

Direkte Beobachtung atomarer Stoßprozesse mit ns- und fs-Laserpulsen

Von dem Fachbereich Physik
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Phys. Dirk Wößner
geboren am 13.03.1970 in Amberg

Referent: Prof. Dr. Joachim Großer
Korreferent: Prof. Dr. Gustav Gerber
Tag der Promotion: 12.07.2001

Für meine Eltern
Gerhard und Ute
und
Gaby Rüb

Abstract

In Experimenten mit gekreuzten Strahlen und differenziellem Nachweis wird die optische Anregung von Stoßkomplexen untersucht. Diese Art von Experimenten erlaubt einen direkten Einblick in die geometrischen Eigenschaften der Stoßkomplexe oder deren Stoßprodukte.

Die Anregung im Stoß von Natrium-Molekülkomplexen wird für die Stoßpartner N_2 , C_2H_2 und CO_2 systematisch untersucht. Hierbei zeigen sich zwischen den einzelnen Stoßkomplexen signifikante Unterschiede in deren Geometrie. Die Ergebnisse werden mit denen aus quantenchemischen Rechnungen verglichen und erklärt.

Die Entkopplung der Elektronenwellenfunktion von der Kernverbindungsachse bei großen Kernabständen wird für das Stoßpaar NaNe experimentell beobachtet. Damit wird der Einfluß der nichtadiabatischen Kopplung von Molekülzuständen auf die Elektronenwellenfunktion direkt sichtbar gemacht. Der Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen zeigt eine gute Übereinstimmung.

Die Durchführbarkeit von zeitaufgelösten Stoßexperimenten wird untersucht. Das zu erwartende Signal wird in Bezug auf seine Größenordnung und Struktur abgeschätzt. Fehlsignale aus Konkurrenzprozessen werden experimentell analysiert und durch geeignete Maßnahmen reduziert. Es wird ein Meßsignal beobachtet, welches den Erwartungen für ein Signal aus einem Stoßprozeß in Stärke und Struktur entspricht.

Stichworte: zeitaufgelöste optische Stöße, Femtosekunden-Pump-Probe-Technik, nichtadiabatische Prozesse

In experiments with a crossed beam arrangement and differential detection the optical excitation of collision complexes is studied. This kind of experiment permits an immediate insight into the geometrical characteristics of the collision complexes or their collision products.

The excitation during the collision of Sodium with molecules is systematically analysed in respect to the collision partners N_2 , C_2H_2 and CO_2 . Here significant differences between the geometrical characteristics of the individual collision complexes appear. The results are compared with and explained by those of quantum-chemical calculations.

The decoupling of the electron wave function from the nucleus connecting axis with large internuclear distances is experimentally observed for the collision pair NaNe. Thus the influence of the nonadiabatic coupling of molecule states on the electron wave function is made visible immediately. The comparison between experimental results and the results of quantum-mechanical calculations shows good correspondence.

The feasibility of time resolved collision experiments is examined. The signal which can be expected is estimated in reference to its order of magnitude and structure. Background signals from competition processes are experimentally analyzed and suitably reduced. A measuring signal is observed, which in strength and structure corresponds with the expectation of a signal from a collision process.

Keywords: time resolved optical collisions, femtosecond pump probe technique, nonadiabatic processes

PACS: 34.20, 34.50, 82.53

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	
Einleitung.....	9
Kapitel 2	
Grundlagen.....	11
2.1. Optische Anregung von Stoßpaaren.....	11
2.2. Semiklassische Theorie.....	17
2.3. Alignment des Übergangsdipolmomentes.....	21
2.4. Zeitaufgelöste Beobachtung des Alignments im Stoß.....	24
2.4.1. Einleitung.....	24
2.4.2. Anregungsschema.....	24
2.4.3. Wahl der Stoßpartner.....	26
2.4.4. Ablenkfunktionen und Pump-Probe-Rechnungen.....	26
2.4.5. Flugzeitverteilung des detektierten Signals	28
2.4.6. Signalabschätzung.....	30
Kapitel 3	
Technische Umsetzung der Experimente.....	33
3.1. Überblick.....	33
3.2. Festlegung der Stoßkinematik.....	35
3.2.1. Einleitung.....	35
3.2.2. Primärstrahl.....	36
3.2.3. Sekundärstrahl.....	40
3.2.4. Differentieller Nachweis der Stoßprodukte Na(3p) und Na(4s).....	41
3.3. Erzeugung, Kontrolle und Eigenschaften der Laserpulse.....	43
3.3.1. Laserpulse bei den ns-Experimenten.....	43
3.3.2. Laserpulse bei den fs-Experimenten.....	46
3.3.2.1. Femtosekundenlasertechnologie.....	46
3.3.2.2. Erzeugung der fs-Pulse.....	52
3.3.2.3. Strahlführung und optische Komponenten der fs-Laserstrahlen.....	54
3.3.2.4. Eigenschaften der fs-Pulse.....	56
3.3.2.5. ns-Laserpulse.....	57
3.4. Steuerung und Datenerfassung.....	58
3.4.1. Steuerung und Datenerfassung der ns-Experimente.....	58
3.4.2. Steuerung und Datenerfassung der fs-Experimente.....	59
3.4.3. Pulshöhenanalyse.....	61

Kapitel 4	
Konkurrenzprozesse und Korrekturverfahren.....	65
4.1. Konkurrenzprozesse und Korrekturverfahren bei den Experimenten ohne Zeitauflösung.....	65
4.1.1. Konkurrenzprozesse.....	65
4.1.2. Korrekturverfahren.....	67
4.2. Konkurrenzprozesse bei den Experimenten mit Zeitauflösung.....	69
4.2.1. Einleitung.....	69
4.2.2. Dunkelereignisse.....	69
4.2.3. Fehlsignale durch die optische Anregung freier Natrium-Atome.....	70
Kapitel 5	
Experimentelle Ergebnisse und Interpretation.....	79
5.1. Experimente ohne Zeitauflösung.....	79
5.1.1. Bestimmung des Alignments in Atom-Molekül-Stößen.....	79
5.1.2. Bestimmung des Alignments nach Atom-Atom-Stößen.....	85
5.2. Experimente mit Zeitauflösung.....	88
Kapitel 6	
Zusammenfassung.....	95
Anhang.....	97
Literaturverzeichnis.....	99
Danksagung.....	103
Lebenslauf.....	105

Kapitel 1

Einleitung

Bereits in der Antike beschäftigten sich die Menschen mit der Zusammensetzung der Materie. So sprach der griechische Philosoph Demokrit von Abdera (*460 v.Chr.) von bewegten, kleinsten, unteilbaren Teilchen – den Atomen – im unbegrenzten, leeren Raum, die das Naturgeschehen verursachen [1]. Einen ersten Einblick in den Aufbau der Atome erhielt man im Jahre 1911 durch das Streuexperiment von Rutherford. Auch heute gehören Streuexperimente noch immer zu den wichtigsten Werkzeugen zur Untersuchung von Strukturen und Wechselwirkungen.

Stoßprozesse bestimmen die Dynamik unserer Umwelt. Sie sind allgegenwärtig: in der Atmosphäre, in Plasmen und bei chemischen Reaktionen. Eine Technik zur Untersuchung von Stoßprozessen ist das herkömmliche Streuexperiment. Hierbei werden die Stoßparameter vor dem Stoß in einem bestimmten Zustand präpariert und nach dem Stoß zustandsselektiv nachgewiesen. Die Präparation vor dem Stoß und die Analyse danach liefern allerdings nur indirekte Informationen über den Stoßprozeß selbst. Erst über eine Analyse der Meßergebnisse können auf indirektem Weg Informationen über den Stoß erlangt werden. Ein weiteres erfolgreiches Instrument zur Erforschung der Struktur und Wechselwirkung von Atomen und Molekülen ist die Spektroskopie der Stoßverbreiterung ihrer Spektrallinien. Die Stoßverbreiterung ergibt sich aus optischen Übergängen während Stößen [12, 13, 14]. Dementsprechend kann durch eine Anregung im Stoß direkt in den Stoßprozeß eingegriffen werden. Da derartige Untersuchungen jedoch vorwiegend in Gaszellenexperimenten stattfinden, beziehen sich die Meßergebnisse jeweils nur auf ein statistisches Ensemble der Stoßpartner. Aufgrund der Mittelung über viele Freiheitsgrade erhält man wieder nur indirekte und undifferenzierte Informationen über den eigentlichen Stoßprozeß. Im folgenden werden Stoßprozesse mit optischer Anregung im Stoß kurz „optische Stöße“ genannt.

Eine direkte Beobachtung von atomaren und molekularen Stoßpaaren wird erst durch eine Kombination beider Techniken ermöglicht. Entsprechende Experimente werden in der vorliegenden Arbeit behandelt. Es werden thermische Stöße von Natrium-Atomen mit Edelgasen beziehungsweise Molekülen untersucht. Die Präparation vor dem Stoß wird durch die Verwendung von gekreuzten Teilchenstrahlen erreicht. Im Stoß erfolgt die optische Anregung des Stoßkomplexes, mit der direkt Einfluß auf den weiteren Stoßverlauf genommen wird. Nach dem Stoß liegt das Natrium-Atom in einem angeregten Zustand vor und wird unter Bestimmung seiner Geschwindigkeit in Betrag und Richtung nachgewiesen. Durch die Synergie von Präparation, optischer Anregung im Stoß und differenziellem Nachweis kann im Falle von Atom-Atom-Stößen gezielt ein Stoßprozeß mit definierten Stoßparametern zu jedem Zeitpunkt des Stoßes untersucht

werden. Die optische Anregung dient gewissermaßen als Sonde, um einen direkten Einblick in den Stoßprozeß zu erhalten. Von einem ersten erfolgreichen Versuch mit einem solchen Aufbau und dem Stoßpaar NaKr wurde 1994 [2] berichtet. 1996 wurde das erste Mal von aufgelösten Oszillationen im differentiellen Wirkungsquerschnitt und der Untersuchung geometrischer Eigenschaften des Quasimoleküls NaKr [3] berichtet.

Das Ensemble, der bei einem optischen Stoß beteiligten Übergangsdipolmomente, kann durch einen Alignmenttensor beschrieben werden, der im folgenden kurz „Alignment“ genannt wird. Die Untersuchung des Alignments bei optischen Stößen ist eines der beiden zentralen Themen dieser Arbeit. Mit dem Wissen um das Alignment sind direkte Rückschlüsse auf die elektronische Wellenfunktion des Stoßkomplexes zum Zeitpunkt der Anregung möglich. In dieser Arbeit wird die optische Anregung von Natrium-Molekül-Komplexen erstmals im Hinblick auf das Alignment im Stoß systematisch untersucht und anhand quantenchemischer Rechnungen [4] interpretiert. Des weiteren gelang am Stoßpaar NaNe erstmals die Bestimmung des Alignments nach dem optischen Stoß. Hierdurch erhält man einen direkten Einblick in die nichtadiabatische Wechselwirkung von Molekülzuständen. Die Kopplung von Molekülzuständen wurde bereits vielfach mit Standard-Streuexperimenten [11] untersucht. Der Vorteil der vorgestellten Technik liegt darin begründet, daß das Kopplungsgebiet nur ein einziges Mal durchlaufen wird. Damit ist es möglich, den Einfluß der Kopplung direkt zu beobachten. Aufwendige Analyseverfahren zur Berücksichtigung eines mehrmaligen Durchlaufens des Kopplungsgebietes entfallen.

Thermische Stöße zwischen atomaren und molekularen Stoßpartnern laufen typischerweise auf einer Zeitskala im Sub-Picosekundenbereich ($<10^{-12}$ s) ab. Mit der Entwicklung von Lasern mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich ($1 \text{ fs} = 10^{-15}$ s) [5] ist damit auch eine zeitaufgelöste Untersuchung von Stoßprozessen möglich geworden. Inzwischen ist die Ultrakurzzeitspektroskopie zum Standardverfahren der zeitaufgelösten Untersuchung molekularer Dynamik geworden (siehe beispielsweise [6, 7, 8]). Des weiteren werden ultrakurze Laserpulse eingesetzt, um die Dynamik komplexer Moleküle gezielt zu beeinflussen, um so zum Beispiel die Produktausbeute bei photochemischen Reaktionen zu steuern (chemical control) [9, 10]. Ausgangspunkt der jeweiligen Experimente ist hierbei jeweils ein Molekül, welches mit Hilfe der ultrakurzen Pulse zeitaufgelöst untersucht, beziehungsweise beeinflusst wird. Der Ablauf eines kompletten Stoßprozesses wurde experimentell bisher noch nicht zeitaufgelöst untersucht. Während bei den Experimenten an Molekülen das Experiment gleichzeitig an einem großen Ensemble von Molekülen durchgeführt werden kann, ist bei einem Stoßexperiment die Zahl der zu untersuchenden Stoßereignisse zum Zeitpunkt der Anregung um mehrere Größenordnungen geringer. Dementsprechend ist mit einer bedeutend geringeren Signalintensität zu rechnen. Das zweite zentrale Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung der Realisierbarkeit eines winkel- und zeitaufgelösten Stoßexperimentes sowie die Durchführung erster Vorexperimente. Das zu erwartende Signal eines solchen Experimentes wird von Seiten seiner Größenordnung und Struktur abgeschätzt. Auftretende Fehlsignale aus Konkurrenzprozessen werden im Rahmen von Vorexperimenten analysiert und durch geeignete Maßnahmen reduziert. Hierdurch kann die Signalstärke der Fehlsignale so weit verringert werden, daß die Beobachtung des zeitaufgelösten Stoßprozesses gemäß den Abschätzungen möglich wird. Ein Meßsignal, welches den Erwartungen in Signalstärke und -struktur entspricht, konnte beobachtet werden. Die entgeltliche Bestätigung, daß das beobachtete Signal aus einem Stoßprozeß stammt, steht noch aus.

In Kapitel 2 werden die allgemeinen Grundlagen zum Verständnis der durchgeführten Experimente und in Kapitel 3 die technischen Maßnahmen zur Durchführung der Experimente erörtert. In Kapitel 4 erfolgt eine Diskussion der auftretenden Konkurrenzprozesse. Des weiteren werden die Maßnahmen zur Reduktion der Konkurrenzprozesse erläutert. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 5 vorgestellt und interpretiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1. Optische Anregung von Stoßpaaren

Eine optische Anregung während eines Stoßes zweier Atome erlaubt es, direkt in den Stoßprozeß einzugreifen. Ein solcher Stoß gemäß der Prozeßgleichung



kann in drei sukzessive Schritte aufgeteilt werden:



Die Teilchen A und M nähern sich und bilden ein Quasimolekül (AM) (2.2). Dieses wird durch ein Photon $h\nu$ angeregt (2.3). Nach der Anregung entfernen sich die Atome wieder voneinander, wobei eines der beiden Atome (hier: A) in einem angeregten atomaren Zustand vorliegt (2.4). Abbildung 2.1 zeigt als Beispiel einen optischen Stoß von Natrium und Krypton im Potential-Diagramm des NaKr-Moleküls. Bei großer Entfernung der beiden Atome liegen sie vor dem Stoß im jeweiligen atomaren Grundzustand vor. Nähern sich die beiden Atome, so bildet sich ein gemeinsamer Molekülzustand $X^2\Sigma$ aus. Die Gesamtenergie E_1 des Systems als Summe aus potentieller Energie $V_1(r)$ und relativer kinetischer Energie bleibt bei der Annäherung erhalten. Beim Kernabstand r_c erfolgt die Anregung in den $B^2\Sigma$ -Zustand mit der potentiellen Energie $V_2(r)$. Im Anschluß an die Anregung entwickelt sich der Stoß weiter fort. Nach dem Stoß liegen die Atome wieder räumlich getrennt in atomaren Zuständen vor. Das Natrium-Atom befindet sich dabei im angeregten $Na(3p)$ -Zustand, das Krypton-Atom im Grundzustand.

Nach dem Franck-Condon-Prinzip ändern die Kerne im Stoß während eines elektronischen Überganges weder ihren Orts- noch ihren Bewegungszustand. Somit erfolgt die Anregung bei festem Kernabstand r_c (dem sogenannten Condonradius) unter Erhaltung der kinetischen Energie:

$$E_{\text{kin,Kerne}} = E_1 - V_1(r_c) = E_2 - V_2(r_c) \quad (2.5)$$

mit E_1 und E_2 als den Gesamtenergien des Stoßkomplexes in den Potentialen V_1 und V_2 vor, beziehungsweise nach der Absorption der Energie ΔE . Durch Umformung ergibt sich die

Resonanzbedingung:

$$V_2(r_c) - V_1(r_c) = E_1 - E_2 =: \Delta E \quad (2.6)$$

Diese Bedingung muß erfüllt sein, damit die resonante Anregung stattfinden kann. Bei einem optischen Übergang zwischen neutralen Molekülzuständen entspricht ΔE der durch ein oder mehrere Photonen aufgenommenen Energie. Im Falle eines 1-Photonenprozesses ergibt sich also als Resonanzbedingung:

$$V_2(r_c) - V_1(r_c) = h\nu \quad (2.7)$$

Anhand der Resonanzbedingung 2.7 sieht man, daß die Anregung im Stoß nur bei dem Kernabstand r_c stattfinden kann, bei dem die Photonenenergie $h\nu$ dem Differenzpotential $V_2(r_c) - V_1(r_c)$ entspricht.

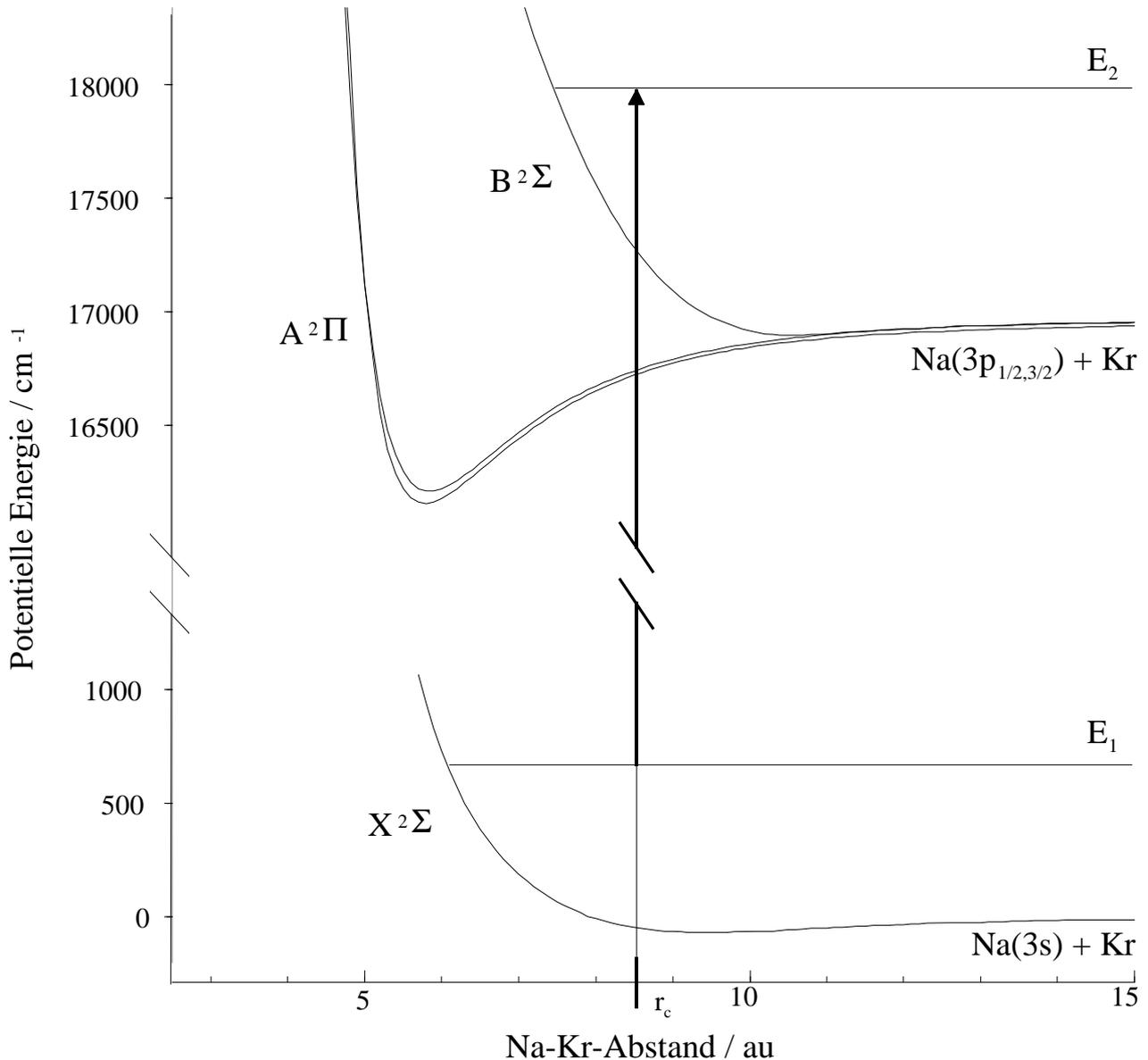


Abbildung 2.1: NaKr-Molekülpotentiale; der Pfeil repräsentiert den Übergang mit der Photonenenergie $h\nu$ beim Condonradius r_c , bei dem eine resonante Anregung stattfinden kann.

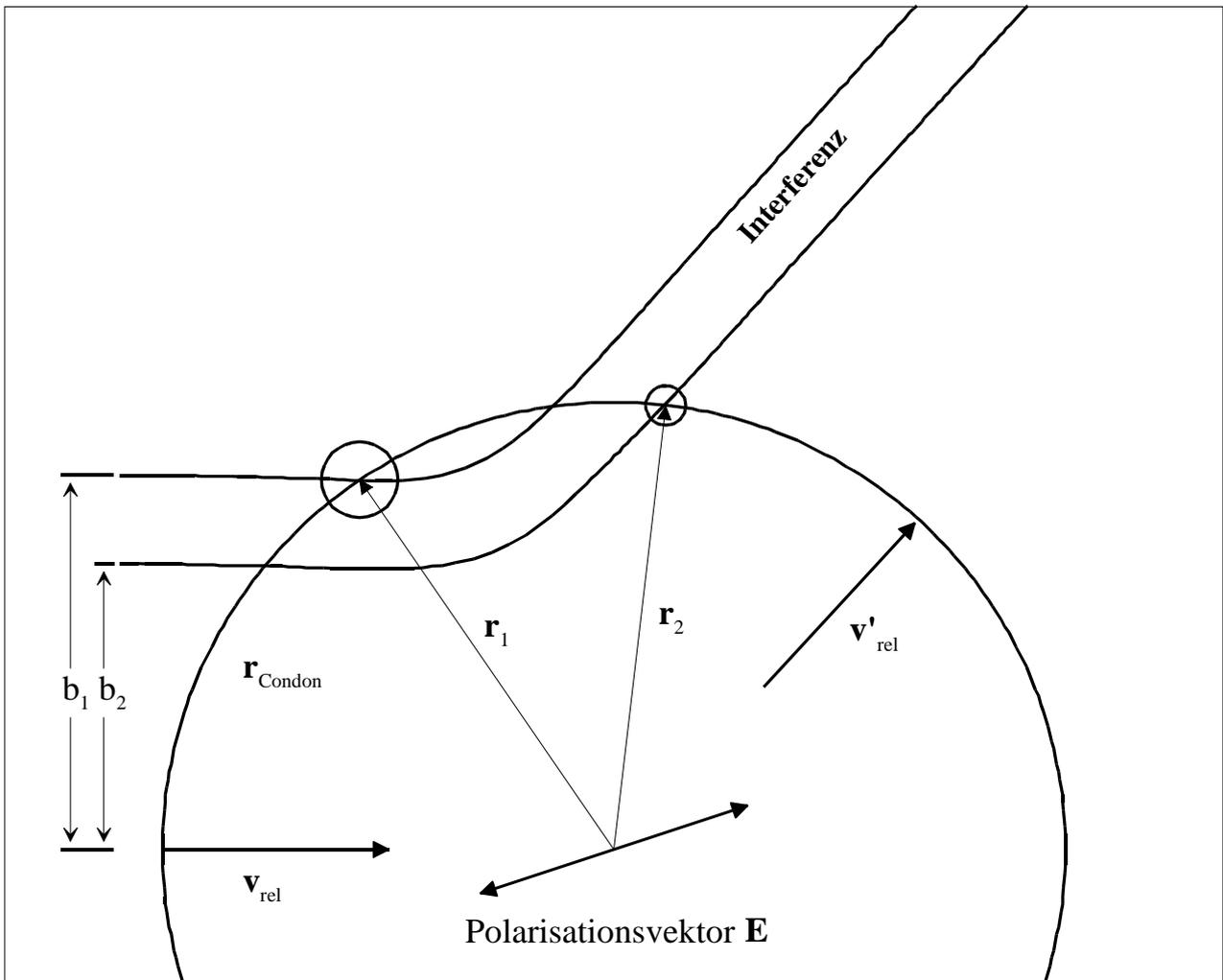


Abbildung 2.2: Prinzip der optischen Anregung von Stoßpaaren im Schwerpunktsystem in einem Trajektorienbild am Beispiel des Stoßkomplexes NaKr bei positiver Verstimmung. Die Vektoren \mathbf{v}_{rel} und \mathbf{v}'_{rel} geben die Richtungen der Relativgeschwindigkeiten vor und nach dem Stoß an. r_c ist der Condonradius, \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 markieren die Orte einer möglichen Anregung. Der Vektor \mathbf{E} des anregenden Lichtes liegt bei den Experimenten in der Streuebene.

Somit kann über die Wahl der Photonenenergie der Condonradius festgelegt werden, bei dem der Stoßkomplex angeregt wird. An Stelle der Photonenenergie $h\nu$ wird üblicherweise die Verstimmung

$$\Delta h\nu = h\nu - h\nu_{\text{Resonanz}} \quad (2.8)$$

angegeben, wobei als Bezugsenergie $h\nu_{\text{Resonanz}}$ die Anregungsenergie angegeben wird, die benötigt wird, um die freien Atome ohne einen Stoßprozeß resonant in die gleichen angeregten Zustände zu versetzen. Im obigen Beispiel entspricht die Bezugsenergie $h\nu_{\text{Resonanz}}$ der Energiedifferenz des Na(3s)-Na(3p)-Übergangs. Bei Verwendung von Photonen einer positiven Verstimmung, wird ausgehend vom $X^2\Sigma$ -Zustand der $B^2\Sigma$ -Zustand angeregt. Wird stattdessen eine negative Verstimmung gewählt, so erfolgt die Anregung in den $A^2\Pi$ -Zustand. Somit kann durch die Wahl der Photonenenergie nicht nur der Condonradius, sondern auch der angeregte Molekülzustand

festgelegt werden.

Die Anregung in Abbildung 2.1 kann entweder vor oder nach Erreichen des Umkehrpunktes im $X^2\Sigma$ -Zustand erfolgen. Im ersten Fall wird der Umkehrpunkt im $B^2\Sigma$ -Zustand erreicht. Je nachdem wann die Anregung stattfindet, folgt der Stoßkomplex einem anderen Potentialverlauf und damit einer anderen Bahnkurve. Dies kann zum Beispiel dazu führen, daß auch bei verschiedenen Startbedingungen der gleiche Endzustand erreicht wird, weil verschiedene Potentiale durchlaufen wurden. Abbildung 2.2 illustriert diesen Sachverhalt in einem Trajektorienbild, bei dem die klassischen Bahnen eines solchen Stoßes im Schwerpunktsystem dargestellt werden. Die Vektoren \mathbf{v}_{rel} und \mathbf{v}'_{rel} geben die Richtungen der Relativgeschwindigkeiten vor und nach dem Stoß an. Die beiden auf der linken Seite beginnenden Trajektorien repräsentieren die beiden unterschiedlichen Bahnkurven, die sich in ihrem Stoßparameter b_1 bzw. b_2 unterscheiden. Der große Kreis kennzeichnet den Condonradius r_c . Die Vektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 zeigen zu den sogenannten Condonpunkten, bei denen die Anregung stattfinden kann, und werden dementsprechend auch Condonvektoren genannt. Bei der ersten Trajektorie tritt die Anregung beim ersten Durchqueren des Condonradius auf, bei der zweiten beim zweiten Durchqueren. Auf diese Weise durchlaufen beide Trajektorien verschiedene Potentiale, so daß, wie dargestellt, beide Trajektorien auch bei verschiedenen Stoßparametern b_1 und b_2 den gleichen Streuwinkel $\angle(\mathbf{v}_{rel}, \mathbf{v}'_{rel})$ besitzen können. Das gleiche Phänomen ist bereits unter anderem bei inelastischen Stößen bekannt [25]. Auch in diesem Fall führen verschiedene Trajektorien zum gleichen Streuwinkel. Die Trajektorien interferieren und führen zu Interferenzstrukturen im differentiellen Wirkungsquerschnitt. Diese Interferenzstrukturen werden Stueckelbergoszillationen genannt. Bei optischen Stößen werden sie analog hierzu ebenso bezeichnet.

Optische Übergänge werden durch die charakteristische Größe des elektrischen Übergangsdipolmomentes beschrieben:

$$\vec{d} = \left\langle \psi_f \left| \sum_j \vec{r}_j \right| \psi_i \right\rangle . \quad (2.9)$$

ψ_i und ψ_f sind hierbei die beteiligten Elektronenwellenfunktionen. \vec{r}_j steht für die Ortsoperatoren der Elektronen. Anhand des Übergangsdipolmomentes wird die Abhängigkeit der Anregungsintensität von der Polarisation des elektrischen Feldvektors \vec{E} charakterisiert:

$$I \propto |\vec{E} \cdot \vec{d}|^2 . \quad (2.10)$$

Somit kann durch die Bestimmung von I in Abhängigkeit von der Polarisation des Lichtes die Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes an einem Condonpunkt ermittelt werden.

Generell gilt für einen Σ - Σ -Übergang, daß das Übergangsdipolmoment parallel zur Molekülachse ausgerichtet ist. Bei den durchgeführten Experimenten geht nur das Leuchtelektron des Natriums in das Übergangsdipolmoment ein. Die beteiligten Wellenfunktionen lassen sich als nahezu ungestörte $Na(3s)$ -, $Na(3p)$ - und $Na(4s)$ -Wellenfunktionen charakterisieren. Im Unterschied zum freien Natrium-Atom sind die $3p$ -Wellenfunktionen jedoch bezüglich der Molekülachse ausgerichtet: in einem Σ -Zustand parallel zur Molekülachse, in einem Π -Zustand quer dazu. Das Übergangsdipolmoment hat die gleiche Ausrichtung wie die beteiligte $3p$ -Wellenfunktion. Durch Bestimmung des Übergangsdipolmomentes sieht man also die Ausrichtung der elektronischen Wellenfunktion am Condonpunkt.

Abbildung 2.3 illustriert als Beispiel die Σ - Σ -Anregung in einem Trajektorienbild. Zu Beginn des Stoßes befindet sich der Stoßkomplex im s -artigen Grundzustand, der durch eine Kugel dargestellt wird. Am Condonpunkt erfolgt die Anregung in den $B^2\Sigma$ -Zustand. In diesem ist die p -artige Elektronenwellenfunktion parallel zum Condonvektor ausgerichtet. Im weiteren Verlauf des in Abbildung 2.3 dargestellten Stoßes dreht sich die Elektronenwellenfunktion mit der

Kernverbindungsachse mit. Nach dem Umkehrpunkt nimmt die Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen immer weiter ab, bis sie wieder als freie Atome betrachtet werden können. Zu diesem Zeitpunkt ist auch die Ausrichtung der Elektronenwellenfunktion des $Na(3p)$ -Zustandes unabhängig von der Kernverbindungsachse. Dementsprechend muß es nach dem Umkehrpunkt einen Bereich geben, ab dem die Elektronenwellenfunktion nicht mehr mit der Kernverbindungsachse mitdreht (siehe Abbildung 2.3). Ist dies der Fall dann befindet sich die Elektronenwellenfunktion nicht mehr im Σ -Zustand, sondern in einer Linearkombination von Σ - und Π -Zustand. Damit aus dem Σ -Zustand eine Linearkombination werden kann, muß es zu einer Kopplung der Molekülzustände kommen. Diese wird nichtadiabatische Kopplung genannt. Der sogenannte „locking radius“ r_L trennt die Bereiche mit unterschiedlichem Verhalten der Elektronenwellenfunktion und wird über die Gleichung

$$\frac{|V_2(r_L) - V_1(r_L)|}{\hbar} \cdot \frac{r_L}{v} = 1 \quad (2.11)$$

definiert [18]. Bei Kernabständen, die größer als der „locking radius“ sind, ist die Ausrichtung der Wellenfunktion nicht mehr so wie die der Kernverbindungsachse. Dieser Effekt ist bisher nur ein einziges Mal beobachtet worden [19].

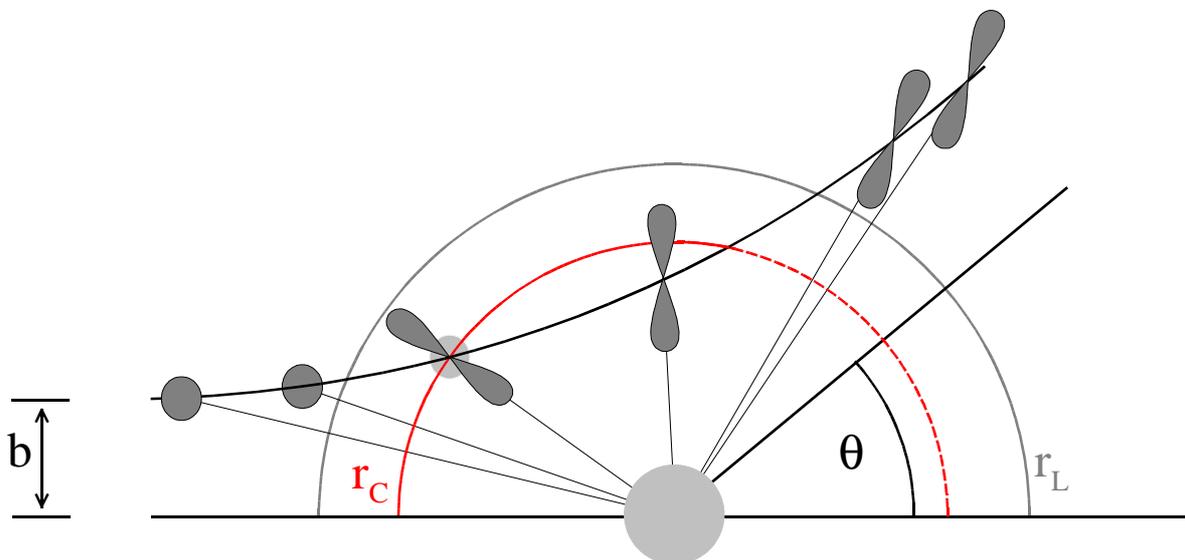


Abbildung 2.3: *Klassisches Trajektorienbild im Schwerpunktsystem; beim Condonradius r_C erfolgt die Anregung in einen p -artigen Σ -Zustand, bei dem die Elektronenwellenfunktion in Richtung der Kernverbindungsachse ausgerichtet ist. Im weiteren Verlauf des Stoßes dreht sich das Molekül-Orbital mit der Kernverbindungsachse mit. Ab dem Kernabstand r_L kommt der Stoß in den Bereich der nichtadiabatischen Kopplung. Hier paßt sich das Orbital nicht mehr der Kernverbindungsachse an, sondern verbleibt in ihrer Ausrichtung.*

Die Ausrichtung des $Na(3p)$ -Orbitals kann durch optische Anregung des Natrium-Atomes in einen s -Zustand und Variation der Linearpolarisation dieses anregenden Lichtes bestimmt werden. Das Photon zur Anregung im Stoß wird Anregungsphoton und das zur Analyse des Stoßproduktes Nachweisphoton genannt. Der Vorteil dieser Methode zur Untersuchung der nichtadiabatischen Kopplung liegt darin, daß das Kopplungsgebiet, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, genau einmal durchlaufen wird. Damit ist die Interpretation der Ergebnisse nicht aufgrund eines mehrmaligen

Durchlaufens des gleichen Kopplungsgebietes unnötig erschwert. Außerdem wird bei entsprechend großer Verstimmung des Anregungsphotons $h\nu$ je nach Verstimmung genau einer der Molekülzustände Σ oder Π angeregt. Auf diese Weise erhält man die vollständige Kontrolle des Ausgangszustandes.

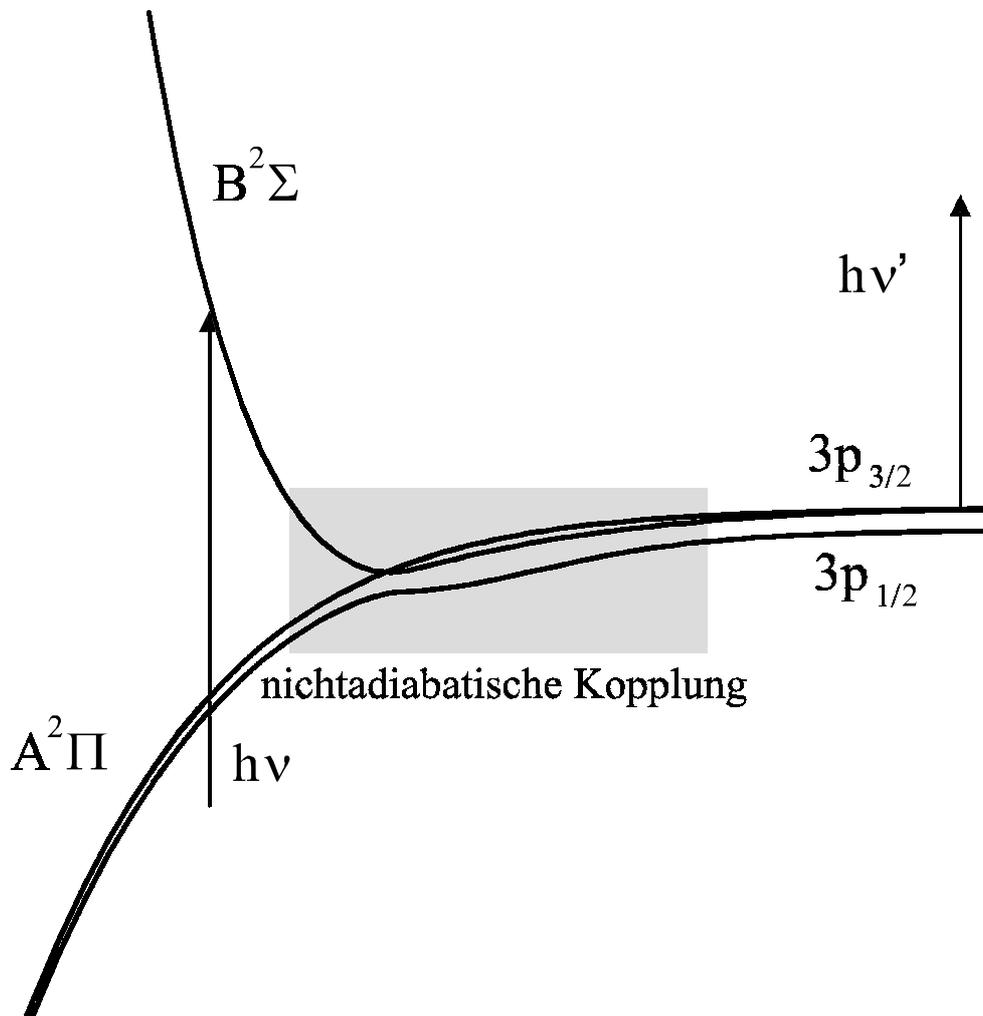


Abbildung 2.4: *Prinzip der Analyse des Stoßproduktes $Na(3p)$ von Natrium-Edelgas-Stößen am Beispiel $NaKr$. Mit dem im Stoß anregenden Licht $h\nu$ (kurz: Anregungsphoton) wird genau ein Molekülzustand besetzt. Mit dem Nachweisphoton ($h\nu'$) wird das Stoßprodukt nach dem Stoß analysiert.*

Zusammenfassend zeigt sich, daß die optische Anregung von Stoßpaaren ein machtvolles Instrument ist, um einen direkten Einblick in den Stoßprozeß zu erlangen. Über die Wahl der Wellenlänge des Anregungsphotons wird sowohl der angeregte Molekülzustand wie auch der Condonradius festgelegt. Die Variation der Linearpolarisation des Anregungsphotons ermöglicht die Bestimmung der Ausrichtung des Molekülorbitales im angeregten Zustand. Damit ist ein direkter Rückschluß auf den Condonvektor möglich. Die Variation der Linearpolarisation des Nachweisphotons ermöglicht die Untersuchung des Einflusses der nichtadiabatischen Kopplung der Molekülzustände auf die Ausrichtung der Elektronenwellenfunktion.

Um durch Variationen der Linearpolarisation der anregenden Photonen die Ausrichtung der p -artigen Orbitale bestimmen zu können, muß zum einen die relative Anordnung der Stoßpartner

zueinander definiert präpariert werden. Zum anderen muß das angeregte Stoßprodukt winkelaufgelöst nachgewiesen werden. Zur Realisierung dieser Anforderungen wird ein Aufbau mit gekreuzten Atomstrahlen und einem differentiellen Nachweis verwendet. Auf die detaillierte technische Umsetzung der Experimente wird in Kapitel 3 eingegangen.

2.2. Semiklassische Theorie

Aufgrund der kleinen de-Broglie-Wellenlänge der verwendeten Atome $\lambda < 0.2 \text{ \AA}$ gegenüber den charakteristischen Längen des Stoßprozesses kann man die Kernbewegung für einen großen Teil der Stoßprozesse klassisch beschreiben. Für ein Zentralkraftpotential $V(r)$ zwischen zwei Atomen ist der Drehimpuls \vec{L} eine Erhaltungsgröße:

$$\frac{d}{dt} \vec{L} = \frac{d}{dt} (\mu \vec{r} \times \vec{v}) = 0 \Rightarrow L = \mu r^2 \dot{\varphi} = \text{const.} \quad (2.12)$$

μ : reduzierte Masse des Stoßes im Schwerpunktsystem

Wegen der Drehimpulserhaltung findet der Stoß in einer Ebene – der Streuebene – statt, so daß für die Beschreibung des Stoßes die Polarkoordinaten (r, φ) genügen. Unter Verwendung der Größen Stoßparameter b und Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß v_0 gemäß Abbildung 2.5 ergibt sich:

$$r^2 \cdot \dot{\varphi} = b \cdot v_0 = b \cdot \sqrt{\frac{2E_0}{\mu}} \quad (2.13)$$

E_0 : kinetische Energie vor dem Stoß E_0

Des weiteren gilt die Energieerhaltung:

$$\frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + V_i(r) = E_i \quad (2.14)$$

E_i : Gesamtenergie im Potential $V_i(r)$

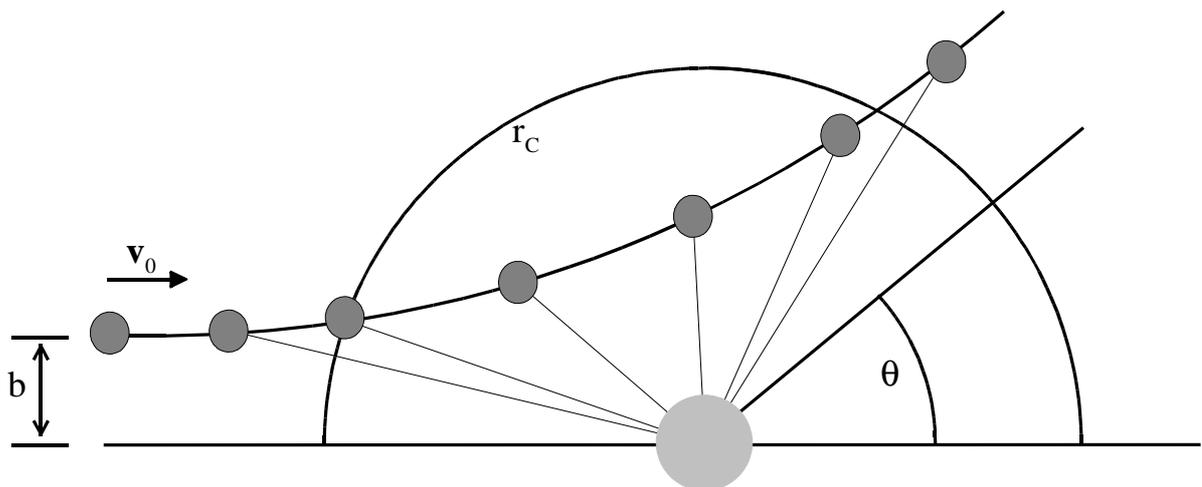


Abbildung 2.5: Klassischer 2-Teilchen-Stoß im Schwerpunktsystem mit dem Stoßparameter b und der Anfangsgeschwindigkeit v_0 ; r_c bezeichnet den Condonradius, bei dem der Übergang zwischen den Potentialen stattfinden kann. θ ist der nach dem Stoß meßbare Streuwinkel. Es gilt $\theta = |\chi_{cm}|$.

Aus den Gleichungen 2.13 und 2.14 folgt für Teilabschnitte der Trajektorien, in denen der Kernabstand streng monoton ansteigt oder abfällt und er dementsprechend zur Parametrisierung der Trajektorie verwendet werden kann:

$$t(r_2) - t(r_1) = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \int_{r_1}^{r_2} dr \left(E_i - E_0 \frac{b^2}{r^2} - V_i(r) \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

sowie

$$\varphi(r_2) - \varphi(r_1) = b \sqrt{E_0} \int_{r_1}^{r_2} dr r^{-2} \cdot \left(E_i - E_0 \frac{b^2}{r^2} - V_i(r) \right)^{-\frac{1}{2}} . \quad (2.16)$$

Unter Verwendung von Gleichung 2.15 kann der zeitliche Verlauf des Stoßes berechnet werden. Hierauf wird in Kapitel 2.4.4 näher eingegangen. Mit Hilfe von Gleichung 2.16 erhält man durch Integration über den jeweils gesamten Stoßverlauf und unter Berücksichtigung des Potentialwechsels den Ablenkwinkel χ_{cm} . Dieser gibt an, um welchen Winkel das Projektil-Atom aufgrund des Stoßes mit dem Target-Atom von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt wird.

$$\chi_{cm}(E_0, b) = \pi - b \sqrt{E_0} \left(\int_{r_0}^{\infty} dr r^{-2} \cdot \left(E_i - E_0 \frac{b^2}{r^2} - V_i(r) \right)^{-\frac{1}{2}} \right)_{(1)} - b \sqrt{E_0} \left(\int_{r_0}^{\infty} dr r^{-2} \cdot \left(E_i - E_0 \frac{b^2}{r^2} - V_i(r) \right)^{-\frac{1}{2}} \right)_{(2)} \quad (2.17)$$

Das erste Integral (1) integriert hierbei über den Potentialverlauf des einlaufenden Stoßes bis zum Kernabstand r_0 des klassischen Umkehrpunktes, das zweite Integral (2) entsprechend über den Verlauf des auslaufenden Stoßes. r_0 ergibt sich aus:

$$E_i - E_0 \frac{b^2}{r_0^2} - V_i(r_0) \stackrel{!}{=} 0 . \quad (2.18)$$

Abbildung 2.6 zeigt ein Beispiel für den Stoß NaKr bei einer Verstimmung von 120 cm^{-1} . Neben der Ablenfunktion, bei der der Ablenkwinkel über dem Stoßparameter aufgetragen wird, sind auch die Winkel des Condonvektors eingezeichnet. Da es, wie bereits in Abschnitt 2.1 erörtert, durch die Möglichkeit der Anregung vor, beziehungsweise nach, dem Umkehrpunkt zwei verschiedene Potentialverläufe gibt, erhält man zwei Ablenfunktionen und zwei Funktionen für den Condonvektor. Dementsprechend gibt es in dem dargestellten Fall für einen bestimmten Streuwinkel jeweils zwei Trajektorien. Diese können wie besprochen interferieren. Bei einer Anregung mit negativer Verstimmung nimmt die Ablenfunktion χ_{cm} wegen des attraktiven Potentials auch negative Winkel χ_{cm} an. Hier wird das Projektil-Atom auf seiner Bahn nicht vom Target abgestoßen, sondern angezogen. Da sich die negativen Winkel in der Messung nicht von den positiven unterscheiden, erhält man vier Trajektorien, die unter dem Streuwinkel $\theta_{cm} = |\chi_{cm}|$ zur Interferenz beitragen.

Auf der Basis der betrachteten klassischen Trajektorien in Verbindung mit dem quantenmechanischen Begriff der Interferenz erhält man analog zur elastischen Streuung [27] für den differentiellen Wirkungsquerschnitt $I(\theta_{cm})$ den Ausdruck [28]:

$$I(\theta_{cm}) = \frac{1}{\sin(\theta_{cm})} \left| \sum_j \sqrt{\frac{b_j}{|d\theta_{cm}/db_j|}} \cdot \exp(i\phi_j) \cdot \sqrt{p_j} \right|^2 . \quad (2.19)$$

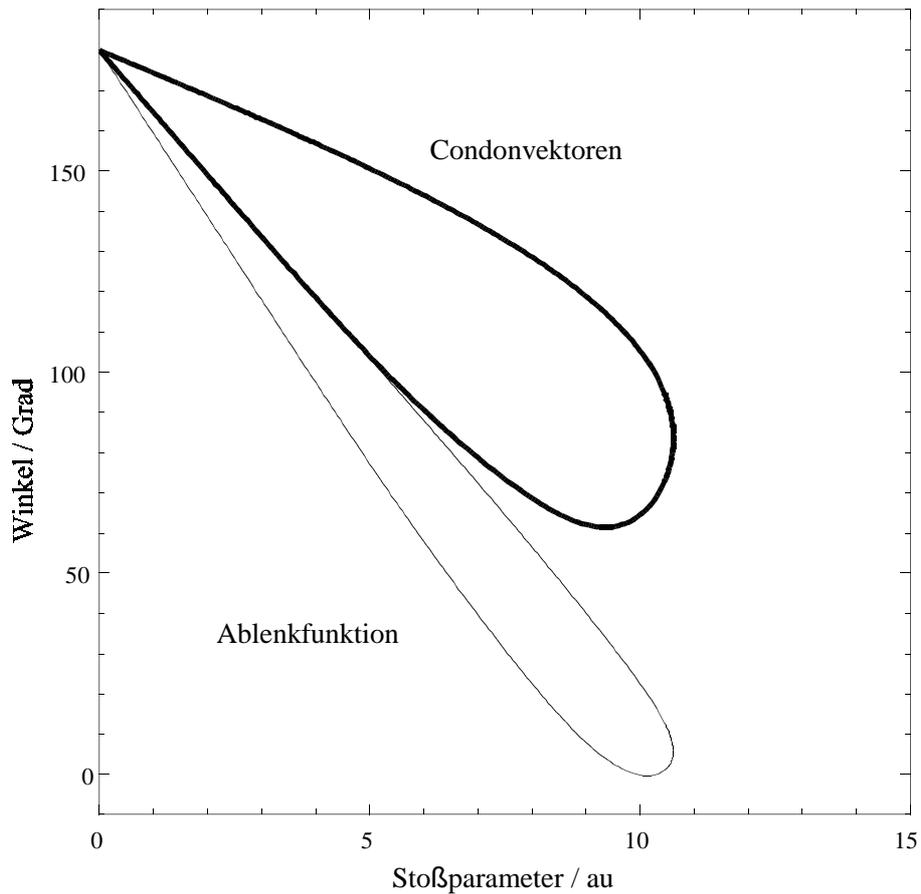


Abbildung 2.6: Ablenkfunktionen (dünne Linien) und Richtung der Condonvektoren für das Stoßsystem NaKr bei einer Verstimmung von 120 cm^{-1} und einer Relativgeschwindigkeit $v_0 = 881 \text{ m/s}$; der Winkel der Condonvektoren \mathbf{r}_c wird wie der Ablenkwinkel gegen die Richtung der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß \mathbf{v}_0 gemessen: $\angle(\mathbf{v}_0, \mathbf{r}_c)$

Die Summation erfolgt über alle Trajektorien j , die zum Streuwinkel θ_{cm} beitragen. b_j ist der Stoßparameter der Trajektorie j , ϕ_j die gesamte stoßbedingte Phase, die sich entlang der Trajektorie j ergibt. Über sie geht die Interferenz der Trajektorien in den Term ein. p_j ist die optische Anregungswahrscheinlichkeit nach Landau-Zener [15]:

$$p_j = 1 - \exp(-\gamma) \quad (2.20)$$

mit
$$\gamma = \frac{2\pi \hbar \Omega^2}{v |\Delta V'|} \quad (2.21)$$

Ω : Rabi-Frequenz $\Omega = \frac{1}{\hbar} \vec{E} \cdot \vec{d}$

\vec{E} : elektrischer Feldvektor des anregenden Lichtes

\vec{d}_j : Übergangsdipolmoment

v : Radialkomponente der Relativgeschwindigkeit

$\Delta V'$: Steigung des Differenzpotentials $\Delta V'(r) = \frac{d(V_2(r) - V_1(r))}{dr}$ beim Condonradius r_c

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

$$P_j = \frac{2\pi \hbar \Omega^2}{v |\Delta V|} \cdot \quad (2.22)$$

Damit kann Gleichung 2.19 auch in der Form

$$I(\theta_{cm}) = \frac{1}{\sin(\theta_{cm})} \left| \sum_j \sqrt{\frac{2\pi b_j}{\hbar v |\Delta V| |d\theta_{cm}/db_j|}} \cdot \exp(i\phi_j) \cdot (\vec{E} \cdot \vec{d}_j) \right|^2 \quad (2.23)$$

geschrieben werden. Für linear polarisiertes Licht und den Σ - Σ -Übergang liegt \vec{d}_j wie in Abschnitt 2.1 besprochen entlang der Verbindungsachse zwischen den Kernen und es gilt $\vec{E} \cdot \vec{d}_j = E \cdot d \cdot \cos(\alpha_j - \alpha_{pol})$, wobei α_{pol} die Richtung des Polarisationsvektors und α_j die des Condonvektors j angibt. Für den Σ - Π -Übergang gilt entsprechend $\vec{E} \cdot \vec{d}_j = E \cdot d \cdot \sin(\alpha_j - \alpha_{pol})$. Abbildung 2.7 zeigt ein Beispiel aus [26] für einen differentiellen Wirkungsquerschnitt, der einerseits mit dem semiklassischen Ansatz und andererseits quantenmechanisch berechnet wurde. Außerhalb der Vorwärtstreuung ist die Übereinstimmung ab etwa 18 Grad gut. Dies belegt die Güte der semiklassischen Theorie sowie die Berechtigung, die optische Anregung von Stoßpaaren mit semiklassischen Begriffen qualitativ zu beschreiben.

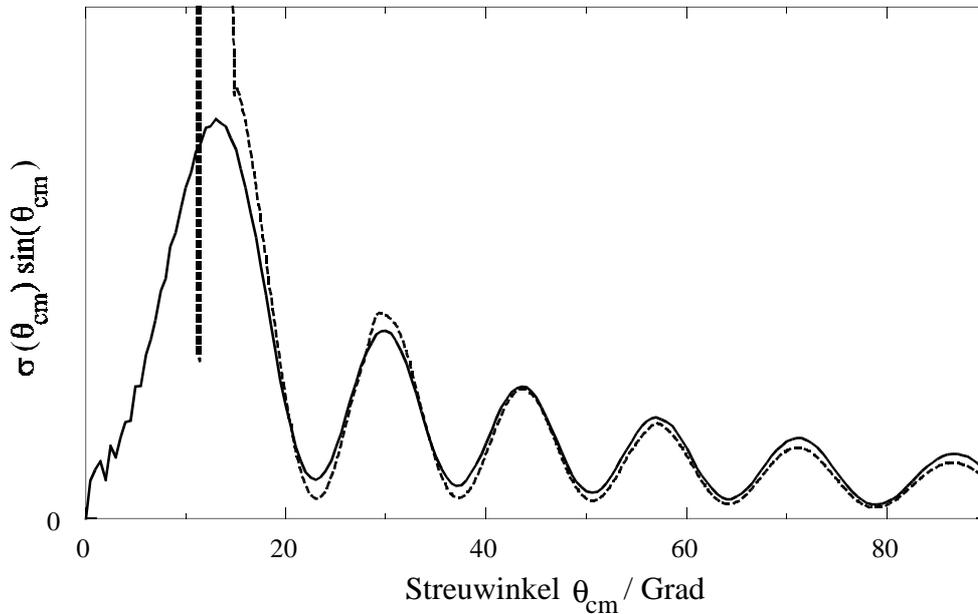


Abbildung 2.7: *Differentieller Wirkungsquerschnitt σ : Stoßpaar NaKr, Verstimmung 137cm^{-1} , Stoßenergie 100 meV , Anregung mit rechtszirkular polarisiertem Licht in der Streuebene; dicke durchgezogene Linie: quantenmechanischer Querschnitt; dünne gestrichelte Linie: semiklassischer Querschnitt [26].*

Eine Vereinfachung von Gleichung 2.23 ist möglich, wenn bedingt durch die experimentelle Auflösung über die Interferenz der Trajektorien gemittelt wird. Als inkohärente Näherung ergibt sich dann:

$$I(\theta_{cm}) = \frac{2\pi}{\hbar v |\Delta V| \sin(\theta_{cm})} \sum_j \frac{b_j}{|d\theta_{cm}/db_j|} \cdot |\vec{E} \cdot \vec{d}_j|^2 \quad (2.24)$$

oder kurz:

$$I(\theta_{\text{cm}}) \propto \sum_j w_j \cdot |\vec{E} \cdot \vec{d}_j|^2 \quad \text{mit} \quad w_j = \frac{b_j}{\sin(\theta_{\text{cm}}) |d\theta_{\text{cm}}/db_j|} . \quad (2.25)$$

w_j ist das Gewicht der jeweiligen Trajektorie.

2.3. Alignment des Übergangsdipolmomentes

Betrachtet man das Gesamtsignal aus Gleichung 2.23 nur als Funktion des elektrischen Feldvektors \vec{E} (mit dessen kartesischen Komponenten E_i), bei ansonsten unveränderten experimentellen Bedingungen, so kann man das Gesamtsignal für kleine Rabi-Frequenzen auch in der Form

$$I(\theta) = \sum_{\mu, \nu = x, y, z} A_{\mu\nu}(\theta) E_\mu E_\nu \quad (2.26)$$

mit dem feldunabhängigen symmetrischen Tensor $A_{\mu\nu}$ schreiben. $A_{\mu\nu}$ charakterisiert die Eigenschaften des Stoßkomplexes bei einer optischen Anregung während eines bestimmten Stoßprozesses. Er ergibt sich aus der Gesamtheit der Übergangsdipolmomente aller beteiligten Trajektorien. In Anlehnung an die Bezeichnung von Alignment-Tensoren bei der Charakterisierung von Stoßprodukten [29] wird in dieser Arbeit $A_{\mu\nu}$ als der Alignment-Tensor des Übergangsdipolmomentes oder kurz als Alignment bezeichnet. Bei Experimenten mit linear polarisiertem Licht, welches senkrecht zur Streuebene einfällt, können die Hauptachsen A_{gg} und A_{kk} (große beziehungsweise kleine Hauptachse) des Alignments in der Streuebene bis auf einen skalaren Faktor bestimmt werden. Abbildung 2.8 zeigt als Beispiel die Ergebnisse eines solchen Experimentes und die beiden aus diesen bestimmten Hauptachsen.

Zur Angabe von Lage und Form des Alignments wird der Winkel α_{max} zwischen der großen Hauptachse A_{gg} und der Richtung des Natriumstrahls sowie der Kontrast K angegeben:

$$K = \frac{A_{\text{gg}} - A_{\text{kk}}}{A_{\text{gg}} + A_{\text{kk}}} . \quad (2.27)$$

Damit ergibt sich für das Signal die Form:

$$I(\alpha_{\text{pol}}) = I_0 (1 + K \cdot \cos(2(\alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{pol}}))) , \quad (2.28)$$

wobei α_{pol} den Winkel der Polarisation des Anregungslasers bezüglich der Natriumvorwärtsrichtung angibt.

Wie in Abschnitt 2.2 besprochen, tragen im Falle von Atom-Atom-Stößen wenige Trajektorien zum Alignment bei. Wegen der geringen Anzahl der Summanden können anhand eines experimentell bestimmten Alignments eine Reihe von Aussagen über die Lage der Condonvektoren gemacht werden, wenn die inkohärente Näherung gilt (siehe hierzu Gleichung 2.25). Abbildung 2.9 illustriert dies anhand eines mit klassischen Trajektorien gerechneten Beispiels für einen NaKr-Stoß. Bei positiver Verstimmung (rechts) ist der Winkel zwischen den beiden Condonvektoren recht klein, so daß der Kontrast groß ist. Da es sich um den Σ - Σ -Übergang handelt, zeigen die Beiträge der einzelnen Trajektorien zum Zeitpunkt des Übergangs jeweils in Richtung der Kernverbindungsachse. Unter Einbezug der Gewichte der beiden Condonvektoren, liegt die Hauptachse des Alignments schließlich verschoben in Richtung des Condonvektors mit dem größeren Gewicht. Bei negativer Verstimmung (links) ist zu berücksichtigen, daß es sich um den Σ - Π -Übergang handelt, so daß die Übergangsdipolmomente jeweils senkrecht zur Kernverbindungsachse ausgerichtet sind. Durch die größere Anzahl von Trajektorien mit Condonvektoren unter verschiedenen Winkeln ist hier der Kontrast geringer.

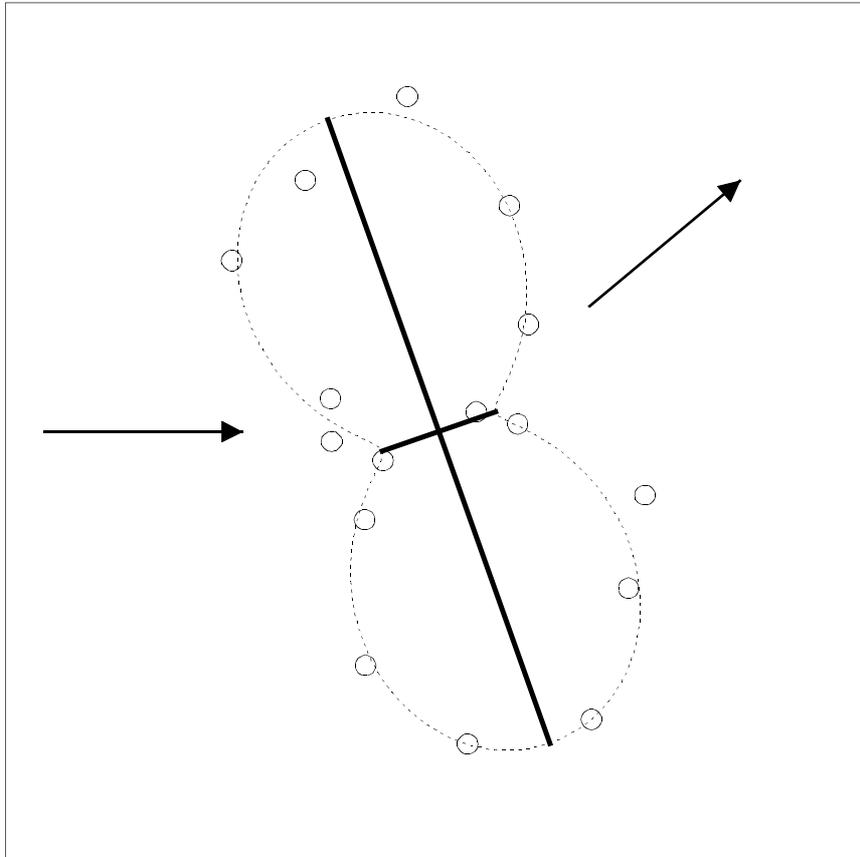


Abbildung 2.8: *Meßsignal als Funktion der Laserpolarisation für den Stoßkomplex NaNe bei einer Verstimmung von 120cm^{-1} . Die Pfeile geben die Richtung der relativen Geschwindigkeit vor und nach dem Stoß wieder. Die Kreise zeigen die Signalintensität als Funktion der Polarisation in Form eines Polardiagramms an. Der Winkel entspricht der Richtung der Polarisation, der Betrag ist proportional zur Signalstärke. Die gepunktete Linie ist ein Least-Squares-Fit von Gleichung 2.28 an die Meßergebnisse. Die beiden Balken geben die maximale und minimale Intensität an und repräsentieren die Hauptachsen A_{gg} und A_{kk} des Alignmenttensors in der Streuebene.*

Erweitert man das Experiment nun auf Atom-Molekülstöße, so erhält man für jede mögliche Ausrichtung des Moleküls zum Zeitpunkt des Übergangs unterschiedliche Condonvektoren und Trajektorien. Wenn die zusätzlichen Freiheitsgrade des Moleküls nicht vor dem Stoß präpariert und nach dem Stoß analysiert werden können, tragen alle Trajektorien zum Alignmenttensor bei. Dementsprechend ist zunächst keine Abhängigkeit des Signals von der Polarisation des anregenden Lichtes zu erwarten. Erste Experimente an Atom-Molekül-Stößen in [20] zeigten jedoch für manche Stoßpartner durchaus eine Struktur im Alignment. Da zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen keine theoretischen Vergleichsdaten zur Verfügung standen, konnten diese Ergebnisse nur qualitativ interpretiert werden. In dieser Arbeit wird eine systematische Untersuchung von Atom-Molekülstößen durchgeführt. Diese können anhand inzwischen berechneter Potentialflächen und Übergangsdipolmomente [4] interpretiert werden.

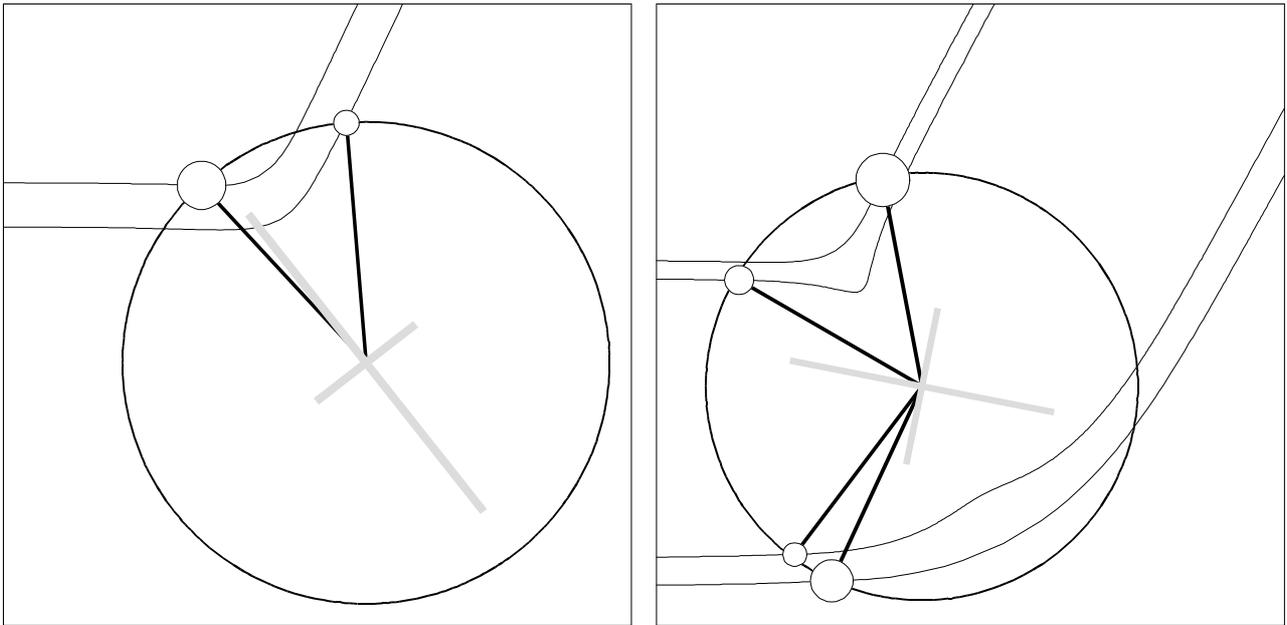


Abbildung 2.9: *Klassische Trajektorien für den Kernabstandsvektor beim NaKr-System und einer Verstimmung von 120 cm^{-1} (links; $\theta_{cm} = 63.9$ Grad; Relativgeschwindigkeit $v_{rel} = 881\text{ m/s}$) und -100 cm^{-1} (rechts; $\theta_{cm} = 61.7$ Grad; Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß $v_{rel} = 1006\text{ m/s}$). Der große Kreis stellt den Condonradius dar. Die kleinen Kreise markieren die Orte einer möglichen Anregung, wobei die Durchmesser proportional zu den Gewichtungsfaktoren der jeweiligen Anregung sind. Die zugehörigen Striche repräsentieren die Condonvektoren. Die beiden grauen Balken stellen den Alignmenttensor dar.*

2.4. Zeitaufgelöste Beobachtung des Alignments im Stoß

2.4.1. Einleitung

Durch die Wahl der Wellenlänge des Anregungsphotons wird bei den bisher besprochenen Experimenten der Condonradius festgelegt. Die Variation der Wellenlänge erlaubt somit die Bestimmung des Übergangsdipolmoment für verschiedene geometrische Anordnungen der Stoßpartner. Prinzipiell ist es auf diese Weise möglich, sukzessiv die Veränderung des Übergangsdipolmomentes während eines kompletten Stoßes abzubilden. Bei diesen Abbildungen handelt es sich jeweils nur um Momentaufnahmen. Die Zeitspanne, die zwischen diesen Momenten verstrichen ist, wird mit dem Experiment nicht festgelegt. Die direkte Beobachtung der Dynamik eines Stoßprozesses hätte eine Reihe von Vorzügen. Befindet sich der Stoßkomplex in einem bestimmten Molekülzustand, so ist mit dem Übergangsdipolmoment auch die Position der Stoßpartner zueinander bekannt. Mit der Kenntnis der zeitlichen Veränderung der räumlichen Anordnung kann der genaue Potentialverlauf bestimmt werden. Des Weiteren kann in den Bereichen, wo die Molekülpotentiale so dicht beieinander liegen, daß es zu Kopplungseffekten kommt, der zeitliche Einfluß der Kopplung untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Realisierbarkeit der zeitaufgelösten Beobachtung von Atom-Atom-Stößen abgeschätzt sowie erste Experimente durchgeführt. Im folgenden wird sukzessiv erörtert, wie ein solches Experiment auf der Basis der bisherigen Experimente ohne Zeitauflösung durchgeführt werden kann, welche Randbedingungen hierfür erfüllt sein müssen und mit welchen Ergebnissen zu rechnen ist.

2.4.2. Anregungsschema

Die bisher untersuchten optischen Stöße ohne Zeitauflösung laufen typischerweise auf einer Subpikosekunden-Zeitskala ab, wie man anhand einer klassischen Abschätzung zeigen kann. Zur zeitaufgelösten Untersuchung derartig schneller Prozesse stehen bisher nur Femtosekunden-Laserpulse zur Verfügung. Die Pulsdauer dieser ultrakurzen Laserpulse ist klein genug, um die Zeitstruktur von Stößen auflösen zu können. Realisiert werden kann diese Auflösung durch zwei fs-Pulse im Rahmen der Pump-Probe-Technik. (Siehe hierzu auch Abschnitt 3.3.2.1.) Dabei regt der erste Laserpuls (Pump-Puls; $h\nu_1$) den Stoßkomplex erstmalig an und definiert einen Zeitnullpunkt, zu dem die Propagation (die zeitliche Entwicklung) des Stoßes im angeregten Zustand beginnt. Nach einer Verzögerungszeit Δt erfolgt die zweite Anregung durch den Probe-Puls $h\nu_2$ (siehe Abbildung 2.10). Durch die Wahl der Zentralwellenlänge der Laserpulse wird wiederum festgelegt, bei welchen Kernabständen die Übergänge stattfinden können. Dementsprechend ist die zweite resonante Anregung nur dann möglich, wenn die Pump-Probe-Verzögerungszeit Δt der Zeit für die Propagation des Stoßes im ersten angeregten Zustand zwischen den beiden Condonpunkten entspricht. Auf diese Weise kann durch Variation von Δt und Detektion des zweiten angeregten Zustandes die Dynamik im ersten angeregten Zustand untersucht werden.

Sowohl beim Pump- wie auch beim Probeschritt kann durch Variation der Lichtpolarisation die Form und Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes bestimmt werden. Im Gegensatz zu den Experimenten ohne Zeitauflösung kommt es hierbei jedoch im allgemeinen nicht zur Interferenz der einzelnen Trajektorien, da diese jeweils andere Pump-Probe-Verzögerungszeiten erfordern. Somit kann im Idealfall jede Trajektorie einzeln vermessen werden. Ein Beispiel für eine solche einzelne Trajektorie ist schematisch in Abbildung 2.11 dargestellt. Beim ersten Condonradius $r_{C,1}$ erfolgt ebenso wie in Abbildung 2.10 die Anregung in den $A^2\Pi$ -Zustand. Der Stoß propagiert weiter und nach dem Umkehrpunkt entfernen sich die Kerne wieder voneinander. Beim zweiten Condonradius

$r_{c,2}$ erfolgt die Anregung in den $D^2\Sigma$ -Zustand. Zur Bestimmung der Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes muß wie bei den Experimenten ohne Zeitauflösung eine winkelaufgelöste Detektion des angeregten Stoßproduktes erfolgen. Hierfür muß, wie in Kapitel 3 gezeigt wird, dieses Stoßprodukt durch ein weiteres Nachweisphoton $h\nu_3$ (siehe Abbildung 2.10) angeregt werden.

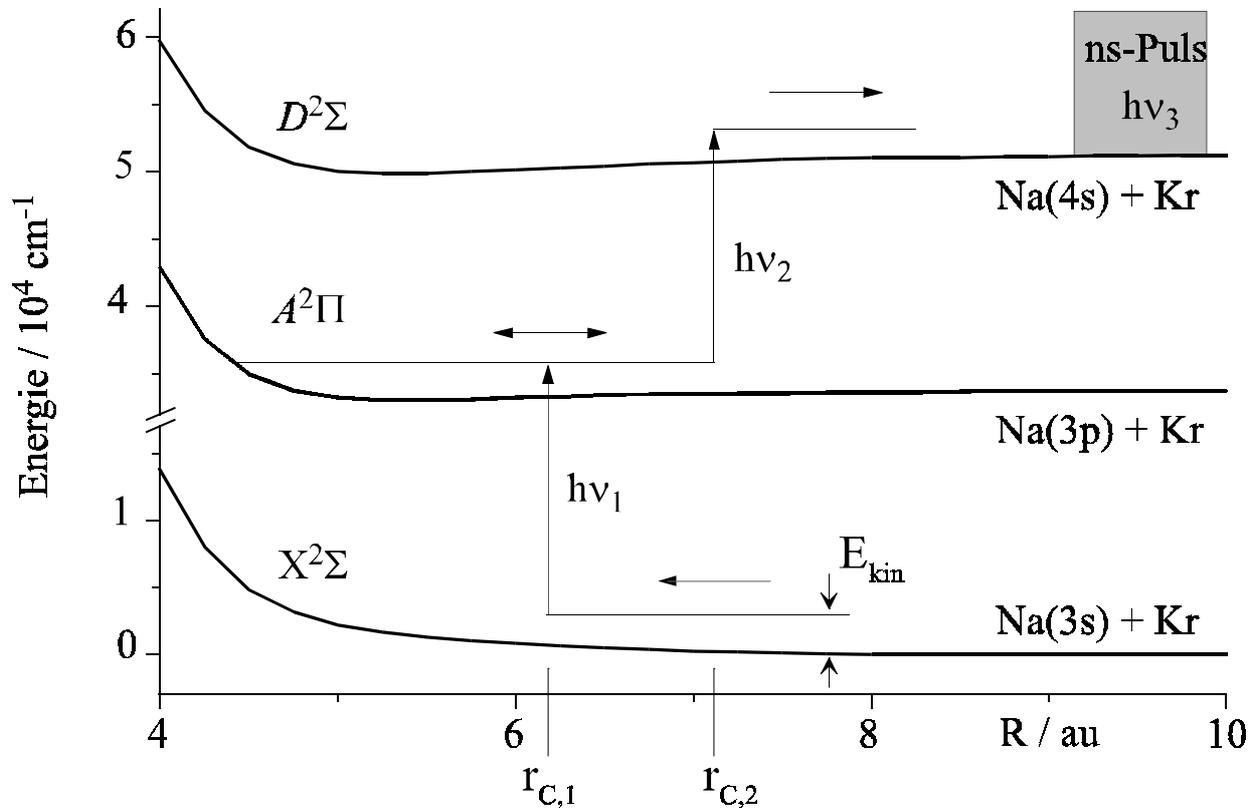


Abbildung 2.10: Anregungsschema der zeitaufgelösten Untersuchung von Atom-Atom-Stößen am Beispiel des Stoßpaares NaKr

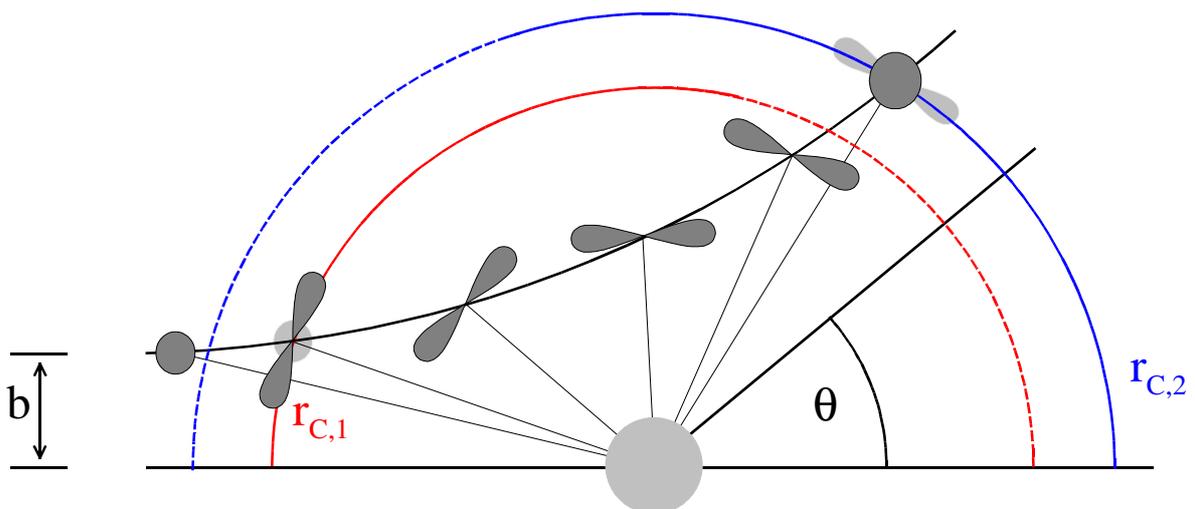


Abbildung 2.11: Klassisches Trajektorienbild im Schwerpunktsystem zur zeitaufgelösten Untersuchung von Atom-Atom-Stößen

2.4.3. Wahl der Stoßpartner

Für die ersten Versuche zur Realisierbarkeit des Experiments wurde ein möglichst einfaches und erfolgversprechendes Stoßsystem ausgewählt. Als erster Stoßpartner wurde Natrium festgelegt. Natrium wurde bisher bei allen in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Experimenten erfolgreich verwendet, so daß die notwendige praktische Erfahrung bereits vorhanden ist. Dies betrifft vor allem die Verwendung der angeregten Natriumatome nach dem Stoß als Indikator für das Stattfinden eines optischen Stoßes.

Als zweiter Stoßpartner wurde ein Edelgas ausgewählt. Natrium-Edelgas-Stöße wurden bereits im Rahmen von nicht zeitaufgelösten Experimenten ausführlich untersucht. Da es sich um Atom-Atom-Stöße handelt, erhält man kontrastreiche Alignmenttensoren. Die für das Experiment relevanten Na-Edelgas-Potentiale [16, 17] standen zur Verfügung um Rechnungen mit klassischen Trajektorien durchzuführen. Anhand dieser Rechnungen wurden im Vorfeld (siehe die folgenden Abschnitte 2.4.4 bis 2.4.6) erfolgsversprechende Arbeitsbereiche für das Experiment gewählt. Von Argon über Krypton nach Xenon sind die Steigungen der Potentiale und Differenzpotentiale beim Stoß mit Natrium steiler. Wie in Abschnitt 3.3.2.1 erläutert wird, besitzen Femtosekundenlaserpulse eine große spektrale Breite. Im Falle von Argon sind bei den Übergängen die Differenzpotentiale so flach, daß aufgrund der spektralen Breite der fs-Laserpulse die Anregung in einem großen Kernabstandsbereich stattfinden kann. Dieser große Übergangsbereich bewirkt eine Verschlechterung der zeitlichen Auflösung des Experimentes. Steilere Differenzpotentiale wie bei Krypton oder in einem noch viel stärkeren Maße bei Xenon wirken diesem Effekt dementsprechend entgegen. Wegen der hohen Steilheit der einzelnen Potentiale bei Xenon verläuft der eigentliche Stoß hier jedoch viel schneller als bei den anderen Stoßpartnern. So schnell, daß auf der Basis der zeitlichen Pulsbreite der für die Experimente zur Verfügung stehenden fs-Laserpulse, keine sinnvolle Auflösung des Stoßprozesses hätte stattfinden können. Aus diesem Grund wurde als Mittelweg Krypton als Stoßpartner für die Natrium-Atome ausgewählt.

2.4.4. Ablenkfunktionen und Pump-Probe-Rechnungen

Zur eben besprochenen Auswahl der Stoßpartner sowie der Festlegung der Arbeitsbereiche im Experiment wurden auf der Basis von klassischen Trajektorien Rechnungen zum zeitlichen Verlauf der Stöße durchgeführt. Mit Hilfe dieser Rechnungen erhält man einen ersten Eindruck des zu erwartenden Signalverlaufes in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit und den Polarisierungen der Anregungslaser.

In Abschnitt 2.2 wurde Gleichung 2.15 hergeleitet:

$$t(r_2) - t(r_1) = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \int_{r_1}^{r_2} dr \left(E_i - E_0 \frac{b^2}{r^2} - V_i(r) \right)^{-\frac{1}{2}} . \quad (2.15)$$

Mit ihrer Hilfe kann in Teilabschnitten der Trajektorien, in denen der Kernabstand zur Parametrisierung der Trajektorie geeignet ist, im klassischen Modell die Zeitdifferenz bestimmt werden, die ein Stoßkomplex im Potential $V_i(r)$ benötigt, um vom Kernabstand r_1 nach r_2 zu gelangen. Durch schrittweise Integration entlang der jeweiligen Trajektorie und unter Berücksichtigung der jeweiligen Potentialwechsel bei der Pump- und Probe-Anregung kann hiermit der zeitliche Verlauf des Stoßes sowie die nötige Zeitdifferenz zwischen der Pump- und Probe-Anregung numerisch berechnet werden. Abbildung 2.12 zeigt zwei Beispiele für solche Berechnungen. Dargestellt sind klassische Trajektorien im reduzierten Schwerpunktsystem. Im linken Bild wurde für den Pump-Laser eine positive Verstimmung von $+600 \text{ cm}^{-1}$ gewählt, im rechten Bild eine negative Verstimmung von -440 cm^{-1} . Die Verstimmung des Probe-Lasers beträgt

jeweils -260 cm^{-1} .

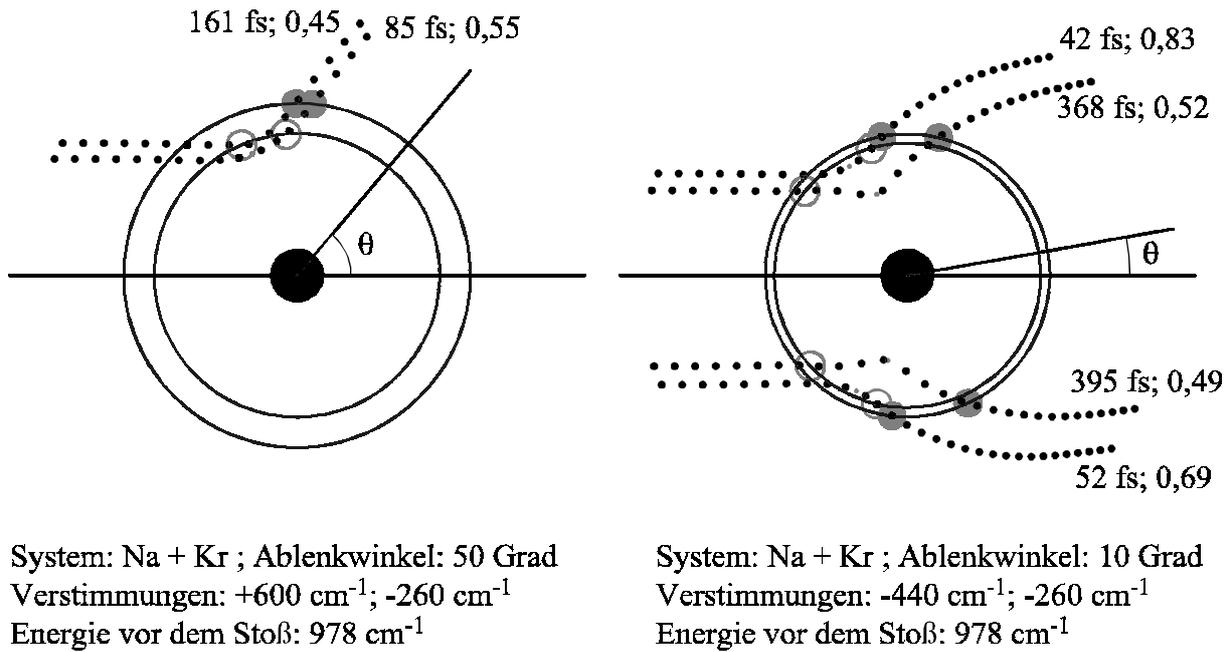


Abbildung 2.12: *Klassisch berechnete zeitliche Abläufe von Stößen; die großen Kreise sind die Condonkreise, die kleinen leeren Kreise die Punkte der ersten Anregung, die kleinen vollen Kreise die der zweiten Anregung; die schwarzen Punkte markieren den Verlauf der Trajektorien und markieren äquitemporale Fortschritte im Stoßprozeß von jeweils 50 fs. Am Ende der Trajektorien sind jeweils die dazugehörigen Pump-Probe-Verzögerungszeiten sowie die Gewichtsfaktoren w_j angegeben.*

Man erhält bei positiver Verstimmung zwei und bei negativer Verstimmung vier Trajektorien, die zum gleichen Ablenkwinkel führen. In Abbildung 2.13 sind die zu Abbildung 2.12 gehörigen Ablenkfunktionen dargestellt. Wie man sieht, gibt es bei negativer Verstimmung des ersten Anregungslasers für große Ablenkwinkel sogar sechs Trajektorien, die zum gleichen Ablenkwinkel führen (z.B. je zwei Trajektorien bei $+160 \text{ Grad}$, -160 Grad und $-200 \text{ Grad} \hat{=} +160 \text{ Grad}$). Wie man in Abbildung 2.12 erkennt, können die beiden Trajektorien bei positiver Verstimmung des Pump-Lasers durch die Pump-Probe-Verzögerungszeit (85 fs und 161 fs) voneinander unterscheiden werden. Bei negativer Verstimmung des Pump-Lasers liegen die Zeiten für jeweils zwei Trajektorien jedoch recht nah beieinander (42 fs und 52 fs sowie 368 fs und 395 fs), so daß sie bedingt durch die Auflösung im Experiment nicht unterschieden werden können. Diese Paare können jedoch durch die Polarisation des ersten anregenden Lasers voneinander separiert werden, da die zugehörigen Condonvektoren fast senkrecht zueinander stehen (siehe Abbildung 2.12). Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß für die experimentelle Durchführung Femtosekundenpulse mit einer zeitlichen Länge von 80 bis 100 fs zur Verfügung stehen, wurden für die ersten Experimente die Verstimmungen des rechten Beispiels realisiert. Diese Entscheidung wurde dadurch bestärkt, daß bei den Experimenten mit einem starken Fehlsignal im Bereich des zeitlichen Überlapps der beiden fs-Pulse zu rechnen ist. (Siehe hierzu Kapitel 4.2, in dem die Konkurrenzprozesse diskutiert werden.) Aus diesem Grund war anzunehmen, daß die Meßsignale für Pump-Probe-Verzögerungszeiten im Bereich kleiner 100 fs schwerer aufzulösen sind, während im Bereich von 350 fs bis 400 fs dieser Konkurrenzprozeß keine signifikante Rolle mehr spielen sollte.

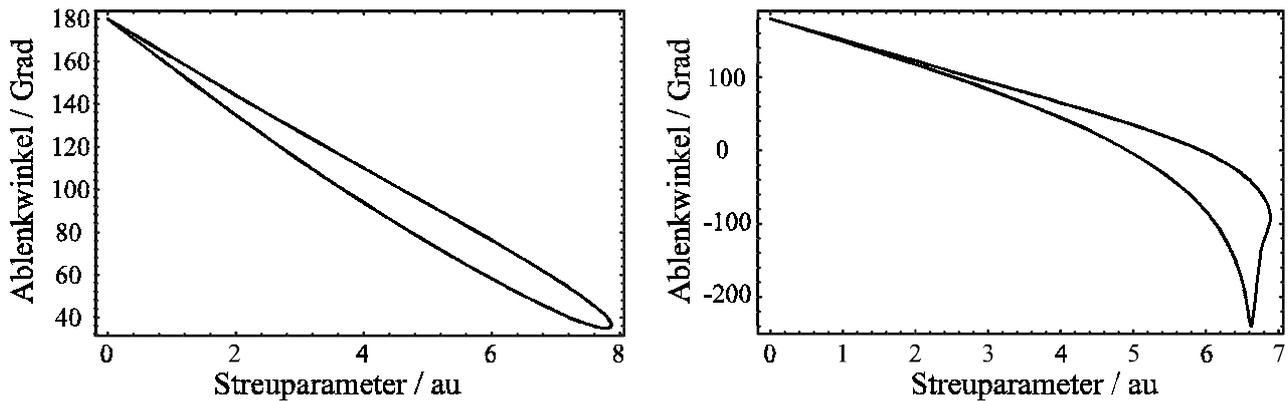


Abbildung 2.13: Die zu den Abbildungen aus 2.12 gehörenden Ablenkfunktionen;
 links: Verstimmungen $+600\text{ cm}^{-1}$ und -260 cm^{-1}
 rechts: Verstimmungen -440 cm^{-1} und -260 cm^{-1}

2.4.5. Flugzeitverteilung des detektierten Signals

Nachdem geklärt wurde, bei welchen Pump-Probe-Verzögerungszeiten mit einem Meßsignal zu rechnen ist, soll im folgenden erörtert werden, unter welchen Anfangsbedingungen das im Detektor nachgewiesene Signal welche zeitliche Form besitzt. Diese Frage ist insofern von großer Bedeutung, da sich hierbei zeigt, ob sich allein durch die Art der Detektion das gewünschte Meßsignal von Fehlsignalen unterscheiden läßt, die beispielsweise durch elastische Streuung von Natrium-Atomen erzeugt werden.

Die Detektion erfolgt durch den Einzelnachweis von Natrium-Atomen nach einer Flugstrecke s . Ist der Nachweis flugzeit aufgelöst, erhält man in der Summe über alle Ereignisse eine Flugzeitverteilung, aus der sich die Geschwindigkeiten der Natrium-Atome nach dem Stoß bestimmen lassen. Vor dem Stoß haben die Krypton-Atome durch die Verwendung eines Krypton-Düsenstrahls eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung. Die Natrium-Atome haben im ersten experimentellen Aufbau eine thermische Verteilung. Abbildung 2.14 zeigt, welche Flugzeitverteilung der Natrium-Atome nach dem Stoß unter einem Labor-Streuwinkel von 10 Grad auf der Basis einer rein kinematischen Rechnung zu erwarten ist, wenn diese vor dem Stoß eine thermische Geschwindigkeitsverteilung mit $T = 760\text{ K}$ besitzen und mit Krypton-Atomen einer festen Anfangsgeschwindigkeit ($v = 380\text{ m/s}$) streuen. Die Atom-Strahlen kreuzen sich unter einem Winkel von 90 Grad. Es sind die Verteilungen für einen elastischen und inelastische Stöße gezeigt. Die Flugstrecke nach dem Wechselwirkungsgebiet beträgt 70 cm. Links sind die korrekt transformierten Verteilungen abgebildet. Zum Formvergleich wurden im rechten Bild die Maxima der Verteilungen auf Eins normiert. Bei der Transformation ist zu berücksichtigen, daß sich eine nichtlineare Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Natrium-Atome vor dem Stoß v_{Na} und nach dem Stoß $u_{\text{Na}}(v_{\text{Na}})$ ergibt. Deshalb muß die Signalthöhe der Verteilung ebenfalls wie folgt umgerechnet werden. Sei $S(v_{\text{Na}})$ die Natrium-Geschwindigkeitsverteilung vor dem Stoß und $S'(u_{\text{Na}})$ die nach dem Stoß, so ergibt sich:

$$S'(u_{\text{Na}}) = S(v_{\text{Na}}(u_{\text{Na}})) \cdot \left| \frac{dv_{\text{Na}}(u_{\text{Na}})}{du_{\text{Na}}} \right| \quad (2.29)$$

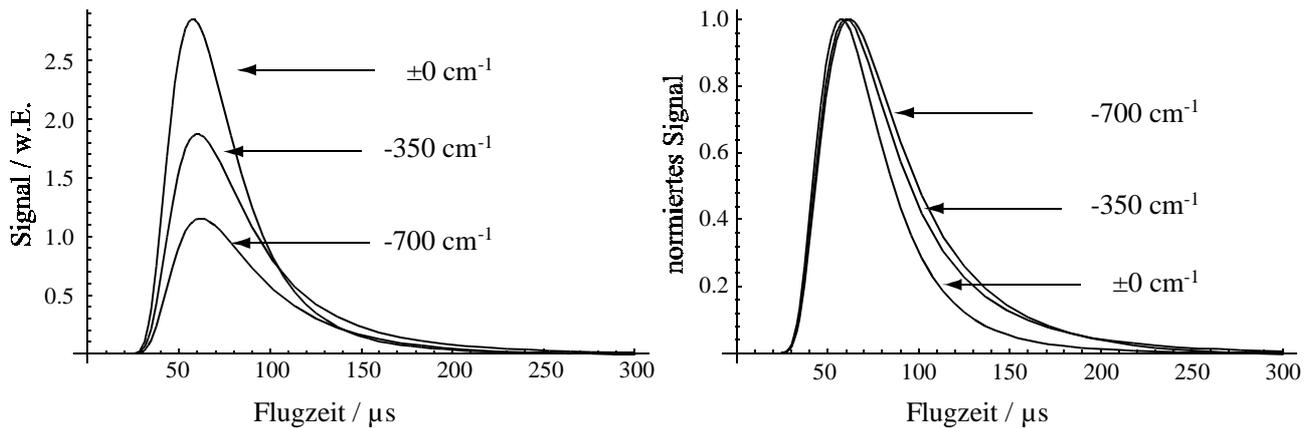


Abbildung 2.14: Transformation einer thermischen Flugzeitverteilung von Natrium-Atomen (Temperatur $T = 760 \text{ K}$, Flugstrecke 70 cm) bei festem Energieverlust (0 cm^{-1} , -350 cm^{-1} und -700 cm^{-1}) im Stoß mit Krypton-Atomen ($v = 380 \text{ m/s}$). Der Streuwinkel der Natrium-Atome im Laborsystem beträgt 10 Grad . Die Teilchenstrahlen der Streupartner kreuzen sich unter 90 Grad .

links: Transformation mit korrekter Signalhöhentransformation
rechts: normierte transformierte Signale

Zur Umrechnung in eine Flugzeitverteilung folgt weiter:

$$\tilde{S}(\tilde{t}) = S'(u_{\text{Na}}) \cdot \left| \frac{du_{\text{Na}}(\tilde{t})}{d\tilde{t}} \right| \Rightarrow$$

$$\tilde{S}(\tilde{t}) = S(v_{\text{Na}}(u_{\text{Na}}(\tilde{t}))) \cdot \left| \frac{dv_{\text{Na}}(u_{\text{Na}})}{du_{\text{Na}}} \right| \cdot \frac{s}{\tilde{t}^2} \quad (2.30)$$

mit der Flugstrecke s . Diese Höhenanpassung hat zur Folge, daß sich, wie in Abbildung 2.14 zu sehen ist, der Energieverlust im Stoß nicht in einer massiven Verschiebung der Verteilung bemerkbar macht. Zwar nimmt die Höhe der Verteilung ab, daß Maximum der Verteilung verschiebt sich jedoch nur geringfügig. Die Verbreiterung der Verteilung mit wachsendem Energieverlust kann experimentell nur dann aufgelöst werden, wenn die Verteilung durch eine große Anzahl von Meßereignissen nur mit kleinen Fehlern versehen ist. Das gezeigte Beispiel verdeutlicht, daß bei einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung der Natrium-Atome vor dem Stoß nicht mit unterscheidbaren Anteilen im Flugzeitspektrum für elastisch und inelastisch gestreute Atome zu rechnen ist. Will man eine solche Trennung dennoch erreichen, so muß die Geschwindigkeitsverteilung der Natrium-Atome vor dem Stoß stärker eingeschränkt werden. Eine Möglichkeit hierzu ist die Verwendung eines Düsenstrahls [37]. Natrium neigt jedoch zur Bildung von Dimeren bei der Düsenstrahlexpansion. Aus diesem Grund wurde die Verwendung eines Natrium-Düsenstrahls zunächst nicht weiter verfolgt, da sich bei den Experimenten ohne Zeitauflösung Indizien dafür ergeben haben, daß Dimere für ein zusätzliches Fehlsignal sorgen. Es ist aber möglich, daß besagtes Fehlsignal nicht bei der Anregung mit Femtosekundenlasern auftritt und diese Form der Geschwindigkeitssektion ein gangbarer Weg ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Einengung der Natrium-Geschwindigkeitsverteilung vor dem Stoß ist die Verwendung eines Choppers. Ausgehend von einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung wird hierbei der Atom-Strahl durch ein Chopperrad geblockt und nur für ein Zeitintervall Δt

geöffnet. Dies engt die Geschwindigkeitsverteilung im Strahl zunächst nicht ein. Erfolgt die optische Anregung der Atome jedoch, bezogen auf die Öffnung des Choppers, nach der Zeitspanne t , so werden nur diejenigen Atome angeregt, deren Geschwindigkeit v im Intervall

$$v \in \left[\frac{s'}{t+\Delta t}; \frac{s'}{t} \right]$$

liegt. Dabei ist s' die Strecke zwischen dem Chopperrad und dem Ort der Anregung. Abbildung 2.15 zeigt nochmals die Flugzeitverteilung von Abbildung 2.14-links, wobei nur diejenigen Anteile eingetragen wurden, deren zugehörige Natrium-Geschwindigkeit vor dem Stoß im Bereich von 1000 m/s und 1200 m/s liegt. Bei einem Energieverlust von -700 cm^{-1} kann hier einfach zwischen den elastisch und inelastisch gestreuten Bereichen im Spektrum unterschieden werden. Bei Experimenten mit einem Energieverlust von -350 cm^{-1} müßte die Geschwindigkeitsverteilung der Natrium-Atome vor dem Stoß weiter eingeschränkt werden, damit eine klare Trennung erreicht wird. Die genaue Einstellung der Geschwindigkeitsselektion des Natrium-Atomstrahls ergibt sich erst direkt im Experiment, da bei diesem einfachen Modell weder die Geschwindigkeitsverteilung der Krypton-Atome, noch die jeweiligen Apparatefunktionen und der Einfluß der optischen Anregung berücksichtigt wurden.

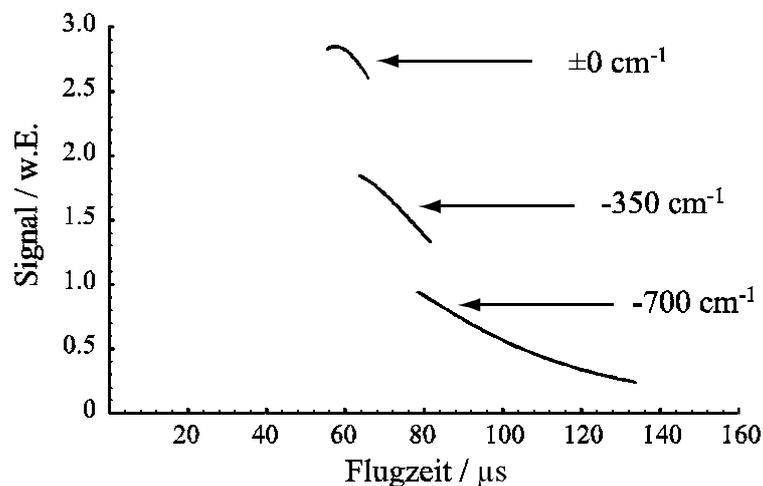


Abbildung 2.15: Transformation eines Abschnitts einer thermischen Flugzeitverteilung von Natrium-Atomen (Temperatur $T = 760 \text{ K}$, Flugstrecke 70 cm) bei festem Energieverlust (0 cm^{-1} , -350 cm^{-1} und -700 cm^{-1}) im Stoß mit Krypton-Atomen ($v = 380 \text{ m/s}$) zu Beginn der Flugstrecke. Es wurden nur die Natrium-Atome mit einer Anfangsgeschwindigkeit zwischen 1000 m/s und 1200 m/s aufgetragen. Der Streuwinkel der Natrium-Atome im Laborsystem beträgt 10 Grad . Die Teilchenstrahlen der Streupartner kreuzen sich unter 90 Grad .

2.4.6. Signalabschätzung

Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Experimenten ohne Zeitauflösung werden bei den Experimenten mit Zeitauflösung zwei Femtosekundenlaserpulse anstelle von einem Nanosekundenlaserpuls verwendet. Aufgrund dieser Änderung ist zu erwarten, daß es zu einer Änderung in der Signalintensität kommt. Im folgenden soll abgeschätzt werden, mit welcher Signalstärke bei den Experimenten zu rechnen ist.

Abgesehen vom veränderten Anregungsschema und den anderen Laserpulsen wird der gleiche

experimentelle Aufbau verwendet. Aus diesem Grund ist es naheliegend, die Signalintensität eines vergleichbaren Experimentes ohne Zeitauflösung entsprechend den Veränderungen zu skalieren, um eine Abschätzung für die erwartete Signalintensität bei einem zeitaufgelösten Experiment zu erhalten. Tabelle 2.1 faßt die Einflußgrößen zusammen. Hierbei wurde davon ausgegangen, daß die Teilchendichten der Atom-Strahlen in beiden Experimenten gleich groß sind. Als Grundlage für die Skalierung dient ein ns-Experiment im Stoßsystem NaKr bei einer Pulsenergie von 100 μJ und einer Verstimmung von $+100\text{ cm}^{-1}$. Unter diesen experimentellen Bedingungen erhält man eine Signalstärke von etwa zwei Ereignissen pro Laserschuß.

	ns-Experiment	fs-Experiment	fs-Experiment	Skalierungsfaktor	
		Ohne Chopper	Mit Chopper	Ohne	Mit
Anregungslaser 1	$P_{\text{Anregung}} = 0,025$	$P_{\text{Pump}} = 0,4$	$P_{\text{Pump}} = 0,4$	16	16
Anregungslaser 2	entfällt	$P_{\text{Probe}} = 0,8$	$P_{\text{Probe}} = 0,8$	0,8	0,8
Nachweiswahrscheinlichkeit	P_{NW}	P_{NW}	P_{NW}	1	1
Detektoröffnungswinkel	1	4	4	4	4
Laserpulsdauer	16 ns	80 fs	80 fs	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Verlust durch Verstimmung	1	0,6	0,6	0,6	0,6
Verlust durch Chopper	1	1	0,3	1	0,3
	Ohne Chopperaufbau		Mit Chopperaufbau		
Gesamtskalierungsfaktor	$1,5 \cdot 10^{-4}$		$4,6 \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 2.1: Skalierung zwischen nicht-zeitaufgelöstem und zeitaufgelöstem Experiment

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Anregungslaser (P_{Anregung} , P_{pump} , P_{Probe}) wurden anhand der Landau-Zener-Formel (siehe Gleichungen 2.20 bis 2.22) abgeschätzt. Für das fs-Experiment wurden die geplanten Verstimmungen von -440 cm^{-1} und -260 cm^{-1} sowie die verfügbaren Laserintensitäten angesetzt. Die Maximalintensität des verwendeten fs-Probepulse kann jedoch bereits so groß sein, daß es zu einer Sättigung des Übergangs kommt. Während dieser Übergang bereits gesättigt ist, kann ein möglicher Konkurrenzprozeß möglicherweise noch weiter mit der Intensität anwachsen. Aus diesem Grund wird im Experiment die Laserintensität in etwa so eingestellt, daß der Sättigungsbereich noch nicht erreicht ist. Dies ist ungefähr bei einer Übergangswahrscheinlichkeit von 80% der Fall. Der Nachweisübergang von Na(4s) nach Na(np) ist dem bisher verwendeten von Na(3p) nach Na(nd) ähnlich. Seine Effizienz dürfte wegen der größeren Lebensdauer des nachzuweisenden Zustands und der günstigeren Oszillatorenstärke eher etwas größer sein. Alle sonstigen Bedingungen, die einen Einfluß auf die Nachweiswahrscheinlichkeit haben wie die Transferwahrscheinlichkeit der Rydbergatome über die Flugstrecke und die Effizienz des Rydbergdetektors bleiben im wesentlichen unverändert. Somit wird für die nicht zeitaufgelösten und die zeitaufgelösten Experimente von der gleichen Effizienz des Nachweisprozesses (P_{NW}) ausgegangen. Zur Erhöhung der Signalrate wird für die zeitaufgelösten Experimente eine viermal größere Detektoröffnung verwendet. Dies ist vertretbar, solange keine winkelaufgelösten Präzisionsmessungen durchgeführt werden sollen. Den größten Einfluß auf die Veränderung der Signalstärke hat die Pulsdauer der Anregungslaser. Während eines Laserschusses können alle Stoßkomplexe mit der entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeit angeregt werden, die innerhalb der Pulsdauer den Condonradius passieren. Je kürzer die Pulsdauer ist, desto weniger Stoßkomplexe werden angeregt.

Insgesamt ergibt sich damit ein Skalierungsfaktor von $2,6 \cdot 10^{-4}$. Durch die große negative Gesamtverstimmung tragen jedoch nicht alle Natrium-Atome der thermischen Geschwindigkeitsverteilung zum Experiment bei. Etwas mehr als 60% der Atome besitzen nicht genügend kinetische Energie für die Verstimmung, so daß sich ein effektiver Skalierungsfaktor von $1,5 \cdot 10^{-4}$ ergibt. Das Vergleichs-ns-Experiment hat eine Signalstärke von etwa zwei Ereignissen pro Laserschuß. Damit ergibt sich für das geplante Experiment eine Signalstärke von $3 \cdot 10^{-4}$ Ereignissen pro Laserschuß. Bei der Verwendung des Chopperaufbaus zur Geschwindigkeitsselektion der Na-Atome reduziert sich der Anteil der relevanten Natrium-Atome nochmals je nach Einstellung der Selektion. Für die durchgeführten Experimente kommt es hierdurch nochmals zu einer Reduktion auf etwa 30%, was ungefähr $9 \cdot 10^{-5}$ Ereignissen pro Laserschuß entspricht. Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß bei den geplanten Experimenten mit Zeitauflösung Fehlsignale aus Konkurrenzprozessen in einem weit größeren Maß unterdrückt werden müssen. Des weiteren ist eine hohe Repetitionsrate des Experiments vonnöten, um innerhalb einer realistischen Meßzeit ein interpretierbares Meßergebnis zu erzielen.

Kapitel 3

Technische Umsetzung der Experimente

3.1. Überblick

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente werden in Hochvakuumkammern betrieben, damit die Stoßpartner nur im Kreuzungsgebiet der Strahlen definiert miteinander wechselwirken. Bei den Experimenten mit wie auch ohne Zeitauflösung unterscheiden sich die Streuapparaturen nur in einigen wenigen Details, auf die im folgenden jeweils hingewiesen wird. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Experimente.

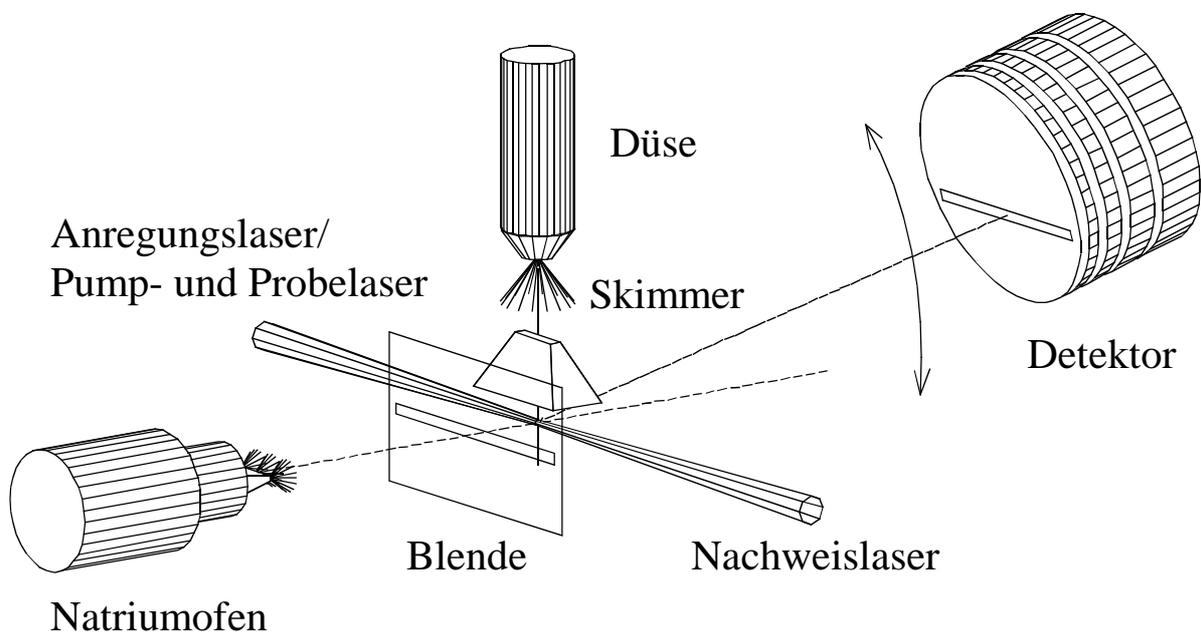


Abbildung 3.1: *Experimenteller Aufbau in der Streuapparatur*

Primärstrahl	ns-Experiment	fs-Experiment (1)	fs-Experiment (2)
Abstand Ofen - WW-Gebiet ¹	68mm	30.2mm	106.5mm
Abstand Ofen - Blende	61mm	23.3mm	99.5mm
Blendenöffnung	10.0mm · 1.0mm	10.0mm · 1.0mm	10.0mm · 1.0mm
10 Kapillaren auf 11.8mm	Ø 0.8mm	Ø 0.8mm	Ø 0.8mm
Länge der Kapillaren	8.0mm	8.0mm	8.0mm
typische Reservoir-Temperatur	ca. 650K	560K - 640K	560K - 640K
typische Ofenkopf-Temperatur	850K - 930K	850K - 930K	850K - 930K
Teilchendichte im WW-Gebiet	ca. $4 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$	$4 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}$	$2 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}$; ²
Sekundärstrahl	ns-Experiment	fs-Experiment	
Abstand Düse - WW-Gebiet	11.05mm	11.0mm	
Abstand Düse - Skimmer	6.03mm	6.0mm	
Skimmeröffnung	5.38mm · 0.76mm	5.29mm · 0.83mm	
Düsenöffnung	Ø 0.2mm	Ø 0.2mm	
Reservoirtemperatur	290K	290K	
Reservoirdruck	100 - 300mbar	200 – 300mbar	
Translationstemperatur Edelgas	etwa 5K	etwa 5K	
Translationstemperatur Molekül	40K - 60K	---	
Teilchendichte im WW-Gebiet	$.5 \cdot 10^{20} - 1.5 \cdot 10^{20} \text{m}^{-3}$	$1 \cdot 10^{20} - 1.5 \cdot 10^{20} \text{m}^{-3}$	
Detektor	ns-Experiment	fs-Experiment	
Abstand Drehachse - Blende	66.6mm ± 0.2mm	71.6mm ± 0.4mm	
Abst. Blende - Ionisationsgebiet	6.0mm	6.0mm	
Eintrittsblende	30.4mm · 2.7mm	30mm · 8mm	

Tabelle 3.1: *Abmessungen und Arbeitsbereiche der Streuapparatur. Bei den fs-Experimenten wurden zwei unterschiedliche Anordnungen für den Primärstrahl verwendet. In Anordnung (2) wurde der Abstand Ofen-Blende vergrößert und ein Chopperrad zur Geschwindigkeitsselektion der Natriumatome eingefügt.*

Die wesentlichen Komponenten sind ein Zweikammer-Natriumofen mit Blende, eine Düse für den Edelgas- beziehungsweise Molekül-Überschallstrahl, die Anregungs- und der Nachweislaser (auf den in Abschnitt 3.2.1 eingegangen wird), sowie der Detektor. Bei den ns-Experimenten werden eine gepulste Düse und nur ein Anregungslaser, bei den fs-Experimenten eine kontinuierlich betriebene Düse und zwei Anregungslaser (Pump- und Probeler) verwendet. Die von Ofen und Düse erzeugten Teilchenstrahlen kreuzen sich im Wechselwirkungsgebiet unter einem Winkel von

¹ Wechselwirkungsgebiet

² Diese Werte der Teilchendichte beziehen sich auf den Fall, bei dem Chopperrad nicht eingebaut ist. Mit dem Chopperrad ist der Wert, abhängig von den Einstellungen des Choppers, kleiner.

90°. Die von den Teilchenstrahlen aufgespannte Ebene wird als Streuebene bezeichnet. Die Laserstrahlen werden gegenläufig durch Fenster in die Apparatur eingekoppelt und treffen im Wechselwirkungsgebiet senkrecht auf die Streuebene. Durch die Blende vor dem Natriumofen, den Skimmer vor der Düse sowie ein Blendensystem für die Laser sowohl innerhalb wie außerhalb der Streukammer wird erreicht, daß das Wechselwirkungsgebiet auf einen zylindrischen Bereich eingeschränkt wird. Dieser ist etwa 10 Millimeter lang und hat einen Durchmesser von einem Millimeter. Der Detektor ist in der Streuebene um das Wechselwirkungsgebiet schwenkbar. Der Streuwinkel wird jeweils gegenüber der Richtung des Natriumstrahls angegeben. Die Position des Detektors in Abbildung 3.1 wird als negativer Laborwinkel definiert. Der Natriumofen befindet sich in einer gesonderten Kammer innerhalb der Hauptkammer der Streuapparatur. Hierdurch werden Verunreinigungen der übrigen Komponenten – insbesondere die der Laser-Einkoppelfenster – verhindert. Bepumpt wird die Hauptkammer durch eine 2000 l/s Öldiffusionspumpe mit anschließender Drehschieberpumpe (25 m³/h). Auch die Düse befindet sich in einer separaten Kammer, welche durch eine eigene Turbomolekularpumpe (1000 l/s) bepumpt wird. Als Vorpumpe dient hier ebenfalls eine Drehschieberpumpe (30 m³/h). Diese differentielle Pumpstufe für die Düse sorgt dafür, daß selbst beim kontinuierlichen Betrieb der Düse der Druck in der Hauptkammer für das Experiment ausreichend klein ist (ca. $2 \cdot 10^{-4}$ mbar beim kontinuierlichen Betrieb und einem Düsen-Reservoirdruck von 300 mbar). Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die Abmessungen der verwendeten Streuapparaturen sowie der typischen Teilchenstrahlintensitäten. Die einzelnen Komponenten werden im folgenden näher beschrieben.

3.2. Festlegung der Stoßkinematik

3.2.1. Einleitung

Um das Alignment durch Variation der Polarisation des anregenden Lasers messen zu können, müssen die relative Anordnung der Stoßpartner zueinander und deren Zustände zum Zeitpunkt der Anregung definiert präpariert werden. In Gaszellenexperimenten ist dies nicht möglich, da sich die Stoßpartner aus allen Raumrichtungen treffen. Ein detektiertes Signal ist hier jeweils die Summe über alle Streuwinkel. Abhilfe verschafft hier die Verwendung von gekreuzten Atomstrahlen und die winkelaufgelöste Detektion eines Stoßproduktes.

Allgemein gilt, daß es in einem elastischen Zweiteilchenstoß zwölf Geschwindigkeits-Parameter gibt: zwei Teilchen vor und nach dem Stoß mit jeweils drei Geschwindigkeitskomponenten. Von diesen zwölf Parametern müssen aber nur acht bestimmt werden, da die restlichen vier durch drei Gleichungen der Impulserhaltung und eine der Energieerhaltung definiert sind. In der Energieerhaltungsgleichung wird der Energieverlust oder -gewinn durch die optische Anregung berücksichtigt. Von den noch verbleibenden acht Parametern sind weitere vier bereits bekannt, wenn besagter Aufbau mit gekreuzten Teilchenstrahlen verwendet wird. Jeder gerichtete Teilchenstrahl legt zwei Parameter fest. Die winkelaufgelöste Detektion eines Produkts ergibt zwei weitere Parameter. Somit ist die gesamte Stoßkinetik definiert, wenn zusätzlich der Betrag der Anfangsgeschwindigkeiten der beiden Teilchen bekannt ist. Handelt es sich bei einem der Stoßpartner um ein Molekül, bei dem es im Stoß zu intramolekularen energetischen Veränderungen kommen kann, so muß eine weitere Geschwindigkeitskomponente bestimmt werden. Bei einem Teil der durchgeführten Experimente besitzt der Natrium-Strahl eine thermische Geschwindigkeitsverteilung, so daß die Anfangsgeschwindigkeit der Natrium-Atome nicht fest definiert ist. Aus diesem Grund wird hier als weiterer Parameter der Geschwindigkeitsbetrag der Natrium-Atome nach dem Stoß gemessen. Dies genügt für die meisten Stoßpartner, um die gesamte Stoßkinetik eindeutig festzulegen.

Damit nur ein Stoßprodukt detektiert werden muß, wird sowohl Betrag wie auch Richtung der Natrium-Geschwindigkeit nach dem Stoß bestimmt. Ein Meßverfahren hierfür ist die Flugzeitanalyse der Natrium-Atome, da durch eine entsprechend große Flugstrecke sowie eine kleine Detektoröffnung neben einer guten Geschwindigkeitsauflösung gleichzeitig auch eine gute Winkelauflösung erreicht wird. Nach dem Stoß befinden sich die Natrium-Atome wie besprochen in einem angeregten Zustand Na^* . Es bietet sich an, die Natrium-Atome in diesem angeregten Zustand zur Detektion zu verwenden, da sie dann von den Natrium-Atomen unterschieden werden können, die nicht an einem optischen Stoß beteiligt waren und dementsprechend noch im Grundzustand vorliegen.

Die Lebensdauern der im Experiment angeregten Zustände ($Na(3p)$ beziehungsweise $Na(4s)$) liegen typischerweise in der Größenordnung von einigen zehn Nanosekunden. Sinnvolle Flugstrecken für eine winkelaufgelöste Detektion im untersuchten thermischen Regime erfordern jedoch Flugzeiten im Bereich von hundert Mikrosekunden. Will man also diese Art des Nachweises verwenden, so muß das angeregte Natrium-Atom in einen langlebigeren Zustand transferiert werden. Zustände mit einer ausreichend großen Lebensdauer sind die Rydbergzustände des Natriums. Dementsprechend werden im Experiment die angeregten Natrium-Atome direkt nach dem Stoß durch einen zweiten Laser (den sogenannten Nachweislaser) in einen Rydbergzustand transferiert:



Anschließend durchlaufen die Rydbergatome eine festgelegte Flugstrecke, bevor sie in einem Detektor winkel- und geschwindigkeitsaufgelöst nachgewiesen werden. Die experimentelle Umsetzung sowie die genauen experimentellen Daten dieses Nachweisverfahrens werden in Abschnitt 3.2.4 näher erörtert.

3.2.2. Primärstrahl

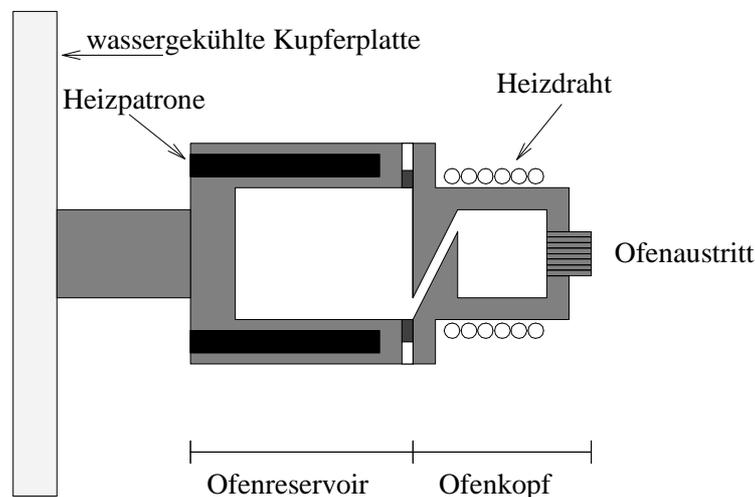


Abbildung 3.2: Erzeugung des Natrium-Primärstrahls in einem Zweikammerofen

Als Primärstrahl wird in allen durchgeführten Experimenten ein Natrium-Atomstrahl verwendet. Bei der Erzeugung eines solchen Strahls liegen im Natrium-Dampf eines Ofens neben den gewünschten Natrium-Atomen auch Dimere und größere Moleküle vor. Zur Vermeidung dieser Moleküle im Atomstrahl wird ein Zweikammerofen gemäß Abbildung 3.2 verwendet [33]. In der hinteren Kammer, dem Ofenreservoir, wird das Natrium mit Temperaturen von etwa 600K verdampft. Diese Kammer ist durch einen Kanal mit einer zweiten, dem Ofenkopf, verbunden. Der

Ofenkopf wird auf Temperaturen um 900K gehalten und enthält zehn Kapillaren als Austrittsöffnungen. Durch die höhere Temperatur im Ofenkopf werden die im Natrium-Dampf enthaltenen Natrium-Moleküle dissoziiert. Hierdurch ist der Anteil der Moleküle im erzeugten Strahl kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ [34]. Der Natrium-Ofen befindet sich in einer wassergekühlten Kupferkammer. Die Wände dieser Kammer dienen als Kühlfalle für das Natrium, welches nicht durch die Blende in das Wechselwirkungsgebiet gelangt. Die Blende begrenzt den Strahl auf das Wechselwirkungsgebiet. Damit die Blende nicht innerhalb kürzester Zeit durch eine Ansammlung von Natrium verschlossen wird, hat sie nur einen kleinen thermischen Kontakt zur gekühlten Kupferkammer und wird durch angeschlossene Heizelemente auf etwa 100 bis 150K erwärmt. Abbildung 3.3 zeigt das gemessene Natriumstrahlprofil einmal mit und einmal ohne elastische Streuung am Sekundärstrahl. Aufgetragen über den Laborstreuwinkel ist die Summe der Signalintensitäten für alle Geschwindigkeiten der Natriumatome. Diese Winkelverteilung wird zur Bestimmung der Vorwärtsrichtung mit dem Detektor vermessen. Hierzu wird das Natrium mit einem Mehrphotonenprozeß direkt in einen Rydbergzustand angeregt. Mit diesem Verfahren ist die Bestimmung der Vorwärtsrichtung mit einer Unsicherheit von 0.2 Grad möglich. In Abbildung 3.4 ist die Geschwindigkeitsverteilung der in Vorwärtsrichtung beim Detektor ankommenden Natriumatome dargestellt. Die Meßergebnisse stimmen sehr gut mit der im verwendeten Arbeitsbereich des Ofens (hier: Knudsenbereich) erwarteten thermischen Verteilung überein. Bezüglich der Bestimmung der in Tabelle 3.1 angegebenen Teilchendichten des Natrium-Atomstrahls im Wechselwirkungsgebiet sowie weitere Details siehe [20].

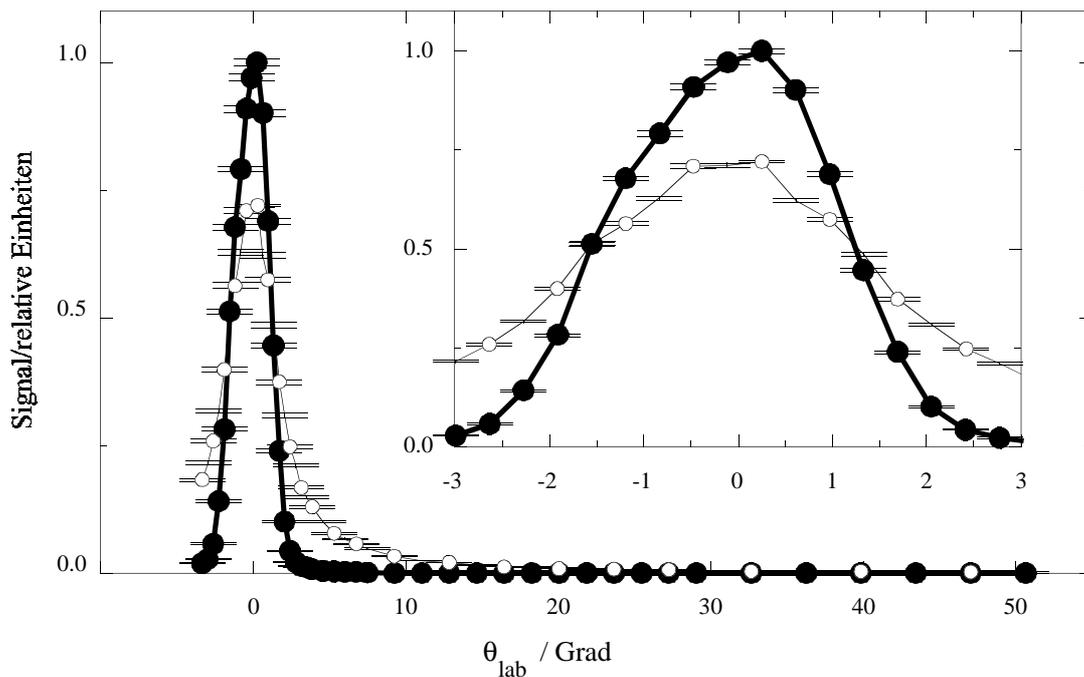


Abbildung 3.3: Profil des Natriumstrahls einmal ohne Sekundärstrahl (dunkle Punkte) und einmal elastisch am Sekundärstrahl gestreut (helle Punkte)

Zur Festlegung der Stoßkinematik ist eine Einengung der Geschwindigkeitsverteilung des Primärstrahls wünschenswert. Eine Möglichkeit hierfür ist, wie bereits in Abschnitt 2.4.5 besprochen, die Verwendung eines Chopperrades zur Selektion eines bestimmten Geschwindigkeitsbereiches aus der thermischen Verteilung. Abbildung 3.5 zeigt schematisch den im Rahmen der fs-Experimente in Betrieb genommenen Aufbau. Die Daten des Chopperrades sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Die Form des Spaltes im Chopperrad ist so gewählt, daß die

Öffnungszeit über die gesamte Spalllänge in etwa konstant ist. Das Chopperrad wird durch einen DC-Motor der Firma Faulhaber angetrieben, mit dem etwa bis zu 1200 Umdrehungen pro Sekunde erreicht werden können. Zur Geschwindigkeitsselektion genügt in diesem Aufbau ein einziges Chopperrad, da die Funktion des zweiten notwendigen Choppers durch die gepulsten Laser übernommen wird. Die kalte Blende verhindert eine Erwärmung und damit eine thermische Verformung der Chopperscheibe. Eine solche Verformung könnte zu einer Unwucht führen, die den Motor und die Halterungslager beschädigt. Die Öffnung der kalten Blende ist etwas größer als die der heißen Blende, so daß sich dort keine Natriumansammlungen bilden können. Die heiße Blende wird auf einer Temperatur größer 100°C gehalten, um wiederum dort ein Zuwachsen mit Natrium zu verhindern. Die abschließende Blende entspricht der in Abbildung 3.1 gezeigten Blende. Sie trennt die Ofenkammer von der sie umgebenden Hauptkammer.

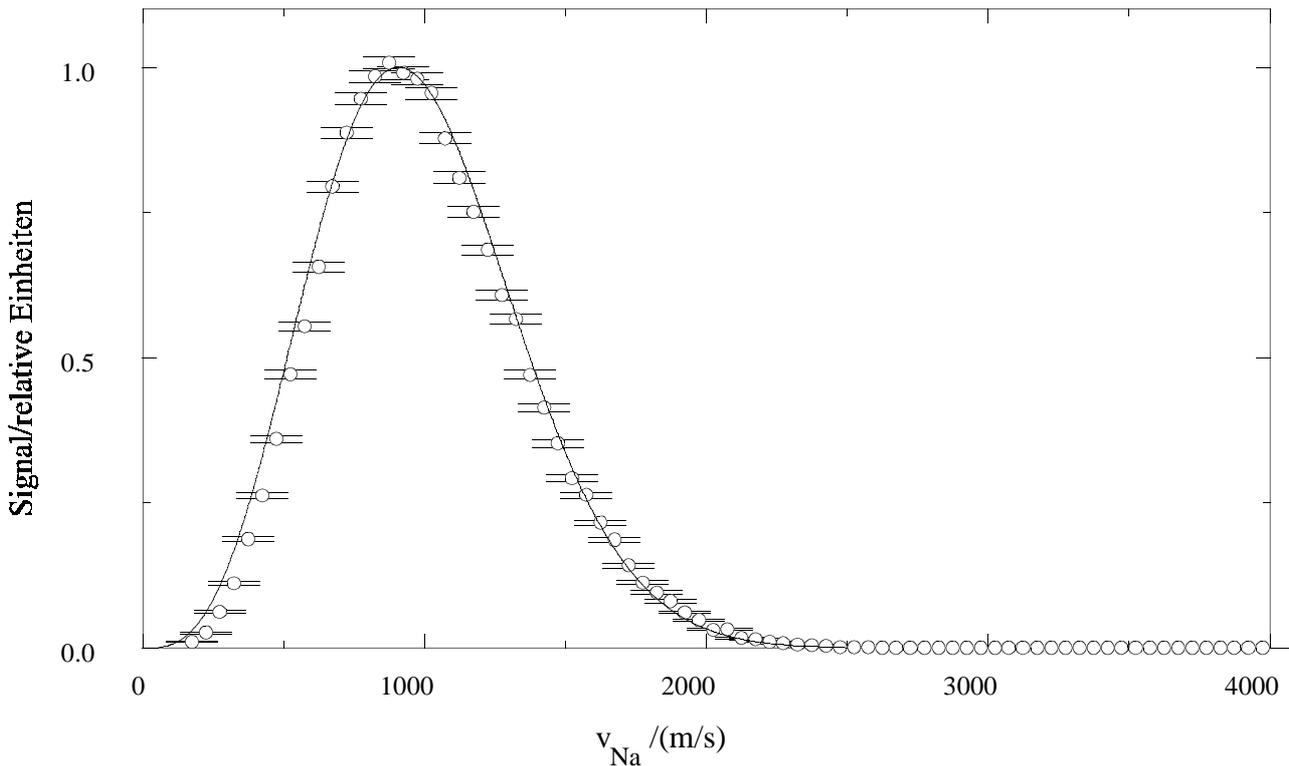


Abbildung 3.4: *Geschwindigkeitsverteilung des Natriumstrahls in Vorwärtsrichtung; die durchgezogene Linie entspricht einer theoretischen Verteilung bei einer Ofenkopf­temperatur von $T = 760\text{K}$: $f(v_{\text{Na}}) \propto v_{\text{Na}}^3 \exp(-mv_{\text{Na}}^2 / (2kT))$*

Aus dem Öffnungswinkel α und der Betriebsfrequenz f des Chopperrades ergibt sich in erster Näherung die Öffnungszeit $\tau = \alpha / (2\pi f)$. Durch die Wahl der Verzögerung zwischen Chopperöffnung und Laserschuß Δt_{CL} kann aus der thermischen Geschwindigkeitsverteilung ein bestimmter Teilbereich ausgewählt werden. Die absolute Lage des Chopperspalts ist nicht bekannt, da die Verwendung von zum Beispiel einer Lichtschranke zur Positionsbestimmung wegen ihrer schlechten Vakuumtauglichkeit beziehungsweise der Verunreinigungen durch Natrium ausscheidet. Als relatives Maß für die Spaltposition wird deswegen das Signal einer der drei um 120° versetzten Hallsonden des Antriebsmotors verwendet. Durch Bestimmung der Flugzeitverteilung für die Flugstrecke Wechselwirkungsgebiet – Detektor (in Vorwärtsrichtung) wird mittels Variation der Verzögerung Δt_{CL} die gewünschte Geschwindigkeitsselektion eingestellt. Abbildung 3.6 zeigt eine Serie von aufgenommenen Flugzeitspektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten.

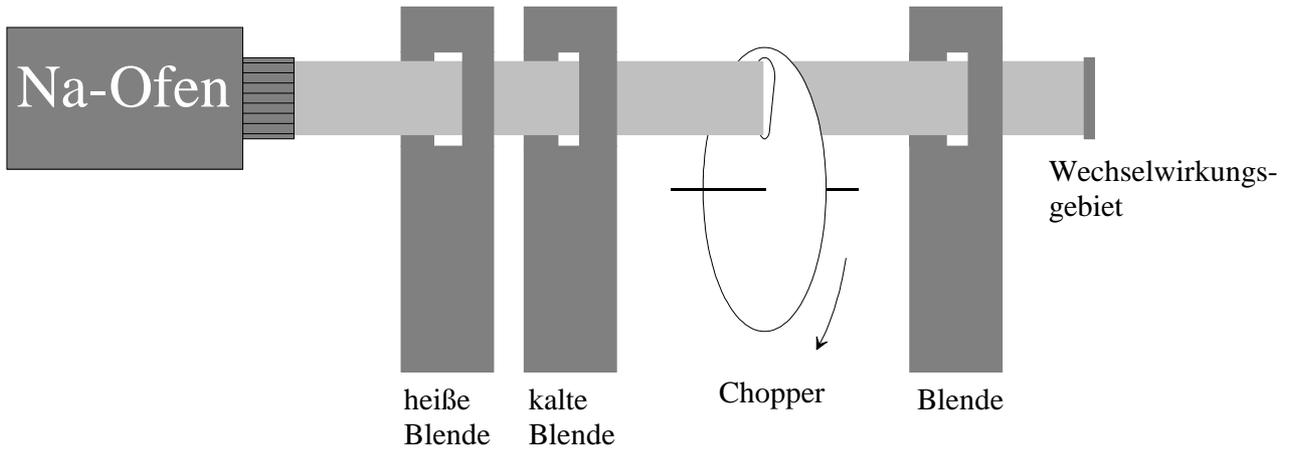


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Aufbaus mit Chopperrad im Natriumstrahl zur Geschwindigkeitsselektion.

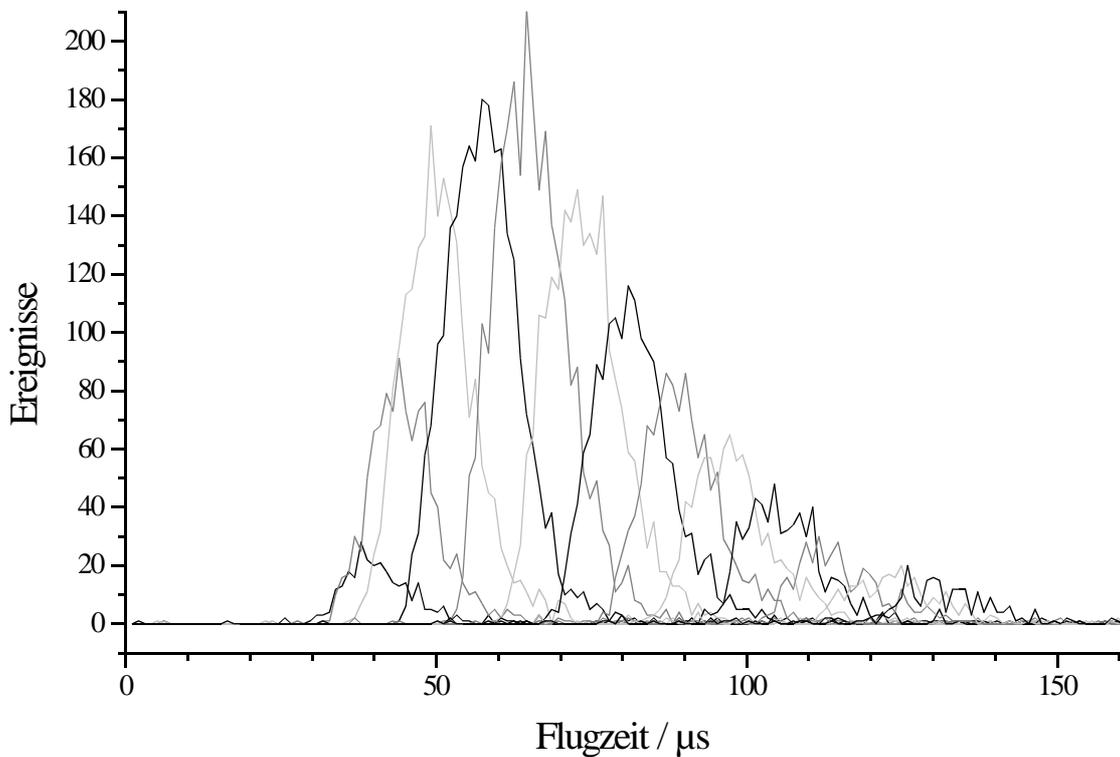


Abbildung 3.6: Flugzeitverteilungen über die Strecke Wechselwirkungsgebiet – Detektor bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Chopperöffnung und Laserschuß; der Choppermotor lief mit 250 Umdrehungen pro Sekunde.

Chopperrad	fs-Experiment
Abstand Ofenkopf – heiße Blende; Blendendicke	14mm; 1mm
Abstand Ofenkopf – kalte Blende; Blendendicke	17mm; 1mm
Abstand Ofenkopf - Chopperrad	je nach Einbau ca. 19mm-22mm
Dicke des Chopperrads am Ort des Strahls	1mm
Abstand Chopperrad – WW-Gebiet	je nach Einbau ca. 84mm-87mm
Chopperöffnung: Länge; Breite (beim Radius) in mm	10mm; .8 (24), 1.0 (34)
⇒ Öffnungswinkel α	1.8 Grad
Betriebsfrequenz des Chopperrades f	250 Hz (bis etwa 1 kHz möglich)
Öffnungszeit des Choppers bei 250 Hz	etwa 20 μ s

Tabelle 3.2: *Abmessungen des Chopperaufbaus*

3.2.3. Sekundärstrahl

Während beim Primärstrahl die Verwendung eines Überschallstrahls wegen der Bildung von Dimeren ausscheidet, tritt eine signifikante Dimerenbildung bei den für den Sekundärstrahl verwendeten Edelgasen und molekularen Gasen erst bei deutlich höheren Drücken als dem Arbeitsbereich auf. Aus diesem Grund kann für den Sekundärstrahl ein Überschallstrahl verwendet werden. Als Strahlquelle für den Überschallstrahl dient bei den ns-Experimenten eine gepulste Düse [35], bei den fs-Experimenten eine kontinuierlich betriebene Düse. Die Düse befindet sich in einer separat bepumpten Kammer, die nur über die Skimmeröffnung mit der Streukammer verbunden ist. Hierdurch wird gewährleistet, daß selbst beim kontinuierlichen Betrieb der Düse der Druck in der Hauptkammer für das Experiment ausreichend klein ist. Düse und Skimmer legen den Richtungsvektor der Teilchen des Sekundärstrahls fest. Eine Übersicht zur Theorie von Überschallstrahlen findet man bei [36, 38]. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit und Translationstemperatur wird eine Theorie nach [39, 40, 41] verwendet. Für die Edelgase ergibt sich eine Translationstemperatur von typisch 5K, für die Moleküle um 50K [20]. In [42, 43, 26] wird am Beispiel von Krypton die Anwendbarkeit der Theorie an konkreten Aufbauten überprüft. Für den Sekundärstrahl liegt der Arbeitsbereich bei einem Reservoirdruck zwischen 200 und 300 mbar. Aus der Temperatur und dem Reservoirdruck in der Düse ergeben sich eindeutig die Strahleigenschaften des Sekundärstrahls. Die aus diesen Parametern bestimmte Teilchendichte im Wechselwirkungsgebiet liegt im Bereich von 0.5 bis $1.5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Die maximal im Experiment verwendete Teilchendichte wird durch die Forderung nach der Einzelstoßbedingung festgelegt [34]. Experimentell wird die Einzelstoßbedingung anhand der elastischen Streuung des Mehrphotonensignals gemäß Abbildung 3.3 überprüft. In Vorwärtsrichtung des Natriumstrahls soll das elastisch gestreute Signal mindestens noch 2/3 des ungestreuten Signals betragen [20]. Zur Überprüfung der Funktionsweise der gepulsten Düse und zur zeitlichen Koordination der Düse mit den Laserpulsen werden die Gaspulse mit einem geeignet verschaltetem [42] Bayard-Alpert-Ionisationsvakuummeter [44, 45] ausgemessen. Die damit gemessenen Gaspulse sind etwa 0.6ms lang. Die Verzögerung zwischen der Triggerung der Düsensteuerung und der Lasertriggerung wird so eingestellt, daß der Laserpuls mit der ungestörten Pulsfront des Gaspulses, die etwa bei 70% bis 90% der maximalen Intensität des Gaspulses liegt, zusammentrifft [20].

3.2.4. Differentieller Nachweis der Stoßprodukte $\text{Na}(3p)$ und $\text{Na}(4s)$

Mit dem in Abbildung 3.1 dargestellten Detektor werden die Stoßprodukte $\text{Na}(3p)$ beziehungsweise $\text{Na}(4s)$ winkelaufgelöst nachgewiesen. Außerdem wird gleichzeitig der Betrag der Geschwindigkeit dieser Stoßprodukte bestimmt. Wie in Kapitel 3.2.1 besprochen, ist die Lebensdauer der angeregten Zustände jedoch sehr klein gegenüber der Flugzeit der Natrium-Atome zum Detektor. Aus diesem Grund werden die Natrium-Atome wie in Abbildung 3.7 dargestellt nach dem Stoß mit einem ns-Laser (den Nachweislaser) in einen definierten Rydbergzustand versetzt. Dieser Rydbergzustand ist langlebig genug, damit die Rydbergatome den Detektor erreichen.

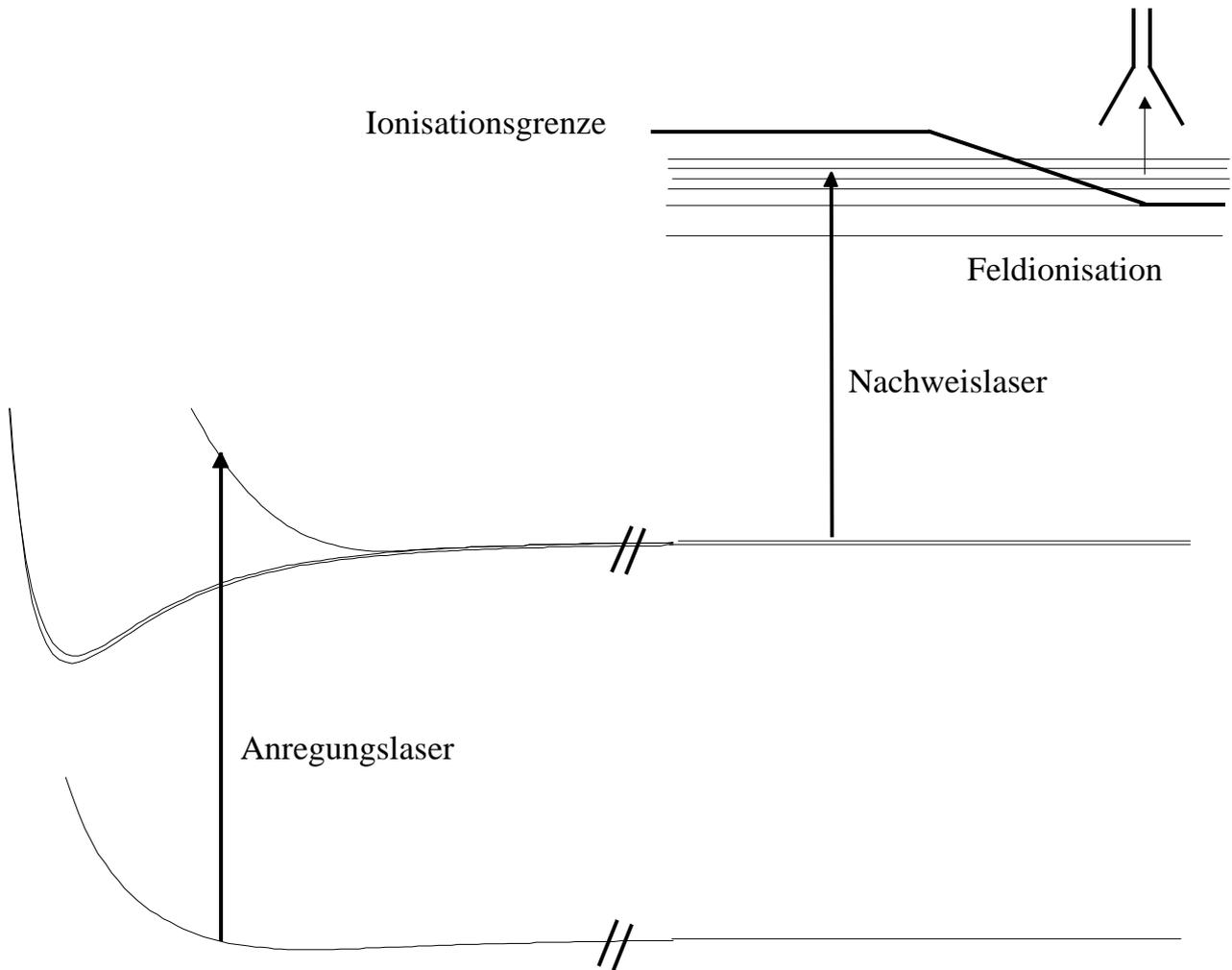


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Nachweisverfahrens: Nach dem Stoß wird das Stoßprodukt mit Hilfe eines ns-Lasers in einen definierten Rydbergzustand transferiert. Das Rydbergatom wird im Detektor feldionisiert und mit einem Channeltron nachgewiesen.

Der eigentliche Nachweis erfolgt dort über die Feldionisation der Rydbergatome und dem anschließenden Einzelteilchennachweis der Ionen in einem Einkanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron) [46]. Weitergehende Ausführungen zum sogenannten Rydbergdetektor finden sich bei [33, 47]. In [33] wurde das Nachweisschema detailliert untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß unter typischen experimentellen Bedingungen die Lebensdauer der Rydbergatome so groß ist, daß ein Anteil von 70% den Detektor erreicht. Die Nachweiswahrscheinlichkeit im Detektor beträgt

ebenfalls etwa 70%. Der Anteil der Rydbergatome, die durch Stöße mit dem Hintergrundgas ihre Richtung ändern, kann gegenüber dem Gesamtsignal vernachlässigt werden [33, 26].

Zur Überprüfung des Nachweisverfahrens und zur Einstellung der gewünschten Wellenlänge für die Anregung in den jeweiligen Rydbergzustand werden Spektren aufgenommen, bei denen das Detektorsignal als Funktion der Wellenlänge des Nachweislasers aufgenommen wird. Diese werden im folgenden kurz Rydbergspektren genannt. In den Abbildungen 3.8 und 3.9 sind die Ergebnisse solcher Spektren für die Stoßprodukte $Na(3p)$ und $Na(4s)$ dargestellt. Die angegebenen theoretischen Linienpositionen sind mit [48] berechnet, die Positionen der $Na(3p)$ -Feinstrukturniveaus sowie des $Na(4s)$ -Niveaus sind [49] entnommen.

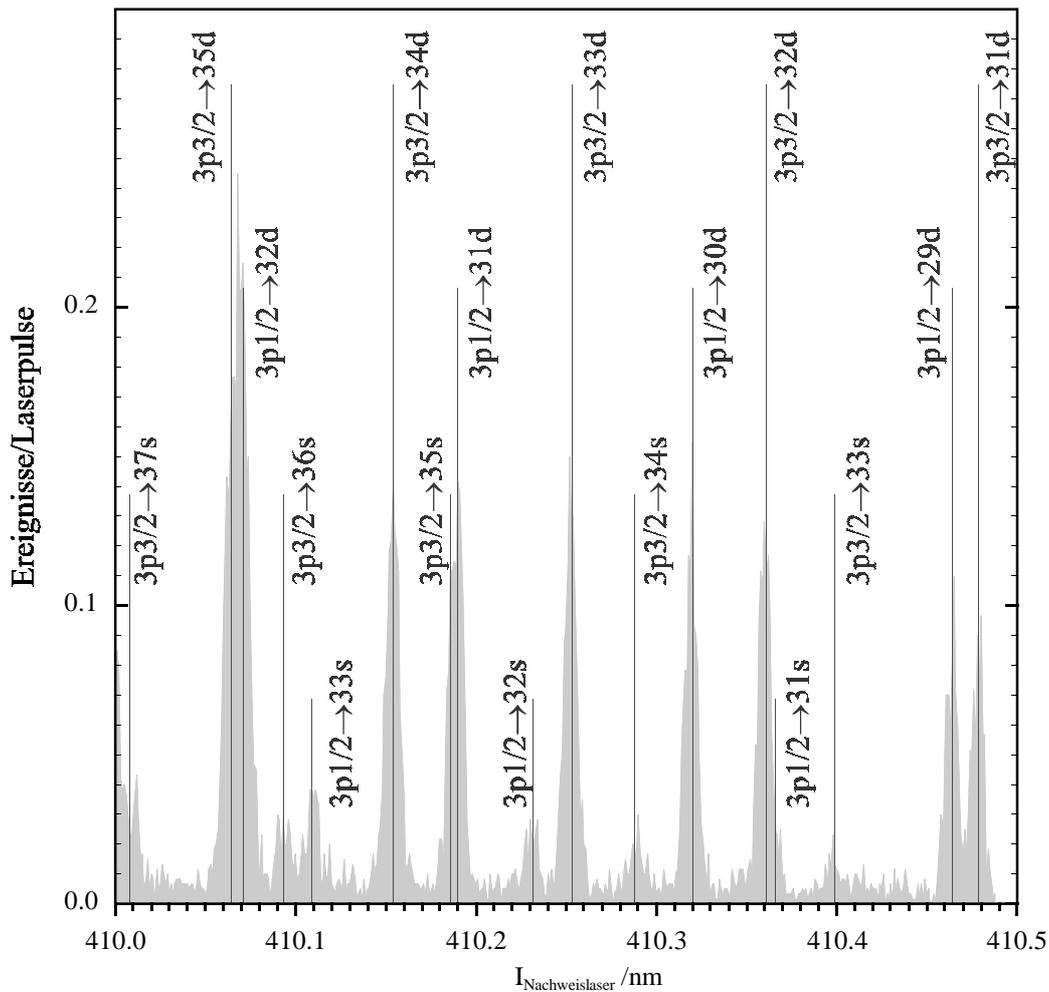


Abbildung 3.8: *Rydbergspektrum für das Stoßprodukt $Na(3p)$ bei den ns-Experimenten: Das Spektrum (graue Fläche) wurde mit dem Stoßpaar NaKr bei einer Verstimmung von 240cm^{-1} und einem Laborwinkel von 22.5 Grad aufgenommen. Die Striche geben die theoretischen Positionen der Spektrallinien, die Beschriftung den jeweiligen Übergang an.*

Der $4s$ -Zustand verfügt im Gegensatz zum $3p$ -Zustand über keine Feinstrukturaufspaltung. Außerdem sind vom $4s$ -Zustand nur optische Übergänge in p -Rydbergzustände erlaubt, während beim $3p$ -Zustand Übergänge nach s und d möglich sind. Dies führt bei den fs-Experimenten zu einem bedeutend weniger dichten Rydbergspektrum, so daß Rydbergzustände mit einer höheren Quantenzahl eindeutig angeregt werden können. Eine höhere Quantenzahl entspricht einer längeren Lebensdauer [48], und damit einer höheren Wahrscheinlichkeit, daß die Rydbergatome den

Detektor erreichen, bevor sie spontan in einen niedrigeren Zustand wechseln.

Bei den fs-Experimenten wäre es auch möglich, mit dem Pumplaser durch die Wahl einer entsprechenden Zentralwellenlänge direkt Rydbergzustände anstelle des $4s$ -Zustandes anzuregen. Hierbei würden im Falle der Anregung von NaKr-Rydbergzuständen im oder Na-Rydbergzuständen nach dem Stoß aufgrund der spektralen Breite der fs-Laserpulse gleichzeitig mehrere Rydbergzustände angeregt. Dies würde die eindeutige Identifizierung des Nachweisprozesses verhindern. Eben diese Zuordnung eines bestimmten Nachweiskanals ist jedoch ein wichtiges Werkzeug bei der Unterscheidung zwischen echtem Signal und Konkurrenzprozessen.

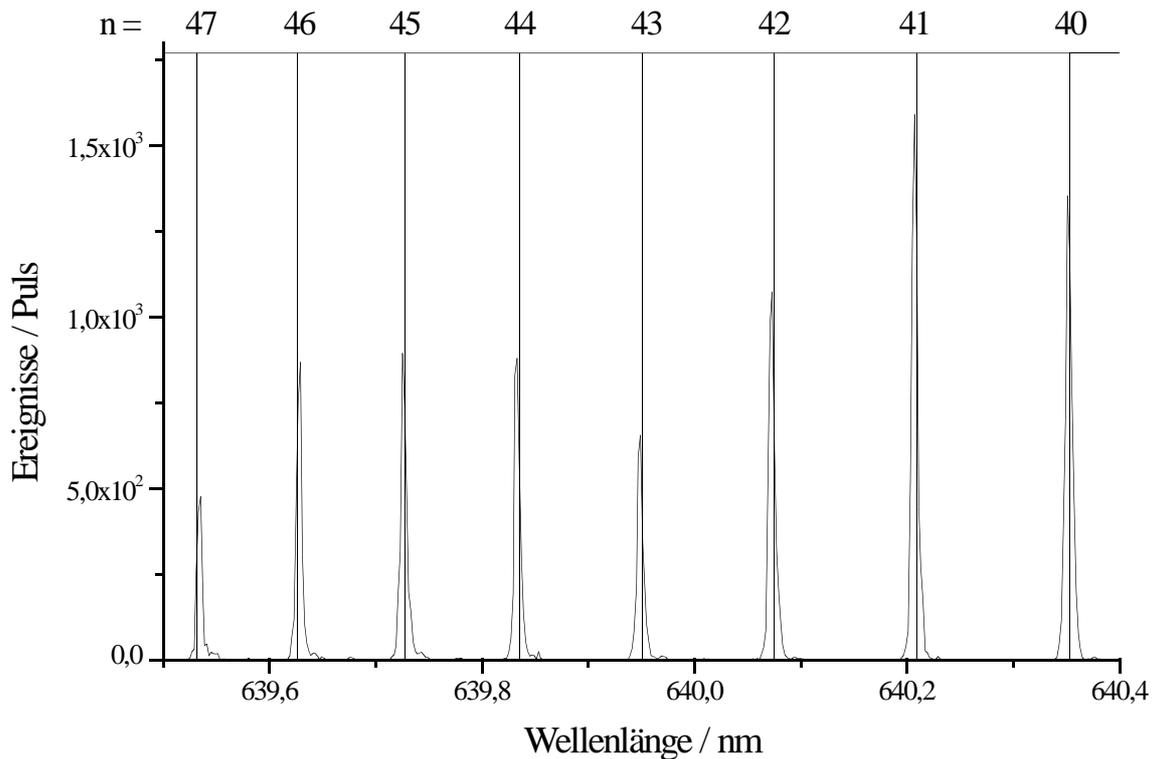


Abbildung 3.9: *Rydbergspektrum für das Stoßprodukt Na(4s) bei den fs-Experimenten: Das Spektrum wurde mit dem Stoßpaar NaKr bei resonanter Anregung des $4s$ -Zustandes und einem Laborwinkel von 10 Grad aufgenommen. Die Striche geben die theoretischen Positionen der Spektrallinien, die zugehörigen Beschriftungen den jeweils angeregten Rydbergzustand Na(np) an.*

3.3. Erzeugung, Kontrolle und Eigenschaften der Laserpulse

3.3.1. Laserpulse bei den ns-Experimenten

Im Rahmen der Experimente ohne Zeitauflösung werden die Photonen zur Anregung und zum

Nachweis mit Excimer-gepumpten Farbstofflasern der Firma Lambda-Physik erzeugt [50, 51]. Die Dauer der Farbstofflaserpulse liegt im Bereich von 12 bis 20 Nanosekunden und hängt von der Pumpleistung des Excimerlasers und dem Alter der Farbstofflösungen ab. Abbildung 3.10 zeigt ein typisches Beispiel für den zeitlichen Überlapp der Laserpulse im Wechselwirkungsgebiet. Die maximale Pulsleistung wurde jeweils auf eins normiert. Die Pulsdauern betragen 14 ns. Der Nachweislaser trifft im Wechselwirkungsgebiet vor dem Anregungslaser ein, im gezeigten Beispiel etwa 2 ns früher. Dies geschieht, damit Konkurrenzprozesse durch den Zerfall von Na(3p)-Atomen vermieden werden [33]. Die Angabe der Zeitverzögerung bezieht sich auf die Zeitpunkte, zu denen die Laser die Hälfte ihrer maximalen Leistung erreicht haben. Im Gegensatz zum zeitlichen Abstand der Maxima ist dieser Zeitabstand unabhängig von der Pulslänge der einzelnen Laserpulse. Die ns-Pulse haben spektrale Breiten von etwa 0.04 cm^{-1} [50]. Die Pulsenergie beträgt bis zu 12 mJ, die maximale Repetitionsrate im Dauerbetrieb etwa 80 Hz. Die Kalibrierung des Anregungslasers erfolgt anhand der Fluoreszenz der beiden Natrium-D-Linien, die des Nachweislasers anhand eines Rydbergspektrums (siehe Abschnitt 3.2.4). Die Unsicherheit der Kalibrierung liegt im ersten Fall bei ungefähr 0.004 nm , im zweiten Fall noch unter diesem Wert.

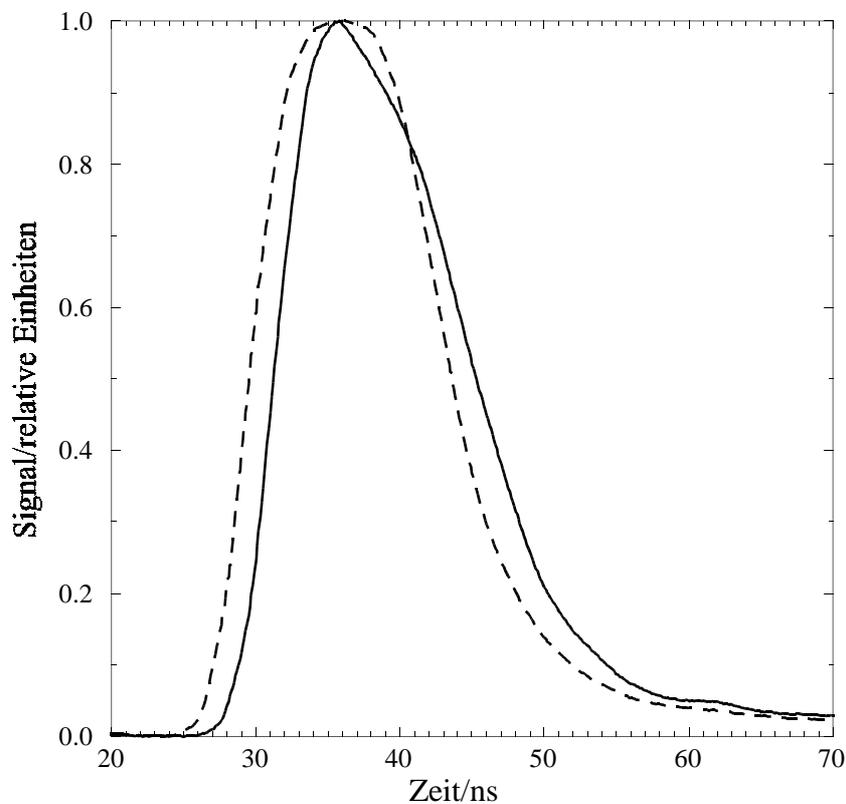


Abbildung 3.10: *Zeitlicher Überlapp der Laserpulse im Wechselwirkungsgebiet; Nachweislaser: gestrichelte Linie, Anregungslaser: durchgezogene Linie*

Unabhängig von ihrer Entstehung werden mit dem Nachweislaser alle Na(3p)-Atome nachgewiesen. Aus diesem Grund müssen im Spektrum des Anregungslasers alle Anteile, die zur resonanten Anregung $\text{Na}(3s) + h\nu_{\text{resonant}} \rightarrow \text{Na}(3p)$ führen, unterdrückt werden. Dies ist insofern von großer Bedeutung, da der Anregungslaser durch verstärkte spontane Emission (ASE) Strahlung in eben diesem Spektralbereich erzeugt. Dieser resonante Anteil der ASE wird mit einer Natrium-Argon-Dampfzelle herausgefiltert. In der Dampfzelle wird das resonante Licht absorbiert und in den gesamten Raumbereich wieder emittiert. Die Laufstrecke zwischen Dampfzelle und Streukammer ist so gewählt, daß nur ein Bruchteil von etwa $4 \cdot 10^{-7}$ der resonanten reemittierten Strahlung das

Wechselwirkungsgebiet erreichen kann. Damit wird erreicht, daß der Signalanteil von resonant angeregten Na(3p)-Atomen gegenüber dem der optisch angeregten Stoßpaaren vernachlässigt werden kann [26].

In Abbildung 3.11 ist die Führung der Laserstrahlen sowie der optische Aufbau dargestellt. Für das durchgeführte Experiment wird linear polarisiertes Licht verwendet, dessen Polarisation während des Experimentes verändert werden kann. Hierzu werden Polarisationsprismen (P) und Fresnelrhomben (F) benutzt. Die Fresnelrhomben können mittels Schrittmotoren gedreht werden, so dass die Polarisation im Experiment durch das Meßprogramm verändert werden kann. Der erreichte Polarisationsgrad liegt typischerweise bei über 95%. Die Polarisation und die Laserstrahlintensität werden jeweils hinter der Streukammer während der Messung durch Photodioden (PD) kontrolliert und zusammen mit den eigentlichen Meßdaten gespeichert. Die verwendeten Linsen (L) fokussieren die Laser jeweils fünf Zentimeter vor dem Wechselwirkungsgebiet, so dass das Wechselwirkungsgebiet möglichst gleichmäßig ausgeleuchtet wird. Dadurch, daß nicht in das Wechselwirkungsgebiet fokussiert wird, wird das Signalverhältnis zwischen nichtlinearen Konkurrenzprozessen und der optischen Anregungen von Stoßpaaren klein gehalten. Ein Blendensystem begrenzt die Ausleuchtung auf das Wechselwirkungsgebiet und erlaubt die optimale Justage des räumlichen Überlapps der beiden Laser.

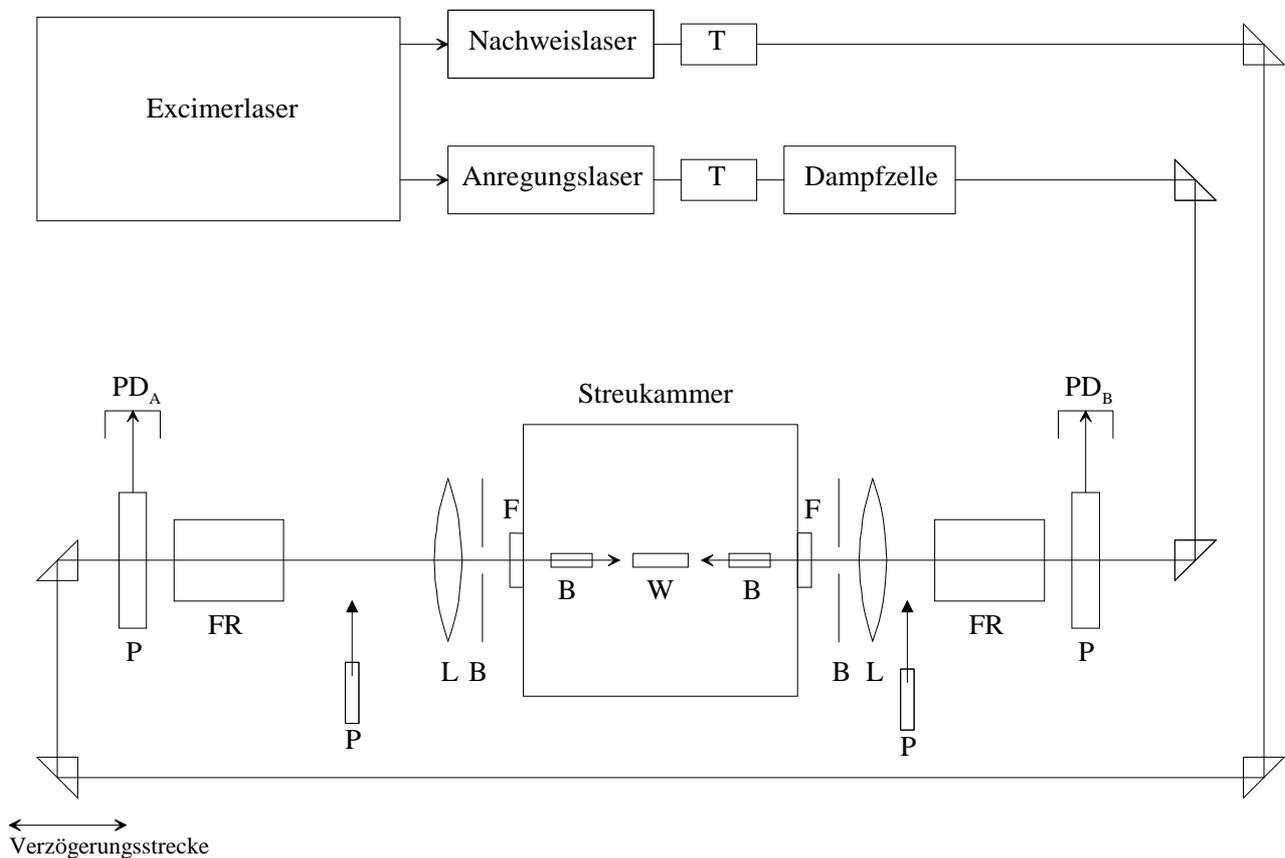


Abbildung 3.11: Skizze zur Strahlführung und den verwendeten optischen Komponenten. T: Teleskop, P: Polarisationsprisma, FR: Fresnelrhombus, L: Linse, B: Blende, F: entspiegeltes Quarzfenster, W: Wechselwirkungsgebiet, PD_A , PD_N : Photodiode für Anregungs- und Nachweislaser

3.3.2. Laserpulse bei den fs-Experimenten

3.3.2.1. Femtosekundenlasertechnologie

Stoßprozesse zwischen Atomen laufen auf einer Zeitskala im Femtosekunden-Bereich ab. Nach etwa einer Picosekunde haben sich die Stoßpartner wieder voneinander getrennt und ihre Wechselwirkung ist nur noch gering. Soll ein Stoßprozeß im Stoß zeitaufgelöst mittels optischer Anregung untersucht werden, benötigt man hierzu dementsprechend Laserpulse mit einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich. Diese fs-Laserpulse unterscheiden sich von ns-Pulsen in ihrer Technologie und Diagnose. So gibt es bei den ultrakurzen Pulsen eine Reihe von Phänomenen, die signifikante Veränderungen am experimentellen Aufbau erfordern. Eine ausführlichere Darstellung der fs-Lasertechnologie findet sich in [21, 22, 23, 24].

Als Standardtechnik für Messungen mit einer Auflösung im Femtosekundenbereich verwendet man die sogenannte Pump-Probe-Technik. In Abbildung 3.12 führt ein Laserpuls (Pump-Puls) ein System durch optische Anregung vom Zustand X in den Zustand X^* über. Nach einer Verzögerungszeit Δt wird die zeitliche Entwicklung im Zustand X^* abgefragt, indem das System mittels eines zweiten Laserpulses in den Zustand X^{**} transferiert wird (Probe-Puls). Der Nachweis des Zustands X^{**} in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit Δt kann Informationen über die Dynamik liefern, die nach der ersten Anregung stattgefunden hat. Der Nachweis des Zustands X^{**} kann je nach Problemstellung durch eine andere Form der Detektion erfolgen.

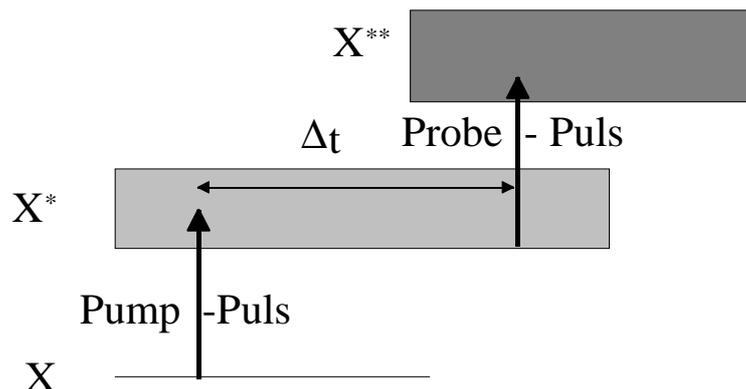


Abbildung 3.12: Prinzip einer Pump-Probe-Messung; nach der Anregung in den Zustand X^* entwickelt sich das System in diesem Zustand. Nach einer Zeitspanne Δt wird die zeitliche Entwicklung, die in dieser Zeit erreicht wurde, durch die Anregung in den Zustand X^{**} abgefragt.

Die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse basiert ebenso wie die Erzeugung von Laserpulsen mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich auf der phasenstarrten Kopplung der longitudinalen Resonatormoden eines Lasers. Im Gegensatz zu ns-Lasern werden bei fs-Lasern jedoch bedeutend mehr Moden phasenstarr gekoppelt. Überlagern sich N solcher Moden mit einem Frequenzabstand von jeweils $\delta\nu = c / 2nL$, so entstehen Pulse mit einer Wiederholzeit:

$$T = \frac{2nL}{c} = \frac{1}{\delta \nu} \quad (3.2)$$

c : Lichtgeschwindigkeit
 n : Brechungsindex des Mediums
 L : Länge des Resonators

und einer Repetitionsrate:

$$\frac{1}{T} = \frac{c}{2nL} = \delta \nu \quad (3.3)$$

Die zeitliche Pulsbreite τ_p wird durch die spektrale Breite $\Delta \nu = N \cdot \delta \nu$ des Verstärkermediums oberhalb der Oszillationsschwelle bestimmt:

$$\tau_p \geq \frac{\text{const.}}{\Delta \nu} \quad (3.4)$$

Die Konstante in Gleichung 3.4 ergibt sich aus der Form des zeitlichen Verlaufes des Pulses und bewegt sich in der Größenordnung von 1. Das Gleichheitszeichen gilt, wenn alle Moden mit konstanter Phase gekoppelt sind. In diesem Fall wird von einem bandbreitebegrenzten Laserpuls gesprochen. Das Produkt $\tau_p \cdot \Delta \nu$ wird als Bandbreiteprodukt bezeichnet. Die Spitzenleistung der erzeugten Pulse ist proportional zu N^2 , so daß bei phasenstarrer Kopplung größere Intensitäten als bei allen anderen Betriebsarten erzeugt werden. Für Laseroszillatoren, die Pulsdauern von wenigen fs erzeugen, ist N in der Größenordnung von 10^6 .

Um eine Modenkopplung zu erreichen, gibt es eine Reihe von Möglichkeiten. Bei dem verwendeten Oszillator wird das sogenannte „Kerr-Lens-Modelocking“ angewandt. Dieses macht sich zunutze, daß bei hohen Intensitäten I nichtlineare Effekte wie die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex auftreten:

$$n(x, y, z, t, I) = n_0 + n_2 I(x, y, z, t) \quad (3.5)$$

Ausgehend von einem Gaußschen Strahlprofil ist die Intensität und damit im Verstärkermedium auch der Brechungsindex im Zentrum des Pulses größer als in den Randbereichen. Dies führt - vergleichbar mit der Wirkung einer Linse - zur Selbstfokussierung des gepulsten Modus im Verstärkermedium und damit zu einer schmaleren Strahltaile. Wird nun der Strahl des Pump-Lasers auf diesen Bereich der schmaleren Strahltaile fokussiert, so baut die höhere Photonendichte des gepulsten Modus die Besetzungsumkehr im Verstärkermedium stärker ab. Auf diese Weise wird vor allem der gepulste Modus verstärkt. Die Verwendung eines Spaltes an geeigneter Stelle im Resonator als sogenannte „harte Apertur“ benachteiligt den cw-Modus mit seinem anders verlaufenden Gaußstrahl zusätzlich. Letztlich wird dieser vollkommen unterdrückt.

In dispergierenden Medien wie Glas oder, wenn auch in weit geringerem Maße, Luft besitzen die unterschiedlichen Frequenzanteile der spektral breiten ultrakurzen Pulse verschiedene Phasengeschwindigkeiten. Diese Dispersion führt zu einem Zerlaufen und somit zu einer zeitlichen Verbreiterung des Pulses. Im sichtbaren Bereich des Lichtes sorgt so zum Beispiel die in transparenten Medien auftretende positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GGD) dafür, daß schon nach einer kurzen Wegstrecke der rote Frequenzanteil dem blauen vorausseilt. Man spricht in diesem Fall von einem „up-chirp“, da der Puls mit niedrigen Frequenzen beginnt und mit hohen endet. War der Puls zuvor bandbreitebegrenzt, so ist er dies jetzt nicht mehr. Solche durch Dispersion verbreiterten Pulse lassen sich wieder komprimieren, indem man sie spektral zerlegt und die schnelleren Frequenzanteile zwingt, andere Wegstrecken zurückzulegen. Anschließend werden die spektralen Anteile wieder vereinigt. Innerhalb gewisser Grenzen kann so die ursprüngliche Pulsdauer wiederhergestellt werden. Die spektrale Zerlegung und Wiedervereinigung wird in der

Regel mittels Prismen- oder Gitteranordnungen realisiert [21, 31, 32].

Beim Effekt der Selbstphasenmodulation (SPM) bewirkt die Zeitabhängigkeit des Brechungsindex $n(t)$ bei hohen Laserintensitäten $I(t)$ gemäß Gleichung 3.5 über die Phase des elektrischen Feldes

$$\phi = \omega t - k z = \omega \left(t - \frac{n}{c} z \right) \quad (3.6)$$

eine Zeitabhängigkeit der momentanen Laserfrequenz

$$\omega(t) = \frac{d\phi}{dt} = \omega \left(1 - \frac{n_2 z}{c} \frac{dI}{dt} \right) . \quad (3.7)$$

Dies führt bei einem in der Regel positiven n_2 dazu, daß während des Intensitätsanstieges rotverschobene und während des Abfalls blauverschobene Frequenzen entstehen, die in einer festen Phasenbeziehung zum ursprünglichen Puls stehen. Die spektrale Breite des Laserpulses $\Delta\nu$ nimmt zu, was gemäß Gleichung 3.4 eine weitere Verkürzung der Pulsdauer durch geeignete Kompressoren zuläßt.

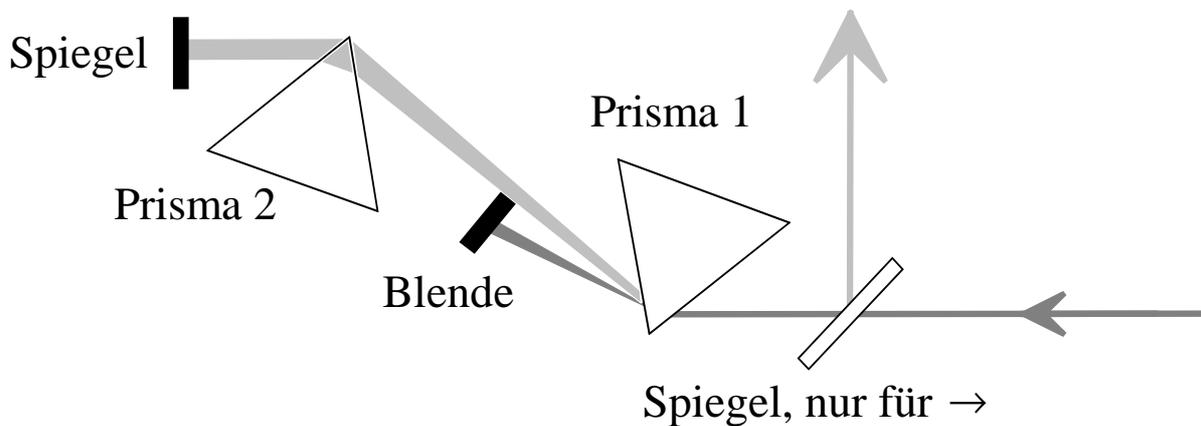


Abbildung 3.13: *Prismenaufbau zur Filterung eines fs-Pulses*

Der einlaufende Strahl wird durch ein erstes Prisma in seine spektralen Komponenten zerlegt. Jede Wellenlänge wird unter einem anderen Winkel gebrochen. Mittels einer Blende können die unerwünschten Anteile des Spektrums absorbiert werden. Das zweite Prisma führt die Strahlen verschiedener Wellenlänge in ein paralleles Strahlenbündel über. Am Endspiegel wird dieses Strahlenbündel reflektiert und rückwärtig durch den Prismenaufbau geschickt, so daß der Strahl wieder zusammengeführt wird. Durch Verkippung des Eingangsstrahls gegen die Zeichenebene hat der Ausgangsstrahl eine andere Höhe als der Eingangsstrahl und kann so mit Hilfe eines Spiegels ausgekoppelt werden.

Bei den durchgeführten Experimenten werden die Stoßkomplexe mit Laserpulsen einer gegenüber der jeweiligen Resonanz verstimmtten Wellenlänge angeregt. Zur Vermeidung von Fehlsignalen durch resonant angeregte Komplexe muß aus den Laserpulsen ein Wellenlängenbereich um die Resonanz möglichst gut herausgefiltert werden. Dies ist vor allem auch bei der Verwendung von fs-Pulsen von großer Bedeutung, da deren Spektrum aufgrund der ultrakurzen Pulsdauer stark verbreitert ist. Bei den Experimenten mit ns-Lasern wird zur Filterung, wie in Abschnitt 3.3.1 besprochen, eine Gaszelle verwendet. Die gleiche Technik kann bei fs-Lasern nicht verwendet

werden. Die Gaszelle ist für den Laserpuls ein stark dispersives Medium, da sein Spektrum in der Nähe einer Resonanz des Mediums liegt [8]. Diese Dispersion induziert in den fs-Pulsen einen starken nichtlinearen Chirp und damit eine starke zeitliche Verbreiterung des Pulses. Wegen der Komplexität des eingeführten Chirps, kann dieser nicht durch einen einfachen Prismen- oder Gitterkompressor kompensiert werden. Aus diesem Grund muß zur Filterung der ultrakurzen Pulse ein anderes Verfahren gewählt werden. Eine solche Möglichkeit ist es, den fs-Puls zunächst räumlich in seine spektralen Anteile zu zerlegen. Ist dies geschehen, können die ungewünschten Anteile mit einer einfachen Blende absorbiert werden. Anschließend werden die übrigen spektralen Anteile wieder zusammengefügt. Ein Aufbau, der diese Aufgabe erfüllt ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Es handelt sich hierbei um einen typischen Prismenkompressor, der verwendet wird, um einen Chirp einzufügen oder auszugleichen. Nur als Filter benutzt, ist der Kompressor so eingestellt, daß er keinerlei Gruppengeschwindigkeitsdispersion einführt (Nulldispersionskompressor). Durch die Reduktion der spektralen Breite des fs-Pulses im Rahmen der Filterung wird der Puls natürlich ebenfalls zeitlich verbreitert. Diese Verbreiterung ergibt sich jedoch nur aus dem Bandbreiteprodukt und nicht aus der Einführung einer Gruppengeschwindigkeitsdispersion.

Im folgenden wird kurz erläutert, was unter den Begriffen Harmonischen Erzeugung, Differenzfrequenzmischung und optisch parametrische Verstärkung zu verstehen ist. Genauere Ausführungen, unter anderem bezüglich der angewandten physikalischen Prinzipien, finden sich bei [21]. Bei der Harmonischen Erzeugung wird aus mehreren Photonen n einer Frequenz ω_0 in einem nichtlinearen Kristall ein Photon der n -fachen Frequenz erzeugt:

$$n \cdot \omega_0 \rightarrow \omega = n \cdot \omega_0 \quad . \quad (3.8)$$

Im Fall $n = 2$ spricht man von Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG), bei $n = 3$ von der Dritten-Harmonischen-Erzeugung (Third Harmonic Generation, THG) und so fort. Unter Differenzfrequenzmischung versteht man die Bildung der Differenz zwischen zwei Laserfeldern mit den Frequenzen ω_0 und ω_1

$$\omega_0 - \omega_1 \rightarrow \omega = \omega_0 - \omega_1 \quad . \quad (3.9)$$

Bei der optisch parametrischen Verstärkung schließlich wird ein kleines optisches Signal I_{signal} mit der Frequenz ω_{signal} in einem nichtlinearen Kristall in der Gegenwart eines starken optischen Feldes mit der Frequenz ω_{pump} verstärkt. Hierbei entsteht ein optisches Feld mit der Frequenz ω_{idler} , welches Idler genannt wird:

$$\omega_{pump} - \omega_{signal} \rightarrow \omega_{idler} = \omega_{pump} - \omega_{signal} \quad \text{mit} \quad \omega_{signal} < \omega_{idler} \quad . \quad (3.10)$$

Im folgenden Schritt wird Pump- und Idler-Feld gemischt, wobei ein Feld mit der Frequenz von Signal erzeugt wird:

$$\omega_{pump} - \omega_{idler} \rightarrow \omega'_{signal} = \omega_{pump} - \omega_{idler} = \omega_{signal} \quad . \quad (3.11)$$

Es kann gezeigt werden, daß durch diesen Effekt das ursprüngliche Signalfeld um I'_{signal} vergrößert wird:

$$I'_{signal} \propto I_{pump}^2 \quad . \quad (3.12)$$

Hieran erkennt man, warum dieser Effekt parametrisch genannt wird: Die Intensität des Pumpfeldes bestimmt als Parameter die Intensität von I'_{signal} . Die parametrische Verstärkung setzt eine kleine Signalwelle voraus. Diese Signalwelle muß nicht mit dem Pumpfeld in den nichtlinearen Kristall eingekoppelt werden, sondern entsteht durch den Prozeß der sogenannten Parametrischen Superfluoreszenz. Diese entsteht bei der Abwesenheit einfallender Signal- oder Idlerfelder durch so starke Vergrößerung der parametrischen Verstärkung, daß die Vakuumfluktuationen bis zu einer Ausgangsintensität I'_{signal} in der Größenordnung des Pumpfeldes verstärkt werden [21].

Die Pulsdauern der fs-Pulse können nicht direkt gemessen werden. Aus diesem Grund muß ein indirekter Weg zur Pulsdauerbestimmung gewählt werden. Mittels einer Autokorrelation des Laserpulses wird die Zeitinformaton in eine bestimmbare Längeninformation transformiert. Die einfachste Form einer solchen Transformation besteht in der Verwendung eines Michelsoninterferometers, welches den Puls in zwei Teilstrahlen aufspaltet und diese dann in Abhängigkeit von einer einstellbaren gegenseitigen Verzögerungstrecke s interferieren läßt. Die Verzögerungstrecke s entspricht einer Verzögerungszeit $\tau = s/c$. Mischt man die interferierenden Strahlen in einem nichtlinearen Kristall, so erhält man als Meßsignal das frequenzverdoppelte Licht aus der Überlagerung der beiden identischen, um τ zeitverzögerten E-Felder. Dieses Signal ist die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung. Unter der Voraussetzung der korrekten Phasen Anpassung im nichtlinearen Kristall erhält man nach Mittelung über das schnell oszillierende Feld folgende Laserintensität für die interferometrische (oder auch kollineare) Autokorrelation:

$$S(\tau)|_{2\omega} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \left(E(t)^2 + 2E(t)E(t+\tau)\cos(\omega\tau + \phi) + E(t+\tau)^2 \right)^2 dt \quad (3.13)$$

Wird über die Interferenzen gemittelt, so spricht man von der Intensitätsautokorrelation oder der gemittelten Autokorrelation und es gilt:

$$S(\tau)|_{2\omega} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \left(E(t)^2 + E(t+\tau)^2 \right)^2 dt \quad (3.14)$$

Bei beiden Formen der Autokorrelation geht die Phaseninformation des Laserpulses verloren. Aus diesem Grund kann die genaue Pulsdauer nur unter der Annahme einer zeitlichen Pulsform (zum Beispiel Gauß oder Secans hyperbolicus) und der anschließenden Entfaltung von $S(\tau)$ bestimmt werden. (Wegen der formalen Ähnlichkeit mit dem mathematischen Verfahren der Faltung/Entfaltung wird diese Umrechnung im folgenden kurz Faltung/Entfaltung genannt, auch wenn es streng genommen falsch ist.) In Tabelle 3.3 sind einige Autokorrelationsfunktionen für verschiedene Pulsformen und deren Entfaltungsfaktoren aufgelistet.

Pulsform	Pulsprofil (Intensität)	$\tau_p \Delta\nu$	τ_p (FWHM)	τ_{ac} / τ_p
Gauß	$\exp(-2(t/\tau_g)^2)$	0,441	$1,177 \tau_g$	1,414
Secans hyperbolicus	$\text{sech}^2(t/\tau_s)$	0,315	$1,763 \tau_s$	1,543

Tabelle 3.3: Angenommene Pulsform mit dem entsprechenden Pulsprofil, dem Bandbreiteprodukt und der Autokorrelationsbreite

τ_p bezeichnet die FWHM-Breite des Pulses, der mit den Pulsformparametern τ_g und τ_s von gaußförmigen bzw. secans hyperbolicus Pulsen über die Faktoren in Spalte 4 zusammenhängt. τ_{ac} bezeichnet die Halbwertsbreite der gemessenen Autokorrelationsfunktion $S(\tau)$ aus Gleichung 3.14.

Unter der Kreuzkorrelation versteht man die Überlagerung phasenstarrer aber unterschiedlicher fs-Pulse. Das summen- bzw. differenzgemischte Signal wird dabei detektiert. Es folgt:

$$S(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \left(E_1(t)^2 + E_2(t+\tau)^2 \right)^2 dt \quad (3.15)$$

Ist hierbei die Einhüllende eines Pulses bekannt, dann kann die Form des zweiten Pulses mittels der Entfaltung der Kreuzkorrelation bestimmt werden. Bei der Entfaltung von zwei Gaußkurven ergibt sich, daß für die Breite der Kreuzkorrelation

$$\tau_{cc}^2 = \tau_1^2 + \tau_2^2 \quad (3.16)$$

gilt, wobei τ_{cc} der Breite der Kreuzkorrelation und τ_1 und τ_2 den Pulsdauern der beiden überlappenden Pulse entsprechen [21].

Die Kenntnis des räumlichen Strahlprofils ist wesentlich zur Ermittlung der Laserintensität $I(x,y)$ in den durchgeführten Experimenten. Die Bestimmung des Strahlprofils erfolgt mit einer differentiellen Leistungsmeßmethode. Bei diesem Meßverfahren wird quer zur Strahlrichtung eine geschwärzte Rasierklinge durch das Strahlprofil gefahren. Die Leistung $P(x)$ wird als Funktion der Position der Rasierklinge aufgenommen und anschließend differenziert, um das Strahlprofil zu erhalten:

$$P(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dx I(x,y) \quad (3.17)$$

Die Ableitung führt zu:

$$I(x) = \frac{dP(x)}{dx} = \int_{-\infty}^{+\infty} dy I(x,y) \quad (3.18)$$

Unter der einschränkenden Annahme eines separierbaren Laserprofils der Form:

$$I(x,y) = I_1(x) \cdot I_2(y) \quad (3.19)$$

ergibt sich

$$I(x) = I_1(x) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_2(y) = c \cdot I_1(x) \quad , \quad \text{mit} \quad c = \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_2(y) \quad (3.20)$$

Damit läßt sich ein Laserprofil unter der Annahme der Separierbarkeit nach Gleichung 3.19 eindeutig ausmessen, indem die Rasierklinge einmal horizontal und einmal vertikal variiert wird. Hat der Laserstrahl die Form eines Gaußschen-Strahles

$$I(x,y) = I_0 \exp(-2x^2/w_x^2) \exp(-2y^2/w_y^2) \quad , \quad (3.21)$$

so gilt die Annahme aus Gleichung 3.19. Ist $w_x = w_y$, dann nennt man w_x den Radius der Strahltaile. Für die Intensität $I(x)$ gilt bei einem Gaußschen-Strahl:

$$I(x) = I_0 \sqrt{\frac{\pi}{2}} w_y \exp(-2x^2/w_x^2) \quad (3.22)$$

Die Spitzenintensität berechnet sich im Falle eines zeitlichen Gaußprofils des Pulses zu

$$I_0 = \sqrt{\frac{16 \ln 2}{\pi^3} \frac{E_{Puls}}{w^2 \tau}} \quad (3.23)$$

mit der Pulsenergie E_{Puls} und der Pulsdauer τ (FWHM). w beschreibt den Radius der Strahltaile am Ort der Messung. Damit erlaubt das Ausmessen des jeweiligen Strahldurchmessers $2w$ die Bestimmung der Spitzenintensität I_0 und der mittleren Intensität $I(x)$.

3.3.2.2. Erzeugung der fs-Pulse

Der schematische Aufbau des fs-Lasersystems ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Erzeugung der Femtosekunden-Pulse erfolgt in einem kommerziellen und modifizierten System der Firma „Spectra Physics“ mit nachfolgender Frequenzkonversion. Der Pumplaser Millennium ist ein intra-cavity verdoppelter Neodym-Yttrium-Vanadat (Nd:YVO₄) Laser, der durch zwei Dioden-Laserarrays mit jeweils etwa 13 W bei einer Wellenlänge von 809 nm gepumpt wird. Der Millennium emittiert bei einer Wellenlänge von 532 nm mit 5 W Dauerstrichleistung und pumpt einen Titan-Saphir (Ti:Sa) Oszillator (Tsunami). Der Tsunami liefert Femtosekundenlaserpulse mit einer Repetitionsrate von 82 MHz, Pulsdauern unter 100 fs und einer Energie von 10 nJ/Puls. Die Zentralwellenlänge des Tsunamis kann über den größten Teil des Fluoreszenzbereichs des Ti:Sa-Kristalls variiert werden. Durch das verwendete Kerr-Lens-Modelocking erhält man sehr stabile, fast bandbreitebegrenzte Femtosekundenpulse. Die Pulse des Tsunami werden im folgenden auch als Seed-Pulse bezeichnet. Diese werden in einen Regenerativen Verstärker mit dem Namen Spitfire eingekoppelt. Die Nachverstärkung funktioniert nach dem Prinzip der „Chirped Pulse Amplification“ (CPA) [52]. Hierzu wird der Puls erst zeitlich gestreckt und dann in einen z-gefalteten Oszillator mit einem Ti:Sa-Kristall als Verstärkungsmedium eingekoppelt. Der Laserpuls durchläuft mehrfach den Oszillator, wird dann ausgekoppelt und in einem Gitterkompressor verkürzt. Die Ausgangspulse des Spitfires haben typischerweise eine Energie von 1 mJ bei einer durch den Pumplaser des Ti:Sa-Kristalls vorgegebenen Folgefrequenz von 1kHz. Das Verfahren der CPA ist notwendig, da die Spitzenintensität bei einer direkten Verstärkung des nicht zeitlich gestreckten Tsunami-Pulses zu groß wäre. Nichtlineare Effekte wie z.B. die Selbstfokussierung würden zur Zerstörung des Nachverstärkungskristalls führen. Der Ti:Sa-Kristall des Spitfires wird vom Merlin gepumpt. Dieser ist ein intra-cavity verdoppelter Neodym-Yttrium-Lithium-Fluorid-Laser (Nd:YLF). Eine Bogenentladungslampe pumpt den Nd:YLF-Kristall mit einer Lichtleistung von – je nach Alter der Lampe – 3.5 bis 4.6 kW. Die Güteschaltung erfolgt akustooptisch, die Frequenzverdoppelung mit einem LBO-Kristall. Der Merlin emittiert Pulse von ca. 250 ns Dauer bei einer Repetitionsrate von 1kHz, einer Energie von 10mJ pro Puls und einer Wellenlänge von 527nm. Die Koordination zwischen Merlin und Tsunami erfolgt elektronisch. Der Merlin gibt einen Trigger mit 1 kHz Repetitionsrate vor. Nach etwa 800 ns wird der nächste Seed-Puls des Tsunamis eingekoppelt. Anschließend durchläuft er mehrmals den Ti:Sa-Kristall und wird sukzessiv verstärkt. Üblicherweise wird nicht der stärkste, sondern der Puls nach dem Maximum ausgekoppelt, da mit diesem ein stabilerer Betrieb möglich ist. Bedingt durch diese Form der Koordination kommt es bei einer externen Triggerung des Merlins – und damit der des gesamten fs-Lasersystems – wegen der Auswahl eines Seed-Pulses zu einem Jitter von 12 ns.

Für die Experimente werden fs-Pulse mit einer Zentralwellenlänge von etwa 605 nm (orange, kurz: OR-Puls) und 1170 nm (infrarot, kurz: IR-Puls) benötigt, die von der Fundamentalwellenlänge des fs-Lasersystems abweichen. Aus diesem Grund müssen die Ausgangspulse des Spitfires einer entsprechenden Frequenzkonversion unterzogen werden. Dies geschieht in zwei optisch parametrischen Verstärkern (siehe Abbildung 3.15) der Firma Light Conversion Ltd. (TOPAS). Jeder der beiden TOPASe wird mit 50% der Energie der Pulse aus dem CPA-System gepumpt. TOPAS I generiert Signal-Laserpulse einer Wellenlänge von typischerweise 1170 nm und 5 µJ pro Puls. TOPAS II erzeugt durch Frequenzverdopplung des Signal-Pulses in einem BBO-Kristall (BBO in Abbildung 3.15) Laserpulse von typischerweise 605 nm und 4 µJ pro Puls. Für eine detailliertere Beschreibung des fs-Lasersystems siehe [21].

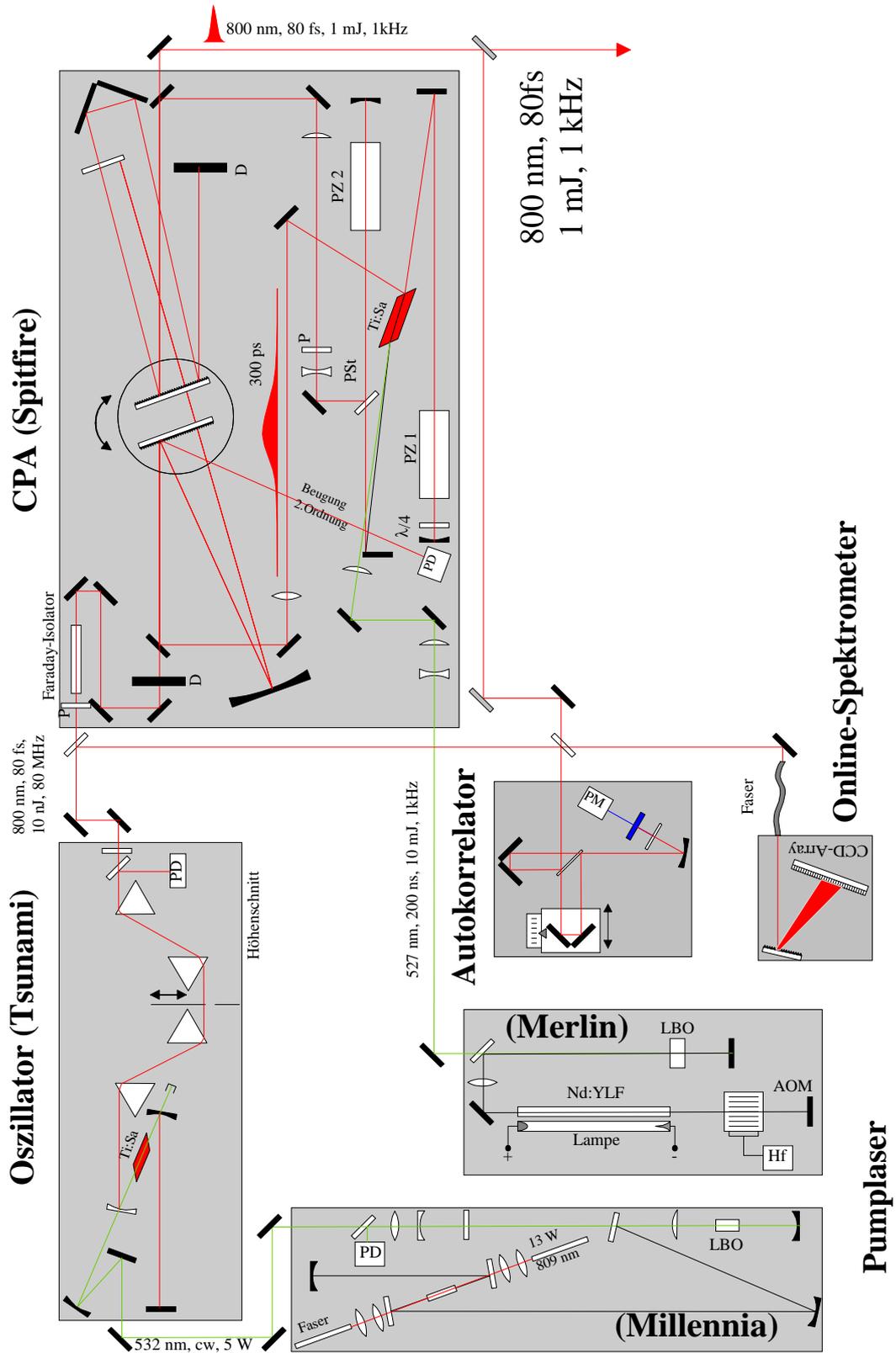


Abbildung 3.14: Übersicht über das CPA-Lasersystem

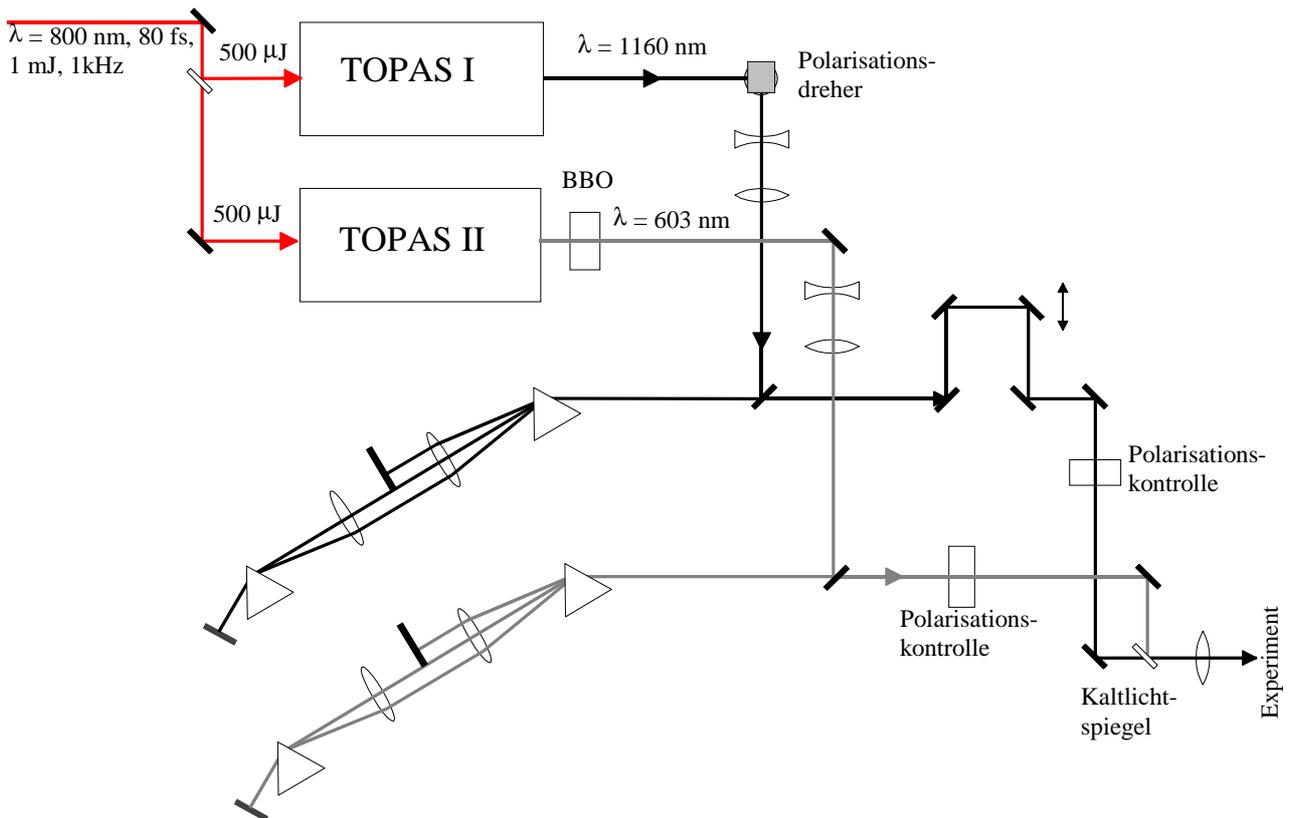


Abbildung 3.15: *Optischer Aufbau des fs-Lasers nach dem CPA-System und spektrale Filterung und Polarisationskontrolle der Laserpulse; der Kaltlichtspiegel reflektiert nur den OR-Puls.*

3.3.2.3. Strahlführung und optische Komponenten der fs-Laserstrahlen

In Abbildung 3.15 ist der weitere Strahlverlauf hinter den TOPASen dargestellt. Die Polarisation des IR-Pulses wird nach dem TOPAS um 90 Grad gedreht, damit die Polarisation beider fs-Pulse parallel zum Lasertisch ist. Die Laserpulse werden jeweils durch ein Teleskop zur Anpassung des Strahldurchmessers sowie einen Prismenkompressor zur zeitlichen Komprimierung und Filterung geführt. Der IR-Puls wird zeitlich durch eine variable Verzögerungstrecke verzögert. Die Polarisation wird mit einem Glan-Polarisator genauer definiert und wahlweise über ein achromatisches $\lambda/2$ - oder $\lambda/4$ -Plättchen (jeweils Produkte der Firma Halle) kontrolliert. Beide Laserpulse werden mit einem Kaltlichtspiegel, der nur den OR-Puls reflektiert, zusammengeführt und nach einer Linse in das Experiment geleitet. Die Linse reduziert den Strahlquerschnitt so, daß das Wechselwirkungsgebiet gut ausgeleuchtet wird (siehe hierzu den nächsten Abschnitt). Da der Reflexionsgrad des Kaltlichtspiegels von der Polarisationsrichtung des OR-Pulses abhängt, kann bei dem verwendeten Aufbau die Polarisation dieses Pulses nicht während des Experiments variiert werden, ohne gleichzeitig die Intensität des OR-Pulses zu verändern. Aber auch die gleichzeitige Messung der Intensität ist nicht ausreichend, da die Anregung durch den OR-Puls teilweise bereits in Sättigung sein kann. Aus diesem Grund wurde bei den Polarisationsexperimenten die Polarisation des IR-Pulses variiert, was für die durchgeführten Versuche ausreichend war.

Aufgrund der spektralen Breite der Femtosekundenlaserpulse, die zur resonanten Anregung von Zuständen der neutralen Natriumatome führen könnte, ist eine spektrale Filterung notwendig. Abbildung 3.16 zeigt den gegenüber der Filterung aus Abbildung 3.13 verbesserten Aufbau im

Detail. Das erste Prisma lenkt die verschiedenen spektralen Anteile unter verschiedenen Winkeln ab. Die erste Zylinderlinse bildet jeweils den Strahl einer Wellenlänge auf einen Linienfokus in der Brennebene ab, so daß dort eine Reihe von nebeneinander liegenden Linienfoki verschiedener Wellenlänge vorliegt. Hier können jetzt durch eine geeignete Blende die unerwünschten Anteile des Spektrums absorbiert werden. Mit der zweiten Zylinderlinse des Teleskopaufbaus werden die Strahlen einer Wellenlänge wieder zu einem parallelen Strahlenbündel transformiert. Das zweite Prisma parallelisiert wieder alle Strahlen verschiedener Wellenlänge. In einem $4f$ -Aufbau (Abstand Prisma-Linse, Linse-Brennebene, Brennebene-Linse und Linse-Prisma jeweils die Brennweite f der Linsen) wäre der Strahl nach dem zweiten Prisma wieder komplett zusammengefügt. Ist die Abstandsbedingung wie in unserem Aufbau nicht erfüllt, so sind die Strahlen der einzelnen Wellenlängen gegeneinander parallel verschoben. Aus diesem Grund werden die Strahlen nach dem zweiten Prisma an einem Spiegel reflektiert und rückwärtig durch den Aufbau geschickt. Danach ist der Strahl wieder komplett zusammengefügt. Durch die Verwendung des Zylinderlinsenteleskops konnte die Filterung etwa um einen Faktor 2 gegenüber dem Aufbau ohne Teleskop verbessert werden. Für eine weitere Verbesserung müssen stärker dispersive Materialien für die Prismen (es wurde SF10 verwendet) oder entsprechende Gitter verwendet werden.

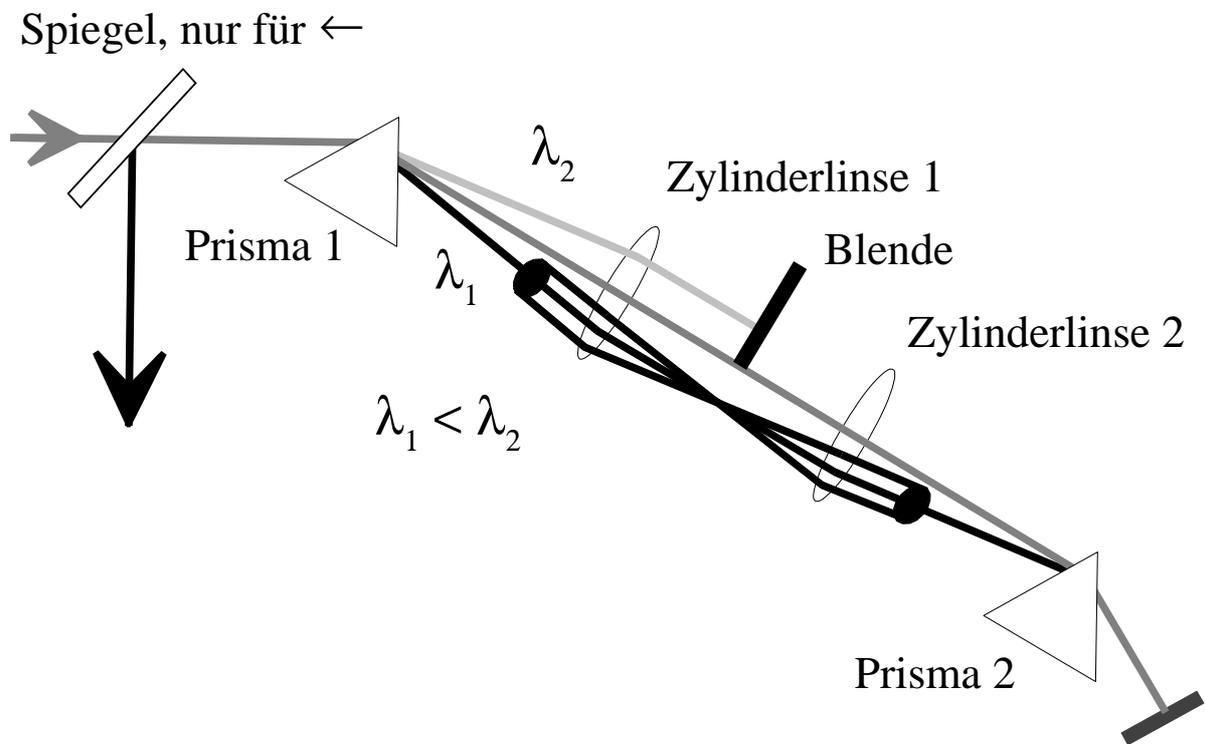


Abbildung 3.16: Technik der Filterung der spektralen Verteilung der Femtosekundenpulse im Prismenkompressor; zur Verdeutlichung der Fokussierung wurde der schwarze Strahl zwischen den Prismen vergrößert.

3.3.2.4. Eigenschaften der fs-Pulse

In Abbildung 3.17 ist ein Beispiel für die mit dem Prismenaufbau gefilterte Spektren dargestellt. Abbildung 3.18 zeigt die durch die Teleskope nach den TOPASen angepaßten räumlichen Profile der fs-Laserpulse im Wechselwirkungsgebiet. Sie wurden mit Hilfe der differentiellen Leistungsmeßmethode bestimmt. Die Breite des OR-Pulses beträgt $\Delta x = 1.80$ mm und die des IR-Pulses 1.86 mm. Somit kann ein sehr guter räumlicher Überlapp der Laserpulse gewährleistet werden. Die Breite der Pulse ist so gewählt, daß das gesamte Wechselwirkungsgebiet (Durchmesser 1 mm) mindestens mit etwa 50% der Maximalintensität ausgeleuchtet wird.

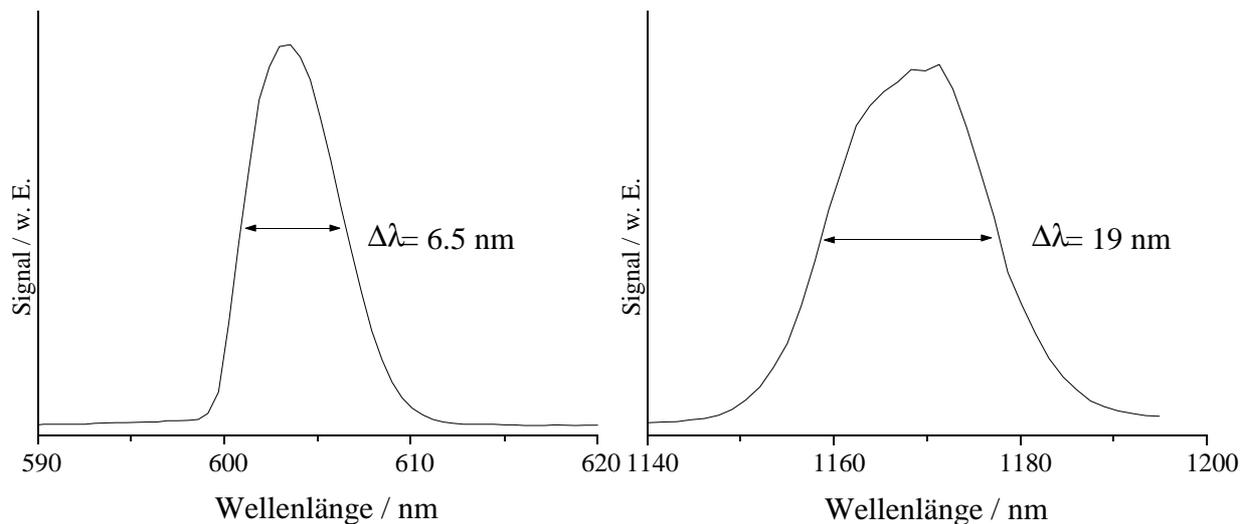


Abbildung 3.17: Beispiel für gefilterte Spektren; links: Pumplaser, rechts: Probelaser

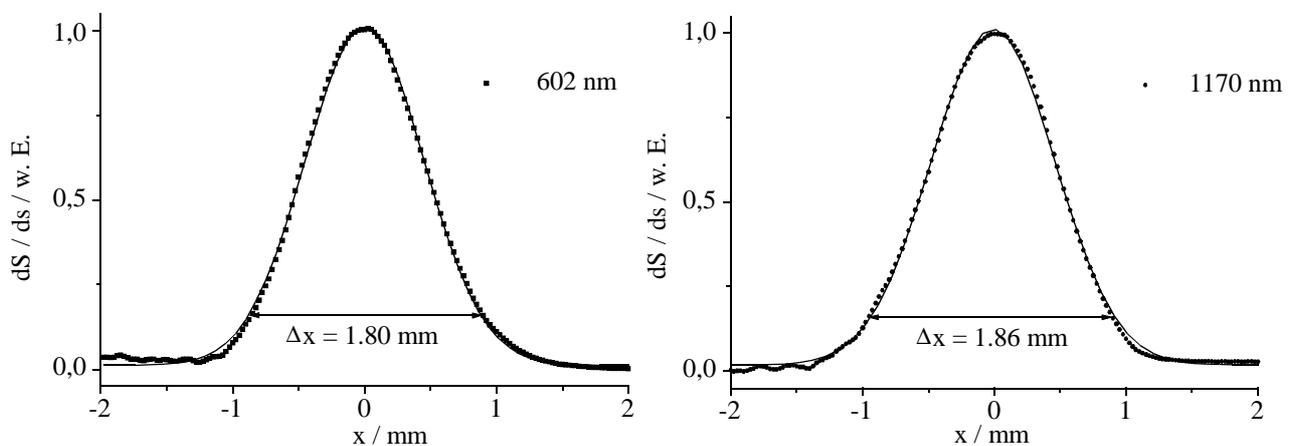


Abbildung 3.18: Räumliches Profil der beiden fs-Laser im Wechselwirkungsgebiet

In Abbildung 3.19 sind die spektralen Verteilungen von Laserpulsen, deren Spektren sukzessiv verändert wurden, sowie ihre Autokorrelation gezeigt. Die Autokorrelationsbreite wächst von $\Delta T = 74$ fs (entfaltet: 52 fs) über 79 fs (entfaltet: 56 fs) auf etwa 87 fs (entfaltet: 62 fs), bei einer erheblich verringerten spektralen Breite der Laserpulse. Da die erwartete Stoßzeit in der Größenordnung von 100 fs liegt, ist die zeitliche Verbreiterung der Laserpulse akzeptabel. Die spektralen Verteilungen wurden mit kommerziellen Online-Spektrometern (OSA) der Firmen Ocean Optics (Typ 14PC-1000S für den Bereich 350 nm - 800 nm) und Karger Elektronik (Typ

OMS 2000i für den Bereich 800 nm - 1,2 μm) und einem Monochromator (Firma Heath) bestimmt. Die Autokorrelationen wurden mit Autokorrelatoren der Firma APE gemessen. Die zeitliche Überlagerung der beiden fs-Pulse ist über eine Kreuzkorrelation mit Summenfrequenzbildung in einem BBO-Kristall bestimmt worden.

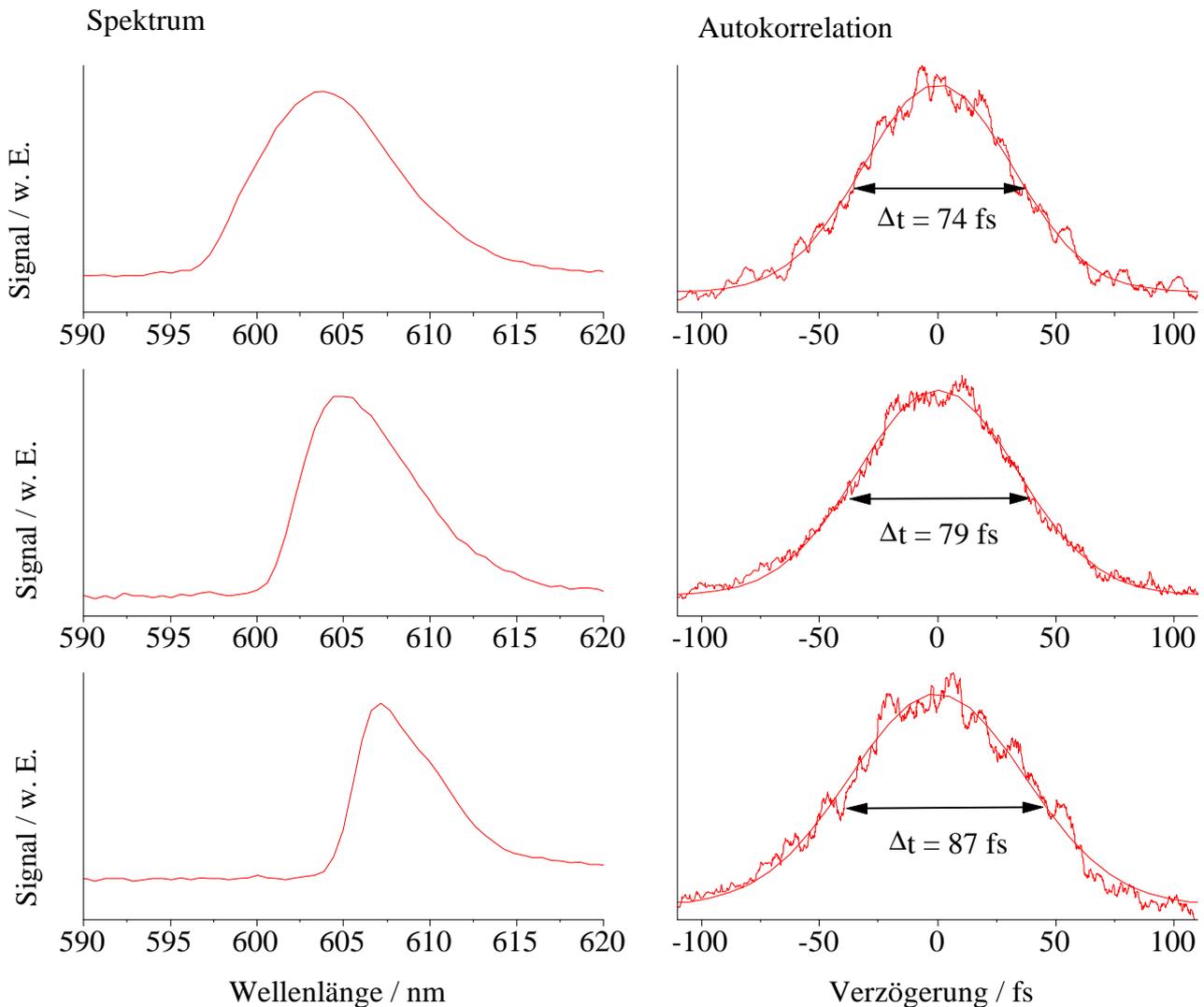


Abbildung 3.19: Gefilterte Spektren und die entsprechenden Autokorrelationen

3.3.2.5. ns-Laserpulse

Als Nachweislaser wird wie bei den Experimenten ohne Zeitauflösung ein Excimer-gepumpter Farbstofflaser der Firma Lambda-Physik verwendet [50, 53]. Die Dauer der Farbstofflaserpulse liegt im Bereich von 15 Nanosekunden und hängt von der Pumpleistung des Excimerlasers und dem Alter der Farbstofflösungen ab. Die ns-Pulse haben spektrale Breiten von etwa 0.04 cm^{-1} [50]. Die Pulsenergie beträgt etwa bis zu 2 mJ, die maximale Repetitionsrate im Dauerbetrieb etwa 200 Hz, wobei sich dann der Farbstoff überproportional schnell erschöpft. Im Experiment wurden deswegen Repetitionsraten bis 125/s verwendet. Die Kalibrierung des Nachweislasers erfolgte anhand eines Rydbergspektrums (siehe Abbildung 3.20 und Abschnitt 3.2.4). Die Unsicherheit der Kalibrierung liegt unter 0.004 nm.

Nach Verlassen des Lasers läuft der Strahl zur Anpassung des Strahldurchmessers durch ein

Teleskop, um dann nach einer Reihe von Umlenkprismen über eine Linse in die Streuapparatur eingekoppelt zu werden. Die Einstellung des Teleskops und die Position der Linse ist so gewählt, daß das Wechselwirkungsgebiet durch den ns-Laser genauso ausgeleuchtet wird wie durch die fs-Laser (siehe letzten Abschnitt).

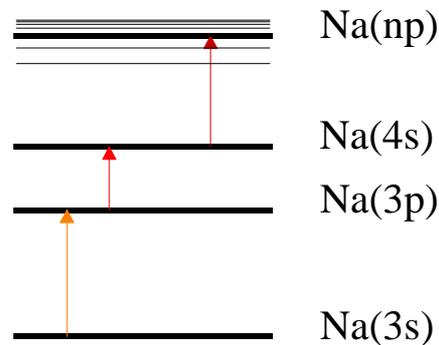


Abbildung 3.20: *Anregungsschema zur Kalibrierung des Nachweislasers; alle drei Anregungen erfolgen resonant*

3.4. Steuerung und Datenerfassung

3.4.1. Steuerung und Datenerfassung der ns-Experimente

Die Meßdatenerfassung wurde im Rahmen dieser Arbeit neu konzipiert. In Abbildung 3.21 ist die verwendete Elektronik schematisch dargestellt.

Das Meßprogramm des Meßrechners steuert das gesamte Experiment automatisch. Es wurde in der Sprache LabView der Firma National Instruments programmiert. Der genaue Meßverlauf wird dem Programm mittels einer Steuerdatei mitgeteilt, die sukzessiv abgearbeitet wird. Gemäß den einzelnen Anweisungen wird die Steuerelektronik der Farbstofflaser zur Einstellung der Wellenlänge und der Repetitionsrate sowie die der Schrittmotoren (Regeltechnik) zur Positionierung der Fresnelrhomben und des Detektor-Schwenkarmes angesteuert. Die Ansteuerung der Farbstofflaser erfolgt über eine Karte der Firma National Instruments (PCI-GPIB+), die der Schrittmotoren über digitale Ausgänge einer Multifunktionskarte der Firma IOtech (DaqBoard2000). Über einen weiteren digitalen Ausgang kann festgelegt werden, ob die gepulste Düse angesteuert werden soll oder nicht. Auf Anweisung des Meßprogramms generiert die Steuerelektronik des Anregungslasers Triggerpulse mit einer festgelegten Repetitionsrate. Diese Pulse triggern zeitverzögert die gepulste Düse (so der eben beschriebene digitale Ausgang entsprechend gesetzt wurde) und den Excimerlaser. Die Zeitverzögerungen werden entsprechend eingestellt, damit im Wechselwirkungsgebiet der gewünschte zeitliche Überlapp von Laserpulsen und Gaspuls erreicht wird. Das Signal einer schnellen Photodiode im Nachweislaser wird zur Triggerung des restlichen Experiments verwendet.

Die einzelnen im Detektor auf das Channeltron treffenden feldionisierten Rydbergatome erzeugen Strompulse, die über einen Auskoppelkondensator in Spannungspulse umgewandelt werden. Diese werden in einem Vorverstärker (VT120A der Firma EG&G Ortec) verstärkt, von einer Mehrkanalanalysator-Meßkarte (MCD-2 der Firma FastComTec) im Meßrechner zeitaufgelöst in

Bezug auf die Triggerung der Meßkarte eingelesen und je nach Zeitverzögerung in einen der 125 μs breiten Kanäle einsortiert. Durch die geeignete Wahl des Triggerzeitpunktes der Karte nimmt die Meßkarte direkt das Flugzeitspektrum der Rydbergatome zwischen Wechselwirkungsgebiet und Detektor auf. Nach einer über die Steuerdatei festgelegten Anzahl von Laserschüssen liest das Meßprogramm das Flugzeitspektrum aus und sortiert die Ereignisse in Geschwindigkeitsintervalle mit einer typischen Breite von 50 m/s ein. Die Signale der in Abbildung 3.21 dargestellten Photodioden werden mit einer Sample&Hold-Elektronik zum Zeitpunkt des Eintreffens der Laserpulse ausgelesen und über analoge Eingänge der Multifunktionskarte auf den Meßrechner übertragen. Die gesamten Meßdaten werden über ein lokales Netzwerk direkt auf einem Arbeitsplatzrechner gespeichert. Dort können sie bereits während einer laufenden Messung ausgewertet werden.

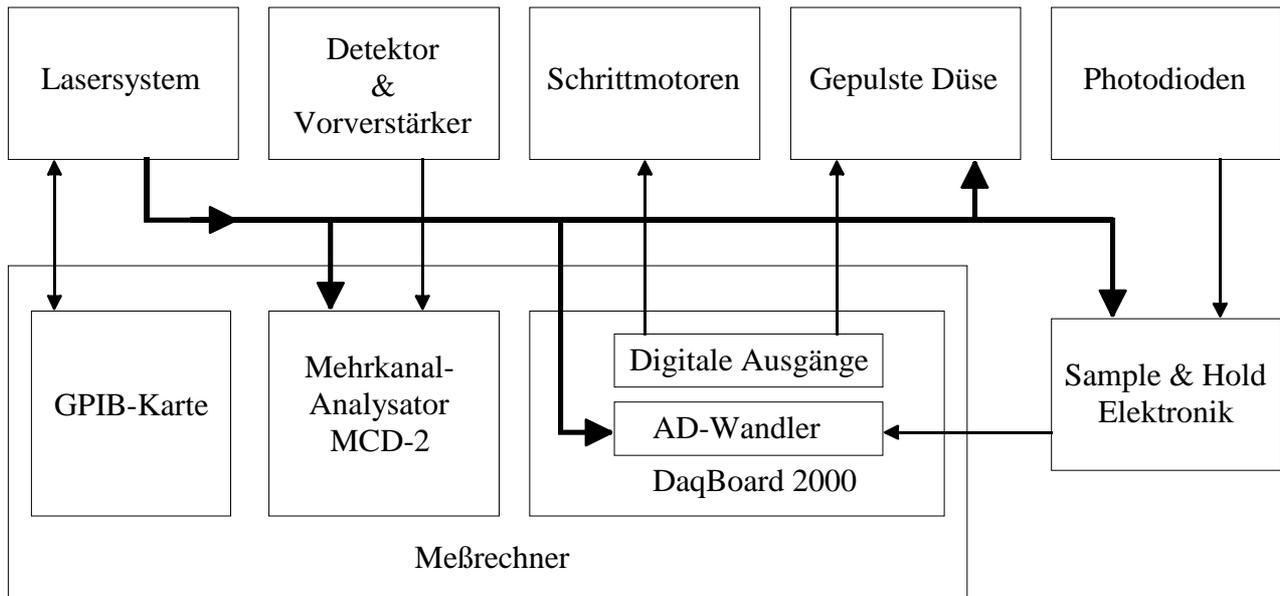


Abbildung 3.21: Skizze der verwendeten Elektronik; die dicken Pfeile geben den Verlauf des Triggers wieder, die dünnen Pfeile die Kommunikationsrichtung(en) zwischen den einzelnen Geräten. Zwischengeschaltete Triggerverzögerungen zur zeitlichen Koordination sind nicht eingezeichnet.

Durch die Neukonzeption der Meßdatenerfassung sowie die Kühlung der Farbstoffkreisläufe konnte die Repetitionsrate des Experimentes von vormals etwa 22 Pulsen pro Sekunde auf etwa 80 Pulse pro Sekunde erhöht werden. War bisher der begrenzendende Faktor die Datenaufnahme über ein Speicheroszilloskop (siehe hierzu z.B. [20]), so ist es nun stattdessen durch die Verwendung der Mehrkanalanalysator-Meßkarte die maximale Repetitionsrate des Farbstofflasersystems. Mit einem entsprechend schnelleren Lasersystem wären jetzt prinzipiell Repetitionsraten bis zu etwa eintausend Pulsen pro Sekunde möglich. Diese Begrenzung beruht dann nur noch auf den Flugzeiten der Rydbergatome.

3.4.2. Steuerung und Datenerfassung der fs-Experimente

Die Triggerung wird bei den zeitaufgelösten Experimenten durch die Verwendung von zwei Lasersystemen erschwert. Beim fs-Lasersystem kann eine externe Triggerung des Merlin erfolgen. Der dazugehörige Laserpuls verläßt den Spitfire etwa 3 μs nach dem Trigger. Bedingt durch die Selektion eines passenden Seed-Pulses des Tsunamis ergibt sich jedoch ein Jitter von 12 ns. Beim

verwendeten ns-Laser kommt es ebenfalls zu einem Jitter von etwa 10 ns zwischen Trigger und Laserschuß. Aus diesem Grund wurde die Triggerung so gewählt, daß im Mittel der ns-Laser etwa 20 ns nach den beiden fs-Pulsen im Wechselwirkungsgebiet eintrifft (siehe Abbildung 3.22). Je nachdem, ob für das Experiment der Chopperraufbau des Natriumstrahls verwendet wird oder nicht, wird eine andere Form der Triggerung verwendet.

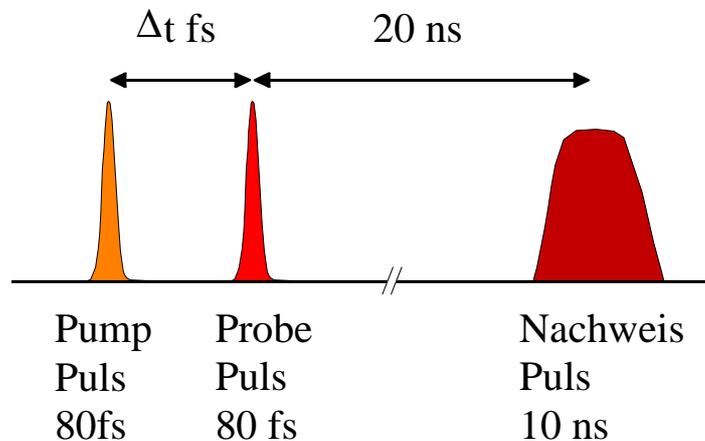


Abbildung 3.22: Zeitabfolge der Laserpulse im Wechselwirkungsgebiet

Bei den Experimenten ohne Chopperraufbau dient der fs-Laser als zentraler Trigger, genauer gesagt der interne 1 kHz Trigger des Merlin. Da der ns-Laser im Dauerbetrieb nur bis etwa 125 Hz betrieben werden sollte, können nicht alle Schüsse des fs-Lasers verwendet werden. Aus diesem Grund wird durch eine entsprechende Zähler-und-Gate-Elektronik nur jeder – je nach Einstellung – achte bis zehnte Laserschuß des Spitfire-Systems als Trigger für einen digitalen Delay/Pulse-Generator (Model DG535, Stanford Research Systems) genutzt. Dieser erzeugt die Triggerpulse für den ns-Laser sowie die Meßdatenerfassung. Gleichzeitig kann durch den Delay/Pulse-Generator für jeden Trigger eine digital einstellbare Zeitverzögerung zur zeitlichen Koordination der Abläufe eingeführt werden. Durch die Verzögerung des internen Triggers des Merlin zum dazugehörigen fs-Laserschuß ist es möglich, den ns-Laser rechtzeitig zu triggern, so daß fs-Puls und ns-Puls des gleichen zentralen Triggers ein Experiment durchführen.

Bei der Verwendung des Chopperraufbaus wurde als zentraler Trigger eine Hallsonde des Choppermotors verwendet. Versuche, die Rotation des Choppers durch eine Regelelektronik an den internen Trigger des Merlin anzupassen, scheiterten, da keine ausreichend gute Phasenkopplung erreicht werden konnte. Das Chopperrad wird mit einer Umlauffrequenz von 250 Hz betrieben. Das Signal einer Hallsonde wird zunächst durch eine Multiplikationsschaltung zu einem 1 kHz-Trigger umgeformt, welches geeignet zeitlich verzögert als externer Trigger für den Merlin dient. Eine interne Sicherung des Merlin sorgt für eine Abschaltung desselben, wenn der externe Trigger signifikant unter 1 kHz sinkt. Dies ist notwendig, da es ansonsten zu einer Beschädigung des fs-Lasersystems kommen kann. Gleichzeitig wird die Frequenz des 250 Hz-Signals des Choppers mittels eines Frequenzteilers halbiert. Dieses Signal dient zur Triggerung eines Delay/Pulse-Generators (Model DG535, Stanford Research Systems), der die Triggerung des ns-Lasers und der Meßdatenerfassung übernimmt. Auf diese Weise kann auch hier wieder durch entsprechende Einstellung der Zeitverzögerungen erreicht werden, daß fs-Puls und ns-Puls des gleichen zentralen Triggers ein Experiment durchführen.

Die Steuerung der Messungen wird durch ein LabView-Programm auf dem Meßrechner übernommen. Dieser verfügt über drei für das Experiment relevante Einschubkarten. Über die

digitalen Ausgänge einer digitalen Input/Output-Karte wird die Schrittmotorsteuerung des Schrittmotors für die Detektor-Schwenkarmpositionierung angesteuert. Sowohl Schrittmotorsteuerung wie auch Schrittmotor sind von der Firma ISEL. Mit Hilfe einer Karte der Firma National Instruments (PCI-GPIB+) wird mit der Steuerelektronik des Nachweislasers sowie der des Schrittmotors für die Verzögerungsstrecke des IR-Pulses kommuniziert. Zur zeitaufgelösten Registrierung der Ereignisse im Rydberg-Detektor wird wieder eine Mehrkanalanalysator-Meßkarte (MCD-2 bzw. später 7882 der Firma FastComTec) verwendet. Vorher werden die Strompulse des Channeltrons mit einem Kondensator in Spannungspulse transformiert und mit einem Vorverstärker (VT120C der Firma EG&G Ortec) verstärkt.

Im Gegensatz zu den Experimenten ohne Zeitauflösung wird bei diesem Aufbau für jede Meßaufgabe ein eigenständiges Meßprogramm verwendet, da in den Programmen jeweils direkt eine auf die jeweilige Messung zugeschnittene Teilauswertung stattfindet. Dies hat sich insofern als vorteilhaft erwiesen, da auf diese Weise während der Messung abgeschätzt werden kann, ob die Messung erfolgversprechend ist. Im folgenden soll kurz auf das Meßprogramm für die eigentliche Messung, aber nicht auf die Programme für die einzelnen Vorabmessungen wie die Bestimmung von Natriumstrahlprofil oder Rydbergspektrum eingegangen werden.

Für das Experiment werden unter einem bestimmten Streuwinkel θ_{Lab} Flugzeitspektren für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten ist notwendig, um einen direkten Vergleich der Signalstärken zu den verschiedenen Zeiten zu besitzen. Ursprünglich wurden nur einzelne Spektren aufgenommen, jedoch gestaltete sich hier die Interpretation schwierig, zumal die genaue Position des erwarteten Signals nicht bekannt ist. Der Nachteil bei der Aufnahme von mehreren Spektren ist, daß sich dementsprechend auch die Meßzeit verlängert. Um Langzeitschwankungen der Lasersysteme auszugleichen, wurde das Multiscanverfahren verwendet. Hierbei wird bei einem bestimmten Pump-Probe-Delay nur kurze Zeit gemessen (typischerweise eine Minute bei 100 Hz Repetitionsrate). Danach fährt das Programm die nächste Pump-Probe-Verzögerung an, mißt an dieser Stelle und so fort. Wurden alle gewünschten Pump-Probe-Verzögerungen angefahren, wird wieder von vorne begonnen. An jeder Position wird für die gleiche Anzahl von Triggerereignissen gemessen. Die Mehrkanalanalysator-Meßkarte registriert die im Channeltron entstandenen Ereignispulse zeitaufgelöst in Bezug auf die jeweilige Triggerung und sortiert die Ereignisse entsprechend der Zeitverzögerung in einen Kanal ein. Durch die geeignete Wahl des Triggerzeitpunktes der Meßkarte nimmt diese direkt das Flugzeitspektrum der Rydbergatome zwischen Wechselwirkungsgebiet und Detektor auf. Die einzelnen Flugzeitspektren werden sortiert nach den Pump-Probe-Verzögerungen auf dem Meßrechner gespeichert. Zur sofortigen Bewertung der laufenden Messung gibt das Programm die Meßdaten in verschiedenen Darstellungen aus. Neben den einzelnen Flugzeitspektren wird als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit die Summe über den Flugzeitbereich, in dem das Signal erwartet wird, dargestellt. In dieser Form der Auftragung erkennt man gut, ob bei den erwarteten Pump-Probe-Zeiten ein Signal aus einem optischen Stoß detektiert wurde. Außerdem werden die Meßergebnisse in Korrelation zur erwarteten Signalstärke gesetzt.

3.4.3. Pulshöhenanalyse

Insbesondere wegen der geringen erwarteten Signalrate der fs-Experimente ist die möglichst gute Trennung von echtem Meßsignal und Fehlsignalen notwendig, die zum Beispiel aus elektrischem Rauschen entstehen. Aus diesem Grund wird zur Einstellung der Triggerschwelle der Mehrkanalanalysator-Meßkarten eine Pulshöhenanalyse der verstärkten Channeltron-Signale durchgeführt. Des Weiteren kann durch die Pulshöhenanalyse die korrekte Arbeitsweise des Channeltrons überprüft werden. Abbildung 2.9 zeigt das Ergebnis einer solchen Pulshöhenanalyse.

Die Pulshöhenanalyse wird durchgeführt, indem die verstärkten Signalpulse des Channeltrons einzeln durch ein digitales Speicheroszilloskop registriert werden. Die Triggerschwelle des Oszilloskops wird so eingestellt, daß der Hauptanteil des elektronischen Rauschens im Bereich um Null nicht aufgenommen wird. Im abgebildeten Beispiel wurde die Schwelle auf 80 mV gesetzt. Die aufgenommenen Pulsformen werden über eine Schnittstelle des Oszilloskops (GPIB-Standard) an den Meßrechner übertragen. Dieser bestimmt die Pulshöhe und sortiert den Puls entsprechend seiner Pulshöhe in ein Histogramm mit 5 mV-Abschnitten ein. In Abbildung 2.9 sieht man rechts eine deutliche Verteilung der im Channeltron nachgewiesenen Natrium-Ionen aus elastischen Stößen im Bereich von etwa 650 mV bis 750 mV Pulshöhe. Zwischen der Triggerschwelle des Oszilloskops und diesem Bereich erkennt man eine große Zahl von zusätzlichen Pulsen, die oberhalb des Peaks nicht mehr vorliegen. Diese Ereignisse dürften unter anderem auf verstärktes elektrisches Rauschen sowie zufällig auftretende Ereignisse (im folgenden kurz: Dunkelereignisse; siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.2) zurückzuführen sein.

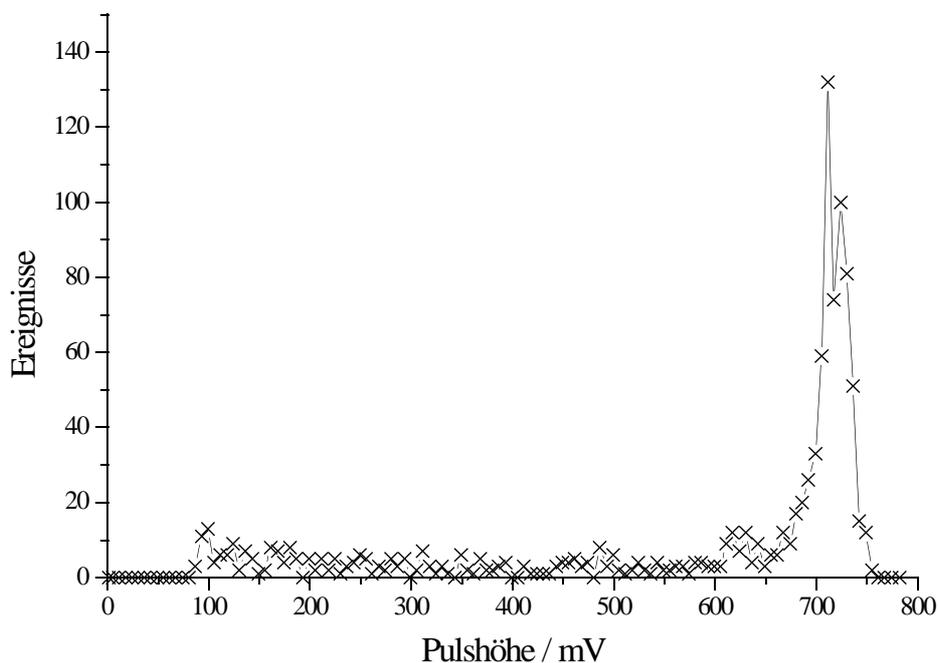


Abbildung 3.23: *Pulshöhenanalyse der verstärkten Channeltron-Signalpulse; unterhalb von 80 mV wurden keine Ereignisse gezählt; oberhalb von 770 mV wurden keine Ereignisse registriert. Die Signalpulse sind Signale von elastisch gestreuten Natrium-Atomen.*

Bei dem verwendeten Meßverfahren zur Pulshöhenanalyse gilt es zu berücksichtigen, daß je nach Repetitionsrate des Experiments Dunkelereignisse stärker gewichtet werden. Im gezeigten Beispiel beträgt das Wichtungsverhältnis etwa 100:1. Der Grund hierfür ist, daß das Oszilloskop jeweils den nächsten Puls oberhalb seiner Triggerschwelle aufnimmt. Während die Dunkelereignisse jederzeit auftreten können, tritt das gewünschte Meßsignal nur in bestimmten Zeitfenstern gemäß der Flugzeitverteilung der Rydbergatome auf. Aus dem Verhältnis dieser beiden Zeitstrukturen ergibt sich besagte Wichtung. Durch eine geeignete Gate-Schaltung könnten auch nur diejenigen Dunkelereignisse detektiert werden, die zu den Zeiten des eigentlichen Signals stattfinden. Zur Einstellung der Triggerschwelle der Mehrkanalanalysator-Meßkarten ist eine höhergewichtete Darstellung der Dunkelereignisse jedoch durchaus wünschenswert. Hierdurch wird beispielsweise

direkt ersichtlich, daß beim verwendeten Aufbau keine obere Triggerschwelle für die Mehrkanalanalysator-Meßkarten benötigt wird, da es keine Fehlsignale mit Amplituden größer 770 mV gibt.

Im Rahmen der regelmäßigen Durchführung der Pulshöhenanalyse konnte festgestellt werden, daß sich das Maximum der Pulshöhenverteilung bisweilen innerhalb weniger Minuten um mehrere 10 mV verschiebt, dann aber wieder längerfristig an der gleichen Position verbleibt. Dieser Effekt wurde nicht bei neuen Channeltrons beobachtet. Erst nachdem sie über eine längere Zeitspanne einer Natrium-Athmosphäre ausgesetzt waren, trat auch hier dieser Effekt in Erscheinung. Da es gemäß der Herstellerfirma bei anderen Anwendungen nicht zu dieser Verschiebung kommt, ist sie wahrscheinlich auf die Kontamination des Channeltrons mit Natrium zurückzuführen. Das Maximum der Verteilung befand sich bei allen durchgeführten Pulshöhenanalysen jeweils im Bereich zwischen etwa 500 mV und 750 mV. Aus diesem Grund wurde für Langzeitmessungen die Triggerschwelle der Mehrkanalanalysator-Meßkarten auf 400 mV gesetzt. Im Vergleich dazu wurde in früheren Experimenten vor Verwendung der Pulshöhenanalyse die Triggerschwelle auf wenige 10 mV festgelegt. In diesem Bereich haben die Dunkelereignisse noch einen bedeutend stärkeren Anteil. Auf diese Weise konnte der Beitrag der Dunkelereignisse am Gesamtsignal etwa um einen Faktor 50 bis 100 reduziert werden. Eine detaillierte Besprechung der Dunkelereignisse als Konkurrenzprozeß erfolgt in Kapitel 4.2.2.

Kapitel 4

Konkurrenzprozesse und Korrekturverfahren

4.1. Konkurrenzprozesse und Korrekturverfahren bei den Experimenten ohne Zeitauflösung

4.1.1. Konkurrenzprozesse

Nach der Anregung im Stoß gemäß



erhält man Na(3p)-Atome, die winkelaufgelöst nachgewiesen werden. Das verwendete Meßverfahren, welches in Abschnitt 3.2.4 detailliert beschrieben wurde, erfordert die anschließende Transformation der Na(3p)-Atome in Rydbergatome



bevor diese in einem Detektor nachgewiesen werden. Neben diesem Signal aus der optischen Anregung im Stoß (im folgenden kurz: Meßsignal) gibt es weitere Möglichkeiten von Prozessen, die zum Gesamtsignal beitragen können (kurz: Fehlsignale). Diese Konkurrenzprozesse wurden bereits ausführlich in [26, 33] besprochen. Im folgenden wird eine Zusammenfassung der auftretenden Konkurrenzprozesse sowie der Maßnahmen zu deren Unterdrückung gegeben. Hinweise auf Konkurrenzprozesse ergeben sich im allgemeinen indirekt. Das Meßsignal hängt linear von den Intensitäten der vier beteiligten Strahlen ab. Außerdem erhält man bei Variation der Wellenlänge des Nachweislasers ein charakteristisches Rydbergspektrum. Abweichungen von diesem Verhalten deuten auf Fehlsignale hin. Anhand der Abhängigkeit des Signals von den Strahlintensitäten werden die Konkurrenzprozesse soweit möglich identifiziert und durch die Wahl von geeigneten Arbeitsbereichen für die jeweiligen Strahlintensitäten klein gehalten. Die folgende Auflistung der beobachteten Konkurrenzprozesse lehnt sich an die Arbeit von Hoffmann [20] an:

1.) Anregung mit resonantem Licht

Die Erzeugung von Na(3p)-Atomen durch resonantes Licht aus dem Na(3s)-Zustand ist ein möglicher Konkurrenzprozeß:



Resonantes Licht ist in der ASE des Anregungslasers enthalten. Dieser Bestandteil wird wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben mit einer Dampfzelle unterdrückt. Durch Variation der Temperatur der Dampfzelle wurde ein Arbeitsbereich für die Dampfzelle ermittelt, bei dem das Gesamtsignal nicht von der Temperatur der Dampfzelle abhängt. In diesem Bereich ist der Signalbeitrag dieses Konkurrenzprozesse klein gegenüber dem Meßsignal.

2.) Zweiphotonenprozesse mit Photonen beider Laser

Die Erzeugung von Rydbergatomen mit einem Zweiphotonenprozeß gemäß



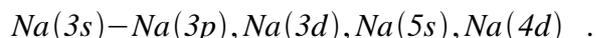
tritt bei negativen Verstimmungen und kleinen positiven Verstimmungen auf. Die Signalbeträge aus diesem Prozeß sind um Größenordnungen stärker als die der optischen Anregung der Stoßkomplexe. Da es sich hierbei jedoch um einen Übergang aus einem diskreten Zustand in einen anderen diskreten Zustand handelt, tritt dieser Prozeß nur für bestimmte Wellenlängenkombinationen auf. Somit wird dieser Prozeß durch geeignete Wahl des Nachweisübergangs vermieden.

3.) Mehrphotonenprozesse

Mehrphotonenprozesse wie der Hyperramaneffekt an Natrium-Atomen



treten im gesamten untersuchten Bereich auf. Sind diese Prozesse durch die Nähe zu einer Resonanz unterstützt, so können ihre Signalbeiträge nicht mehr vernachlässigt werden. Es kommen folgende Resonanzen in Betracht:



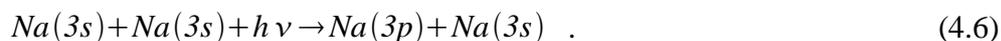
Das durch diese Mehrphotonenprozesse verursachte Fehlsignal ist der Grund, warum im Bereich von 290 cm^{-1} bis 350 cm^{-1} keine Messungen durchgeführt werden können. Außerhalb dieses Bereichs kann der Beitrag dieses Konkurrenzprozesses durch die Wahl einer ausreichend niedrigen Intensität des Anregungslasers gegenüber dem Meßsignal klein gehalten werden. Die Mehrphotonenprozesse begrenzen im Experiment also die maximale Leistung des Anregungslasers. In Vorwärtsrichtung des Natriumstrahls wird ein großes Fehlsignal beobachtet. Experimentell wurde gezeigt, daß dessen Hauptanteil über diese Prozesse erzeugt wird.

4.) Prozesse mit Natrium-Dimeren

Wird beim Natrium-Ofen die Temperatur der vorderen Kammer zu niedrig gewählt, so entsteht ein zusätzliches Fehlsignal. Dieses wächst in etwa linear mit der aus der Ofenkopf-temperatur berechneten Dichte von Natrium-Dimeren im Wechselwirkungsgebiet. Dementsprechend stammt das Fehlsignal vermutlich aus Konkurrenzprozesse mit Natrium-Dimeren. Diese werden durch eine ausreichend hohe Ofenkopf-temperatur vermieden.

5.) Optische NaNa-Stöße

Ein Konkurrenzprozeß, dessen Intensität quadratisch von der Natriumteilchendichte im Wechselwirkungsgebiet abhängt und auch bei Winkeln außerhalb der Vorwärtsrichtung des Natriumstrahls auftritt, legt eine Interpretation als optischer Stoß von Natrium-Atomen an Natrium-Atomen nahe:



Experimentell wurde gezeigt, daß das Signal monoton mit der Temperatur der geheizten Blende der Natrium-Kammer steigt. Außerdem hängt es stark von der Form der Blende ab. Somit konnte dieser Konkurrenzprozeß durch die geeignete Wahl von Blendenform, niedriger Blendentemperatur und einer niedrigen Teilchendichte im Natriumstrahl reduziert werden.

6.) Nachweis während des Stosses

Bei hohen Intensitäten des Nachweislasers tritt eine Sättigung des Nachweises des Stoßproduktes auf. Gleichzeitig ergibt sich ein Kontinuum im Nachweisspektrum, welches linear mit der Intensität des Nachweislasers ansteigt. Dieser Konkurrenzprozeß wird als Nachweis während des Stosses interpretiert:



Dieser Prozeß ist unerwünscht, da der Endzustand $Na(nl)$ nicht anhand des Rydbergspektrums identifiziert werden kann. Bei einer gegebenen Photonenenergie des Nachweislasers addieren sich die Beiträge von verschiedenen Rydbergmolekülzuständen $(NaM)^{**}$, die mit der gleicher Photonenenergie aber im allgemeinen bei unterschiedlichen Kernabständen aus dem $(NaM)^*$ -Zustand angeregt werden. Wegen der Intensitätsabhängigkeit dieses Konkurrenzprozesses begrenzt er die Intensität des Nachweislasers.

Die Prozesse gemäß (3) und (5) lassen sich im Gegensatz zu den anderen Konkurrenzprozessen innerhalb praktikabler Meßzeiten nicht so stark durch Verminderung der betreffenden Strahlintensität reduzieren, daß ihre Beiträge zum Gesamtsignal vernachlässigt werden können. Sie tragen außerhalb der Vorwärtsrichtung des Natriumstrahls bis zu zehn Prozent zum Gesamtsignal bei. Die dadurch entstehenden kleinen systematischen Fehler werden mit den im folgenden besprochenen Korrekturverfahren verkleinert.

4.1.2. Korrekturverfahren

Prozesse, die unabhängig vom Sekundärstrahl sind – und hierzu gehören die in den Abschnitten (3) und (5) beschriebenen – können korrigiert werden, indem abwechselnd mit und ohne Sekundärstrahl gemessen wird. Die Differenz dieser beiden Signale entspricht näherungsweise dem Signalbeitrag aus der optischen Anregung der Stoßkomplexe. Dieses Korrekturverfahren ist sehr einfach zu realisieren, da der Sekundärstrahl über die Ansteuerung der gepulsten Düse vom Meßprogramm direkt zu- oder abgeschaltet werden kann.

Bei diesem einfachen Korrekturverfahren wird vernachlässigt, daß bei zugeschaltetem Sekundärstrahl Natrium-Atome elastisch an den Teilchen des Sekundärstrahls in Richtung des Detektors gestreut werden. Der Fehlsignalanteil dieser Natrium-Atome wird bei der Differenzbildung nicht abgezogen, da sie ohne den Sekundärstrahl nicht gestreut werden. Dies spielt bei den optischen NaNa-Stößen praktisch keine Rolle, da das Fehlsignal, welches sie verursachen, eine breite Winkelverteilung besitzt, die durch den Sekundärstrahl nicht signifikant verbreitert wird. Prozesse gemäß (3), die ohne elastische Streuung am Sekundärstrahl nur in Vorwärtsrichtung des Natriumstrahls auftreten, werden mit einem verfeinerten Korrekturverfahren besser berücksichtigt. Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, daß die Fehlsignale aus diesen Konkurrenzprozessen und den Zweiphotonenprozessen in ihrer Winkelverteilung übereinstimmen. Dementsprechend wird zusätzlich für einen bestimmten Streuwinkel θ_{Lab} das Zweiphotonensignal mit $S_{mit}^{2P}(\theta_{Lab})$ und ohne elastische Streuung $S_{ohne}^{2P}(\theta_{Lab})$ am Sekundärstrahl aufgenommen. Außerdem wird für die

Verstimmung, bei der auch die eigentliche Messung stattfinden soll, das Signal $S_{ohne}(0)$ in Vorwärtsrichtung ohne Sekundärstrahl bestimmt. Vom Gesamtsignal wird dann als zusätzliche Korrektur das skalierte elastisch gestreute Signal des Zweiphotonenprozesses subtrahiert. Die Skalierung erfolgt durch Division mit dem Zweiphotonensignal und Multiplikation mit dem Signal bei der entsprechenden Verstimmung – jeweils in Vorwärtsrichtung des Natriumstrahls und ohne Sekundärstrahl. Dieses Verfahren berücksichtigt alle Prozesse, die an freien Natriumatomen zu Na(3p)-Atomen oder zu Rydbergzuständen führen. Als Gesamtterm ergibt sich damit für das korrigierte Signal $S_{korr}(\theta_{Lab})$:

$$S_{korr}(\theta_{Lab}) = S_{mit}(\theta_{Lab}) - S_{ohne}(\theta_{Lab}) - S_{mit}^{2P}(\theta_{Lab}) \cdot \frac{S_{ohne}(0)}{S_{ohne}^{2P}(0)} . \quad (4.8)$$

Der erste Term ist das gemessene Signal mit Sekundärstrahl bei dem jeweiligen Streuwinkel. Der zweite Term ist gemäß dem einfachen Korrekturverfahren das Signal unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne Sekundärstrahl. Der letzte Term ergibt sich dann aus dem verbesserten Korrekturverfahren. Dieses Korrekturverfahren ist nur für Messungen außerhalb der Vorwärtsrichtung des Natrium-Strahls anwendbar. Durch die beschriebenen Maßnahmen werden alle auftretenden Konkurrenzprozesse ausreichend reduziert beziehungsweise korrigiert.

Neben den beschriebene Konkurrenzprozessen führen nur noch Schwankungen in den Strahlintensitäten zu einer Verfälschung des Meßsignals. Kurzzeitschwankungen treten nur bei den gepulsten Strahlen auf und werden durch eine ausreichend lange Meßzeit pro Parametereinstellung ausgeglichen. Zur Korrektur von Langzeitschwankungen werden während einer Messung wiederholt Referenzpunkte angefahren und vermessen, auf deren Basis ein Ausgleich vorgenommen wird. Voraussetzung hierfür ist, daß die Veränderungen in den Intensitäten langsam und möglichst linear gegenüber dem eigentlichen Verlauf der Messung sind. Zusätzlich wird das sogenannte Multiscan-Verfahren angewandt. Hierbei werden alle Meßstellen in kurzer zeitlicher Abfolge vermessen. Die nötige Meßzeit pro Stützstelle erhält man dann durch mehrmaliges Wiederholen des gesamten Durchlaufes und anschließende Summation. Durch die besprochenen Maßnahmen können die Intensitätsschwankungen der Strahlen hinreichend korrigiert werden.

4.2. Konkurrenzprozesse bei den Experimenten mit Zeitauflösung

4.2.1. Einleitung

Bedingt durch die geringe erwartete Signalintensität von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Ereignissen pro Laserschuss bei den Experimenten mit Zeitauflösung müssen Konkurrenzprozesse in einem noch viel größeren Maß als bei den ns-Experimenten unterdrückt werden. Im Vergleich zu den ns-Experimenten werden ein anderes Anregungsschema und auch andere Anregungslaser verwendet. Aus diesem Grund ist zu erwarten, daß neue Konkurrenzprozesse auftreten, während bekannte Konkurrenzprozesse nicht mehr oder nur noch bedingt vorkommen. Die Analyse der auftretenden Konkurrenzprozesse sowie die Durchführung von Maßnahmen zu ihrer Unterdrückung ist ein zentrales Thema dieser Arbeit. Wie bei den Experimenten ohne Zeitauflösung ist die Tatsache, daß das Meßsignal linear von den Intensitäten der fünf beteiligten Strahlen abhängt, ein wichtiges Hilfsmittel zur Identifizierung und Reduktion von Konkurrenzprozessen. Die beteiligten Strahlen sind der Natrium- und Krypton-Atomstrahl sowie die Laserstrahlen von Pump-, Probe- und Nachweispuls. Weitere Hilfsmittel sind das charakteristische Rydbergspektrum, die Detektorwinkelabhängigkeit der Meßsignale, die Flugzeitverteilung der Natrium-Atome nach dem Stoß sowie die Abhängigkeit des Signals von der Pump-Probe-Verzögerungszeit.

Alle beobachteten Fehlsignale lassen sich in zwei Klassen einteilen. Zum einen gibt es diejenigen vom Detektor registrierten Ereignisse, die nicht in Korrelation zum durchgeführten Experiment stehen, sondern zufällig eintreten. Diese Ereignisse werden Dunkelereignisse genannt. Bei der zweiten Klasse von Fehlsignalen handelt es sich um Natrium-Rydbergatome, die durch Konkurrenzprozesse mit optischer Anregung entstehen und im Detektor als Ereignis nachgewiesen werden. Von diesen Konkurrenzprozessen ist ein Prozeß noch nicht vollständig verstanden und wird in Kapitel 5.2 erörtert. Alle anderen Prozesse beruhen auf der optischen Anregung von freien Natrium-Atomen in Rydbergzustände.

4.2.2. Dunkelereignisse

Das zur Detektion verwendete Channeltron weist neben den feldionisierten Rydbergatomen auch andere Teilchen nach. Hierzu gehören anders erzeugte geladene Teilchen aber auch Photonen, wie zum Beispiel die aus der kosmischen Hintergrundstrahlung. Die Dunkelereignisse stehen in keiner zeitlichen Korrelation zu den Laserpulsen und werden anhand dieser Tatsache identifiziert. Ein neues Channeltron hat eine Dunkelzählrate von etwa 0,2 Ereignissen pro Sekunde. Diese Untergrundrate entspricht bei einer Wiederholrate der Laser von 100 Hz einem Untergrund von $1 \cdot 10^{-3}$ Ereignissen pro Laserschuss in dem Flugzeitbereich, in dem das Meßsignal erwartet wird. Hierbei wurde als Breite des relevanten Flugzeitbereichs $50 \mu\text{s}$ angesetzt. Verglichen mit der erwarteten Signalstärke von $2 \cdot 10^{-4}$ Ereignissen pro Laserschuss ist eine solche Dunkelzählrate recht groß. Die Dunkelzählrate des Channeltrons erhöht sich, sobald das Channeltron erstmals in der Streuapparatur einer Natriumatmosphäre ausgesetzt wird. Es kommt dann zu Dunkelzählraten im Bereich von bis zu 10 Ereignissen pro Sekunde. Dies entspricht bezogen auf den relevanten Flugzeitbereich einer Signalintensität von $5 \cdot 10^{-2}$ Ereignissen pro Laserschuss.

Die Ursache für die Erhöhung der Dunkelzählrate ist vermutlich die Reduktion der Austrittsarbeit von Elektronen aus dem Channeltron durch Natrium-Atome, die sich auf der Channeltron-Innenwand anlagern. Aufgrund der reduzierten Austrittsarbeit verlassen vermehrt Elektronen die Channeltron-Oberfläche und lösen Elektronenlawinen aus, die als Ereignisse registriert werden. Zur

Reduktion der Dunkelereignisse wurden drei Ansätze verfolgt, von denen erst der dritte Ansatz zum Erfolg führte. Im ersten Anlauf wurden Ad- und Absorber in den Rezipienten eingebracht, um den Partialdruck von Natrium und damit die Verunreinigung des Channeltrons zu reduzieren. Hierzu wurden neben einer LN₂-Kühlfalle auch LN₂-gekühlte Aktivkohle sowie Aluminiumschaum und -pulver eingesetzt. Aluminium geht wie Quecksilber mit Natrium leicht eine Legierung ein. Eine Reduktion der Dunkelzählrate durch diese Maßnahmen konnte nicht beobachtet werden. Im zweiten Ansatz wurde das Channeltron gekühlt, um die Austrittswahrscheinlichkeit und damit die Dunkelzählrate zu reduzieren. Zur Kühlung wurde eine neue Channeltronhalterung gebaut, bei der das Channeltron außer dem Eingangstrichter von LN₂-gekühltem Kupfer umgeben ist. Da ein direkter Kontakt zwischen gekühltem Kupfer und Channeltron wegen der Potentialdifferenz im kV-Bereich an den Channeltron-Enden nicht möglich ist, basiert die Kühlung des Channeltrons nur auf dem Prinzip der Strahlungskühlung. Die Bestimmung der Temperatur des Channeltrons war aus Platzgründen und wegen des Kontaktierungsproblems nicht durchführbar. Als Ergebnis dieser Maßnahme konnte die Dunkelzählrate nur um etwa 20% reduziert werden. Warum keine weitere Verringerung erreicht werden konnte, konnte wegen der Unkenntnis der Temperatur nicht abschließend geklärt werden.

Der dritte Ansatz zur Reduzierung der Dunkelzählrate beruht darauf, daß die Natrium-Ionen, die auf den Trichter des Channeltrons treffen, eine größere Elektronenlawine auslösen als die Elektronen, die erst innerhalb des Channeltrons eine Lawine starten. Je größer die Elektronenlawine ist, desto größer ist das Channeltronsignal. Somit kann eine Separation von Ereignissen und Dunkelereignissen aufgrund der Pulshöhe der Channeltronsignale erfolgen. Auf der Basis der in Abschnitt 3.4.3 detailliert beschriebenen Pulshöhenanalyse wird die Schwelle der Mehrkanalanalysator-Meßkarte zur Registrierung eines Ereignisses gezielt eingestellt. Diese Maßnahme reduziert die Rate der Dunkelereignisse etwa um einen Faktor 50 bis 100. Bei guten Bedingungen kann die Rate damit auf etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Ereignisse pro Laserschuß reduziert werden. Damit ist man im Größenordnungsbereich des erwarteten Meßsignals. Eine weitere Verbesserung wird mit der Verwendung des Chopperaufbaus erzielt. Durch den Chopper gelangt weniger Natrium in die Hauptkammer, so daß sich dort der Natrium-Partialdruck verringert. Hierbei reduziert sich die Dunkelzählrate etwa um einen Faktor zwanzig, während das erwartete Meßsignal nur etwa um den Faktor drei fällt.

4.2.3. Fehlsignale durch die optische Anregung freier Natrium-Atome

Die verwendeten fs-Laserpulse unterscheiden sich in zwei für die optische Anregung relevanten Eigenschaften von ns-Laserpulsen. Zum einen besitzen sie eine große spektrale Breite, die bei den fs-Pulsen, mit denen die Experimente durchgeführt werden (Pulsdauer etwa 100 fs FWHM), etwa im Bereich von 150 cm^{-1} (FWHM) liegt. Dementsprechend ist auch bei gegen Resonanzfrequenzen verstimmteten fs-Pulsen resonantes Licht in den Flügeln der spektralen Verteilungen vorhanden. Durch Streuung mit Krypton-Atomen vor oder nach der Anregung können die Natrium-Atome auch außerhalb der Vorwärtsrichtung des Natrium-Strahles beobachtet werden. Im Falle von ungefilterten fs-Pulse ist die Zahl der angeregten und gestreuten freien Natrium-Atome mehrere Größenordnungen größer als die Zahl der NaKr-Stöße mit Anregung im Stoß. Somit ist die erfolgreiche Filterung der spektralen Anteile, die zu einer resonanten Anregung führen, von essentieller Bedeutung. Zum anderen haben die verwendeten fs-Laserpulse größere Spitzenintensitäten als die ns-Laserpulse. Im Falle von hohen Laserintensitäten ist es zusätzlich auch mit nicht-resonantem Licht möglich, einen optischen Übergang zu induzieren [54]. Mit einem intensiven Laserpuls der Energie $h\nu$ kann nicht-resonant angeregt werden, wenn die Verstimmung des anregenden Laserlichts gegenüber dem resonanten Übergang in der Größenordnung der Rabi-Frequenz

$$\omega_{Rabi} = e \vec{E} \cdot \vec{d} / \hbar \quad (4.9)$$

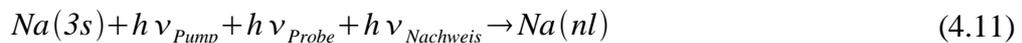
liegt. \vec{E} ist der elektrische Feldvektor des anregenden Laserlichts und \vec{d} das elektrische Übergangsdipolmoment des resonanten Überganges. Im folgenden soll diese Form der Anregung kurz mit dem Begriff resonanznahe Anregung bezeichnet werden. Aufgrund des Effektes der resonanznahen Anregung muß aus dem Spektrum der fs-Pulse nicht nur jeweils die resonante Linie selbst sondern auch ein von der jeweils verwendeten Laserintensität abhängiger Wellenlängenbereich entfernt werden, wenn die Anregung vermieden werden soll. Die genaue Breite des zu filternden Bereichs ergibt sich erst jeweils im Experiment anhand des gemessenen Fehlsignals, da der Bereich neben der jeweiligen Laserintensität auch stark von der Güte des Filteraufbaus abhängt. Die intensitätsabhängige resonanznahe Anregung begrenzt vor allem die verwendbare Laserintensität der fs-Pulse. Würden die Experimente mit fokussierten fs-Strahlen durchgeführt, so ergäben sich bei typischen Pulsenergien von 1µJ pro Puls und einem Fokusquerschnitt im Bereich von 50 µm Rabifrequenzen oberhalb der Verstimmungen, bei denen die Experimente durchgeführt werden. In einem solchen Fall könnte die Anregung der freien Natrium-Atome nicht durch die Filterung von spektralen Anteilen vermieden werden. Es wurden die folgenden Fehlsignale auf der Basis der resonanznahen Anregung von freien Natrium-Atomen beobachtet:

1.) Signalüberhöhung im zeitlichen Überlappbereich der fs-Pulse

Zweiphotonenprozesse wie in Gleichung 4.4 treten auf, wenn die Photonen beider Wellenlängen gleichzeitig vorhanden sind. Bei den fs-Experimenten ist dies nur im Bereich der sogenannten Femtosekunden-Null der Fall, wenn beide fs-Pulse zeitlich überlappen. Hierbei kommt es zu einer Anregung gemäß:



Die durch diesen Prozeß erzeugten Na(4s)-Atome werden durch den Nachweislaser in einen Rydbergzustand transferiert und im Detektor nachgewiesen. Dreiphotonenprozesse mit dem Nachweislaser gemäß



sind wegen der höheren Ordnung des Prozesses unwahrscheinlicher. Außerdem sollte der zeitliche Versatz von etwa zwanzig Nanosekunden zwischen den fs-Lasern und dem Nachweislaser diesen Prozeß unterdrücken. Dies ist jedoch bedingt durch den Jitter der einzelnen Lasersysteme gegenüber dem jeweiligen zentralen Trigger nicht vollständig möglich. Mittels der Erhöhung des zeitlichen Versatzes zwischen den fs-Lasern und dem Nachweislaser ist eine hinreichende Reduzierung dieser Dreiphotonenprozesse möglich. Wegen der endlichen Lebensdauer der Na(4s)-Atome wird die Verzögerungszeit aber nur so groß wie notwendig gewählt. Die Zweiphotonenprozesse gemäß Gleichung 4.10 werden mit dieser Methode nicht unterdrückt. Da es sich bei diesen Prozessen um einen Übergang aus einem diskreten Zustand in einen anderen diskreten Zustand handelt, treten sie nur für bestimmte Wellenlängenkombinationen auf. Dies eröffnet bei Experimenten mit ns-Lasern wie besprochen die Möglichkeit, diesen Prozeß durch die geeignete Wahl der Laserwellenlängen zu unterdrücken. Wegen der spektralen Breite der fs-Laserpulse ist diese Möglichkeit der Fehlsignalunterdrückung bei den fs-Experimenten nicht gegeben. Vielmehr wird das Fehlsignal noch durch den Effekt der resonanznahen Anregung verstärkt. Des Weiteren haben Messungen mit Intensitätsvariation der Anregungslaser ergeben, daß im Bereich des Überlapps der fs-Laser der Zusammenhang zwischen Fehlsignal und Laserintensitäten stärker als linear aber schwächer als quadratisch ist. Hierbei wird die Ordnung des Zusammenhanges zusätzlich mit fallender Intensität geringer. Dies deutet auf weitere Konkurrenzprozesse hin, die noch nicht abschließend geklärt werden konnten. Wahrscheinlich handelt es sich jedoch um Prozesse, bei denen von den einzelnen

fs-Pulsen mehr als ein Photon beteiligt ist, gleichzeitig aber wegen der hohen Laserintensitäten der fs-Pulse Sättigungseffekte auftreten.

Das erwartete Meßsignal der Anregung im Stoß liegt außerhalb des Bereichs um die Femtosekunden-Null. Aus diesem Grund wurden weitergehende Untersuchungen dieses Störsignals bisher nicht durchgeführt.

Im Gegensatz zur Signalüberhöhung in der Femtosekunden-Null treten Fehlsignale, die auf einer schrittweisen resonanten Anregung beruhen, auch bei den Pump-Probe-Verzögerungszeiten auf, bei denen das Meßsignal aus der optischen Anregung im Stoß erwartet wird. Im Rahmen der Experimente wurden zwei unterschiedliche Schemata für Störsignale aus schrittweiser Anregung identifiziert, die in den folgenden beiden Abschnitten näher erörtert werden.

2.) Na(5s)-Anregung

Das erste Fehlsignal-Anregungsschema der schrittweisen resonanten Anregung verläuft gemäß:



Im ersten Anregungsschritt wird mit zwei Photonen des Pump-Lasers direkt der Na(5s)-Zustand angeregt. Für diesen Anregungsschritt sind zwei effektive Anregungsarten möglich. Der energetische Abstand zwischen dem Na(3s)- und dem Na(5s)-Zustand beträgt knapp 301 nm. Der verwendete Pump-Puls hat eine Zentralwellenlänge von etwa 605 nm mit einer typischen ungefilterten Halbwertsbreite um 10nm (FWHM). Damit kann die Anregung in einem 2-Photonenprozeß mit Anteilen aus dem zentralen Bereich der spektralen Verteilung erfolgen. Der zweite mögliche Weg der Anregung des Na(5s)-Zustandes erfolgt resonanzunterstützt über den Na(3p)-Zustand. Der Abstand zwischen den Zuständen Na(3s)-Na(3p) und Na(3p)-Na(5s) beträgt etwa 589 nm und 616 nm. Diese spektralen Anteile sind in dem ungefilterten Pump-Puls noch enthalten und können zu einer resonanzunterstützten 2-Photonenanregung führen. Der zweite Anregungsschritt gemäß Gleichung 4.13 erfolgt durch den Probe-Laser. Der energetische Abstand zwischen dem Na(5s)-Zustand und der Ionisationsschwelle entspricht einer Wellenlänge von etwa 1212 nm. Bestimmte Wellenlängen oberhalb dieses Wertes können zu einer Anregung der diskreten Rydbergniveaus unterhalb der Ionisationsschwelle führen. Diese Wellenlängen sind im Spektrum der ungefilterten Probe-Pulse bei einer Zentralwellenlänge von 1170 nm noch enthalten.

Identifiziert werden kann dieses Störsignal durch die Intensitätsabhängigkeit zweiter beziehungsweise erster Ordnung vom Pump- beziehungsweise Probe-Laser bei positiver Pump-Probe-Verzögerungszeit jenseits des Pump-Probe-Überlapps. Für eine negative Pump-Probe-Verzögerungszeit – wenn also der Probe-Laser vor dem Pump-Laser das Wechselwirkungsgebiet durchläuft – tritt dieses Fehlsignal nicht auf. Zudem wird der Nachweislaser für dieses Schema nicht benötigt, so daß hier keine Intensitätsabhängigkeit registriert werden kann. Dementsprechend erhält man bei der Aufnahme eines Rydbergspektrums nur ein kontinuierliches Spektrum anstelle der üblichen Rydberglinien.

Zur Unterdrückung dieses Anregungsschemas sind drei Filterungen notwendig. Zum einen muß das Spektrum des Pump-Lasers von beiden Seiten eingeschränkt werden, um die spektralen Anteile um 589 nm und 616 nm zu entfernen, die zur resonanzunterstützten Anregung des Na(5s)-Zustands führen können. Zum anderen muß das Spektrum des Probe-Lasers von der niederfrequenten Seite her eingeschränkt werden, um die Anregung der Rydbergniveaus aus dem Na(5s)-Zustand durch den Probe-Laser zu verhindern. Der nicht-resonanzunterstützte 2-Photonenprozeß, welcher mittels zwei Photonen aus dem zentralen Bereich des Pump-Puls-Spektrums zur Anregung des Na(5s)-Zustands führt, kann nicht durch die Entfernung der verantwortlichen spektralen Bereiche reduziert werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das Störsignal aus diesem Prozeß trotz der höheren

Intensität im Zentrum der spektralen Verteilung kleiner ist als das aus der resonanzunterstützten Anregung, die über die Flanken der spektralen Verteilung erfolgt. Die Filterung des Probe-Lasers genügt hier, um im folgenden das Gesamtstörsignal über dieses Anregungsschema so weit wie nötig zu senken. Abbildung 4.1 zeigt die Spektren von ungefilterten und gefilterten Pump- und Probe-Pulsen inklusive der Resonanzen, deren Anregung durch die Filterung vermieden werden soll, sowie die Wellenlänge der 2-Photonenanregung aus dem Na(3s)- in den Na(5s)-Zustand.

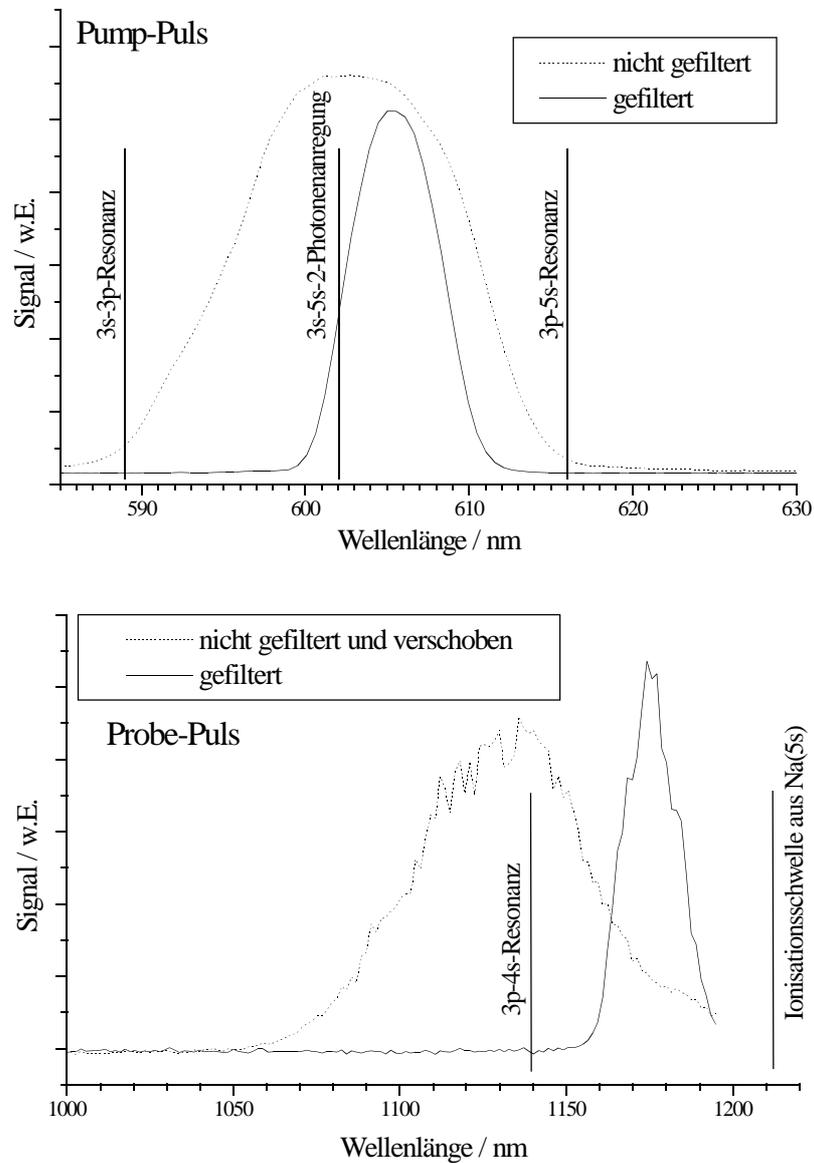


Abbildung 4.1: Ungefilterter und gefilterte Spektren von Pump- (oben) und Probe-Puls (unten)

Mit eingezeichnet sind jeweils auch die Resonanzen, deren Anregung durch die Filterung jeweils vermeiden werden sollen. Das nicht gefilterte Spektrum des Probe-Pulses wurde als Beispiel für die Breite des Spektrums für einen fs-Puls einer anderen Zentralwellenlänge aufgenommen, da der Meßbereich des verwendeten Spektrometers bei 1200 nm endet.

3.) Kohärente Anregung der Na(3p)-Feinstruktur

Das zweite Fehlsignal-Anregungsschema der schrittweisen resonanznahen Anregung von Natrium-Atomen verläuft gemäß:



Hierbei wird von jedem Laser jeweils ein Photon benötigt. Charakteristisch für dieses Fehlsignal ist das Na(3p)-Beating, was im folgenden kurz beschrieben werden soll.

Bedingt durch die spektrale Breite des Pump-Lasers werden beide elektronischen Feinstruktur-niveaus des Na(3p)-Zustands kohärent angeregt. Bezeichnet man die Wellenfunktion der Na(3p)-Zustände zum Zeitpunkt der Anregung mit $\phi_1(0)$ und $\phi_2(0)$, so ergibt sich als zeitliche Entwicklung der Gesamtwellenfunktion der kohärent angeregten Feinstruktur-niveaus mit linear polarisiertem Licht der Ansatz:

$$\Psi(t) = \phi_1(0) \exp\left(i\frac{E_{12}t}{\hbar}\right) + \phi_2(0) \exp\left(i\frac{E_{13}t}{\hbar}\right) \quad (4.17)$$

Dabei sind E_{12} und E_{13} die jeweiligen Energiedifferenzen vom Grundzustand Na(3s) zu den Zuständen Na(3p_{1/2}) und Na(3p_{3/2}). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den beiden Niveaus ist gleich $\Psi(t)\Psi^*(t)$, so daß sich für reelle $\phi_i(0)$ (o.B.d.A.):

$$W(t) = \Psi(t)\Psi^*(t) = \phi_1(0)^2 + \phi_2(0)^2 + 2\phi_1(0)\phi_2(0) \cos\left(\frac{E_{23}t}{\hbar}\right) \quad (4.18)$$

ergibt, mit der Energiedifferenz $E_{23} = E_{31} - E_{21}$ zwischen den Feinstruktur-niveaus des Na(3p)-Zustandes. Wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit einem zweiten linear polarisierten Probe-Puls abgefragt, so erhält man ein mit $T = \hbar/E_{23}$ periodisches Signal. Für den Na(3p)-Zustand ergibt sich aus dem Literaturwert der Feinstrukturaufspaltung in Höhe von 17,20 cm⁻¹ [48] eine Periodizität von $T = 1,938$ ps. Diese Zeit ist charakteristisch für dieses Fehlsignal und kann zu dessen Identifizierung verwendet werden. Bisher unberücksichtigt blieb bisher die Ausrichtung der Polarisation des Probe-Lasers in Bezug auf die Polarisationsrichtung des Pump-Lasers. Sind beide Polarisierungen gleich gerichtet, so erhält man maximales Signal zum Zeitpunkt des Überlapps der beiden Pulse und dann jeweils nach ganzzahligen Vielfachen der Periodendauer. Abbildung 4.2 zeigt eine solche Messung, bei der dieses Fehlsignal über eine große Pump-Probe-Verzögerungszeitspanne aufgenommen wurde. Das aufgetragene Signal ist jeweils die Summe über den relevanten Bereich im Flugzeitspektrum der Natrium-Rydbergatome. Zum Zeitpunkt des Überlapps der beiden fs-Pulse erkennt man eine starke Signalüberhöhung, deren Ursache unter Punkt (1) besprochen wurde. Zu späteren Zeiten wird ein periodisch auftretendes Signal registriert. Die Fourieranalyse ergibt eine Periodendauer von 1,93 ps, was mit dem berechneten Wert von 1,938 ps sehr gut übereinstimmt. Der Einfluß der Polarisation des Probe-Pulses relativ zur Polarisation des Pump-Pulses wird im Anhang besprochen. Es zeigt sich, daß das Fehlsignal aus der kohärenten Anregung der Na(3p)-Feinstruktur im relevanten Pump-Probe-Verzögerungsbereich nicht durch eine geeignete Wahl der Polarisierungen reduziert werden kann. Da das Fehlsignal des Na(3p)-Beatings durch eine schrittweise resonanznahe Anregung von freien Natrium-Atomen entsteht, kann es durch die Reduktion der spektralen Anteile im Bereich der Na(3s)-Na(3p)- und Na(3p)-Na(4s)-Resonanzen beim Pump- beziehungsweise Probe-Puls verringert werden. Diese Resonanzen sind zur Veranschaulichung in Abbildung 4.1 eingetragen.

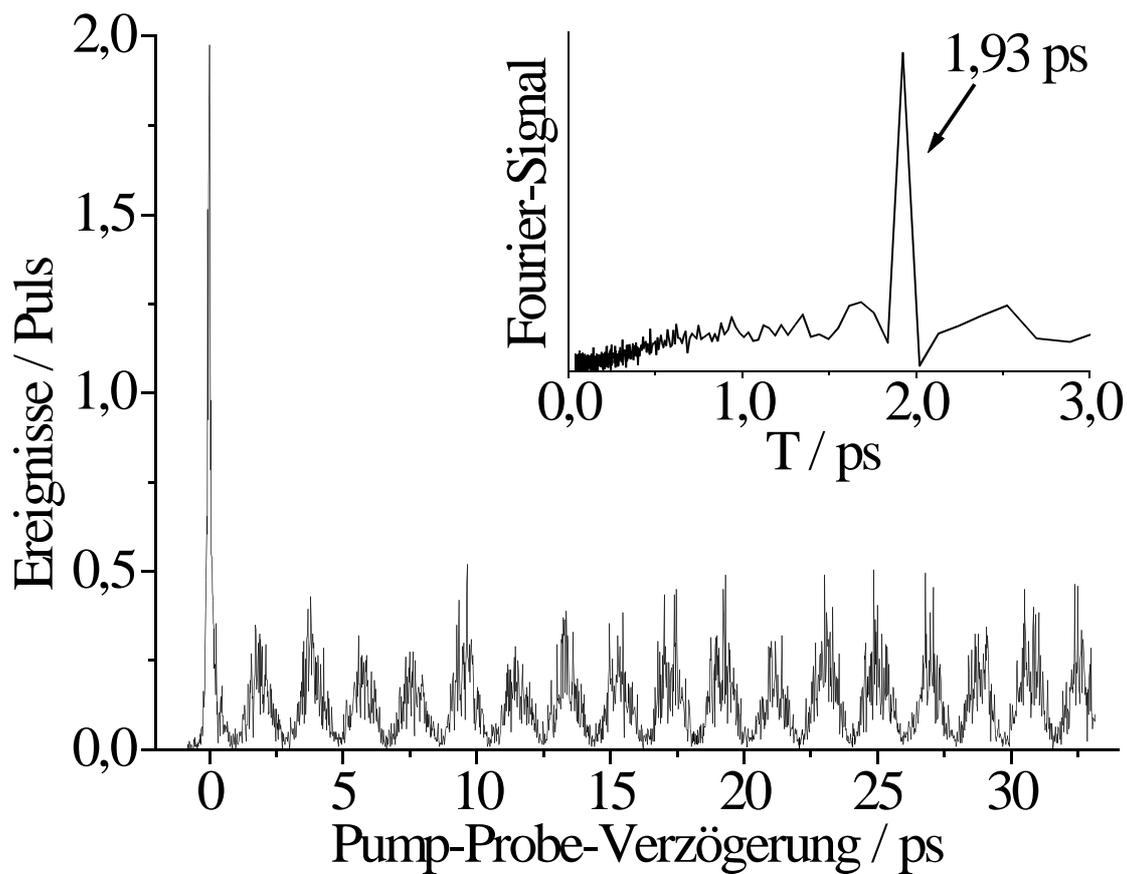


Abbildung 4.2: *Fehlsignal des Na(3p)-Beatings in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit inklusive Fourieranalyse; die Periodendauer von 1,93 ps stimmt sehr gut mit dem theoretischen Wert von 1,938 ps überein.*

Zusätzlich kann dieses Störsignal durch die Verwendung von gleichsinnig zirkular polarisierten Pump- und Probe-Pulsen unterdrückt werden. Durch diese Maßnahme wird zwar nicht der erste Übergang von Na(3s) nach Na(3p) unterdrückt, im folgenden aber dann wegen den Auswahlregeln für Dipolstrahlung in Atomen die Anregung aus dem Na(3p)-Zustand in den Na(4s)-Zustand. Zwei gleichsinnig zirkular polarisierte Photonen würden im Atom einen Übergang mit $\Delta m_1 = \pm 2$ anregen. Die zu untersuchende Anregung im Stoß findet jedoch weiterhin statt, da hier die Auswahlregeln der freien Atome nicht gelten. Die Verwendung von zirkular polarisiertem Licht hat den Nachteil, daß der Alignmenttensor nicht bestimmt werden kann. In den ersten Vorexperimenten soll zunächst gezeigt werden, daß die Zeitauflösung eines Stoßes möglich ist. Hierbei ist die Verwendung von zirkular polarisiertem Licht vorteilhaft, da bei jeder Trajektorie zur entsprechenden Pump-Probe-Verzögerungszeit die Anregung erfolgen kann. Bei der Verwendung von linear polarisiertem Licht müßte für jede Trajektorie neben der Pump-Probe-Verzögerungszeit auch die Polarisation korrekt eingestellt werden, um ein maximales Signal zu erhalten.

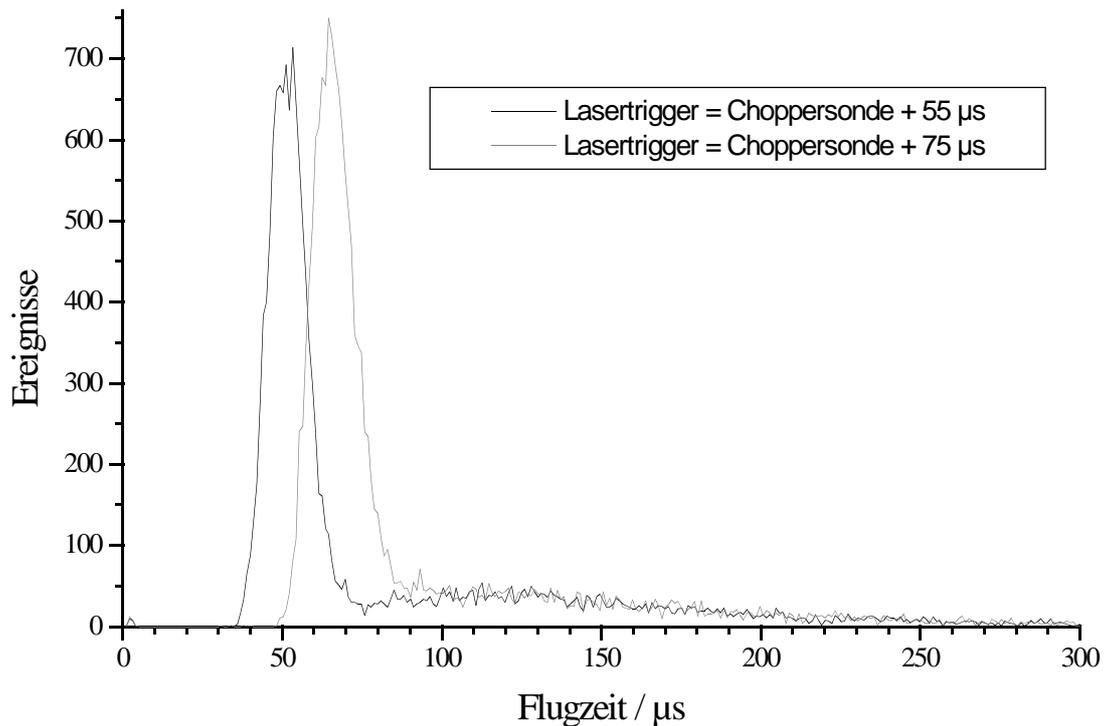


Abbildung 4.3: Flugzeitspektrum mit Choppere Aufbau und nicht gefilterten fs-Pulsen bei einem Laborstreuwinkel von $\theta_{\text{Lab}} = 10$ Grad

Mit dieser Aufzählung wurden alle beobachteten Konkurrenzprozesse besprochen, die auf der nahresonanten Anregung von freien Natrium-Atomen beruhen. Bei den durchgeführten Experimenten wird unter einem Laborstreuwinkel von $\theta_{\text{Lab}} = 10$ Grad gemessen. Abbildung 4.3 zeigt zwei typische Flugzeitspektren bei einem Laborstreuwinkel von $\theta_{\text{Lab}} = 10$ Grad. Sie wurden mit dem Choppere Aufbau bei nicht gefilterten fs-Pulsen aufgenommen und verdeutlichen, bei welchen Flugzeiten mit Fehlsignal aufgrund resonanznaher Anregung von freien Natrium-Atomen zu rechnen ist. Die beiden Spektren wurden bei verschiedenen Verzögerungen zwischen dem Hallsondensignal der Chopperscheibe und der Triggerung der Laser aufgenommen. Die schmalen Natrium-Flugzeitverteilungen auf der linken Seite der Grafik ergeben sich aus der durch den Chopper eingegengten thermischen Verteilung der Natrium-Atome und der Streuung an den Krypton-Atomen. Die langgestreckten Verteilungen rechts neben diesen Peaks sind jeweils eine zusätzliche thermische Verteilung, welche unabhängig von der Verzögerung zwischen Hallsondensignal und der Triggerung der Laser ist. Dementsprechend kommen die detektierten Teilchen nicht durch den Chopperspalt in das Wechselwirkungsgebiet. Außerdem ist die Temperatur der zusätzlichen Verteilung kälter als die Temperaturen des Natrium-Ofens. Vermutlich handelt es sich bei diesen Teilchen um freie, im Restgas vorhandene Natrium-Atome. Daß es sich um Natrium handelt, zeigt sich daran, daß auch hier das typische Na(3p)-Beating mit der charakteristischen Periodendauer auftritt. Dementsprechend reduzieren alle besprochenen Maßnahmen zur Filterung der resonanznahen spektralen Anteile der fs-Pulsen ebenfalls die Fehlsignale, die von diesen Natrium-Atomen stammen.

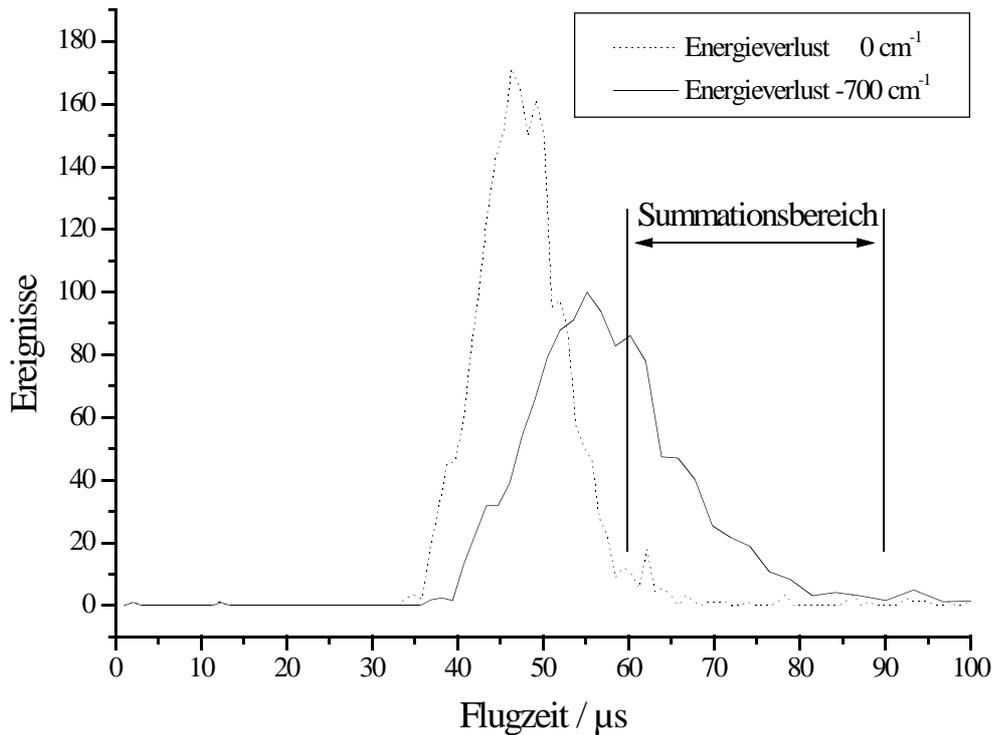


Abbildung 4.4: Flugzeitspektrum von elastisch und inelastisch (Energieverlust -700 cm^{-1}) gestreuten Natrium-Atomen ($\theta_{\text{Lab}} = 10 \text{ Grad}$). Beide Kurven wurden unter der Annahme eines idealen Kryptonstrahles (das heißt von Krypton-Atomen mit einer einheitlichen Geschwindigkeit von hier $v_{\text{Kr}} = 380 \text{ m/s}$) aus einer in Vorwärtsrichtung ($\theta_{\text{Lab}} = 0 \text{ Grad}$) aufgenommenen Verteilung von nicht gestreuten Natrium-Atomen berechnet. Da in Vorwärtsrichtung die Zahl der Natrium-Atome des Strahls diejenigen des Restgases um mehrere Größenordnungen übersteigt, werden letztere bei dieser Grafik nicht aufgelöst.

Alle unter $\theta_{\text{Lab}} = 10 \text{ Grad}$ beobachteten Störsignale außer den Dunkelereignissen und dem Fehlsignal des Konkurrenzprozesses, der wie erwähnt erst in Abschnitt 5.2 besprochen wird, beinhalten die elastische Streuung von Natrium-Atomen oder stammen von den Natrium-Atomen aus dem Restgas. Da es sich bei der untersuchten Anregung im Stoß um inelastische Streuung handelt, ist es naheliegend, eine Trennung von echtem Signal und Fehlsignal auf der Basis des Energieverlustes zu etablieren. Wie in Kapitel 2.4.5 besprochen, ist eine solche Trennung bei der Verwendung einer engen und nicht-thermischen Geschwindigkeitsverteilung der Natrium-Atome vor dem Stoß möglich. Abbildung 4.4 zeigt zwei Flugzeitverteilungen, die aus einer in Vorwärtsrichtung ($\theta_{\text{Lab}} = 0 \text{ Grad}$) aufgenommenen Verteilung von nicht gestreuten aber durch den Chopper geschwindigkeitsselektierten Natrium-Atomen berechnet wurden. Der Laborstreuwinkel beträgt $\theta_{\text{Lab}} = 10 \text{ Grad}$. Die gepunktete Linie stellt die Flugzeitverteilung von elastisch gestreuten Natrium-Atomen dar. Welche Flugzeitverteilung zu erwarten wäre, wenn es unter den gleichen Bedingungen im Stoß zu einem Gesamtenergieverlust von 700 cm^{-1} kommt, zeigt die zweite

Funktion (durchgezogene Linie). Man erkennt eine deutliche Verschiebung des Maximums, jedoch keine vollständige Trennung der beiden Verteilungen. Eine bessere Trennung kann beispielsweise durch Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit des Chopperrads erreicht werden. Mittlerweile konnte die Rotationsfrequenz bereits von 250 auf knapp 1200 Umdrehungen pro Sekunde erhöht werden. Zum Zeitpunkt der durchgeführten Experimente stand jedoch erst die langsamere Rotationsfrequenz zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der Auswertung der experimentellen Ergebnisse typischerweise nur über einen Bereich im Flugzeitspektrum summiert, der in Abbildung 4.4 dem Bereich von 60 bis 90 μs entspricht (Summationsbereich). In diesem Bereich ist das Fehlsignal aus der elastischen Streuung der Natrium-Atome auf etwa 10% seiner maximalen Stärke abgefallen. Die obere Schwelle ergibt sich aufgrund des Fehlsignals von den Restgas-Natrium-Atomen. Die Schwelle wird so gesetzt, daß die verbleibenden Fehlsignalanteile von den elastisch gestreuten Natrium-Atomen und den Natrium-Atomen aus dem Restgas etwa gleich groß sind. Der durch den kleinen Summationsbereich auftretende Verlust an Meßsignal von etwa 60% wurde bei den Signalabschätzungen in Kapitel 2.4.6 nicht berücksichtigt, da er sich nur aus dieser Form der Auswertung zur Unterdrückung von Fehlsignal ergibt.

Durch die beschriebenen Maßnahmen konnten die Fehlsignale aus Konkurrenzprozessen um mehrere Größenordnungen soweit reduziert werden, daß gemäß den Signalabschätzungen eine Beobachtung des Meßsignals möglich sein sollte.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse und Interpretation

5.1. Experimente ohne Zeitauflösung

5.1.1. Bestimmung des Alignments in Atom-Molekül-Stößen

Mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Aufbau wurden optische Stöße gemäß



mit $M = \text{Ne}, \text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_2$ und CO_2 untersucht. Das Stoßsystem NaNe dient hierbei als Referenzsystem, um die Atom-Molekül-Stöße mit Atom-Atom-Stößen zu vergleichen. Durch Variation der Richtung der linearen Polarisation des Anregungslasers wurden die in der Streuebene befindlichen Komponenten des Alignmenttensors im Stoß bestimmt. Die Messungen erfolgten bei einem festen Streuwinkel im Schwerpunktsystem von etwa 40 Grad bei verschiedenen Verstimmungen. Abbildung 5.1 faßt die Ergebnisse für die Stoßpartner Ne, N_2 und C_2H_2 zusammen. Abbildung 5.2 zeigt die Ergebnisse für den Stoßpartner CO_2 . Die Pfeile geben die Richtung der relativen Geschwindigkeit vor und nach dem Stoß wieder. Die Punkte zeigen die Signalintensität als Funktion der Polarisation in Form eines Polardiagramms an: Der Winkel entspricht der Richtung der Polarisation des Anregungslasers, der Betrag ist proportional zur Signalstärke. Die gepunktete Linie ist das Ergebnis eines Least-Squares-Fits der Meßergebnisse an Gleichung 2.28. Die beiden Balken geben die maximale und minimale Intensität an und repräsentieren die Hauptachsen A_{gg} und A_{kk} des Alignmenttensors in der Streuebene.

Man erkennt, daß sich die Form des Alignments bei den verschiedenen molekularen Stoßpartnern unterschiedlich mit der Verstimmung ändert. Der Stoßkomplex NaN_2 ähnelt dem Stoßkomplex NaNe bei allen Verstimmungen. Der Alignmenttensor hat einen großen Kontrast. Dies bedeutet, daß das Alignment der einzelnen Übergangsdipolmomente für alle Trajektorien ähnlich ist. Im Falle des Stoßkomplexes NaC_2H_2 nimmt der Kontrast der Hauptachsen mit kleiner werdender Verstimmung ab. Beim Stoßkomplex NaCO_2 ist der Kontrast bei beiden Verstimmungen klein. Anhand des Alignments sieht man somit direkt, daß sich die Übergangsdipolmomente und Potentialflächen der Stoßkomplexe signifikant unterscheiden.

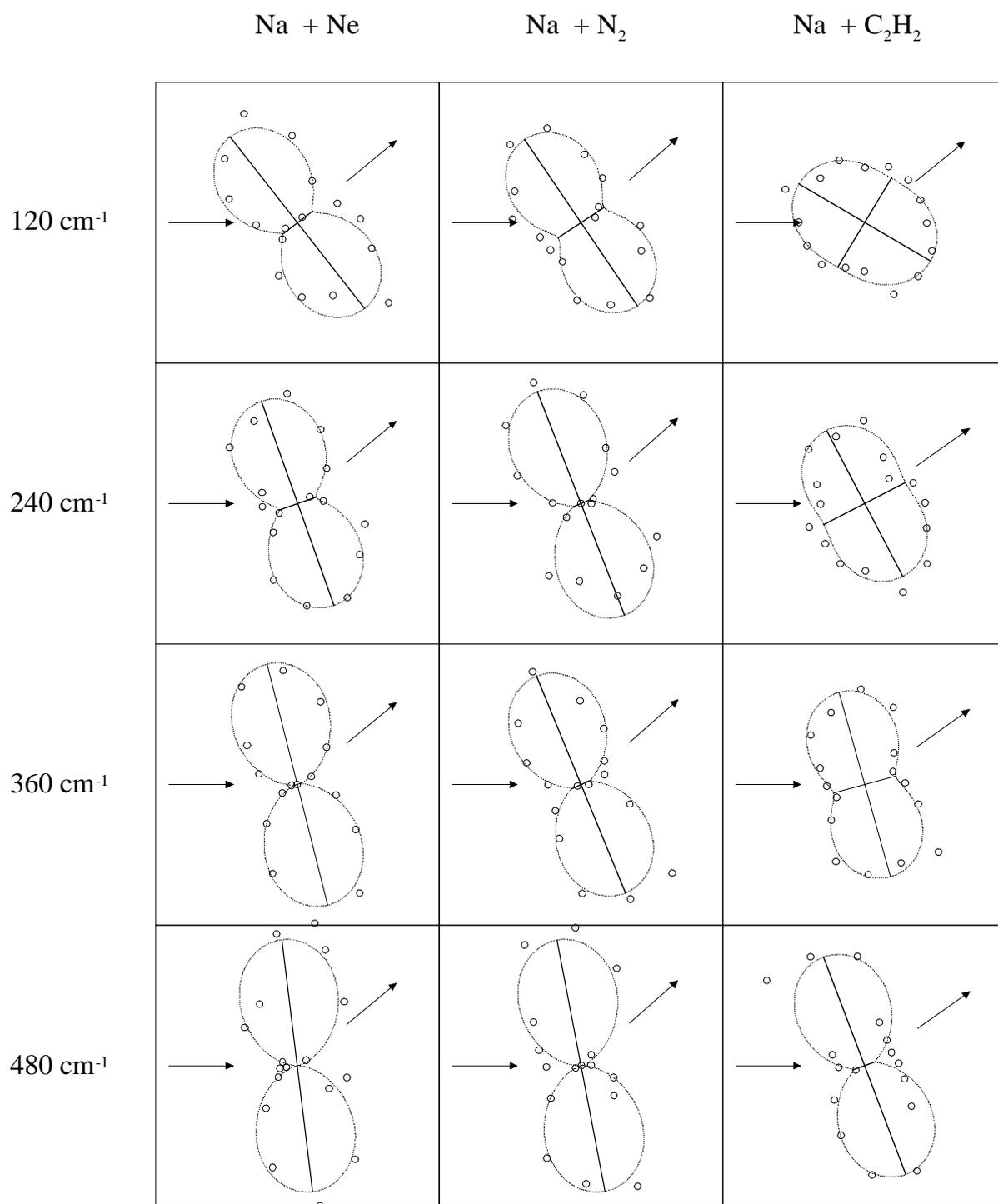


Abbildung 5.1: Experimentell bestimmte Alignmenttensoren für verschiedene Stoßkomplexe und Verstimmungen. Der Streuwinkel im Schwerpunktsystem beträgt jeweils etwa 40 Grad. Ausgewertet wurden die Natriumatome mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 1050 m/s bis 1250 m/s nach dem Stoß. Die Kurven und die Hauptachsen des Alignmenttensors sind Least-Squares-Fits an die experimentellen Daten.

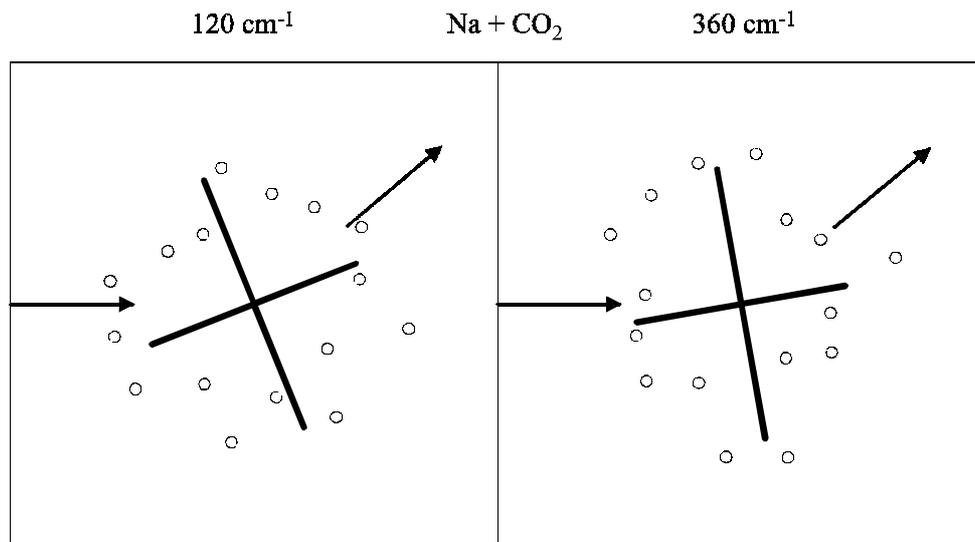


Abbildung 5.2: Experimentell bestimmte Alignmenttensoren für den Stoßkomplex NaCO_2 und die Verstimmungen 120 cm^{-1} und 360 cm^{-1} . Der Streuwinkel im Schwerpunktsystem beträgt jeweils etwa 40 Grad. Ausgewertet wurden die Natriumatome mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 1050 m/s bis 1250 m/s nach dem Stoß. Die Hauptachsen des Alignmenttensors sind Least-Squares-Fits an die experimentellen Daten.

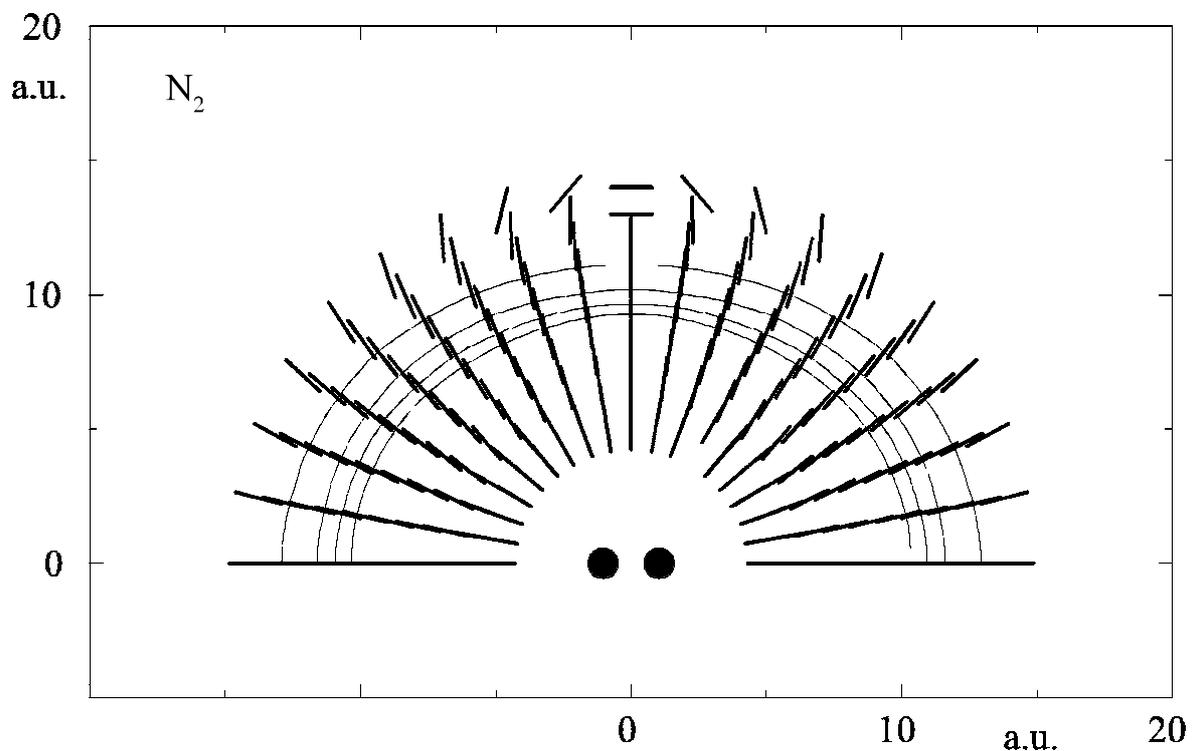


Abbildung 5.3: Die berechneten Übergangsdipolmomente im Stoßkomplex NaN_2

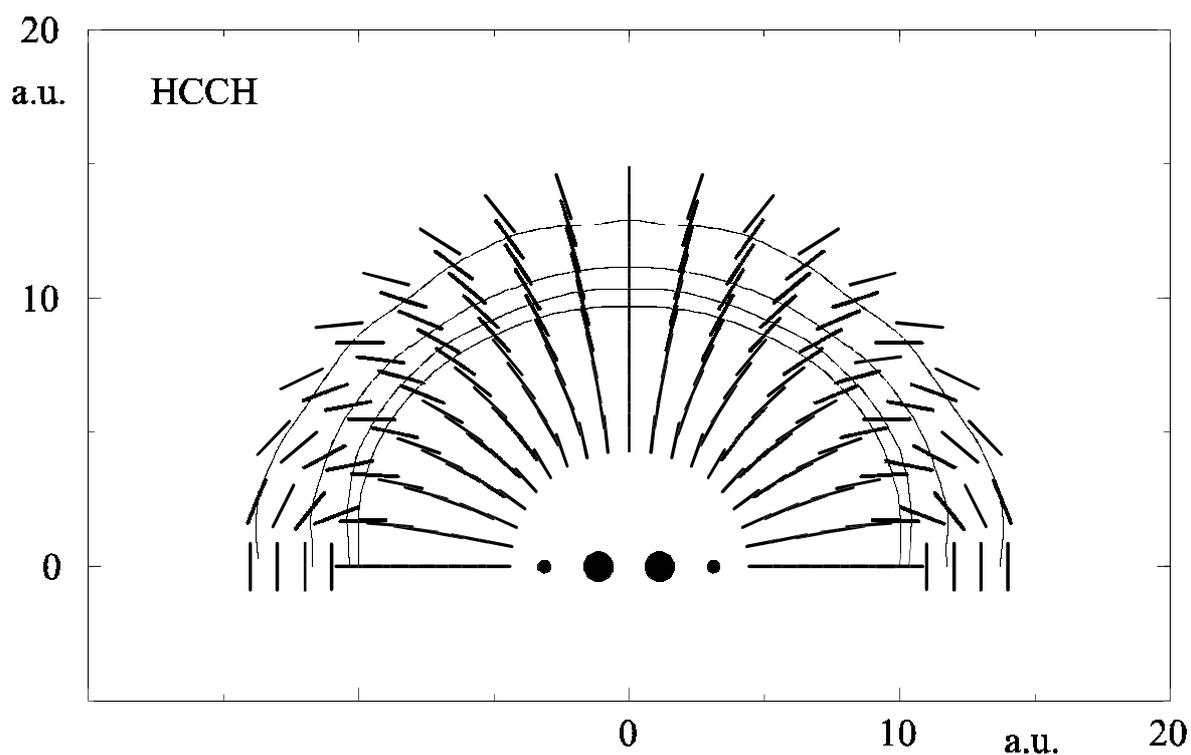


Abbildung 5.4: Die berechneten Übergangsdipolmomente im Stoßkomplex NaC_2H_2

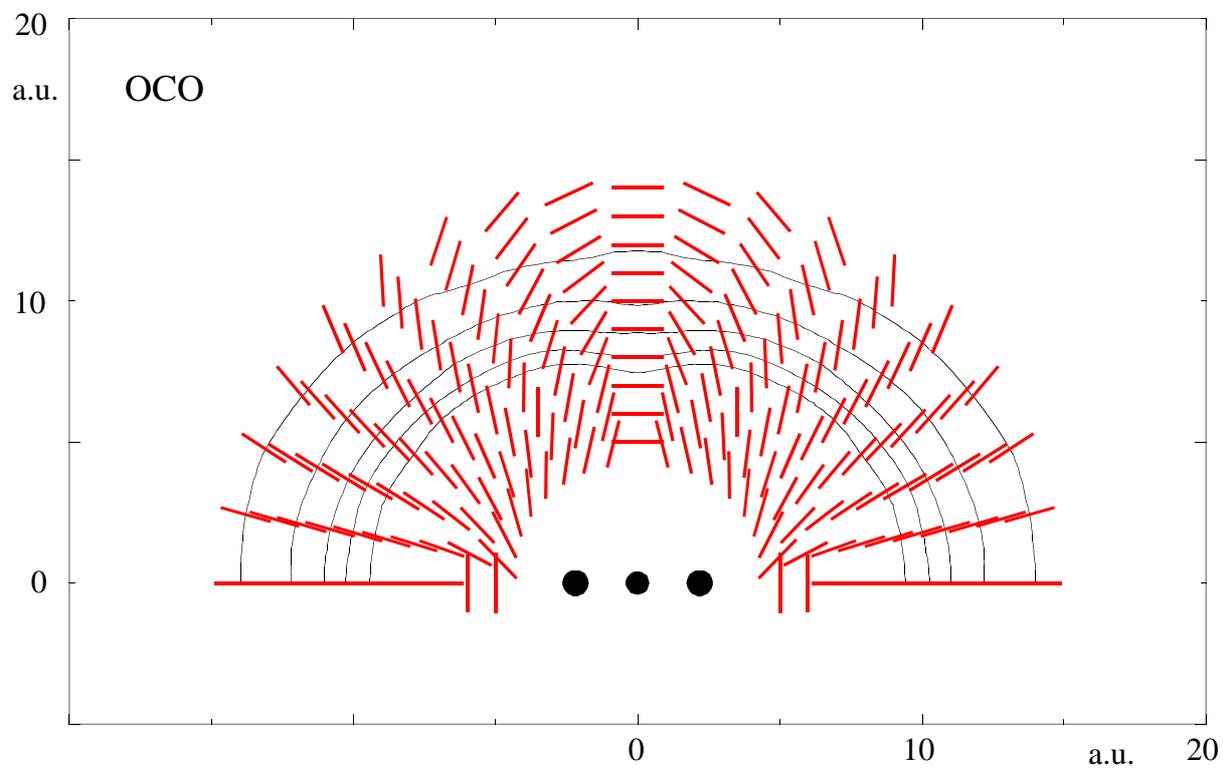


Abbildung 5.5: Die berechneten Übergangsdipolmomente im Stoßkomplex NaCO_2

Zur Interpretation der gewonnenen Daten werden die von M. Jungen [4] berechneten und in den Abbildungen 5.3, 5.4 und 5.5 dargestellten Übergangsdipolmomente verwendet. In diesen Darstellungen ist im Koordinatenursprung das jeweilige Molekül in einer festen Lage fixiert. Die Striche geben das Alignment des Übergangsdipolmomentes an, wenn sich ein Natrium-Atom im Zentrum des Striches befindet. Hierbei entspricht die Länge der Stiche der Stärke des Übergangsdipolmomentes. Die vier dünnen Linien verbinden die Condonpunkte bei jeweils einer festen Verstimmung des Anregungslasers und stellen somit die Höhenlinien des Differenzpotentials dar. Von außen nach innen gezählt markieren die Linien die Verstimmungen 120 cm^{-1} , 240 cm^{-1} , 360 cm^{-1} und 480 cm^{-1} .

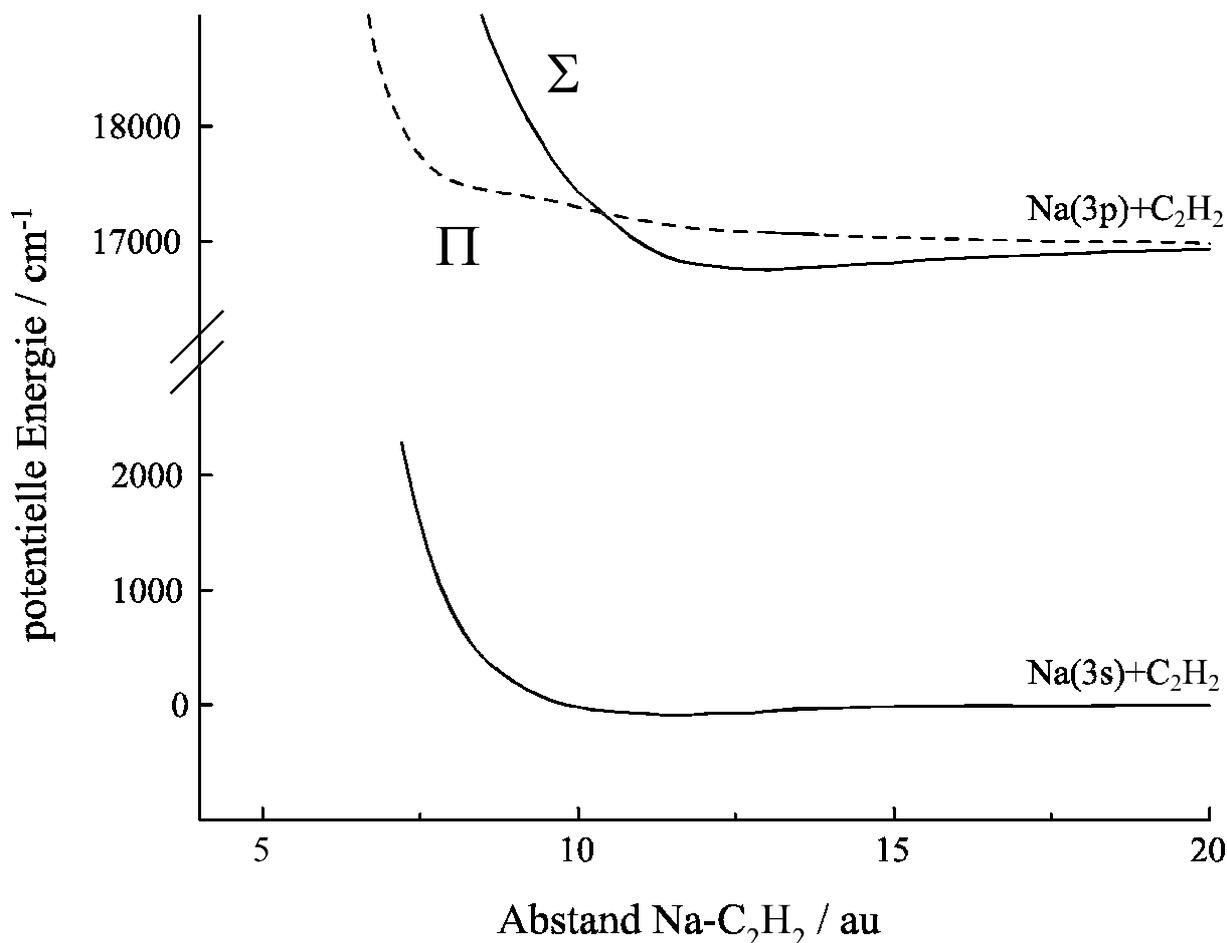


Abbildung 5.6: Potentialkurven im Falle der kollinearen Anordnung von Natrium und C_2H_2 ; nach M. Jungen [4]

Im Falle des Stoßpartners N_2 deutet das Übergangsdipolmoment entlang der vier Höhenlinien für alle Positionen des Natrium-Atoms etwa in Richtung des Moleküls. Bei Atom-Atom-Stößen ist das Übergangsdipolmoment exakt in Richtung der Kernverbindungsachse orientiert. Dementsprechend ähneln die experimentellen Ergebnisse des Stoßkomplexes NaN_2 auch denen des Stoßpaares NaN_e . Beim Stoßpartner C_2H_2 zeigt das Übergangsdipolmoment nur bei kleinen Atom-Molekül-Abständen, die einer großen Verstimmung entsprechen, in Richtung des Moleküls. Bei größeren $\text{Na-C}_2\text{H}_2$ -Abständen hängt die Richtung des Übergangsdipolmomentes sehr stark von der Position des Natrium-Atoms ab. Ursache hierfür ist eine konische Durchschneidung, bei der sich in kollinearere Anordnung von Atom und Molekül Σ - und Π -Zustand schneiden. Abbildung 5.6 zeigt die beteiligten Potentialkurven für diese Anordnung. Die Bezeichnungen Σ - und Π -Zustand gelten

nur für den Fall der kollinearen Anordnung. Außerhalb dieser ausgezeichneten Lage sind diese Symmetriebezeichnungen der Molekülorbitale nicht mehr gültig. Wie man erkennt, wechselt die Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes abrupt, da bei einer Anregung in den Σ -Zustand das Übergangsdipolmoment parallel zur Verbindungsachse ausgerichtet ist, während es bei einer Anregung in den Π -Zustand senkrecht zu dieser steht. Dies sorgt in einem weiten Bereich um die kollineare Anordnung für ein allmähliches Umklappen des Alignments bei größer werdender Distanz zwischen Natrium-Atom und C_2H_2 -Molekül. Folgt man in Abbildung 5.4 den Höhenlinien des Differenzpotentials, so erkennt man, daß bei 480 cm^{-1} (innerste Linie) die Übergangsdipolmomente durchgehend noch recht gut in Richtung der Verbindungsachse Atom-Molekül ausgerichtet sind. Es ist hier entsprechend ein Alignment aus der Summe über alle Übergangsdipolmomente zu erwarten, welches dem der Atom-Atom-Stöße ähnelt. Diese Erwartung wird von den experimentellen Ergebnissen aus Abbildung 5.1 bestätigt. Mit kleiner werdender Verstimmung wächst der Einfluß der konischen Durchschneidung und die einzelnen Übergangsdipolmomente unterscheiden sich für die verschiedenen Natrium-Positionen immer stärker voneinander. Dementsprechend verlieren die experimentell bestimmten Alignmenttensoren zu kleineren Verstimmungen hin immer mehr an Kontrast. Folgt man in Abbildung 5.5 den Höhenlinien, so erkennt man, daß bei allen Verstimmungen jede Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes vorkommt. Dementsprechend zeigt das experimentell bestimmte Alignment beim Stoßpartner CO_2 bei den Verstimmungen 120 cm^{-1} und 360 cm^{-1} keinen großen Kontrast. Anhand der berechneten Übergangsdipolmomente kann man also bei allen untersuchten Stoßkomplexen die unterschiedlichen Formen der experimentell bestimmten Alignments sehr gut erklären.

Für einen direkten Vergleich von Experiment und Theorie wurden Monte-Carlo-Simulationen von optischen Atom-Molekül-Stößen mit klassischen Bahnen bei NaN_2 - und NaC_2H_2 -Stößen durchgeführt [30, 55]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Bei NaN_2 stimmen Theorie und Experiment recht gut überein, während es bei NaC_2H_2 zu größeren Abweichungen kommt. Diese Diskrepanzen geben einen Hinweis darauf, daß die berechneten Potentialflächen und Übergangsdipolmomente noch von den tatsächlichen abweichen. Durch die Bestimmung des Alignments im Stoß erhält man somit eine direkte Möglichkeit zur Verifizierung von quantenchemischen Berechnungen.

Die in diesem Kapitel beschriebenen experimentellen Ergebnisse aus den Stoßsystemen NaN_2 und NaC_2H_2 wurden zusammen mit den dazugehörigen Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen der Übergangsdipolmomente und potentiellen Energieflächen in [4] veröffentlicht.

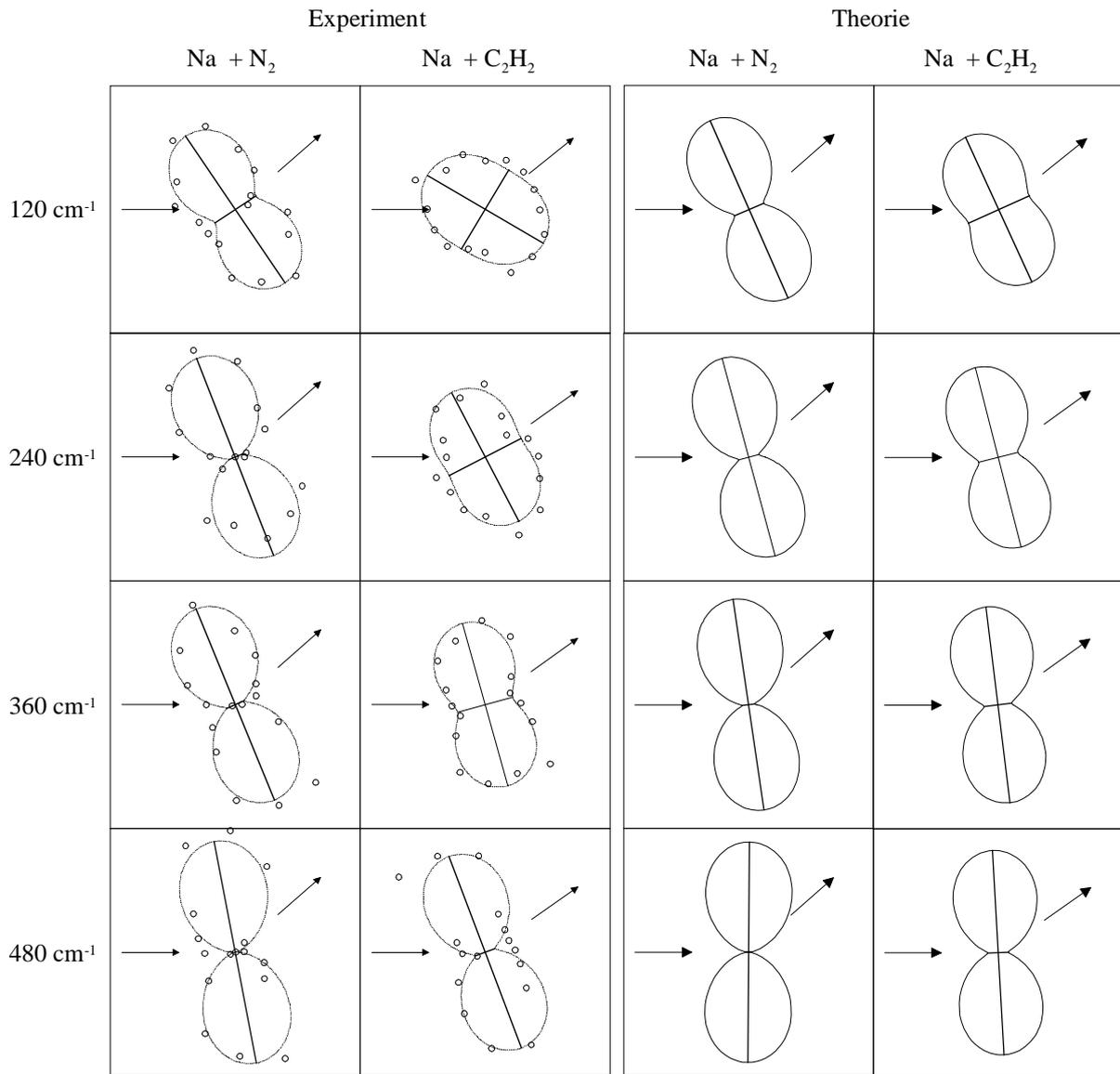


Abbildung 5.7: Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Monte-Carlo-Simulationen der jeweiligen Stöße auf der Basis von klassischen Bahnen und den berechneten Übergangsdipolmomenten.

5.1.2. Bestimmung des Alignments nach Atom-Atom-Stößen

Am Stoßsystem NaNe wurde die Abkopplung des Alignments der Elektronenwellenfunktion von der sich drehenden Atom-Atom-Achse untersucht. Hierzu wurde die Linearpolarisation des Nachweislasers verwendet, um das Alignment des Na(3p)-Orbitals nach dem Stoß zu vermessen.

Bei den Vorversuchen zeigten sich experimentelle Schwierigkeiten. So wurde eine Abhängigkeit zwischen der Polarisation des Anregungslasers und dem gemessenen Alignment nach dem Stoß festgestellt. Als Grund hierfür stellte sich heraus, daß bei der verwendeten Laserintensität und linearer Polarisation des Anregungslasers das Na(3p)-Orbital im Feld des Anregungslasers pendelt [30]. Dies führt dazu, daß das Orbital nach dem Stoß seine ursprüngliche Ausrichtung verliert und im Folgenden von der Polarisation des Anregungslasers abhängt. Durch die Verwendung einer

kleineren Laserintensität kann der Einfluß dieses Effektes verringert werden. Der entstandene Fehler äußert sich in Form eines systematischen Fehlers des Alignmentwinkels. Bei der Verwendung von zirkular polarisiertem Licht dreht sich das Orbital anstatt zu pendeln. Bestimmt man das Alignment nach dem Stoß mit links und rechts zirkular polarisiertem Anregungslaser und mittelt anschließend die Ergebnisse, so wird ein systematischer Fehler im Alignmentwinkel vermieden. Die Mittelung sorgt jedoch für einen Fehler im Kontrast. Der Kontrast ist aber aus den ungemittelten Ergebnissen bekannt. Zur Durchführung des Experimentes wurde die Laserintensität des Anregungslaser von etwa 2 MW/cm^2 auf $0,04 \text{ MW/cm}^2$ reduziert.

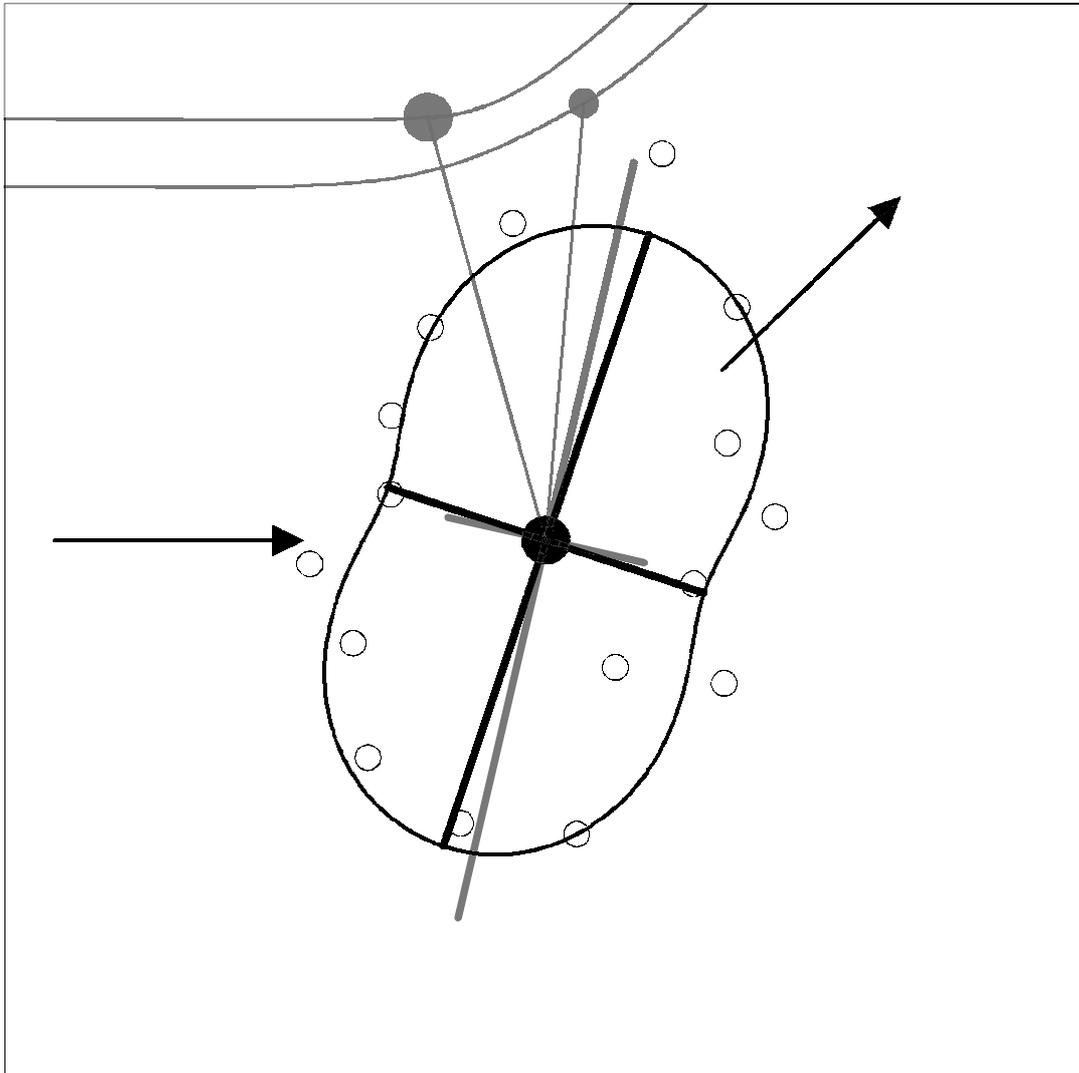


Abbildung 5.8: *Alignment nach dem Stoß am Stoßkomplex NaNe bei 360 cm^{-1} . Der Streuwinkel im Schwerpunktsystem beträgt 44 Grad. Ausgewertet wurden die Natriumatome mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 900 m/s bis 1300 m/s nach dem Stoß. schwarz: experimentelle Daten (Punkte) mit Least-Squares-Fit und den Hauptachsen des Alignmenttensors; grau: theoretische Daten für die beteiligten Trajektorien und Condonpunkte sowie die Hauptachsen des Alignmenttensors nach dem Stoß*

Sättigungseffekte beim Nachweisübergang führen zu einer Verfälschung des Kontrastes. Zur Vermeidung der Sättigungseffekte wurde die Intensität des Nachweislasers um einen Faktor 5

reduziert. Bedingt durch die geringeren Intensitäten sinkt die Signalintensität etwa um einen Faktor 250. Wegen des Verlustes an Strahlintensität konnte die Messung erst nach der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Umstellung auf eine höhere Repetitionsrate der Meßdatenerfassung durchgeführt werden.

Abbildung 5.8 zeigt das experimentelle im Vergleich zum vorläufigen Ergebnis einer voll quantenmechanischen Rechnung, die von F. Rebentrost durchgeführt wurde. Die experimentellen Daten ergeben sich aus zwei Messungen mit links beziehungsweise rechts zirkular polarisiertem Anregungslaser. Das Alignment nach dem Stoß zeigt nicht in Richtung der Kernverbindungsachse nach dem Stoß, sondern in den Bereich zwischen den Condonpunkten und dem Streuwinkel, wie man es aufgrund der nichtadiabatischen Kopplung der Molekülzustände erwartet. Der Fehler des experimentell bestimmten Alignmentwinkels beträgt etwa $\pm 15^\circ$. Gemessene und theoretische Richtung des Alignments stimmen gut miteinander überein. Der aus der Messung gewonnene Kontrast beträgt $0,32 \pm 0,19$, der theoretisch bestimmte 0,591.

Zusammenfassend zeigt sich, daß mit dieser Meßmethode das Alignment nach dem Stoß bestimmt werden kann. Man erhält auf diese Weise einen direkten Einblick auf den Einfluß der nichtadiabatischen Kopplung von Σ - und Π -Zustand bei großen Kernabständen. Die Entkoppelung der Elektronenwellenfunktion von der Kernverbindungsachse wird direkt sichtbar.

5.2. Experimente mit Zeitauflösung

Der erste Schritt zur zeitaufgelösten Beobachtung des Alignments im Stoß ist die Detektion eines Meßsignals, welches sich aus der zweistufigen Anregung eines Stoßkomplexes mit fs-Pulsen ergibt. Charakteristisch für eine solche zweistufige Anregung ist die Pump-Probe-Verzögerungszeit, die der Propagationszeit entspricht, die der Stoßkomplex nach der ersten Anregung benötigt, um den Condonpunkt für die zweite Anregung zu erreichen. Somit ist die Identifizierung einer entsprechenden Propagationszeit in Pump-Probe-Messungen ein erstes Ziel auf dem Weg zur zeitaufgelösten Beobachtung des Alignments im Stoß.

Die Messungen wurden am Stoßsystem NaKr bei einer Verstimmung des Pump-Lasers von -440 cm^{-1} und einer Verstimmung des Probelasers von -260 cm^{-1} sowie einem Laborstreuwinkel von 10 Grad aufgenommen. Die Pulsdauern der fs-Pulse betragen etwa 70 fs und 100 fs, die Pulsenergien im Mittel etwa $1,5\text{ }\mu\text{J}$ und $1,0\text{ }\mu\text{J}$. Beide fs-Pulse waren gleichsinnig links zirkular polarisiert. Die ns-Pulse des Nachweislasers hatten eine Pulsenergie von $100\text{ }\mu\text{J}$ und die Wellenlänge des Na(4s)-Na(41p)-Übergangs. Zur Trennung von Meßsignal und dem Fehlsignal der resonanten Anregung freier Natrium-Atome wurde, wie in Kapitel 4.2 besprochen, das Flugzeitspektrum der Natrium-Atome nach dem Stoß für die Darstellung in einem Pump-Probe-Spektrum nur in einem $34\text{ }\mu\text{s}$ großem Bereich ($67\text{ }\mu\text{s}$ - $101\text{ }\mu\text{s}$) ausgewertet. Durch die Einschränkung des Bereiches sinkt die aus der Signalabschätzung erwartete Signalstärke auf etwa $4\cdot 10^{-5}$ Ereignisse/Puls ab. Der berücksichtigte Flugzeitbereich entspricht einem Geschwindigkeitsbereich der Natrium-Atome vor dem Stoß von etwa 1250 m/s bis 1500 m/s. Für diese Geschwindigkeiten ergeben sich, auf der Basis von Rechnungen mit klassischen Trajektorien wie sie in Kapitel 2.4.4 vorgestellt wurden, Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 310 fs bis 370 fs. Hierbei wurden zum einen die verschiedenen Natrium-Geschwindigkeiten vor dem Stoß berücksichtigt, zum anderen die sich aus den Natrium-Geschwindigkeiten jeweils ergebenden Streuwinkel im Schwerpunktsystem, die zum gleichen Laborstreuwinkel führen. Der fs-Bereich, in dem mit Signal zu rechnen ist, wird durch die zeitlichen Pulsbreiten der fs-Laser verbreitert.

Neben der Darstellung als Pump-Probe-Spektrum werden die Meßergebnisse auch als Flugzeitspektren dargestellt. Zur Verringerung der statistischen Schwankungen in dieser Darstellungsform werden zum einen Pump-Probe-Stützstellen, zum anderen Flugzeitbereiche von jeweils $10\text{ }\mu\text{s}$ zusammengefaßt. Die entsprechenden Flugzeitbereiche sind 1:[57,66] μs , 2:[67,76] μs , 3:[77,86] μs und 4:[87,96] μs . Die Auftragung erfolgt beim Mittelwert des jeweiligen Bereichs (62 μs , 72 μs , 82 μs und 92 μs). In Bereich (1) ist noch mit einem signifikanten Signalanteil aus der elastischen Streuung zu rechnen. Beim Bereich (2) sollte der Anteil aus der inelastischen Streuung überwiegen, während bei noch größeren Flugzeiten nur noch wenig Signal erwartet wird.

Abbildung 5.9 zeigt das aufsummierte Ergebnis mehrerer Pump-Probe-Messungen, die an verschiedenen Meßtagen aufgenommen wurden. Die Gesamtmeßzeit betrug 28 Stunden. Die Dunkelzählrate der Messung beträgt bezogen auf die Breite des ausgewerteten Flugzeitbereiches $(1,91\pm 0,08)\cdot 10^{-5}$ Ereignisse/Puls und ist in der Abbildung eingetragen. Der Fehler der Punkte ergibt sich aus der Zahl der jeweils detektierten Ereignisse. Neben der Signalüberhöhung im Überlapp-Bereich der fs-Pulse zeigt sich eine Struktur zwischen 265 fs und 415 fs, die der erwarteten Zeitstruktur entspricht. Die Signalstärke liegt in der Größenordnung der Signalabschätzung. Daß es sich bei der Struktur nicht um einen Nachpuls einer der beiden fs-Pulse handelt, wurde anhand der Kreuzkorrelation der beiden fs-Pulse überprüft. Wäre ein Nachpuls vorhanden, so würde er auch in der Kreuzkorrelation als zusätzliches lokales Maximum sichtbar werden.

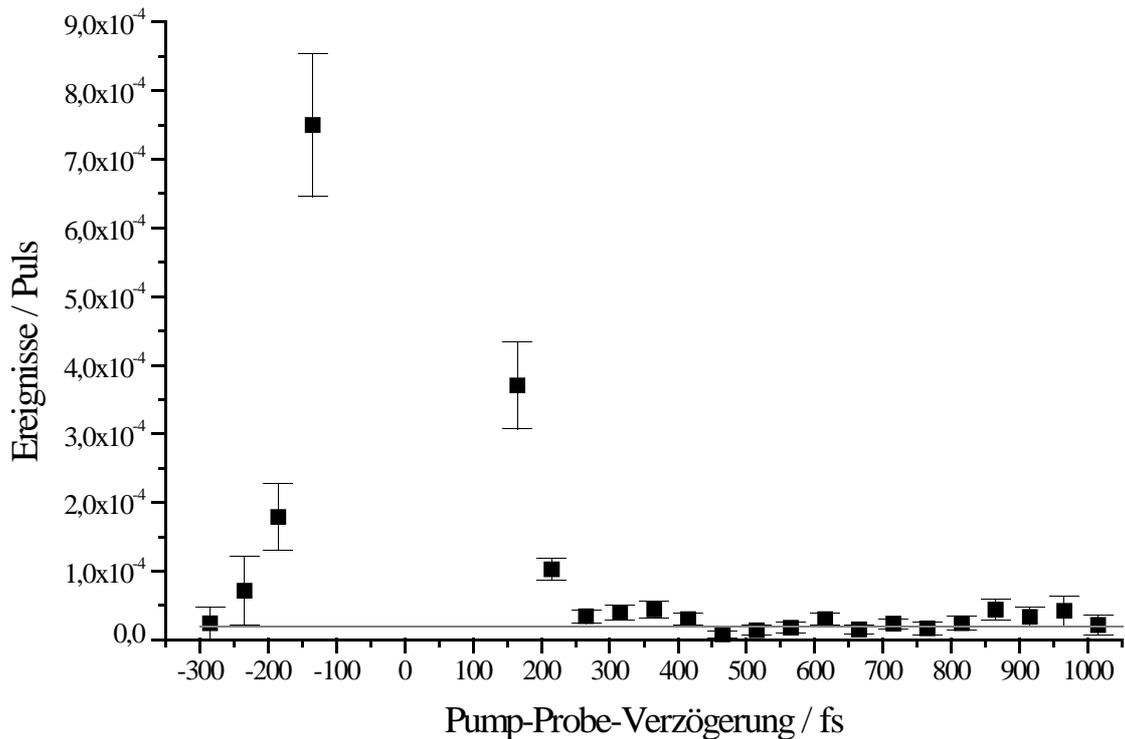


Abbildung 5.9: Pump-Probe-Spektrum, aufgenommen am Stoßsystem NaKr bei einem Laborstreuwinkel von $\theta = 10$ Grad und den Verstimmungen -440 cm^{-1} (Pump-) und -260 cm^{-1} (Probe-Laser) – jeweils bezogen auf die Zentralwellenlänge. Die graue Linie gibt die Höhe der Dunkelzählrate an.

Abbildung 5.10 zeigt die Flugzeitdarstellung der gleichen Messung. Die Dunkelzählrate beträgt in dieser Darstellung wegen der nur über $10 \mu\text{s}$ summierten Flugzeitbereiche $(0,56 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$ Ereignisse/Puls und ist in den Graphen eingetragen. Im fs-Bereich [215 fs, 265 fs] erkennt man das noch starke Fehlsignal, welches durch den Überlapp der fs-Pulse erzeugt wird. Dieses Fehlsignal tritt insbesondere im Bereich (1) der elastischen Streuung auf. Im fs-Bereich [315 fs, 415 fs] ist das Fehlsignal aus der elastischen Streuung stark abgesunken. Das Signal im Bereich (2) ist im Verhältnis zu diesem nicht so stark gesunken und hat etwa den gleichen Wert wie das Signal aus Bereich (1). Das Signal in (2) stimmt sowohl in Bezug auf den Energieverlust, wie auch auf die Pump-Probe-Verzögerungszeit mit den erwarteten Werten überein. Zu höheren Flugzeiten hin fällt das Meßsignal noch weiter ab, bleibt aber oberhalb der Dunkelzählrate. Die in Abbildung 5.9 beobachteten Struktur zwischen 315 fs und 415 fs ergibt sich aus der Summe der Beträge aus den Bereichen (2)-(4) zuzüglich dem Signal aus dem in Abbildung 5.10 nicht dargestellten Flugzeitbereich [96, 101] μs . Bei späteren Pump-Probe-Verzögerungszeiten ist bis 715 fs nur noch im Bereich (1) der elastischen Streuung das Meßsignal noch nicht in den Bereich der Dunkelzählrate abgesunken.

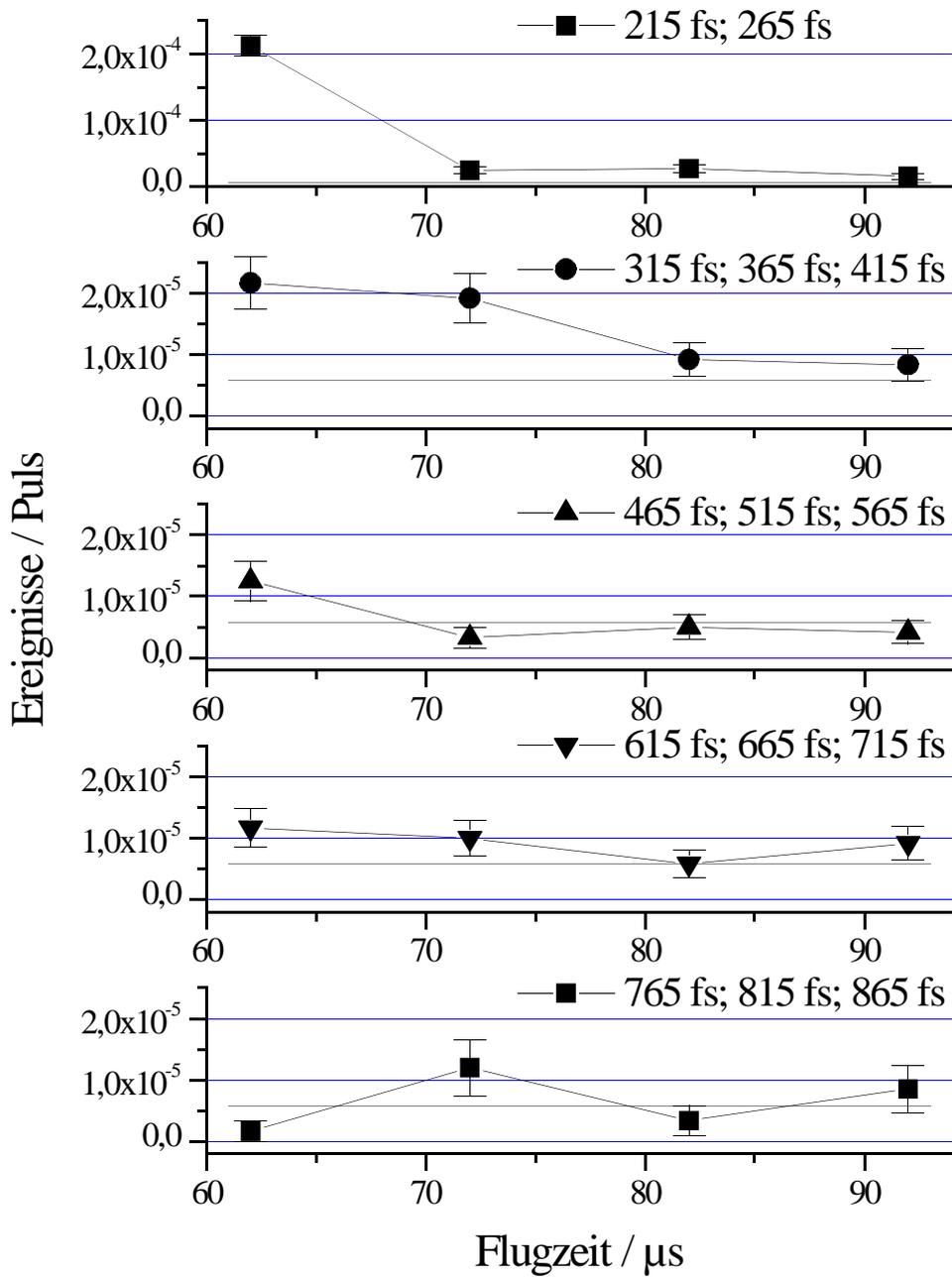


Abbildung 5.10: Flugzeitspektren, aufgenommen am Stoßsystem NaKr bei einem Laborstreuwinkel von $\theta = 10$ Grad und den Verstimmungen -440 cm^{-1} (Pump-) und -260 cm^{-1} (Probe-Laser). Zur Verbesserung der Statistik wurden Pump-Probe-Stützstellen und Flugzeitbereiche zusammengefaßt. Die graue Linie gibt die Höhe der Dunkelzählrate an.

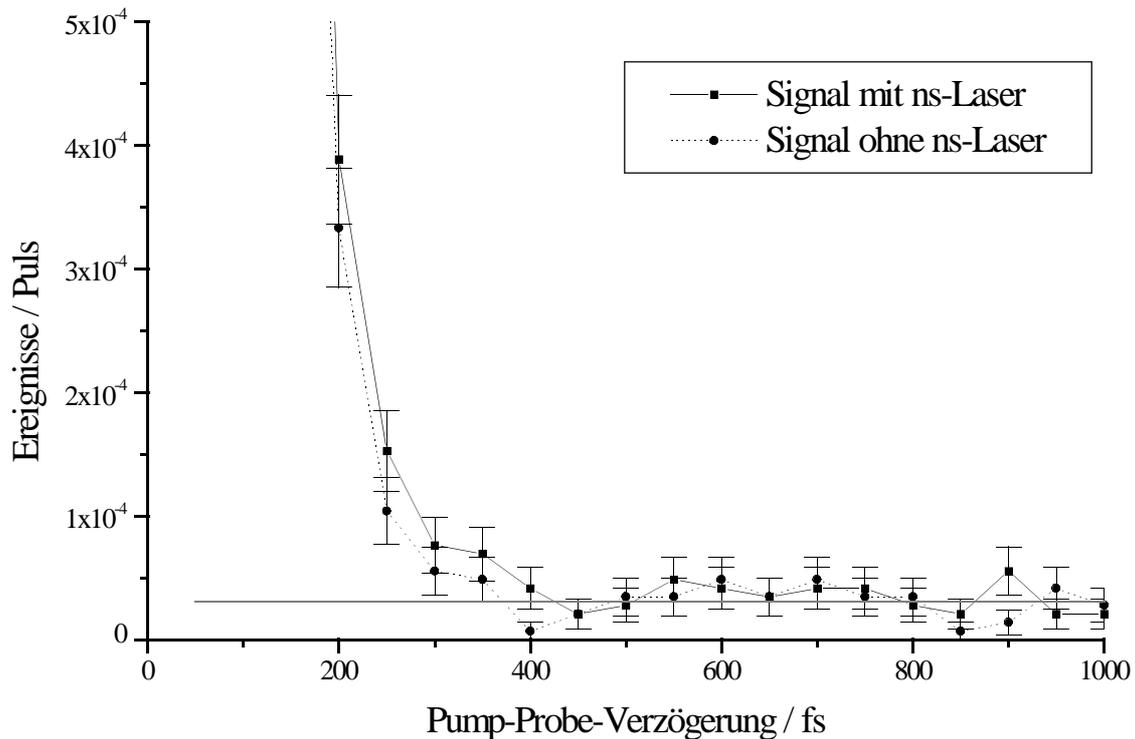


Abbildung 5.11: Pump-Probe-Spektren, aufgenommen am Stoßsystem NaKr bei einem Laborstreuwinkel von $\theta = 10$ Grad und den Verstimmungen -440 cm^{-1} (Pump-) und -280 cm^{-1} (Probe-Laser) – jeweils bezogen auf die Zentralwellenlänge. Das Pump-Probe-Spektrum wurde jeweils mit und ohne Nachweis-Laser aufgenommen. Die graue Linie gibt die Höhe der Dunkelzählrate $((3,09 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$ Ereignisse/Puls) an.

Der Anteil am Meßsignal von Dunkelereignissen und Konkurrenzprozessen, die auch ohne den Nachweis-Laser zu einem Fehlsignal führen, kann ausgeglichen werden, indem während der Messung abwechselnd mit und ohne Nachweis-Laser gemessen wird. Eine solche Messung wurde durchgeführt. Die Verstimmung des Probelasers war bei dieser Messung -280 cm^{-1} . Wegen einer anderen Choppereinstellung ergab sich eine andere Natrium-Geschwindigkeitsverteilung vor dem Stoß. Hieraus ergibt sich als Summationsbereich für die Darstellung der Pump-Probe-Spektren der Bereich von $65 \mu\text{s}$ bis $99 \mu\text{s}$. Das Meßsignal wird bei den gleichen Pump-Probe-Verzögerungszeiten erwartet, da sich die etwas größere negative Verstimmung und die etwas größere Natriumgeschwindigkeit von ihrem Einfluß auf die Pump-Probe-Verzögerungszeiten nahezu ausgleichen. Alle anderen Parameter der Messung blieben im wesentlichen unverändert. Die Gesamtmeßzeit betrug 8 Stunden.

Die Meßergebnisse wurden sowohl als Pump-Probe-Spektren, wie auch als Flugzeitspektren ausgewertet. Abbildung 5.11 zeigt die Pump-Probe-Spektren für mit und ohne ns-Laser. Bildet man die Differenz der beiden Pump-Probe-Spektren, so erhält man ein bereinigtes Pump-Probe-Spektrum, bei dem nur die Ereignisse aufgetragen sind, bei denen der ns-Laser als Nachweis-Laser fungiert. Abbildung 5.12 zeigt das entsprechend berechnete Spektrum. Bedingt durch die

Differenzbildung ist das Ergebnis mit einem großen Fehler behaftet. Abbildung 5.13 zeigt die Flugzeitspektren (mit 1:[56,65] μ s, 2:[66,75] μ s, 3:[76,85] μ s, 4:[86,95] μ s) für das Differenzsignal aus den Messungen mit und ohne ns-Laser.

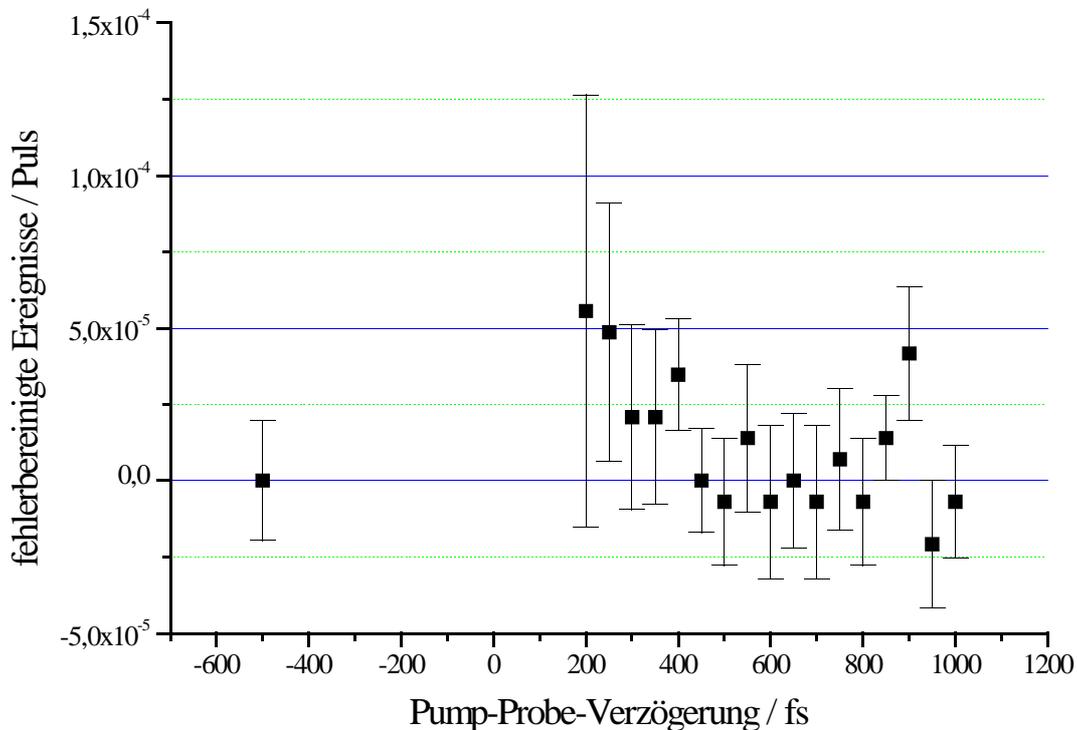


Abbildung 5.12: Differenz der beiden Pump-Probe-Spektren aus Abbildung 5.10

In Abbildung 5.11 erkennt man im Bereich von 250 fs bis 400 fs deutlich einen Signalbeitrag, der von Natrium-Atomen stammt, die den ns-Laser zur Anregung benötigen. Wie man sieht, wird durch die Differenzbildung der beiden Pump-Probe-Spektren auch ein Teil des Fehlsignals korrigiert, welches von der Signalüberhöhung aus der fs-Null stammt. Bei späteren Pump-Probe-Verzögerungszeiten sind die Signalstärken jeweils im Bereich der Dunkelzählrate. Zwischen 550 fs und 750 fs liegen die Signale beider Messungen tendenziell oberhalb der Dunkelzählrate. Hierbei könnte es sich um einen Hinweis auf einen weiteren Konkurrenzprozeß handeln. Bei einem solchen Konkurrenzprozeß würde die Rolle des Nachweislasers vom Probe-Puls übernommen werden. Ein denkbare Anregungsschema für dieses zusätzliche Signal ist die 2-Photonen-Anregung des NaKr-Komplexes im Stoß aus dem Grundzustand in den Molekülzustand, der asymptotisch in den Na(5s)-Zustand übergeht. Die verwendete Zentralwellenlänge des Pump-Lasers von 606 nm entspricht hierbei einer Verstimmung von etwa -200 cm^{-1} .

Bei der Differenz der beiden Pump-Probe-Spektren in Abbildung 5.12 erkennt man nur in dem Bereich, in dem ein Pump-Probe-Signal erwartet wird, ein signifikantes Signal. Bei den übrigen Pump-Probe-Verzögerungszeiten konnte durch die angewandte Meßtechnik eine sehr gute Unterdrückung der Fehlsignale erreicht werden. In Abbildung 5.13 sieht man, daß das Signal im Bereich von [300 fs, 400 fs] aus Abbildung 5.12 aus dem Flugzeitbereich (2) stammt. Anhand der Geschwindigkeitsverteilung der Natrium-Atome vor dem Stoß zeigt sich, daß das Signalverhältnis des Fehlsignals aus resonanter Anregung von Natrium-Atomen zwischen den Bereichen (1):(2) etwa

4:1 sein sollte. Das gemessenen Verhältnis von etwa 1:1 deutet auf Signalbeiträge von inelastisch gestreuten Natrium-Atomen hin.

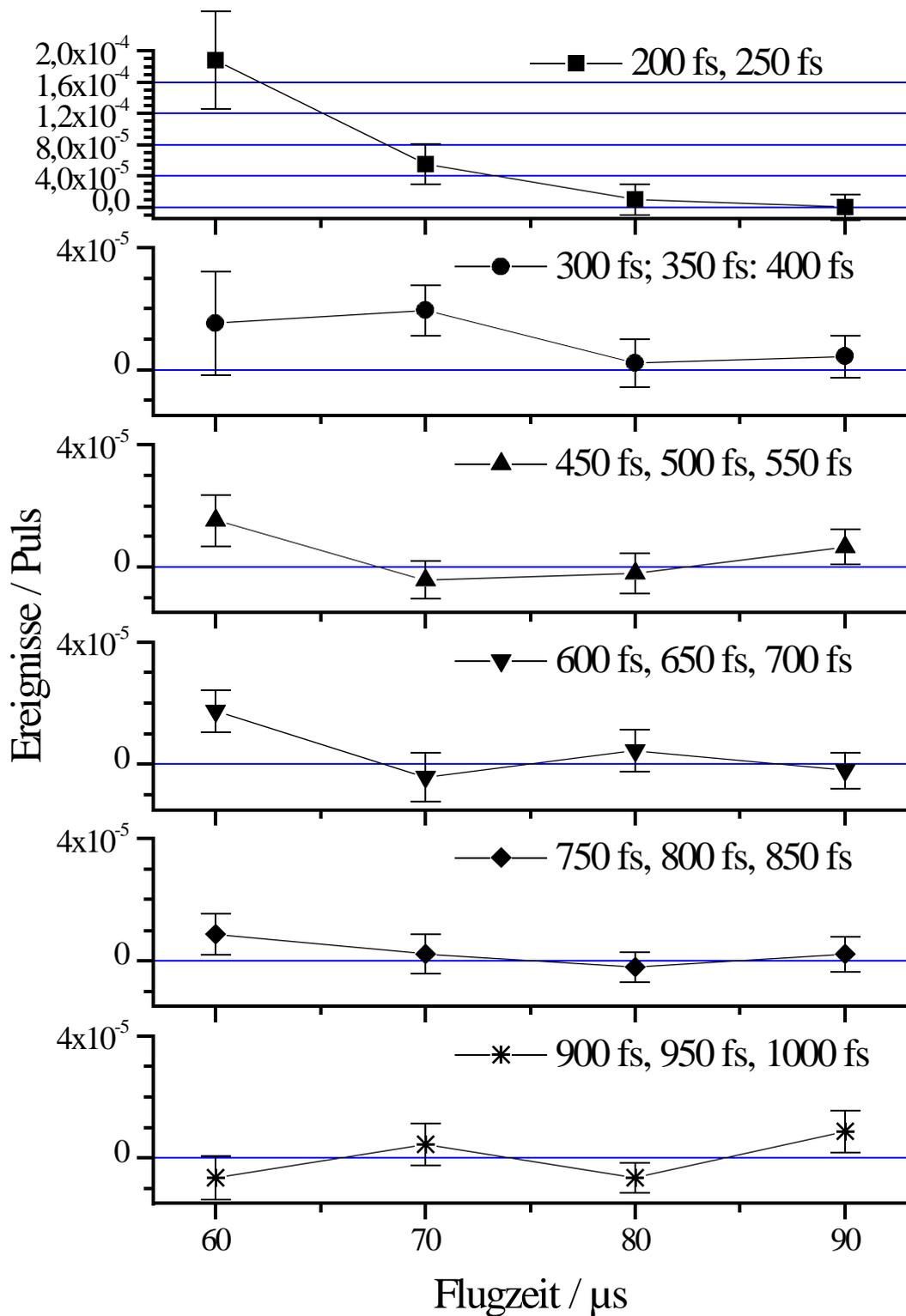


Abbildung 5.13: Flugzeitspektren des Differenzsignals zwischen mit und ohne ns-Laser für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungsbereiche

Zusammenfassend betrachtet zeigt sich, daß im Rahmen der durchgeführten Experimente eine Signalstruktur beobachtet wurde, die von Seiten des Energieverlusts, der Pump-Probe-Verzögerungszeit sowie der Signalstärke der zeitaufgelösten optischen Anregung des NaKr-Stoßkomplexes zugeordnet werden kann. Zur endgültigen Verifizierung dieses Ergebnisses müssen noch weitergehende Experimente mit einer besseren Statistik sowie unter variierenden Streuwinkeln, Laserpolarisationen und Laserverstimmungen durchgeführt werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In Experimenten mit gekreuzten Teilchenstrahlen und differenziellem Nachweis wurde die optische Anregung von Natrium-Edelgas- und Natrium-Molekül-Stoßkomplexen untersucht. Diese Art von Experimenten erlaubt einen direkten Einblick in die geometrischen Eigenschaften des Stoßkomplexes oder der Stoßprodukte.

Die Anregung im Stoß von Natrium-Molekülkomplexen wurde für die Stoßpartner N_2 , C_2H_2 und CO_2 systematisch untersucht. Hierbei zeigen sich bei den verwendeten Anregungswellenlängen zwischen den einzelnen Stoßkomplexen signifikante Unterschiede in deren Geometrie. Die Ergebnisse wurden anhand berechneter Übergangsdipolmomente interpretiert und nachvollzogen. Der Einfluß konischer Durchschneidungen von Molekülzuständen auf das Übergangsdipolmoment wird in den Messungen direkt sichtbar. Es wurde demonstriert, daß mit Hilfe des Meßverfahrens eine Bewertung der Güte von berechneten Übergangsdipolmomenten und Potentialflächen möglich ist.

Am Beispiel des Stoßpaares $NaNe$ wurde experimentell die Entkopplung der Elektronenwellenfunktion von der Kernverbindungsachse bei großen Kernabständen beobachtet. Auf diese Weise wird der Einfluß der nichtadiabatischen Kopplung von Molekülzuständen auf die Elektronenwellenfunktion direkt sichtbar gemacht. Der Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen zeigt eine gute Übereinstimmung.

Die Realisierbarkeit eines zeitaufgelösten Stoßexperimentes mit gekreuzten Teilchenstrahlen und differenziellem Nachweis wurde untersucht. Das zu erwartende Signal wurde im Bezug auf seine Größenordnung und Struktur abgeschätzt. Fehlsignale aus Konkurrenzprozessen wurden im Rahmen von Vorexperimenten analysiert und durch geeignete Maßnahmen reduziert. Hierdurch konnte die Signalstärke der Fehlsignale so weit verringert werden, daß die Beobachtung des zeitaufgelösten Stoßprozesses gemäß den Abschätzungen möglich sein sollte. Ein Meßsignal, welches den Erwartungen in Signalstärke und -struktur entspricht, wurde beobachtet. Die endgültige Bestätigung, daß das beobachtete Signal aus einem Stoßprozeß stammt, steht noch aus.

Anhang

Einfluß der Polarisierung von Pump- und Probe-Puls bei der kohärenten Anregung der Na(3p)-Feinstruktur

Im Rahmen der Untersuchung des Fehlsignals aus der kohärenten Anregung der Na(3p)-Feinstruktur wurde die Abhängigkeit des Pump-Probe-Signals von der Winkeldifferenz zwischen den Linearpolarisation von Pump- und Probe-Laser bestimmt. Sind beide Polarisationen gleich gerichtet, so erhält man maximales Signal zum Zeitpunkt des Überlapps der beiden Pulse und dann jeweils nach ganzzahligen Vielfachen der Periodendauer. Erfolgt die Abfrage der Na(3p)-Zustände mit einer Polarisation senkrecht zu der Polarisation des Pump-Lasers, so tritt das erste Signalmaximum erst eine halbe Periodendauer nach dem Überlapp der fs-Pulse auf und dann wieder jeweils eine Periodendauer später (Abbildung A.1). Variiert man die Polarisation des Probe-Pulses schrittweise von parallel zum Pump-Puls nach senkrecht, so sinkt zunächst der Kontrast zwischen Maxima und Minima bis auf Null ab, um dann wieder anzuwachsen, wobei die Maxima jetzt aber um besagte halbe Periodendauer verschoben sind (Abbildung A.2). Verändert man die Polarisation dann weiter wieder nach parallel zum ersten Puls, so fällt der Kontrast wieder und wächst anschließend erneut mit dem ersten Maximum beim zeitlichen Überlapp der fs-Pulse an. Es zeigt sich, daß das Fehlsignal aus der Anregung der Na(3p)-Feinstruktur nicht durch eine geeignete Wahl der Laserpolarisationen unterdrückt werden kann.

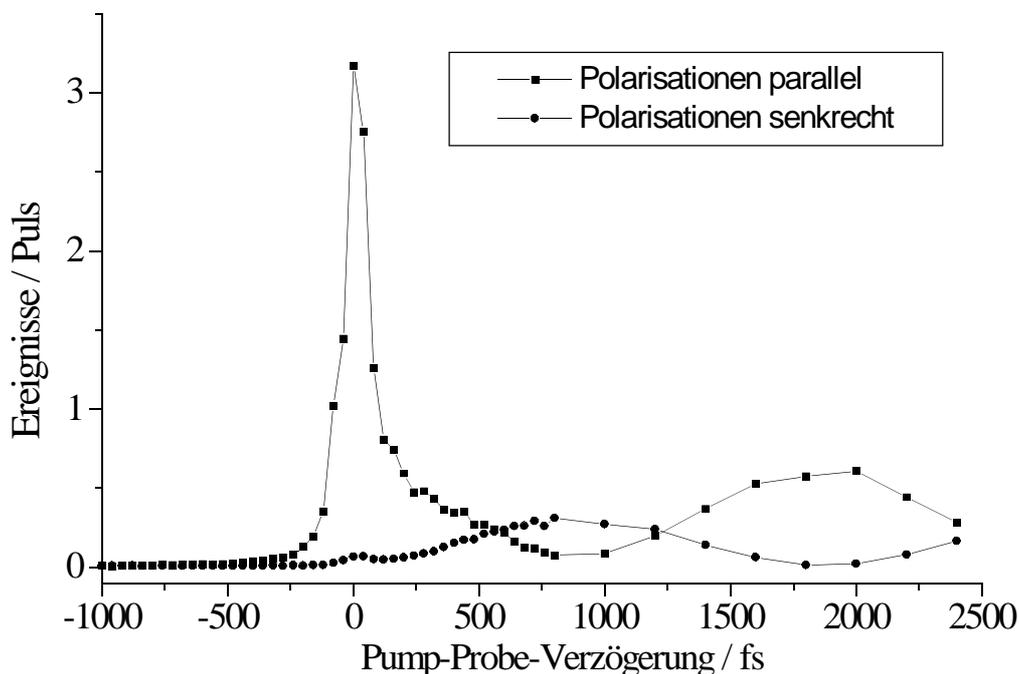


Abbildung A.1: Na(3p)-Beating für parallele beziehungsweise senkrechte Ausrichtung der Polarisierungen von Pump- und Probe-Puls

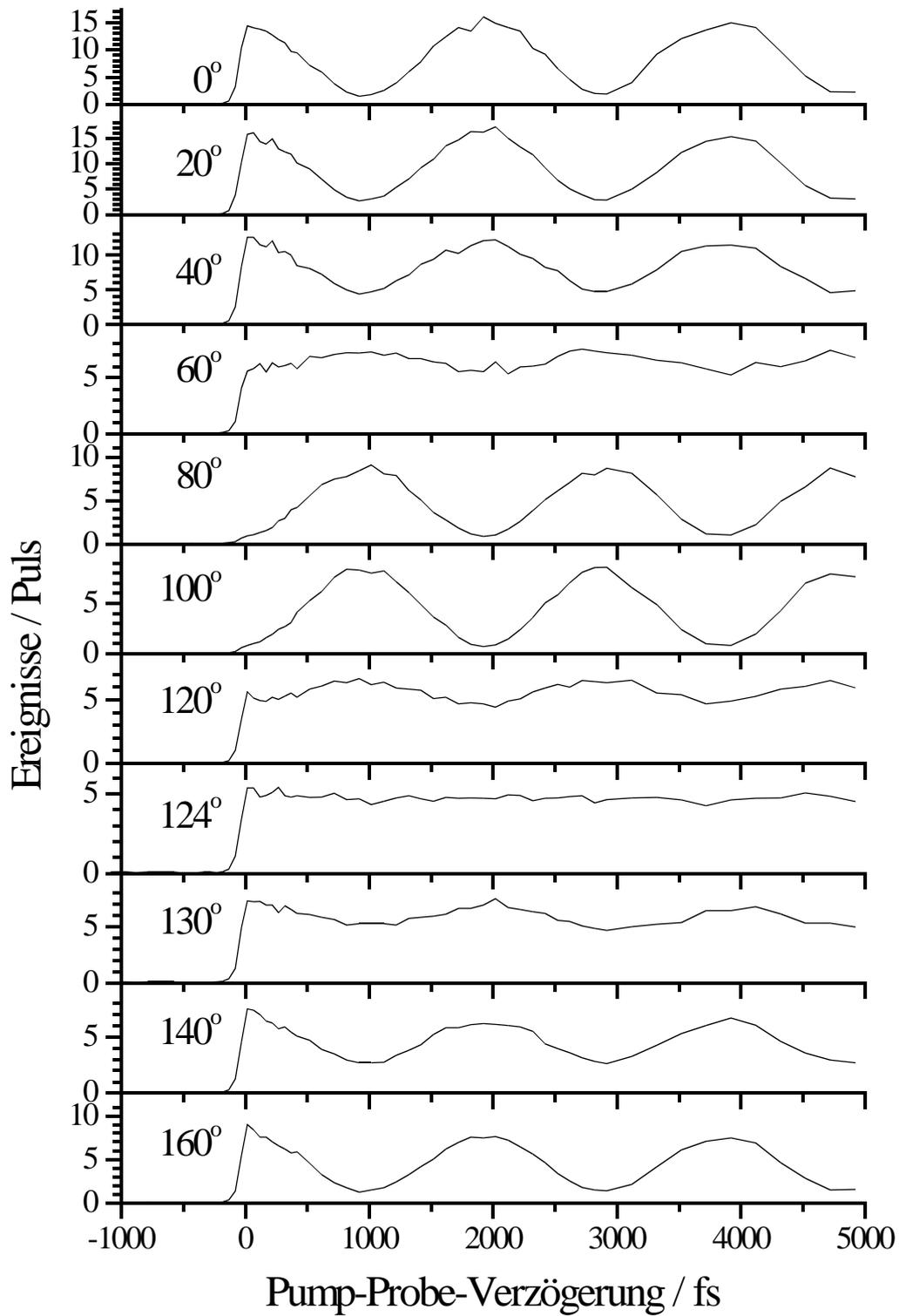


Abbildung A.2: *Na(3p)-Beating für verschiedene Winkel zwischen den Polarisierungen von Pump- und Probe-Puls; bei etwa 56° beziehungsweise 124° verschwindet der Kontrast.*

Literaturverzeichnis

- [1] Der Brockhaus, multimedial 2001
Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, Mannheim (2000), ISBN 3-411-06906-6
- [2] J. Grosser, D. Gundelfinger, A. Maetzing, W. Behmenburg
J. Phys. B **27**, L367 (1994)
- [3] J. Grosser, D. Hohmeier, S. Klose
J. Phys. B **29**, 299 (1996)
- [4] R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, V. Schumann, and D. Wößner
M. Jungen and M. Lehner
Electronic structure of the NaN_2 and NaC_2H_2 collision complexes: Experiment and theory
J. Chem. Phys. **114**, No. 5, 2144 (2001)
- [5] R.L. Fork, C.V. Shank
Generation of optical pulses shorter than 0.1 ps by colliding pulse mode-locking
Appl. Phys. Lett. **38**, 671 (1981)
- [6] A.H. Zewail (ed.)
Femtochemistry – Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond
World Scientific, Singapore (1994)
- [7] J. Manz and L. Wöste (eds.)
Femtosecond Chemistry
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995)
- [8] W. Demtröder
Laser Spectroscopy
2nd ed., Springer Verlag, Berlin/Heidelberg (1996)
- [9] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber
Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses
Science **282**, 919 (1998)
- [10] R. De Vivie-Riedle, L. Kurtz, A. Hofmann, K. Sundermann
Passive and active control of photochemical processes
J. Inform. Rec. **25**, 175-182 (2000)
- [11] J. M. Mestdagh, P. De Pujo, J. Pascale, J. Pascale, J. Cuvellier, J. Berlande
Phys. Rev. A **35**, 1043 (1987)
- [12] A. Jablonski
Phys. Rev. **68**, 78 (1944)
- [13] K. Burnett
Phys. Rep. **118**, 339 (1985)
- [14] R. E. M. Hedges, D. L. Drummond and A. Gallagher
Phys. Rev. A **6**, 1519 (1972)
- [15] E. E. Nikitin, Ya. Umanskii
in Theory of Slow Electronic Collisions
Springer Verlag, Berlin (1984)

- [16]R. Düren
private Mitteilungen
- [17]J. Grosser, O. Hoffmann, S. Klose and F. Rebentrost
Optical excitation of collision pairs in crossed beams: Determination of the NaKr $B^2\Sigma$ potential
Europhys. Lett. **39**, 147 (1997)
- [18]J. Grosser
Z. Phys. D **3**, 39 (1986)
- [19]A. Bähring, I. V. Hertel, E. Meyer, H. Schmidt
Z. Phys. A **312**, 293 (1983)
- [20]O. Hoffmann
Direkte Beobachtung von atomaren und molekularen Stoßpaaren
Dissertation, Universität Hannover (1999); ISBN 3-933342-27-9
- [21]Hans-Jürgen Schmidtke
Femtosekunden-Laserspektroskopie an Si- und GaN-Halbleiterclustern und Beobachtung von optischen Stößen
Dissertation, Universität Würzburg (2000)
- [22]J.-C. Diels, W. Rudolph
Ultrashort Laser Pulse Phenomena
Optics and Photonics, San Diego, California (1996)
- [23]P. N. Butcher, D. Cotter
The Elements of Nonlinear Optics
Cambridge University Press, Cambridge (1990)
- [24]A. Assion
Femtosekunden-zeitaufgelöste Untersuchungen molekularer Dynamik in schwachen und starken Laserfeldern
Dissertation, Universität Würzburg (1998)
- [25]E. G. G. Stueckelberg
Helv. Phys. Acta **5**, 369 (1932)
- [26]S. Klose
Dissertation, Universität Hannover (1996)
- [27]M. S. Child
Molecular Collision Theory
Academic Press, London (1974)
- M. S. Child
Semiclassical Mechanics with Molecular Applications
Clarendon Press, Oxford (1991)
- [28]F. Rebentrost, S. Klose, J. Grosser
Eur. Phys. J. D **1**, 277 (1998)
- [29]N. Andersen, J. W. Gallagher, I. V. Hertel
Phys. Rep. **165**, 1 (1988)
N. Andersen, J. T. Broad, E. E. B. Campbell, J. W. Gallagher, I. V. Hertel
Phys. Rep. **278**, 107 (1997)
N. Andersen, K. B. Bartschat, J. T. Broad, I. V. Hertel
Phys. Rep. **279**, 251 (1997)

- [30] F. Rebentrost
wird veröffentlicht
- [31] S. Kane, J. Squier
Grating compensation of third-order material dispersion in the normal dispersion regime: Sub-100fs chirped-pulse amplification using a fiber stretcher and grating-pair compressor
S. Kane, J. Squier; IEEE - QE 21, No. **11**, 2052 (1995)
- [32] Z. Bor, B. Racz
Group velocity dispersion in prisms and its application to pulse compression and traveling-wave excitation
Opt. Comm. 54, No. **3**, 165 (1985)
- [33] A. Maetzing
Dissertation, Universität Hannover (1994)
- [34] C. Rakete
Diplomarbeit, Universität Hannover (1997)
- [35] General Valve Corporation
Series 9 High Speed Solenoid Valve, IOTA ONE Pulse Driver Operating Manual
Fairfield, New Jersey (1990/94)
- [36] D. R. Miller
2 in: G. Scoles (Ed.)
Atomic und Molecular Beam Methodes (Vol.1)
Oxford University Press, New York (1988)
- [37] G. Scoles (Ed.)
Atomic und Molecular Beam Methodes (Vol.1)
Oxford University Press, New York (1988)
- [38] O. Hoffmann
Diplomarbeit, Universität Hannover (1995)
- [39] H. C. W. N. F. Verster
Physica C **111**, 327 (1981)
- [40] M. J. Verheijen, H. C. W. Beijerink, W. A. Renes, N. F. Verster
Chem. Phys. **85**, 63 (1984)
- [41] H. C. W. Beijerink, R. J. F. Van Gerven, E. R. T. Kerstel, J. F. M. Martens, E. J. W. Van Vliembergen, M. R. Th. Smits, G. H. Kaashoek
Chem. Phys. **96**, 153 (1985)
- [42] D. Hohmeier
Diplomarbeit, Universität Hannover (1995)
- [43] O. Werhahn
Diplomarbeit, Universität Hannover (1995)
- [44] Leybold AG
Meßröhren und Einbau-Meßsysteme (IE20)
Köln (1993)
- [45] R. T. Bayard, D. Alpert
Rev. Sci. Instrum. **21**, 438 (1950)

- [46] Valvo Unternehmensbereich Bauelemente der Philips GmbH
Channeltron X919AL
Datenbuch, Hamburg (1987/96)
- [47] D. A. Gundelfinger
Diplomarbeit, Universität Hannover (1993)
- [48] A. A. Radzig, B. M. Smirnov
Reference Data on Atoms, Molecules and Ions
Springer-Verlag, Berlin (1985)
- [49] S. Bashkin, J. O. Stoner Jr.
Atomic Energy Levels and Grotrian Diagrams
North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1975)
- [50] Lambda Physik GmbH
Dye Laser FL 3002, Instruction Manual
Göttingen (1987)
- [51] Lambda Physik GmbH
Excimer Laser System EMG 150 MSC, Instruction Manual
Göttingen (1986)
- [52] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, and G. Mourou
Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification
IEEE J. Quantum Electron. **QE-24**, 398 (1988)
- [53] Lambda Physik GmbH
Excimer Laser System LPX 100, Instruction Manual
Göttingen (1990)
- [54] L. Allen, J.H. Eberly
Optical Resonance and two-level atoms
Verlag Wiley, New-York (1975)
- [55] J. Grosser
persönliche Mitteilung

Danksagung

Mein Dank gilt den Arbeitsgruppen in Hannover und Würzburg, die in vielen Facetten zum Gelingen der Arbeit beigetragen habe. Insbesondere bedanke ich mich bei:

- Herrn Prof. Dr. Joachim Großer für die Vergabe dieser schönen und interessanten Arbeit, seine engagierte Betreuung sowie für die vielen Diskussionen, die mir auch die faszinierenden Seiten der Physik gezeigt haben.
- Herrn Prof. Dr. Gustav Gerber für seine Unterstützung und die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe die Experimente zur zeitaufgelösten Untersuchung von Stoßkomplexen durchführen zu können.
- Dr. Olaf Hoffmann für seine vielen großen und kleinen Hilfen in der Anfangszeit der Arbeit und auch danach; aber auch für so manchen schelmischen Kommentar.
- Hans-Jürgen Schmidtke für so manche durchwachte Nacht, in der er die ultrakurzen Pulse gehegt und gepflegt hat, damit sie nicht vergehen.
- Ralf Goldstein für seine tatkräftige Unterstützung in der wichtigsten Meßphase und so manch aufmunterndes Wort.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Dirk Angelo Wößner
Geburtstag und -ort: 13.03.1970 in Amberg
Familienstand: ledig

Schulbildung: 1976-1980 Grundschule in Amberg
1980-1989 Gregor-Mendel-Gymnasium in Amberg

Zivildienst: 1989-1990

Hochschulstudium: 11/1990-3/1997 Physikstudium an der Universität Würzburg
ab 7/1997 Promotionsstudium an der Universität Hannover
3/1998-9/2000 Kollegiat des Graduiertenkollegs 'Photonen,
atomare Teilchen und deren Wechselwirkung'