

# I. Ladungstransfer: Die Reaktion $\text{C}_{60} + \text{Na}(3p) \rightarrow \text{C}_{60}^- + \text{Na}^+$

## 3 Theoretische Einführung

Bereits am Anfang dieses Jahrhunderts begannen die Untersuchungen von Stoßexperimenten, an denen angeregte Atome beteiligt waren [Woo11]. Mit der Verfügbarkeit von Lasern hat dieses Gebiet eine neue Dimension gewonnen. Untersuchungen mit laserangeregten Atomen haben bereits seit über 20 Jahren die Stoßexperimente mit Grundzustandsatomen ergänzt und erweitert. Von besonderem Interesse sind dabei die Untersuchungen an Atomen, die eine definierte, einstellbare Anisotropie der Ladungswolke aufweisen. Theoretisch lassen sich Alkaliatome, bei denen nur das eine Valenzelektron an der Reaktion teilnimmt, am einfachsten behandeln. Eine asymmetrische Ladungsverteilung erlaubt es, ein Bild von der Abhängigkeit einer Reaktion von der Dynamik des die Reaktion vermittelnden Elektrons zu gewinnen. Mit Hilfe von polarisierter Laserstrahlung können unterschiedliche Bevölkerungen des angeregten Zustandes eingestellt werden. Man unterscheidet hierbei zwischen der Orientierung und dem Alignment.

Die Hauptmotivation für diese sehr aufwendigen Experimente besteht darin, die theoretischen Modelle detailliert zu testen. Einen guten Überblick über die Beschreibung der theoretischen Modelle und experimentell bestimmten Parameter bietet [ABC97], [AGH88] und [FiH82]. Die theoretischen Modelle können dann ihrerseits verwendet werden, um Parameter von praktischem Interesse zu berechnen, die experimentell nicht zugänglich sind. Dies betrifft zum Beispiel atomare Stoßquerschnitte, die in Fusionsplasmen oder in der Astrophysik eine Rolle spielen.

Die meisten Experimente wurden an atomaren Systemen durchgeführt. Bei der Erweiterung der Methoden auf komplexere molekulare Systeme ergibt sich das Problem der relativen Orientierung von Atom- und Molekülachse. Dies bewirkt, daß die Effekte, die bei einer festen Ausrichtung der Atom- und Molekülachse groß wären, zu einem großen Teil ausgemittelt werden [ReZ82], [RJT82], [HBK95].

Dieses Problem besteht für  $C_{60}$  nicht, da  $C_{60}$  in erster Näherung kugelsymmetrisch ist. Neben seiner Verfügbarkeit stellt es also ein ideales Modellsystem zur Erweiterung der Methoden der Orientierung und des Alignments auf komplexere Systeme dar.

Der Ladungsaustausch von  $C_{60}$  und Alkalimetallen stellt eine wichtige Frage dar, da er relevant ist für die beobachtete Supraleitung in interkalierten Fullerenen [HRH91].

### 3.1 Orientierung und Alignment

Die Begriffe Orientierung und Alignment sollen nun definiert werden. In einem angeregten Atom können die magnetischen Unterzustände jeweils gleich besetzt sein, wenn man eine beliebige Achse wie z. B. die Richtung des eingestrahlten Lasers oder des relativen Geschwindigkeitsvektors der Reaktionspartner in einem Stoßexperiment als Quantisierungsachse wählt. In einem solchen Fall ist die räumliche Ladungsverteilung des angeregten Atoms isotrop. Orientierung bedeutet, daß die  $+M$  und  $-M$  Unterzustände ungleichmäßig besetzt sind. Die Orientierung enthält Informationen über den Drehimpuls. Alignment bedeutet, daß die  $+M$  und  $-M$  Unterzustände zwar gleich besetzt sind, aber die Bevölkerung der unterschiedlichen  $|M|$ - Zustände unterschiedlich ist. So ist es möglich, Informationen über die Form der Ladungswolke zu erhalten [ReZ82].

Mathematisch sind die Orientierung und das Alignment die Multipolmomente vom Rang  $k = 1$  und  $k = 2$ . Das Multipolmoment vom Rang 1 bezieht sich auf das magnetische Dipolmoment, das vom Rang 2 auf das elektrische Quadrupolmoment des Elektrons des betrachteten Atoms. Auch höhere Momente können beobachtet werden, die allerdings nicht mehr so leicht interpretiert werden können [CHW90], [HCW90]. Für einen Gesamtdrehimpuls  $F$  gilt aber die Einschränkung, daß nur Multipolmomente bis zum Rang  $k \leq 2F$  möglich sind. Beobachtet man einen Ein-Photonen-Übergang, so können nur Multipolmomente bis zum Rang  $k \leq 2J_{\text{Photon}} = 2$  beobachtet werden.

Orientierung und Alignment können mit Hilfe von polarisiertem Laserlicht eingestellt werden. Linear polarisiertes Licht erlaubt es, ein Alignment einzustellen, mit zirkular polarisiertem Licht erzielt man dagegen eine Orientierung. Für lineares Pumpen verschwinden alle ungeraden Multipolmomente, insbesondere also die Orientierung.

In Abb. 3.1 wird am Beispiel eines Zustandes mit  $F = 3$ , welcher beim optischen Pumpen von Natrium eine Rolle spielt, illustriert, welche Besetzungsverhältnisse der magnetischen Unterzustände  $M_F$  im Hyperfeinkopplungsschema vorliegen, wenn mit linear oder zirkular polarisiertem Laserlicht gepumpt wird und entsprechend ein Alignment oder eine Orientierung eingestellt wird. An dieser Stelle soll bereits darauf hingewiesen werden, daß erst unter stationären Pumpbedingungen das unter den gegebenen experimentellen Bedingungen maximal erreichbare Alignment (bzw. die maximal erreichbare Orientierung) erzielt wird.

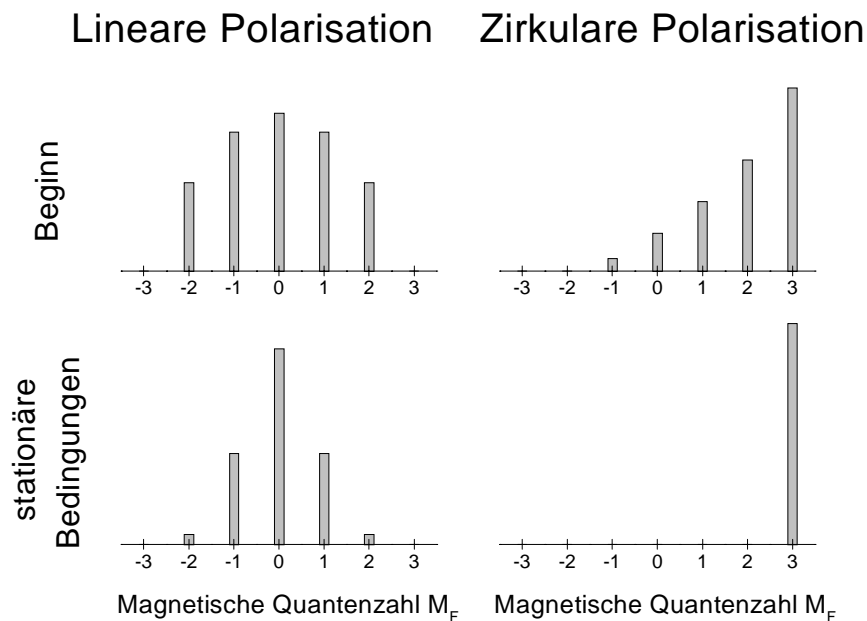


Abb. 3.1 (nach [FiH82]): Schematische Illustration der relativen Besetzungsverhältnisse des angeregten Zustandes  $\text{Na}(3^2P_{3/2})$  mit  $F = 3$  auf die magnetischen Unterzustände mit den magnetischen Quantenzahlen  $M_F = -3, \dots, 3$ . Das optische Pumpen aus dem  $3^2P_{1/2}(F' = 2)$  Grundzustand mit linear polarisiertem Laserlicht führt zu einem Alignment: die  $+M_F$  und die  $-M_F$  Zustände sind gleich besetzt, die  $|M_F|$  Zustände aber unterschiedlich. Ist das Laserlicht zirkular polarisiert, sind die  $+M_F$  und die  $-M_F$  Zustände unterschiedlich besetzt. Man spricht von Orientierung. Unter stationären Pumpbedingungen sind Alignment und Orientierung stärker ausgeprägt.

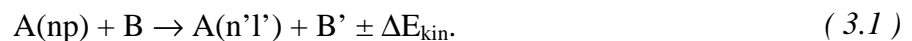
Die Effekte der Orientierung und des Alignments der äußeren Elektronenschalen gewähren einen Einblick in die Dynamik des Stoßprozesses. Es ist im Prinzip möglich, alle Parameter,

mit denen die Ladungswolke und ihre Entwicklung entlang der Stoßtrajektorie bei einem Stoß charakterisiert werden kann, experimentell zu bestimmen. Theoretisch beschreibt dies eine Dichtematrix. Um die Dichtematrix vollständig zu bestimmen, müssen aufwendige Experimente durchgeführt werden. Es ist erforderlich, die Polarisationsabhängigkeit des Streuprozesses streuwinkelaufgelöst zu bestimmen. Solche Untersuchungen wurden an einigen Modellsystemen durchgeführt, z. B. [WCR87], [RAB93]. Verhältnismäßig einfache phänomenologische Modelle wurden entwickelt, die ein intuitives Bild der Elektronenbewegung während eines Stoßprozesses liefern. Sogar nicht vollständige Experimente, z. B. nicht streuwinkelaufgelöste Messungen mit zylindrischer Symmetrie, wie in dieser Arbeit durchgeführt, können viele Einblicke in die Dynamik des Stoßprozesses liefern [ABC97], [TAC98].

In den folgenden Abschnitten sollen zunächst einige Begriffe eingeführt werden sowie ein geeignetes Bezugssystem definiert werden.

### 3.2 Reaktionstypen

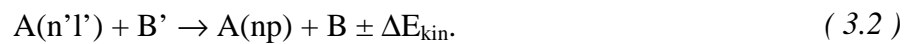
Eine typische Reaktion mit laserangeregten Atomen sieht folgendermaßen aus:



Dabei steht A für ein Atom, das in einen p-Zustand angeregt wurde, also ein np Elektron besitzt. Der Stoßpartner B kann ein Atom, Ion, Molekül oder Cluster sein, dessen innerer Zustand sich bei dem Stoß verändern kann. Ein Ladungsaustausch kann stattfinden. Auch kann es bei dem Stoß zu einer Änderung der kinetischen Energie  $\Delta E_{\text{kin}}$  des Systems kommen, die zu- oder abnehmen kann.

Auch Experimente mit Atomen, die in einen d- oder f-Zustand angeregt wurden, sind durchgeführt worden. Sind mehrere Photonen an dem Prozeß beteiligt, so können Alignmenteffekte höheren Rangs (Rang-4-Effekte etwa bei zwei beteiligten Photonen) untersucht werden (siehe z. B. [HCW90], [CHW90]). Da in der vorliegenden Arbeit nur durch ein Photon angeregte p-Zustände untersucht werden, können also nur Rang-2-Alignmenteffekte beobachtet werden. Im folgenden sollen daher nur angeregte p-Zustände und die Polarisierungseffekte von Reaktionen vom Typ (3.1) behandelt werden.

An dieser Stelle soll betont werden, daß Experimente mit laserangeregten Atomen, wie sie von Gleichung ( 3.1 ) beschrieben werden, nur eine Möglichkeit darstellt, die beiden Polarisationseffekte (nämlich Orientierung und Alignment) zu untersuchen. In diesen Reaktionen werden die Atome vor dem Wechselwirkungsprozeß angeregt. Dieselben Informationen über den Prozeß kann man aber auch erhalten, wenn man die umgekehrte Reaktion untersucht und Koinzidenzen von Teilchen und polarisationsanalytisierten Photonen mißt. Kehrt man die Gleichung ( 3.1 ) um, kann der zu untersuchende Prozeß folgendermaßen geschrieben werden:



Im Unterschied zu der Reaktion ( 3.1 ) wird also in der Reaktion ( 3.2 ) das Atom durch den Stoß angeregt. Die Untersuchung von Alignment und Orientierung erfolgt an dem stoßangeregten Atom. Die Reaktion ( 3.2 ) stellt für einfache atomare Modellsysteme den zeitumgekehrten Prozeß der durch Gleichung ( 3.1 ) beschriebenen Reaktion dar.

Bei komplexeren Stoßsystemen, wenn also der Stoßpartner B kein Atom oder Ion, sondern ein Molekül oder einen Cluster darstellt, sind die beiden Reaktionen allerdings insofern sehr unterschiedlich, als es experimentell häufig schwieriger ist, die Reaktion ( 3.2 ) zu beobachten. Meist ist mit der Reaktion eine spezifische Anregung oder auch ein Übergang zu einem anderen Strukturisomer verbunden. In der hier untersuchten Reaktion ist ein Cluster beteiligt, und für die Untersuchung wurde der Prozeß ( 3.1 ) gewählt, auf den sich die folgenden Ausführungen konzentrieren werden.

Um Polarisationseffekte eines Stoßexperimentes möglichst vollständig zu erfassen, muß ein Kreuzstrahlexperiment durchgeführt werden, in dem neben der Polarisation des Atoms die relative Geschwindigkeit vor dem Stoß ( $\mathbf{v}_{\text{rel}}$ ) und nach dem Stoß ( $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$ ) bestimmt wird. Solche Experimente werden auch als Drei-Vektor-Korrelationsexperimente ( $\mathbf{v}_{\text{rel}}, \mathbf{v}'_{\text{rel}}, \mathbf{P}$ ), wobei  $\mathbf{P}$  für die Polarisation des Atoms steht, oder Experimente der dritten Generation bezeichnet. Die Geometrie dieser Art von Experimenten hat planare Reflexionssymmetrie.

Selbst wenn die Analyse der relativen Geschwindigkeit nach dem Stoß wegfällt, können Polarisationsuntersuchungen viele Details des untersuchten Prozesses erhellen, auch wenn sich die Zahl der Observablen reduziert. Das Mitteln über alle Streuwinkel führt zu einer Zylindersymmetrie. Diese Experimente nennt man Zwei-Vektor-Korrelationsexperimente oder Experimente der zweiten Generation. Das in dieser Arbeit vorgestellte Experiment fällt in diese Kategorie.

Als Experimente der ersten Generation bezeichnet man Messungen des integralen Wirkungsquerschnitts.

Einen weiteren Reaktionstyp stellen molekulare Photodissoziationsreaktionen dar, die ganz analoge Polarisationsuntersuchungen ermöglichen. Diese Reaktionen werden auch als „halbe Stöße“ bezeichnet. Für Details sei u. a. auf die Arbeiten von Greene und Zare [GrZ82], [GrZ83] sowie Houston [Hou96] verwiesen.

### 3.3 *Energetische Betrachtung und Massey-Kriterium*

Eine wichtige Größe ist die kinetische Energie des Stoßsystems. Wenn die relative Geschwindigkeit der beiden Stoßpartner klein ist im Verhältnis zu der internen Geschwindigkeit der an dem Prozeß beteiligten Elektronen, so ist die Born-Oppenheimer-Näherung gültig. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, daß der Reaktionsweg über die Bildung eines Quasimoleküls  $AB^*$  geht. Das System kann durch molekulare Zustände und adiabatische potentielle Energien als Funktion des internuklearen Abstandes beschrieben werden. Anregungsprozesse, also nichtadiabatische Übergänge, können nur an wohldefinierten, vermiedenen Kreuzungen der Potentialenergieflächen stattfinden.

Das zuvor beschriebene Energieregime niedriger kinetischer Energie wird auch als quasimolekulares oder adiabatisches Energieregime bezeichnet. Im Gegensatz dazu steht das atomare oder nichtadiabatische Energieregime. Die kinetische Energie der stoßenden Partner ist groß, die relative Geschwindigkeit der Stoßpartner ist ähnlich groß oder sogar größer als die Geschwindigkeit der elektronischen Bewegung. In diesem Fall ist die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr gültig, eine Beschreibung des Elektronensystems mit atomaren Wellenfunktionen ist angemessen.

Das Massey-Kriterium erlaubt es, die beiden unterschiedlichen Energieregime etwas quantitativer zu fassen. 1949 wurde von H. S. W. Massey eine Hypothese aufgestellt, um die Stoßenergie abzuschätzen, bei der das Maximum des integralen Wirkungsquerschnittes  $\sigma_t$  eines nichtresonanten Stoßprozesses zu erwarten sein sollte [MMR93]. Er konnte zeigen, daß  $\sigma_t$  maximal sein sollte, wenn

$$v_{\max} \approx \frac{a \cdot \Delta E}{h} . \quad (3.3)$$

Hier ist  $v_{\max}$  die relative Geschwindigkeit der Stoßpartner,  $a$  der Wechselwirkungsabstand zwischen den Stoßpartnern,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\Delta E$  der Energiedefekt. Der Energiedefekt ist dabei die Anregungsenergie des jeweils betrachteten Überganges, sei es ein Rotations-, Vibrations- oder ein elektronischer Übergang.

Das Massey-Kriterium beruht auf der folgenden Überlegung: ein klassisches System mit der Eigenfrequenz  $\nu$  wird von einer äußeren Kraft dann besonders effektiv angeregt, wenn die Kraft Fourierkomponenten der Eigenfrequenz  $\nu$  oder nahe dieser besitzt. Die Anregung wird also maximiert, wenn die Dauer der Störung  $t$  gerade eine Schwingungsdauer  $1/\nu$  beträgt. Bei dem Stoß ist  $t \cong a/\nu$ . Übertragen auf die quantenmechanische Situation des Stoßprozesses wird  $\nu$  durch  $\Delta E/h$  ersetzt, das Maximum des Wirkungsquerschnittes  $\sigma_t$  wird also erwartet für

$$\frac{a}{v_{\max}} \approx \frac{h}{\Delta E}. \quad (3.4)$$

Dies ist genau das Massey-Kriterium.<sup>1</sup>

Die zuvor beschriebenen zwei Energieregime können mit Hilfe des Massey-Kriteriums wie folgt charakterisiert werden. Bei niedrigen Stoßenergien ist adiabatisches Verhalten dann zu erwarten, wenn die Wechselwirkungszeit groß gegen die Zeit für einen elektronischen Übergang ist, wenn also

$$\frac{a}{v} \gg \frac{h}{\Delta E}. \quad (3.5)$$

Der nichtadiabatische Fall wird durch kurze Wechselwirkungszeiten gekennzeichnet. Dies ist gegeben, falls

$$\frac{a}{v} \leq \frac{h}{\Delta E}. \quad (3.6)$$

Ein maximaler Wirkungsquerschnitt ist nach Masseys Hypothese zu erwarten, wenn das Gleichheitszeichen gilt. Es ist klar, daß es keine scharfe Grenze zwischen den beiden Energieregimen gibt. Auch ist der Wert des Wechselwirkungsabstandes  $a$  nicht exakt definierbar. Typischerweise ist er so groß wie die Ausdehnung des beteiligten Atoms.

---

<sup>1</sup> Das Massey-Kriterium läßt sich auch aus der Heisenbergschen Unschärferelation herleiten. Der Zahlenwert der unteren Grenze für das Produkt  $\Delta p \cdot \Delta x$  in der Unschärferelation hängt von der Definition der Orts- und Impulsunschärfe ab. So erklärt sich, daß manche Autoren einen Faktor  $1/2$  anwenden, z. B. [ABC97], auf den es aber sowieso nicht ankommt, da das Massey-Kriterium nur eine grobe Abschätzung bietet.

Wie an späterer Stelle gezeigt wird, gilt für die hier vorgestellten Messungen die adiabatische Näherung.

### 3.4 Meßtheorie

In Stoßexperimenten ist der Kernspin meist ohne Bedeutung für die Dynamik. Dies hat folgenden Grund: Solange keine Messung des Elektronenspins durchgeführt wird, kann der Kernspin meist sogar ausfaktoriert werden. Die Dynamik des Stoßprozesses wird während der kurzen Wechselwirkungszeit vornehmlich von der Ladungswolke des Elektrons bestimmt, der Kernspin ist nur von statistischer Bedeutung. Für die Analyse eines Stoßexperimentes ist es deshalb bequem, direkt die Erwartungswerte der Multipolmomente bezüglich der L-Operatoren der Orbitalbewegung des Elektrons zu betrachten [FiH82].

Für den optischen Pumpprozeß und die Messung des optisch präparierten Alignments ist jedoch eine Beschreibung im Hyperfeinstrukturkopplungsschema notwendig (F-Bezugssystem). Die entsprechenden Größen müssen also auf die L-Basis projiziert werden. Die notwendigen Beziehungen sind einfache Zahlen, wie von [FiH82] gezeigt wurde.

In diesem Abschnitt soll zunächst die Terminologie definiert werden, mit der die in einem p-Zustand präparierten Atome beschrieben werden. Das Koordinatensystem wird so gewählt, daß die x-Achse durch den Vektor der relativen Geschwindigkeit der beiden Stoßpartner  $\mathbf{v}_{\text{rel}}$  bestimmt ist. Die y-Achse zeige in die Richtung, in die die Teilchen unter einem Winkel  $\theta_{\text{col}}$  gegen die x-Achse gestreut werden (siehe Abb. 3.2). Bei dieser Wahl des Koordinatensystems werden die Teilchen also in den 1. oder 2. Quadranten gestreut. Durch die x- und die y-Achse wird die Streuebene definiert. Die z-Achse steht also senkrecht zur Streuebene. Diese Definition des Koordinatensystems wird auch als „natürliches Koordinatensystem“ bezeichnet [HeH82], [Kem81], [AnH86]. Die entsprechenden Achsen sollen im folgenden als  $x_{\text{nat}}$ ,  $y_{\text{nat}}$  und  $z_{\text{nat}}$  bezeichnet werden. Es ist zu beachten, daß in einigen theoretischen Rechnungen die z-Achse parallel zu dem relativen Geschwindigkeitsvektor gelegt wird.

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, daß es drei unterschiedliche p-Zustände eines Atoms gibt, die sich durch ihre magnetischen Quantenzahlen  $M_L$  unterscheiden. Die Werte  $M_L = \pm 1$  und 0 können angenommen werden, die entsprechenden Zustände  $|L, M_L\rangle$  sind also  $|p_{-1}\rangle$ ,  $|p_0\rangle$  und  $|p_1\rangle$ . Diese Basiszustände werden in der Regel von Physikern verwendet, sie soll im folgenden als atomare Basis bezeichnet werden (nach [ABC97]). Die drei Basiszustände sind in Abb. 3.2 in der oberen Zeile zu sehen.



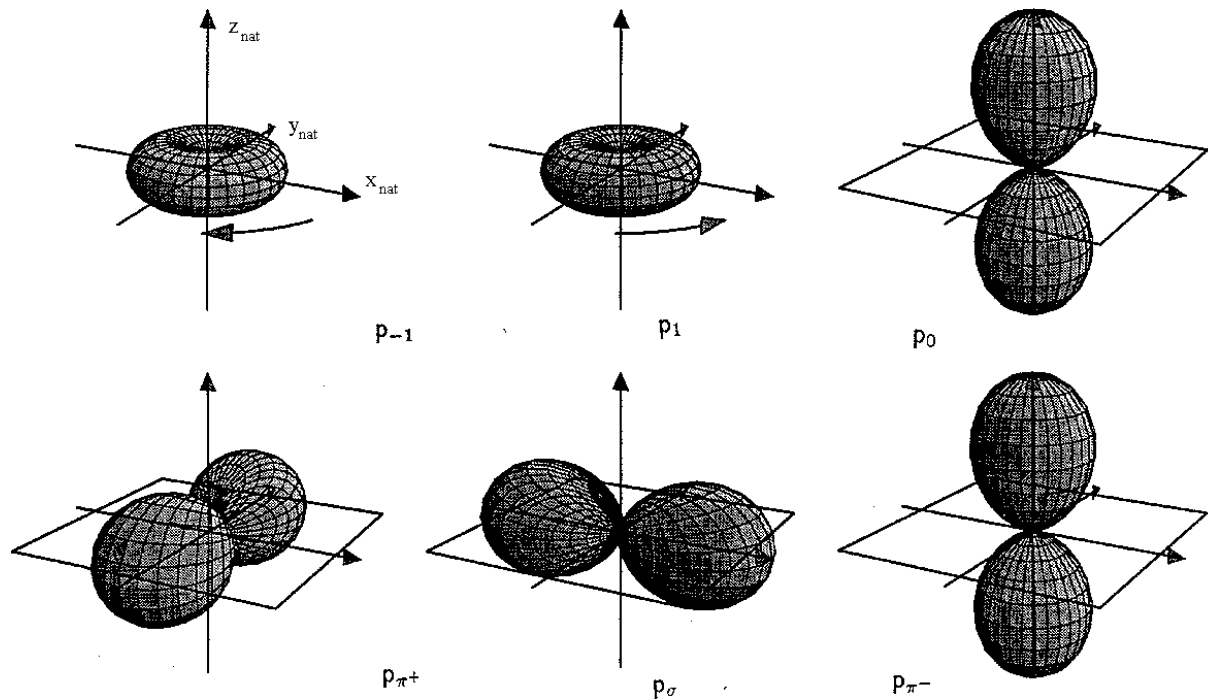


Abb. 3.2: In der oberen Zeile sind die Basiszustände eines p-Zustandes in der  $|L, M_L\rangle$  Basis zu sehen:  $|p_{-1}\rangle$ ,  $|p_{+1}\rangle$  und  $|p_0\rangle$ . In der unteren Zeile ist eine alternative Basis zu sehen. Die entsprechenden Basiszustände werden als  $|p_{\pi^+}\rangle$ ,  $|p_{\sigma}\rangle$  und  $|p_{\pi^-}\rangle$  bezeichnet.

Setzt man als ideale Bedingungen für die Anregung des Atomstrahls voraus, daß keine Hyperfeinkopplung stattfindet und daß elektrische oder magnetische Felder fehlen, dann können die Zustände folgendermaßen präpariert werden. Der  $M_L = +1$  Zustand kann durch linkszirkular polarisiertes Licht erzeugt werden, der  $M_L = -1$  Zustand entsprechend durch rechtszirkular polarisiertes Licht, das sich entlang der  $z_{\text{nat}}$ -Achse ausbreitet. Der  $M_L = 0$  Zustand wird angeregt, wenn das Licht in der  $x_{\text{nat}}-y_{\text{nat}}$ -Streuebene propagiert, linear polarisiert ist und der Vektor des elektrischen Feldes in  $z_{\text{nat}}$ -Richtung weist (also senkrecht zur Streuebene liegt).

Durch entsprechende Linearkombination der Basiszustände kann eine andere, alternative Basis definiert werden, die vor allem von Chemikern verwendet wird. Sie soll im folgenden als molekulare Basis bezeichnet werden. Hier wird die Basis durch drei Keulen definiert, wie es in Abb. 3.2 in der unteren Reihe illustriert ist. Die drei Zustände werden als  $|p_{\sigma}\rangle$ ,  $|p_{\pi^+}\rangle$  und  $|p_{\pi^-}\rangle$  bezeichnet, entsprechend ihrer Ausrichtung entlang der  $x_{\text{nat}}$ -,  $y_{\text{nat}}$ - und  $z_{\text{nat}}$ -Achse. Mit

anderen Worten:  $|p_\sigma\rangle$  liegt entlang des relativen Geschwindigkeitsvektors,  $|p_{\pi^+}\rangle$  liegt auch in der Streuebene, aber senkrecht zu  $|p_\sigma\rangle$ , und  $|p_{\pi^-}\rangle$  steht senkrecht auf der Streuebene.

Diese drei Zustände können präpariert werden, indem man linear polarisiertes Licht verwendet, dessen elektrischer Feldvektor sich parallel zur  $x_{\text{nat}}$ -,  $y_{\text{nat}}$ - bzw.  $z_{\text{nat}}$ -Achse ausbreitet. Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß in einem realen Experiment in der Regel keine 100%ige Präparation nur eines dieser Zustände möglich ist, worauf später noch genauer eingegangen werden wird.

### 3.5 Experimente mit zylindrischer Symmetrie

In diesem Abschnitt sollen die Abhängigkeiten dargestellt werden, denen Experimenten mit zylindrischer Symmetrie unterliegen. Die benötigten Formeln werden nicht alle abgeleitet werden. Es wird aber auf wichtige Zusammenhänge eingegangen werden.

Wie im Abschnitt 3.2 bereits erwähnt wurde, besteht bei Experimenten, in denen die Analyse des Geschwindigkeitsvektors nach dem Stoß wegfällt, zylindrische Symmetrie. Dies soll zunächst erläutert werden. In Abb. 3.3 sind alle relevanten Winkel eingezeichnet, die in einem Experiment mit planarer Symmetrie, also einem Drei-Vektoren-Experiment, untersucht werden. Die Vektoren  $\mathbf{v}_{\text{rel}}$  und  $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$  definieren die Streuebene. Der Winkel  $\theta_{\text{col}}$  ist der Streuwinkel gegen die Richtung des einfallenden Geschwindigkeitsvektors  $\mathbf{v}_{\text{rel}}$ . Der Winkel  $\beta$  ist der Polarisationswinkel des elektrischen  $\mathbf{E}$ -Vektors des Photons und wird in der Streuebene ebenfalls gegen  $\mathbf{v}_{\text{rel}}$  gemessen. Der Winkel  $\phi_E$  wird gegen die Normale zur Streuebene gemessen und bestimmt die Einfallsrichtung des Photons.

Wird keine Analyse nach  $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$  durchgeführt, so bedeutet dies, daß über alle möglichen Richtungen von  $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$  gemittelt wird. Die Richtung von  $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$  wird zum einen durch den Winkel  $\theta_{\text{col}}$  bestimmt, über den nun gemittelt wird. Zum anderen bestimmt  $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$  die Streuebene, die nun nicht mehr bekannt ist. Dies ist gleichbedeutend mit einer Mittelung über den Winkel  $\phi_E$ . Es ist klar, daß die Symmetrieachse nun nur noch durch den Geschwindigkeitsvektor  $\mathbf{v}_{\text{rel}}$  gegeben ist, bezüglich dessen Zylindersymmetrie besteht.

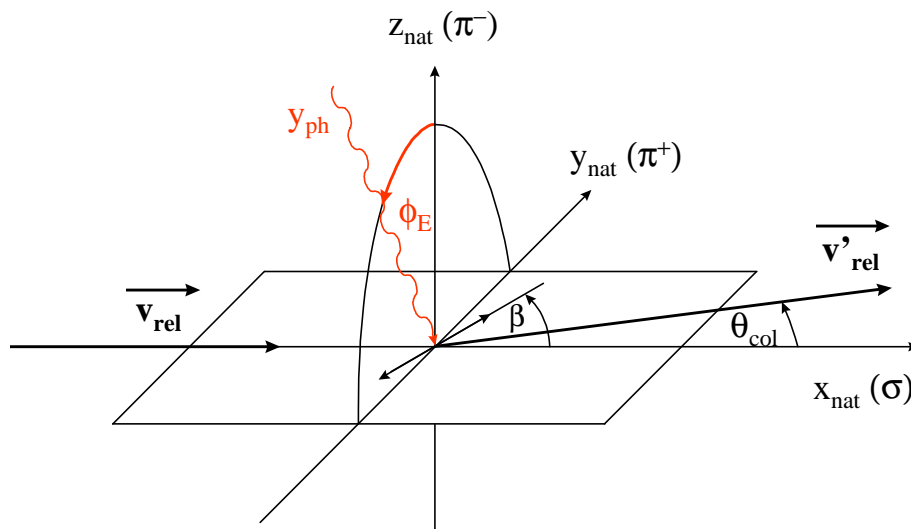


Abb. 3.3: Zur Definition der relevanten Winkel in einem Experiment mit planarer Symmetrie. Das anregende Laserlicht bewegt sich in der Richtung  $y_{ph}$  unter einem Winkel  $\phi_E$  gegen  $z_{nat}(\pi^-)$  und ist linear polarisiert. Der E-Feldvektor befindet sich unter einem Winkel  $\beta$  gegen die  $x_{nat}(\sigma)$ -Achse. Der Streuwinkel ist  $\theta_{col}$ .

Die entsprechend gemittelte Streuintensität  $I(\beta)$  hängt also nur noch von dem Polarisationswinkel des einfallenden Photons ab. Bezeichnet man mit  $\sigma_\sigma$ ,  $\sigma_{\pi^+}$  und  $\sigma_{\pi^-}$  die über den Streuwinkel integrierten Wirkungsquerschnitte für die jeweilige Anregung des  $\sigma$ ,  $\pi^+$  bzw.  $\pi^-$  Orbitals, so beträgt die Streuintensität [ABC97]

$$I(\beta) = \frac{1}{3} (\sigma_\sigma + \sigma_{\pi^+} + \sigma_{\pi^-}) (1 + g_2 S_{20}) - g_2 S_{20} \left( \sigma_\sigma \cos^2 \beta + \frac{1}{2} (\sigma_{\pi^+} + \sigma_{\pi^-}) \sin^2 \beta \right). \quad (3.7)$$

Hier ist  $g_2$  ein numerischer Faktor ( $= 1/2$  für  $\text{Na}(3^2P_{3/2})$ ) und  $S_{20}$  ist das optisch präparierte Multipolmoment im L-Bezugssystem. Wie man  $S_{20}$  im Experiment messen kann, wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

Die Streuintensität läßt sich alternativ auch durch die Dichtematrixelemente in der molekularen Basis ausdrücken:

$$\frac{I(\beta)}{I_{\text{mag}}} = 1 - \frac{1}{2} g_2 S_{20} [3 \langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle - 1] \cdot [3 \cos^2 \beta - 1]. \quad (3.8)$$

Dabei steht  $I_{mag}$  für den isotropen Anteil des Streuquerschnittes für den sogenannten magischen Winkel  $\beta_{mag}$ . Dieser Winkel läßt sich leicht aus der obigen Formel berechnen, denn es muß gelten, daß

$$\left[3 \cos^2 \beta_{mag} - 1\right] = 0. \quad (3.9)$$

Daraus folgt, daß  $\beta_{mag} = \arccos(3^{-1/2}) = 54,7^\circ$ . Die gewinkelten Klammern  $\langle \dots \rangle$  stehen für eine Mittelung über alle nicht beobachteten Anfangs- und Endzustände, im Falle der Zylindersymmetrie also für eine Mittelung über alle Streuwinkel.

Der integrale Alignmentparameter  $\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle$  ist von zentraler Bedeutung. Er ist definiert als der Anteil des Wirkungsquerschnittes  $\sigma_\sigma$  an dem gesamten Wirkungsquerschnitt der Reaktion, also

$$\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle = \frac{\sigma_\sigma}{\sigma_\sigma + \sigma_{\pi^+} + \sigma_{\pi^-}}. \quad (3.10)$$

Aus der Formel der Streuintensität ( 3.8 ) sieht man sofort, daß nicht nur für den magischen Winkel  $\beta_{mag}$ , sondern auch für den integralen Alignmentparameter  $\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle = 1/3$  der Streuquerschnitt nur den isotropen Anteil hat. Geht man davon aus, daß  $\sigma_{\pi^+} = \sigma_{\pi^-} \equiv \sigma_\pi$ , so ergibt sich aus der Definition des integralen Alignmentparameters sofort das Verhältnis von  $\sigma_\sigma$  zu  $\sigma_\pi$ :

$$\frac{\sigma_\sigma}{\sigma_\pi} = \frac{2 \langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle}{1 - \langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle}. \quad (3.11)$$

Für  $\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle = 1/3$  ergibt sich also ein Verhältnis von 1, wie es für einen isotropen Streuquerschnitt sein muß. Dies ist zu erwarten, weil die  $\pi^+$  und  $\pi^-$  Zustände nur jeweils zur Hälfte zu der Anisotropie beitragen, wie man in Formel ( 3.7 ) sieht.

In einem Experiment läßt sich eine relative Asymmetrie bestimmen, die wie folgt definiert ist:

$$P_{lon} = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}}, \quad (3.12)$$

wobei  $I_{||} = I(\beta = 0^\circ)$  und  $I_{\perp} = I(\beta = 90^\circ)$ . Durch Einsetzen von Gleichung ( 3.8 ) erhält man

$$P_{lon} = \frac{3 g_2 S_{20} \left[ 3 \langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle - 1 \right]}{g_2 S_{20} \left[ 3 \langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle - 1 \right] - 4}. \quad (3.13)$$

Hat man experimentell  $P_{Ion}$  bestimmt, läßt sich damit  $\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle$  bestimmen:

$$\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle = \frac{1}{3} - \frac{4 P_{Ion}}{3 g_2 S_{20} [3 - P_{Ion}]} . \quad (3.14)$$

Das optisch präparierte Multipolmoment  $S_{20}$  kann durch die Messung der Intensität des Fluoreszenzlichtes bestimmt werden, wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

### 3.6 Messung des optisch präparierten Multipolmoments $S_{20}$

Beim optischen Pumpen eines Atomstrahls werden stationäre Pumpbedingungen nur unter idealen Bedingungen erreicht. Die unter stationären Bedingungen eingestellte Anisotropie in Abhängigkeit des betrachteten Pumpprozesses läßt sich theoretisch ohne weiteres berechnen (siehe z. B. [FiH82]).

In Kreuzstrahlexperimenten werden in der Realität meist abweichende Werte für die Orientierung und das Alignment erzielt. Eine wichtige und notwendige Voraussetzung aller Untersuchungen von Orientierungs- und Alignmenteffekten in Stoßprozessen ist daher die Bestimmung der optisch präparierten Multipolmomente.

In [FiH82] werden einige experimentelle Anordnungen vorgestellt, die zur Bestimmung der Orientierungs- und Alignmentparameter besonders geeignet sind. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Anordnung entspricht der Konfiguration c) in [FiH82] und soll hier vorgestellt werden.

In Abb. 3.4 ist zu sehen, daß der Fluoreszenzdetektor unter einem Winkel  $\vartheta$  gegen den anregenden Laserstrahl geneigt ist. Die Vektoren  $\mathbf{k}_p$  (Ausbreitungsrichtung des anregenden Photons) und  $\mathbf{k}_d$  (Ausbreitungsrichtung des detektierten Photons) definieren die Detektionsebene. Die gesamte Fluoreszenz wird detektiert, während der elektrische E-Feldvektor des anregenden Photons rotiert wird. Liegt der E-Feldvektor in der Detektionsebene ( $\mathbf{E}_{||}$ ) oder senkrecht dazu ( $\mathbf{E}_{\perp}$ ), wird entsprechend von dem Fluoreszenzdetektor die Intensität  $I_{||}$  oder  $I_{\perp}$  registriert. In Analogie zu Gleichung (3.12) definiert man die Asymmetrie der Fluoreszenzintensität zu

$$P_L = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}} . \quad (3.15)$$

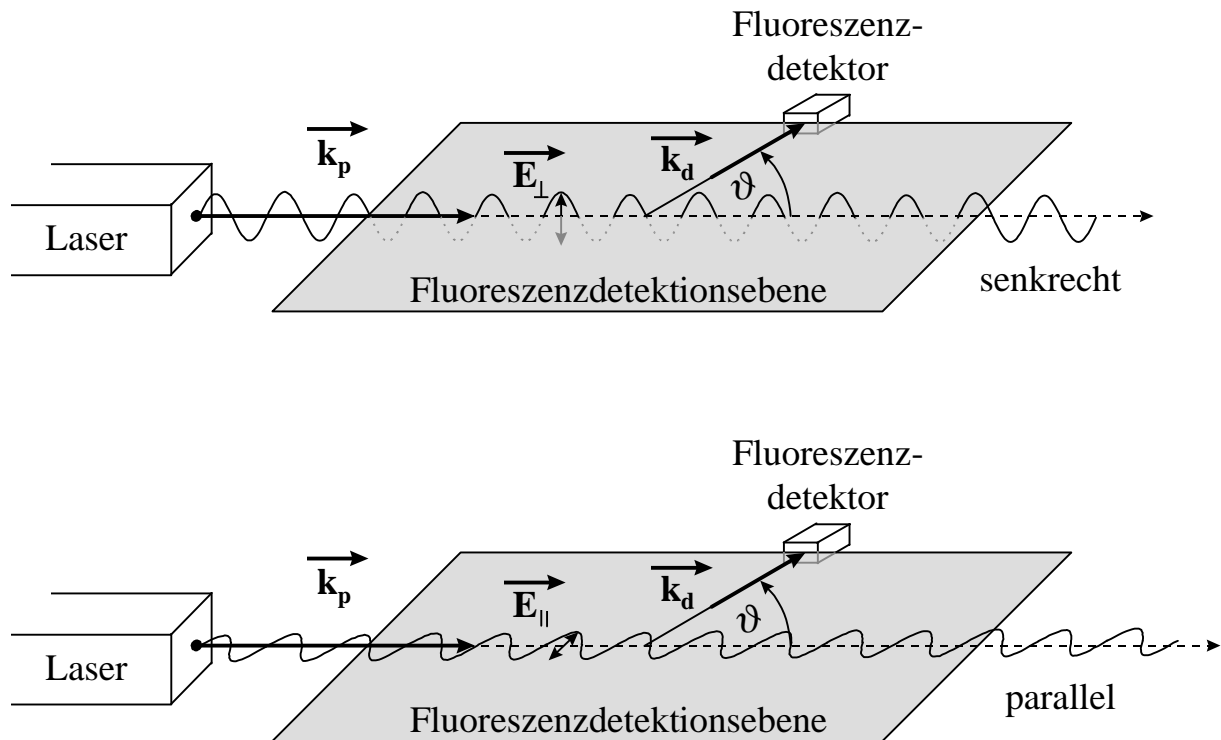


Abb. 3.4 Zur Bestimmung des optisch präparierten Multipolmoments muß die Fluoreszenzintensität für senkrecht zur Fluoreszenzdetektionsebene und für parallel zur Fluoreszenzdetektionsebene linear polarisiertes Licht gemessen werden.

Normalerweise mißt man nicht nur die Fluoreszenz für diese zwei Winkel, sondern nimmt die Fluoreszenzintensität als Funktion des Winkels  $\beta_{\text{Laser}}$  auf, wobei der Winkel  $\beta_{\text{Laser}}$  zwischen der Fluoreszenzdetektionsebene und dem E-Feldvektor gemessen wird. Die gefundene Abhängigkeit wird durch folgenden funktionalen Zusammenhang beschrieben:

$$I(\beta_{\text{Laser}}) = A + \alpha \cos(2\beta_{\text{Laser}}). \quad (3.16)$$

Man sieht sofort, daß die Konstante A durch  $I(\beta_{\text{Laser}}=45^\circ)$  gegeben ist. Normiert man auf diesen Wert, so ergibt sich

$$I_{\text{norm}}(\beta_{\text{Laser}}) = 1 + P_L \cos(2\beta_{\text{Laser}}), \quad (3.17)$$

wie man leicht nachrechnet (es ist  $I(\beta_{\text{Laser}}=0^\circ) = I_{\parallel}$  und  $I(\beta_{\text{Laser}}=90^\circ) = I_{\perp}$ ). Durch das Anfitzen der experimentell gefundenen und wie beschrieben normierten Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität läßt sich  $P_L$  also direkt bestimmen.

Aus der Abhängigkeit der Multipolmomente von der Fluoreszenzintensität läßt sich daraus das präparierte Multipolmoment bestimmen. Wie eingangs erwähnt, ist das F-Bezugssystem

der Hyperfeinstrukturkopplung zur Beschreibung der Verhältnisse am einfachsten. Für die Betrachtung der optisch gepumpten Atome ist die geeignetste Wahl des Koordinatensystems diejenige, in der die z-Achse im Falle linear polarisierten Lichtes mit der Richtung des E-Feldvektors zusammenfällt. Diese Definition wird als Photonenkoordinatensystem bezeichnet [FiH82]. Es zeichnet sich dadurch aus, daß der Dipolübergangsoperator in diesem System nur jeweils einen magnetischen Unterzustand  $F'M_F'$  des Grundzustandes mit je einem Zustand  $FM_F$  des angeregten Zustandes koppelt, die Dichtematrix des angeregten Zustandes also diagonal ist.

Für das Multipolmoment gilt nach [FiH82], Formel (17c), der Zusammenhang

$$a_0^{ph} = \frac{-8 P_L}{g^{(2)} \left[ 3(1 - P_L) \sin^2 \vartheta + 2 P_L \right]} \quad (3.18)$$

Hierbei steht  $a_0^{ph}$  für das Multipolmoment im F-Bezugssystem,  $g^{(2)}$  ist der HFS-Rückkoeffizient, der allgemein durch die Formel

$$g^{(k)} = \frac{(-)^{F-F'}}{\left[ F \cdot (F+1) \right]} \frac{\left\{ \begin{matrix} F & F & k \\ 1 & 1 & F' \end{matrix} \right\}}{\left\{ \begin{matrix} F & F & k \\ 1 & 1 & F \end{matrix} \right\}} \quad (3.19)$$

gegeben ist. Die geschweiften Klammern stellen die 6j-Symbole dar. In dem vorliegenden speziellen Fall des Übergangs von Na(3s),  $F' = 2$  nach Na(3p),  $F = 3$  berechnet man  $g^{(2)} = -1/15$ . Die Berücksichtigung nur dieses Übergangs ist berechtigt, obwohl von dem Zweimodenlaser ja auch der Übergang Na(3s),  $F' = 1$  nach Na(3p),  $F = 2$  gepumpt wird, weil eine numerische Berechnung der Besetzungsverteilungen auf die unterschiedlichen Hyperfeinstrukturniveaus mit Hilfe von Ratengleichungen ergeben hat, daß bereits nach kurzer Zeit (etwa zehn spontanen Lebensdauern, also ca. 160 ns) im wesentlichen nur noch der Übergang  $F' = 2 \rightarrow F = 3$  gepumpt wird [Hül89]. Die Wechselwirkungszeit der Anregung beträgt typisch etwa 1-2  $\mu$ s.

Das Multipolmoment  $S_{20}$ , das im L-Bezugssystem definiert ist, läßt sich durch zweimaliges Anwenden des Wigner-Eckart-Theorems aus dem Multipolmoment im F-Bezugssystem berechnen. Für den betrachteten Fall des Natriums ergibt sich der einfache Zusammenhang

$$S_{20} = \frac{a_0^{ph}}{15} \quad (3.20)$$

Unter Berücksichtigung des Faktors  $g^{(2)} = -1/15$  ergibt sich damit aus der Formel (3.18) für das Multipolmoment  $S_{20}$

$$S_{20} = \frac{8 P_L}{3(1 - P_L) \sin^2 \vartheta + 2 P_L} \quad (3.21)$$

Die beschriebene Meßgeometrie ist besonders sensitiv für  $\vartheta = 90^\circ$ . Dieser Winkel wurde auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. In diesem Fall vereinfacht sich die Formel (3.21) zu

$$S_{20} = \frac{8 P_L}{3 - P_L} \quad (3.22)$$

Mit dieser Formel läßt sich für die in dieser Arbeit verwendete Geometrie das Multipolmoment einfach bestimmen. Auf diese Weise läßt sich das interessierende  $\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle$  nach Formel (3.14) berechnen.

### 3.7 Stark-Effekt

Um die Ionen aus der Wechselwirkungszone heraus in Richtung auf den Detektor zu beschleunigen, wurde ein statisches elektrisches Feld von 0,14 kV/cm in der Wechselwirkungszone angelegt. Ein elektrisches Feld bewirkt eine Verschiebung und Aufspaltung der Niveaus. Dies soll nun quantifiziert werden.

Der Stark-Effekt der Natrium  $D_2$ -Linie, um die es auch in dieser Arbeit geht, ist experimentell von verschiedenen Gruppen untersucht worden [Kop43], [Gab43a], [Gab43b], [Zim70]. Eine jüngere Untersuchung stammt von Windholz et al. [WiM89]. Auch theoretisch ist der Stark-Effekt gut untersucht. Die Photoabsorption in Natrium behandelt [Har82]. Der Stark-Effekt der Hyperfeinstruktur wird theoretisch z. B. von [AnS68] untersucht, speziell für  $^2P_{3/2}$  Zustände in Alkaliatomen von [SLH71].

Die Wechselwirkung eines Atoms mit einem statischen elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  wird durch den Hamiltonoperator

$$H_E = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{p} \quad (3.23)$$

beschrieben. Dabei ist  $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$  der elektrische Dipoloperator. Da  $\mathbf{r}$  nur von Null verschiedene Matrixelemente besitzt zwischen Zuständen entgegengesetzter Parität, verschwindet der Mittelwert von  $H_E$  für jeden Paritätseigenzustand. Die Energieverschiebung eines Zustandes  $|a\rangle$  wird also in 2. Ordnung Störungsrechnung gegeben durch die Formel

$$\Delta E(a) = \sum_b \frac{\langle a | H_E | b \rangle \langle b | H_E | a \rangle}{E_a - E_b} = \langle a | H'_E | a \rangle \quad (3.24)$$



Die Summe erstreckt sich dabei über alle Zwischenzustände  $|b\rangle$  des Atoms. Der quadratische Stark-Effekt kann mit Hilfe eines effektiven Hamiltonoperators  $H'_E$  in 1. Ordnung Störungstheorie behandelt werden.

Die z-Achse liege in der Richtung des elektrischen Feldes. Dann läßt sich für einen Zustand mit dem Drehimpuls  $J$  zeigen, daß der effektive Hamiltonoperator die folgende Form hat [SLH71]:

$$H'_E = -\frac{1}{2} \alpha_0 E^2 - \frac{1}{2} \alpha_2 E^2 \left[ \frac{3 M_J^2 - J(J+1)}{J(2J-1)} \right]. \quad (3.25)$$

$M_J$  ist dabei die z-Komponente des Drehimpulses  $J$ ,  $\alpha_0$  und  $\alpha_2$  sind die skalare und die Tensorpolarisierbarkeit des Atoms. Die Formel (3.25) ist in der  $|J, M_J\rangle$  Basis ausgedrückt. Der effektive Hamiltonoperator  $H'_E$  kann als Störung 1. Ordnung der Unterzustände des atomaren  $J$ -Zustandes betrachtet werden. Man sieht, daß die Energieverschiebung proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, daher wird auch vom quadratischen Stark-Effekt gesprochen.

Die betrachteten atomaren Unterzustände werden auch von der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kernspin beeinflusst, welche Ursache der Hyperfeinstruktur ist. Diese Wechselwirkung kann durch den Operator  $H_{HFS}$  beschrieben werden. Die Energien und Eigenzustände des Atoms in einem äußeren elektrischen Feld sind dann durch die Eigenzustände und Eigenvektoren des Hamiltonoperators

$$H = H_{HFS} + H'_E \quad (3.26)$$

gegeben. In ausreichender Näherung kann der Hyperfeinstrukturoperator  $H_{HFS}$  durch die magnetische Dipol- und die elektrische Quadrupolkopplungskonstante  $A$  und  $B$  ausgedrückt werden [WiM89], [SLH71]:

$$H_{HFS} = h A \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} + h B \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})^2 + \frac{3}{2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} - I(I+1)J(J+1)}{2I(I-1)J(J-1)}. \quad (3.27)$$

Für gegebene Werte der Konstanten  $\alpha_0$ ,  $\alpha_2$ ,  $A$  und  $B$  und eine gegebene Feldstärke muß der Hamiltonoperator  $H$  diagonalisiert werden. Dies wurde für die Natrium  $D_2$ -Linie in [WiM89] mit Hilfe eines Computerprogramms für Feldstärken bis 300 kV/cm durchgeführt.

Für das in dieser Arbeit vorgestellte Experiment ist nicht die absolute Verschiebung der beteiligten Energieniveaus von Interesse, sondern nur die relative Verschiebung und die relative

Besetzung der  $M_F$ -Niveaus. Da für den Grundzustand des Natriums die Tensorpolarisierbarkeit  $\alpha_2 = 0$  ist und die skalare Polarisierbarkeit nur linear in die Energieverschiebung eingeht, läßt sich die relative Verschiebung der Energieniveaus berechnen, indem man als skalare Polarisierbarkeit  $\alpha_0$  die Differenz der skalaren Polarisierbarkeit von angeregtem und Grundzustand berücksichtigt. Diese ist  $\alpha_0 = 48,99 \text{ kHz}/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})^2$  [WiM89]. Mit Hilfe des Wertes der Tensorpolarisierbarkeit von  $\alpha_2 = -22 \text{ kHz}/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})^2$  [WiM89] berechnet man für das schwache Feld von  $0,14 \text{ kV/cm}$ , das im Experiment verwendet wurde, mit Hilfe von Formel ( 3.25 ), daß auf dem Feinstrukturniveau

$$\Delta E (M_J = \pm \frac{3}{2}) = -0,26 \text{ kHz} \text{ und}$$

$$\Delta E (M_J = \pm \frac{1}{2}) = -0,70 \text{ kHz}.$$

Die  $D_2$ -Linie spaltet sich also in zwei Linien auf. Die berechneten Energieverschiebungen liegen damit mehr als vier Größenordnungen unter der natürlichen Linienbreite der  $D_2$ -Linie von  $10 \text{ MHz}$  und der Hyperfeinstrukturaufspaltung von einigen  $10 \text{ MHz}$ . Es ist deshalb auch nicht notwendig, die Basistransformation in die  $|F, M_F\rangle$  Basis durchzuführen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die einzelnen Hyperfeinstrukturzustände in je  $F + 1$  Zustände aufspalten.

Allein aus der Tatsache, daß die Verschiebung der Energieniveaus kleiner als die natürliche Linienbreite des betrachteten Zustandes ist, läßt sich nicht unbedingt ableiten, daß das präparierte Alignment unbeeinflusst bleibt. Relevante Rechnungen dazu wurden von [WiM89] durchgeführt. Diese Autoren haben die relativen Intensitäten der unterschiedlichen  $|F', M_{F'}\rangle \rightarrow |F, M_F\rangle$  Übergänge für die  $\pi$ - und die  $\sigma$ -Komponenten der  $D_2$  Linie als Funktion des angelegten elektrischen Feldes gerechnet. Für Felder bis zu einigen  $\text{kV/cm}$  konnten keine signifikanten Änderungen gegenüber der feldfreien Situation festgestellt werden. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, daß im Falle des schwachen elektrischen Feldes in dem hier vorgestellten Experiment auch keine signifikante Asymmetrie des präparierten Alignments verursacht wird.

### 3.8 Anregungs- und Reaktionsmechanismen

Das zuvor eingeführte Massey-Kriterium erlaubt es, eine quantitative Aussage zu treffen, welchem Energieregime eine untersuchte Stoßreaktion zuzuordnen ist. Für niederenergetische Stoßprozesse ist von einem adiabatischen Verhalten auszugehen. Da in der vorliegenden Arbeit ein Ladungstransfer bei thermischen Energien untersucht wird und somit adiabatisches Verhalten vorliegt, sollen im folgenden die adiabatischen oder quasimolekularen Modellvorstellungen beschrieben werden.

In diesem Energiebereich geht man davon aus, daß die Born-Oppenheimer-Näherung gültig ist. Die Bewegung der Elektronen wird also in erster Näherung als unabhängig von der Bewegung der Kerne betrachtet. Die im einfachsten Fall molekularen Basiszustände diagonalisieren den elektronischen Hamiltonoperator, es bleiben nur die nichtadiabatischen Kopplungsterme der Kernbewegung übrig. Diese Kopplungsterme sind durch die Matrixelemente des Kern Drehimpulsoperators zwischen den fraglichen Molekülzuständen gegeben. Diese seien mit  $i$  und  $f$  bezeichnet. In sphärischen Koordinaten können die nichtadiabatischen Kopplungsmatrizen in radiale und Rotationsbeiträge aufgespalten werden:

$$\langle f | H_{\text{nonad}} | i \rangle = v_R \langle f | \frac{d}{dR} | i \rangle + \frac{v_{\text{rel}} b}{R^2} \langle f | L_{\perp} | i \rangle. \quad (3.28)$$

Dabei ist  $L_{\perp}$  der elektronische Drehimpuls senkrecht zu der Stoßebeine und  $v_R$  die radiale Komponente der relativen Geschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$ . Mit  $b$  wird der Stoßparameter bezeichnet,  $R$  steht für den internuklearen Abstand zwischen den Stoßpartnern.

Die Kopplungsterme ermöglichen Übergänge zwischen den Potentialkurven der Zustände  $i$  und  $f$ , insbesondere in der Nähe von vermiedenen Kreuzungen. Die Kopplungsterme haben folgende physikalische Bedeutung:

Der zweite Term in Gleichung ( 3.28 ) beschreibt die Rotationskopplung. Diese wird durch die Drehung der internuklearen Achse verursacht, während sich die beiden Stoßpartner annähern. Molekülorbitale sind definitionsgemäß in bezug auf die internukleare Achse definiert. Um ihre Identität während des Stoßes zu bewahren, müssen sie sich in bezug auf ein räumlich festgelegtes Bezugssystem auch drehen. Für dieses Verhalten wurde der Begriff „orbital following“ geprägt [ReZ82], zu deutsch „Nachfolgen der Orbitale“. Es soll im folgenden der englische Begriff verwendet werden.

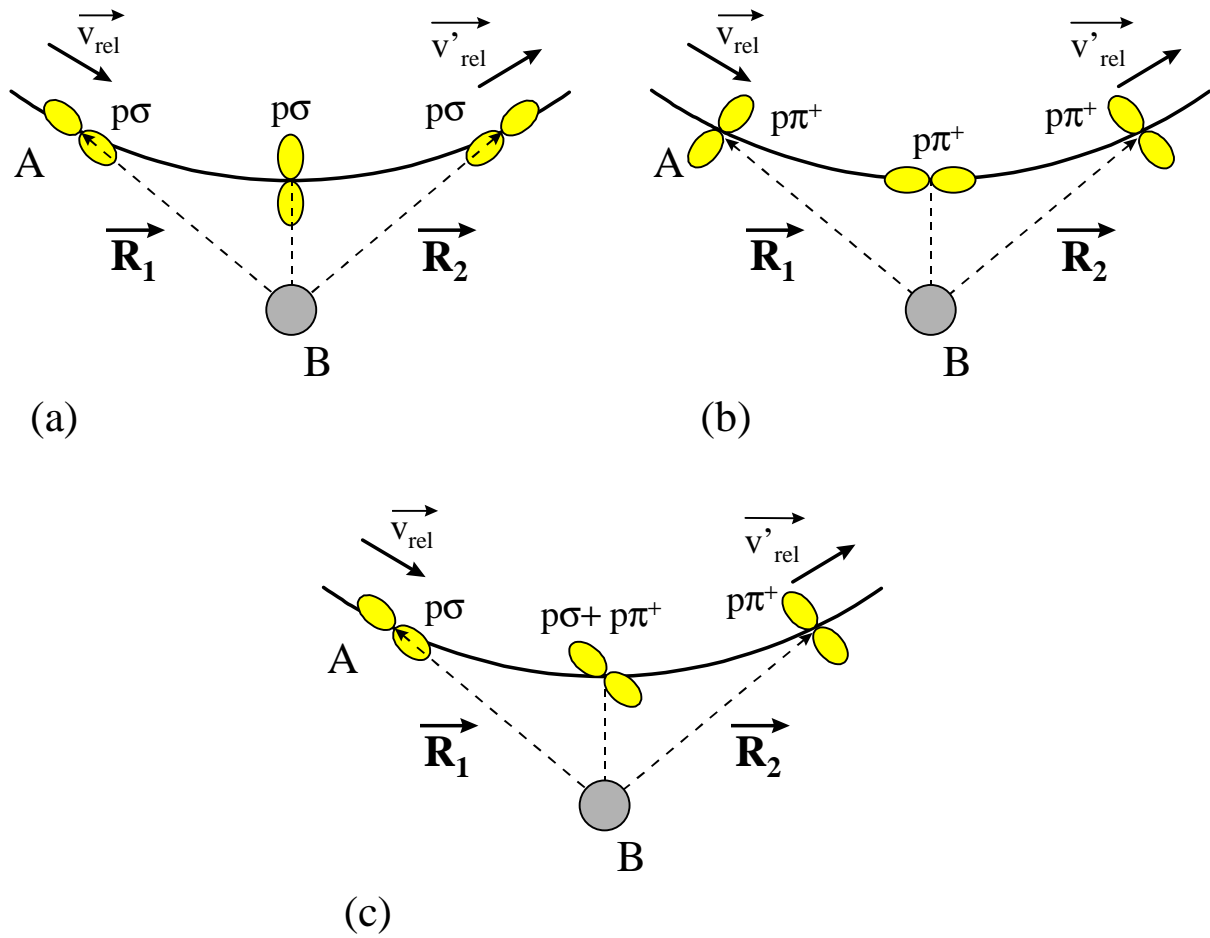


Abb. 3.5: In den Abbildungen (a) und (b) wird der Effekt des „orbital following“ für ein  $p\sigma$  und ein  $p\pi^+$  Orbital gezeigt. Der Charakter der Orbitale bezüglich der internuklearen Achse verändert sich nicht (keine Rotationskopplung). In (c) wird der umgekehrte Fall eines räumlich festen  $p$ -Orbitals gezeigt. Bezüglich der internuklearen Achse ändert sich der Charakter von  $p\sigma$  zu  $p\pi^+$  (Rotationskopplung).

In der Abb. 3.5 wird der Effekt illustriert: Abb. 3.5 (a) und (b) zeigen, wie sich ein  $p\pi$  und ein  $p\sigma$  Zustand bei der Annäherung drehen und so ihren jeweiligen Charakter beibehalten. Würden auf das Orbital keine molekularen Kräfte wirken, so würde es dazu tendieren, räumlich fest zu bleiben, wie es Abb. 3.5 (c) zeigt. In diesem Fall würde sich der Symmetriecharakter in bezug auf die internukleare Achse von anfangs  $\sigma$  zu  $\pi$  wandeln. Dies ist es, was Rotationskopplung genannt wird.

Der erste Term in Gleichung ( 3.28 ) ist die radiale Kopplung. Dies beschreibt die Tendenz der Ladungswolke, ihre Position entlang der internuklearen Achse beizubehalten, während sich die Teilchen annähern. Zustände gleicher Symmetrie werden gekoppelt. Aufgrund des

Vorfaktors  $v_R$  verschwindet der Term im klassischen Umkehrpunkt und ist am wichtigsten bei mittleren Abständen und hohen Energien.

### 3.9 *Das Stoßsystem Na + C<sub>60</sub>*

Neben theoretisch leichter zugänglichen Ion-Atom-Stößen wurden auch komplexere Stoßsysteme untersucht, in denen Moleküle beteiligt waren [RJT82], [ReZ82], [WCS88], [HBK95]. Die Analyse von Reaktionen zwischen Clustern und Atomen (oder auch komplexeren Stoßpartnern) ist theoretisch erst in jüngster Zeit angegangen worden [MBL97], [SaS98]. Die Hauptschwierigkeit ist dabei die große Zahl der Freiheitsgrade, die insbesondere Cluster besitzen. Experimentell sind Kreuzstrahlexperimente, in denen zumindest einer der beteiligten Strahlen aus Clustern besteht, aufwendig.

Aufgrund ihrer hohen Symmetrie und ihrer Verfügbarkeit seit der Entdeckung von Krätschmer et al. [KLF90] stellen die Fullerene besonders geeignete Systeme dar, um die Untersuchungen komplexerer Systeme anzugehen. Erstmal stehen hier atomare Cluster zur Verfügung, die experimentell bequem eingesetzt werden können.

Das C<sub>60</sub> nimmt eine Sonderrolle ein. Es ist das Fulleren mit der höchsten Symmetrie (I<sub>h</sub>). Die delokalisierte Struktur der Valenzelektronen machen es zu einem idealen Modellsystem, um die Techniken von atomarer Orientierung und Alignment auf komplexere Systeme zu erweitern.

Als ein erstes System wurde der Ladungstransfer von C<sub>60</sub> und Natrium untersucht. C<sub>60</sub> ist elektrophil und bildet gerne Anionen, seine Elektronenaffinität beträgt 2,65 eV [WCJ91]. Natrium hat ein Ionisationspotential von 5,1 eV, so daß für den Ladungstransferprozeß



eine Energie von 2,45 eV aufgewendet werden muß (aus kinetischer oder innerer Energie des Stoßsystems, vgl. auch Abb. 3.6).

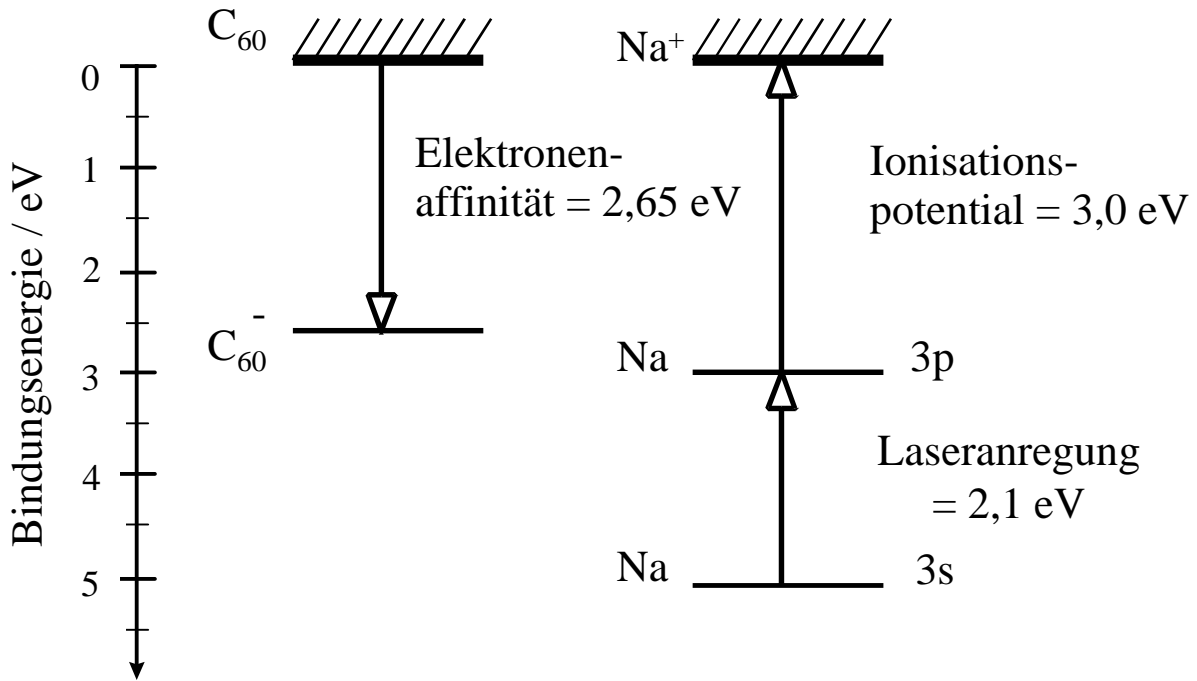


Abb. 3.6: Energieschema der Ladungstransferreaktion  $C_{60} + Na(3p) \rightarrow C_{60}^- + Na^+$ . Gezeigt wird die Bindungsenergie des Elektrons.

In thermischen Stößen in einem Kreuzstrahlexperiment von zwei neutralen Strahlen sollte dieser Prozeß unwahrscheinlich sein, auch wenn das  $C_{60}$  eine innere Energie von einigen eV besitzt. Eine einfache Abschätzung der inneren Energie von  $C_{60}$  gegebener Temperatur liefert die folgende Gleichung [StN88]:

$$E_{\bar{\nu}} = \frac{(3n - 6) h \bar{\nu}}{\exp\left(\frac{h \bar{\nu}}{kT}\right) - 1} \quad (3.30)$$

Dabei steht  $\bar{\nu}$  für die mittlere Schwingungsfrequenz, der Zahlenfaktor  $3n - 6$  für die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade (für  $C_{60}$  mit  $n = 60$  also 174);  $h$  und  $k$  sind die Planck- und die Boltzmannkonstante. Für  $C_{60}$  ist die Annahme einer mittleren Schwingungsfrequenz von  $\bar{\nu} = 2,70 \cdot 10^{13}$  Hz sinnvoll [FLS93]. Für die Temperatur von 500 °C, wie sie im Experiment verwendet wurde, ergibt sich mit dieser Formel, daß die innere Energie von  $C_{60}$  etwa 4,5 eV beträgt (verteilt auf alle 174 Schwingungsfreiheitsgrade).

Wird dagegen das Natrium in seinen 3p Zustand angeregt, so wird der Prozeß quasi resonant, der Energieaufwand beträgt nur noch 0,35 eV. Der Prozeß



sollte also bei thermischen Stoßenergien stattfinden. Die Untersuchung von Polarisationsseffekten ist natürlich nur für den zweiten Prozeß möglich, da der Na(3s)-Zustand eine isotrope Ladungsverteilung besitzt. Die experimentelle Untersuchung des Prozesses ( 3.31 ) wird im folgenden Kapitel behandelt.

Von [HBK97] wurde der Ladungstransfer von Natriumclustern und C<sub>60</sub> in thermischen Stößen untersucht, also die Reaktion



Es wurden überraschend große Ionensignale der betrachteten Reaktion gefunden. Der kleinste Natriumcluster, für den die Reaktion beobachtet wurde, war Na<sub>6</sub>. Dies hat energetische Gründe, wie [HBK97] in einer Betrachtung zeigen, die analog zu der oben vorgestellten ist: das Ionisationspotential von Na<sub>6</sub> ist klein genug, daß der Ladungstransfer in den thermischen Stößen quasi resonant wird.

