, mit der der Hexapol gepulst betrieben werden kann. Sie wurde jedoch bisher nicht eingesetzt. Für den Betrieb des Hexapols wurden zwei Hochspannungsnetzteile (iseg LPS 300W) mit unterschiedlicher Polarität verwendet. Die Netzteile können eine Spannung von maximal 20 kV liefern. Sie sind über je einen Hochspannungswiderstand mit 100 M Ω an die Hexapolelektroden angeschlossen, um einen zu großen Strom bei einem Spannungsüberschlag zwischen den Elektroden zu vermeiden.

Zur schnellen Schaltung ($\approx 400 \text{ ns}$) der Abbremserspannungen wurden Halbleiterschalter der Firma Behlke Electronic GmbH vom Typ HTS 151-03-GSM verwendet. Die Hochspannungsansteuerung des Abbremsers mit den Schaltern ist in Abbildung 4.6 schematisiert. Der Abbremsers ist aus vier „Elektroden-Kämmen“ aufgebaut (siehe Abbildung 4.10), so dass zum Betrieb vier unabhängige Schalter und Ansteuerungen nötig waren. Um zu keinem Zeitpunkt den maximal zulässi-

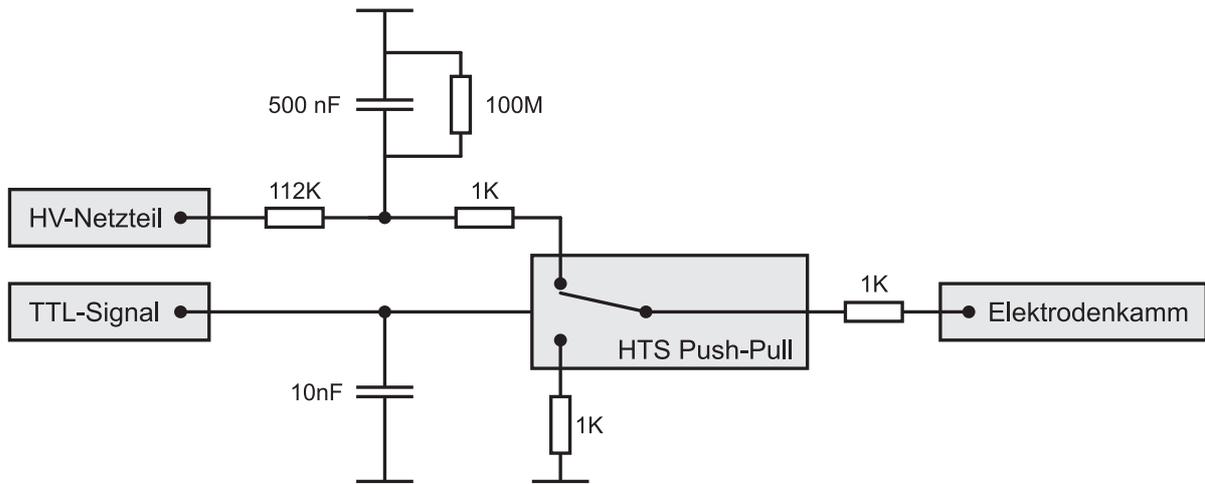


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Hochspannungsansteuerung für den Abbremsler. Der Push-Pull-Schalter legt die Spannung an einem Elektrodenkamm auf HV oder Masse. Die Kapazität am TTL-Eingang verhindert ein Rückkoppeln der Hochfrequenzen in den TTL-Eingang beim Schaltvorgang.

gen Strom durch die Schalter von 15 A zu überschreiten, wurde vor und hinter den Hochspannungsschaltern jeweils ein Widerstand von 1 k Ω in Reihe geschaltet. Dies ergibt bei einer maximalen für die Schalter zulässigen Spannung von 15 kV einen Maximalstrom von 7,5 A. Es muss eine Gesamtkapazität von 200 pF geladen werden, die sich aus der Kapazität eines Elektrodenkamms mit der Vakuumhochspannungsdurchführung und den Zuleitungen von 80 pF und der internen Kapazität des Schalters von 120 pF zusammensetzt. Die Zeitkonstante τ für einen Schaltprozess ergibt sich dann zu $R \cdot C = 400$ ns. Als Zuleitungen wurden spezielle, nicht abgeschirmte Hochspannungskabel eingesetzt, um deren Kapazität so niedrig wie möglich zu halten. Zur Abschirmung der bei den Schaltprozessen abgestrahlten Hochfrequenzen, ist jeder Schalter in einem Metallgehäuse untergebracht, das zum Abführen der an dem Schalter dissipierten Energie zwangsbelüftet ist. Wegen der hohen benötigten Leistung während einer Schaltfolge, wurde zwischen den Hochspannungsnetzteilen und den Hochspannungsschaltern jeweils ein Kondensator mit 0,5 μ F eingesetzt. Zwischen Anfang und Ende einer Schaltfolge von 70 Einschalt- und 70 Ausschaltvorgängen (140 Abbremsstufen), die etwa 2,5 ms dauert, wurde bei einer Betriebsspannung (Netzteil) von 12,5 kV ein Spannungsabfall am Abbremsler von etwa 3% gemessen. Damit kann die Hochspannungsversorgung des Abbremsers über eine Schaltfolge als stabil bezeichnet werden. Der Strom, den die Hochspannungsnetzteile bei einer Repetitionsrate des Experimentes von 10 Hz liefern müssen, liegt bei 5 bis 6 mA. Für einen Abbremsler mit deutlich mehr als den verwendeten 140 Stufen sind aufgrund seiner höheren Kapazität und der größeren Anzahl an Schaltvorgängen in einer Schaltfolge größere Kapazitäten nötig (ca. 1 μ F bei 330 Stufen). Der Maximalstrom der Netzteile von 20 mA sollte aber auch für den Betrieb eines Abbremsers mit 330

Stufen ausreichen.

Angesteuert werden die Hochspannungsschalter mit einem TTL-Signal, das von einem programmierbaren Patterngenerator erzeugt wird. Der Patterngenerator ist eine PC-Einsteckkarte (National Instruments, PCI-6534) mit 32 digitalen Ein-/Ausgängen, die bei einer Frequenz von 20 MHz arbeitet. Das gesamte Zeitschema für die Triggersignale der vier Hochspannungsschalter, der Laserpulse, des Transientenrekorders und Boxcarintegrators und der Düse wird auf der Einsteckkarte abgespeichert und dann durch Senden eines Triggersignals ausgeführt. Durch die große Zahl an digitalen Ausgängen bleibt die Möglichkeit offen, in Zukunft noch weitere Geräte in dem Zeitschema aufnehmen zu können.

4.7 Hexapol und Abbremsler

Der experimentelle Aufbau zum Abbremsen von SO_2 Molekülen in niedrigfeldsuchenden Zuständen ist in Abbildung 4.7 schematisch dargestellt.

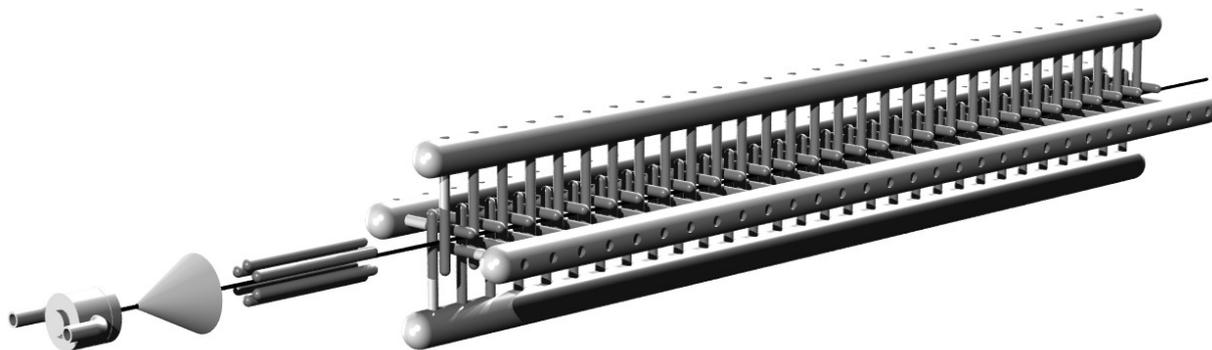


Abb. 4.7: Schematische Zeichnung des experimentellen Aufbaus. Der Abbremsler ist der Übersichtlichkeit halber verkürzt dargestellt. Die Abmessungen sind nicht skaliert.

Objekt	Abstand zur Düse	Objektlänge
erste Wechselwirkungszone	10 mm	2 mm
Skimmer	20 mm	0 mm
Hexapol	50 mm	80 mm
Abbremsler	147 mm	770 mm
zweite Wechselwirkungszone	1000 mm	2 mm

Tabelle 4.1: Übersicht über die im Experiment verwendeten Abstände. Die Abstände sind relativ zur Düsenposition angegeben.

Er besteht im Wesentlichen aus fünf Teilen. Auf der linken Seite der Abbildung ist die Düse und der Skimmer zu sehen. Dahinter folgt der Hexapol und der

Abbremsers selbst. Zwischen der Düse und dem Skimmer befindet sich die erste und hinter dem Abbremsers die zweite Wechselwirkungszone zur laserinduzierten Fluoreszenzbeobachtung. Mit Hilfe dieser beiden Wechselwirkungszone können Flugzeitmessungen durchgeführt werden. In Tabelle 4.1 sind die Abstände und Längen aller im Experiment wichtigen Objekte relativ zur Düsenposition zusammengefasst. Der Aufbau des Hexapols und des Abbremsers werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

Hexapol

Der Hexapol besteht aus sechs alternierend gepolten Elektroden. Die Länge des realisierten Hexapols beträgt 8 cm, sein Innendurchmesser 6 mm und der Elektrodendurchmesser 3 mm. Diese Geometrie ist Resultat der in Kapitel 3.5 beschriebenen Optimierung. Die Elektroden gleicher Polarität sind miteinander verbunden, so dass nur zwei Hochspannungsdurchführungen in das Vakuum zum Betrieb des Hexapols nötig sind. Zwischen einer Hochspannungsdurchführung und dem jeweiligen Hochspannungsnetzteil befindet sich ein 100 M Ω Widerstand, der einen zu großen Strom verhindert, falls es zu Spannungsüberschlägen im Hexapol kommt. Um einen solchen Spannungsüberschlag bei den hohen Feldstärken von bis zu 150 kV/cm zwischen den Elektroden zu vermeiden, werden hohe Anforderungen an die Oberfläche der Elektroden gestellt. Das Verfahren zur Realisierung der benötigten Oberflächengüte wird auf Seite 78 beschrieben.

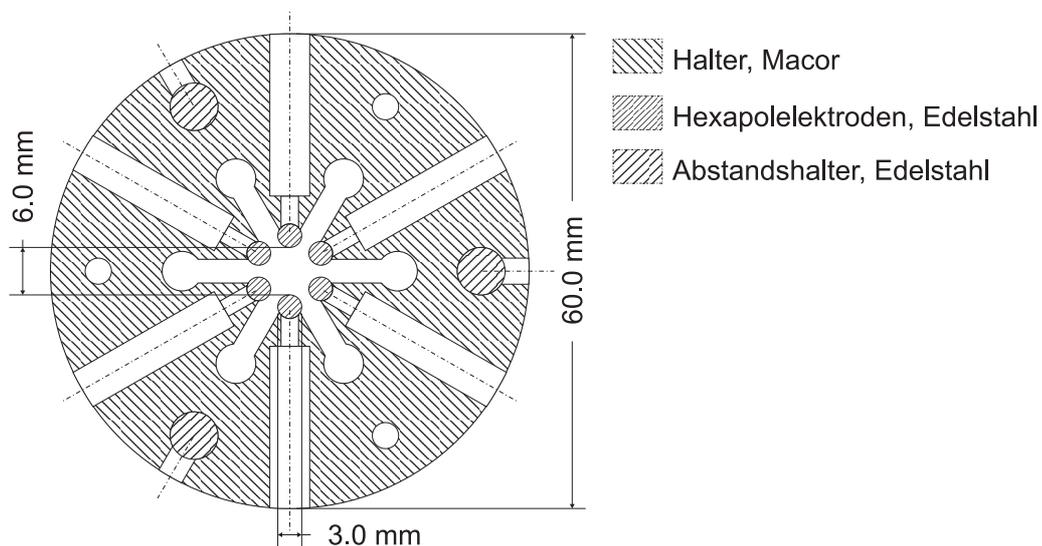


Abb. 4.8: Maßstabsgetreue Zeichnung des Hexapolhalters und der Elektrodenanordnung. Die Elektroden haben einen Durchmesser von 3 mm. Als Haltermaterial wurde Macor verwendet.

Mit der erreichten Oberflächengüte gelang es, den Hexapol bei Spannungen von ± 13 kV zu betreiben. Dies entspricht einer Feldstärke an den Elektrodenoberflächen von bis zu 150 kV/cm. Diese Maximalspannung wird vermutlich nicht durch

Spannungsüberschläge zwischen den Elektroden, sondern durch Ströme limitiert, die über die Oberflächen des Hexapolhalters fließen. Als Material für den Hexapolhalter wurde Macor wegen seiner guten elektrischen Eigenschaften und seiner UHV-Tauglichkeit verwendet. Eine maßstabsgetreue Zeichnung des Hexapolhalters und der Elektrodenanordnung ist in Abbildung 4.8 zu sehen.

Elektrodenoberflächen

Das hier beschriebene Verfahren zur Verbesserung der Oberflächengüte der Elektroden ist sowohl für die Hexapolelektroden als auch für die Abbremserelektroden verwendet worden. Zunächst wurden die geschliffenen Elektrodenoberflächen aufwendig mechanisch poliert. Diese Arbeiten wurden für die Hexapolelektroden von uns selbst durchgeführt und für die Abbremserelektroden von der Firma Beutter Präzisions-Komponenten. Als Elektrodenmaterial wurde Edelstahl (Werkstoff 1.4301) verwendet. Auf der linken Seite von Abbildung 4.9 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer polierten Abbremserelektrode zu sehen, wie sie im Experiment benutzt wurde. Die Oberflächengüte reichte knapp aus, um den Abbremsers mit den benötigten elektrischen Feldstärken betreiben zu können. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Svend Vagt am Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover gemacht.

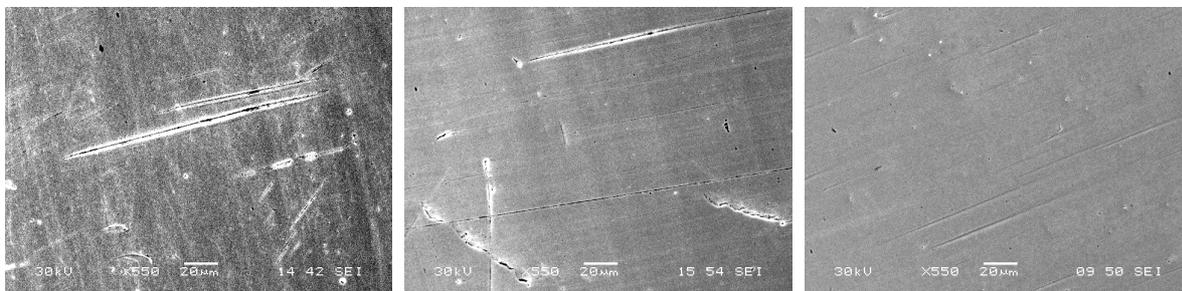


Abb. 4.9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberflächen des Abbremsers. Links: bisher verwendete Elektroden; Mitte: mit zusätzlich durchgeführtem Polierschritt; Rechts: mit zusätzlich durchgeführtem Schleif- und Polierschritt. Jedes Bild hat eine Breite von etwa $230 \mu\text{m}$.

Für den erweiterten Abbremsers, mit dem SO_2 zum Stillstand gebracht werden soll, muss die Oberflächengüte der Elektroden verbessert werden. Dies hat zwei Gründe. Die maximal erreichbare elektrische Feldstärke im Abbremsers wird durch die Elektrode mit der schlechtesten Oberflächengüte bestimmt. Da die Anzahl verwendeter Elektroden für den erweiterten Abbremsers erheblich zunimmt (von 280 auf 652 Elektroden), steigt die Wahrscheinlichkeit, eine „schlechte“ Elektrode zu haben, so dass die maximal erreichbare Feldstärke gegenüber dem Abbremsers mit 140 Stufen reduziert wird. Zum anderen wäre für den erweiterten Abbremsers eine höhere Elektrodenspannung als bisher wünschenswert. Bei einer höheren Elek-

trodenspannung können die Moleküle schon bei einem kleineren Phasenwinkel zum Stillstand gebracht werden, wodurch die Anzahl der abgebremsten Molekülen erhöht wird (siehe Kapitel 3.4.1). Die Firma Beutter hat die Oberflächen der Elektroden durch einen zusätzlichen Polierschritt weiter verbessern können. In der Mitte von Abbildung 4.9 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Oberfläche zu sehen. Es ist eine deutliche Verbesserung gegenüber den bisherigen Oberflächen zu erkennen. Allerdings sind noch Kratzer auf der Oberfläche vorhanden, die mit dem zusätzlichen Polierschritt nicht entfernt werden konnten. Um diese zu beseitigen, wurde vor dem Polierschritt ein zusätzlicher Schleifschritt eingefügt. Das Ergebnis dieser beiden zusätzlichen Arbeitsschritte ist auf der rechten Seite von Abbildung 4.9 zu sehen. Es wird erwartet, dass mit dieser Oberflächengüte eine Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden von 30 kV erreicht werden kann, die dann nicht mehr durch die Elektrodenoberflächengüte, sondern durch die maximal zulässige Betriebsspannung der Hochgeschwindigkeitsschalter limitiert wird.

Nach ihrer mechanischen Aufbereitung wurden die Elektrodenoberflächen in zwei weiteren Arbeitsschritten verbessert (Konditionierung). Die Elektroden wurden zum Hexapol bzw. Abbremsler zusammengefügt, in den Vakuumtank gebracht und anschließend unter Heliumatmosphäre (5 mbar) einer Hochspannung ausgesetzt (Gaskonditionieren). Diese Hochspannung, die mit einem Tesla-Transformator erzeugt wurde, ruft kurze Gasentladungen hervor, die die Oberflächenrauigkeit durch lokales Anschmelzen der Oberfläche reduzieren und damit die Oberflächengüte verbessern.

Der dritte und abschließende Schritt wurde unter Ultra-Hoch-Vakuum-Bedingungen ($< 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) durchgeführt. Ein Spannungsüberschlag zwischen den Elektroden ist nicht katastrophal, solange die dabei dissipierte Energie klein ist. Da diese Spannungsüberschläge die Oberfläche lokal schmelzen, reduzieren sie die Oberflächenrauigkeit. Nach einem solchen Ereignis halten die Elektroden einer höheren Spannungsdifferenz stand (Hochspannungskonditionieren). Um die bei einem Ereignis dissipierte Energie niedrig genug zu halten, wurde ein großer Widerstand (100 M Ω) zwischen Netzteil und Elektroden eingesetzt. Die Spannung der Netzteile wurde sukzessive erhöht, typischerweise in 1 kV Schritten, und der fließende Strom mit einem Multimeter beobachtet. Im Regelfall liegt der Strom deutlich unter 100 nA. Beim Zünden von Entladungen wird er jedoch erheblich größer (einige μ A). Nach dem Auftauchen der Entladungen fällt der Strom normalerweise nach einigen Sekunden auf unter 100 nA ab, weil sich die Oberflächenrauigkeit verringert hat und die Elektroden nun einer höheren Spannung standhalten können. Tritt etwa 15 Minuten lang kein solches Ereignis auf, wird die Spannung schrittweise erhöht. In einigen Fällen wurde jedoch kein Abfall des Stroms innerhalb weniger Sekunden beobachtet. Selbst nach einigen Minuten floss teilweise ein Strom von mehreren μ A. Abhilfe konnte bei den durchgeführten Versuchen geschaffen werden, indem die Spannung weiter erhöht wurde. Durch die Spannerhöhung nimmt auch der Strom zu und die Elektrodenoberflächen

werden stärker angeschmolzen. Nach einer Erhöhung der Spannung um 1 bis 2 kV ging der Strom typischerweise kurzfristig auf $10 \mu\text{A}$ hoch und fiel nach wenigen Sekunden auf unter 100 nA ab. Falls diese Methode des Elektropolierens keinen Erfolg bringt, müssen die Elektroden von neuem mechanisch poliert werden.

Es gibt jedoch noch eine weitere Methode des Elektropolierens, die an den Abbremserelektroden erfolgreich getestet wurde. Bei dieser Methode wird die an den Elektroden dissipierte Energie nicht durch einen Widerstand begrenzt, sondern durch schnelles An- und Ausschalten der Hochspannung. Es werden dazu mit Hilfe der schnellen Hochspannungsschalter kurze Hochspannungspulse ($\approx 10 \mu\text{s}$) mit einer Repetitionrate von ca. 10 Hz an die Elektroden angelegt. Bei dieser Methode ist Vorsicht geboten, weil eine Zerstörung der Elektrodenoberflächen leicht möglich ist.

Die Prozedur des Konditionierens wurde jedesmal wiederholt, wenn Hexapol und Abbremsler der Luft ausgesetzt worden sind.

Abbremsler

Es wurde ein Stark-Abbremsler mit 140 äquidistanten Stufen ($L = 5,5 \text{ mm}$) aufgebaut. Er besitzt damit erheblich mehr Stufen als die meisten in anderen Gruppen realisierten Stark-Abbremsler (60 bis 100 Stufen [53, 17]). Für diese große Anzahl an Abbremsstufen wurde sich dennoch entschlossen, um die kinetische Energie der SO_2 Moleküle substantiell reduzieren zu können. Gegen eine noch größere Anzahl an Abbremsstufen wurde sich entschieden, um Fehler bei der elektrischen und mechanischen Konstruktion zu vermeiden. Der Abbremsler wurde mit einem modularen Design geplant, so dass die Anzahl an Abbremsstufen in Zukunft leicht erhöht werden kann. Jede Stufe besteht aus zwei parallelen Elektroden, die einen Mittelpunktsabstand von 5 mm haben. Die Elektroden sind Zylinderstifte mit 3 mm Durchmesser und 35 mm Länge und haben eine kugelförmige Endkappe. Die Kugelform der Endkappen wurde gewählt, um die elektrische Feldstärke an den Elektrodenenden möglichst gering zu halten.

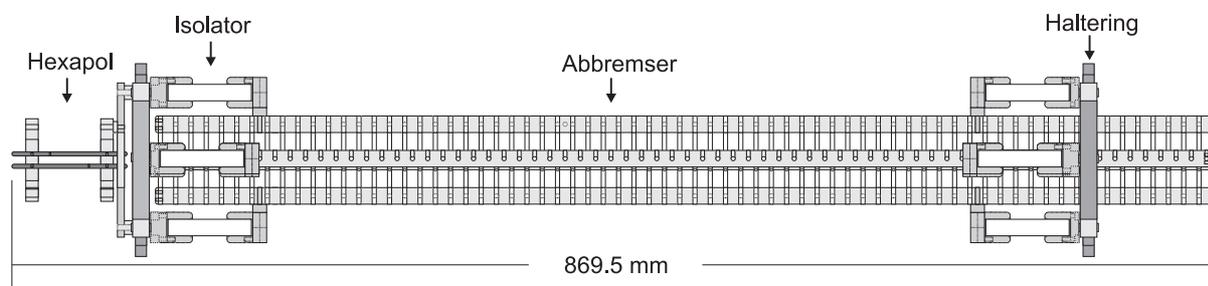


Abb. 4.10: Maßstabsgetreue Zeichnung des Abbremsers. Dargestellt sind neben dem Abbremsler die Isolatoren, die zwei Halteringe des Käfigs, an denen die Isolatoren befestigt sind, und der Hexapol mit Halterung.

Alle Elektroden einer Polarität, die gleichzeitig ein- bzw. ausgeschaltet werden,

sind an einem gemeinsamen Elektrodenhalter befestigt (siehe Abbildung 4.10). Insgesamt wurden vier Elektrodenhalter mit je 70 Elektroden benötigt. Die Elektrodenhalter sind aus dem Werkstoff 1.4301 gefertigt und vollständig mechanisch poliert. Die Elektroden wurden in Passbohrungen des Elektrodenhalters eingesetzt und mit seitlichen Schrauben gesichert. Dieses Verfahren gewährleistet eine möglichst parallele Ausrichtung aller Elektroden. Ein fertig montierter Elektrodenhalter hat die Form eines „Kamms“ mit einem Zinkenabstand von 11,0 mm. Die vier Elektrodenkämme wurden über je zwei Isolatoren in einem Käfig montiert und justiert. Der Käfig besteht aus zwei Halteringen (siehe Abbildung 4.10), die mit vier zylindrischen Stangen miteinander verbunden sind. Dieser Käfig wurde so stabil gebaut, dass die Justage der Elektrodenkämme beim Einbringen der gesamten Konstruktion in den Vakuumtank nicht verloren geht. Die mechanische Stabilität des Käfigs ist von entscheidender Bedeutung bei der experimentellen Realisierung der elektrischen Felder. Um die Abweichung der experimentell realisierten Felder gegenüber dem Modell kleiner als 5% zu halten, mussten die Elektrodenpositionen auf weniger als $100\ \mu\text{m}$ genau justiert werden. Die Stabilität des verwendeten Käfigs reichte knapp aus, um diese Spezifikation zu erreichen. An dem Käfig wurde auch der Hexapol fest montiert, um die Hexapolachse optimal auf die Abbremsrachse ausrichten zu können.

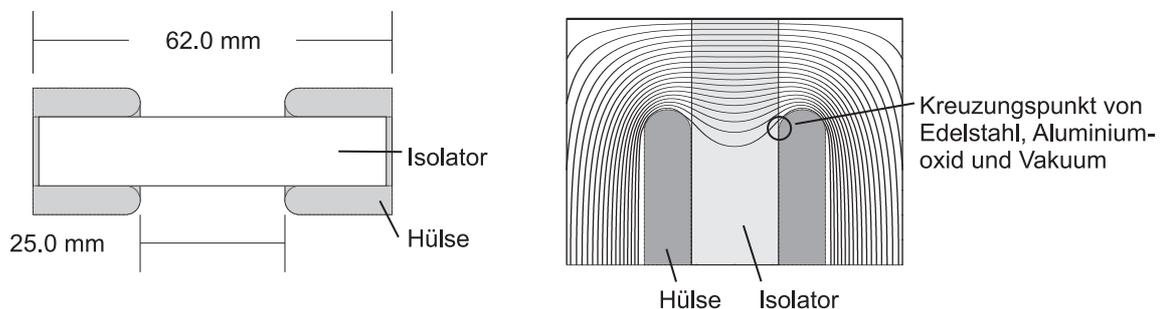


Abb. 4.11: Geometrie einer Isolatorhalterung (links) und elektrische Äquipotentiallinien am Isolatorhalter, Bild um 90° gedreht (rechts).

Als Isolatoren für den Abbremsler wurden 60 mm lange Rundstäbe aus Aluminiumoxid verwendet. Dieses Material besitzt ebenso wie Macor hervorragende elektrische Eigenschaften und ist UHV-tauglich. Die Isolatoren sind an beiden Enden in polierte Hülsen aus Edelstahl eingeklebt (siehe Abbildung 4.11 links). Es wurde ein Keramik-Kleber der Firma Kager (Ceramabond, Typ 671) verwendet, dessen Hauptbestandteil (65%) Aluminiumoxid ist. Der Abstand beider Hülsen und damit die Isolationsstrecke beträgt 25 mm.

Auf der rechten Seite von Abbildung 4.11 sind die elektrischen Äquipotentiallinien an einem Isolator-Hülsen-Übergang zu sehen. Die Dichte der Äquipotentiallinien ist das Maß für die elektrische Feldstärke. Die Hülsen sind an ihrem einen Ende abgerundet, um die elektrische Feldstärke am Kreuzungspunkt von Edelstahl, Aluminiumoxid und Vakuum (siehe Abbildung 4.11 rechts) so gering wie möglich

zu halten. Die Erfahrungen der Arbeitsgruppe von G. Meijer [51] haben diesbezüglich gezeigt, dass hohe elektrische Feldstärken an den Kreuzungspunkten der drei Medien zu Spannungsdurchbrüchen am Isolator führen. Wie sich bei den durchgeführten Experimenten zeigte, halten die von uns entwickelten Isolatoren einer DC-Spannung von bis zu 18 kV stand. Für die zukünftigen Experimente mit einem wesentlich längeren Abbremsers sind Isolatoren mit einer Isolationstrecke von 40 mm vorgesehen, um die Isolationsspannung deutlich zu erhöhen und so den Abbremsers bei noch höheren Spannungen betreiben zu können.

Die mechanisch polierten Elektroden des Abbremsers wurden, wie oben beschrieben, zunächst gaskonditioniert und danach hochspannungskonditioniert. Die Hochspannungskonditionierung wurde bis zu einer Spannung von ± 15 kV durchgeführt. Der Abbremsers wurde im Experiment bei einer Spannung betrieben, die 20% unter der des Hochspannungskonditionierens lag. Dadurch konnte der Abbremsers routinemäßig bei einer Spannung von $\pm 12,5$ kV verwendet werden. Dies entspricht einer maximalen elektrischen Feldstärke von 150 kV/cm an den Elektrodenoberflächen und einer maximalen elektrischen Feldstärke von 110 kV/cm auf der Molekülstrahlachse.

KAPITEL 5

Ergebnisse und Interpretation

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Messungen, sowie die Messergebnisse und deren Interpretation beschrieben. Zunächst sollen die Experimente am Molekülstrahl vorgestellt werden. Es wurde ein Molekülstrahl erzeugt, der möglichst gute Eigenschaften für die späteren Experimente mit dem Hexapol und dem Stark-Abbremsers bietet. Die Charakterisierung des Molekülstrahls erfolgte über seine mittlere longitudinale Geschwindigkeit (im Folgenden Molekülstrahlgeschwindigkeit genannt), seine longitudinale Translationstemperatur sowie über seine Rotationstemperatur. Den experimentell umfangreichsten Teil stellt die Realisierung des Hexapols und des Abbremsers dar. Zunächst werden die Ergebnisse der Messungen am Hexapol dargestellt. Die Ergebnisse dieser Messungen bildeten neben den Simulationen mit dem Programm „StarkDec“ die Basis für die Konstruktion des Abbremsers. Anschließend wird der realisierte Abbremsers vorgestellt. Es wurden insbesondere die transversale Bündelung des Molekülstrahls im Abbremsers untersucht, sowie die Geschwindigkeitsreduktion der synchronen Bündel bei verschiedenen Phasenwinkeln. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen werden mit Simulationen verglichen. Schließlich werden in diesem Kapitel die Messungen zur Bestimmung des Starkeffektes des \tilde{C} -Zustandes beschrieben. Die Ergebnisse dieser Messungen erlauben eine Vorhersage der Überschussenergien bei der Photodissoziation in elektrischen Feldern. Diese Vorhersagen werden am Ende dieses Kapitels dargestellt.

5.1 Experimente zum Molekülstrahl

Durch Expansion eines SO_2 -Trägergasgemisches aus einer Düse ins Vakuum wurde, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, ein gepulster Molekülstrahl erzeugt. Charakterisiert wurde dieser mit zwei Flugzeitspektren, wobei das eine Flugzeitspektrum 1 cm und das andere 76 cm hinter der Düse aufgenommen wurde. Mit Hilfe des in Kapitel 3.7 beschriebenen Simulationsprogramms „TimeOfFlight“ wurde

aus den beiden Flugzeitspektren die longitudinale Geschwindigkeit und Translationstemperatur des Molekülstrahls ermittelt. Über die longitudinale Translationstemperatur des Molekülstrahls und die Düse-Skimmer-Geometrie konnte die transversale Temperatur des Molekülstrahls bestimmt werden.

5.1.1 Geschwindigkeitsreduzierung

Der Molekülstrahl hat eine kleine Geschwindigkeitsbreite, aber eine vergleichsweise hohe mittlere Geschwindigkeit (v_0). Diese soll mit dem Stark-Abbremsler reduziert werden. Um die benötigte Anzahl der Abbremslerstufen so niedrig wie möglich zu halten, ist es günstig, mit einer möglichst geringen Molekülstrahlgeschwindigkeit zu starten. Es wurden zwei Verfahren verwendet, um die Molekülstrahlgeschwindigkeit zu reduzieren, die im Folgenden vorgestellt werden.

Dem SO_2 -Gas wurde Edelgas beigemischt, das als inerte Stoßpartner dient, um die innere Energie und die kinetische Energie der SO_2 Moleküle abzuführen. Der Anteil des Edelgases lag in den durchgeführten Experimenten zwischen 80% und 99%. Die mittlere Geschwindigkeit und die Geschwindigkeitsverteilung wird bei einem solchen Mischungsverhältnis im Wesentlichen von dem Trägergas bestimmt. Die mittlere Geschwindigkeit der SO_2 Moleküle hängt unter anderem auch von der Masse der Trägergasatome ab. Es wurden Experimente mit den beiden Edelgasen Argon ($m = 40$ u) und Xenon ($m = 131$ u) durchgeführt. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten des SO_2 -Strahls skaliert für Xenon oder Argon als Trägergas bei sonst gleichen Bedingungen dann wie:

$$\frac{v_{\text{Xenon}}}{v_{\text{Argon}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{Argon}}}{m_{\text{Xenon}}}} \approx 0,55$$

Die Verwendung von Xenon als Trägergas anstelle von Argon ermöglicht es somit, die Geschwindigkeit des SO_2 -Strahls um ca. 45% zu reduzieren.

Eine weitere Verringerung der Molekülstrahlgeschwindigkeit gelang durch eine Reduzierung der Düsentemperatur T_0 . Man erkennt an Gleichung (4.2), dass eine Reduzierung von T_0 zu einer Verringerung der mittleren kinetischen Energie der Moleküle führt.

In Abbildung 5.1 sind Messwerte der Molekülstrahlgeschwindigkeit bei Verwendung von Argon bzw. Xenon als Trägergas für unterschiedliche Düsentemperaturen T_0 , aber gleichem Reservoirdruck p_0 , gezeigt. Für beide Trägergase ist eine Abnahme der Molekülstrahlgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur zu sehen. Limitiert wird die Temperaturreduzierung durch den niedrigen Sättigungsdampfdruck des SO_2 -Gases bei niedrigen Temperaturen, so dass das SO_2 -Gas zu kondensieren beginnt und die Zahl der Moleküle im Strahl stark abnimmt [59]. Bei einer Temperatur von 220 K beträgt der Sättigungsdampfdruck nur noch 100 mbar [60].

Die eingezeichneten Linien verhalten sich nach der Funktion $v(T) = \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot v_0$, wobei die Werte T_0 und v_0 aus den Messwerten gefittet wurden. Die verwendete Funktion erhält man aus Gleichung 4.2, wenn man berücksichtigt, dass unter den

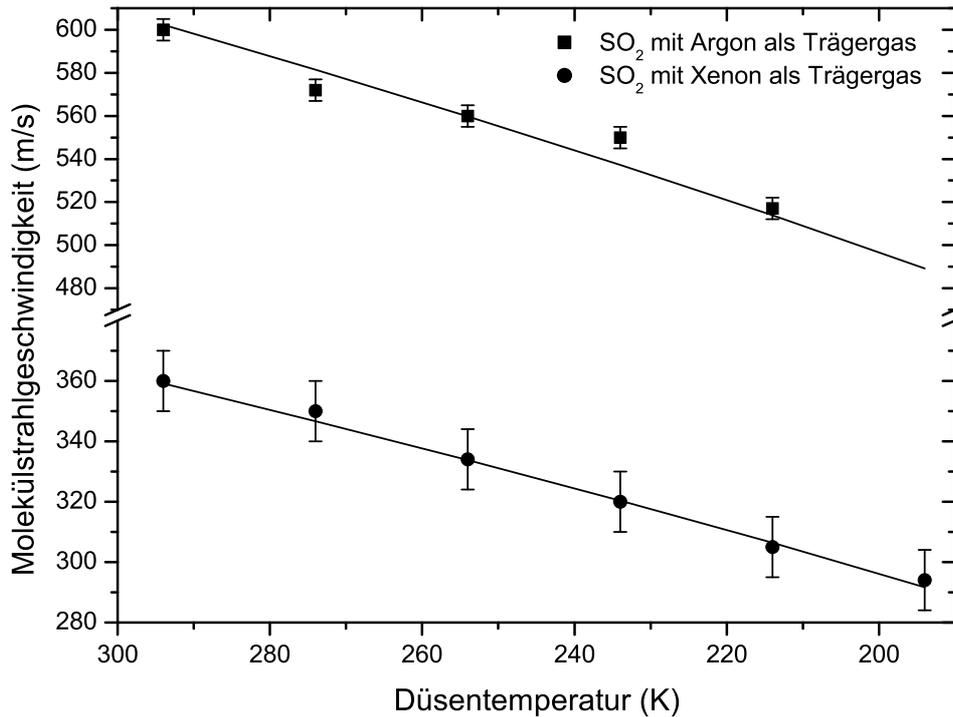


Abb. 5.1: Messung der Molekülstrahlgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der eingestellten Düsenteperatur für Argon bzw. Xenon als Trägergas. Die Messungen wurden bei einem Reservoirdruck von 0,5 bar durchgeführt. Der Anteil von SO₂ lag bei 5%.

gegebenen Bedingungen $\frac{p_0 V}{N} \ll \frac{f}{2} k T_0$ und $(\Delta E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}) \ll \frac{1}{2} m v^2$ ist (aus Gleichung 4.2), damit gilt $v \approx \sqrt{f \cdot \frac{kT}{m}}$. Die verwendete Funktion beschreibt den Verlauf der Messwerte zufriedenstellend. Das Verhältnis der Molekülstrahlgeschwindigkeiten für Xenon bzw. Argon als Trägergas wurde experimentell auf einen Wert von 0,58(2) bestimmt. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem oben angegebenen Skalierungsfaktor überein.

Es stellte sich heraus, dass die Molekülstrahlgeschwindigkeit stark von dem Reservoirdruck P_0 abhängt. In Abbildung 5.2 ist eine entsprechende Messreihe dargestellt. Die Molekülstrahlgeschwindigkeit steigt bis zu einem Reservoirdruck von ca. 1 bar etwa linear mit dem Druck an, knickt dann aber ab.

Für die Experimente mit dem Stark-Abbremsler ist es nicht nur günstig, einen Molekülstrahl zu erzeugen, der möglichst langsam ist, sondern einen, der auch eine möglichst niedrige Geschwindigkeitsbreite hat, da dann ein größerer Anteil an Molekülen abgebremst werden kann. Die adiabatische Kühlung und der Gesamtfluss an Molekülen aus der Düse ist umso größer, je höher der Reservoirdruck ist [21]. Andererseits nimmt, wie aus der Messung deutlich wurde, die Molekülstrahlgeschwindigkeit mit steigendem Reservoirdruck zu. Ein guter Kompromiss aus Teilchenfluss, Translationstemperatur und Molekülstrahlgeschwindigkeit konnte bei einem Stagnationsdruck der Düse von 0,5 bar und einer Düsenteperatur

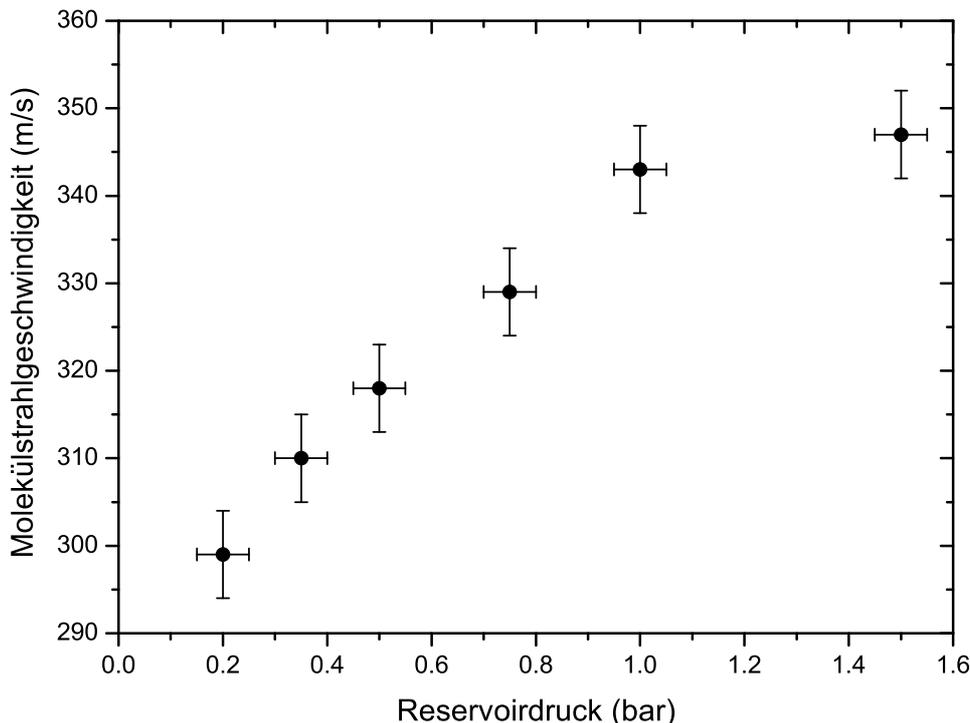


Abb. 5.2: Messung der Molekülstrahlgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom eingestellten Reservoirdruck. Die Messungen wurden bei einer Düsentemperatur von -50°C und Xenon als Trägergas durchgeführt. Der Anteil von SO_2 lag bei 5%.

von -60°C gefunden werden. Die Molekülstrahlgeschwindigkeit lag dann, bei Verwendung von Xenon als Trägergas und 5 % SO_2 -Beimischung, bei ca. 300 m/s und die Translationstemperatur bei ca. 6 K. Dieser Molekülstrahl bietet damit sehr gute Eigenschaften für die Experimente mit der Hexapol-Linse und dem Stark-Abbremsler.

5.1.2 Rotationstemperatur des Strahls

Wie schon in Kapitel 4.3 (siehe Seite 70) erwähnt, tritt bei der adiabatischen Expansion neben der Kühlung der Translationstemperatur ein Ausfrieren der molekularen Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade auf. Die Rotationstemperatur T_{Rot} des Molekülstrahls ist über die Besetzung N_i der Rotationsniveaus des Grundzustandes definiert. Über den Vergleich der gemessenen Rotationsspektren mit berechneten Spektren kann die Rotationstemperatur bestimmt werden. Dazu wurde in dem Programm zur numerischen Erzeugung der Rotationsspektren („SpektrumAsymRot“, siehe Kapitel 2.4) eine Fit-Routine implementiert („SpekAsymRotFit“). Gefitet wurde die Rotationstemperatur, die Linienbreite, der Untergrund und die Gesamtintensität des Spektrums.

In Abbildung 5.3 ist als Beispiel das Rotationsspektrum des Übergangs von \tilde{X} , $v'' = (0, 0, 0)$ nach \tilde{C} , $v' = (1, 4, 2)$ zu sehen. Dargestellt ist der Vergleich zwischen

dem mit lichtinduzierter Fluoreszenz gemessenen (oben) und dem mit dem Programm „SpekAsymRotFit“ gefiteten (unten) Rotationsspektrum. Es konnte ein gute Beschreibung der Spektren mit dem theoretischen Modell erreicht werden.

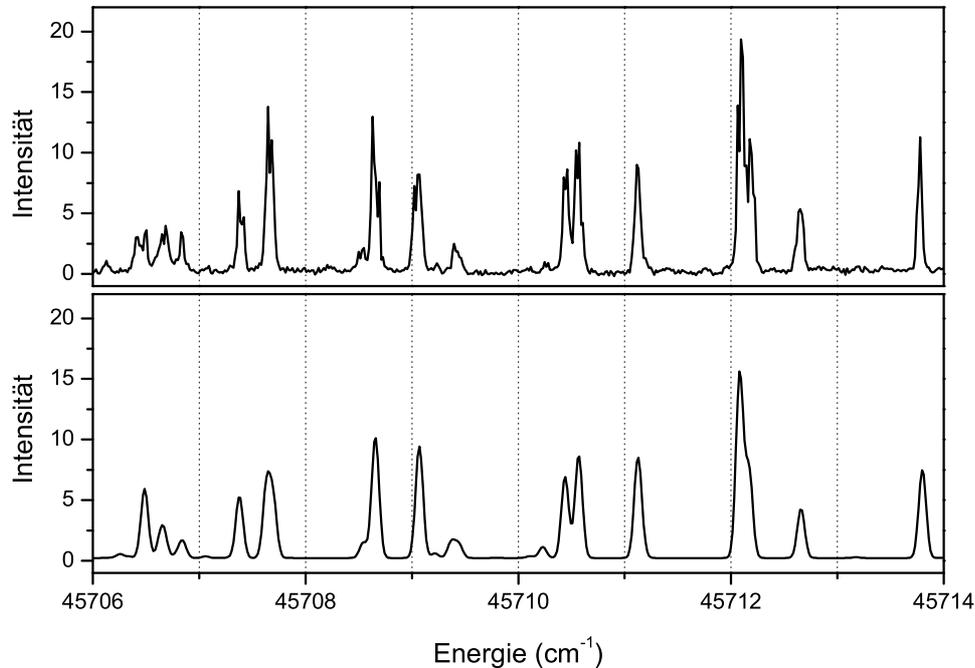


Abb. 5.3: Rotationsspektrum des Übergangs \tilde{X} , $v'' = (0,0,0)$ nach \tilde{C} , $v' = (1,4,2)$. Oben: Fluoreszenzmessung, unten: Simulation, $T_{rot} = 5,2$ K, Linienbreite: $0,049$ cm^{-1} , Trägergas: Xenon, Stagnationsdruck: $1,5$ bar. Die Übergänge sind nicht gesättigt.

Bei den durchgeführten Messungen stellte sich heraus, dass die Rotationstemperatur im Wesentlichen vom Stagnationsdruck der Düse und vom Mischungsverhältnis SO_2 und Trägergas abhängt.

Je nach experimentellen Anforderungen werden für die durchzuführenden Messungen unterschiedliche Rotationstemperaturen benötigt, die niedrigste Rotationstemperatur für die Messung des Starkeffektes des \tilde{C} -Zustandes, um das durch die Aufspaltung der Zeemann-Niveaus ohnehin komplizierte Spektrum so weit wie möglich zu vereinfachen. Die erreichten Rotationstemperaturen lagen bei 2 bis 3 K. Realisiert wurden sie durch Beimischung von 1% SO_2 -Gas zu Argon bei einem Stagnationsdruck der Düse von 3 bar.

Die höchsten Rotationstemperaturen wurden zur Vermessung der Rotationsstruktur einzelner Vibrationsbanden des \tilde{C} -Zustandes verwendet, um über die große Zahl an beobachtbaren Rotationsübergängen die Molekülkonstanten möglichst genau bestimmen zu können. Bei einem Anteil von 20% SO_2 -Gas in Argon wurden bei einem Stagnationsdruck der Düse von 1 bar Rotationstemperaturen von bis zu 20 K erreicht.

Für die Messungen mit dem Stark-Abbremsler ist eine Rotationstemperatur nötig, bei der der abzubremsende Zustand ($J_{K-K+} = 1_{11}$) möglichst stark besetzt ist. Die

Besetzung dieses Zustandes in Abhängigkeit von der Rotationstemperatur ist in Abbildung 5.4 zu sehen.

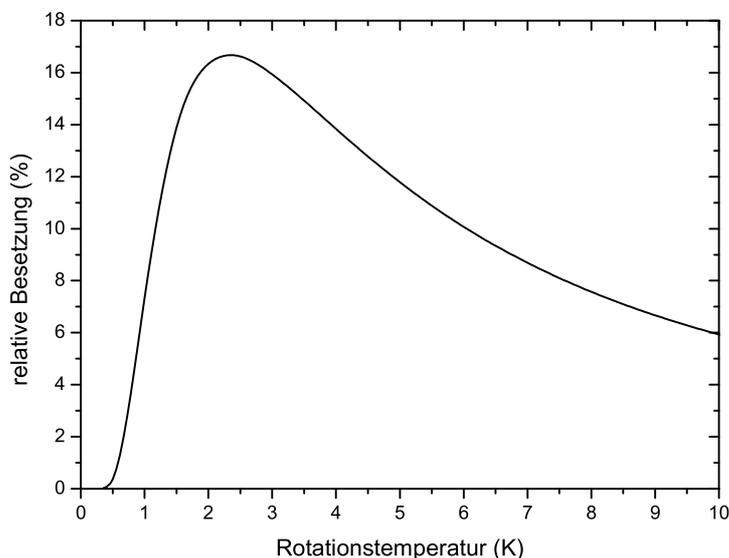


Abb. 5.4: Relative Besetzung des Rotationsniveaus $J_{K-K+} = 1_{11}$ in Abhängigkeit von der Rotationstemperatur, berechnet mit Gleichung 2.17.

Ihren maximalen Wert von 16,7% nimmt die Besetzung bei einer Rotationstemperatur von etwa 2,5 K an. Im Abbremsexperiment wurde eine Rotationstemperatur von etwa 6 K realisiert. Bei dieser Rotationstemperatur beträgt die relative Besetzung des $J_{K-K+} = 1_{11}$ Zustandes noch etwa 10%. Um die Rotationstemperatur zu reduzieren und damit die relative Besetzung des Niveaus $J_{K-K+} = 1_{11}$ zu erhöhen, hätte entweder der Stagnationsdruck der Düse erhöht werden müssen und damit der Partialdruck des SO_2 , was aber wegen des Kondensierens des SO_2 -Gases (-60°C bei dem verwendeten Partialdruck) nicht möglich war, oder die Beimischung von SO_2 verringert werden müssen, was aber gleichzeitig den Gesamtfluss an SO_2 mindert. Experimente bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Stagnationsdrücken ergaben einen maximalen Fluss von Molekülen im $J_{K-K+} = 1_{11}$ Zustand bei einer Bemischung von 5% SO_2 in Xenon und einem Stagnationsdruck von 0,5 bar, wobei die Düsensstemperatur bei -60°C lag.

5.1.3 Messung der Rotationsstruktur

Die Rotationsstruktur der Vibrationsbanden $(1, 4, 2)$, $(3, 0, 0)$, $(3, 1, 2)$, $(5, 1, 0)$ und $(1, 3, 2)$ des $\tilde{C} \ ^1\text{B}_2$ Zustandes wurde durch Laseranregung aus dem Vibrationsgrundzustand $v = (0, 0, 0)$ des $\tilde{X} \ ^1\text{A}_1$ Zustandes untersucht. Die Experimente wurden bei Rotationstemperaturen von etwa 20 K durchgeführt, um durch die große Zahl an beobachtbaren Rotationsübergängen die Molekülkonstanten möglichst gut bestimmen zu können. Als Trägergas wurde Argon bei 1,5 bar mit 20% SO_2 -Beimischung verwendet. Die Laseranregung fand 17 cm hinter der Düse, bei

einem Kollimationsverhältnis des Molekülstrahls von 1:20, statt. Über Flugzeitmessungen wurde die Molekülstrahlgeschwindigkeit auf 600 m/s bestimmt, so dass sich mit dem genannten Kollimationsverhältnis eine Dopplerbreite von etwa 150 MHz ergibt. Die Dopplerbreite ist damit deutlich kleiner als die Laserbreite (1,5 GHz, siehe Kapitel 4.2). Als Beispiel ist in Abbildung 5.5 im oberen Grafen das LIF-Spektrum des Übergangs $\tilde{X}, v'' = (0, 0, 0)$ nach $\tilde{C}, v' = (3, 0, 0)$ gezeigt und im unteren Grafen das Ergebnis einer Simulation.

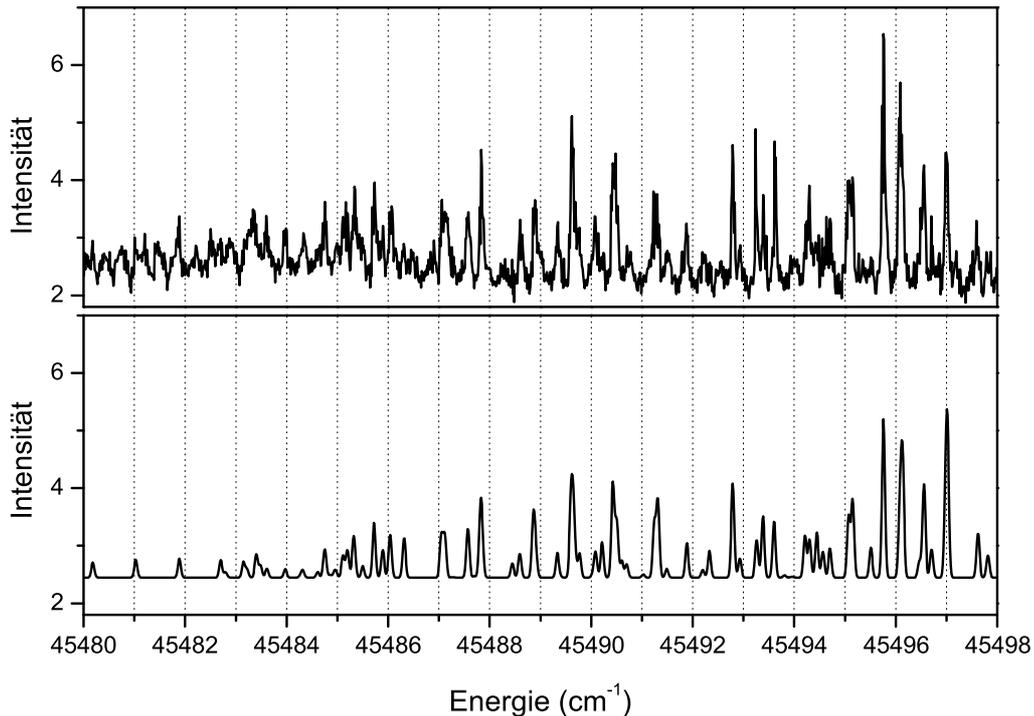


Abb. 5.5: LIF-Spektrum des Übergangs $\tilde{X}, v'' = (0, 0, 0)$ nach $\tilde{C}, v' = (3, 0, 0)$. Im oberen Grafen ist die Fluoreszenzmessung gezeigt und im unteren das Ergebnis des Fits. Rotationstemperatur: 17 K

Für die Simulation wurde die Rotationsstruktur des SO_2 mit dem Modell eines starren asymmetrischen Kreisels beschrieben (siehe Kapitel 2.2). In diesem Modell wird die Rotationsstruktur mit Hilfe von drei Rotationskonstanten und dem Bandenursprung beschrieben. Für große J ist die Näherung eines starren Kreisels jedoch nicht mehr gültig, so dass Zentrifugalkorrekturen berücksichtigt werden müssen. Es wurden verschiedene theoretische Ansätze verfolgt, um die beobachteten Spektren zu simulieren, was jedoch bisher zu keinem zufriedenstellenden Erfolg geführt hat. Eine Ausnahme stellt die in Abbildung 5.5 dargestellte $(3, 0, 0)$ -Bande dar: Sie konnte recht gut mit dem Modell des starren Kreisels auch für große J ($J \leq 12$, $K_- \leq 5$, $K_+ \leq 12$) beschrieben werden. Es ist bekannt, dass bei Vibrationsbanden mit hoher Anregung der asymmetrischen Streckschwingung, Störungen durch die Coriolis-Kopplung beobachtet werden können [54], die möglicherweise die Ursache für die unbefriedigende Beschreibung sind. Ein

Indiz dafür bietet der von Ebata [12] gefundene hohe Wert für den Inertial Defect ($\Delta = \frac{1}{C} - \frac{1}{A} - \frac{1}{B}$), der in niedrigster Ordnung für ebene Moleküle null werden sollte.

Zusätzlich zu der genannten Beobachtung der Rotationsspektren bei hoher Rotationstemperatur wurden Messungen bei niedrigen Rotationstemperaturen (3 bis 4 K) durchgeführt. Dadurch sind die Rotationsenergien vergleichsweise klein und Zentrifugalkorrekturen müssen nicht berücksichtigt werden. Mit dem Programm „SpekAsymRotFit“ wurden an die gemessenen Spektren simulierte Spektren gefittet. Es wurden dabei die folgenden Fit-Parameter verwendet: Bandenursprung, drei Rotationskonstanten (A, B, C) des \tilde{C} -Zustandes, Rotationstemperatur, konstanter Untergrund, Gesamtamplitude und Linienbreite. Die Rotationskonstanten und Zentrifugalkorrekturen des $v = (0, 0, 0)$ Grundzustandes wurden von Müller [33] übernommen. Als Beispiel eines gemessenen Spektrums und eines Fits ist in Abbildung 5.6 die $(5, 1, 0)$ -Bande gezeigt. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis beträgt etwa 100. Es konnte eine sehr gute Beschreibung des Spektrums ($J \leq 5$, $K_- \leq 2$, $K_+ \leq 5$) mit dem theoretischen Modell erreicht werden.

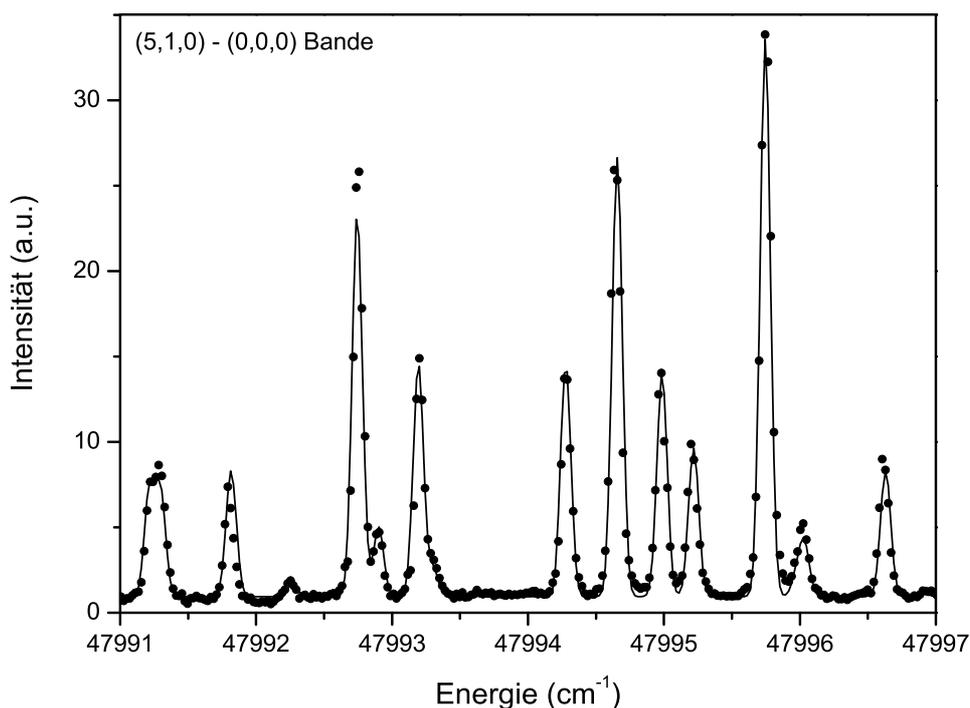


Abb. 5.6: Rotationsspektrum der $(5, 1, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ -Bande. Die Punkte zeigen die aufgenommene Fluoreszenz. Die durchgezogene Linie ist der Fit des Spektrums mit einem asymmetrischen Kreisellmodell. Linienbreite: $0,05 \text{ cm}^{-1}$ (dies entspricht der Laserlinienbreite), Rotationstemperatur: 3,2 K.

Die mit Hilfe der Fits bestimmten Bandenursprünge und die Rotationskonstanten der untersuchten Vibrationsbanden sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Für die $(5, 1, 0)$ -Bande wurden bisher nur von Braatz [35] Molekülparameter mit sehr begrenzter Genauigkeit berichtet. Die Zuordnung der Rotationslinien wurde von

Bande	T_e	A	B	C	μ_b
(1, 4, 2)	45709,879(12)	1,1642(22)	0,3427(20)	0,3460(16)	1,98(4)
	45709,850 ^a	1,1695 ^a	0,3427 ^a	0,3418 ^a	1,99(4)
(3, 0, 0)	45494,120(8)	1,1369(11)	0,3387(4)	0,2607(3)	1,92(4)
	45494,090 ^a	1,1354 ^a	0,3388 ^a	0,2610 ^a	1,92(4)
(3, 1, 2)	46861.357(20)	1.1344(20)	0.3344(4)	0.2764(5)	2,03(4)
	46861.420 ^a	1.1342 ^a	0.3334 ^a	0.2758 ^a	2,04(4)
(5, 1, 0)	47994,053(20)	1,1288(20)	0,3325(4)	0,2711(5)	2,02(4)
	47994,297 ^b	1,1069 ^b	0,3286 ^b	0,2714 ^b	2,03(4)
(1, 3, 2)	45335.599(15)	1.2029(13)	0.3457(3)	0.3646(3)	
	45335.510 ^a	1.1860 ^a	0.3468 ^a	0.3673 ^a	

Tabelle 5.1: Bandenursprünge T_e und Rotationskonstanten A , B und C der untersuchten Vibrationsniveaus des \tilde{C} -Zustandes. Die Rotationskonstanten und die Bandenursprünge sind in cm^{-1} angegeben. Rechte Spalte: Dipolmomente μ_b in Debye. Die Dipolmomente wurden aus den Starkeffektmessungen (Kapitel 5.4) bestimmt, wobei zur Beschreibung der Rotationsstruktur Molekülkonstanten aus eigenen Messungen und den folgenden Quellen benutzt wurden:

^a: Yamanouchi [54]

^b: Braatz [35]

Braatz übernommen. Die Unsicherheiten der Bandenursprünge und Rotationskonstanten in der Tabelle stammen von der Genauigkeit mit der die Linienmitten bestimmt werden konnten. Diese lagen für die durchgeführten Messungen bei $0,03 \text{ cm}^{-1}$. Die Unsicherheit des Wellenlängen-Messgerätes (HighFinesse WS/7) von $0,007 \text{ cm}^{-1}$ konnte dagegen vernachlässigt werden.

5.2 Realisierung des Hexapol

Bereits 1969 wurde von Jones und Brooks [55] versucht, die Trajektorien von SO_2 mit elektrischen Feldern zu manipulieren. Sie haben erfolgreich Strahlen von verschiedenen asymmetrischen Kreisel-Molekülen durch Hexapolfelder fokussiert. Der Versuch, einen SO_2 -Strahl zu fokussieren, blieb jedoch erfolglos. Als Grund konstatierten sie den zu kleinen Starkeffekt des SO_2 Grundzustandes. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine erfolgreiche Fokussierung eines SO_2 -Strahls mit einem Hexapol demonstriert und soll im Folgenden vorgestellt werden.

Zur Charakterisierung des Hexapols ist seine fokussierende bzw. defokussierende Wirkung auf Trajektorien von Molekülen in unterschiedlichen Quantenzuständen analysiert worden. Dazu wurden 4 cm hinter dem Hexapol mit laserinduzierter Fluoreszenzbeobachtung Rotationsspektren bei unterschiedlichen Hexapolspannungen aufgenommen. Der sonstige experimentelle Aufbau und die geometrischen

Abmessungen des Experimentes entsprechen den in Kapitel 4.7 beschriebenen, bis auf den fehlenden Stark-Abbremsler. Die Änderung der Fluoreszenzintensität der einzelnen Rotationslinien bei Variation der Hexapolspannung dient als Maß für den geänderten Fluss an Molekülen in dem jeweiligen Rotationszustand durch das Anregungsvolumen des Lasers. Um die Fokussierung bzw. Defokussierung der Molekültrajektorien durch den Hexapol möglichst gut vermessen zu können, wurde ein Laserstrahldurchmesser von 1,2 mm verwendet, der deutlich kleiner als der Durchmesser des Hexapolfokusses (siehe Kapitel 3.5) ist.

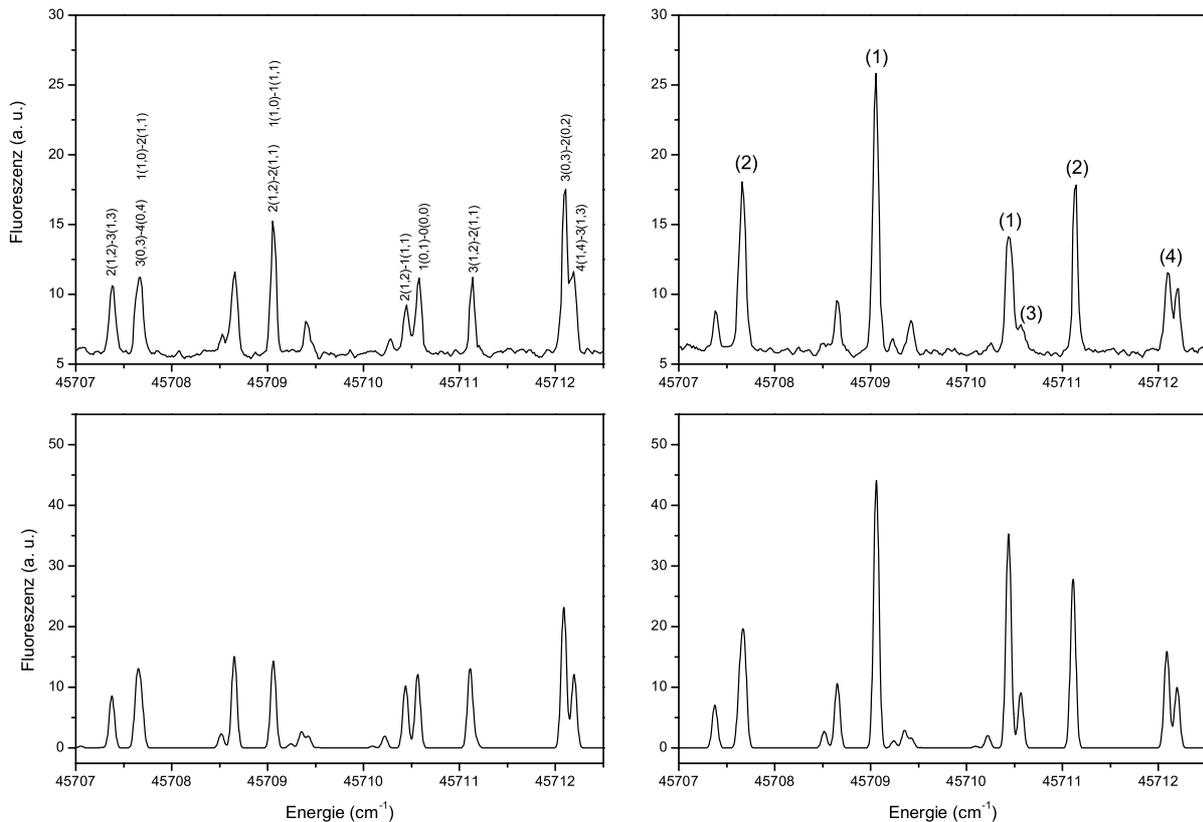


Abb. 5.7: Rotationsspektrum der $(1, 4, 2) \leftarrow (0, 0, 0)$ -Bande (4 cm hinter dem Hexapol). Oben links: feldfreier Fall, oben rechts: Hexapolspannung von ± 10 kV, unten: mit „StarkAsymRot“ berechnete Spektren (siehe Kapitel 2.3), Quantenzahlen der Übergänge: $J'(K'_-, K'_+) - J''(K''_-, K''_+)$.

In Abbildung 5.7 sind gemessene Rotationsspektren der $(1, 4, 2) \leftarrow (0, 0, 0)$ -Bande hinter dem Hexapol zu sehen. Es wurde ein Spektrum aufgenommen, bei dem die Elektroden des Hexapols auf Massepotential lagen, und ein zweites Spektrum, bei einer Hexapolspannung von ± 10 kV unter sonst gleichen Bedingungen. Die mit dem Programm „StarkAsymRot“ berechneten Spektren sind ebenfalls eingezeichnet und zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen. Die Amplituden der einzelnen Rotationsübergänge ändern sich beim Anlegen der Spannung an den Hexapol deutlich. Besonders stark ist die Zunahme der Fluoreszenz für Übergänge aus dem Rotationszustand $J_{K_-K_+} = 1_{11}$ (siehe (1) in

Abbildung 5.7). Dieser Rotationszustand besitzt für $M = 0$ den größten positiven Starkeffekt aller besetzten Rotationszustände (siehe Abbildung 2.4). Moleküle mit $M = 0$ werden durch den Hexapol fokussiert, wohingegen Moleküle mit $M = 1$ wegen ihres kleinen Starkeffektes nahezu gar nicht vom Hexapol beeinflusst werden. Wie sich in Abbildung 2.4 ablesen lässt, hat der Rotationszustand $J_{K-K_+} = 2_{11}$ mit der Zeeman-Komponente $M = 2$ ebenfalls einen großen positiven Starkeffekt und zwar bis zu einer elektrischen Feldstärke von etwa 100 kV/cm. Da die elektrische Feldstärke im Hexapol bei der angelegten Spannung diesen Wert nicht überschreitet (siehe Abbildung 3.5), werden Moleküle in diesem Zustand vom Hexapol fokussiert. In Abbildung 5.7 ist eine deutliche Zunahme der Fluoreszenz für Übergänge aus diesem Rotationszustand zu erkennen (2).

Eine Abnahme der Fluoreszenz ist für Übergänge aus den Rotationszuständen $J_{K-K_+} = 0_{00}$ und 2_{02} festzustellen (siehe (3) bzw. (4) in Abbildung 5.7). Beide Rotationszustände besitzen für alle ihre Zeemann-Unterkomponenten einen ausgeprägten negativen Starkeffekt, so dass Molekültrajektorien in diesen Zuständen vom Hexapol defokussiert werden. Der defokussierende Effekt des Hexapols ist allerdings nicht so deutlich wie der fokussierende. Das hat folgende Ursache: Der Durchmesser des anregenden Laserstrahls ist mit 1,2 mm so klein, dass bei ausgeschalteter Hexapolspannung nur Moleküle detektiert werden, deren Trajektorien nahe der Strahlachse verlaufen (maximal 0,6 mm Abstand von der Strahlachse). In Abbildung 3.5 kann man ablesen, dass bis zu diesem Abstand ($x/r_0 = 0,2$) die elektrischen Feldstärken im Hexapol deutlich unter 10 kV/cm liegen. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben wurde, bewegt sich ein Molekül mit einem quadratischen Starkeffekt in einem Hexapol in einem Potential, das sich zur vierten Potenz des Abstandes von der Strahlachse verhält. Dies führt zu einer sehr schwachen Kraft auf die Moleküle, die sich nahe am Zentrum des Hexapols bewegen (siehe Abbildung 3.3), so dass ihre Trajektorien kaum vom Hexapol beeinflusst werden.

Moleküle im $J_{K-K_+} = 1_{11}$ Rotationszustand

Von besonderem Interesse ist natürlich der Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$ des SO_2 Grundzustandes, da Moleküle in diesem Zustand ($M = 0$) abgebremst werden sollen. Der Hexapol soll dazu verwendet werden, die Eigenschaften des Molekülstrahls an die Akzeptanzparameter des Abbremsers anzupassen.

Das Potential, das die Moleküle im Hexapol erfahren, ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Es wurde aus der ebenfalls eingezeichneten Starkenergie und dem Verlauf der elektrischen Feldstärke im Hexapol errechnet. Die elektrische Feldstärke wurde durch das zylindersymmetrische Potential eines idealen Hexapols genähert (siehe Kapitel 3.3).

Die Fokussierung von Molekülen im Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$, $M = 0$ durch den Hexapol wurde experimentell untersucht. Hierzu wurde die Fluoreszenz bei Laseranregung des Rotationsübergangs $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ beobachtet ($\nu = 45710,44 \text{ cm}^{-1}$) und die Hexapolspannung variiert. Der experimentelle Aufbau

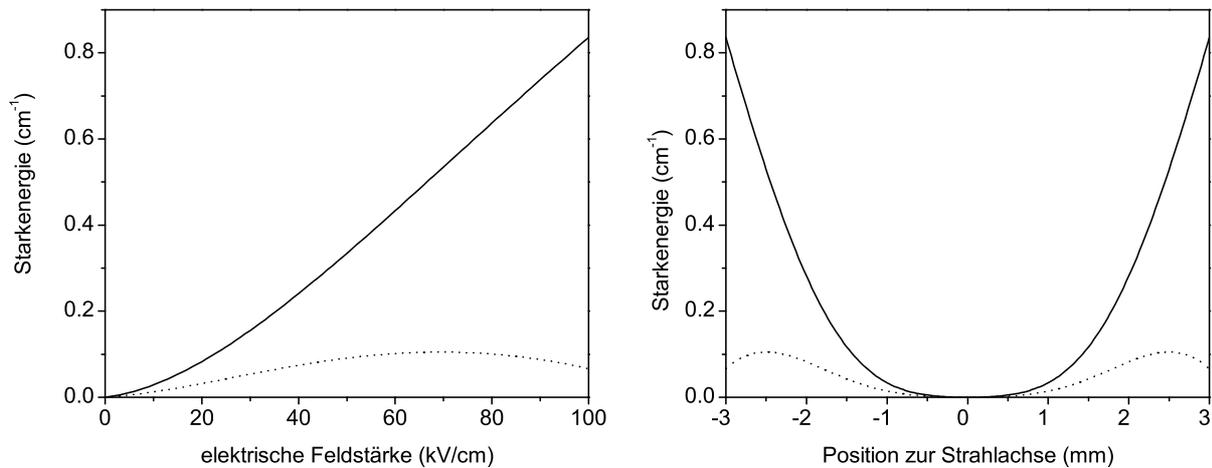


Abb. 5.8: Starkenergie eines Moleküls im Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$ in einem Hexapolfeld (rechts)). Links: Starkenergie in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke, durchgezogene Linie: $|M| = 0$, gepunktete Linie: $|M| = 1$.

und die Geometrie entsprechen dem oben beschriebenen. Die Fluoreszenz diente als Maß für den Fluss an Molekülen im Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$ durch das Anregungsvolumen des Lasers. Bei der Fluoreszenzanregung werden allerdings drei Zeeman-Komponenten ($M = -1, 0, +1$) beobachtet, so dass die Fluoreszenzsignale entsprechend normiert werden müssen. Dazu wurde das erwartete Fluoreszenzsignal bei Anregung aus den $M = \pm 1$ Zeeman-Komponenten von der Gesamtfluoreszenz abgezogen. Es wurde davon ausgegangen, dass im feldfreien Fall alle M -Komponenten gleich besetzt sind. Da das durch den Hexapol für Moleküle mit $|M| = 1$ erzeugte Potential vernachlässigbar klein ist (siehe Abbildung 5.8), wurde der Beitrag dieser Moleküle zur Gesamtfluoreszenz für alle Hexapolspannungen als konstant gesetzt. Der konstante Beitrag entspricht $2/3$ der Gesamtfluoreszenz bei ausgeschalteter Hochspannung.

In Abbildung 5.9 sind die normierten Messergebnisse und als Vergleich die Resultate der in Kapitel 3.2 beschriebenen Monte-Carlo-Simulation („StarkDec“) zu sehen. Es wurde eine Messkurve bei einer Molekülstrahlgeschwindigkeit von 330 m/s und eine bei 290 m/s aufgenommen. Die Hexapolspannung wurde in Schritten von 1 kV bis zu einer Maximalspannung von 13 kV erhöht. Die Maximalspannung wurde durch Spannungsüberschläge über die Isolatoren der Hexapolhalterung begrenzt. Für die in Abbildung 5.9 gezeigten Messkurven wurden für jeden Messpunkt 500 Laserpulse gemittelt. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der Messwerte.

Die Monte-Carlo-Simulation hat keine freien Parameter. Die Eigenschaften des Molekülstrahls wurden, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, experimentell ermittelt. Die Geometrie des Hexapols und die Abstände der einzelnen Komponenten (siehe Tabelle 4.1) wurden vermessen. Der Durchmesser des zur Anregung verwendeten Laserstrahls wurde auf 1,2 mm bestimmt. Die Größe des Detektionsvolumens des

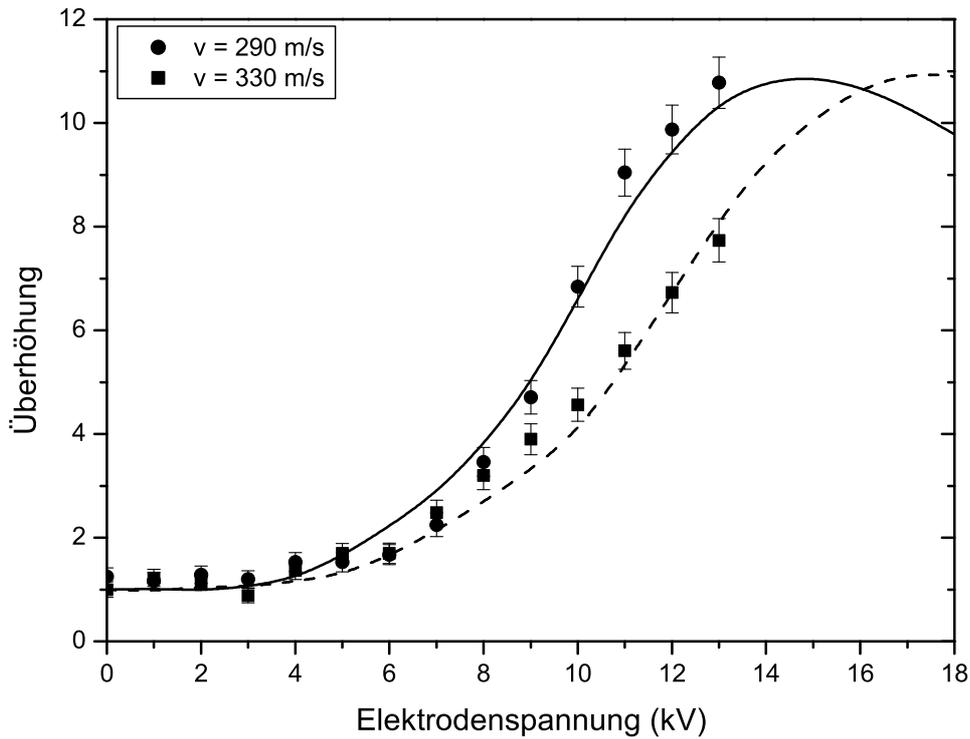


Abb. 5.9: Beobachtete Fluoreszenzsignale 4 cm hinter dem Hexapol bei Anregung des $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ -Rotationsübergangs in Abhängigkeit von der Hexapolspannung für zwei verschiedene Molekülstrahlgeschwindigkeiten. Die durchgezogenen Linien sind die Resultate der Monte-Carlo-Simulation („StarkDec“). Die Signale wurden wie im Text beschrieben normiert.

Photomultipliers konnte allerdings nicht genau bestimmt werden. Als realistisch erschien ein Durchmesser des Detektionsvolumens zwischen 3 und 4 mm (siehe Abbildung 4.3). Bei Variation der Größe des Detektionsvolumens in der Simulation zwischen 3 und 4 mm, ändert sich zwar die Form der berechneten Kurve im Wesentlichen nicht, allerdings die Höhe des Maximums um bis zu 7%. Für die gezeigte Monte-Carlo-Simulation wurde ein Durchmesser des Detektionsvolumens von 3,5 mm angenommen. Die simulierte Kurve stimmt mit den Messdaten gut überein. Aus der Simulation lässt sich ablesen, dass der Molekülstrahl 4 cm hinter dem Hexapol fokussiert wird, wenn bei einer Molekülstrahlgeschwindigkeit von 330 m/s eine Hexapolspannung von ± 17 kV anliegt. Für eine Molekülstrahlgeschwindigkeit von 290 m/s wird dafür eine Hexapolspannung von ± 15 kV benötigt. Bei niedrigeren Hexapolspannungen liegt der Hexapolfokus entsprechend weiter hinter dem Hexapol (siehe Abbildung 3.6). Mit der erreichten Hexapolspannung von ± 13 kV konnte bei einer Molekülstrahlgeschwindigkeit von 290 m/s der Hexapolfokus bis nahezu 4 cm an den Hexapol herangebracht werden.

5.3 Realisierung des Abbremsers

Der experimentelle Aufbau des Abbremsers mit vorgeschaltetem Hexapol ist in Abbildung 4.7 schematisch dargestellt. Die Experimente wurden bei einer Düsensentemperatur von etwa -60°C und einem Anteil von 5% SO_2 in Xenon durchgeführt. Wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, wird unter diesen Bedingungen eine Molekülstrahlgeschwindigkeit um 300 m/s und eine Translationstemperatur von 6 K realisiert. Die Rotationstemperatur liegt ebenfalls bei etwa 6 K.

5.3.1 Transversale Bündelung

Das elektrische Feld im Abbremsers führt zu einer fokussierenden Kraft auf die Moleküle in Richtung der Strahlachse, so dass die Moleküle transversal gebündelt werden (siehe Kapitel 3.4.2). Somit ist bei eingeschaltetem elektrischen Feld der Fluss an Molekülen aus dem Ausgang des Abbremsers größer als bei ausgeschaltetem Feld. Dieser Effekt tritt nicht nur auf, wenn die Stufen des Abbremsers alternierend mit Hochspannung beschaltet werden, sondern ist sogar besonders ausgeprägt, wenn alle Stufen des Abbremsers auf Hochspannung liegen (kontinuierlicher Betrieb). Es wurde an alle Elektrodenpaare des Abbremsers eine Spannung von ± 5 kV angelegt und der Fluss an Molekülen im Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$ am Ausgang des Abbremsers beobachtet. Dazu wurde die Fluoreszenz bei Laseranregung des Übergangs $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ beobachtet. Der Laserpuls wurde 8 cm hinter dem Abbremsers eingestrahlt und zeitlich so getriggert, dass die Mitte des Molekülpulses angeregt wird, um ein möglichst intensives Fluoreszenzsignal zu erhalten. In Abbildung 5.10 sind die Ergebnisse der Messung zu sehen.

Bei der Messung wurden die elektronischen Offsets und der Dunkelstrom des Photomultipliers so kompensiert, dass sie am Eingang der Messdatenaufnahme null sind. Diese Kompensation war über die gesamte Messreihe stabil. Die Normierung der Signalintensitäten erfolgte mit einer Photodiode, mit der die Leistung jedes Laserpulses gemessen wurde.

Zunächst wurde das Laserstreulicht aufgenommen, um es als Untergrund von den Messkurven abziehen zu können. Dann wurde das Fluoreszenzsignal bei ausgeschalteter Spannung an Hexapol und Abbremsers gemessen. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis beträgt etwa 1:2 und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis 4. Dieses Signal wurde in Abbildung 5.10 auf eins normiert („feldfrei“). Dieser Normierungsfaktor wurde ebenfalls auf alle anderen abgebildeten Signale angewendet. Wird nun eine Spannung an die Hexapolelektroden angelegt (± 12 kV), nimmt das Fluoreszenzsignal um etwa einen Faktor zwei zu („nur Hexapol“, in Abbildung 5.10). Dies ist auf die fokussierende Wirkung des Hexapols zurückzuführen. Wird nicht an den Hexapol, sondern an den Abbremsers Spannung (± 5 kV) angelegt, so nimmt das Fluoreszenzsignal um einen Faktor 10 gegenüber dem feldfreien Fall zu („nur Abbremsers“). Hier ist der bündelnde Effekt des Abbremsers ganz offensichtlich. Zu beachten ist, dass nur Moleküle mit der Zeeman-Komponente

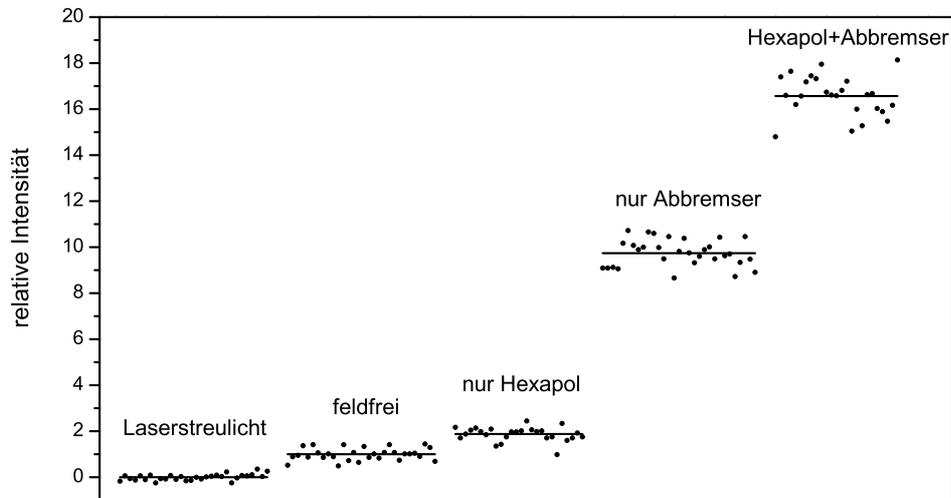


Abb. 5.10: Beobachtete Fluoreszenzsignale bei Laseranregung des $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ Rotationsübergangs. Es wurden Signale unter fünf verschiedenen Bedingungen aufgenommen: Laserstreulicht (ohne Molekülstrahl), ohne elektrische Felder, nur Hexapol, nur Abbremser, Hexapol und Abbremser. Die Signale wurden normiert (siehe Text). Die Laseranregung fand 8 cm hinter dem Abbremser im feldfreien Raum statt.

$M = 0$ vom Abbremser gebündelt werden, so dass wegen der dreifachen Entartung des Rotationsniveaus 1_{11} die Überhöhung nicht einen Faktor 10 ausmacht, sondern sogar einen Faktor 30. Das erreichte Signal-zu-Rausch-Verhältnis beträgt etwa 20. Wird nun sowohl an den Hexapol als auch an den Abbremser Hochspannung angelegt, nimmt das Signal um einen Faktor 16,5 gegenüber dem feldfreien Fall zu („Hexapol+Abbremsler“). Dies entspricht einer Überhöhung des Flusses von Molekülen im Zustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$ mit $M = 0$ von fast 50. Hieran lässt sich erkennen, dass mit dem Hexapol die Eigenschaften des Molekülstrahls auf die Akzeptanzparameter des Abbremmers sehr gut angepasst werden können.

5.3.2 Abbremser bei verschiedenen Phasenwinkeln

Es wurden Messungen mit dem Abbremser bei unterschiedlichen Phasenwinkeln ϕ_0 und Startgeschwindigkeiten v_0 für das synchrone Molekül durchgeführt. Vor Einstellen der Startgeschwindigkeit v_0 wurde zu Beginn jedes Experimentes der Molekülstrahl charakterisiert. Dazu wurde ein Flugzeitspektrum 1 cm hinter der Düse und eines 8 cm hinter dem Abbremser aufgenommen und daraus unter anderem die Molekülstrahlgeschwindigkeit bestimmt (siehe Kapitel 3.7). Um hinter dem Abbremser ein Flugzeitspektrum mit möglichst gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzeugen zu können, wurde der Abbremser im kontinuierlichen Betrieb verwendet. Da beim kontinuierlichen Betrieb des Abbremmers angenommen werden kann, dass sich die Longitudinalgeschwindigkeit der Moleküle beim Durchlaufen der gesamten Flugstrecke nicht ändert, kann mit dieser Methode die Molekül-

strahlgeschwindigkeit sinnvoll bestimmt werden. Ein typisches Flugzeitspektrum hinter dem Stark-Abbremsler mit Wahl von ϕ_0 und v_0 ist in Abbildung 5.11 zu sehen.

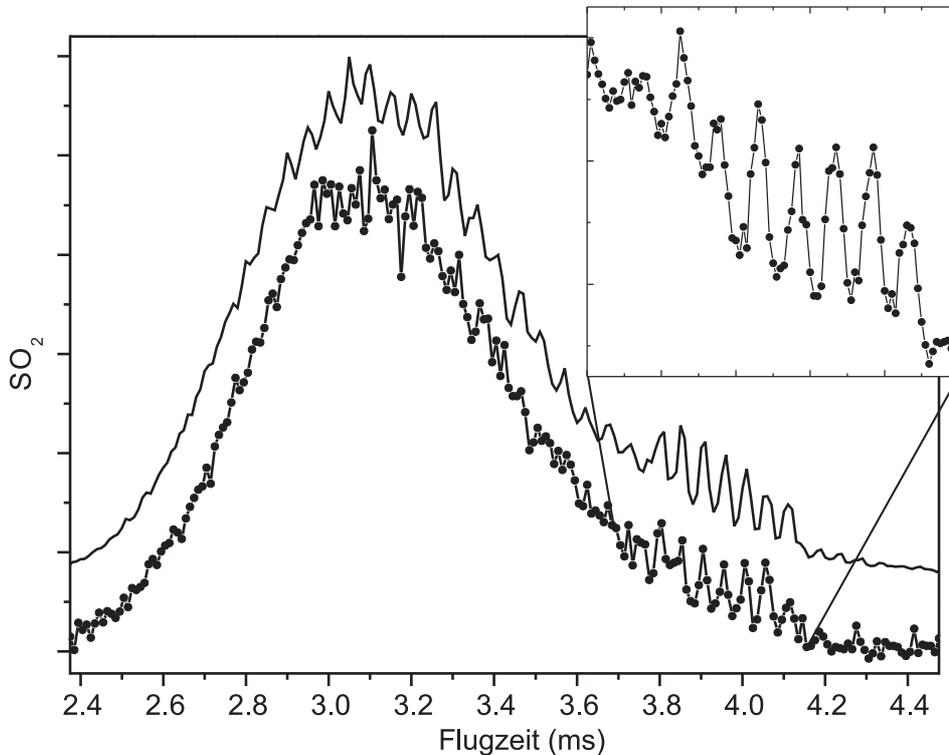


Abb. 5.11: Flugzeitspektrum hinter dem Abbremsler bei einem gewählten Phasenwinkel von $\phi_0 = 50^\circ$ und einer Anfangsgeschwindigkeit von 285 m/s für das synchrone Molekül. Die untere Kurve zeigt das gemessene Profil mit einer Zeitauflösung von $10 \mu\text{s}$. Die Einfügung ist eine Messung mit den gleichen Parametern, aber einer Zeitauflösung von $4 \mu\text{s}$. Die Resultate der Monte-Carlo-Simulation wurden in der oberen Kurve dargestellt (zur besseren Übersichtlichkeit nach oben verschoben).

Die Molekülstrahlgeschwindigkeit dieser Messung wurde auf 317 m/s bestimmt. Da die Geschwindigkeitsbreite bei etwa 25% FWHM liegt (6 K), ist es möglich, eine Zeitsequenz für das Abbremsen der Moleküle mit einer etwas kleineren Startgeschwindigkeit v_0 zu wählen (hier $v_0 = 285 \text{ m/s}$), ohne den Fluss an abgebremsten Molekülen um mehr als 30% zu reduzieren. Diese Methode hat den Vorteil, dass im Flugzeitspektrum die Bündel abgebremster Moleküle besser von der breiten Verteilung nicht abgebremster Moleküle getrennt werden. Aus diesem Grund wurden die in Abbildung 5.11 gezeigten Messungen mit einer Anfangsgeschwindigkeit des synchronen Moleküls von $v_0 = 285 \text{ m/s}$ durchgeführt.

In Abbildung 5.11 ist ein Flugzeitspektrum für einen Phasenwinkel von 50° gezeigt. Die untere Kurve zeigt das experimentelle Ergebnis mit laserinduzierter Fluoreszenzmessung mit einer Zeitauflösung von $10 \mu\text{s}$. Die obere Kurve stellt die mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation („StarkDec“) berechnete Flugzeitverteilung

(zur besseren Darstellung versetzt) dar und stimmt mit der gemessenen Kurve sehr gut überein. Die Endgeschwindigkeit der abgebremsten Moleküle wurde mit der Simulation bestimmt. Diese Methode ist aufgrund der sehr guten Übereinstimmung von Messergebnis und Simulation gerechtfertigt. Die Moleküle des synchronen Bündels wurden von 285 m/s auf 217,7 m/s abgebremst. Dies entspricht einer Reduktion der kinetischen Energie um 42%.

Der größte Teil der SO_2 Moleküle wird nicht durch die elektrischen Felder abgebremst und trägt zu der breiten Verteilung bei, die sich um die ursprüngliche Ankunftszeit der Moleküle sammelt. Bei einer Flugzeit um 4 ms werden 7 Peaks beobachtet. Die Einfügung in Abbildung 5.11 ist eine Messung des Bereichs um die Peaks mit einer verbesserten Zeitaufösung von $4 \mu\text{s}$. Diese Peaks stammen von dem anfänglich 80 mm ($270 \mu\text{s}$) langen Düsenpuls, der durch die Schaltsequenz des Abbremsers in $2L = 11 \text{ mm}$ lange Stücke zerteilt wurde (siehe Kapitel 3.6). Ein Anteil von etwa 1,4% der Moleküle, die den Abbremsler verlassen, wurde abgebremst. Dieser Wert wurde zum einen mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation ermittelt ($\approx 1,45\%$) und konnte außerdem aus dem Flugzeitspektrum gewonnen werden ($\approx 1,38\%$).

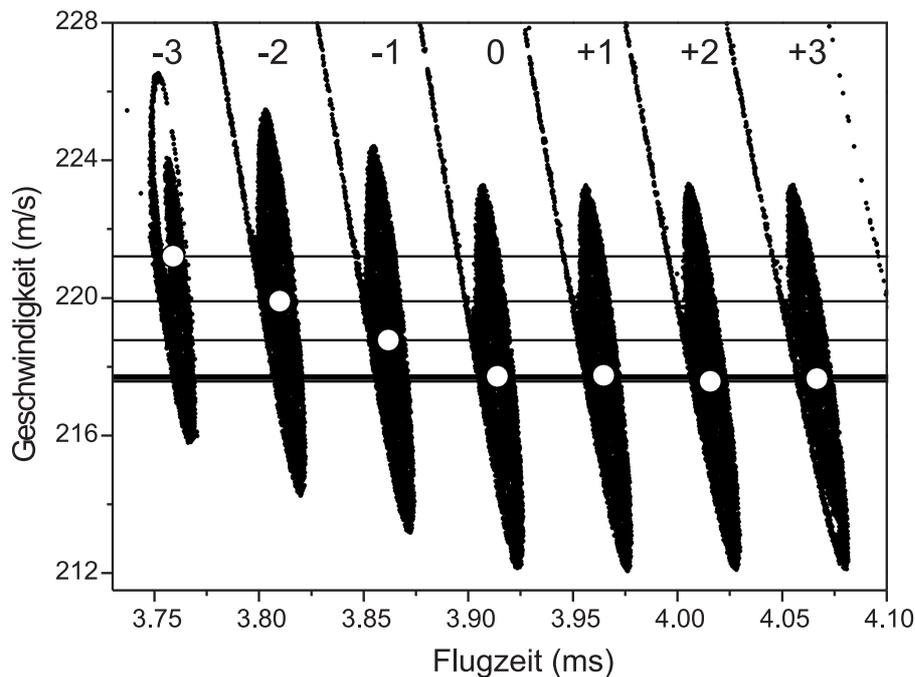


Abb. 5.12: Phasenraumverteilung der abgebremsten Bündel, die durch den Abbremsler erzeugt werden.

Die einzelnen abgebremsten Bündel, die den Abbremsler verlassen, haben nicht alle die gleiche Geschwindigkeit (siehe Kapitel 3.22). In Abbildung 5.12 ist die berechnete Phasenraumverteilung der abgebremsten Bündel zu sehen. Das synchrone Bündel (0) befindet sich bei etwa 3,91 ms. Wie schon in Kapitel 3.22 beschrieben, haben die Bündel, die den Abbremsler früher als das synchrone Bündel verlassen, eine höhere Endgeschwindigkeit, da diese Bündel den Abbremsler

bereits verlassen haben, bevor die Schaltsequenz beendet ist. Entsprechend können die verschiedenen Endgeschwindigkeiten der beobachteten Bündel mit einem Abbremsler assoziiert werden, der 138 (−1), 136 (−2) bzw. 134 (−3) Stufen statt 140 Stufen hat.

Bei den durchgeführten Messungen stellte sich eine Hexapolspannung von ± 12 kV als optimal heraus, um eine möglichst große Zahl von Molekülen abzubremesen. Dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten der Monte-Carlo-Simulation überein (Kapitel 3.5).

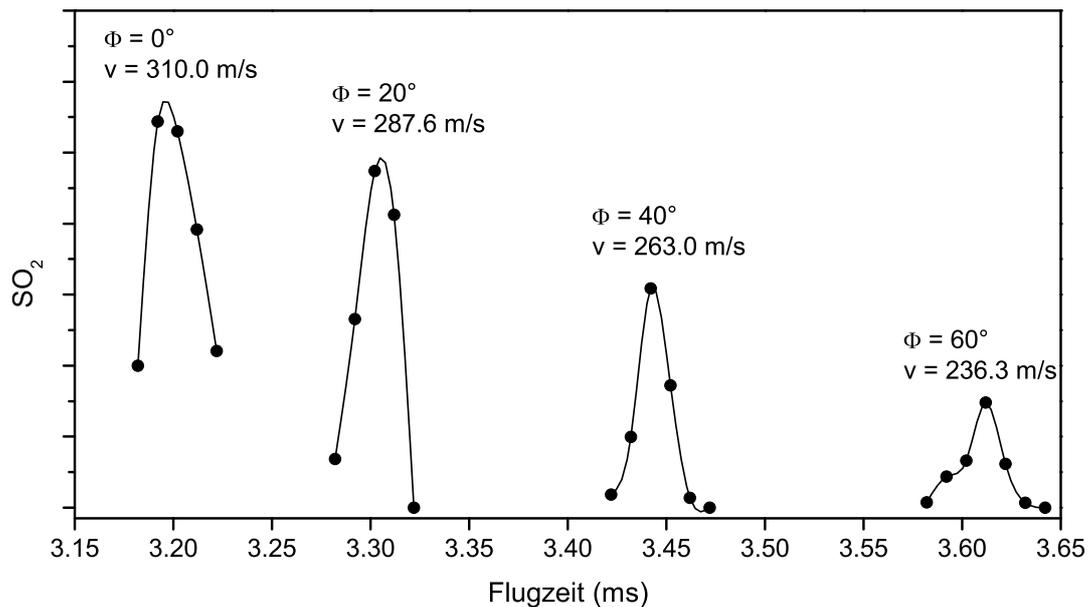


Abb. 5.13: Beobachtete Ankunftszeit abgebremster Molekülbündel bei verschiedenen Phasenwinkeln ϕ_0 . Mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation wurden die dazugehörigen Endgeschwindigkeiten der Molekülbündel bestimmt. Die Schaltzeiten des synchronen Moleküls wurden für eine Startgeschwindigkeit v_0 von 310 m/s berechnet.

Es wurden Messungen mit verschiedenen Phasenwinkeln ϕ_0 zwischen 0° und 60° und unterschiedlich gewählten Anfangsgeschwindigkeiten v_0 durchgeführt, um den experimentellen Aufbau zu charakterisieren und die Qualität der Monte-Carlo-Simulation zu testen. In Abbildung 5.13 sind als Beispiel die Flugzeit-Verteilungen abgebremster Molekülbündel für verschiedene eingestellte Phasenwinkel ϕ_0 bei einer gewählten Startgeschwindigkeit von 310 m/s gezeigt. Von jeder gemessenen Flugzeit-Verteilung wurde nur das synchrone Bündel dargestellt. Aus der Abbildung können die Ankunftszeit der Molekülbündel zu den unterschiedlichen Phasenwinkeln abgelesen werden.

Die so experimentell ermittelten Ankunftszeiten sind in Abbildung 5.14 ebenso wie die Resultate der Monte-Carlo-Simulation dargestellt. Die Ergebnisse der Messung der Ankunftszeiten stimmen sehr gut mit den Resultaten der Simulation überein. In Abbildung 5.14 ist ebenfalls die Endgeschwindigkeit des synchronen

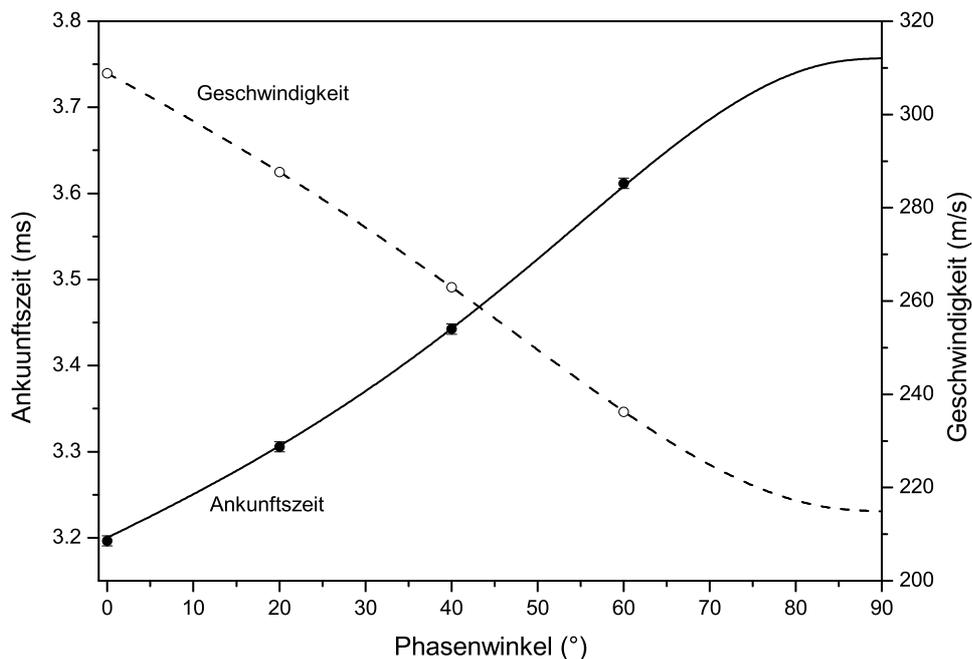


Abb. 5.14: Beobachtete Ankunftszeit abgebremster Molekülbündel bei verschiedenen Phasenwinkeln (Punkte) und einer Anfangsgeschwindigkeit von 310 m/s. Außerdem sind die Resultate der Monte-Carlo-Simulation für die Ankunftszeit (durchgezogene Linie) und für die Endgeschwindigkeit (gestrichelte Linie) dargestellt. Offene Punkte: Endgeschwindigkeiten der beobachteten Molekülbündel.

Moleküls in Abhängigkeit vom Phasenwinkel ϕ_0 dargestellt. Die Werte für die vier Messpunkte wurden markiert. Durch die Variation des Phasenwinkels zwischen 0° und 60° konnte die mittlere Teilchengeschwindigkeit zwischen 310 m/s und 236 m/s eingestellt werden. Auch bei der erhöhten Anfangsgeschwindigkeit (gegenüber 5.11) von 310 m/s konnte eine maximale Reduktion der kinetischen Energie von 42% erreicht werden.

Der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Stark-Abbremsler besitzt erheblich mehr Stufen als die meisten in anderen Gruppen realisierten Stark-Abbremsler (60 bis 100 Stufen). Die Anzahl der Stufen des realisierten Abbremsers würde vollständig ausreichen, um die in anderen Arbeitsgruppen verwendeten leichten Moleküle (CO, ND₃, OH) bis zum Stillstand abzubremesen.

5.4 Messungen zum Starkeffekt des \tilde{C} -Zustandes

Der experimentelle Aufbau zur Messung des Starkeffektes wurde bereits in Kapitel 4.5 beschrieben. Eine schematische Darstellung der experimentellen Komponenten ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Für die Bestimmung des Starkeffektes und damit des Dipolmomentes des \tilde{C} -Zustandes ist die genaue Kenntnis der Rotationskonstanten wichtig. Ihre Bestimmung wurde bereits in Kapitel 5.1.3 behandelt.

Es wurden der Starkeffekt der Vibrationsbanden (1, 4, 2), (3, 0, 0), (3, 1, 2) und (5, 1, 0) des \tilde{C}^1B_2 Zustandes gemessen. Sie wurden vom Vibrationsgrundzustand (0, 0, 0) des \tilde{X}^1A_1 Zustandes angeregt, dessen Dipolmoment bekannt ist [40]. Die Banden (1, 4, 2), (3, 1, 2) und (5, 1, 0) wurden wegen ihrer energetischen Nähe zu einer Dissoziationschwelle zu $O + SO(v = 0, 1, 2)$ [15, 13, 14] gewählt und die (3, 0, 0)-Bande wegen ihres starken Fluoreszenzsignals.

Es wurden Spektren zwischen den elektrischen Feldplatten mit verschiedenen elektrischen Feldstärken zwischen 0 kV/cm und 100 kV/cm aufgenommen. Die lineare Polarisation des Anregungslasers wurde parallel zu dem elektrischen Feldvektor gewählt. Weil die Spektren zwischen den Feldplatten aufgenommen wurden, zeigen sie ein deutlich schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als die Spektren, die zur Messung der Rotationskonstanten benutzt wurden. Zum einen ist der Raumwinkel zur Beobachtung der Fluoreszenz durch die Feldplatten begrenzt, und zum anderen nimmt das Laserstreulicht deutlich zu, siehe Abbildung 5.15.

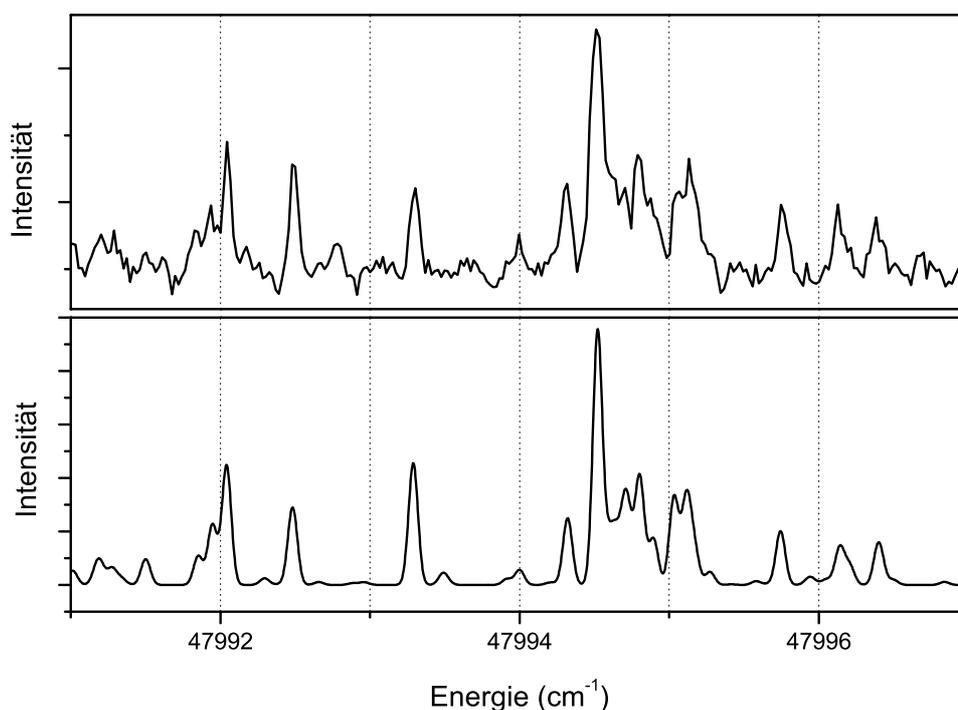


Abb. 5.15: Scan über das Vibrationsniveau (5, 1, 0) des \tilde{C}^1B_2 Zustandes, angeregt aus dem elektronischen Grundzustand, $v = (0, 0, 0)$. Das Spektrum wurde bei einer elektrischen Feldstärke von 66,7 kV/cm aufgenommen. Der obere Graf stellt die Messung dar, der untere ist eine Simulation mit dem Programm „SpekStark“ (Kapitel 2.4).

Nichtsdestotrotz konnte eine Verschiebung und Aufspaltung der starken Linien bei zunehmender elektrischer Feldstärke verfolgt werden und damit eine vorläufige Zuordnung erfolgen, siehe Abbildung 5.16.

Die Zuordnung der Linien konnte mit Hilfe der Berechnung der Übergangsfrequenzen mit dem Programm „StarkAsymRot“ überprüft werden und, falls nötig,

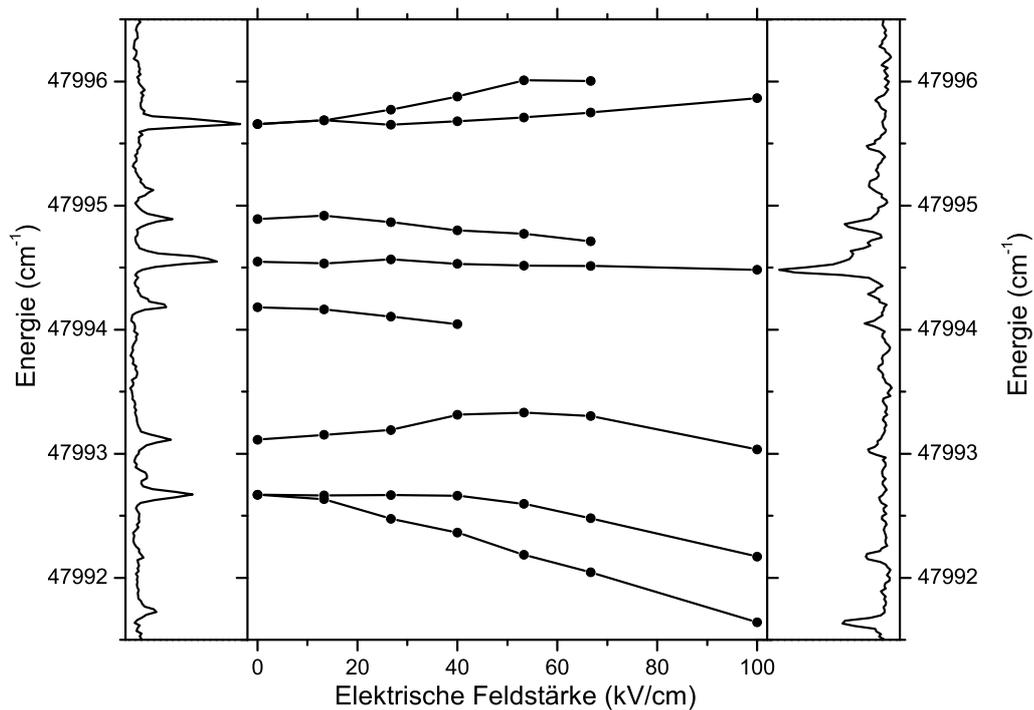


Abb. 5.16: Verschiebung und Aufspaltung der Rotationslinien des Übergangs $(0, 0, 0)$ nach $(5, 1, 0)$ bei Variation der elektrischen Feldstärke (Mitte). Links ist ein gemessenes Rotationsspektrum bei 0 kV/cm und rechts eines bei 100 kV/cm gezeigt.

korrigiert werden. Für diese Berechnung wurde das Grundzustandsdipolmoment $\mu_b(\tilde{X}) = 1,63305(4)$ D von Patel [18] und eine vorläufige Schätzung für das \tilde{C} -Zustands-Dipolmoment $\mu_b(\tilde{C}) = 2$ D benutzt. Der Vergleich der gemessenen Spektren mit den vorläufig berechneten erlaubte die Zuordnung von mehr Linien, so dass für jedes Vibrationsniveau ein Datensatz zwischen 35 und 60 Übergängen bei verschiedenen elektrischen Feldstärken erzeugt werden konnte.

Dieser Datensatz wurde dann in einer nichtlinearen kleinsten Fehlerquadrate-Fit-Methode benutzt, die die gemessenen und die berechneten Übergangsfrequenzen vergleicht. Ein entsprechendes Computerprogramm wurde entwickelt („StarkAsymFit“). Durch Variation des Dipolmomentes des \tilde{C} -Zustandes wurde die Fehlerquadratsumme minimiert. Zusätzliche freie Parameter waren der Bandenursprung des \tilde{C} -Zustandes und ein Skalierungsfaktor für die elektrische Feldstärke. Der Bandenursprung wurde gefitet, da, wie im experimentellen Aufbau 4.5 beschrieben, der Laser dem Molekülstrahl wegen geometrischer Einschränkungen entgegenläuft. Der so erzeugte Dopplereffekt konnte nicht auf andere Weise mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, ist aber innerhalb der Unsicherheit von $0,03 \text{ cm}^{-1}$ für alle Übergangsfrequenzen einer Vibrationsbande gleich. Die Unsicherheit der Messung rührt von der Genauigkeit her, mit der die Linienmitten bei dem erreichten Signal-zu-Rausch-Verhältnis bestimmt werden können. Die auf diese Weise bestimmte Doppler-Verschiebung stimmt sehr gut mit dem Wert

überein, der aufgrund der gemessenen Longitudinalgeschwindigkeit des Molekülstrahls erwartet werden kann.

Der Skalierungsfaktor für die elektrische Feldstärke berücksichtigt die Ungenauigkeit, mit der der Feldplattenabstand eingestellt werden kann. Er ist für die Messung aller Vibrationsbanden gleich. In einem ersten Fitdurchgang wurde er für alle Vibrationsbanden einzeln bestimmt. Er führt zu einer Korrektur der elektrischen Feldstärke von unter 9% vom erwarteten Wert mit einer Standardabweichung von weniger als 1%. Für den abschließenden Fit wurde ein mittlerer Wert für den Skalierungsfaktor verwendet. Für alle Fits konnte ein Chiquadrat von unter 0,3 erreicht werden, womit die gute Beschreibung der Messergebnisse durch die theoretische Analyse gezeigt ist. Es wurde für jedes Vibrationsniveau ein Fit des Dipolmomentes mit den Rotationkonstanten aus dieser Arbeit und mit Rotationskonstanten aus den angegebenen Referenzen durchgeführt. Eine Zusammenfassung der bestimmten Dipolmomente mit den verwendeten Rotationskonstanten ist in Tabelle 5.1 (siehe Seite 91) gegeben.

Die Unsicherheiten der Dipolmomente in Tabelle 5.1 stammen von der 1,5% Unsicherheit des kleinsten Fehlerquadrat-Fits und der Unsicherheit des Skalierungsfaktors von 1%. Die Fitergebnisse der Dipolmomente stimmen sehr gut für die unterschiedlichen Rotationskonstanten überein. Die Dipolmomente unterscheiden sich für die verschiedenen Vibrationsniveaus um einen Betrag, der in der Größe ihrer Unsicherheit liegt. Mit dem gegenwärtigen Datensatz kann keine systematische Abhängigkeit des Dipolmomentes von den Vibrationsquantenzahlen bestimmt werden. Es ist daher schwierig zu entscheiden, ob die Variationen von μ_b wirkliche Änderungen oder nur statistischer Natur sind. Daher wird an dieser Stelle ein mittleres Dipolmoment von $\mu_b(\tilde{C}) = 1,99(6)$ D für den \tilde{C}^1B_2 Zustand des SO_2 angeben. Die Unsicherheit setzt sich aus denen der einzelnen Messungen und der Standardabweichung der Ergebnisse aller Messungen zusammen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die beobachteten Spektren sehr gut mit dem Modell eines asymmetrischen Kreisels beschrieben werden können, so dass keine Polarisierungseffekte des SO_2 Moleküls bei den hier benutzten elektrischen Feldstärken berücksichtigt werden müssen.

5.5 Photodissoziation in elektrischen Feldern

Der elektronisch angeregte Zustand \tilde{C}^1B_2 des SO_2 zeigt Prädissoziation in die jeweiligen elektronischen Grundzustände der Fragmente SO und O . Die Überschussenergie des Prädissoziationsprozesses, die sich aus der Energiedifferenz zwischen dem prädissozierenden Niveau im SO_2 und der Asymptote $O(^3P_2) + SO(v, J, N)$ bestimmt, wird in kinetische Energie der Fragmente umgewandelt. Interessant sind hier insbesondere die Vibrationsbanden $(1, 4, 2)$, $(3, 1, 2)$ und $(5, 1, 0)$, da sie energetisch dicht an der Dissoziationsschwelle von $O + SO$ mit $v = 0$, $v = 1$ bzw. $v = 2$ liegen [15, 13, 14]. Sie eröffnen damit die Möglichkeit, den Photodissozia-

tionsprozess an der Schwelle zu untersuchen. Hier können die Überschussenergien in Abhängigkeit von den involvierten Rotationsniveaus sehr klein sein (wenige 100 mK). Diese niedrigen Überschussenergien erlauben es, aus einer Wolke kalter und langsamer SO_2 Moleküle, kalte Fragmente SO und O zu erzeugen und diese zu fangen.

Diese besondere Situation kann in weiterentwickelten Experimenten ausgenutzt werden, in denen die Energieniveaus mit äußeren elektrischen Feldern verschoben werden. Dadurch werden die Überschussenergien abstimmbare und einzelne Dissoziationswege können geöffnet oder geschlossen werden. Dieses System ist magnetisch induzierten abstimmbaren Feshbach-Resonanzen bei kalten atomaren Stößen sehr ähnlich.

Zur Berechnung der abstimmbaren Überschussenergien bei der Prädissoziation des SO_2 und zur Vorhersage möglicher Resonanzen in elektrischen Feldern, ist die genaue Kenntnis aller beteiligten Energieniveaus und deren Verschiebung im elektrischen Feld notwendig. Die Berechnung des Starkeffekts des prädissozierenden $\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2$ Zustandes erfolgt mit dem Programm „StarkAsymRot“. Hierzu wird das Dipolmoment des $\tilde{\text{C}}$ -Zustandes von 1,99(6) D verwendet, dessen Messung in Kapitel 5.4 beschrieben wurde. Die Rotationsenergien und die Starkverschiebung des SO Grundzustandes werden entsprechend der in Kapitel 2.5 beschriebenen Methode berechnet und über die bei Becker [56] angegebene Dissoziationsschwelle mit den SO_2 Termenergien verbunden. Die angegebene Dissoziationsschwelle von $45725,3(1) \text{ cm}^{-1}$ verbindet den niedrigsten Rotationszustand des SO Grundzustandes ($N=1, J=0$) mit dem SO_2 Grundzustand ($v=0, J=0$). Die Verschiebung der Energieniveaus des Sauerstoffatoms durch den Starkeffekt liegt in der Größenordnung von $-\alpha E^2/2$. Mit einem Wert von $\alpha = 0,77 \text{ \AA}^3$, wie er von Saha [57] angegeben wird, kann eine Starkverschiebung des Sauerstoffatoms erwartet werden, die mit einigen Megahertz vernachlässigbar klein gegenüber den Verschiebungen der SO Niveaus ist. Sie wird daher nicht weiter berücksichtigt.

In Abbildung 5.17 sind Illustrationen der Energieniveaus und deren Verschiebungen in elektrischen Feldern zu sehen. Dargestellt sind die Vibrationsbanden (1, 4, 2), (3, 1, 2) und (5, 1, 0) des $\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2$ Zustandes des SO_2 und die energetisch angrenzenden Asymptoten $\text{O}(^3\text{P}_2) + \text{SO X}$ -Zustand mit $v=0, 1$ bzw. 2. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde nur die $M=0$ Zeeman-Komponente des SO_2 dargestellt. Auf der Abzisse ist die elektrische Feldstärke eingezeichnet, die Ordinate zeigt die jeweilige Termenergie bezogen auf den feldfreien Grundzustand des SO_2 ($v=0, J=0$).

In der Abbildung oben links ist die Vibrationsbande $v=(1, 4, 2)$ des SO_2 und die angrenzende Asymptote $\text{O}(^3\text{P}_2) + \text{SO } v=0$ dargestellt. Hier treten einige sehr interessante Konstellationen auf. Zum Beispiel öffnet sich der Dissoziationskanal aus dem $J_{K-K_+} = 6_{1,6}$ Niveau in das $(N, J) = (1, 0)$ Niveau des SO bei einer elektrischen Feldstärke von etwa 40 kV/cm, während sich der Weg in das (2, 3) Niveau aus $J_{K-K_+} = 6_{3,4}$ bereits bei ziemlich kleinen elektrischen Feldstärken schließt. Ähnliche Situationen und Resonanzen treten für höhere Rotationsniveaus und

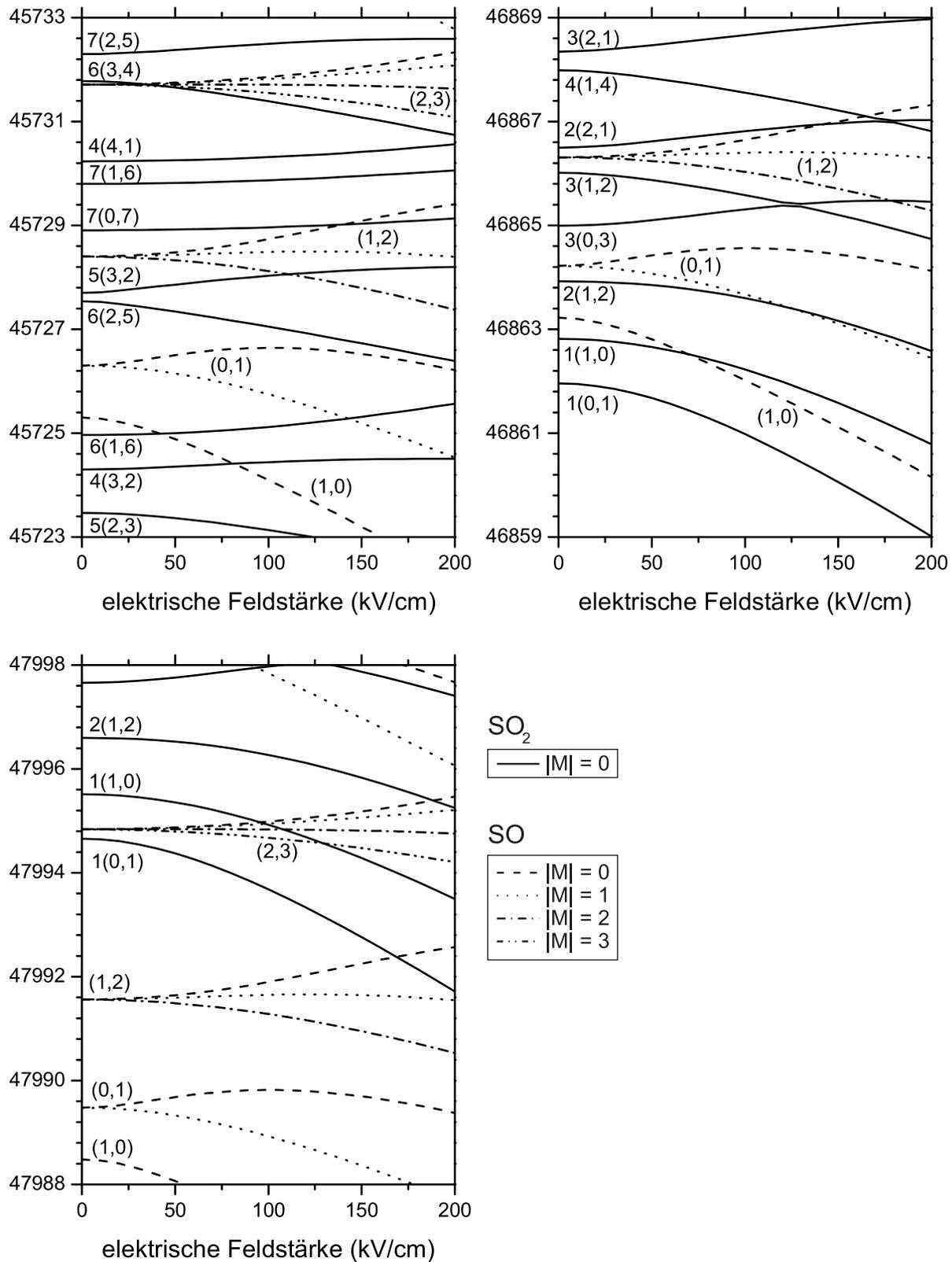


Abb. 5.17: Im elektrischen Feld verschobene Niveaus des $\tilde{C}^1\text{B}_2$ Zustandes des SO_2 und der SO Asymptoten + der feste Zustand $\text{O}(^3\text{P}_2)$. Links-oben: SO_2 $v = (1, 4, 2)$, SO $v = 0$; Rechts-oben: SO_2 $v = (3, 1, 2)$, SO $v = 1$; Unten: SO_2 $v = (5, 1, 0)$, SO $v = 2$. Ordinate: Termenergie in cm^{-1} bezogen auf den feldfreien SO_2 Grundzustand ($v=0$, $J=0$). Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur die $M = 0$ des SO_2 dargestellt. Die Rotationsquantenzahlen für SO sind (N, J) und für SO_2 $J(K_-, K_+)$.

andere M -Komponenten auf.

Die Zuverlässigkeit der hier gezeigten Berechnung zum Auffinden der elektrisch induzierten Resonanzen wird im Wesentlichen durch die auf $0,1 \text{ cm}^{-1}$ bekannte Dissoziationsschwelle begrenzt. Dieser Zusammenhang zwischen der Dissoziationsschwelle und den Resonanzpositionen kann aber in zukünftigen Experimenten ausgenutzt werden. Werden in einem Experiment die Positionen der elektrisch induzierten Resonanzen gemessen, sollte eine wesentlich genauere Bestimmung der Dissoziationsschwelle als bisher möglich sein.

Die mit dem Stark-Abbremsler erzeugte Wolke kalter und langsamer SO_2 Moleküle befindet sich in dem Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{1,1}$ mit $M = 0$ des elektronischen Grundzustandes. Es stellt sich nun die Frage, ob diese Moleküle in ein Ensemble kalter Fragmente SO und O überführt werden können. Die Auswahlregeln für eine optische Anregung aus dem $J_{K-K_+} = 1_{1,1}$ Rotationsniveau erlauben einen Übergang in das $J_{K-K_+} = 1_{1,0}$ und das $J_{K-K_+} = 2_{1,2}$ Rotationsniveau des $\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2$ Zustandes. Damit ist eine Dissoziation über den Vibrationszustand $v = (1, 4, 2)$ offensichtlich nicht möglich, da die beiden anregbaren Rotationsniveaus mit $45711,4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $45712,8 \text{ cm}^{-1}$ deutlich unterhalb der Dissoziationsschwelle liegen. Anders sieht die Situation für die Vibrationsniveaus $v = (3, 1, 2)$ und $v = (5, 1, 0)$ aus.

Der Vibrationszustand $v = (3, 1, 2)$ des SO_2 prädissoziiert in die angrenzende Asymptote $\text{O}(^3\text{P}_2) + \text{SO } v = 1$. Der Dissoziationskanal aus dem durch Laseranregung erreichbaren Rotationsniveau $J_{K-K_+} = 1_{1,0}$ in $(N, J) = (1, 0)$ öffnet sich bei etwa 70 kV/cm . Hier können also bei elektrischen Feldstärken größer als 70 kV/cm kalte SO_2 Moleküle in kalte Fragmente SO und O mit einstellbarer kinetischer Energie überführt werden. Dieser Transfer ist besonders interessant, da sich die erzeugten SO Moleküle im niedrigsten Rotationszustand befinden, der daher auch nur eine Zeemann-Komponente enthält. Aufgrund seines großen Starkeffektes ($2,1 \text{ cm}^{-1}$ Starkverschiebung bei 150 kV/cm) können SO Moleküle in diesem Zustand in einer elektrodynamischen Falle gefangen werden [58, 61]. Die Dissoziation kann auch über das Rotationsniveau $J_{K-K_+} = 2_{1,2}$ verlaufen, hier öffnet sich der Dissoziationskanal aber erst bei etwa 130 kV/cm und ist somit wesentlich schwieriger zu realisieren. Wie bereits von den Messungen des Dipolmomentes des $\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2$ Zustandes bekannt, sind elektrische Feldstärken bis 100 kV/cm relativ einfach experimentell zu realisieren. Aber auch die Realisierung von homogenen elektrischen Feldern mit Feldstärken von bis zu 200 kV/cm scheint aufgrund bisheriger Erfahrungen realistisch zu sein.

Anders verhalten sich die Dissoziationskanäle aus dem Vibrationszustand $v = (5, 1, 0)$. Hier schließt sich der Dissoziationskanal aus dem $J_{K-K_+} = 1_{1,0}$ Niveau in das SO Niveau $(N, J) = (2, 3)$. Es erscheinen Resonanzen für die verschiedenen Zeeman-Komponenten M bei unterschiedlichen, aber dicht beieinander liegenden elektrischen Feldstärken zwischen 90 kV/cm und 130 kV/cm . Hier können also bei elektrischen Feldstärken, die kleiner sind als die Feldstärke, bei

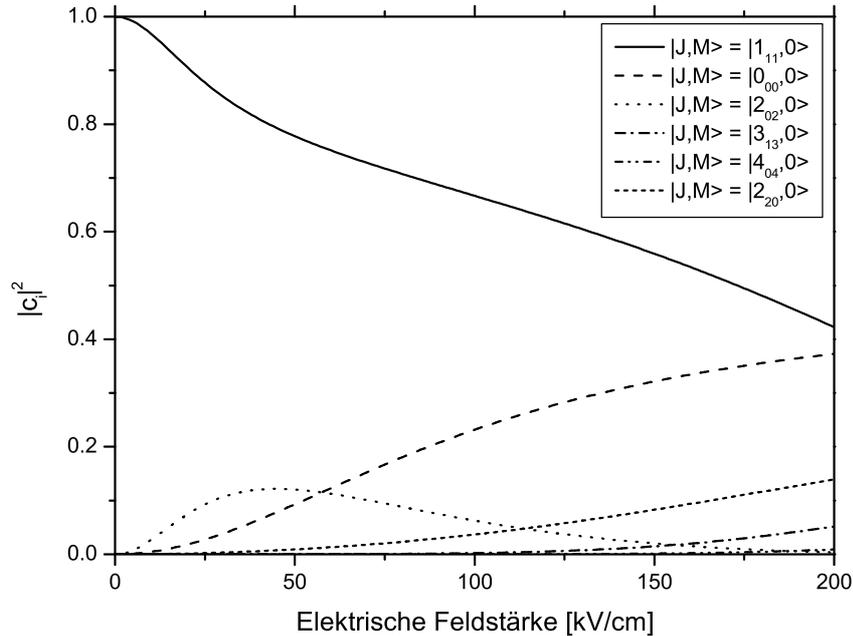


Abb. 5.18: Mischung unterschiedlicher J bei Variation der elektrischen Feldstärke. In feldfreier Umgebung liegt der Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{1,1}$ vor. Die Mischungskoeffizienten $|c_i|^2$ sind normiert $\sum |c_i|^2 = 1$.

der die jeweilige Resonanz auftritt, kalte SO_2 Moleküle in kalte Fragmente SO und O mit einstellbarer kinetischer Energie überführt werden. Bei einer Dissoziation über den Rotationszustand $J_{K-K_+} = 2_{1,2}$ werden Resonanzen erst bei sehr hohen elektrischen Feldstärken von etwa 190 kV/cm erwartet.

Bei der Photodissoziation in elektrischen Feldern kann der Effekt ausgenutzt werden, dass der Gesamtdrehimpuls J im elektrischen Feld nicht erhalten ist. Treten die abgebremsten Moleküle im Zustand $J_{K-K_+} = 1_{1,1}$ mit $M = 0$ adiabatisch in das homogene elektrische Feld ein, in dem die Photodissoziation stattfinden soll, dann bleibt nur die Projektion des Gesamtdrehimpulses M auf die Achse des äußeren Feldes erhalten. Der Starkeffekt mischt dann Rotationsniveaus mit unterschiedlichem J . In Abbildung 5.18 sind die Beimischungen $|c_i|^2$ für unterschiedliche elektrische Feldstärken zwischen 0 kV/cm und 200 kV/cm dargestellt. Die Mischungskoeffizienten sind für jede Feldstärke entsprechend $\sum |c_i|^2 = 1$ normiert worden. In dem abgebildeten Feldstärkebereich spielen im Wesentlichen die Beimischungen von vier Rotationsniveaus eine Rolle (1_{11} , 0_{00} , 2_{02} , 2_{20}).

In Tabelle 5.2 sind die vier relevanten Rotationsniveaus mit ihren Mischungskoeffizienten bei Resonanzfeldstärke $|c_i|^2$ für Feldstärken zwischen 0 kV/cm und 200 kV/cm angegeben. In der dritte Spalte der Tabelle stehen die Rotationsniveaus, in die Dipolübergänge erlaubt sind. Die letzte Spalte gibt die Feldstärken an, bei denen die ersten elektrisch induzierten Resonanzen für die einzelnen Vibrationsniveaus zu finden sind. Wie oben schon erwähnt, findet man für $v = (1, 4, 2)$ überhaupt keine Resonanzen.

Mit Hilfe des Programms „StarkAsymRot“ wurde verifiziert, dass die in Tabel-

Zustand \tilde{X}	$ c_i ^2$	Zustand \tilde{C}	(1, 4, 2)	(3, 1, 2)	(5, 1, 0)
1 ₁₁	– / 0,73 / 0,69	1 ₁₀	–	70 kV/cm	90 kV/cm
	– / 0,60 / 0,45	2 ₁₂	–	130 kV/cm	190 kV/cm
0 ₀₀	– / – / 0,35	1 ₀₁	–	–	170 kV/cm
2 ₀₂	– / – / 0,01	1 ₀₁	–	–	170 kV/cm
	– / – / 0,07	3 ₀₃	–	–	90 kV/cm
2 ₂₀	– / 0,07 / 0,02	2 ₂₁	–	140 kV/cm	70 kV/cm
		3 ₂₁	–	–	–

Tabelle 5.2: Übersicht über mögliche elektrisch induzierte Resonanzen, die mit Molekülen im abgebremsten Zustand $J_{K_-K_+} = 1_{1,1}$ erzeugt werden können. 1. + 2. Spalte: Rotationszustand im \tilde{X} -Zustand und dessen Beimischungen bei Resonanzfeldstärke für die Vibrationszustände (1,4,2)/(3,1,2)/(5,1,0); 3. Spalte: dipolerlaubte Anregung in den Rotationszustand des \tilde{C} -Zustandes; 4. Spalte: niedrigste elektrische Feldstärke, bei der eine elektrisch induzierte Resonanz auftritt.

le 5.2 aufgeführten Übergänge tatsächlich auftreten. In Abbildung 5.19 sind die berechneten spektralen Übergänge aus dem Rotationszustand $J_{K_-K_+} = 1_{11}$, $M = 0$ für verschiedene elektrische Feldstärken am Beispiel der $(1, 4, 2) \leftarrow (0, 0, 0)$ -Bande gezeigt. Wie in Kapitel 2.3 wurden die feldabhängigen Eigenfunktionen $|K_-K_+JME\rangle$ mit den feldfreien Quantenzahlen K_- , K_+ , und J gekennzeichnet. Die Spektren zeigen ebenso wie Tabelle 5.2 Übergänge in die Rotationszustände 2₁₂, 1₀₁, 3₀₃ und 3₂₁. Wegen der Anregung mit π -Licht, sind nur Übergänge mit $\Delta M = 0$ möglich. Daher werden Übergänge in die Rotationszustände 1₁₀ und 2₂₁ nicht beobachtet ($\Delta J = 0$, siehe Tabelle 5.2).

Neben der Berücksichtigung der Überschussenergien bei dem Prädissoziationsprozess des SO₂, kommt der relativen Besetzung der Produktzustände eine entscheidende Bedeutung zu. Diese Frage kann nur mit Hilfe der beteiligten Erhaltungsgrößen beantwortet werden. Hier müssen neben der Energieerhaltung insbesondere die Erhaltung des Impulses und des Drehimpulses berücksichtigt werden. Ein Ansatz zur Berechnung der relativen Produktzustandsbesetzungen mit einer statistischen Methode wurde von Becker für kleine Drehimpulse erfolgreich durchgeführt. Hier wurde das Verfahren der statistischen Phasenraumtheorie (PST) angewandt.

Bei den oben durchgeführten Betrachtungen der Überschussenergien der SO₂ Dissoziation in die verschiedenen Rotationszustände des SO muss außerdem berücksichtigt werden, dass auch die jeweils energetisch niedriger liegenden Vibrationsniveaus des SO besetzt werden können. Ferner können neben dem niedrigsten Feinstrukturniveau des Sauerstoffs ³P₂ auch die beiden anderen Feinstruktur-niveaus ³P₁ und ³P₀ besetzt werden.

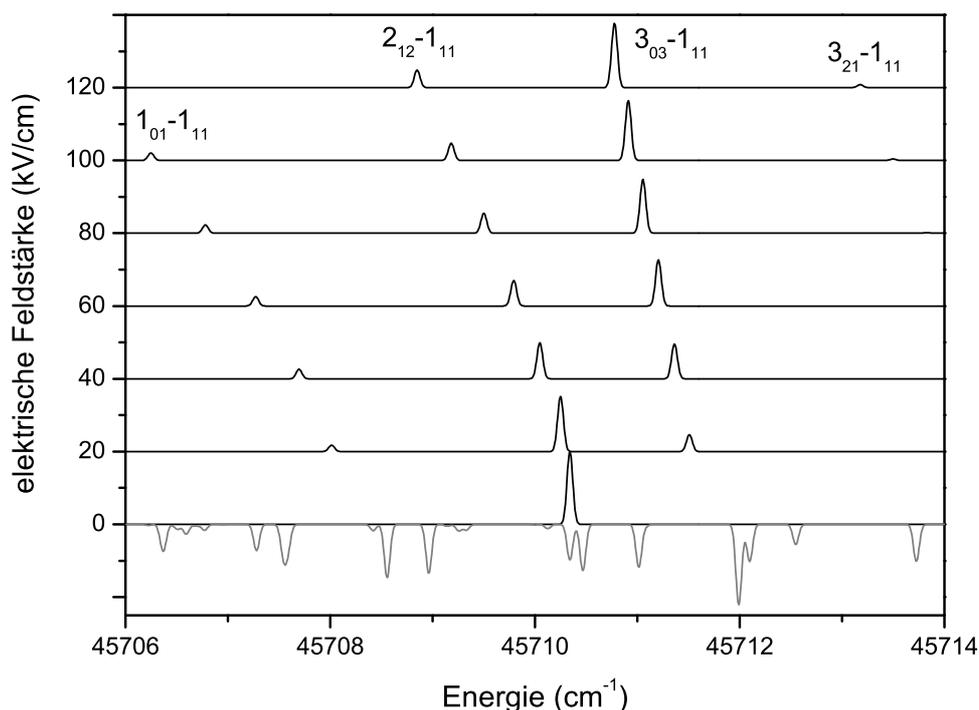


Abb. 5.19: Mit „StarkAsymRot“ berechnete Übergänge aus dem Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$, $M = 0$ für verschiedene elektrische Feldstärken am Beispiel der $(1, 4, 2) \leftarrow (0, 0, 0)$ -Bande. Die Polarisation des zur Anregung verwendeten Lichts ist linear und parallel zu dem elektrischen Feldvektor gewählt (π -Licht). Grau: zur Orientierung das Rotationsspektrum der $(1, 4, 2) \leftarrow (0, 0, 0)$ -Bande.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Methode der Photodissoziation in elektrischen Feldern die interessanten Möglichkeiten bietet, sowohl Reaktionskanäle nach Wunsch zu öffnen oder zu schließen (elektrisch induzierte Feshbachresonanzen) als auch die kinetische Energie der Fragmente einzustellen. Diese Möglichkeit bietet sich insbesondere für Moleküle in dem für die Stark-Abbremsung verwendeten Niveau $J_{K-K_+} = 1_{11}$, $M = 0$ an. Durch Photodissoziation in elektrischen Feldern kann somit erwartet werden, aus einer Wolke kalter und langsamer SO_2 Moleküle Fragmente SO und O mit einstellbarer kinetischer Energie zu erzeugen.

KAPITEL 6

Nächste Schritte und Ziele

In diesem Kapitel werden einige Experimente vorgestellt, die in naher Zukunft durchgeführt werden sollen und deren Vorarbeiten zum Teil schon sehr weit vorangetrieben wurden. Diese Experimente lassen sich in zwei Kategorien aufteilen. Zum einen sollen die aus den Starkeffekt-Messungen des \tilde{C} -Zustandes gewonnenen Ergebnisse anhand von Experimenten verifiziert werden, die eine direkte Beobachtung der bei der Photodissoziation auftretenden Überschussenergien der Fragmente erlauben. Zum anderen wurde auf Grundlage der in Kapitel 3 beschriebenen Monte-Carlo-Simulationen mit dem Aufbau eines Stark-Abbremsers begonnen, mit dem die SO_2 Moleküle bis zum Stillstand abgebremst werden können. Die Simulationsergebnisse und die geometrische Konstruktion des Abbremsers sollen diskutiert werden.

6.1 Beobachtung der Überschussenergien

Bei der Photodissoziation von SO_2 Molekülen im \tilde{C} -Zustand in die Fragmente SO und O treten im Allgemeinen Überschussenergien auf. Wobei bei der Photodissoziation in elektrischen Feldern die Überschussenergie durch Variation der elektrischen Feldstärke geändert werden kann (siehe Kapitel 5.5). Die Überschussenergie E_{exc} findet sich in der kinetischen Energie der Fragmente wieder. Die Energieerhaltung eines Prädissoziationsprozesses in einen betrachteten Dissoziationskanal lautet im Schwerpunktsystem des SO_2 :

$$E(\text{SO}_2) + h\nu = E(\text{SO}) + E(\text{O}) + E_{\text{exc}} + D_0 \quad (6.1)$$

Dabei ist $E(\text{SO}_2)$ die innere Energie des SO_2 vor der Laseranregung, $E(\text{SO})$ und $E(\text{O})$ die Energien der inneren Freiheitsgrade der Fragmente bezogen auf die Dissoziationsschwelle, $h\nu$ die Energie des eingestrahlt Photons und D_0 die Dissoziationsenergie, bezogen auf das Vibrationsniveau $v = (0, 0, 0)$ des SO_2 Grundzu-

standes. Den gleichen Bezugspunkt hat $E(\text{SO})$. Die Überschussenergie E_{exc} wird in kinetische Energie E_{kin} der Fragmente umgewandelt:

$$E_{\text{exc}} = E_{\text{kin}}(\text{SO}) + E_{\text{kin}}(\text{O}) \quad (6.2)$$

Die Impulserhaltung im Schwerpunktsystem des SO_2 Moleküls lautet:

$$\vec{p}(h\nu) = \vec{p}(\text{SO}) + \vec{p}(\text{O}) \quad (6.3)$$

Der Impuls des absorbierten Photons ist vernachlässigbar klein gegenüber den Impulsen der Fragmente (mehr als zwei Größenordnungen). Damit ergeben sich aus Gleichung (6.2) und Gleichung (6.3) die kinetischen Energien der Fragmente:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}}(\text{SO}) &= E_{\text{exc}} \cdot \left(1 + \frac{m_{\text{SO}}}{m_{\text{O}}}\right)^{-1} \approx \frac{1}{4} \cdot E_{\text{exc}} \\ E_{\text{kin}}(\text{O}) &= E_{\text{exc}} \cdot \left(1 + \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{SO}}}\right)^{-1} \approx \frac{3}{4} \cdot E_{\text{exc}} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Hier wurde das Massenverhältnis von $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ zu ^{16}O von $48,06/16,00 \approx 3$ verwendet. Bei dem Prädissoziationsprozess in einen betrachteten Dissoziationskanal haben also alle Teilchen einer Spezies (SO bzw. O) exakt die gleiche kinetische Energie. Gibt es keine räumliche Vorzugsrichtung für den Dissoziationsprozess, befinden sich die Teilchen eines Produktzustandes im Schwerpunktsystem stets auf einer Kugeloberfläche. Die Kugel expandiert mit fortschreitender Zeit mit einer der kinetischen Energie der Fragmente entsprechenden Geschwindigkeit. Da es je nach prädissoziiendem Zustand eine Vielzahl von Dissoziationskanälen mit unterschiedlichen Überschussenergien gibt, entsteht eine Vielzahl solcher Kugeloberflächen; für jeden Produktzustand eine. Da im Allgemeinen die photodissoziierten SO_2 Moleküle eine thermische Verteilung haben, befinden sich die Fragmente nicht auf einfachen Kugeloberflächen, sondern auf Kugelmänteln, deren Dicke von der thermischen Verteilung der SO_2 Moleküle bestimmt wird. Zusätzlich zu der thermischen Verteilung spielt auch die räumliche Verteilung der photodissoziierten SO_2 Moleküle eine wichtige Rolle. Dadurch entsteht eine große Zahl solcher Kugelmäntel pro Dissoziationskanal, wobei sich die räumliche Verteilung der photodissoziiierenden SO_2 Moleküle in der Verteilung der Zentren dieser Kugelmäntel niederschlägt. Bis zu welcher minimalen Überschussenergie die kinetische Energie der Fragmente experimentell beobachtet werden kann, hängt also von der thermischen Verteilung (Temperatur) der SO_2 Moleküle und von der räumlichen Verteilung der photodissoziiierenden SO_2 Moleküle, die durch die Geometrie des anregenden Lasers bestimmt wird, ab. Um möglichst kleine Überschussenergien beobachten zu können, wird eine möglichst niedrige Temperatur der SO_2 Moleküle und ein kleines Anregungsvolumen des Photodissoziationslasers benötigt. Es gibt klassische Experimente mit Molekülstrahlen, an denen Fragmentspektroskopie durchgeführt wurde, die eine sehr genaue Analyse der Kinematik und der Strahlparameter erforderten [62].

In den Arbeiten von Becker [56] und Braatz [35] wurde die relative Besetzung der Produktzustände der einzelnen Spezies in Abhängigkeit vom prädissoziierenden Zustand experimentell und theoretisch untersucht. Die relative Besetzung der vibronischen Zustände des SO ($X^3\Sigma^-, v = 0, 1, 2$) konnte für Überschussenergien $\leq 20 \text{ cm}^{-1}$ gut durch Berechnungen mit der statistischen Phasenraumtheorie beschrieben werden. Bei einem Teil der durchgeführten Messungen trat allerdings das Problem auf, dass wegen der Linienbreite der verwendeten Laser und der dicht liegenden Rotationslinien des SO_2 nicht selektiv ein prädissozierender Zustand angeregt werden konnte, sondern jeweils mehrere. Die damit verbundene große Anzahl von Dissoziationskanälen aus unterschiedlichen Startzuständen, die zudem teilweise in identische Produktzustände führen, verkompliziert oder verhindert die eindeutige theoretische Beschreibung der relativen Besetzung der Rotationszustände des SO.

An diesem Punkt soll ein Experiment anknüpfen, das den Stark-Abbremsler zum einen als Quantenzustandsfilter verwendet und zum anderen zur Erzeugung kalter SO_2 Moleküle dient. Wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, wurden hinter dem Abbremsler bei vorgeschaltetem Hexapole Überhöhungen des Molekülflusses im Rotationszustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$ von etwa 16 erreicht, wenn der Abbremsler im „kontinuierlichen Betrieb“ verwendet wird. Die transversale Bündelung des Molekülstrahls durch den Stark-Abbremsler funktioniert allerdings nicht nur für Moleküle in diesem Zustand, sondern auch für Moleküle in anderen niedrigfeldsuchenden Zuständen. Entscheidend für die Überhöhung des Molekülflusses hinter dem Abbremsler gegenüber dem feldfreien Fall (Bündelungseffizienz) ist die Größe und das Vorzeichen der Starkverschiebung des jeweiligen Zustandes. Hier sind im Wesentlichen Moleküle in den Zuständen $J_{K-K_+} = 2_{11}, 4_{04}$, und 4_{13} von Bedeutung (siehe Abbildung 2.4). Die Bündelungseffizienz für diese Zustände wurde experimentell auf mindestens einen Faktor 5 niedriger bestimmt als für Moleküle in dem Zustand $J_{K-K_+} = 1_{11}$. Damit ist der Stark-Abbremsler ein recht guter Quantenzustandsfilter.

Einen noch effektiveren Quantenzustandsfilter stellt der Stark-Abbremsler dar, wenn er nicht im „kontinuierlichen Betrieb“, sondern im „geschalteten Betrieb“ verwendet wird. Die Schaltzeiten werden dann für Moleküle in einem bestimmten Quantenzustand (üblicherweise $J_{K-K_+} = 1_{11}, M = 0$) berechnet. Kleinste Unterschiede zwischen dem Starkeffekt der einzelnen Zustände sorgen dafür, dass nur Moleküle in diesem einen Quantenzustand abgebremst werden, wobei die Effizienz, mit der nur dieser eine Zustand herausgefiltert wird, mit zunehmendem Phasenwinkel (ϕ_0) ansteigt.

Bei der Verwendung des Stark-Abbremslers im „kontinuierlichen Betrieb“ wird der Molekülstrahlpuls zwar in transversaler Richtung gebündelt, expandiert jedoch in longitudinaler Richtung. Die Expansionsgeschwindigkeit wird durch die longitudinale Translationstemperatur bestimmt. In Abbildung 6.1 sind zwei Momentaufnahmen des Phasenraumvolumens des Molekülstrahlpulses zu sehen. Sie wurden mit dem Programm „StarkDec“ unter Verwendung experimentell rea-

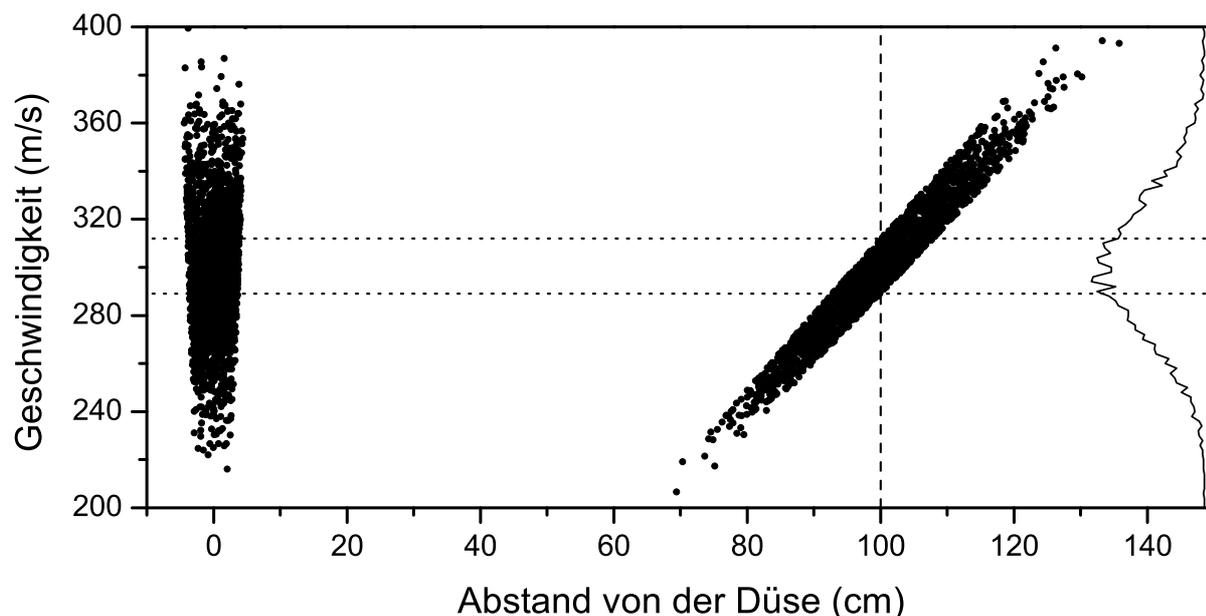


Abb. 6.1: Zwei Momentaufnahmen (bei 0 und 3,3 ms) des Phasenraums eines in Strahlrichtung frei expandierenden Molekülstrahlpulses. Die anfängliche Pulslänge beträgt $250 \mu\text{s}$, die Längstempertur 6 K und die mittlere Molekülgeschwindigkeit 300 m/s. Gestrichelte Linie: Position des Laserstrahls, gepunktete Linie: vom Laser erfasste Geschwindigkeitsbreite, rechts: Geschwindigkeitsverteilung der Phasenraumvolumina.

lisierter Parameter berechnet. Die longitudinale Expansion des Molekülstrahls erscheint im Phasenraum als eine Rotation des Phasenraumvolumens. Wird nun der Laserstrahl zur Photodissoziation hinter dem Abbremsler eingestrahlt (1 m von der Düse entfernt), dann wird nur eine kleine Gruppe von Molekülen angeregt (siehe Abbildung 6.1). Diese Gruppe von Molekülen hat unter den gewählten Bedingungen eine nahezu rechteckige Geschwindigkeitsverteilung, deren Breite etwa 23 m/s beträgt. Dies entspricht einer Temperatur von ca. 500 mK. Bemerkenswert ist, dass die Temperatur dieser Gruppe im Wesentlichen durch die anfängliche Länge des Molekülstrahlpulses bestimmt wird (hier: $250 \mu\text{s}$). Mit kürzeren Molekülstrahlpulsen können also noch niedrigere Temperaturen erreicht werden.

Um die Überschussenergie E_{exc} eines Dissoziationskanals experimentell zu ermitteln, muss nur eines der Fragmente, SO oder O, beobachtet werden. Aus Gleichung (6.4) lässt sich ableiten, dass Sauerstoff der bessere Kandidat zur Beobachtung der Überschussenergien ist, da seine Geschwindigkeit im Schwerpunktsystem um einen Faktor drei größer ist als die von SO. Somit expandieren die Kugeloberflächen, auf denen sich die Sauerstoffatome befinden, schneller als die Kugeloberflächen, auf denen sich die SO Moleküle befinden. Der entscheidende Vorteil bei der Beobachtung des SO ist aber, dass die möglichen Produktzustände des SO eine Untersuchung eines einzelnen Dissoziationskanals oder zumindest sehr

weniger Dissoziationskanäle erlauben. Der Sauerstoff besitzt nur drei mögliche Produktzustände; nämlich die drei Feinstrukturniveaus 3P_0 , 3P_1 und 3P_2 , von denen teilweise aus Energiegründen nur ein oder zwei Niveaus populiert werden, so dass die Beobachtung der Sauerstoffatome nur sehr begrenzte Aussagen über den Dissoziationskanal zulässt. Da in diesem Fall nicht zwischen Dissoziationskanälen, die zum gleichen Produktzustand des Sauerstoffs führen, unterschieden werden kann, und somit mehrere Kugelmäntel des gleichen Produktzustandes entstehen, ist eine Beobachtung der Überschussenergien der einzelnen Dissoziationskanäle schwierig.

Ob nun unter diesen Bedingungen die kinetischen Energien der Fragmente der Photodissoziation experimentell beobachtet werden können, wurde mit Hilfe einer für diesen Zweck geschriebenen Monte-Carlo-Simulation („DissSO2“) analysiert. Ergebnis dieser Simulation ist, dass im Experiment Überschussenergien bis hinunter zu etwa $0,5 \text{ cm}^{-1}$ beobachtbar sein sollten. Dieses Ergebnis hängt allerdings noch von dem experimentell erreichbaren Signal-zu-Rausch-Verhältnis ab, über das zum jetzigen Zeitpunkt noch keine ausreichenden Aussagen getroffen werden können.

Wird der Stark-Abbremsler nicht im „kontinuierlichen Betrieb“, sondern im „geschalteten Betrieb“ verwendet, hat das Bündel abgebremster Moleküle bei Phasenwinkeln um 50° eine Translationstemperatur von etwa $80 \mu\text{K}$. Werden nun die Moleküle eines solchen Bündels photodissoziiert, können sogar Überschussenergien bis hinunter zu $0,2 \text{ cm}^{-1}$ experimentell beobachtet werden. Dieser Wert wurde aus der oben genannten Monte-Carlo-Simulation gewonnen. Der bisher realisierte Abbremsler mit 140 Stufen erlaubt es allerdings nicht, das Phasenraumvolumen der abgebremsten Moleküle vollständig von dem Phasenraumvolumen nicht abgebremster Moleküle zu trennen. Dies gelingt selbst dann nicht, wenn die Zeitsequenz für das Abbremsen der Moleküle mit einem etwas kleineren v_0 gewählt wird als die mittlere Molekülstrahlgeschwindigkeit (siehe Abbildung 5.11). Wird nun der Dissoziationslaser zur Ankunftszeit eines der abgebremsten Bündel eingestrahlt, wird sowohl eine Gruppe relativ langsamer Moleküle (abgebremstes Bündel) als auch eine Gruppe relativ schneller (nicht abgebremste) Moleküle photodissoziiert, wobei der Anteil nicht abgebremster Moleküle unter denen zur Zeit zur Verfügung stehenden experimentellen Bedingungen mindestens genau so groß ist, wie der Anteil abgebremster Moleküle. Eine Messung der Überschussenergien ist unter diesen Bedingungen nicht zu empfehlen.

Zusammenfassend ist eine direkte Messung der Überschussenergien des Photodissoziationsprozesses mit dem bisher realisierten 140-stufigen Stark-Abbremsler zu empfehlen, wenn der Abbremsler im „kontinuierlichen Betrieb“ verwendet wird. Es können jedoch niedrigere Überschussenergien beobachtet werden, wenn der Abbremsler im „geschalteten Betrieb“ verwendet wird, allerdings nur, wenn das Phasenraumvolumen abgebremster Moleküle vollständig von dem Phasenraumvolumen nicht abgebremster Moleküle getrennt ist. Dies ist bei dem erweiterten Stark-Abbremsler mit 326 Stufen der Fall. Durch die niedrige Geschwindigkeit

der mit diesem Abbremsers erzeugten SO_2 Moleküle, wird außerdem die Zeit zur Expansion der Kugelmäntel vergrößert, so dass erheblich niedrigere Überschussenergien beobachtet werden können.

Die Frage, ob es räumliche Vorzugsrichtungen für den Dissoziationsprozess gibt [9], wurde hier nicht untersucht. Die Vorzugsrichtung wird im feldfreien Fall durch die Polarisation des zur Photodissoziation verwendeten Laserfeldes bestimmt und in dem Fall, dass der Photodissoziationsprozess in elektrischen Feldern stattfindet, zusätzlich durch die Richtung des elektrischen Feldes [63]. In elektrischen Feldern können die Überschussenergien der Fragmente variiert werden (siehe Kapitel 5.5). Die direkte Beobachtung der auftretenden Überschussenergien der Fragmente sollte dann eine wesentlich genauere Bestimmung der Dissoziationsenergie des SO_2 als bisher ($0,1 \text{ cm}^{-1}$) [56] ermöglichen.

6.2 Abbremsung bis zum Stillstand

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Stark-Abbremsers (140 Stufen) konnte eine Reduktion der kinetischen Energie der SO_2 Moleküle im Zustand $J_{K-K^+} = 1_{11}$, $M = 0$ bis zu 42% demonstriert werden. Der nächste Schritt ist nun der Aufbau eines erweiterten Abbremsers, mit dem die SO_2 Moleküle bis zum Stillstand abgebremst werden können.

Bei der Planung dieses erweiterten Abbremsers wurde davon ausgegangen, dass ebenso hohe elektrische Feldstärken realisiert werden können, wie bei dem 140-stufigen Abbremsers. Da die Oberflächenqualität der Elektroden von der Firma Beutter Präzisions-Komponenten gegenüber den bisher verwendeten Elektroden erheblich verbessert werden konnte (siehe Kapitel 4.7), erscheint diese Annahme realistisch. Der erweiterte Abbremsers wird erheblich länger sein (179 cm statt 77 cm) als der bisherige Abbremsers. Um auch bei diesem Abbremsers eine Justagegenauigkeit aller Elektrodenpositionen von unter $100 \mu\text{m}$ erreichen zu können, wurde ein verbesserter Käfig zum Befestigen und Justieren der Elektrodenkämme entwickelt. Als stabile und verwindungsfreie Basis für diesen Käfig wird ein dickwandiges Aluminiumrohr ($110 \times 5 \text{ mm}$) verwendet. An diesem Käfig wird der neue Abbremsers befestigt. Die Verbindung zwischen den Kämmen des Abbremsers und dem Käfig erfolgt wieder mit Isolatoren aus Aluminiumoxid. Die Isolationsstrecke wurde mit 40 mm statt bisher 25 mm gewählt, da mit den bisherigen Isolatoren die benötigten Spannungen nur knapp erreicht werden konnten. Das sich bewährte Verfahren, die Isolatoren an beiden Enden in polierte Hülsen aus Edelstahl einzukleben, wurde beibehalten. Als weitere Verbesserung gegenüber dem bisherigen Abbremsersaufbau wurde eine Vorrichtung entwickelt, mit der die Positionen der Elektrodenkämme über Stellschrauben feinjustiert werden können. Da zum jetzigen Zeitpunkt die Fertigung des Käfigs und des Abbremsers noch nicht abgeschlossen ist, können noch keine Aussagen über die erreichten Spezifikationen getroffen werden.

Die Abstände zwischen den Elektroden und den Abbremserstufen sowie der Elektrodendurchmesser werden bei dem erweiterten Abbremsers beibehalten. Zwischen den Elektroden des Abbremsers wird, um gleiche elektrische Feldstärken wie bisher zu erreichen, eine Spannung von $\pm 12,5$ kV anliegen. Wie viele Stufen der erweiterte Abbremsers besitzen muss, um SO_2 zum Stillstand zu bringen, wurde mit Hilfe des in Kapitel 3 beschriebenen Programms „StarkDec“ ermittelt. Als Eingabeparameter wurde eine mittlere Molekülstrahlgeschwindigkeit von 300 m/s verwendet, wie sie im Experiment realisiert wurde. Einen guten Kompromiss aus der Anzahl abgebremster Moleküle und der Bremswirkung des Abbremsers stellte im Experiment ein Phasenwinkel zwischen 55° und 60° dar. Um SO_2 zum Stillstand zu bringen, werden bei einem Phasenwinkel von 55° laut Simulation 339 Abbremserstufen benötigt. Bei 60° werden dazu 312 Stufen benötigt. Für den erweiterten Abbremsers wurde ein mittlerer Wert von 326 Stufen gewählt. In Abbildung 6.2 ist die Geschwindigkeit des synchronen Moleküls nach Durchlaufen dieses 326-stufigen Abbremsers für verschiedene Phasenwinkel ϕ_0 dargestellt.

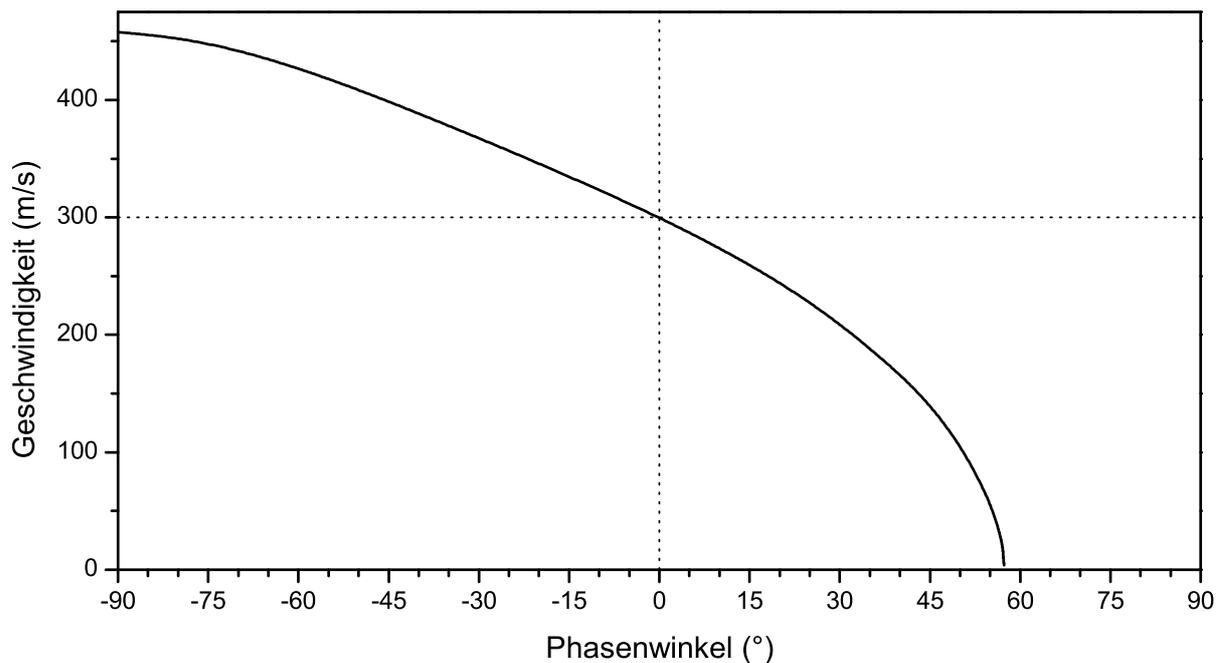


Abb. 6.2: Geschwindigkeit des synchronen Moleküls nach Durchlaufen eines 326-stufigen Abbremsers für verschiedene Phasenwinkel ϕ_0 . Die Startgeschwindigkeit v_0 beträgt 300 m/s und die Abbremserspannung $\pm 12,5$ kV.

Bei einem Phasenwinkel von $57,3^\circ$ kommt das synchrones Molekül in der letzten Abbremserstufe zum Stillstand, wohingegen es bei einem Phasenwinkel von $55,0^\circ$ noch eine Geschwindigkeit von etwa 60 m/s besitzt. Die Endgeschwindigkeit des synchronen Moleküls ist für Phasenwinkel zwischen 50° und 60° sehr empfindlich vom eingestellten Phasenwinkel abhängig. Für Phasenwinkel zwischen -90° und 0° wird das synchrones Molekül beschleunigt (siehe Kapitel 3.4.1) und erreicht bei einem Phasenwinkel von -90° eine Endgeschwindigkeit von 455 m/s.

In Abbildung 6.3 ist der Geschwindigkeits-Zeit-Raum von Molekülen an einem Ort 2 cm hinter dem 326-stufigen Abbremsler dargestellt. Die Berechnung des Geschwindigkeits-Zeit-Raumes erfolgte mit der 3D-Version des Programmes „StarkDec“, um insbesondere Teilchenverluste aus den Bündeln abgebremster Moleküle zu berücksichtigen, die durch Kopplung zwischen transversaler und longitudinaler Bewegung im Abbremsler verursacht werden (siehe Kapitel 3.4.2). Um aus dem Geschwindigkeits-Zeit-Raum das Flugzeitspektrum des Molekulpulses zu gewinnen, wurde die Anzahl der innerhalb einzelner Zeitfenster ($20 \mu\text{s}$) ankommenden Teilchen summiert.

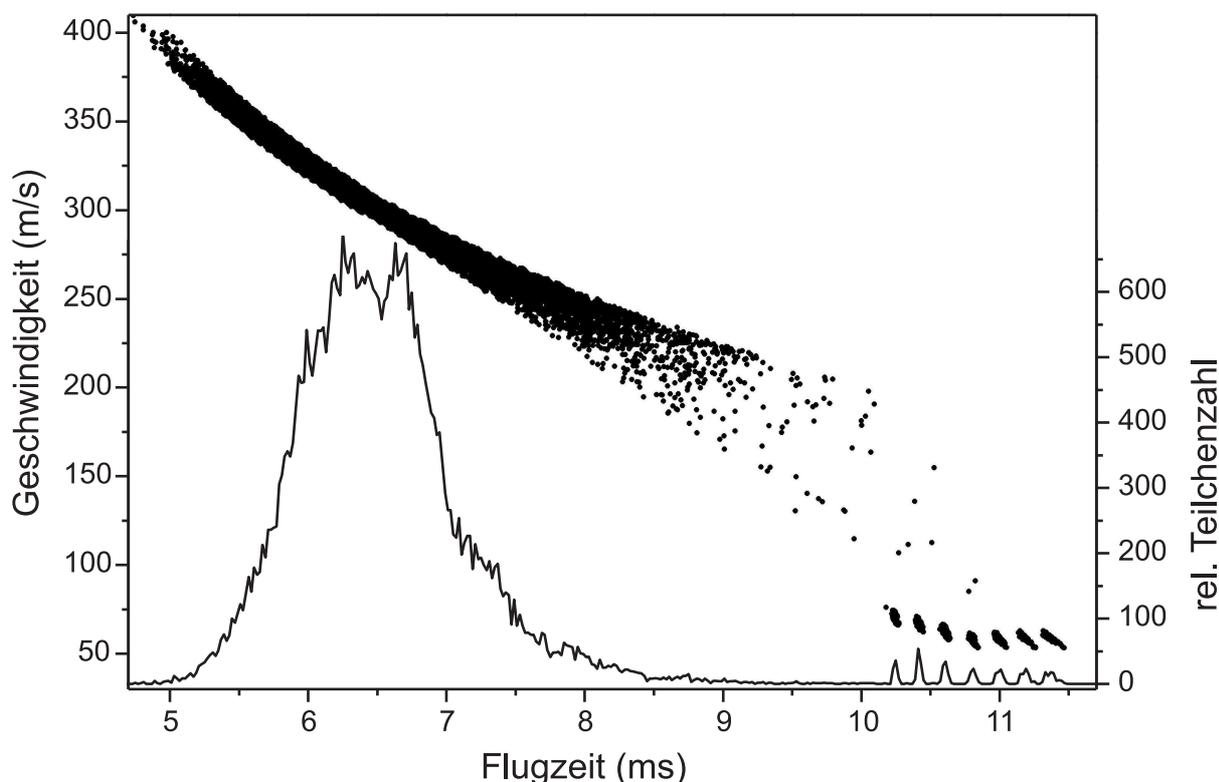


Abb. 6.3: 3D-Monte-Carlo-Simulation des Flugzeitspektrums 2 cm hinter dem Ausgang des Abbremsers mit 326 Stufen. Die Punkte sind die Koordinaten einzelner Moleküle im Geschwindigkeits-Zeit-Raum. Die Kurve stellt das Flugzeitspektrum dar.

Das Phasenraumvolumen abgebremster Moleküle ist vollständig von dem Phasenraumvolumen nicht abgebremster Moleküle getrennt. Wegen der verwendeten Pulslänge des Molekülstrahls von $250 \mu\text{s}$ ($7,5 \text{ cm}$) bilden sich sieben Bündel abgebremster Moleküle aus, wobei sich das Bündel des synchronen Moleküls in der Abbildung bei $10,755 \text{ ms}$ befindet (mittleres Bündel). Dieses Bündel sowie alle Bündel mit späteren Ankunftszeiten haben eine mittlere Geschwindigkeit von 60 m/s . Die Bündel, die den Abbremsler vor dem synchronen Bündel verlassen, sind etwas schneller. Auf diese Tatsache wurde bereits in Kapitel 3.6 eingegangen. Im berechneten Flugzeitspektrum fällt auf, dass die abgebremsten Bündel mit

späteren Ankunftszeiten als das synchrone Bündel größere zeitliche Breiten haben als das synchrone Bündel. Ihre Breite nimmt mit späteren Ankunftszeiten zu. Im Geschwindigkeit-Zeit-Raum stellt sich dies als Rotation des zum jeweiligen Bündel gehörenden Phasenraumvolumens dar. Diese Rotation entspricht einer freien Expansion des Bündels (siehe Abbildung 6.1), die deshalb möglich ist, weil sich die Bündel noch im Abbremsler befinden, wenn die Schaltsequenz bereits vorüber ist (siehe Kapitel 3.6). Die Flugstrecke, während der die Bündel frei expandieren können, verlängert sich für die später ankommenden Bündel gegenüber dem synchronen Bündel entsprechend um 1,1 cm, 2,2 cm bzw. 3,3 cm. Dies kann bei Bedarf durch das Hinzufügen zusätzlicher Schaltvorgänge verhindert werden.

Vergleicht man die Anzahl der Moleküle, die sich in einem abgebremsten Bündel am Ausgang des Abbremsers befinden, so stellt man fest, dass sie sich für den 326-stufigen Abbremsler um einen Faktor 2 gegenüber dem 140-stufigen Abbremsler verringert hat. Die Ursache dafür, dass trotz longitudinaler und transversaler Bündelung im Abbremsler solche Molekülzahlverluste auftreten, ist die in Kapitel 3.4.2 beschriebene Kopplung zwischen transversaler und longitudinaler Bewegung im Abbremsler.

Auf Grundlage dieser Simulationsergebnisse und den in Kapitel 4.7 beschriebenen Erfahrungen mit dem 140-stufigen Abbremsler, wurde mit dem Aufbau eines 326-stufigen Abbremsers begonnen. Für diesen erweiterten Abbremsler werden zum einen höhere Anforderungen an die Qualität der Elektrodenoberflächen gestellt, und zum anderen ist eine völlige Neukonzeption des Käfigs zum Befestigen und Justieren der Abbremserkämme im Vakuum nötig gewesen.

KAPITEL 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Stark-Abbremsung von SO_2 Molekülen demonstriert. Dazu wurde ein Stark-Abbremsers mit 140 Stufen aufgebaut und charakterisiert. Wesentliche Schritte zur Realisation waren die Erzeugung eines langsamen und dichten SO_2 -Strahls, der Aufbau einer Hexapol-Linse zur Fokussierung des Molekülstrahls auf den Eingang des Abbremsers und die Entwicklung eines Computerprogramms zur Simulation von Molekültrajektorien in elektrischen Feldern. Darüberhinaus wurde erstmals das Dipolmoment des $\tilde{C}^1\text{B}_2$ Zustandes des SO_2 bestimmt. Mit diesem Dipolmoment konnten Vorhersagen über den Photodissoziationsprozess von SO_2 in SO und O in elektrischen Feldern gemacht werden.

Molekülstrahl

Bei der realisierten Molekülstrahlapparatur handelt es sich um ein modulares Vakuumsystem, das eine sehr gute Anpassung an die experimentellen Erfordernisse der durchgeführten Experimente erlaubt. Ein Überschallstrahl wurde durch Expansion eines SO_2 Trägergasgemisches aus einer gepulsten und modifizierten Magnetspulendüse ins Vakuum generiert. Durch Variation des Stagnationsdruckes der Düse, des Mischungsverhältnisses von SO_2 und Trägergas (Xenon) und der Düsentemperatur gelang es, die Molekülstrahleigenschaften auf die mit dem Hexapol und dem Abbremsers durchzuführenden Experimente zu optimieren. Bei einer Beimischung von 5% SO_2 in Xenon, einer Kühlung der Düse auf -60°C und einem Stagnationsdruck der Düse von 0,5 bar konnten Strahlgeschwindigkeiten von etwa 300 m/s erreicht werden. Die detaillierte Charakterisierung des Molekülstrahls gelang mit laserinduzierten Fluoreszenzmessungen. Neben der Bestimmung der Translationsgeschwindigkeit konnten auch die longitudinale Translationstemperatur sowie die Rotationstemperatur des Strahls mit Hilfe der für diese Zwecke entwickelten Computerprogramme bestimmt werden. Typischerweise wurden

Rotations- und longitudinale Translationstemperaturen von etwa 6 K realisiert.

Hexapol

Erstmals konnte die Fokussierung eines SO_2 Molekülstrahls ($J_{K-K^+} = 1_{11}$, $M = 0$) mit einem Hexapol demonstriert werden. Dazu wurde ein 8 cm langer Hexapol aufgebaut, in dessen Inneren elektrische Feldstärken von bis zu 130 kV/cm erzeugt werden. Zur Charakterisierung des Hexapols ist seine fokussierende bzw. defokussierende Wirkung auf Trajektorien von Molekülen in unterschiedlichen Quantenzuständen analysiert worden. Die beobachteten Signale zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Computerprogramms zur Trajektorien-Simulation. Mit dem Hexapol konnten die Eigenschaften des Molekülstrahls auf die Akzeptanzparameter des Stark-Abbremsers angepasst werden.

Abbremsers

In dieser Arbeit wurde erstmals die Stark-Abbremsung von SO_2 Molekülen demonstriert. Dazu wurde ein 140-stufiger Stark-Abbremsers aufgebaut, dessen Design anderen realisierten Abbremsern für niedrigfeldsuchende Zustände (z.B. CO [16]) ähnlich ist, allerdings erheblich mehr Abbremsstufen besitzt. Die Geometrie des Abbremsers und der Abstand zwischen Hexapol und Abbremsers wurden mit dem Programm zur Trajektorien-Simulation optimiert. Jede Stufe des Abbremsers besteht aus zwei hochpolierten Metallelektroden (3 mm Durchmesser), die einen Mittelpunktsabstand von 5 mm besitzen. Der Abbremsers konnte routinemäßig bei Spannungen von $\pm 12,5$ kV betrieben werden, was zu einer maximalen elektrischen Feldstärke von 110 kV/cm auf der Molekülstrahlachse korrespondiert, so dass die SO_2 Moleküle pro Stufe eine Energie von bis zu $0,95 \text{ cm}^{-1}$ verlieren. Obgleich SO_2 ein recht kleines Starkenergie-zu-Masse-Verhältnis hat, war es möglich, die Geschwindigkeit der Moleküle von 285 m/s auf bis zu 217 m/s abzubremesen. Dies entspricht einer Reduktion der kinetischen Energie von 42%. Mit dem hier realisierten Aufbau sollte es möglich sein, Moleküle wie CO, NH_3 , ND_3 , H_2CO oder OH bis zum Stillstand abzubremesen. Darüberhinaus konnte auch die transversale Bündelung des Abbremsers experimentell demonstriert werden. Die beobachteten Flugzeitspektren wurden mit den Ergebnissen der entwickelten Trajektorien-Simulation verglichen und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Dank dieses zuverlässigen Modells, das sowohl den experimentellen Aufbau als auch die Strahlcharakteristik und das elektrische Dipolmoment des SO_2 umfasst, konnte ein erweiterter Abbremsers geplant werden, der die SO_2 Moleküle bis zum Stillstand abbremsen können sollte. Dazu sind 326 Abbremsstufen vorgesehen. Simulationen für diesen Abbremsers ergeben, dass sich die Zahl der abgebremsten Moleküle um etwa einen Faktor zwei gegenüber dem jetzigen Aufbau mit 140 Stufen verringert und die Translationstemperatur der abgebremsten SO_2 Moleküle bei ca. 80 mK liegen wird. Die Ergebnisse zu den Experimenten wurden zur

Veröffentlichung eingereicht [65].

Photodissoziation in elektrischen Feldern

In dieser Arbeit wurde erstmals das Dipolmoment des $\tilde{C} \ ^1B_2$ Zustandes des SO_2 bestimmt, wobei insgesamt vier Vibrationsbanden untersucht worden sind. Für jede Bande wurden bis zu 60 Übergänge in elektrischen Feldern zugeordnet, wobei elektrische Feldstärken von 100 kV/cm realisiert werden konnten. Der Bandenursprung und die Rotationskonstanten wurden im feldfreien Fall bestimmt. Basierend auf diesem Datensatz wurden die Dipolmomente der angeregten Zustände mit einer nichtlinearen kleinsten Fehlerquadrat-Routine gefittet. Eine sehr gute Beschreibung wurde mit dem Modell eines asymmetrischen Kreisels erzielt, so dass keine Polarisierungseffekte bei den in dieser Arbeit benutzten elektrischen Feldstärken berücksichtigt werden mussten. Zusätzlich wurden die beobachteten Spektren mit simulierten Spektren verglichen und zeigten eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Die so bestimmten Dipolmomente unterscheiden sich für die beobachteten Vibrationsniveaus, allerdings wurde mit den gegenwärtigen Daten keine systematische Abhängigkeit von der Vibration offensichtlich. Die gemessenen Dipolmomente sind $\mu_b = 1.98(4)$ D für $v = (1, 4, 2)$, $\mu_b = 1.92(4)$ D für $v = (3, 0, 0)$, $\mu_b = 2.03(4)$ D für $v = (3, 1, 2)$ und $\mu_b = 2.02(4)$ D für $v = (5, 1, 0)$. Mit den so bestimmten Dipolmomenten konnten Vorhersagen gemacht werden, wie der Photodissoziationsprozess von SO_2 in SO und O durch elektrische Felder manipuliert wird. Es konnte gezeigt werden, dass diese Methode die interessante Möglichkeit bietet, Reaktionskanäle nach Wunsch zu öffnen oder zu schließen (elektrisch induzierte Feshbachresonanzen) oder die kinetische Energie der Fragmente einzustellen. Diese Möglichkeit konnte insbesondere für Moleküle in dem für die Stark-Abbremsung verwendeten Zustand $J_{K-K^+} = 1_{11}$, $M = 0$ gezeigt werden. Die Ergebnisse der Experimente wurden zur Veröffentlichung eingereicht [64, 65].

Ausblick

In Kapitel 6 wurden zwei Experimente vorgestellt, die in naher Zukunft durchgeführt werden sollen. Dazu zählt zum einen die direkte Beobachtung der bei der Photodissoziation auftretenden Überschussenergien und zum anderen der Aufbau eines 326-stufigen Stark-Abbremsers, mit dem die SO_2 Moleküle bis zum Stillstand abgebremst werden können. Die Translationstemperatur der abgebremsten SO_2 Moleküle liegt bei 80 mK. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die SO_2 Moleküle zu fangen. Hier bietet sich eine elektrostatische Falle an. Mit dieser können typischerweise Fallentiefen von etwa 1 K realisiert werden [66, 17, 67]. Die elektrostatische Falle muss in einer Vakuumkammer untergebracht werden, die von der Abbremserkammer getrennt ist, um einen niedrigen Hintergrundgasdruck und damit lange Speicherzeiten zu erreichen. Dazu muss eine differentielle Pumpstufe

installiert werden. Die Falle sollte genügend optische Zugänge bieten, um SO_2 zu detektieren und zu manipulieren. Die SO_2 Moleküle können in der Falle photodissoziiert und das SO ebenso wie das SO_2 in der elektrostatischen Falle gefangen werden. Der Dissoziationsprozess kann durch zusätzliche Felder manipuliert und die kinetische Energie der SO Moleküle durch Variation der Fallentiefe analysiert werden. Dadurch sollte die Dissoziationsenergie des SO_2 wesentlich genauer als bisher [56] bestimmt und Stößeigenschaften des Systems $\text{SO}_2 - \text{SO}$ untersucht werden können.

In einer magnetischen Falle können beide Fragmente SO und O gefangen werden, da beide aufgrund ihres Triplett-Grundzustandes ein magnetisches Moment besitzen. Die SO_2 Moleküle besitzen kein magnetisches Moment (Singulett-Zustand), so dass sie die Magnetfalle ungehindert passieren können. Findet nun der Photodissoziationsprozess in der Magnetfalle statt, können die erzeugten Fragmente gefangen werden, ohne dass dazu die Falle geöffnet werden muss. Dazu müssen die SO_2 Moleküle in der Mitte der Magnetfalle durch ein angelegtes elektrostatisches Feld abgebremst werden und an dieser Stelle ein Laserpuls zur Photodissoziation eingestrahlt werden. Dieses System ist ähnlich dem von Meerakker [68] vorgeschlagenen und hat zwei entscheidende Vorteile. Zum einen kann die Falle nachgeladen werden, wodurch Teilchen in der Falle akkumuliert werden können, und zum anderen können zur Herstellung der Falle Permanentmagnete verwendet werden. Die zum Fangen der Fragmente benötigten magnetischen Feldstärken liegen bei etwa 0,6 T. Felder dieser Größe können mit Permanentmagneten erzeugt werden, so dass auf die Verwendung großer gekühlter Spulen zur Erzeugung der Magnetfelder verzichtet werden kann. Dies verkleinert zum einen den experimentellen Aufwand und ermöglicht zum anderen einen besseren optischen Zugang zur Falle.

Mit der hier beschriebenen Methode würden neben Schwefelmonoxidradikalen erstmal kalte Sauerstoffradikale in einer Falle vorliegen. Wenn es gelingt, in der Magnetfalle genügend hohe Teilchendichten zu erzeugen, sind auch Experimente zur Untersuchung von $\text{SO} - \text{O}$ Stößen denkbar. Darüberhinaus können zukünftig Streuexperimente von abgebremsten SO_2 Molekülen oder von seinen Photofragmenten mit anderen Teilchen unter wohldefinierten Bedingungen durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Winkler, G. Thalhammer, M. Theis, H. Ritsch, R. Grimm und J. H. Denschlag, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 063202 (2005).
- [2] C. Chin, T. Krämer, M. Mark, J. Herbig, P. Waldburger, H. C. Nägerl und R. Grimm, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 123201 (2005).
- [3] R. V. Krems, *Int. Rev. Phys. Chem.* **24**, 99 (2005).
- [4] G. Quéméner, P. Honvault und J. Launay, *Eur. Phys. J. D* **30**, 201 (2004).
- [5] D. A. Brue, X. Li und G. A. Parker, *J. Chem. Phys.* **123**, 091101 (2005).
- [6] P. Staantum, S. D. Kraft, J. Lange, R. Wester und M. Weidemüller¹, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 023201 (2006).
- [7] N. Zahzam, T. Vogt, M. Mudrich, D. Comparat und P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 023202 (2006).
- [8] E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer und J. Ye, *arXiv:physics/0601054* (2006).
- [9] M. Brouard, R. Cireasa, A. P. Clark, T. J. Preston, C. Vallance, G. C. Groenenboom und O. S. Vasyutinskii, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7965 (2004).
- [10] S. Belov, M. Y. Tretyakov, I. N. Kozin, G. Winnewisser, W. J. Lafferty und J. M. Flaud, *J. Mol. Spec.* **191**, 17 (1998).
- [11] K. Kamiya und H. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 2792 (1991).
- [12] T. Ebata, O. Nakazawa und M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 31 (1988).
- [13] S. Becker, C. Braatz, J. Lindner und E. Tiemann, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 15 (1993).

- [14] S. Becker, C. Braatz, J. Lindner und E. Tiemann, Chem. Phys. Lett. **196**, 275 (1995).
- [15] C. Braatz und E. Tiemann, Chem. Phys. **229**, 93 (1998).
- [16] H. L. Bethlem, G. Berden und G. Meijer, Phys. Rev. Lett. **83**, 1558 (1999).
- [17] H. L. Bethlem, F. M. H. Crompvoets, R. T. Jongma, S. Y. T. van de Meeraker und G. Meijer, Phys. Rev. A **65**, 053416 (2002).
- [18] D. Patel, D. Morgolese und T. R. Dyke, J. Chem. Phys. **70**, 2740 (1979).
- [19] F. von Moers, K. Schmalzigaug, A. Schmoldt, S. Heitz und A. Hese, J. Chem. Phys. **92**, 6391 (1990).
- [20] S. Heitz, K. Schmalzigaug, F. von Moers und A. Hese, J. Chem. Phys. **97**, 7174 (1992).
- [21] W. Demtröder, *Molekülphysik*, Oldenbourg Verlag, München, (2003).
- [22] J. P. Gordon, H. J. Zeiger und C. H. Townes, Phys. Rev. **95**, 282 (1954).
- [23] J. P. Gordon, H. J. Zeiger und C. H. Townes, Phys. Rev. **99**, 1264 (1955).
- [24] H. G. Bennewitz, W. Paul und C. Schlier, Z. Phys. **141**, 6 (1955).
- [25] T. D. Hain, R. M. Moision und T. J. Curtiss, J. Chem. Phys. **111**, 6797 (1999).
- [26] G. Scoles, *Atomic and molecular beam methods*, Vol. 1, Oxford University Press, New York (1988).
- [27] W. L. Gordy und R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3rd. ed. Wiley, New York (1984).
- [28] C. H. Townes und A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover, New York (1975).
- [29] P. R. Bunker und P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NCR Research Press, Ottawa (1998).
- [30] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik III, Quantenmechanik*, Akademie-Verlag, Berlin (1967).
- [31] J. Szankowski, *Laserspektroskopie am elektronisch angeregtem SO₂*, Diplomarbeit, Hannover (1994).
- [32] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton (1957).

- [33] H. S. P. Müller, J. Farhoomad und E. A. Cohen, *J. Mol. Spectr.* **201**, 1 (2000).
- [34] J. C. H. Brand, P. H. Chiu und A. R. Hoy, *J. Mol. Spectr.* **60**, 42 (1976).
- [35] C. Braatz, *Untersuchung zur statistischen Interpretation des Photodissoziationsprozesses $SO_2 + h\nu \rightarrow SO + O$* , Dissertation, Hannover (1997).
- [36] E. Tiemann, *Isotope shifts of the molecular parameters in the $X^3\Sigma^-$ state of sulfur monoxide*, *J. Mol. Spectr.* **91**, 60 (1982).
- [37] R. Tischer, *Z. f. Naturf.* **22**, 1711 (1967).
- [38] C. Clerbaux und R. Colin, *J. Mol. Spectr.* **165**, 334 (1994).
- [39] M. Mizushima, *The Theory of Rotating Diatomic Molecules*, John Wiley, New York (1975).
- [40] F. X. Powell und D. R. Linde Jr., *J. Chem Phys.* **41**, 1413 (1964).
- [41] F. J. Lovas, R. D. Suenram, T. Ogata und S. Yamamoto, *Astroph. J.* **399**, 325 (1992).
- [42] E. Dotzauer, *Grundlagen der digitalen Simulation*, Hanser Verlag, München (1987).
- [43] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Plannery, *Numerical Recipes in Fortran 90*, Cambridge (1996).
- [44] C. Wittig, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8428 (2005).
- [45] Visual Numerics, *IMSL Fortran subroutines for statistical Applications*, Houston (1997).
- [46] R. W. Anderson, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7664 (1997).
- [47] S. Y. T. van de Meerakker, N. Vanhaecke, H. Bethlem und G. Meijer, *Phys. Rev. A* **73**, 023401 (2006).
- [48] J. R. Bochinski, E. R. Hudson, H. J. Lewandowski und J. Ye, *Phys. Rev. A* **70**, 043410 (2004).
- [49] H. L. Bethlem und G. Meijer, *Int. Rev. in Phys. Chem.* **22**, 73 (2003).
- [50] F. M. H. Cromptoets, R. T. Jongma, H. L. Bethlem, A. J. A. van Roij und G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 9 (2002).
- [51] G. Meijer: private Mitteilung, 2003.

- [52] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin (2000).
- [53] H. L. Bethlem, G. Berden, A. J. A. van Roij, F. M. H. Crompvoets und G. Meijer, Phys. Rev. Lett. **84**, 5744 (2000).
- [54] K. Yamanouchi, M. Okunishi, Y. Endo, S. Tsuchiya, J. Mol. Struct. **352/353**, 541 (1995).
- [55] E. Jones und P. Brooks, J. Chem. Phys. **53**, 55 (1970).
- [56] S. Becker, *Vollständig zustandselektive Untersuchung der elektronischen Prädissociation eines dreiatomigen Moleküls: $SO_2 \Rightarrow SO + O$* , Dissertation, Hannover (1994).
- [57] H. P. Saha, Phys. Rev. A **47**, 2865 (1993).
- [58] E. Peik, Eur. Phys. J. D **6**, 179 (1999).
- [59] M. Hill, S. Sharon und U. Even, J. Chem. Phys. **118**, 8699 (2003).
- [60] Air liquide, *Gas Encyclopedia*, Elsevier (1992).
- [61] J. van Veldhoven, H. L. Bethlem und G. Meijer, Phys. Rev. Lett. **94**, 083001 (2005).
- [62] Y. T. Lee, *Molecular beam studies of elementary chemical processes* Nobel lecture (1986).
- [63] A. Boca und B. Friedrich, J. Chem. Phys. **112**, 3609 (2000).
- [64] S. Jung, E. Tiemann und C. Lisdat, *The Stark effect of the excited \tilde{C}^1B_2 state of SO_2 and manipulation of dissociation channels*, eingereicht bei J. Phys. B
- [65] S. Jung, E. Tiemann und C. Lisdat, *Near-threshold photodissociation to produce cold atoms and molecules*, eingereicht bei Phys. Rev. Lett.
- [66] S. Y. T. van de Meerakker, P. H. M. Smeets, N. Vanhaecke, R. T. Jongma und G. Meijer, Phys. Rev. Lett. **94**, 023004 (2005).
- [67] S. Y. T. van de Meerakker, *Deceleration and Electrostatic Trapping of OH Radicals*, Dissertation, Berlin (2005).
- [68] S. Y. T. van de Meerakker, R. T. Jongma, H. Bethlem und G. Meijer, Phys. Rev. A **64**, 041401(R) (2001).

Tabellarischer Lebenslauf

Name: Sebastian Jung
geboren am: 08.01.1977 in Burgwedel
Eltern: Margarete Jung, Dr. Reinhard Jung
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

08/1983 – 07/1987 Besuch der Grundschule in Isernhagen NB
08/1987 – 07/1989 Besuch der Orientierungsstufe in Isernhagen NB
08/1989 – 06/1996 Besuch des Gymnasiums Isernhagen/Altwarmbüchen
06/1996 Abschluss Abitur

Wehrdienst:

07/1996 – 04/1997 Wehrdienst bei der Bundeswehr in Munster

Studium:

10/1997 – 07/2002 Grund- und Hauptstudium an der Universität Hannover Studiengang Physik/Diplom
10/1999 Abschluss des Vordiploms
07/2001 – 07/2002 Anfertigung einer Diplomarbeit am Institut für Quantenoptik, Universität Hannover
07/2002 Abschluss des Studiums als Diplomphysiker
08/2002 – 09/2002 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Quantenoptik, Universität Hannover
seit 11/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. E. Tiemann am Institut für Quantenoptik, Universität Hannover

Hannover, im Mai 2006

Danksagung

Die Doktorarbeit entstand innerhalb des Projektes „Deceleration of SO₂: Photodissociation of molecules at rest and generation of cold SO and O“ des DFG Schwerpunktprogrammes 1116.

Herrn Prof. Dr. E. Tiemann danke ich für die Möglichkeit, dass ich die Arbeit in seiner Arbeitsgruppe und in seinen Laboren durchführen konnte, sowie für das Promotionsthema, das in mich gesetzte Vertrauen und die vielen Hilfestellungen im Verlauf der Promotionszeit.

Herr Dr. Christian Lisdat begleitete den Aufbau des Experiments und unterstützte mich bei der Erstellung der Computerprogramme. Für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, die zahlreichen wissenschaftlichen und technischen Diskussionen und die gemeinsamen Tage im Labor danke ich ihm herzlich.

Herrn Dr. Horst Knöckel danke ich für die Hilfestellung beim Aufbau verschiedener elektronischer Geräte und bei der Verwendung von Laborinstrumenten. Er förderte eine angenehme und anregende Gruppenatmosphäre.

Prof. Dr. G. Meijer und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die vielen Diskussionen und wertvollen Tipps bei der Konstruktion der gekühlten Düse und des Stark-Abbremsers.

Der Institutswerkstatt danke ich für die Anfertigung einzelner Komponenten des Versuchsaufbaus, insbesondere zahlreicher Bauteile des Stark-Abbremsers.

Die Firma Beutter Präzisions-Komponenten hat die Elektroden und die Elektrodenhalter des Stark-Abbremsers hergestellt. Für die sehr gute Zusammenarbeit und das große Engagement der Firma bedanke ich mich.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, auch denen, die hier nicht namentlich erwähnt sind, ein herzlicher Dank für die freundliche Atmosphäre und Unterstützung sowie für die anregenden Diskussionen.

Meinem Vater, Herrn Dr. Reinhard Jung, danke ich herzlich für die guten Ratschläge beim Anfertigen dieser Arbeit.

Meiner Ehefrau, Gesa, danke ich für die großartige Unterstützung und die liebevollen Ermutigungen im Verlauf und vor allem gegen Ende der Promotionszeit.

