

Kapitel 3

Dynamik im elektronischen Grundzustand

Kommen sich zwei Atome in einem Streuexperiment hinreichend nahe und bilden sie dabei ein Dipolmoment aus, so haben wir die Möglichkeit, die Dynamik des gesamten Streuprozesses zu manipulieren. Denken wir dabei an die Streuung zweier Atome, die sich jeweil im elektronischen Grundzustand befinden, unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes, so ergeben sich zwei Möglichkeiten einer inelastischen Streuung [67]. Zunächst gibt es die stimulierte Emission eines oder mehrerer Photonen, die die streuenden Atome in einen gebundenen Zustand überführen kann. Das Ergebnis dieser Übergänge (gebunden←frei) ist dann ein zweiatomiges Molekül im elektronischen Grundzustand. Allgemein wird ein solcher Prozeß durch die Gleichung

$$AB(\epsilon' J') + h\nu \rightarrow AB(v, J) + (n + 1) h\nu \quad (3.1)$$

beschrieben. Dabei bezeichnet ϵ' die Streuenergie und J' die Rotationsquantenzahl der streuenden Atome. v und J sind die Vibrationsquantenzahl bzw. die Rotationsquantenzahl des assoziierten Moleküls. Es können sowohl Einphoton-Übergänge als auch Mehrphotonen-Übergänge induziert werden. Schematisch haben wir diesen Prozeß in Abbildung (3.1) dargestellt. Es ist offensichtlich, daß ein solcher Prozeß nur dann wahrscheinlich ist, wenn die Resonanzbedingung

$$\epsilon' - E(v, J) \approx n\hbar\omega \quad (3.2)$$

wenigstens annähernd erfüllt ist.

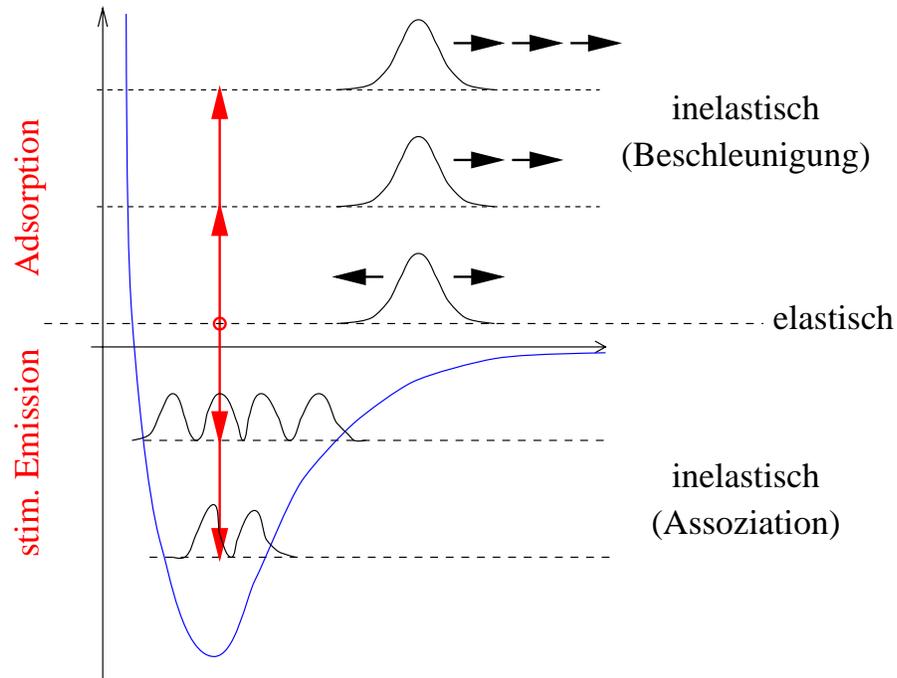


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der inelastischen Streuung zweier Atome unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes. Zu sehen sind die beiden möglichen Streuprozesse der Photoassoziation und der photoinduzierten Beschleunigung. Dabei sind sowohl Einphoton-Übergänge als auch Mehrphotonen-Übergänge möglich.

Dieser Prozeß steht in unmittelbarer Konkurrenz zu den Übergängen (frei \leftarrow frei) bzw. zur photoinduzierten Beschleunigung. Dabei werden ein oder mehrere Photonen von den Streupartnern absorbiert, was zu einer Erhöhung der Streuenergie um eben den Betrag der absorbierten Photonen führt, $\epsilon' + n\hbar\omega = \epsilon$.

$$AB(\epsilon', J') + n\hbar\omega \rightarrow AB(\epsilon, J) \quad (3.3)$$

Dieser Prozeß ist ebenfalls in Abbildung (3.1) dargestellt.

Neben diesen beiden Prozessen der inelastischen Streuung sind natürlich noch Prozesse denkbar, bei denen Übergänge zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen

auftreten (im Bild der Born-Oppenheimer-Näherung). Allerdings wollen wir in diesem Kapitel nur die Dynamik im elektronischen Grundzustand untersuchen. Daher wählen wir Beispiele, bei denen die elektronisch angeregten Zustände energetisch sehr hoch liegen, so daß wir Übergänge in diese, zumindest als Einphoton-Übergänge und bei infraroten (IR) Lichtquellen, hier nicht betrachten müssen (hierzu siehe [68]). Desweiteren werden wir hinreichend schwache IR-Lichtquellen simulieren, so daß Mehrphotonen-Übergänge in angeregte elektronische Zustände in diesem Kapitel ebenfalls zu vernachlässigen sind. Mehrphotonen-Übergänge werden in der Störungstheorie erster Ordnung auch nicht berücksichtigt. Im nächsten Kapitel werden wir dann auch Übergängen zwischen verschiedenen elektronischen Flächen behandeln.

Wir wollen in diesem Kapitel die inelastischen Streuprozesse der Assoziation und der photoinduzierten Beschleunigung untersuchen, wobei wir unsere Aufmerksamkeit besonders auf Effekte richten, die durch den endlichen Drehimpuls der beiden streuenden Atome entstehen. Insbesondere untersuchen wir die Möglichkeit, die Atome A und B in bestimmten Quantenzuständen mit v bzw. ϵ und J selektiv zu präparieren. Außerdem wollen wir die Konkurrenz der Assoziation gegenüber der photoinduzierten Beschleunigung genauer untersuchen und Wege finden, diese zu kontrollieren.

Ein möglicher Ansatz, dem wir folgen wollen, entsteht durch die Existenz sogenannter quasigebundener Zustände oder auch Resonanzzustände. Das effektive Potential (2.59) hat für nicht zu große $J \neq 0$ eine Zentrifugalbarriere, die den attraktiven Teil des Potentials von der asymptotischen Region abtrennt (Abbildung 3.4). Für bestimmte Streuenergien ϵ unterhalb der Barriere gibt es nun diese Resonanzzustände [69, 70]. Die Wellenfunktionen dieser Resonanzen zeigen eine sehr viel größere Überlappung mit der Dipolmomentfunktion als gewöhnliche Streuwellenfunktionen (Abbildung 3.4), was sie zu den idealen Kandidaten für die Kontrolle durch Laserpulse macht. In einem Molekülstrahlexperiment sind Effekte auf Grund der Resonanzen auch zu beobachten [71].

3.1 Modell

Als Beispiel für unsere Untersuchungen eignen sich besonders zweiatomige Hydride, da bei diesen die reduzierte Masse relativ klein ist. Das hat zur Folge, daß sowohl die Vibrations-Energieniveaus als auch die Rotations-Energieniveaus weit auseinander liegen (siehe Abbildung 3.2). Es ist daher leicht möglich, ausgewählte Eigenzustände selektiv zu bevölkern. Außerdem ist der Unterschied der effektiven Potentiale bzw. der Drehimpulsbarriere zu verschiedenen J -Quantenzahlen größer als bei hoher reduzierter Masse. Dadurch treten Resonanzzustände jeweils nur in einer Partialwelle auf, so daß man mit dem Laser selektiv eine Partialwelle der vollständigen Streuwelle herausgreifen kann. Bei hoher reduzierter Masse wie im nächsten Kapitel ist die selektive Bevölkering eines Eigenzustandes und die Untersuchung von Resonanzzuständen sehr schwer oder gar nicht möglich. Desweiteren werden wir versuchen, nur die gebundenen Eigenzustände mit der höchsten Energie bzw. den größten Vibrationsquantenzahlen selektiv zu bevölkern, da von allen möglichen Übergängen diese erfahrungsgemäß am wahrscheinlichsten sind (siehe unten). Aus diesem Grund werden wir in unseren Untersuchungen infrarotes (IR) Licht verwenden, das energetisch genau zu diesen Eigenzuständen führt. Unsere Berechnungen werden wir exemplarisch für die Streuung von ^1H und ^{35}Cl Atomen demonstrieren.

Wie schon erwähnt, wollen wir in diesem Kapitel keine angeregten elektronischen Zustände berücksichtigen. Unser Modell des HCl-Moleküls betrachten wir daher im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung nur im elektronischen Grundzustand und werden bei allen Gleichungen die Quantenzahlen $e = e' = 0$ weggelassen. Das ist möglich, da die angeregten Zustände erstens energetisch sehr viel höher liegen und wir zweitens nur infrarotes Licht verwenden, so daß diese Zustände nur durch Mehrphotonen-Prozesse erreichbar sind. Außerdem verwenden wir im Rahmen der Störungstheorie nur kleine Intensitäten, so daß wir diese Mehrphotonen-Prozesse vernachlässigen können.

Der zeitunabhängige Anteil des Hamilton-Operators hat dieselbe Form wie in Gleichung (2.60), wobei die reduzierte Masse $\mu = 0.97$ u beträgt. Als effektives Potential (2.59) wählen wir ein Morsepotential

$$\hat{V}_{e,J}^{\text{eff}}(r) = D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2 - D_e + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \quad (3.4)$$

mit experimentell bestimmten Parametern [72]. Danach beträgt der Gleichgewichtsabstand $r_0 = 0.1275$ nm, die Dissoziationsenergie beträgt $D_e = 37294.2$ cm⁻¹ und der Breitenparameter β ist 18.68 pm⁻¹. (Potential in Abbildung 3.4)

Den zeitabhängigen Anteil des Hamiltonoperators, der die Wechselwirkung zwischen Molekül und elektromagnetischem Feld angibt, betrachten wir in der semiklassischen Dipolnäherung und damit in der Form 2.109. Die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes legt unsere z-Achse e_z fest. Für die Dipolmomentfunktion (2.104) des HCl-Moleküls im Grundzustand nehmen wir Literaturwerte aus [73] (Abbildung 3.4). Unser Laserpuls hat die Form (2.107) bzw. (2.108), wobei wir die übrigen Laserparameter im Verlaufe dieses Kapitels noch genauer bestimmen werden.

3.2 Gebundene Zustände

Beschäftigen wir uns zunächst mit dem zeitunabhängigen Eigenwertproblem des HCl-Moleküls. In diesem und im nächsten Abschnitt haben wir dazu die eindimensionale stationäre Schrödinger-Gleichung (2.60) für das HCl-Molekül gelöst. Beschränken wir uns zunächst auf das diskrete Spektrum bzw. auf negative Eigenenergien $E_{e,n,J} < 0$. Mit einer Fourier-Gitter-Hamilton-Methode [58] berechnen wir numerisch die diskreten Eigenwerte $E_{e,n,J} < 0$ der Gleichung (2.60) und die zugehörigen radialen Eigenfunktionen $\phi_{e,n,J}(r)$. Das Morsepotential mit den Parametern für den elektronischen Grundzustand des HCl liefert insgesamt 984 gebundene Zustände, die sich auf die Drehimpulsquantenzahlen $0 \leq J \leq 64$ verteilen. Die Zahl der gebundenen Zustände variiert von 24 für $J = 0$ bis zu einem für $J = 64$. Unsere gebundenen Eigenenergien sind in Abbildung (3.2) dargestellt. Zum Vergleich haben wir auch die Potentialminima und die Maxima der Potentialbarriere des effektiven Potentials (2.59) eingezeichnet und durch eine Linie verbunden.

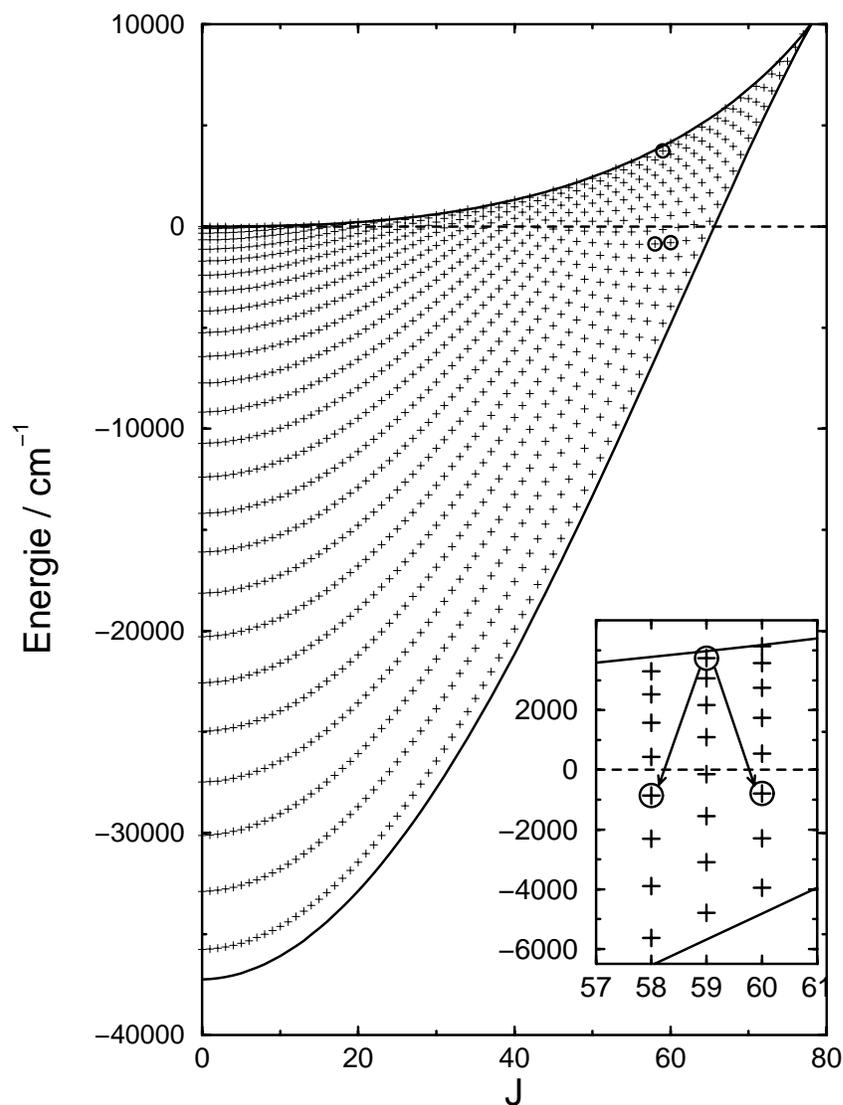


Abbildung 3.2: Gebundene und quasigebundene Zustände für den elektronischen Grundzustand des HCl. Die Einhüllenden verdeutlichen die J -Abhängigkeit des Potentialminimums sowie der Höhe der Zentrifugalbarriere des effektiven Potentials (2.59). Der vergrößerte Ausschnitt zeigt zwei mögliche Einphoton-Übergänge vom $(v = 7, J = 59)$ Resonanzzustand zum gebundenen $(3, 58)$ bzw. $(2, 60)$ Endzustand.

3.3 Resonanzen

Wir berechnen nun die Resonanzzustände, die Resonanzenergien und deren Breite. Dazu integrieren wir die stationäre Schrödinger-Gleichung (2.60) wie oben beschrieben und berechnen die partielle Streuphase $\delta_J(E_{k,J})$ als Funktion der Streuenergie $E_{k,J}$. Normalerweise ändert sich diese Funktion langsam mit der Streuenergie, nur in der Umgebung der Resonanzenergien $E_{k_R,J}$ springt diese Funktion um den Betrag von ca. π , wodurch wir die Lage und die Breite der Resonanzen bestimmen können, siehe [56]. Die Breite erhält man aus der maximalen Steigung des π -Sprungs

$$\Gamma = 2 \left(\left. \frac{d\delta_J}{dE} \right|_{E=E_{k_R,J}} \right)^{-1} . \quad (3.5)$$

Ein Beispiel für das Verhalten der Streuphase in der Umgebung einer Resonanz ist in Abbildung (3.3) zu sehen.

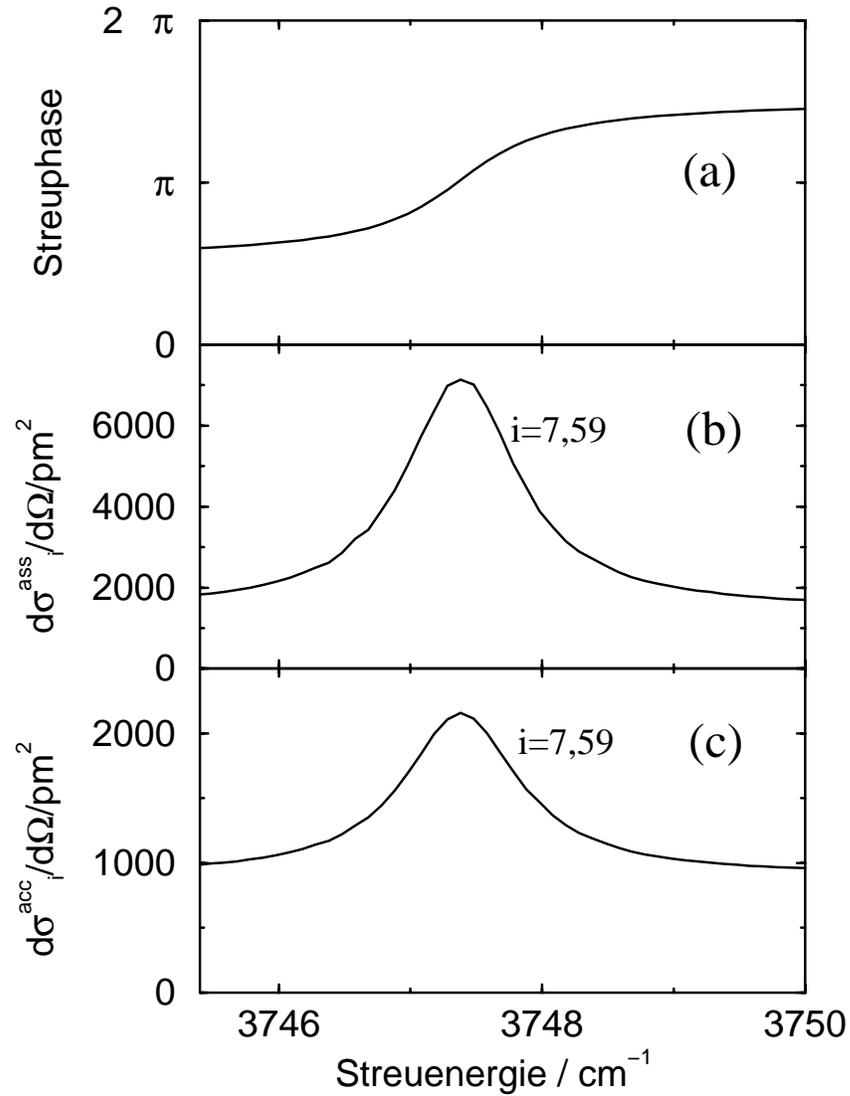


Abbildung 3.3: (a) Die Streuphase $\delta_{59}(k)$ in der Umgebung der $(v = 7, J = 59)$ -Resonanzenergie $E_{7,59} = 3747.4 \text{ cm}^{-1}$. Der Sprung um ca. π wird zur Bestimmung der Position und der Breite der Resonanz verwendet. (b) Assoziations-Querschnitt als Funktion der Streuenergie. Das Maximum wird hauptsächlich durch den Übergang $(3, 58) \leftarrow (7, 59)$ verursacht. (c) Beschleunigungs-Querschnitt als Funktion der Streuenergie.

Zum Vergleich unserer Ergebnisse berechnen wir mit dem Programm LEVEL 6.0 von LeRoy [74] die Resonanzenergien und die Resonanzbreiten durch ein semiklassisches Näherungsverfahren. Die Ergebnisse beider Rechnungen befinden sich in guter Übereinstimmung. Für $9 \leq J \leq 77$ erhalten wir insgesamt 176 Resonanzzustände, die ebenfalls in Abbildung (3.2) zu sehen sind. Obwohl die Resonanzzustände nicht wirklich gebunden sind, bezeichnen wir diese quasigebundenen Zustände entsprechend ihrer Schwingungsknotenanzahl v innerhalb des Topfes, der durch die Zentrifugalbarriere geformt wird. Diese Klassifizierung schließt direkt an die der gebundenen Zustände an (Abbildung 3.2).

Die berechneten Lebensdauern $\tau_R = \hbar/\Gamma$ der Resonanzen decken abhängig von v einen großen Bereich ab, wobei die höchsten quasigebundenen Zustände, die knapp unterhalb der Zentrifugalbarriere liegen, die kürzesten Lebensdauern zeigen. Für unser Modell des HCl-Moleküls hat die Resonanz ($v = 10, J = 53$) mit $\tau_R = 150$ fs und $\Gamma = 35$ cm^{-1} die kürzeste Lebensdauer. Dies ist allerdings ein ziemlich untypischer Fall, weil die Resonanzenergie fast mit der Höhe der Zentrifugalbarriere zusammenfällt. Die meisten der Resonanzen zeigen eine Lebensdauer von wenigstens einer Pikosekunde oder sogar wesentlich länger. Das entspricht einer Energiebreite von $\Gamma \leq 5.3$ cm^{-1} .

Im folgenden werden wir unsere Betrachtungen auf die energetisch am meisten isolierte Resonanz als den voraussichtlich für zustandsselektive Prozesse besten Kandidaten konzentrieren. Durch Sortieren der Resonanzenergien nach Größe finden wir dabei die Resonanz ($v = 7, J = 59$) mit $E_{7,59} = 3747.4$ cm^{-1} und $\Gamma = 1.0352$ cm^{-1} bzw. $\tau_R = 5.13$ ps. Dieser quasigebundene Zustand ist um ca. 120 cm^{-1} von seinen nächsten Nachbarn (4, 63) und (5, 62) entfernt. Die zugehörige Wellenfunktion und das effektive Potential (2.59) für $J = 59$ ist in Abbildung (3.4) zu sehen. Obwohl die Amplitude der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\phi_{7,59}|^2$ innerhalb der Zentrifugalbarriere am größten ist, ist sie im Gegensatz zu den echt gebundenen Zuständen auch außerhalb größer als null. Dies Verhalten ist typisch für Resonanzzustände, die durch die Barriere tunneln können. Das Verhältnis innerer zu äußerer Amplitude hängt direkt mit der Lebensdauer der Resonanz zusammen und ist um so größer, je schmaler die Resonanz ist. Für gewöhnliche ungebundene Zustände verschwindet die innere Amplitude fast völlig.

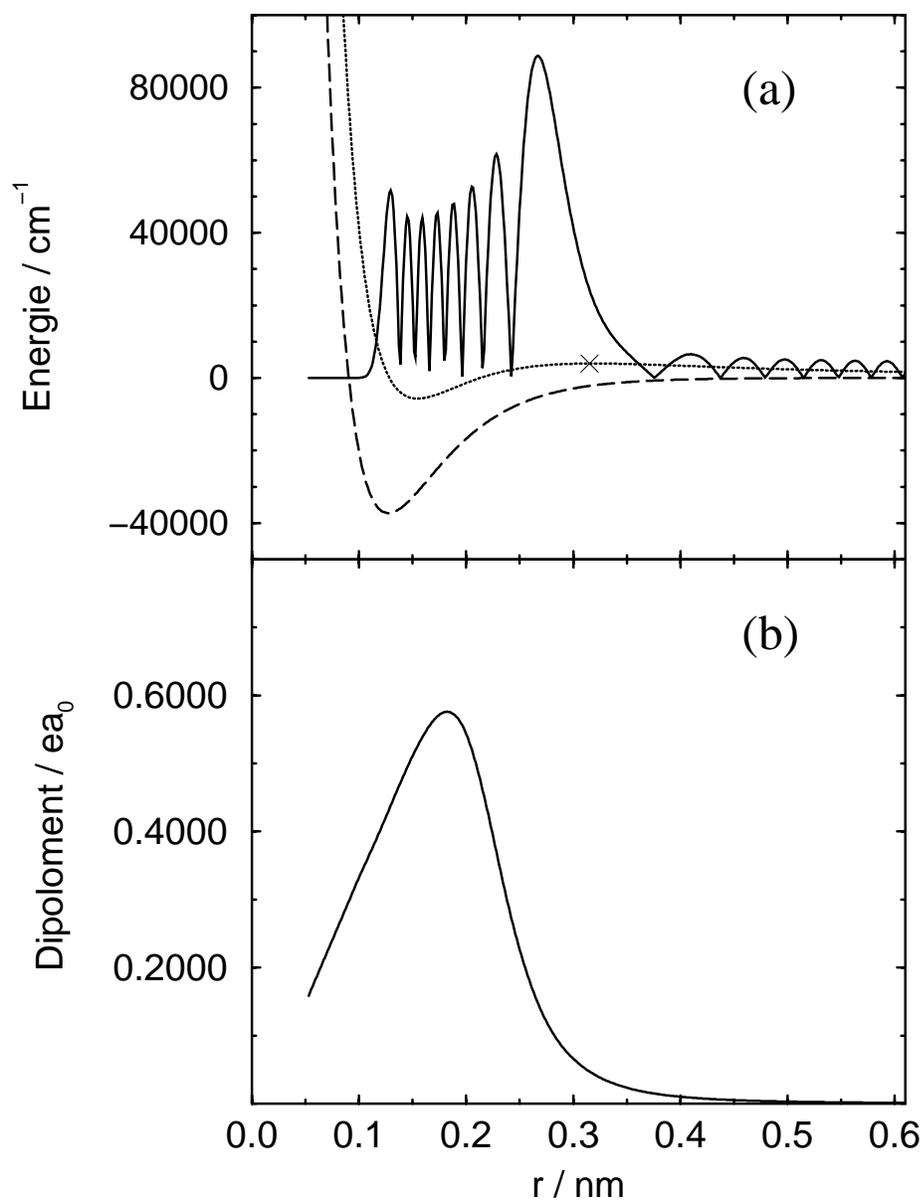


Abbildung 3.4: (a) Das effektive Potential (2.59) für $J = 0$ (gestrichelt) und $J = 59$ (durchgezogen). Der quasigebundene Zustand $(7,59)$ mit $E_{7,59} = 3747.4 \text{ cm}^{-1}$. Das Kreuz kennzeichnet die Position des Maximums der Potentialbarriere. (b) Die Dipolmomentfunktion für den elektronischen Grundzustand des HCl aus [73].

3.4 Populationsdynamik

In diesem Abschnitt wollen wir die Dynamik des Prozesses der laserinduzierten Assoziation untersuchen. Exemplarisch berechnen wir dazu die zeitaufgelösten Übergänge von der Resonanz (7,59) mit $E_{7,59} = 3747,4 \text{ cm}^{-1}$ zu allen im Rahmen der Dipolnäherung erreichbaren gebundenen Zuständen. Mit der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ für Einphoton-Übergänge sind das alle Zustände mit $J = 58$ und $J = 60$. Von allen Übergängen sind erfahrungsgemäß die am wahrscheinlichsten, die zu den gebundenen Zuständen mit der höchsten Energie führen, und zwar wegen des ähnlichen Abstands der Knoten der Schwingungsfunktionen der einlaufenden Streuwelle und des gebundenen Zielzustands. Die Franck-Condon-Faktoren werden dann maximal! Das sind in diesem Fall die Zustände (3,58) mit $E_{3,58} = -852,4 \text{ cm}^{-1}$ und (2,60) mit $E_{2,60} = -794,1 \text{ cm}^{-1}$. Diese beiden Übergänge sind in Abbildung (3.2) mit Pfeilen markiert. Zur Berechnung der Dynamik der Assoziations-Übergänge benutzen wir das numerische Verfahren aus 2.4.1. Da wir den Übergang von einer bestimmten Resonanz aus untersuchen, ist unser Anfangszustand nicht die vollständige Streulösung (2.79), sondern nur die Partialwelle

$$\bar{\phi}_{k_0,59}(r, t = 0) = \delta_{59,J} \delta_{0,M} \left\{ \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{k_0} i^J e^{i\delta_J} \sqrt{4\pi(2J+1)} \phi_{k_0,J}(r) \right\} \quad (3.6)$$

mit $k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu E_{7,59}}$. Dieser Anfangszustand ist so nur vorläufig gewählt, wir werden später 3.6 zur vollständigen Streulösung zurückkehren. Dann lösen wir die gekoppelte Differential-Gleichung 2.114 für $J \in [58;60]$ und $t \in [0;2T_p]$. Durch Projektion von $\bar{\phi}_{k_0,59}(r, t)$ auf die gebundenen Eigenzustände (2.65) erhalten wir die Quadrate der zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten $|C_{v,J}(t)|^2$ für die verschiedenen Zielzustände, $J = 58, 60$ und $v = (0, 1, 2, 3)$. Die Laserfrequenz ω_p wird so optimiert, daß am Ende des Pulses die Bevölkerung im Zustand (3,58) bzw. die Größe $|C_{3,58}(t = 2T_p)|^2$ maximal wird. Für eine konstante Feldamplitude von $\mathcal{E}_p = 514 \text{ MV/m}$, was einer maximalen Pulsintensität von $I_p = c\epsilon_0 \mathcal{E}_p^2 = 7,01 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ entspricht, und eine Pulsdauer von $2T_p = 200 \text{ fs}$ erhalten wir die optimale Laserfrequenz $\omega_p = 4605.9 \text{ cm}^{-1}$. Verglichen mit der Bohr-Frequenz des Übergangs (3, 58) $\leftarrow (7, 59)$, entspricht dieser Wert einer Verstimmung des Lasers von $\Omega_{3,58;7,59}^+ = -6.6 \text{ cm}^{-1}$. Im Experiment wird statt der maximalen Intensität auch häufig der zeitliche Mittelwert für eine ebene Welle angegeben

$\frac{1}{2} c \epsilon_0 \mathcal{E}_p^2 = 3,5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$. Die resultierende Populationsdynamik ist in Abbildung (3.5) aufgetragen.

Während der gesamten Pulsdauer von 200 fs sehen wir einen kontinuierlichen Anstieg der Größe $|C_{3,58}(t)|^2$. Obwohl die Zustände (3,58) und (2,60) energetisch dicht aneinander liegen, bleibt die Bevölkerung im letzteren Zustand um drei Größenordnungen hinter der des anderen zurück. Desweiteren sehen wir einen zeitweiligen Anstieg der Bevölkerung in den anderen Vibrationszuständen mit $J = 58$. Solange die Laserfrequenz nicht annähernd resonant für Mehrphotonenprozesse ist, sind diese Beträge jedoch relativ gering [75]. Für das gegebene Beispiel liegt die Frequenz $2 \times \omega_p$ für einen Zweiphotonenübergang genau zwischen den Zuständen (0,58) und (1,58), so daß die Bevölkerung dieser Zustände einige Größenordnungen unter der des Zustandes (3,58) liegt. Wir haben auch versucht, die Laserfrequenz auf den Übergang $(2,60) \leftarrow (7,59)$ zu optimieren, wobei die Bevölkerung allerdings um eine Größenordnung hinter der des oben betrachteten Falls zurückbleibt. Das liegt daran, daß der Zustand (2,60) einen Knoten weniger innerhalb der Potentialwelle hat und der Franck-Condon-Faktor stark von der Differenz der Vibrationsquantenzahlen von Anfangs- und Endzustand abhängt.

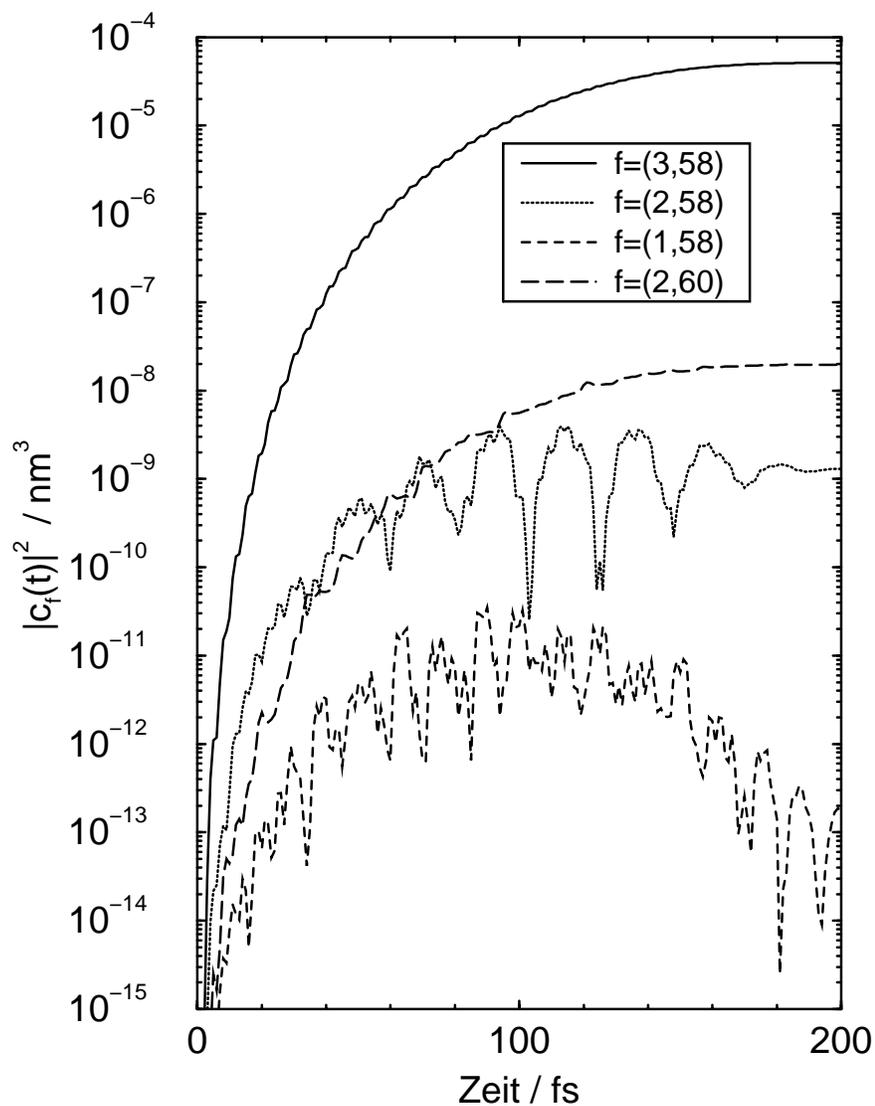


Abbildung 3.5: Populationsdynamik für die Photoassoziation $f = (v, J) \leftarrow i = (7, 59)$ mit unserem optimierten Laserpuls (siehe Text). Die Laserdauer beträgt 200 fs ($T_p = 100$ fs).

3.5 Möglichkeiten der Störungstheorie

Um die Möglichkeiten der Störungstheorie zu testen, vergleichen wir numerische und störungstheoretische Berechnung des Assoziations-Überganges von der Resonanz (7,59) zum gebundenen Zustand (3,58), den wir ja schon im vorherigen Abschnitt untersucht haben. Dabei vergleichen wir den zeitlich gemittelten partiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma_{3,58;7,59}^p}{d\Omega}$ als Funktion der Laseramplitude \mathcal{E}_p bzw. der Laserintensität. Alle anderen Größen außer \mathcal{E}_p werden wie beim optimierten Puls in 3.4 gewählt.

Die numerische Berechnung folgt der Beschreibung in Abschnitt 3.4, und der Wirkungsquerschnitt wird so für verschiedene Werte der Laseramplitude $\mathcal{E}_p \in [514 \text{ MV/m}; 262 \text{ GV/m}]$ berechnet. Dies entspricht einer Intensität zwischen 3.5×10^{10} und $9.1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. In der störungstheoretischen Behandlung benutzen wir Gleichung (2.135), um $|C_{3,58}(2T_p)|^2$ und damit $\frac{d\sigma_{3,58;7,59}^p}{d\Omega}$ zu berechnen. In beiden Fällen nehmen wir zur Vereinfachung an, daß die anfängliche ebene Welle parallel zur z-Achse einläuft $\mathbf{k} \parallel \vec{\mathcal{E}}_p$ (2.138). Außerdem nehmen wir wieder die Partialwelle (3.6) als Anfangszustand. Unsere Ergebnisse sind in Abbildung (3.6) zu sehen.

Es ist offensichtlich, daß in der Störungstheorie erster Ordnung der partielle Wirkungsquerschnitt linear mit der Pulsintensität ansteigt, da die Koeffizienten $|C_{3,58}(2T_p)|^2$ in Gleichung (2.135) linear von \mathcal{E}_p abhängen. Wie man in der Abbildung sieht, zeigt die numerische Behandlung bis zu einem gewissen Punkt ebenfalls dieses Verhalten, und die beiden Kurven liegen exakt aufeinander. Wir können daher sagen, daß die beiden Methoden bis zu einer Laserintensität von $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ übereinstimmen. Oberhalb dieser Grenze steigen die numerischen Ergebnisse nicht mehr so stark mit der Intensität an, und es treten nichtlineare Effekte auf. Unsere störungstheoretische Beschreibung in erster Ordnung ist ganz offensichtlich nicht in der Lage, diese nichtlinearen Effekte, die ab einer gewissen Intensität auftreten, zu beschreiben. Dazu müßte man höhere Ordnungen mitnehmen, was den Ausdruck (2.135) natürlich komplizieren würde [76]. Die höchsten Intensitäten in Abbildung (3.6) liegen aber bereits in der Nähe der sogenannten "Keldysh-Grenze" [77], von der ab Ionisation merklich wird, d.h. dort gilt auch die Born-Oppenheimer Näherung nicht mehr (ab etwa 10^{13} W/cm^2).

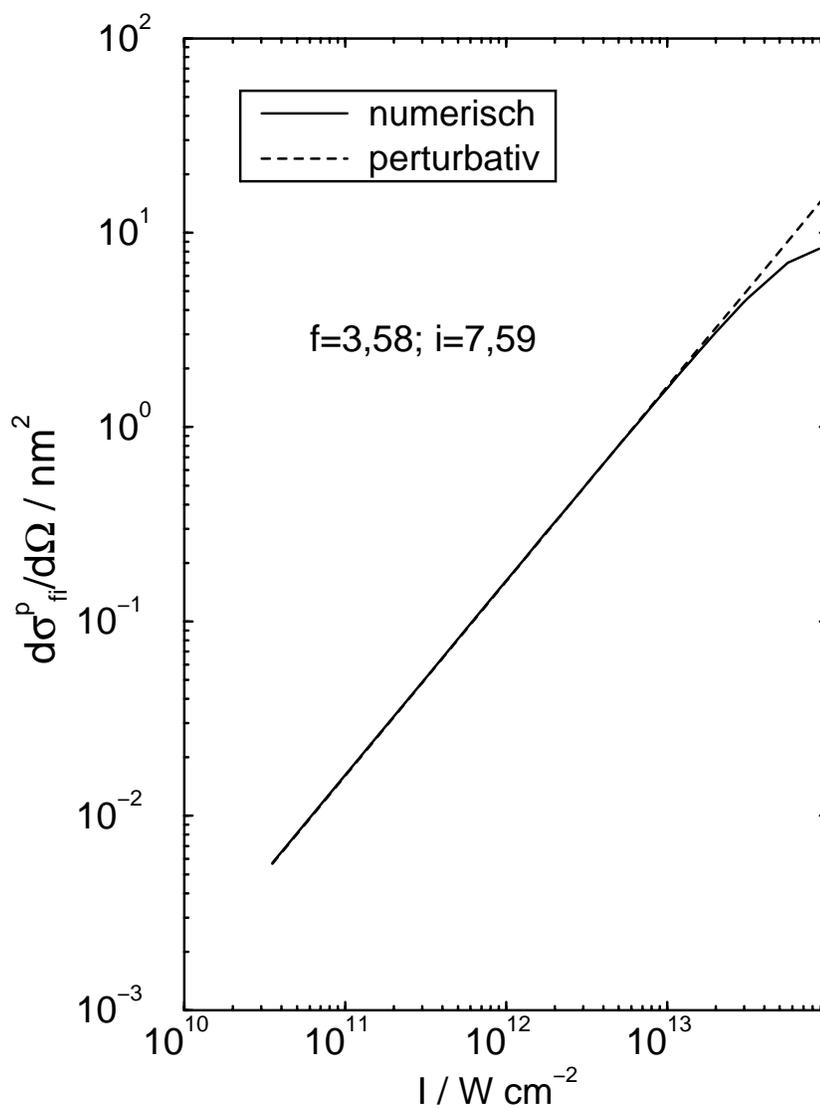


Abbildung 3.6: Der Wirkungsquerschnitt für den Übergang $(3,58) \leftarrow (7,59)$ als Funktion der Laserintensität. Die anderen Parameter sind $2T_p = 200 fs$ und $\omega_p = 4605.9 cm^{-1}$. Vergleich von numerischer und perturbativer Behandlung.

Alle weiteren Berechnungen zu der Dynamik auf einer elektronischen Fläche werden mit einer Laseramplitude von $\mathcal{E}_p = 514 \text{ MV/m}$ bzw. mit einer Intensität von $3.5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ durchgeführt. Mit anderen Worten, wir können alle Wirkungsquerschnitte in den folgenden Abbildungen (3.7) bis (3.11) um ca. zwei Größenordnungen anheben, ohne daß der Störungsansatz dadurch wesentlich falsche Ergebnisse liefert. Für Intensitäten von 10^{13} W/cm^2 können die Wirkungsquerschnitte relativ groß werden und bis zu einigen nm^2 erreichen.

3.6 Zustands-Selektivität

Nach der Populationsdynamik in Abschnitt 3.4, wo wir als Anfangszustand nur die für die gewählte Energie resonante Partialwelle (3.6) verwendet haben, wollen wir nun die Zustands-Selektivität des Assoziationsprozesses mit der vollständigen Streulösung (2.79) als Anfangszustand untersuchen. Wiederum betrachten wir die Streuenergie $E_{7,59} = 3747.4 \text{ cm}^{-1}$, die exakt mit der (7,59) Resonanz übereinstimmt, und den für den Übergang (3, 58) \leftarrow (7, 59) optimierten Laserpuls.

Wie schon erwähnt, haben die nicht-resonanten Partialwellen (hier $J \neq 59$) eine sehr viel geringere Wahrscheinlichkeitsamplitude zwischen $r = 0$ und der Zentrifugalbarriere, also dort wo die Dipolmomentfunktion nicht verschwindet, als die resonanten Partialwellen. Daher ist der Beitrag der nichtresonanten Partialwellen zur Assoziations-Wahrscheinlichkeit sehr viel kleiner als der der resonanten Partialwelle ($J = 59$). Allerdings gibt es viel mehr nichtresonante Partialwellen ($J \neq 59$), so daß nicht a priori klar ist, ob der Beitrag der resonanten Partialwelle überwiegt. Der Assoziations-Querschnitt als Funktion der Quantenzahlen (v, J) des Zielzustandes ist in Abbildung (3.7) zu sehen.

Die Assoziations-Querschnitte mit wesentlichen Beiträgen zum gesamten Wirkungsquerschnitt liegen in der v, J -Ebene ausschließlich entlang einer isoenergetischen Kurve der Energie $E_{7,59} - \omega_p$. Diese Kurve erstreckt sich von $J = 60$ bis hin zu den kleinsten J -Werten. Das liegt natürlich an der Resonanzbedingung bzw. der Resonanzfunktion $|G(\Omega_{f,i}^\pm T_p)|^2 = 1$ (2.133), die für $\Omega_{f,i}^\pm = 0$ maximal wird. Die Oszillationen der Wirkungsquerschnitte entlang der isoenergetischen Kurve sind durch die Franck-Condon-Faktoren

bedingt. Nichtsdestotrotz ist in dem hier betrachteten Fall der Wirkungsquerschnitt für den Zielzustand (3,58) bei weitem am größten und überragt den zweitgrößten Wirkungsquerschnitt zum Zielzustand (19,15) um den Faktor 56. Die Summe aller anderen Wirkungsquerschnitte ($v \neq 3; J \neq 58$) liefert zwar einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zum gesamten Wirkungsquerschnitt, ist aber immer noch 4 mal kleiner als $\frac{d\sigma_{3,58;7,59}^p}{d\Omega}$.

Abschließend ist zu sagen, daß eine hohe Zustands-Selektivität vorliegt, die durch die Existenz der Resonanzzustände begründet ist. Für die hier untersuchte Streuenergie $E_{7,59} = 3747.4 \text{ cm}^{-1}$, ist nur die Partialwelle $J = 59$ des Anfangszustands (2.79) eine Resonanz. Wegen der relativ großen Überlappung der Resonanzen mit der Dipolmomentfunktion wird gerade diese Partialwelle in den beiden Prozessen der Assoziation und der photoinduzierten Beschleunigung stark favorisiert. In Kombination mit einem optimierten Laserpuls haben wir hierdurch eine hohe Zustands-Selektivität erzielt.

Wirkungsquerschnitt

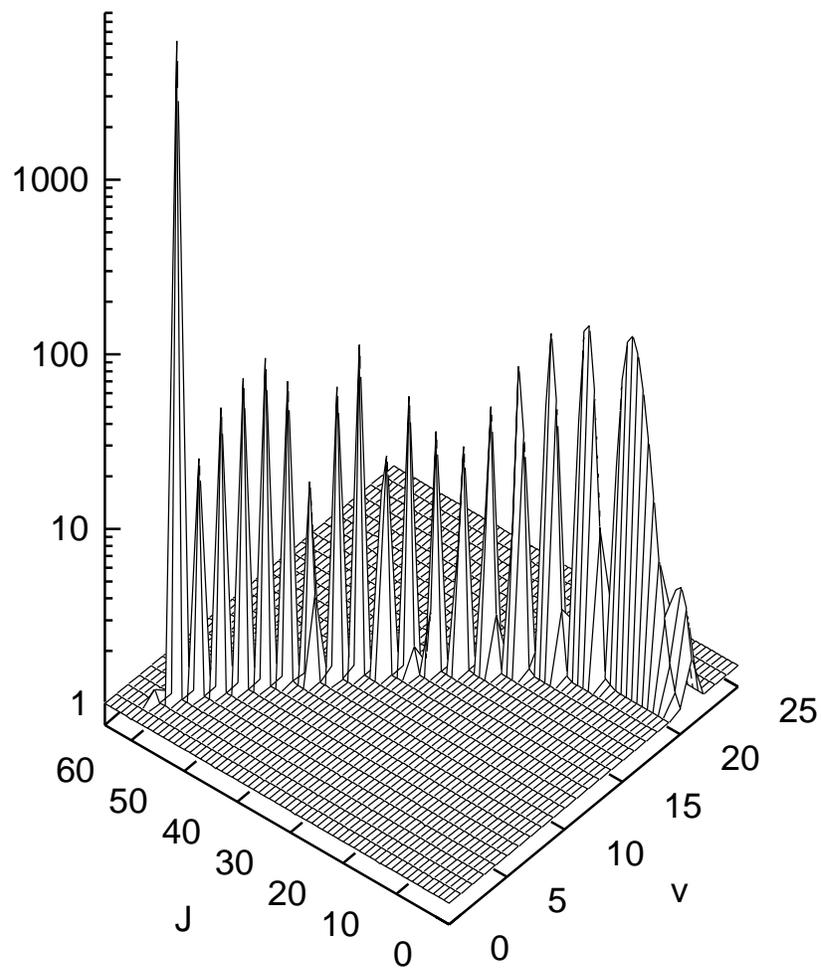


Abbildung 3.7: Der Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma_{if}^p}{d\Omega}$ (in pm^2) für den Assoziationsprozess $i = (7, 59)$ und $f = (\nu, J)$ mit dem optimierten Laserpuls ($\mathcal{E}_p = 514 \text{ MV/m}$, $2T_p = 200 \text{ fs}$, $\omega_p = 4605,9 \text{ cm}^{-1}$). Der dominante Wert ist 5670 pm^2 für $f = (3, 58)$.

3.7 Assoziations-Querschnitt

In diesem Abschnitt berechnen wir den Assoziations-Querschnitt (2.143) als Funktion der Streuenergie $E_{\mathbf{k}}$. Dabei folgen wir dem perturbativen Ansatz und benutzen die Laserparameter des auf den Übergang $(3, 58) \leftarrow (7, 59)$ optimierten Pulses ($\mathcal{E}_p = 514 \text{ MV/m}$, $2T_p = 200 \text{ fs}$, $\omega_p = 4605.9 \text{ cm}^{-1}$). Als Anfangszustand wird der Ansatz (2.79) verwendet. Wir variieren die Streuenergie von 1000 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} mit einer Schrittweite von $\Delta E_{\mathbf{k}} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$, so daß wir wenigstens die energetisch breiteren Resonanzen, die eine Lebensdauer von 5 ps oder kürzer haben, auflösen können. Unsere Wahl der Schrittweite ist gerade klein genug, um die Resonanz $(7, 59)$ mit einer energetischen Breite von etwas mehr als 1 cm^{-1} aufzulösen. Dies ist mit ein Grund, warum wir gerade diese Resonanz gesondert betrachten und untersuchen. Denn abgesehen davon, daß sie die energetisch am besten isolierte Resonanz ist, ist ihre Breite für unsere Untersuchung besonders günstig. Einerseits kann die Energiebreite von 1 cm^{-1} noch ohne großen Aufwand mit $\Delta E_{\mathbf{k}} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ aufgelöst werden, andererseits ist die Lebensdauer mit 5.13 ps lang genug, um diese Resonanz mit Sub-Pikosekunden-Pulsen ($T_p = 100 \text{ fs}$) innerhalb ihrer Lebensdauer zu manipulieren.

Unser Assoziations-Spektrum ist in Abbildung (3.8) aufgetragen. Zunächst einmal zeigt die Kurve ein paar sehr scharfe Maxima, die durch den Übergang von einer Resonanz zu einem gebundenen Zustand entstehen. Die größten dieser Maxima haben wir mit ihrem partiellen Anfangs- und Endzustand gekennzeichnet. Obwohl die Streuenergie einen großen Bereich der 176 Resonanzen des HCl Moleküls abdeckt, erzeugen nur wenige Resonanzen tatsächlich ein Maximum im Spektrum. Einerseits liegt das sicher daran, daß einige der Resonanzen mit unserer Schrittweite nicht aufgelöst werden können. Andererseits ist es aber auch bei optimaler Auflösung prinzipiell unmöglich, alle Resonanzen zu sehen, da die Photonenergie $\omega_p = 4605.9 \text{ cm}^{-1}$ die Resonanzbedingung zwischen dem Resonanzzustand und dem gebundenen Zustand innerhalb der Energiebreite des Laserpulses näherungsweise erfüllen muß. Bei einer Energiebreite des Pulses von wenigen 100 cm^{-1} haben längst nicht alle Resonanzzustände einen entsprechenden gebundenen Zustand. Es ist klar, daß das Maximum zum Übergang $(3, 58) \leftarrow (7, 59)$ den maximalen Assoziations-Querschnitt liefert, da wir den Laserpuls ja auf diesen Übergang optimiert haben. Dieses Maximum wird auch fast ausschließlich vom Anteil dieses Übergangs er-

zeugt, der, wie schon in Abschnitt 3.6 erwähnt, 4 mal größer ist als die Summe aller anderen Anteile. Die Höhe der anderen Maxima hängt im wesentlichen davon ab, wie gut die Laserfrequenz ω_p die Resonanzbedingung der zugehörigen Übergänge erfüllt. Bei den schmalen Resonanzen $\Delta E_{\mathbf{k}} \leq 1,0 \text{ cm}^{-1}$ hängt die Höhe des Maximums, so es überhaupt zu sehen ist, neben dem tatsächlichen Assoziations-Querschnitt zusätzlich davon ab, wie genau wir mit unserer Schrittweite die Resonanzenergie treffen.

Abschließend wollen wir noch die Ursache des breiten Hintergrundes im Assoziations-Spektrum klären. Dieser Beitrag zum Assoziations-Querschnitt wird durch Übergänge (gebunden \leftarrow frei) verursacht, wobei der freie Anfangszustand keine resonante Partialwelle enthält. Der Untergrund steigt mit der Streuenergie $E_{\mathbf{k}}$ leicht an und erreicht bei $E_{\mathbf{k}} = 4400 \text{ cm}^{-1}$ ein Maximum. Danach fällt er dann schnell wieder ab. Wir können dieses Verhalten statistisch erklären, indem wir die Dichte der gebundenen Zustände als Funktion ihrer energetischen Lage berechnen. Die Sterne in Abbildung (3.8) geben die Anzahl der gebundenen Zustände pro Energieintervall von 0.01 cm^{-1} an, wobei wir die Energie der gebundenen Zustände um die Laserenergie $\omega_p = 4605,9 \text{ cm}^{-1}$ verschoben haben. Diese Zustandsdichte steigt kontinuierlich an. Sie beginnt mit dem niedrigsten Wert bei den untersten gebundenen Zuständen und steigt bis zum Maximum direkt unterhalb der Dissoziationsschwelle. Da verschwindet sie dann, weil oberhalb der Dissoziationsschwelle keine echt gebundenen Zustände mehr existieren. Die Tatsache, daß die Zustandsdichte dasselbe qualitative Verhalten wie der Untergrund des Assoziations-Spektrums zeigt, untermauert das statistische Verhalten des Assoziations-Prozesses in Abwesenheit irgendwelcher Resonanzzustände.

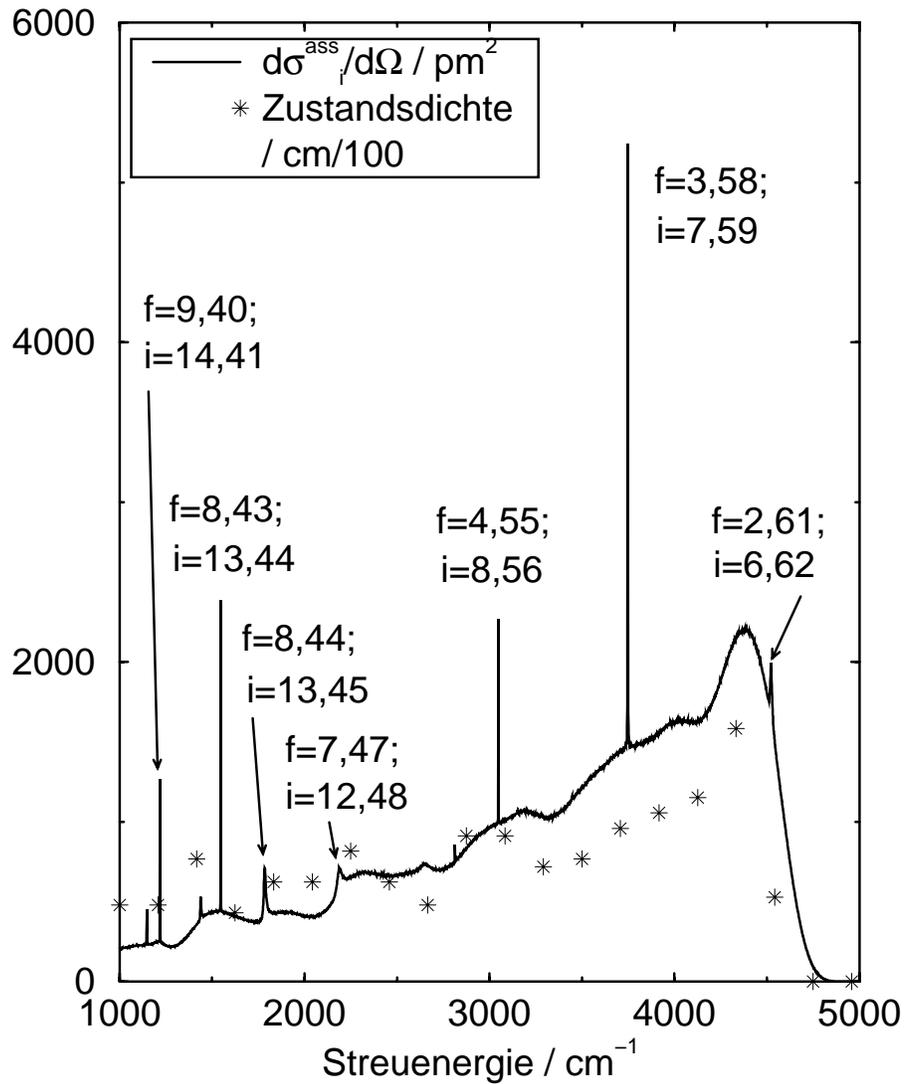


Abbildung 3.8: Assoziations-Querschnitt $\frac{d\sigma_i^{ass}}{d\Omega}$ als Funktion der Streuenergie. Einige der Maxima im Spektrum sind mit dem Übergang gekennzeichnet, der sie verursacht. Die Sterne zeigen die um die Laserenergie 4606 cm^{-1} verschobene Zustandsdichte der gebundenen Zustände pro Energieintervall 0.01 cm^{-1} .

3.8 Beschleunigungs-Querschnitt

Untersuchen wir nun den Konkurrenzprozess der Assoziation, die photoinduzierte Beschleunigung. Wie bei der Berechnung des Assoziation-Querschnitts benutzen wir wieder unser perturbatives Verfahren und fahren die Streuenergie im Intervall $E_{\mathbf{k}} \in [1000 \text{ cm}^{-1}; 5000 \text{ cm}^{-1}]$ mit einer Schrittweite von $\Delta E_{\mathbf{k}} = 1 \text{ cm}^{-1}$ durch. Damit beide Spektren vergleichbar sind, benutzen wir dieselben Laserparameter wie im vorherigen Abschnitt. Der wesentliche Unterschied zur vorherigen Berechnung ist, daß die Zielzustände nun nicht diskret, sondern kontinuierlich sind. Wir müssen also das Kontinuum annähern. Dazu nehmen wir diskrete Kontinuumszustände der Form (2.74) und verringern den Energieabstand zweier benachbarter Zustände soweit, bis die Beschleunigungs-Querschnitte konvergieren. Wir verwenden einen Kontinuumszustand pro Energieintervall von 1 cm^{-1} , was für gewöhnliche Übergänge (frei←frei) ausreichend ist.

Probleme gibt es allerdings, wenn wir auch die Resonanzen unter den Zielzuständen auflösen wollen. In diesem Fall ist das Beschleunigungs-Spektrum in der Umgebung der schmalen Resonanzen mit $\Delta E_{\mathbf{k}} < 1,0 \text{ cm}^{-1}$ noch nicht konvergiert. Allerdings kommen bei der gewählten Laserfrequenz von $\omega_p = 4605.9 \text{ cm}^{-1}$ und einer Streuenergie von $E_{\mathbf{k}} \geq 1000 \text{ cm}^{-1}$ nur die sechs energetisch höchsten Resonanzzustände als Zielzustände in Frage. Mit unserer Laserfrequenz treffen wir aber auf keine dieser sechs Resonanzen, so daß unser Spektrum auch bei höherer Auflösung des Kontinuums keine Übergänge (Resonanz←Resonanz) aufzeigen würde. Weiter unten werden wir mit einer geänderten Laserfrequenz auf diesen besonderen Übergang zurückkommen.

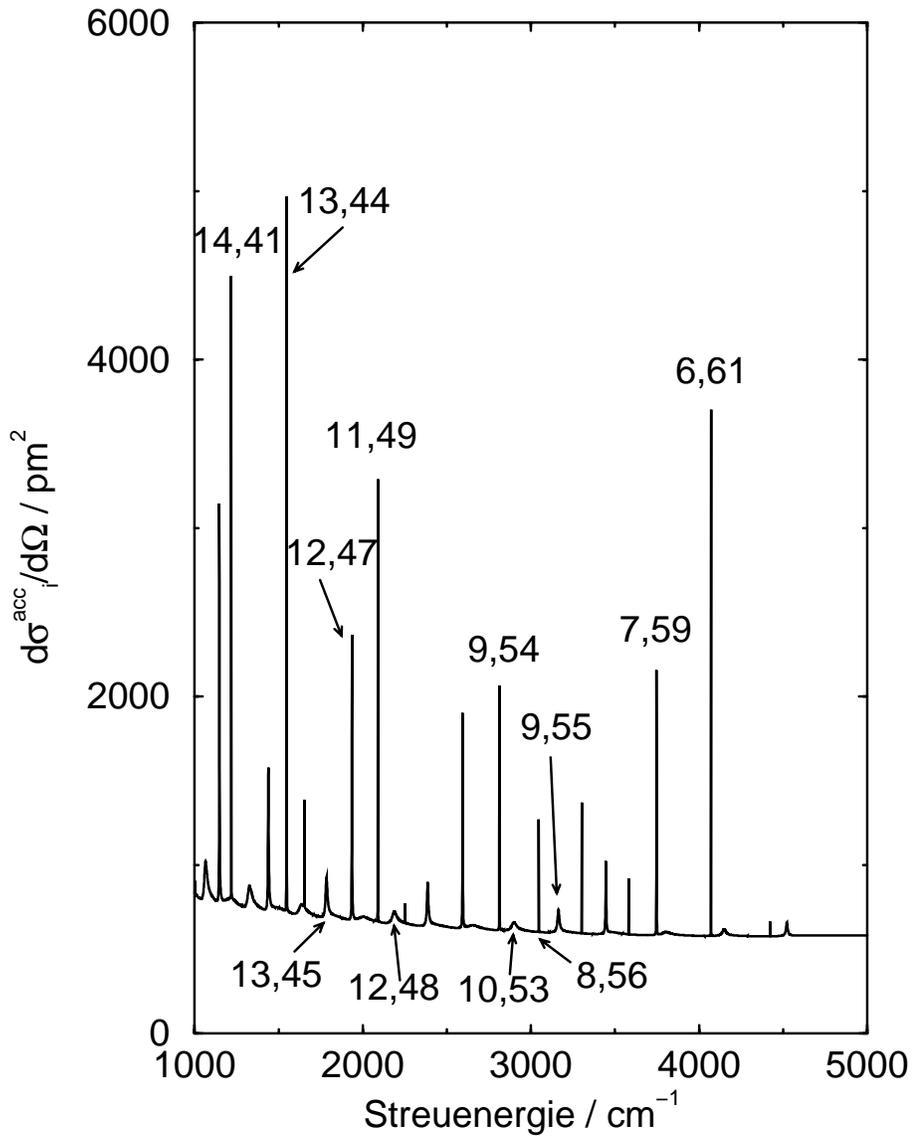


Abbildung 3.9: Der Beschleunigungs-Querschnitt $\frac{d\sigma_i^{acc}}{d\Omega}$ als Funktion der Streuenergie. Manche der Maxima sind mit den Quantenzahlen (v, J) der anfänglichen Resonanz beschriftet. Dabei handelt es sich jeweils um den höchsten oder zweithöchsten quasigebundenen Zustand v zu gegebenem J .

Die berechneten Beschleunigungs-Querschnitte sind in Abbildung (3.9) als Funktion der Streuenergie aufgetragen. Die scharfen Maxima kann man bestimmten Übergängen (frei←Resonanz) zuordnen. Dies sind inelastische Streuprozesse von einem quasigebundenen Zustand zu einem freien Streuzustand mit höherer Energie. Die größten Maxima haben wir wieder mit den Quantenzahlen der partiellen Anfangszustände gekennzeichnet. Prinzipiell könnte man im Beschleunigungs-Spektrum die 176 Maxima aller Resonanzen erwarten, da die Resonanzbedingung zwischen Laserenergie und der Energiedifferenz von Anfangs- und Zielzustand immer erfüllt ist. Im Vergleich zum Assoziation-Spektrum ist dies natürlich ein wesentlicher Unterschied. Aus zwei verschiedenen Gründen sind in unserem berechneten Spektrum jedoch nur ca. 25 Maxima klar zu erkennen. Erstens haben wir bei der Streuenergie eine endliche Schrittweite von $\Delta E_{\mathbf{k}} = 1 \text{ cm}^{-1}$ verwendet, so daß wir Resonanzen mit einer Energiebreite von weniger als 0.1 cm^{-1} für gewöhnlich nicht erkennen können. Das entspricht einer Lebensdauer $\geq 50 \text{ ps}$, was die relativ niedrig liegenden Resonanzen mit längerer Lebensdauer ausschließt. Wir haben festgestellt, daß die größten Maxima in unserem Spektrum von Resonanzen mit $\tau_R \ll 50 \text{ ps}$ erzeugt werden. Zu einem gegebenen J-Wert sind dies typischerweise die höchsten oder zweithöchsten Resonanzzustände, die knapp unterhalb der Zentrifugalbarriere liegen. Liegt die Resonanz allerdings sehr dicht an der Zentrifugalbarriere, so führt dies zu einer ungewöhnlich kurzen Lebensdauer (im Bereich weniger fs). Am Beispiel der Resonanz (10,53) bei 2896 cm^{-1} und der Resonanz (12,48) bei 2183 cm^{-1} sieht man, daß solche Resonanzen wegen ihrer großen energetischen Breite $\Gamma > 30 \text{ cm}^{-1}$ zu breiten, aber kleinen Maxima führen. Dies ist der zweite Grund, warum wir nicht alle 176 Maxima im Spektrum erkennen können.

Ähnlich wie beim Assoziations-Spektrum besitzt auch das Beschleunigungs-Spektrum einen Untergrund, der durch Übergänge (frei←frei) hervorgerufen wird, wobei weder der Anfangs- noch der Endzustand ein Resonanzzustand ist. Dieses Untergrundsignal fällt mit steigender Streuenergie langsam ab, was sich durch die Abhängigkeit der Franck-Condon-Faktoren für Übergänge (frei←frei) von der Energie des Anfangszustandes erklären läßt.

In Abbildung (3.3(b)) und (3.3(c)) vergleichen wir die Querschnitte der beiden konkurrierenden Prozesse der Assoziation und der Beschleunigung in der Umgebung der (7,59) Resonanzenergie. Dabei haben wir die Schrittweite wegen der höheren Auflösung auf $\Delta E_{\mathbf{k}} = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ reduziert. Beide Maxima im Spektrum der Assoziation bzw.

der Beschleunigung stimmen mit dem Phasensprung der Streuphase δ_{59} überein. Für eine Streuenergie von $E_{\mathbf{k}} = 3747.4 \text{ cm}^{-1}$ und unseren optimierten Laserpuls ist der Assoziations-Querschnitt dreimal größer als der Beschleunigungs-Querschnitt.

Zum Schluß wollen wir nochmals auf die Übergänge (Resonanz \leftarrow Resonanz) zurückkommen. Als Beispiel optimieren wir die Laserfrequenz ω_p auf den Übergang $(7,60) \leftarrow (7,59)$. Die Energie des Zielzustandes $(7,60)$ ist $E_{\mathbf{k}} = 4144 \text{ cm}^{-1}$. Die optimierte Laserfrequenz liegt mit $\omega_p = 423 \text{ cm}^{-1}$ im fernen Infrarotbereich. Qualitativ verhält sich der Beschleunigungs-Querschnitt ähnlich wie der in (3.3(c)), quantitativ ist er jedoch erheblich größer als vergleichbare Assoziations- und Beschleunigungs-Querschnitte mit gewöhnlichen freien Endzuständen. Für das hier berechnete Beispiel erhalten wir einen Beschleunigungs-Querschnitt von $\frac{d\sigma_i^{cc}}{d\Omega} = 1.45 \text{ nm}^2$. Dieser Wert muß mit den $\frac{d\sigma_i^{ss}}{d\Omega} = 0.007 \text{ nm}^2$ des ebenfalls optimierten Übergangs $(3,58) \leftarrow (7,59)$ verglichen werden. Der relativ große Querschnitt für Übergänge (Resonanz \leftarrow Resonanz) läßt sich mit den sehr großen Franck-Condon-Faktoren für Übergänge mit $\Delta v = 0$ begründen (reine Rotationspektroskopie). Die Möglichkeit, einen Übergang zwischen zwei Resonanzzuständen durch einen IR-ps-Laserpuls zu induzieren, wurde schon in [78] untersucht.

3.9 Mittelung

Wir wollen nun die Frage untersuchen, ob es in einem Experiment möglich sein wird, die Resonanzen im Assoziations-Spektrum bzw. im Beschleunigungs-Spektrum zu beobachten. Die Antwort wird natürlich entscheidend davon abhängen, inwieweit es möglich ist, die Streuenergie der H- und Cl-Atome genau festzulegen. Das Problem dabei ist, daß nicht nur die Resonanzen selbst sehr schmal und damit nicht leicht zu treffen sind, sondern auch ihre Abstände zueinander nicht sehr groß sind. Bei einer thermischen Verteilung der Streuenergie tragen dann nicht nur sehr viele Partialwellen mit unterschiedlichem J zu den Spektren bei, sondern es muß auch noch über verschiedene Streuenergien gemittelt werden, was das ganze Spektrum undeutlich werden läßt. Tatsächlich sind erst kürzlich einzelne Resonanzen in einem Experiment mit Tieftemperaturstreuungen von Rb-Atomen beobachtet worden [54]. Wir schlagen allerdings ein Experiment mit Überschallstrahlen vor, womit sich sehr schmale Geschwindigkeitsverteilungen realisieren lassen [79]. Kann

also die Resonanzstruktur in einem Molekülstrahl-Experiment beobachtet werden?

Bis jetzt sind wir immer davon ausgegangen, daß unser Anfangszustand die Form (2.79) mit scharfem Impuls $\hbar\mathbf{k}$ und die Ausrichtung $\mathbf{k}||z$ -Achse hat. Im folgenden wollen wir nicht mehr von diesen idealen Bedingungen ausgehen, sondern unsere Anfangsbedingung der Streuung in einem Molekülstrahl-Experiment anpassen. In Experimenten mit gekreuzten Molekülstrahlen kann durch Blenden die Winkelverteilung der Streuungen genügend eng gewählt werden, so daß wir sie nicht weiter berücksichtigen werden. Es gibt jedoch eine nicht zu vernachlässigende Verteilung der relativen Geschwindigkeit der Stoßpartner. Um diese Verteilung zu simulieren, werden wir nun eine inkohärente Mittelung durchführen. Dazu integrieren wir die Assoziations- und Beschleunigungs-Querschnitte über verschiedene Anfangsbedingungen bzw. k -Beträge:

$$\frac{d\bar{\sigma}^{ass/acc}}{d\Omega} = \int dk g(k) \frac{d\sigma_{i=k}^{ass/acc}}{d\Omega} . \quad (3.7)$$

Dabei ist $g(k)$ die Verteilungsfunktion der relativen Geschwindigkeiten. Bei unserer Mittelung gehen wir von den typischerweise sehr engen Geschwindigkeitsverteilungen in einem Überschallstrahl-Experiment aus.

$$g(k) \propto k^2 \exp\left(-\frac{S^2(k - k_s)^2}{k_s^2}\right) \quad (3.8)$$

Hierbei ist $\hbar k_s/\mu$ die Strahlgeschwindigkeit bzw. die mittlere Geschwindigkeit der Atome im Strahl, und S ist das Verhältnis von Strahlgeschwindigkeit und thermischer Geschwindigkeit. Das Geschwindigkeitsverhältnis S charakterisiert somit die Qualität des Strahls [79, 80].

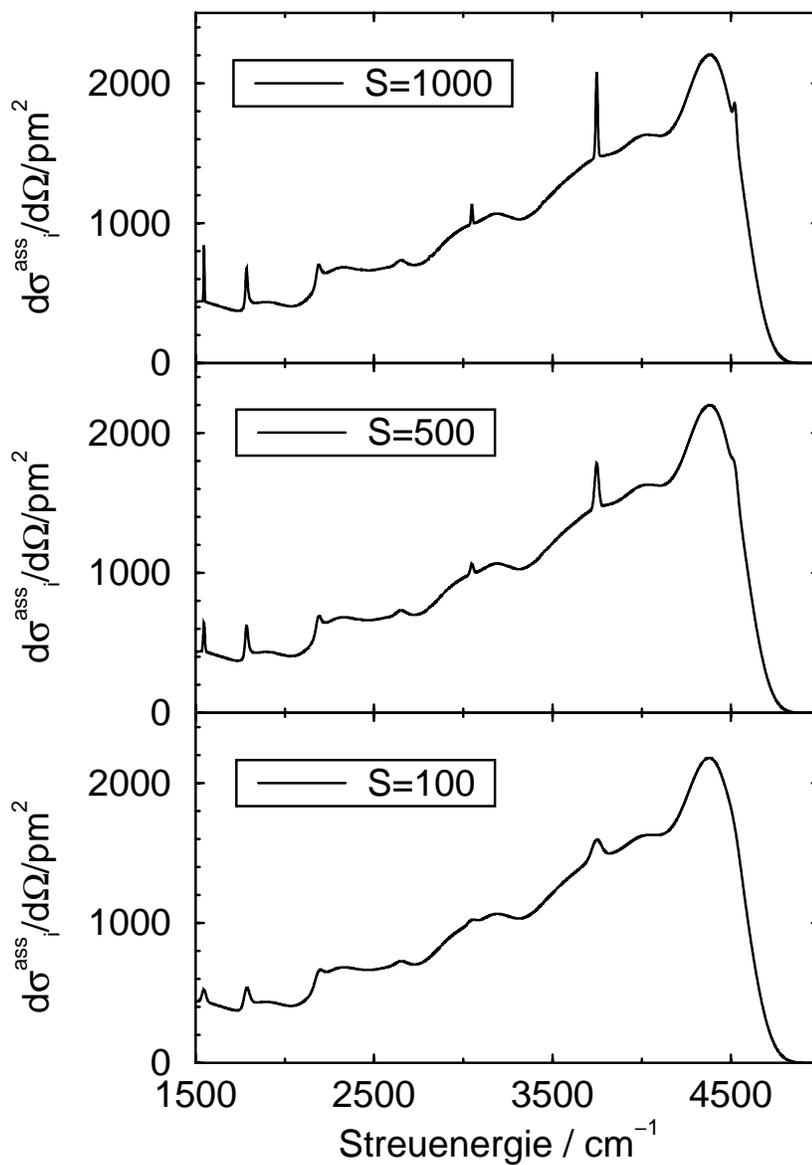


Abbildung 3.10: Gemittetes Assoziations-Spektrum für verschiedene Geschwindigkeitsverteilungen S . Die Maxima entsprechen denen in Abbildung (3.8).

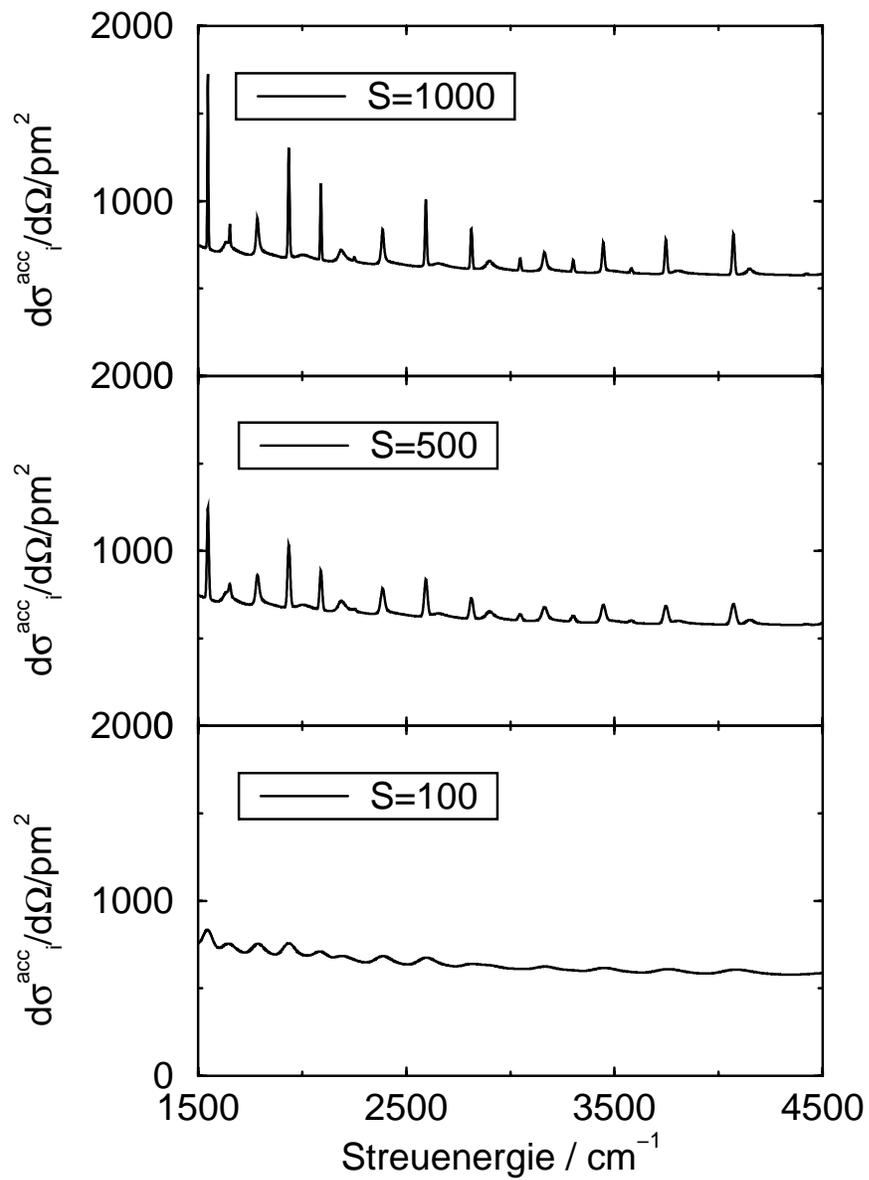


Abbildung 3.11: Gemittelttes Beschleunigungs-Spektrum für verschiedene Geschwindigkeitsverteilungen S . Die Maxima entsprechen denen in Abbildung (3.9).

Die Abbildungen (3.10) und (3.11) zeigen unsere gemittelten Querschnitte für die Assoziation bzw. die photoinduzierte Beschleunigung der (H + Cl)-Stoßpaare. Die Abbildungen zeigen eine mittlere Streuenergie $\hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2\mu)$ zwischen 1500 cm^{-1} und 4500 cm^{-1} und die verschiedenen S -Werte ($S = 100, 500, 1000$). Allgemein ist zu sagen, daß mit abnehmender Qualität des Strahls S die einzelnen Maxima im Spektrum immer weniger aus dem Untergrund hervortreten und letztendlich überhaupt nicht mehr zu erkennen sind.

Das gemittelte Assoziations-Spektrum in Abbildung (3.10) zeigt, daß auch nach der Mittelung (3.7), wenigstens für $S = 1000$, immer noch alle Maxima im Spektrum zu erkennen sind. Jedoch erreicht schon für $S = 1000$ keines der Maxima die Höhe des maximalen Untergrundes bei ca. 4400 cm^{-1} . Ein anderer Punkt ist die relative Höhe der Maxima zueinander. Einerseits liefert auch im gemittelten Spektrum der Übergang $(3,58) \leftarrow (7,59)$ das höchste Maximum. Andere Maxima dagegen, die vorher sehr verschieden aussahen wie $(i = 13, 44)$ und $(i = 13, 45)$, sehen nach der Mittelung fast gleich aus. Dieser Trend, daß alle Maxima verwischen und sich immer mehr ähneln, setzt sich mit abnehmender Strahlqualität fort. Bei $S = 100$ sind fast alle Maxima verschwunden und die restlichen sind von vergleichbarer Höhe und Form.

Das gemittelte Beschleunigungs-Spektrum in Abbildung (3.11) zeigt die gleichen Trends. Für $S = 1000$ sind alle Maxima noch unterscheidbar, obwohl ihre Höhe relativ zum Untergrund abgenommen hat. Auch haben sich einige relative Verhältnisse geändert, wie zum Beispiel bei $(12,47)$ und $(11,49)$ bei 2000 cm^{-1} . Die Tendenz zur Verbreiterung steigt bei $S = 500$, und schließlich sind bei $S = 100$ die Resonanzen nur noch als kleine Oszillationen des Untergrundes zu erkennen.