Bildung schwachgebundener atomarer negativer Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Rydberg-Atomen

Monika Reicherts

Dissertation

D 386

**Vom Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation**

**Betreuer: Prof. Dr. H. Hotop
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. K. Bergmann**

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 27. Oktober 2000

Indes sie forschten, röntgten, filmten, funkten,
entstand von selbst die köstlichste Erfindung:
der Umweg als die kürzeste Verbindung
zwischen zwei Punkten.

Erich Kästner

Ergebnisse dieser Arbeit sind wie folgt dokumentiert:

Publikationen:

Controlled formation of weakly bound atomic negative ions by electron transfer from state-selected Rydberg atoms
M. Reicherts, T. Roth, A. Gopalan, M.-W. Ruf, H. Hotop, C. Desfrançois and I. I. Fabrikant
Europhys. Lett. **40** (1997) 129-134

Konferenzbeiträge:

Formation of weakly-bound negative ions in slow collisions with Rydberg atoms
M. Reicherts, T. Roth, A. Gopalan, M.-W. Ruf and H. Hotop
HCM-Network Workshop „Lasers, Atoms and Molecules: Dynamical Interactions “, Sept. 21-27 1996, Vulcano Island, Italy (Vortrag)

Bildung schwachgebundener negativer Ionen in Stößen zustandsselektierter Rydbergatome mit Erdalkaliatomen
M. Reicherts, T. Roth, A. Gopalan, M.-W. Ruf and H. Hotop
DPG-Frühjahrstagung, 3.-6. März 1997, Mainz (Poster)
Verhandl. DPG (VI) 32, 196 (1997)

Controlled formation of weakly-bound atomic negative ions by electron transfer from state-selected Rydberg atoms
M. Reicherts, M.-W. Ruf, H. Hotop, C. Desfrançois and I. I. Fabrikant
XX. ICPEAC, July 23-29 1997, Vienna Austria (Poster)

Bildung schwachgebundener negativer Ionen in Stößen zustandsselektierter Rydbergatome mit Metallatomen
M. Reicherts, M.-W. Ruf and H. Hotop
DPG-Frühjahrstagung, 16.-19. März 1998, Konstanz (Fachvortrag)
Verhandl. DPG (VI) 33,120, 125 (1998)

Controlled formation of weakly bound atomic negative ions by electron transfer from state-selected Rydberg atoms
M. Reicherts, E. Leber, T. Roth, M.-W. Ruf, H. Hotop, C. Desfrançois and I. I. Fabrikant
ECAMP VI, July 14-18 (1998), Siena, Italy (Vortrag)

Abstract

Using crossed atomic and laser beams and mass spectrometric ion detection we have studied the formation of weakly bound atomic negative ions in slow collisions (relative kinetic energy 90–230 meV) between state-selected Ne^{**}(ns, J = 2) and Ne^{**}(nd, J = 4) Rydberg atoms and ground state Ca and Sr atoms:

$$\mathrm{Ne}^{**}(\mathrm{nl}) + \mathrm{Ca}\left(4s^2\right) \rightarrow \mathrm{Ne}^{+} + \mathrm{Ca}^{-}\left(4s^2 4p\ {}^2P_{1/2},\ {}^2P_{3/2}\right) \quad (1)$$
$$\mathrm{Ne}^{**}(\mathrm{nl}) + \mathrm{Sr}\left(5s^2\right) \rightarrow \mathrm{Ne}^{+} + \mathrm{Sr}^{-}\left(5s^2 5p\ {}^2P_{1/2},\ {}^2P_{3/2}\right) \quad (2)$$

For both systems we have determined the n-dependent rate coefficients for ion pair formation at two different average collision energies. The experimental results are compared with two different theoretical calculations, based on a curve-crossing model and on a modified adiabatic theory, respectively.

In the experiment a collimated metastable Ne^{*} $(3s\ {}^3P_{2,0})$ atom beam, originating from a differentially pumped dc discharge source, is crossed by a collimated alkaline earth metal beam produced under effusive conditions in a differentially pumped, resistively heated oven. In the crossing region of these two beams Ne^{**}(ns, J = 2) or Ne^{**}(nd, J = 4) Rydberg states are produced in a controlled way by two-step transverse laser excitation of the Ne^{*} $(3s\ {}^3P_2)$ atoms via the intermediate Ne^{*} $(3p\ {}^3D_3)$ level. Mass spectra of positive or negative ions due to the electron transfer reaction are measured with a quadrupole mass spectrometer, equipped with a dual channel plate detector. For calibration purposes SF_6 gas is injected into the reaction region. Using known n-dependent rate coefficients for SF_6^- formation in collisions with Ne^{**}(nl) Rydberg atoms we were able to determine relative rate coefficients for Ca^- and Sr^- production. The n-dependent rate coefficients for Ca^- or Sr^- formation exhibit resonant behaviour with maxima occuring at *effective* principal quantum numbers n^*_{max} = 9–11.5, depending on electron affinity and collision energy. The position of the maximum occurs at the same n^*_{max} for both Ne^{**}(ns) and Ne^{**}(nd) electron transfer; the peak value for Ne^{**}(ns) is about 20-60% higher than for Ne^{**}(nd).

To compare our experimental results with theory we have carried out calculations in cooperation with C. Desfrançois and I. I. Fabrikant. The cross section for negative ion production as a function of n^* was calculated using two different models: i) a parameter-free curve crossing model and ii) an extended version of a modified adiabatic theory. The former has been found adequate for the description of Rydberg electron transfer to dipole-bound molecules. In model i) both final ionic channels and a large number of covalent potential curves were taken into account in a coupled channel calculation (ignoring all interference effects) using Landau-Zener probabilities for switching from covalent to ionic potential curves. Two-state calculations (one covalent and one ionic channel) in model ii) incorporates the polarization attraction in the e^- + Ca (Sr) system and takes into account the decay of the formed negative ion due to the Coulomb field of the positive ion. This decay corresponds to the multiple crossing effect of the curve crossing model. To account for the fine structure two calculations were carried out with the appropriate electron affinities. The resulting cross sections were averaged according to the statistical weights of the formed negative ions. Carrying out the average over the experimental collision velocity distribution we obtain rate coefficients for ion pair formation. Both theories yield n^*-dependences of the rate coefficient which show good overall agreement with the experimental results.

Exploratory studies of Yb^- $\left({}^2P_{1/2}\right)$ formation (expected binding energy < 3 meV) showed no hint for formation of long-lived Yb^- ions in the range $21 \leq n \leq 33$. Estimates, including the influence due to field detachment of weakly-bound negative ions in the quadrupole mass spectrometer, indicate that the binding energy of Yb^- $\left({}^2P_{1/2}\right)$ (if a stable negative ion exists at all) must be smaller than 2 meV.

Through model calculations with the curve crossing model at the fixed collision energy E_{rel} = 0.5 eV, the maximum position n^*_{max} of the yield for atomic anion formation in collisions with (ns) Rydberg atoms has been determined as a function of the anion binding energy EA over the range EA = 2-100 meV, thus yielding the relation: n^*_{max} = (225738 meV/ EA)$^{0.267}$ or EA = 225738 meV/ ($n^*_{\mathrm{max}}$$^{3.75}$). In this energy range the position of the maximum n^*_{max} varies between 22.3–7.8.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Negative Ionen sind für die Atom- und Molekülphysik von grundlegender Bedeutung [HL75, HL85, Bat91, AHH99]. Da das zusätzliche Elektron in vielen Fällen nur durch Elektronen- Korrelation gebunden ist, bilden Struktur und Dynamik negativer Ionen ein wichtiges und kritisches Feld der theoretischen Atom- und Molekülphysik. In den letzten Jahren sind dabei schwachgebundene negative Ionen ins Zentrum des Interesses gerückt. Dazu gehören die stabilen negativen Ionen der Erdalkali-Elemente Ca, Sr und Ba, die im neutralen Grundzustand eine abgeschlossene Valenzschale (ns^2, n = 4–6) aufweisen; daher wurde lange Zeit angenommen, daß diese Elemente keine stabilen negativen Ionen bilden können [HL85].

In einer theoretischen Arbeit von Froese Fischer et al. [FFLV87] wurde 1987 die Existenz stabiler Ca^-–Ionen mit einer Bindungsenergie EA(Ca) $\approx$ 60 meV vorhergesagt. Die zugrundeliegenden Multi–Configuration–Hartree–Fock–Rechnungen zeigten [FFLV87, FF89], daß die Bindung vor allem durch Polarisationskräfte zustandekommt; dabei trägt als dominante Konfiguration $Ca^-(4s^24p\ ^2P)$ bei. Darauf folgten zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zur Bestimmung der Elektronenaffinität EA(Ca) von Calcium [PTCA87, WP92, NZGL92, Fab93b, FF89, KG89, JSB89, BLT89, GGIK90, FSSP90, CW91, vdHLH93].

Während in den Experimenten mit schnellen Ionenstrahlen die schwach gebundenen atomaren negativen Ionen durch doppelten Ladungsaustausch [PTCA87, WP92, Pet92] oder direkt in der Ionenquelle durch Beschuß von Metalloberflächen mit Cs^+–Ionen produziert wurden, sagte Fabrikant die effiziente Bildung von Ca^-–Ionen in quasi–resonanten Stößen von $Ca^{**}(4snl)$–Rydbergatomen mit Ca–Grundzustandsatomen bei thermischen Stoßenergien voraus [Fab93a]. Diese Theorie liefert ein Querschnittsverhalten, das eine scharfe, resonanzartige Überhöhung für Bindungsenergien E_{nl} = 13.6 eV/n^{*2} $\approx$ EA(Ca) zeigt. Fabrikant schließt, daß sich aus experimentellen Beobachtungen in Verbindung mit seiner Theorie die Bindungsenergie EA(Ca) sehr genau bestimmen läßt. Der Vergleich mit parallelen Experimenten von McLaughlin und Duquette [MD94], die einen scharfen Peak für die Bildung on Ca^-- und Ca^+-Ionen in Stößen mit $Ca^{**}(4s25d\ ^1D_2)$–Atomen aufweisen, liefert EA(Ca) $\approx$ 23.9 meV. Dieser Wert ist nicht mit dem damals aktuellen Photodetachment-Wert EA(Ca) = (18.4 $\pm$ 2.5) meV [WP92, Pet92] und den Feld-Detachment-Ergebnissen von Nadeau et al. [NZGL92] mit EA(Ca) = (17.5 $\pm^4_2$) meV kompatibel.

In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse zum Ladungstransfer aus zustandsselektierten Rydbergatomen auf polare Moleküle und Cluster unter Bildung dipolgebundener negativer Ionen (Bindungsenergien $\lesssim$ 30 meV) von Desfrançois et al. von Interesse [DBS+94, DAA+94]. Diese Autoren fanden als Funktion der Hauptquantenzahl n ein resonanzartiges Verhalten der Querschnitte für die Bildung von Ionen wie $(H_2O{\cdot}NH_3)^-$ [DBS+94] oder CH_3CN^- [DAA+94]. Der Fall von Acetonitril CH_3CN kann als Modellfall für ein relativ einfaches Molekül betrachtet werden, das ein stabiles, durch elektrische Dipolkräfte gebundenes negatives Ion bildet. Desfrançois et al. [DAA+94] untersuchten den n–abhängigen Ratenkoeffizienten in Stößen von CH_3CN–Molekülen mit Xe^{**}(nf)–Rydbergatomen und fanden ein scharfes Maximum für $n^* \approx 13$. Sie interpretierten diese Daten durch ein Kurvenkreuzungsmodell mit angepaßten Landau–Zener–Übergangswahrscheinlichkeiten [Lan32a, Zen32] für Radialkopplung am Kreuzungsradius der kovalenten und der ionischen Potentialkurve. Eine optimale Anpassung an das Experiment ergibt sich für EA = 17 meV [DAA+94]. Es ist interessant, daß das Kurvenkreuzungsmodell damit einen Fall mit einer vergleichbaren EA wie Ca beschreibt und ein Maximum im Querschnitt σ_{nl} bei n^* = 13 (E_{nl} = 80 meV) liefert, im Gegensatz zu Erwartungen auf der Basis der Theorie von Fabrikant, die für EA = 17 meV ein scharfes Maximum bei n $\approx$ 29 vorhersagen würde. Später bestimmten Desfrançois et al. [Des95, DAS96] für verschiedene dipolgebundene Moleküle Elektronenaffinitäten durch Anpassung eines erweiterten parameterfreien Kurvenkreuzungsmodells; im Vergleich mit Ergebnissen aus Feld-Detachment Messungen erhielten sie eine gute Übereinstimmung für die Bindungsenergien der negativen dipolgebundenen Moleküle [Des95, DAS96].

Die Vorhersage des Resonanzmodells von Fabrikant [Fab93a] und die experimentellen Ergebnisse von McLaughlin et al. [MD94] und Desfrançois et al. [DBS+94, DAA+94] bildeten die primäre Motivation für die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Untersuchungen zur Bildung schwachgebundener atomarer negativer Ionen.

Inzwischen müssen die Resultate von McLaughlin und Duquette [MD94] in Anbetracht experimenteller Ergebnisse der Gruppe von S. R. Leone [LPS+96] und den Ergebnissen dieser Arbeit [RRG+97] als nicht haltbar betrachtet werden. Lorensen et al. [LPS+96] zeigten, daß die von McLaughlin und Duquette bei n = 25 gefundene Intensität positiver Ca^+-Ionen durch einen resonanten Dreiphotonenionisationsprozeß im Ca-Atom erzeugt wird. Die vorliegenden Ergebnisse für die Bildung negativer Ca-Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen stehen ebenfalls im Widerspruch zu den Vorhersagen von Fabrikant [Fab93a] und dem Ergebnis von McLaughlin und Duquette [MD94].

Die Bindungsenergien der $\left({}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}\right)$-Zustände der negativen Ionen der Erdalkali-Elemente Ca, Sr und Ba konnten mittlerweile durch eine Kombinationsmethode aus Laser-Photodetachment und Resonanz-Ionisation sehr genau bestimmt werden [PVB+95, PABA96, APKA97]. Diese stellen eine solide Basis für die Interpretation der experimentellen Resultate zur Bildung negativer atomarer Ionen mit Modellrechnungen dar. Dazu wird das Kurvenkreuzungsmodell, das bereits von Desfrançois et al. [DAA+94, Des95, DAS96] erfolgreich zur Beschreibung der Bildung dipolgebundener Moleküle in Stößen mit Rydbergatomen eingesetzt wurde, herangezogen; von Fabrikant wurden neue Modellrechnungen anhand einer modifizierten adiabatischen Theorie [Fab98] durchgeführt.

Den momentanen Stand der Kenntnisse der stabilen und metastabilen Ionen der Erdalkali-Elemente wurde von T. Andersen in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt [AAB+97]. Da die Erdalkali-Atome stabile oder langlebige metastabile negative Ionen bilden können, stellt sich die Frage, ob auch andere Atome mit abgeschlossenen Schalen dazu in der Lage sind.

Ein möglicher Kandidat für ein stabiles negatives Ion ist Ytterbium mit der Konfiguration $(Xe)4f^{14}6s^2$. Die experimentellen Ergebnisse von T. Andersen et al. zeigen keinerlei Hinweis auf die Existenz eines stabilen oder langlebigen metastabilen Zustands von Yb^- [AAP98]; falls solche Zustände existieren, muß deren Bindungsenergie < 3 meV sein. In einer theoretischen Arbeit von Dzuba und Gribakin [DG98] wird der Zustand Yb^- $4f^{14}6s^26p$ $^2P_{1/2}$ mit einer Bindungsenergie von -20 meV angegeben, d.h. Yb^- $\left(^2P_{1/2}\right)$ ist eine Shape-Resonanz. Zum indirekten Nachweis der Bildung schwachgebundener negativer Ionen haben kürzlich I. I. Fabrikant und V. S. Lebedev [FL00] vorgeschlagen, in Stößen mit Rydbergatomen nicht das negative Ion, sondern die Umverteilung der Rydbergzustände nachzuweisen. Für das Quenchen von Ne^{**}-Rydbergatomen in Stößen mit Yb-Grundzustandsatomen ergibt sich für diesen Prozeß ein Wirkungsquerschnitt von einigen $10^{-12}cm^2$ bei EA(Yb) = 2 meV [FL00].

Anhand von Modellrechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell wurde für eine Stoßenergie von E_{rel} = 0.5 eV die Position n^*_{max} des Maximums des Ratenkoeffizienten für die Bildung atomarer negativer Ionen in Stößen mit (ns) Rydberg-Atomen als Funktion der Elekronenaffinität EA im Bereich EA = 2-100 meV bestimmt; man erhält den Zusammenhang n^*_{max} = (225738 meV/ EA) $^{0.267}$ oder EA = 225738 meV/ (n^*_{max} $^{3.75}$). Daraus ergibt sich zum Beispiel für eine Elektronenaffinität EA = 25 meV die Lage des Maximums bei n^*_{max} = 11.3. Für Elektronenaffinitäten im Bereich EA = 2–100 meV variiert die Position des Maximums n^*_{max} von 22.3–7.8.

Kapitel 2

Das Experiment

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Untersuchung der Bildung schwachgebundener negativer Ionen in thermischen Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen, das heißt, Ladungstransferprozesse der Art A**(nl) + B $\rightarrow$ A^+ + B^-. Eine Charakterisierung dieses Prozesses erfolgt durch den massenselektiven Nachweis der gebildeten negativen Produkt-Ionen B^-. Zur Durchführung derartiger Experimente zur Bildung negativer Metallionen mit niedrigen Bindungsenergien benötigt man einen Atomstrahl angeregter Atome A**(nl) in Rydbergzuständen und einen Metallatomstrahl aus Atomen B. Die Besetzung von Rydbergzuständen erfolgt über eine zweistufige Laseranregung von metastabilen Edelgas-Atomen, die in einer Gasentladungsquelle durch Elektronenstoß angeregt werden. Ein effusiver Metallatomstrahl wird in einem geeigneten Ofen erzeugt.

Der schematische Aufbau des Experiments ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Im Folgenden wird zunächst ein Überblick zur verwendeten Atomstrahlapparatur gegeben, die wesentlichen Komponenten und deren Funktion werden kurz erläutert. Daran schließt sich die detaillierte Beschreibung der Präparation der Atomstrahlen an. Dies umfaßt die Erzeugung und Diagnostik der metastabilen Atome, die Darstellung der zustandsselektiven Anregung der Atome in Rydbergzustände und die Beschreibung des verwendeten Ofens zur Erzeugung eines Metallatomstrahls. Abschließend wird das Nachweissystem der Produkt-Ionen vorgestellt.

2.1 Die Atomstrahlapparatur

Die experimentellen Arbeiten wurden an einer Apparatur (s. Abb. 2.2) durchgeführt, die ursprünglich zur hochauflösenden Elektronenspektrometrie aufgebaut wurde, an der aber auch einige Experimente mit laserangeregten Atomen durchgeführt wurden. T. Bregel untersuchte in seiner Diplomarbeit die Elektronenwinkelverteilung verschiedener Rotationsübergänge bei der Photoionisation von H_2-Molekülen [Bre82] . W. Bußert hat im Rahmen seiner Dissertation Untersuchungen zur Zustands- und Polarisationsabhängigkeit von Stößen laserangeregter Neonatome mit Ar, Hg und H_2 [Buß84, BBA$^+$85] durchgeführt und von T. Bregel sind Stoßprozesse unter Beteiligung hochangeregter Neonzustände untersucht worden [Bre87]. K. Lang setzte die Apparatur während seiner Diplomarbeit zur Laserkühlung ein [Lan89]. A. Merz bestimmte die Energie- und Winkelverteilungen von Penningelektronen für die Systeme He^*+H, D [Mer93].

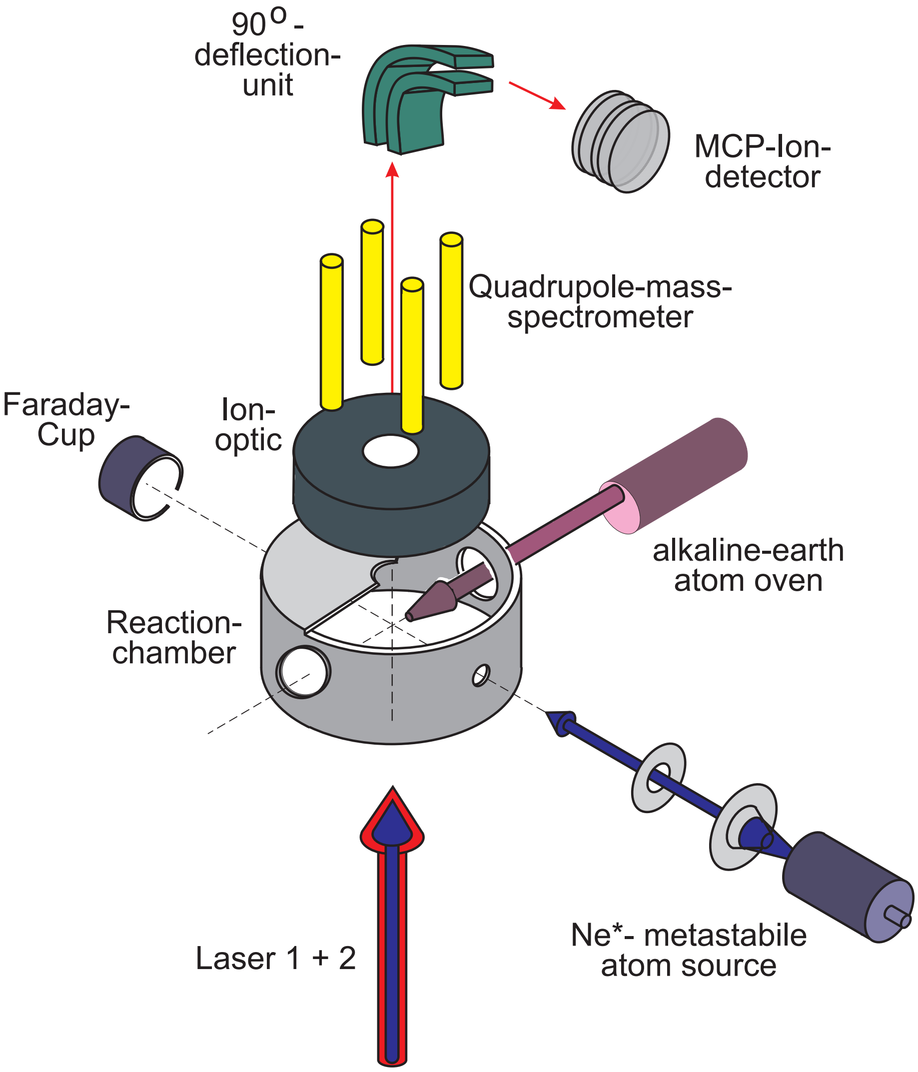
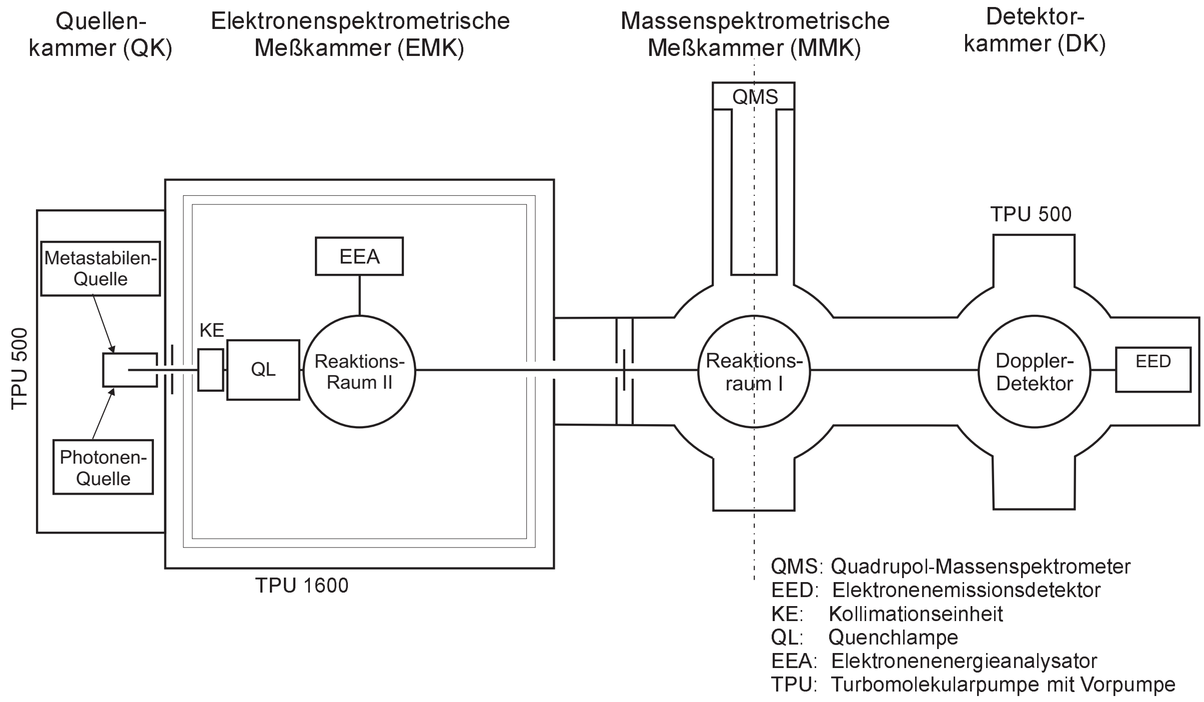


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Experiments. In der Metastabilenquelle werden Neon-Atome in metastabile Zustände Ne* $\left({}^3P_2, {}^3P_0\right)$ angeregt und im Reaktionsraum mithilfe zweier Laser in Rydbergzustände Ne** (nl) transferiert. In dem Ofen wird ein Strahl thermischer Metallatome erzeugt. Die im Kreuzungsgebiet entstehenden Ionenpaare werden unter Einsatz eines Quadrupolmassenspektrometers analysiert.

Im Rahmen der Diplomarbeit von T. Roth wurden elektronenspektrometrische Experimente zur Zustandsselektion eines Atomstrahls metastabiler Atome unter Einsatz von Diodenlasern durchgeführt [Rot93]. Nach einem Rotor-Crash an der Turbomolekularpumpe in der Meßkammer war die Apparatur völlig außer Kraft gesetzt. Umfangreiche Reinigungs- und Reparaturarbeiten waren notwendig, bevor Y. Kemp [Kem94] im Rahmen seiner Diplomarbeit die Eigenschaf-



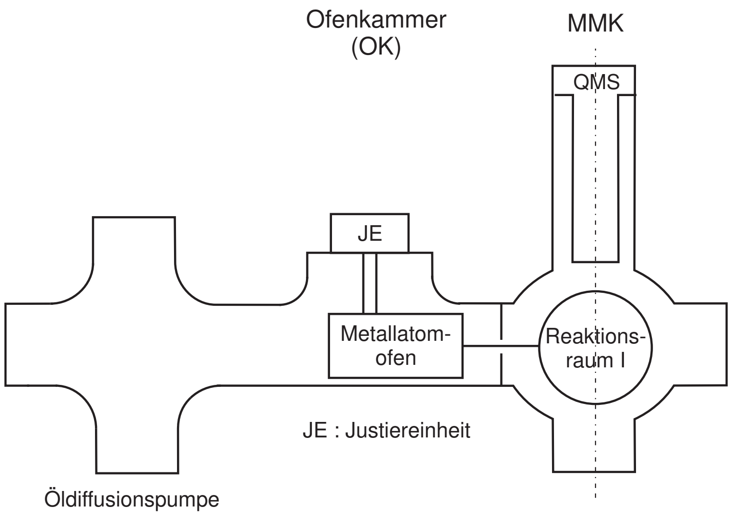


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Atomstrahlapparatur: sie setzt sich aus vier Vakuumkammern zusammen, die mit Turbomolekularpumpen (QK, EMK, MMK) oder einer Öldiffusionspumpe (OK) evakuiert werden. Die EMK kann durch Schiebeventile von den beiden angrenzenden Kammern abgetrennt werden.

ten der Metastabilenquelle charakterisieren und weitere Experimente zur Zustandsselektion mit Diodenlasern durchgeführt werden konnten [Rei94]. Anschließend wurde von T. Roth der Wiederaufbau der elektronenspektrometrischen Meßkammer in Angriff genommen und die Apparatur um die massenspektrometrische Meßkammer erweitert. In seiner Dissertation untersuchte er den Prozeß der assoziativen Ionisation in Stößen zustandsselektierter metastabiler Argon-, Krypton-, und Xenon-Atome mit Wasserstoff- und Deuteriumatomen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Apparatur um die Ofenkammer erweitert, in der sich der Ofen zur Erzeugung eines Metallatomstrahls befindet. Diese Kammer wurde an der massenspektrometrischen Meßkammer seitlich angefügt.

Die so aufgebaute Atomstrahlapparatur ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Sie besteht aus vier getrennt bepumpten Vakuumkammern, der Quellenkammer (QK), der elektronenspektrometrischen Meßkammer (EMK), der massenspektrometrischen Meßkammer (MMK) und der Ofenkammer (OK). In der Quellenkammer befindet sich die sogenannte Metastabilenquelle, in der mittels einer Gasentladung ein Projektilstrahl metastabiler Edelgasatome erzeugt wird, der auch einen kleinen Anteil von Photonen enthält. Die Metastabilenquelle kann gegen eine Photonenquelle ausgetauscht werden, die ausschließlich Photonen produziert. Die Kammer wird mit einer Balzers Turbomolekularpumpe vom Typ TPU 500 (S = 500 l/s) evakuiert. Der erreichbare Enddruck beträgt $8{\cdot}10^{-8}$ mbar (unkorrigierte Anzeige des Varian-Ionisationsvakuummeters Typ 563 Bayard-Alpart). Über einen Skimmer (ϕ = 0.6 mm) ist diese Kammer mit der elektronenspektrometrischen Meßkammer verbunden. Die Kollimationseinheit (KE) enthält eine Blende (ϕ = 1.5 mm) und einen Ablenkkondensator ($\pm$ 100 V) zur Diskriminierung von Ladungsträgern, die auch in der Quelle erzeugt werden. Diese Kammer ist mit einer doppelwandigen μ-Metall-Abschirmung ausgestattet, um das Magnetfeld der Erde abzuschirmen. Weiterhin enthält sie eine Quenchlampe (QL), die zur Selektion des metastabilen Zustands $He^*(2^3S)$ eingesetzt werden kann [Lov81]. Der Reaktionsraum II dient der weiteren Kollimation des Atomstrahls und als Halterung für den Elektronenenergieanalysator, der Elektronen unter 90° zur Streuebene detektiert. Da im Rahmen dieser Arbeit keine umfangreichen elektronenspektrometrischen Untersuchungen durchgeführt wurden, wird auf die einzelnen Komponenten nicht weiter eingegangen, sondern auf die Dissertation von T. Roth [Rot98] verwiesen. Der Enddruck von $4{\cdot}10^{-7}$ mbar (unkorrigiert, Varian Ionisationsvakuummeter) wird erreicht mit einer Turbomolekularpumpe TPU 1600 (S = 1600 l/s) der Firma Balzers.

Die für dieses Experiment relevante massenspektrometrische Meßkammer ist über eine skimmerförmig gegen die Atomstrahlrichtung gearbeitete Blende (ϕ = 3.0 mm) von der elektronenspektrometrischen Kammer getrennt. In der massenspektrometrischen Kammer befindet sich der Reaktionsraum I, in dem die Experimente zum Ladungstransfer stattfinden. Hier kreuzen sich unter 90° der Atomstrahl der metastabilen Atome, die im Reaktionszentrum in einer zweistufigen Laseranregung in Rydbergzustände angeregt werden, mit dem Metallatomstrahl, der in der Ofenkammer erzeugt wird. Die beiden anregenden Laser wurden dabei durch den Reaktionsraum in Richtung des Quadrupolmassenspektrometers eingestrahlt (vgl. Abb. 2.1). Zur Analyse der Produkt-Ionen wird das Quadrupolmassenspektrometer verwendet, das an einem justierbaren Eintauchsystem gehaltert wird; dabei wird die Halterung der Ionenoptik zugleich als Halterung des Reaktionsraums genutzt. So ist eine Justierung des Reaktionsraums auf die Achse des Strahls der metastabilen Atome möglich. Diese Meßkammer wird mit einer Turbomolekularpumpe der Firma Balzers (TPU 500) evakuiert, wobei ein Enddruck von $3{\cdot}10^{-7}$ mbar erreicht wird. In dieser Meßkammer ist außerdem ein Dopplerdetektor angebracht zur Bestimmung der longitudinalen Geschwindigkeitsverteilung des Atomstrahls über dopplerverschobene laserinduzierte Fluoreszenz. Der Metastabilenfluß kann mithilfe eines Elektronenemissionsdetektors (EED) überprüft werden, der dabei in den Strahl geschwenkt wird.

In den Reaktionsraum I kann auf drei verschiedene Arten ein Meßgas eingelassen werden. Entweder über einen diffusen Gaseinlaß an der Außenwand der Kammer, über einen diffusen Gaseinlaß direkt am Reaktionsraum oder über den sogenannten „konischen Gaseinlaß“, der aus einem konisch zulaufenden Doppelrohr besteht, das über Passungen auf das Reaktionszentrum ausgerichtet ist und gleichzeitig als letzte kollimierende Blende für den Metallatomstrahl dient. Durch Einlassen geeigneter Gase in die elektronenspektrometrische Kammer können gezielt metastabile Atome aus dem Atomstrahl herausgestreut werden, sodaß nur der Anteil von VUV-Photonen aus der Metastabilenquelle den Reaktionsraum erreichen. So oder unter Verwendung der Photonenquelle können Photoionisationsexperimente, z.B. zum Test des Massenanalysesystems, durchgeführt werden.

Die Ofenkammer ist über ein justierbares Blendensystem, das an einem gekühlten Eintauchsystem montiert ist, mit der massenspektrometrischen Meßkammer verbunden. Durch die Justage der Ofenöffnung und des Blendensystems trifft der Metallatomstrahl im Reaktionszentrum senkrecht auf den Metastabilenstrahl. Mit einem beweglichen Shutter zwischen dem Blendensystem und dem Reaktionsraum kann der Metallatomstrahl geblockt werden. Der Erdalkaliofen besteht aus einer herausnehmbaren Kartusche und einem zylinderförmigen Heizteil, das über eine Halterung mit der Justiereinheit verbunden ist. Der kurze Abstand des Ofens zum Reaktionszentrum (R = 80 mm) konnte nur unter Verzicht auf ein Absperrventil zwischen Ofenkammer und massenspektrometrischer Kammer realisiert werden. Die Evakuierung der Ofenkammer erfolgt mit einer Öldiffusionspumpe VHS-4 (S = 600 l/s) der Firma Varian und einer Drehschieberpumpe der Firma Keno bzw. Balzers. Die Öldiffusionspumpe wurde bereits nach wenigen Monaten kostenlos gegen ein anderes Modell ausgetauscht. Die erste Pumpe war mit einem fehlkonstruierten Sichtfenster zur Kontrolle des Ölstandes ausgestattet, an dem, vermutlich aufgrund der hohen Temperatur des Öls, immer wieder ein Riß auftrat. Die Keno-Drehschieberpumpe wurde nach mehreren Reparaturen endgültig gegen eine Balzers-Vorpumpe ausgetauscht. Die Öldiffusionspumpe kann über ein VAT-Schiebeventil von der Ofenkammer abgetrennt werden. Dieses Ventil und die Vorvakuumventile werden über die Pumpstandssteuerung pneumatisch betrieben. Der Enddruck in der Ofenkammer beträgt $3\text{-}4{\cdot}10^{-7}$ mbar.

2.2 Präparation der Rydbergatome

Zur Präparation der Rydbergatome wird zunächst in der Metastabilenquelle ein Strahl metastabiler Edelgas-Atome erzeugt. Zur Diagnostik des Metastabilenstrahls bezüglich Strahlkomposition, Metastabilenfluß und Geschwindigkeitsverteilung stehen geeignete Methoden zur Verfügung. Die langlebigen Atome Ne* $(^3P_2)$, Ar* $(^3P_2)$ werden im Reaktionszentrum über eine zweistufige Laseranregung in höher gelegene Rydbergniveaus angeregt. Im folgenden werden die Erzeugung und die Charakterisierung der metastabilen Atome vorgestellt; dann folgt die detaillierte Beschreibung der Zwei-Stufen-Laseranregung zur Erzeugung von Rydbergatomen.

2.2.1 Erzeugung und Diagnostik des Metastabilenstrahls

Die Metastabilenquelle

Die Erzeugung metastabiler Atome und Moleküle kann auf verschiedene Arten erfolgen. Eine Übersicht gibt die Arbeit von T. J. Gay [Gay96]. Die beiden gebräuchlichsten Methoden beruhen auf der Anregung von Grundzustandsatomen in metastabile Zustände durch Elektronenstoß. Dies kann unter Verwendung eines Elektronenstrahls passieren, wie B. Brutschy und H. Haberland [BH77] oder R. E. Siska und Mitarbeiter [MGJS78] gezeigt haben. Durch Elektronenstoß in einer Gasentladung konnten von H. Hotop und Mitarbeitern [HLZ81], von H. C. W. Beijerinck und Mitarbeitern [VBV82, VBvM$^+$84], von G. Baum und Mitarbeitern [BRS88] und von B. G. Brunetti und F. Vecchiocattivi [BV93] Metastabilenquellen realisiert werden.

Bei den Gasentladungsquellen ist die Geschwindigkeitsverteilung nur in einem engen Bereich variierbar, wobei die Temperatur der Entladung und die Expansionsbedingungen des Gases eine Rolle spielen. Neben der Elektronenstoßanregung finden in der Gasentladungsquelle Stöße zwischen Atomen und Ionen statt und es kommt zur Rekombination zwischen Elektronen und Ionen. Diese Prozesse beeinflussen die Bevölkerung metastabiler Zustände. Die Metastabilenquellen liefern zusätzlich einen Anteil an Photonen. Von H. Hotop und Mitarbeitern wurde beim Betrieb einer Gasentladungsquelle mit Neon ein Metastabilenfluß von $j_{Ne^*} = 3{\cdot}10^{14}\mathrm{s}^{-1}\mathrm{sr}^{-1}$ [HLZ81] erreicht. Bei der Verwendung einer Austrittsdüse aus nichtleitendem Material wie Bornitrid konnten hohe Metastabilenflüsse erzeugt werden. L. D. Schearer und Mitarbeiter erhielten so beim Betrieb der Quelle mit Neon typische Metastabilenflüsse von $j_{Ne^*} = 3.6{\cdot}10^{14}\mathrm{s}^{-1}\mathrm{sr}^{-1}$ [BFGS92]. Bei Verwendung von Helium konnten von K. Ohno und Mitarbeitern Flüsse von $j_{He^*} = 8{\cdot}10^{14}\mathrm{s}^{-1}\mathrm{sr}^{-1}$ und bei höheren Entladungsströmen $j_{He^*} = 1.8{\cdot}10^{15}\mathrm{s}^{-1}\mathrm{sr}^{-1}$ realisiert werden [OTM91].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die in Abb. 2.3 dargestellte Metastabilenquelle verwendet, die auf dem Prinzip der Elektronenstoßanregung in einer Gasentladung basiert. In unserer Arbeitsgruppe wurde diese Metastabilenquelle von E. Kolb, J. Lorenzen [HKL79, HLZ81] und K. Treibel [Tre82] entwickelt. In der Folge wurde sie von A. Merz [Mer93] verbessert und mit Lasermethoden charakterisiert [Rot93, Kem94, Rei94, Kau96, Rot98, WHRH98]. Die Wände des Innenraums des zylinderförmigen Edelstahlgehäuses ist vollständig mit der isolierenden Glaskeramik Macor^{TM} (Corning) ausgekleidet. In der ersten Version wurde die Austrittsöffnung der Quelle von der Edelstahlkappe bestimmt, was dazu führte, daß die Entladung zwischen der Kathode und dem Deckel des Edelstahlgehäuses brannte. Im Rahmen der Dissertation von A. Merz [Mer93] wurde die Quelle im Bereich der Austrittsöffnung derart verändert, daß die Öffnung im Metalldeckel vergrößert wurde. Dies hat zur Folge, daß die Öffnung in der Macor-Scheibe, die den Deckelbereich isoliert, das Austrittsloch definiert und die Entladung zwischen der Kathode und dem Skimmer brennt. Dies führte zu einer Erhöhung des Metastabilenflusses von 7-8$\cdot 10^{14}\mathrm{s}^{-1}\mathrm{sr}^{-1}$ [WRH88, SYRH88, SKK$^+$91] auf $j_{He^*} \sim 2{\cdot}10^{15}\mathrm{s}^{-1}\mathrm{sr}^{-1}$.

Bei der in Abb. 2.3 gezeigten Anordnung beträgt der Abstand zwischen dem Macor-Deckel und dem Skimmer (ϕ = 0.6 mm) ca. 4 mm. Die Öffnung des Macordeckels hat einen Durchmesser von ϕ = 0.4 mm, die im Metalldeckel ϕ = 8 mm. Für die geeignete Wahl der Kathode wurden in früheren Arbeiten verschiedene Materialien und Formen getestet [Kem94, Kau96]. Vor allem beim Betrieb der Quelle mit schweren Edelgasen hat sich die massive, pilzförmige Kathode durch eine höhere Betriebsdauer bewährt [Rot98]. Die Kathode ist aus hochwarmfe-

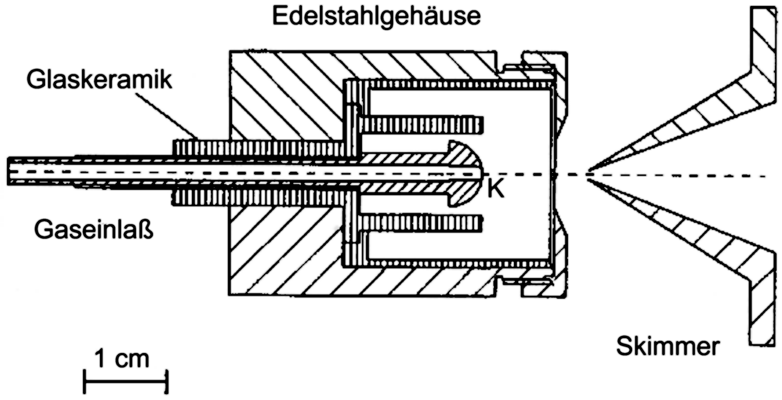


Abbildung 2.3: Schnitt durch die Gasentladungsquelle zur Erzeugung metastabiler Edelgasatome. Die Entladung brennt aus der Quellenöffnung heraus auf den Skimmer, der sich im Abstand von ca. 4 mm befindet. Die massive, pilzförmige Edelstahlkathode dient gleichzeitig als Gaseinlaß.

stem Edelstahl (1.4841) gefertigt und sie wird so eingesetzt, daß sie mit der vorderen Kante des inneren Macorzylinders abschließt, was das Zündungsverhalten begünstigt und im Betrieb die Spannung reduziert.

Bei typischen Betriebsbedingungen liegt die Kathode auf einem Potential von 280-300 V (Helium, Neon oder Argon) gegenüber dem geerdeten Quellendeckel, bei einem geregelten Entladungsstrom von 10 mA (Vorwiderstand 50 kΩ). Der diffuse, unkorrigierte Gasdruck in der Quellenkammer beträgt im Betrieb üblicherweise $2{\cdot}10^{-4}$ mbar, wobei der Gasdruck im Quellenkörper einige mbar beträgt [Kra85]. So betrieben liefert die Quelle einen Atomstrahl, der aus zwei Komponenten metastabiler Atome Rg* $(^3P_2,^3P_0)$ (Rg = Ne, Ar, Kr, Xe) bzw. Rg* $(^1S_0,^3S_1)$ (Rg = He) und einem Photonenanteil besteht. Der Fluß j_{Rg^*} der metastabilen Atome ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$j_{Rg^*} = \frac{I_{FC}}{e\gamma_{Rg^*}\Omega} \tag{2.1}$$

Dabei ist I_{FC} der am Elektronenemissionsdetektor („Faraday-Cup“) gemessene Verluststrom abzüglich des Photonenanteils, e die Elementarladung, γ_{Rg^*} der relevante Elektronenauslösekoeffizient [Hot96] und Ω der vom Faraday-Cup eingesehene Raumwinkel. Die Dichte der metastabile Atome im Streuzentrum ist dann gegeben durch

$$n_{Rg^*} = \frac{j_{Rg^*}\cdot\Omega}{\overline{v}_{Rg^*}\cdot A} = \frac{j_{Rg^*}}{\overline{v}_{Rg^*}\cdot {R_Z}^2}. \tag{2.2}$$

Hierbei bezeichnet A die Querschnittsfläche des Metastabilenstrahls im Reaktionszentrum, R_Z den Abstand des Reaktionszentrums von der Quelle und $\overline{v}_{Rg^*}$ die mittlere (longitudinale) Geschwindigkeit des Atomstrahls. Die Kenntnis der zustandsabhängigen Elektronenauslösekoeffizienten und der Geschwindigkeitsverteilung ist erforderlich, um die Dichte der Metastabilen im Reaktionszentrum abzuschätzen. Die Bestimmung dieser Parameter wird in den beiden folgenden Abschnitten erläutert.

Der Dopplerdetektor

Zum Vergleich experimenteller Daten mit theoretischen Modellen zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten oder Ratenkoeffizienten muß man die Geschwindigkeitsverteilung der einzelnen Atomstrahlen kennen. Der Dopplerdetektor ist ein geeignetes Instrument, um die Geschwindigkeitsverteilung der metastabilen Atome zu bestimmen.

Die Geschwindigkeitsverteilung der metastabilen Atome parallel zur Ausbreitungsrichtung kann durch das „Modell der virtuellen Quelle“, beschrieben werden [Hab76], wobei der Einfluß kollimierender Elemente wie dem Skimmer berücksichtigt wird. Die normierte Dichteverteilungsfunktion f(v) für die longitudinale Geschwindigkeit hat Überschallcharakter und kann durch folgende Funktion beschrieben werden:

$$f(v) = K \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m}{2kT_{||}}(v-u)^2\right). \tag{2.3}$$

Dabei bezeichnet m die Masse der Atome, k die Boltzmannkonstante und T die charakteristische (longitudinale) Düsenstrahltemperatur. Der Parameter u wird als Strahlgeschwindigkeit bezeichnet. Aus der Bedingung

$$\int_0^\infty f(v)dv = 1 \tag{2.4}$$

ist die Konstante K für einen Düsenstrahl gegeben durch

$$K = \frac{\sqrt{\frac{m}{2\pi kT_{||}}}}{\frac{kT_{||}}{m} + u^2} \tag{2.5}$$

Ein Maß für den Düsenstrahlcharakter ist das Speed-ratio

$$S := \frac{u}{v_{||}} = \frac{u}{\sqrt{\frac{2kT_{||}}{m}}}. \tag{2.6}$$

Abb. 2.4 zeigt die normierte Dichteverteilung nach Gl. 2.3 mit unterschiedlichem Speed-ratio S = 2, 10. Mit zunehmendem S nimmt die Halbwertsbreite der Verteilung ab und für große S geht sie in eine Gaußverteilung über.

Für die Quellen wurde von Lorenzen und Nachfolgern für die mittlere Geschwindigkeit $\overline{v}$ der metastabilen Edelgasatome der semiempirische Zusammenhang $\overline{v} \sim 3500/\sqrt{m\,\text{[amu]}}$ [m/s] angegeben [SKK+91] und eine Breite von Δv/$\overline{v}$ $\sim$ 30-40%. Durch Flugzeitmessungen und Laser-Dopplermethoden wurde die Verteilungsfunktion 2.3 sowohl für die alten [Tre82] als auch für die neuen modifizierten Quellen bestätigt [KRH89, Rot93, Kem94, Rei94, Ste97]. Für die neuen Quellen ergibt sich eine höhere mittlere Geschwindigkeit mit $\overline{v} \sim 4000/\sqrt{m\,\text{[amu]}}$ [m/s] [WHRH98].

Das Meßverfahren am Dopplerdetektor nutzt die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). In Abb. 2.5 ist das Termschema des Neonatoms dargestellt. Die beiden metastabilen Zustände der 2p^{5}3s-Konfiguration Ne* $(^3P_2)$ und Ne* $(^3P_0)$ werden in der Metastabilenquelle durch Elektronenstoß bevölkert. Die Photonen, die zusätzlich im Metastabilenstrahl enthalten sind, entstehen durch den Zerfall der ebenfalls in der Quelle angeregten kurzlebigen Zustände Ne* $(3s\,^1P_1, 3s\,^3P_1)$. Allgemein sind für das Laser-Dopplerverfahren optische

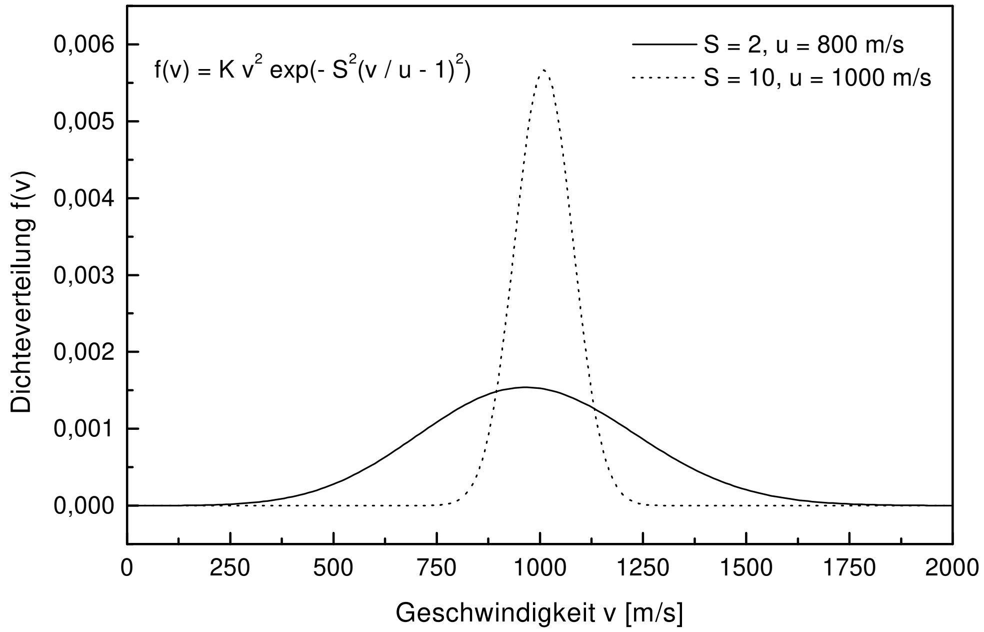


Abbildung 2.4: Düsenstrahlverteilung bei zwei verschiedenen Werten des Speed-ratios S = u/$v_{||}$.

Übergänge von den Rg* $(np^5\,(n+1)\,s)$-Termen zu den höher liegenden Rg* $(np^5\,(n+1)\,p)$-Termen (Rg = Ne, Ar, Kr, Xe; n = 2, 3, 4, 5) geeignet, sofern die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung erfüllt sind (ΔJ = 0, ± 1 außer J = 0 $\rightarrow$ J = 0). Der Zerfall der kurzlebigen Rg* $(np^5\,(n+1)\,p)$-Zustände erfolgt zum Teil über die Rg* $(^1P_1,^3P_1)$-Niveaus, die unter Aussendung von VUV-Photonen in den Grundzustand ^{1}S$_0$ übergehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung metastabiler Neonatome der optische Übergang aus dem Zustand Ne* $(^3P_2)$ in das Niveau Ne* $(2p_8)$ mithilfe eines Ring-Farbstofflasers (Coherent 699-21) der Wellenlänge λ = 633.617 nm angeregt. Als Farbstoff wurde DCM (4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran) verwendet. Die Messung der Geschwindigkeitsverteilungen am Doppler-Detektor wurde für die Edelgase Ar, Kr und Xenon mit single-mode-Laserdioden durchgeführt [Rot93, Kem94, Rei94]. G. Steiner führte während seiner Diplomarbeit die Zustandsselektion an Neon-Atomen mithilfe von Laserdioden durch (z.B. Sanyo DL-4038-021). Zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen über die möglichen Anregungsübergänge im Neon (z.B. Ne* $(3s\,^3P_2)$ $\rightarrow$ Ne** $(3p\,^3D_2)$ 633.443 oder Ne* $(3s\,^3P_0)$ $\rightarrow$ Ne** $(3p\,^3D_1)$ 653.467 nm) mußte er jedoch den Ring-Farbstofflaser verwenden, da das Frequenzspektrum der Laserdioden nicht single-mode war [Ste97], was jedoch für die Zustandsselektion nicht notwendig ist.

Abb. 2.6 zeigt den schematischen Aufbau des Dopplerdetektors, bestehend aus zwei Spiegeln und einem **M**icro**C**hannel**P**late-Detektor. Der Laserstrahl wird über zwei Blenden in die Apparatur eingekoppelt, sodaß er den Metastabilenstrahl zunächst unter einem rechten Winkel kreuzt. Über zwei Spiegel wird er derart umgelenkt, daß eine zweite Kreuzung unter einem Winkel von

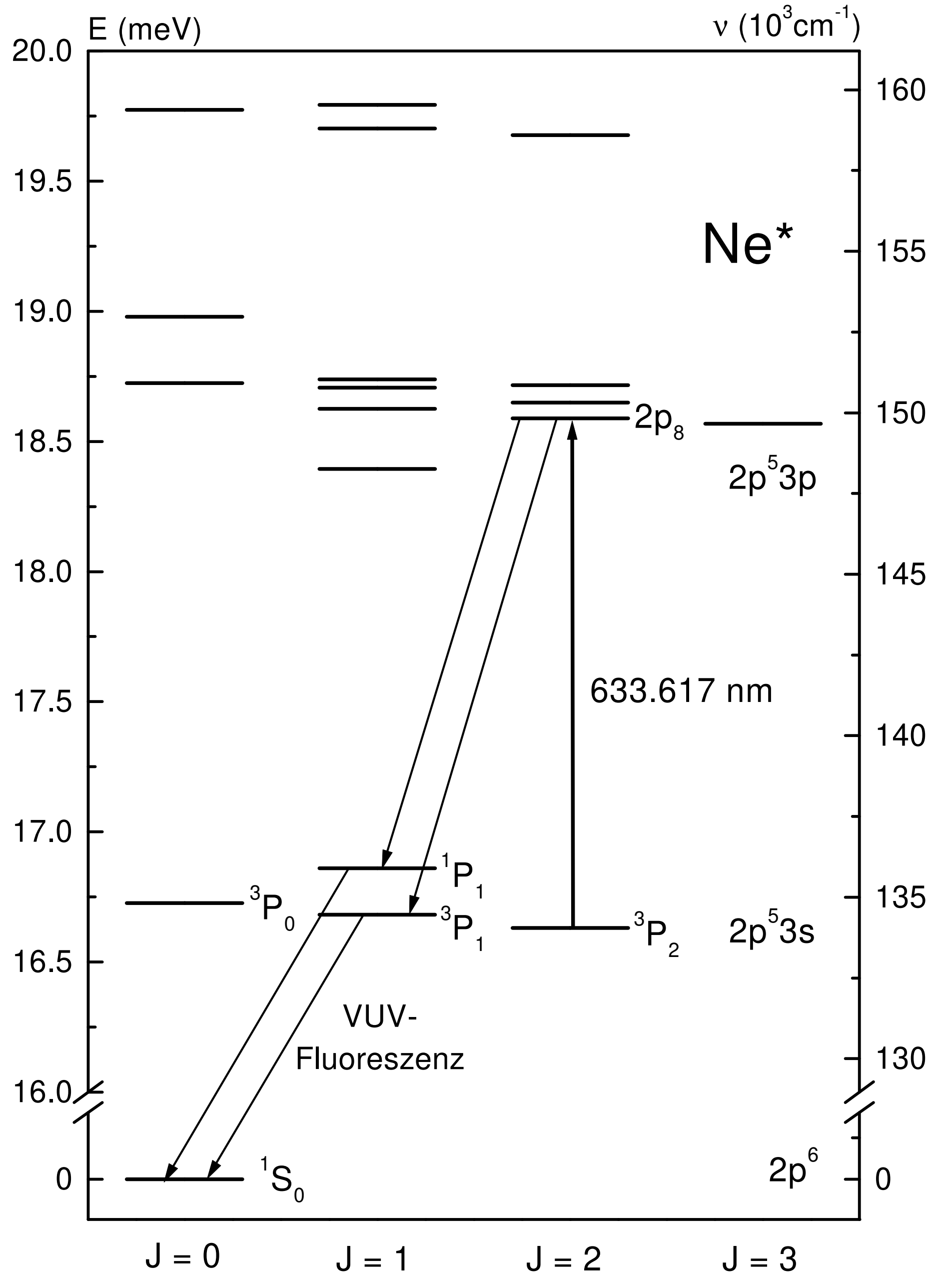


Abbildung 2.5: Energietermschema des Neon-Atoms. Die metastabilen Zustände der $2p^5 3s$-Konfiguration Ne* $\left(^3P_2\right)$ und Ne* $\left(^3P_0\right)$ werden in der Metastabilenquelle durch Elektronenstoß bevölkert. Zusätzlich entstehen Photonen durch den Zerfall der angeregten kurzlebigen Zustände Ne* $\left(^1P_1, ^3P_1\right)$. Allgemein sind für das Laser-Dopplerverfahren optische Übergänge von den Ne* $\left(2p^5\ 3s\right)$-Termen zu den höher liegenden Ne* $\left(2p^5\ 3p\right)$-Termen geeignet, sofern die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung erfüllt sind ($\Delta J = 0, \pm 1$ außer $J = 0 \rightarrow J = 0$). Der Zerfall der kurzlebigen Ne* $\left(2p^5\ 3p\right)$-Zustände erfolgt zum Teil über die Ne* $\left(^1P_1, ^3P_1\right)$-Niveaus, die unter Aussendung von VUV-Photonen in den Grundzustand $^1S_0$ übergehen.

θ = 31.8° $\pm$ 0.06° erfolgt [Rot93]. Wird jetzt die Frequenz des anregenden Lasers über einen geeigneten Bereich durchgestimmt, so können als Folge der Absorption die entstehenden VUV-Photonen mit einem MCP-Detektor in Chevron-Anordnung, der das Kreuzungsgebiet senkrecht zur Wechselwirkungsebene einsieht, nachgewiesen werden. Dabei wird ein Raumwinkel von ca. $\Omega/4\pi \sim 5\%$ eingesehen [Rot93].

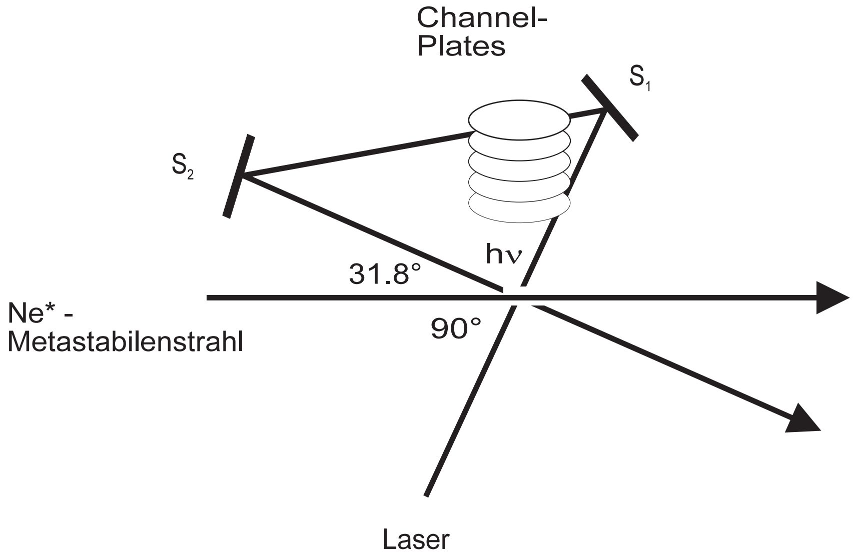
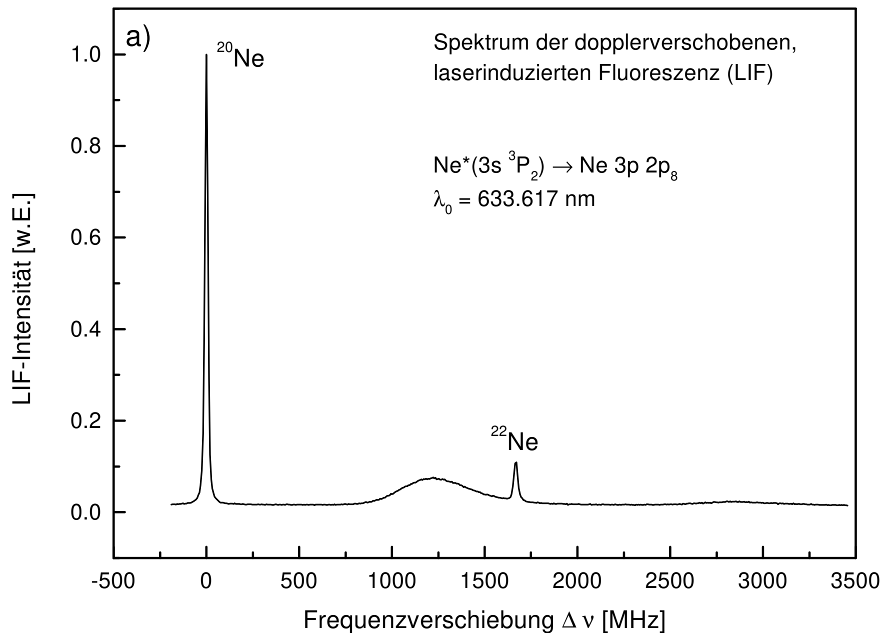


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau des Dopplerdetektors zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung der metastabilen Atome. Da der anregende Laser unter zwei verschiedenen Winkeln von 90° und 31.8° auf den Metastabilenstrahl trifft, erhält man ein dopplerfreies und ein dopplerverschobenes Fluoreszenzsignal am MCP-Detektor.

Abb. 2.7 zeigt ein Meßbeispiel für die Geschwindigkeitsverteilung eines Neon-Atomstrahls, das mit dem Ring-Laser aufgenommen wurde. Die Frequenz des Lasers wird dabei intern über die Control-Box des Lasers variiert. Zur Frequenzeichung wurde ein Teilstrahl des Lasers in einen konfokalen Fabry-Perot-Resonator (d = 50 cm, FSR = c/4d = 150 MHz) eingekoppelt und das Transmissionssignal aufgenommen. Abb. 2.7a) zeigt ein Spektrum, das sich aus der Summe von 20 Einzelspektren ergibt. Das dopplerfreie Signal (θ =90 °) des ^{20}Ne-Isotops (90.92%) liegt bei der unverschobenen Anregungsfrequenz des Übergangs Ne* $(^3P_2) \rightarrow 2p_8$ (λ_0 = 633.4 nm) und definiert den Nullpunkt der Frequenzverschiebung $\Delta\nu$. Die Isotopieverschiebung des ^{22}Ne-Isotops (8.82%) beträgt für diesen Übergang 1.65(3) GHz [KKR92]. Die Frequenzeichung mithilfe der Transmissionssignale hat gezeigt, daß die Frequenzvariation hinreichend linear ist, sodaß für Neon die Frequenzskala auch direkt über die Isotopieverschiebung zwischen den beiden Isotopen geeicht werden kann. Abb. 2.7b) zeigt das dopplerverschobene Signal (θ = 31.8°) des ^{20}Ne-Isotops, aus dem sich mithilfe des Doppler-Effekts die Geschwindigkeit der Neon-Atome bestimmen läßt nach der Transformation

$$v = -\frac{\lambda_0}{cos\theta}\Delta\nu. \tag{2.7}$$

Zahlreiche Messungen der Geschwindigkeitsverteilungen dieser Metastabilenquelle, betrieben mit Neon, Argon, Krypton und Xenon haben gezeigt, daß die Verteilungen bei gleichen Entladungsbedingungen reproduzierbar sind [Rot93, Kem94, Rei94, Ste97].



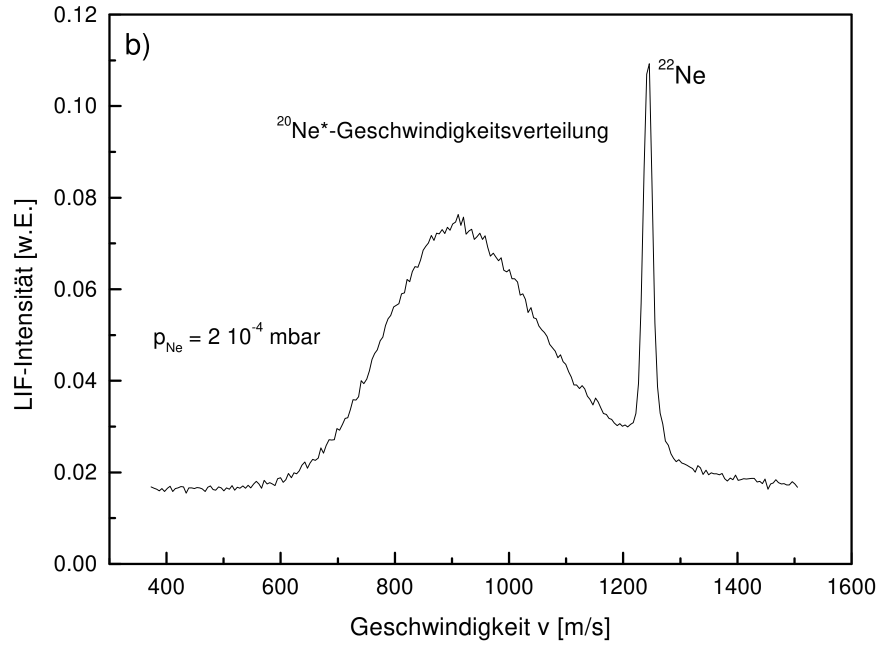


Abbildung 2.7: Meßbeispiel für dopplerverschobene, laserinduzierte Fluoreszenz am Ne*-Metastabilenstrahl für den Übergang Ne*(3s ^{3}P$_2$) → 3p 2p$_8$ bei einer Wellenlänge λ_0 = 633.617 nm.
a) Gesamtspektrum mit dopplerfreiem und dopplerverschobenem LIF-Signal.Die Isotopieverschiebung ^{20}Ne–^{22}Ne beträgt 1,65(3) GHz [KKR92].
b) die nach Gl. 2.7 resultierende Geschwindigkeitsverteilung. Der Entladungsstrom der Quelle beträgt 10 mA bei einem unkorrigierten Untergrundsdruck von 2·10^{-4} mbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Elektronentransferprozeß $Ne^{**}(nl) + Ca, Sr \rightarrow Ne^{+} + Ca^{-}, Sr^{-}$ bei zwei unterschiedlichen kinetischen Energien beobachtet. Zur Erhöhung der Energie des Neon-Metastabilenstrahls wird die Gasentladungsquelle mit einem Helium-Neon-Gemisch betrieben. Der Elektronentransfer auf Ytterbium wurde mittels Argon-Rydbergatomen untersucht. Die Parameter der Dichteverteilungsfunktion nach Gl. 2.3 für die Atomstrahlen der metastabilen Atome Ne^{*} $({}^3P_0, {}^3P_2)$ und Ar^{*} $({}^3P_0, {}^3P_2)$ sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt.

	m [amu]	u [m/s]	$T_{\parallel}$ [K]	S = u / $v_{\parallel}$
Ne	20	841	43.4	4.4
Ne[a)]	20	1522	73.3	6.2
Ar	40	607	64	3.7

Tabelle 2.1: Parameter der Dichteverteilungsfunktion nach Gl. 2.3 für die metastabilen Atome Ne^{*} $({}^3P_0, {}^3P_2)$ (a) mit Helium geseedet) und Ar^{*} $({}^3P_0, {}^3P_2)$.

Der Elektronenemissionsdetektor

Teilchen mit genügend hoher Anregungsenergie wie metastabile Edelgasatome oder VUV-Photonen können aus Oberflächen Elektronen auslösen. Der Elektronenemissionsdetektor („Faraday-Becher") besteht aus einem Aluminiumzylinder und einem dazu isolierten Boden, aus dem Elektronen ausgelöst werden, die dann durch eine positive an die Becherwand angelegte Spannung abgezogen werden. Der Elektronenverluststrom aus der Oberfläche wird mit einem hochempfindlichen Digitalamperemeter (Keithley 617) gemessen. Die Oberfläche kann aus Metall bestehen oder aus einer Glasplatte, die mit einer transparenten Schicht eines leitenden Materials beschichtet ist. Besonders geeignet ist eine ITO-Schicht (**I**ndium-**T**in-**O**xyde), die im roten Spektralbereich eine Transmission von ca. 70% aufweist. Ein transparenter Faraday-Becher hat den Vorteil, daß man einen Laser durch den Boden des Bechers hindurch antiparallel zum Metastabilenstrahl einstrahlen kann. Die Zustandsselektion des Metastabilenstrahls durch Laseranregung, die immer zu einer Abnahme der Metastabilendichte führt, kann man direkt an der Abnahme des Elektronenverluststroms beobachten [Rei94, Ste97].
Jede Oberfläche hat einen spezifischen Auslösekoeffizienten γ, der sowohl von der Art der Teilchen als auch von deren Energie abhängt. Ist γ bekannt, so kann man aus dem Verluststrom I_{FC} nach Gl. 2.1 direkt auf die Anzahl der pro Zeiteinheit auf die Oberfläche einfallenden Teilchen schließen. Von S. Schohl et al. wurden Elektronenemissionskoeffizienten γ für verschiedene metastabile Edelgasatome an mehreren massiven gasbedeckten Oberflächen bestimmt [SKK+91]. Für mit ITO beschichtete Glasplatten wurden von R. Kau Elektronenauslösekoeffizienten gemessen [Kau96]. Eine aktuelle Übersicht über die Elektronenauslösekoeffizienten und die relevanten Mechanismen findet man bei [Hot96]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine ITO-Schicht verwendet, wobei der wirksame Teil des Elektronenemissionsdetektors in der Detektorkammer (Abb. 2.2) aus Sicht der Metastabilenquelle einen Raumwinkel von $\Omega = 9.56 \cdot 10^{-6}$ sr aufspannt. In Tabelle 2.2 sind die wichtigsten Eigenschaften der metastabilen Atome zusammengefaßt. Für viele Experimente ist auch das Flußverhältnis j_2/j_0 der metastabilen Komponenten eine wichtige Größe.

Rg^*		E* [eV]	$\overline{v}$ [m/s]	γ_{ITO}	j_{Rg^*} [$s^{-1}sr^{-1}$]	j_2/j_0
He^*	$^1S_0$	20.6158	2000	0.6	$2{\cdot}10^{15}$	6.0(6)
	$^3S_1$	19.8196				
Ne^*	$^3P_0$	16.7154	894	0.35	$9{\cdot}10^{14}$	5.2(2)
	$^3P_2$	16.6191				
Ar*	$^3P_0$	11.7232	632	0.20(2)	$4.5(5){\cdot}10^{14}$	6.8(3)
	$^3P_2$	11.5484		0.20(2)		
Kr*	$^3P_0$	10.5624	429	$1.6(1)\gamma_2^{a)}$	$4.3(5){\cdot}10^{14}$	13.1(4)
	$^3P_2$			0.05(1)		
Xe*	$^3P_0$	9.4472	349	0.05(1)	$4.0(8){\cdot}10^{12}$	60(3)
	$^3P_2$	8.3153		$\gamma_0/2.5(7)^{b)}$	$2.5(5){\cdot}10^{14}$	

$^{a)}$[WGS$^+$84] $^{b)}$[Kau96]

Tabelle 2.2: Wichtige Eigenschaften der metastabilen Edelgasatome und die spezifischen Elektronenauslösekoeffizienten für die verwendete ITO-Oberfläche am Elektronenemissionsdetektor. $^{a)}$ $^{b)}$Bestimmung relativer Elektronenauslösekoeffizienten mittels Lasermethoden.

2.2.2 Die zweistufige Laseranregung

Die Erzeugung der Rydbergatome Ne^{**}(nl) erfolgt durch eine zweistufige Laseranregung mittels zweier stabilisierter Einmodenfarbstofflaser. Dabei wird der erste Anregungsschritt auf einen festen atomaren Übergang stabilisiert und durch Variation der Wellenlänge des zweiten Lasers findet die eigentliche Selektion des Rydbergniveaus statt. Im folgenden wird zunächst das Anregungsprinzip eingehender erläutert, dann folgt die Beschreibung des optischen Aufbaus und schließlich die detaillierte Darstellung der beiden Anregungsschritte.

Das Anregungsprinzip

Abb. 2.8 zeigt das Termschema für die Zweistufenanregung von metastabilen $Ne^*(2p^53s\ ^3P_2)$-Atomen. Im ersten Schritt wird ein Teil der Besetzung des metastabilen Niveaus $Ne^*(^3P_2)$ in den Zwischenzustand $Ne^*(2s^53p\ ^3D_3)$ bei einer Übergangswellenlänge λ_0 = 640.4 nm transferiert. Die $Ne^*(^3D_3)$-Atome können nur in den ursprünglichen metastabilen Zustand $Ne^*(^3P_2)$ (s. Abb. 2.8) zerfallen. Man könnte prinzipiell auch einen anderen Zwischenzustand wählen, jedoch würde man dann nach mehreren Pumpzyklen eine Entleerung des metastabilen Zustands herbeiführen. Zur Abschätzung des Bruchteils der angeregten Atome benötigt man die Energiedichte des Lasers im Reaktionszentrum und die homogene Linienbreite des Übergangs. Der Laserstrahl wurde aufgeweitet, sodaß er die Eintrittsblende des Reaktionsraums vollständig ausleuchtet (ϕ =5 mm). In erster Näherung kann die Energiedichte als konstant angenommen werden. Mit der im Reaktionsraum gemessenen Laserleistung von 120 mW ergibt sich die Energiedichte u zu u = $2{\cdot}10^{-5}$ J/m^3. Die Linienbreite des Ring-Farbstofflasers ist ca. 1 MHz. Die natürliche Linienbreite des Übergangs Γ_n = $A_{ik}/2\pi$ beträgt 8.2 MHz [Buß79]. Benutzt man zur Beschreibung des Linienprofils eine Lorentzfunktion, so kann mithilfe des Sättigungsparameters S (für die Anregung durch einen linear polarisierten Laser [Buß79, BBA+85])

$$S = \frac{6u\lambda^3}{1.83\Gamma 8\pi^2 h} \tag{2.8}$$

die Sättigungsverbreiterung Γ_S mit S $\sim$ 40 bestimmt werden:

$$\Gamma_S = \Gamma_n \sqrt{1+2S} = 74 \text{ MHz} \tag{2.9}$$

Die Dopplerbreite Γ_D ist aufgrund der hohen Kollimierung des Neonstrahls vernachlässigbar. Mit dem Öffnungswinkel 2α = 3,4·10^{-3} und der Übergangsfrequenz ν_0 = 4,68·10^8 MHz ergibt sich

$$\Gamma_D = \nu_0 \frac{\overline{v}}{c} 2\alpha\sqrt{ln2} \approx 5 \text{ MHz} \tag{2.10}$$

Eine Gleichbesetzung der beiden Zustände Ne* $(^3P_2)$ und Ne* $(^3D_3)$ ist wegen der Isotopieverteilung des Neon, die in Tab. 2.3 gezeigt ist, nicht für alle Isotope gleichzeitig möglich. Die Isotopieverschiebung des Übergangs ($^3P_2 \longleftrightarrow {}^3D_3$) der Isotope ^{20}Ne und ^{22}Ne beträgt 1.65(3) GHz [KKR92] und ist somit wesentlich größer als die Sättigungsverbreiterung des Übergangs. Das ^{21}Ne-Isotop kann wegen seiner geringen Häufigkeit vernachlässigt werden. So kann nur ein Bruchteil f = 45% der gesamten Neonatome in den Zustand ^{20}Ne* $(^3D_3)$ angeregt werden.

Isotop	Anteil [%]
^{20}Ne	90.92
^{21}Ne	0.26
^{22}Ne	8.82

Tabelle 2.3: Die Isotopieverteilung von Neon [CRC00]

Dieser Anregungsschritt erfolgt mit einem Ring-Farbstofflaser (Farbstoff DCM), der aktiv auf den atomaren Übergang stabilisiert wird. Für den zweiten Anregungsschritt wird ein linearer Einmodenfarbstofflaser eingesetzt, der einen Teil der ^{20}Ne*(^{3}D$_3$)-Population in den gewünschten Rydbergzustand anregt. Dabei sind Übergänge in Rydbergniveaus ^{20}Ne**(nl) mit $2 \leq J \leq 4$ möglich (Auswahlregeln (ΔJ=0,$\pm$1). Die Wellenlängen der im Rahmen dieser Arbeit angeregten Rydbergzustände ^{20}Ne**(ns, J = 2) und ^{20}Ne**(nd, J = 4) liegen im Bereich 420-440 nm; sie wurden der Dissertation von K. Harth entnommen [Har87].

Dieses Anregungsschema kann im Prinzip auch auf die anderen Edelgase (außer Helium) übertragen werden. Für einige Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden Argon-Rydbergatome eingesetzt. Auch hier geht man über die Besetzung des Zwischenzustands ^{40}Ar*(3p^{5}4p ^{3}D$_3$), der durch Anregung der metastabilen ^{40}Ar*(3p^{5}4s ^{3}P$_2$)-Atome mit einer Übergangswellenlänge von λ = 811.75 nm bevölkert wird. Dazu wurde ein Ti:Sa-Laser eingesetzt, der nach dem gleichen Prinzip stabilisiert wurde wie der Ring-Farbstofflaser. Mit den Wellenlängen, die im blauen Spektralbereich mit dem linearen Laser (Farbstoff Stilben 3) erreicht werden können, sind bei Argon höhere Rydbergzustände besetzbar als bei Neon. Daher wurden die Experimente, bei denen Rydbergatome Rg**(nd, n $\geq$ 19) benötigt wurden, mit Argon-Atomen durchgeführt.

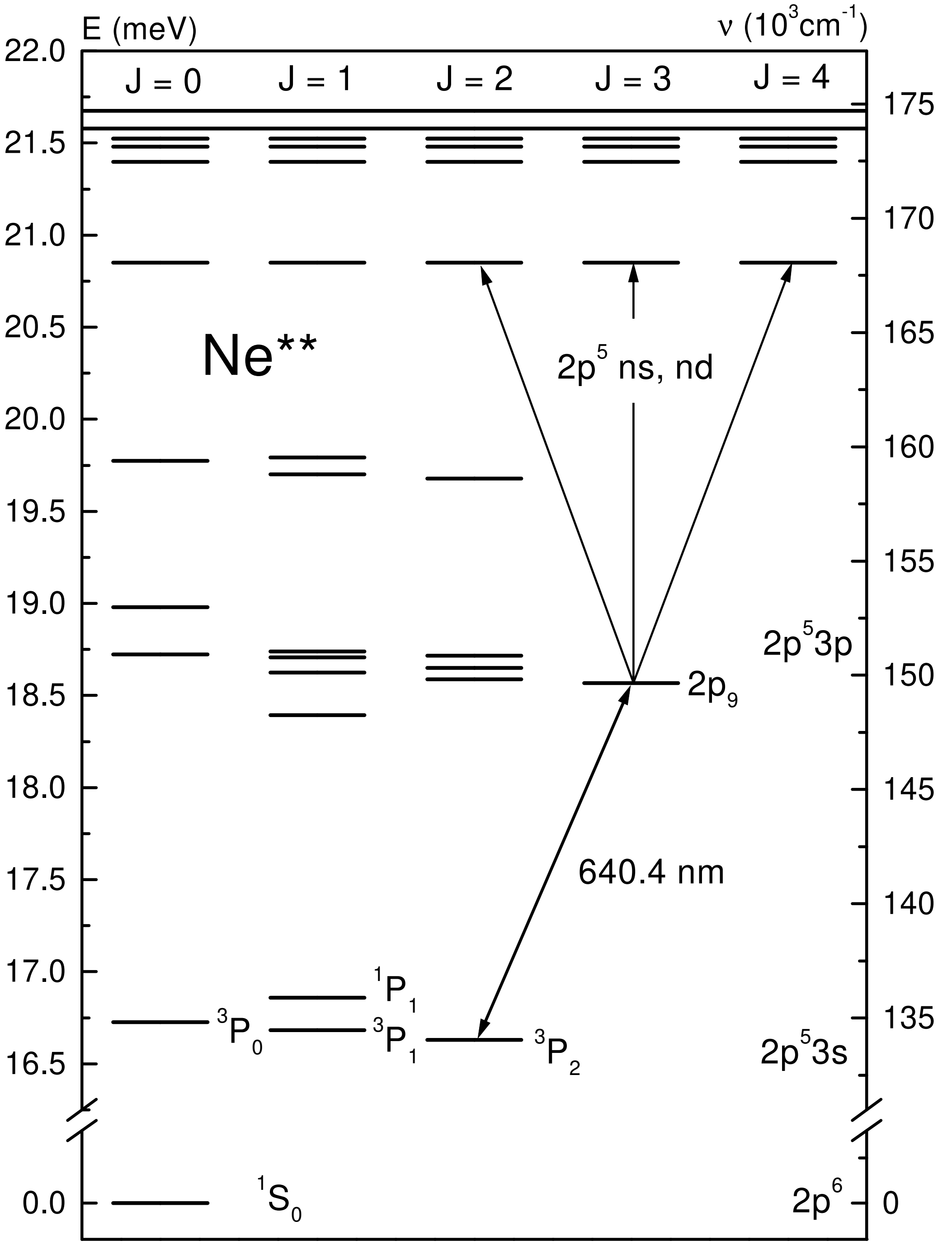


Abbildung 2.8: Anregungsschema zur Erzeugung von Neon-Rydbergatomen. Die metastabilen Atome Ne* $\left({}^3P_2\right)$ werden im ersten Anregungsschritt mit einer Übergangswellenlänge λ = 640.4 nm in das Zwischenniveau Ne* $\left({}^3D_3\right)$ transferiert. Von dort werden sie mit einer geeigneten Wellenlänge in den höherliegenden Rydbergzustand Ne** $\left(2p^5ns,\ nd\right)$ angeregt.

Der optische Aufbau

Zur Präparation der Rydbergatome wurden zwei Einmodenfarbstofflaser eingesetzt. In Abb. 2.9 ist der Aufbau der Lasersysteme und die Verbindung zur Atomstrahlapparatur schematisch dargestellt. Für den ersten Anregungsschritt wird ein einmodiger Ring-Farbstofflaser (Coherent 699-21) eingesetzt mit dem Farbstoff DCM, der von einem Argon-Ionen-Laser (Spectra Physics 2030) gepumpt wird. Der Ar^+-Laser pumpt gleichzeitig einen Titan-Saphir-Laser, sodaß von der gesamten Ausgangsleistung (typisch 15 W bei I = 50 A) ca. 40% über einen variablen Strahlteiler dem Ring-Farbstofflaser zur Verfügung stehen.

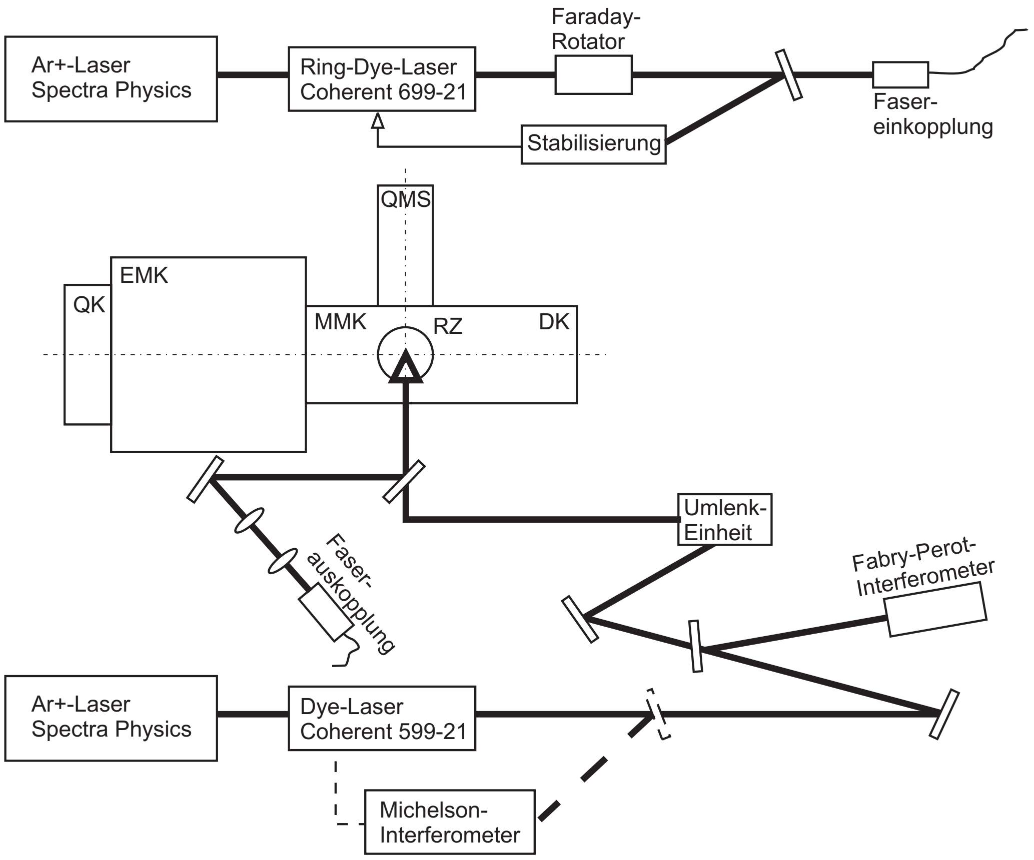


Abbildung 2.9: Optischer Aufbau zur zweistufigen Laseranregung. Für den ersten Anregungsschritt wird das Laserlicht über eine Faser vom angrenzenden Labor zur Apparatur gebracht. Das blaue Licht des zweiten Anregungsschritts wird über mehrere Spiegel zur Atomstrahlapparatur geführt und dort vor Eintritt in die Apparatur mit dem Strahl des ersten Lasers überlagert.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde der defekte Ring-Farbstofflaser wieder instandgesetzt. Bei der ersten Inbetriebnahme des Lasers war es sehr schwierig - trotz ausreichender Pumpleistung - den mehrmodigen Betrieb des Lasers in Gang zu setzen. Daraufhin wurde zunächst ein neuer Pumpkreislauf angeschafft, mit dem an der Düse ein Druck von bis zu 120 psi eingestellt werden konnte (alter Kreislauf: 50-60 psi). Die Farbstoffdüse mußte im Abstand von einigen

Tagen ausgebaut und gereinigt werden, da man deutlich Ungleichmäßigkeiten im Fluß des Farbstoffs aus der Düse sehen konnte, was sich auch in einer Instabilität der Laserleistung zeigte. Beim späteren Wechsel der Düse wurde diese komplett zerlegt, wobei festgestellt wurde, daß die Innenflächen der Düse völlig zerkratzt waren. Dadurch haben sich dort kleinere Farbstoffpartikel festgesetzt, die dann den laminaren Fluß des Farbstoffs gestört haben. Dies führte auch dazu, daß der Laser immer wieder umfangreich nachjustiert werden mußte, da sich mit der Veränderung des Jets die relative Lage des Pumpfokus im Jet veränderte und so die gesamte Strahllage im Resonator verändert wurde. Erst nach Einbau einer neuen Düse war ein stabiler Betrieb des Lasers möglich. Die Erhöhung des Drucks führt zu einem Anstieg der Laserleistung und erhöht die Stabilität. Die alte defekte Düse konnte von L. Meyer repariert werden, indem er die zerkratzten Flächen neu polierte und die Düse mithilfe eines Spezialklebers zusammenfügte. Weiterhin wurden die beiden Etalons der ICA (**I**ntra-**C**avity-**A**ssembly) des Lasers zweimal von L. Meyer gereinigt und auf einer optischen Bank neu ausgerichtet. Die Control-Box des Lasers, mit der über das Signal der Reference-Cavity (vgl.[Coh81]) der Frequenzscan des Lasers erfolgt, wurde mehrmals nach den Angaben im Manual [Coh90] nachjustiert, bzw. es wurden defekte elektronische Bauteile aufgespürt und ersetzt. Im weiteren Verlauf wurde die optische Diode des Ringlasers erneuert, da die rückwärtslaufende Teilwelle im Resonator des Ring-Lasers nicht mehr ausreichend unterdrückt wurde.

Der verwendete Farbstoff DCM wurde in einer Mischung aus Ethylenglykol und Benzylalkohol unter Erhitzen aufgelöst. Man erhielt so bei einer Pumpleistung von ca. 5W eine Ausgangsleistung von 1.3 W im Zentrum des Verstärkungsbereichs des Farbstoffs (650 nm) im mehrmodigen Betrieb. Nach der Reinigung der Etalons der ICA und der Neujustage konnte eine einmodige Ausgangsleistung von bis zu 1 W erreicht werden. Bei der gewünschten Wellenlänge des Neon-Übergangs $Ne^*(2p^5 3s\ ^3P_2) \rightarrow Ne^*(2p^5 3p\ ^3D_3)$ von 640.4 nm betrug die Ausgangsleistung des einmodigen Farbstofflasers bis zu 830 mW. Die Linienbreite des Ring-Lasers beträgt ungefähr 1 MHz [Coh81].

Der Ausgangsstrahl des Lasers wurde in eine einmodige Glasfaser eingekoppelt (Typ SM600); ein Teilstrahl wurde mit einem Strahlteiler ausgekoppelt und diente zur Stabilisierung des Lasers auf den atomaren Übergang. Da bei guter Einkopplung in die Faser starke Rückreflexe auftraten, wurde ein Faraday-Rotator (Fa. Gsänger) angeschafft, mit dem die Rückreflexe minimiert werden konnten. Zur Fasereinkopplung wurde eine ATOS-Halterung eingesetzt, wobei die Faser mit flüssigem Wachs in eine entsprechende Hülse eingebettet wurde, die dann an der Justierhalterung befestigt war. Dieses Verfahren wurde später erheblich verbessert durch die Einführung von Fasersteckern (Fa. THORLABS). Das Faserende wird bei diesem Verfahren poliert, was zu einer glatteren Oberfläche führt (früher wurden die Faserenden durch Brechen erzeugt) und nach dem Auswechseln der Stecker ist nur eine geringe Nachjustage der Einkopplung notwendig. Über die Faser wird das Licht zur Atomstrahlapparatur geführt. Mit den Fasersteckern konnte die Transmission der Faser auf 70% gesteigert werden (früher 40%).

Das Prinzip der Stabilisierung des Ring-Farbstofflasers auf den atomaren Übergang $Ne^*(^3P_2) \rightarrow Ne^*(^3D_3)$ wird im nächsten Abschnitt eingehender erläutert.

Für den zweiten Anregungsschritt wird ein linearer, einmodiger Farbstofflaser eingesetzt (Coherent 599-21), der von einem Ar^+-Laser (Spectra Physics 2045E) mit Wellenlängen im UV-Bereich gepumpt wird. Als Farbstoff wurde Stilben 3 verwendet, das in Ethylenglykol aufgelöst wird. Die Pumpleistung wurde variiert zwischen 1.7-2.2 W. Auch bei diesem Laser wurden die Etalons der ICA von L. Meyer gereinigt und neu ausgerichtet. Es wurde ebenfalls ein neuer Kreislauf angeschafft und ein neues Birefringent-Filter, was die Selektion der Wellenlänge gegenüber den alten Filtern erheblich erleichterte und einen stabileren Einmodenbetrieb gewährleistete. Bei einer Pumpleistung von 1.7 W erhält man eine typische Ausgangsleistung im Mehrmodenbetrieb von 270-300 mW; im Maximum (450 nm) beträgt die Ausgangsleistung des einmodigen Farbstofflasers ca. 80 mW. Der verwendete Spiegelsatz war ein Stilben 3-Spiegelsatz, wobei - je nach gewünschter Wellenlänge - der Auskoppler gegen einen Stilben 1- oder Coumarin-Auskoppler ausgetauscht wurde.

Bei den ersten Versuchen, diesen zweiten Anregungsschritt durchzuführen, wurde der lineare Laser im mehrmodigen Betrieb mit einem geeigneten Strahlaufweitungssystem und verlängertem Resonator zur Vergrößerung des Modenabstands betrieben. Die Gesamtlänge des Resonators beträgt dabei $\sim$ 3 m, was einem Modenabstand $\Delta\nu \sim 50$ MHz entspricht, wobei die Laserlinienbreite mittels eines dreistufigen Lyot-Filters auf $\Delta\nu \sim 40$ GHz reduziert wird. Dieses Verfahren wurde in unserer Gruppe erfolgreich bei der Anregung von Atomen im Resonator des Lasers (Intra-Cavity-Anregung) eingesetzt zur Erzeugung von Ar^{**}(nl)- oder K^{**}(nl)-Rydbergatomen bzw. freien Elektronen durch Ionisation der Atome aus dem jeweiligen Zwischenzustand [Kla93, Kre95, Sch98, Web98, Leb99]. Der Vorteil des mehrmodigen Lasers mit kurzem Modenabstand und langem Resonator gegenüber dem Laser im Einmodenbetrieb mit kurzem Resonator ist eine geringere Anfälligkeit gegen Störungen und die hohe Leistung im Resonator von bis zu 5 W, die eine effiziente Anregung ermöglicht. Beim Aufbau dieses Experiments war es nicht möglich, den linearen Laser so aufzubauen, daß eine Intra-Cavity-Anregung möglich gewesen wäre. Es zeigte sich, daß eine Anregung mit der ausgekoppelten Leistung von etwa 100 mW nicht sehr effizient war und so wurde der Laser im Einmodenbetrieb eingesetzt.

Dieser Laser wird über das Signal der Reference-Cavity des Lasers stabilisiert. Da für den blauen Wellenlängenbereich keine guten einmodigen Fasern zur Verfügung stehen (verschiedene Fasern wurden getestet, die aber Transmissionen $<10\%$ aufwiesen), wurde das Licht über mehrere Spiegel zur Atomstrahlapparatur geleitet. Ein Teilstrahl des Lasers wurde ausgekoppelt und in ein Fabry-Perot-Interferometer (Melles Griot (410-470 nm), FSR 2 GHz) eingekoppelt zur ständigen Kontrolle des Modenspektrums. Zur Bestimmung der Wellenlänge des Lasers konnte ein Strahlteiler in den Ausgangsstrahl gefahren werden, der einen Teilstrahl in ein Michelson-Interferometer leitete. Bei ersten Versuchen der Rydberganregung wurde zur Wellenlängenmessung ein Burleigh-Wavemeter verwendet. Es zeigte sich jedoch, daß dieses Meßgerät einen konstanten Offset anzeigte, der sich über einen Zeitraum von einigen Wochen veränderte und daß - auch bei bekanntem Offset - die Genauigkeit der Frequenzmessung von 30GHz nicht ausreichte, um gezielt einen Rydbergzustand zu selektieren. Daher wurde zur Wellenlängenmessung ein Michelson-Interferometer verwendet. Es handelt sich dabei um ein Doppelarminterferometer, bei dem die Anzahl der Interferenzmaxima bei gleicher Laufstrecke der Retroreflektoreinheit um einen Faktor 2 erhöht wird, was kürzere Meßzeiten zur Folge hat. Als Referenz dient ein unstabilisierter Einmoden-He-Ne-Laser. Für den Referenzstrahl und den Laserstrahl wird das Interferenzsignal der am Strahlteiler S transmittierten bzw. reflektierten Strahlen auf zwei Photodioden registriert. Die Interferenzsignale der beiden Photodioden besitzen aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von Reflexionen der Teilstrahlen am Strahlteiler S eine Phasenverschiebung π. Daher ist das Differenzsignal der Photodioden symmetrisch um die Nullage und besitzt die doppelte Modulationstiefe der Einzelstrahlen. Die Nulldurchgänge sind unabhängig von Fluktuationen der Laserleistung und eignen sich daher sehr gut als Triggersignal für die Zählelektronik. Die Genauigkeit des Interferometers beträgt 5GHz. Obwohl die Photodioden für den blauen Spektralbereich nicht optimal waren, konnte die Wellenlänge des blauen Lasers ausreichend gut bestimmt werden.

Der Elektronentransfer von Ne^{**}(nl)-Rydbergatomen auf SF_6-Moleküle wurde in unserer Arbeitsgruppe von K. Harth untersucht [Har87, HRH89]. Daher wurde in den Reaktionsraum SF_6-Gas eingelassen und das Auftreten des SF_6^--Signals als Nachweis für die erfolgte Rydberganregung registriert. Nach der Selektion eines Rydbergzustands wurde der Laser im Lock-Betrieb der Laser-Control-Box betrieben und, falls nötig, wurde die Frequenz manuell nachgeregelt (Maximum des Ionensignals). Bei Auftreten von starken Frequenzdrifts konnte eine Nachjustierung des Lasers oder auch eine Überprüfung der Elektronik der Control-Box Abhilfe schaffen.

Da an der benutzten Atomstrahlapparatur (s. Abb. 2.2) gleichzeitig sowohl elektronen- als auch massenspektrometrische Untersuchungen von T. Roth durchgeführt wurden, mußte die Apparatur in der dargestellten Weise zusammenbleiben. Daher gab es nur eine Möglichkeit, die beiden Laserstrahlen kollinear von unten in das Reaktionsgebiet einzustrahlen. Der Laserstrahl für den ersten Anregungsschritt wurde nach Austritt aus der Faseroptik mittels zweier Linsen aufgeweitet, sodaß der Metastabilenstrahl ausgeleuchtet wurde. Der Ausgangsstrahl des linearen Lasers für den zweiten Anregungsschritt besitzt eine Divergenz von 1.6 mrad [Coh78]. Da der Laser durch das Labor über eine Strecke von fast 4 Metern über Spiegel umgelenkt wurde, mußten einige Linsen in den Strahlengang eingebracht werden. Von der Ausgangsleistung des Lasers erreichten daher nur 70% das Eintrittsfenster der Apparatur. Die beiden Laserstrahlen wurden außerhalb der Apparatur mithilfe eines Strahlteilers überlagert und dann gemeinsam von unten in das Reaktionszentrum, senkrecht zu Metastabilen- und Metallatomstrahl in Richtung der Ionenoptik des Quadrupolmassenspektrometers geführt. Wäre es möglich gewesen, die massenspektrometrische Meßkammer und die Ofenkammer von der übrigen Apparatur zu trennen, hätte man die Metastabilenquelle gegenüber dem Ofen anbringen können; dann hätte man die beiden Laserstrahlen parallel oder antiparallel durch den Reaktionsraum - senkrecht zum Metastabilenstrahl - durchstrahlen können und hätte anhand von Blenden die Strahllage und den Überlapp der Laser kontrollieren können. Die benutzte Anordnung hatte erhebliche Nachteile bei der Justage der Laserstrahlen. Beim Eintritt in den Reaktionsraum passiert der Metastabilenstrahl eine Blende mit einem Durchmesser von ϕ = 3 mm. Die Divergenz des Strahls ist vernachlässigbar. Die untere Blende am Reaktionsraum hat einen Durchmesser von ϕ = 5 mm; sie wird von dem roten Laser ausgeleuchtet, sodaß der rote Laserstrahl den Metastabilenstrahl überlappt. Der blaue Laser wird durch die letzte Linse, die sich vor dem Strahlteiler befindet, der zur Überlagerung beider Strahlen dient, auf das Reaktionszentrum fokussiert; dort hat er einen Durchmesser von ca. 1 mm.

Die Stabilisierung auf den Übergang $Ne^*(3s\ ^3P_2) \rightarrow Ne^*(3p\ ^3D_3)$

Bei der Stabilisierung eines Lasers auf einen atomaren Übergang der Frequenz ω_0 wird der Dopplereffekt genutzt. Durchläuft ein Laserstrahl der Frequenz $\omega_L = \omega_0 + \Delta\omega$ eine gasförmige Probe, kann er aufgrund der Dopplerverschiebung $\Delta\omega = -\vec{k}\vec{v_z}$ von Atomen absorbiert werden, wobei $\vec{v_z}$ die Geschwindigkeitskomponente der Atome in Richtung des Laserstrahls ist. Wenn zwei Laserstrahlen in entgegengesetzter Richtung eine Probe durchlaufen, wechselwirken beide gleichzeitig resonant nur mit den Atomen, deren Dopplerverschiebung Null ist, d.h. $v_z = 0$. Bei der Sättigungsspektroskopie werden ein Pump- und ein Probestrahl entgegengesetzt in eine Gaszelle geschickt. Der sättigende Pumpstrahl entvölkert die Atome, sodaß der schwache Probestrahl beim Durchgang durch die Zelle weniger Atome vorfindet, deren Resonanzfrequenz ω_0 entspricht.

Die Langzeitstabilisierung des Ring-Farbstofflasers auf den Übergang $\mathrm{Ne}^*(^3\mathrm{P}_2) \rightarrow \mathrm{Ne}^*(^3\mathrm{D}_3)$ wurde bei den ersten Messungen mithilfe der Polarisationsspektroskopie an einer rf-Neon-Gasentladung realisiert. Der Aufbau der optischen Komponenten ist in Abb. 2.10 dargestellt.

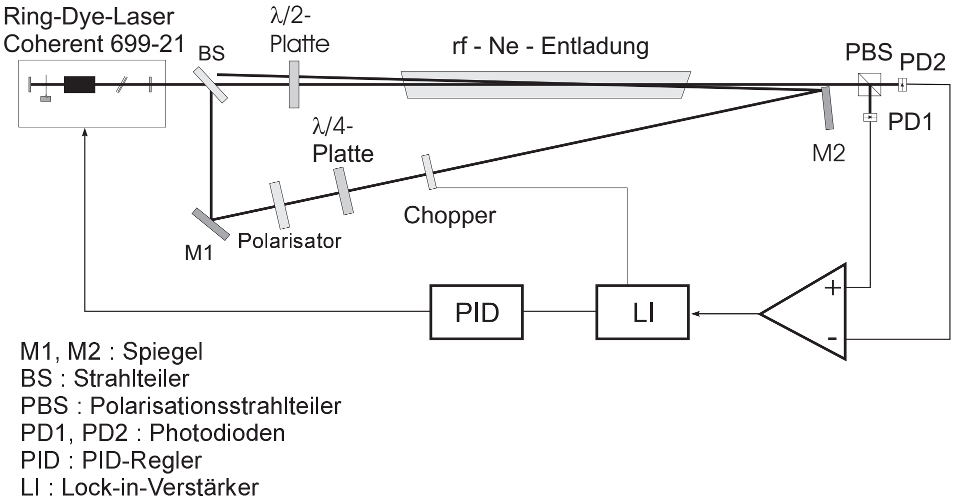


Abbildung 2.10: Aufbau zur Frequenzstabilisierung des Ring-Farbstofflasers mittels Polarisationsspektroskopie an einer rf-Ne-Entladung.

Dieses Verfahren zur Stabilisierung mittels Polarisationsspektroskopie [Dem91], wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits von A. Gopalan [Gop95] demonstriert. Bei der Polarisationsspektroskopie werden ein leistungsschwacher Probestrahl und ein Pumpstrahl antiparallel durch eine Neon-Gasentladung geführt. In der Gasentladung werden wie in der Metastabilenquelle die metastabilen Zustände $\mathrm{Ne}^*(^3\mathrm{P}_2,^3\mathrm{P}_0)$ durch Elektronenstoß bevölkert. Der Pumpstrahl wird mithilfe einer λ/4-Platte zirkular polarisiert. Im Probestrahl steht eine λ/2-Platte, um die Polarisationsebene des linear polarisierten Ring-Dye-Lasers zu drehen. Wird der Pumpstrahl von den Atomen absorbiert, induziert er Übergange mit $\Delta M = 1$ zwischen den entarteten M-Niveaus der beiden beteiligten Zustände. Dadurch wird die Probe optisch anisotrop. Diese optische Anisotropie induziert eine Drehung der Polarisationsebene des linear polarisierten Probestrahls, die mithilfe eines Polarisationsstrahlteilers und zweier Photodioden nachgewiesen wird. Bei entsprechender Wahl der Polarisation kann hierbei für das Differenzsignal der beiden Photodioden ein dispersionsförmiges Signal erzeugt werden, dessen Nulldurchgang sich bei der Zentralwellenlänge des Übergangs befindet [Gop95]. Wie bei der Sättigungsspektroskopie ist dieses Signal dopplerfrei. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wird mit Hilfe eines Choppers der Pumpstrahl periodisch unterbrochen und das Differenzsignal phasensensitiv mithilfe eines Lock-In-Verstärkers nachgewiesen. In Abb. 2.11 ist das Polarisationsspektrum des Übergangs

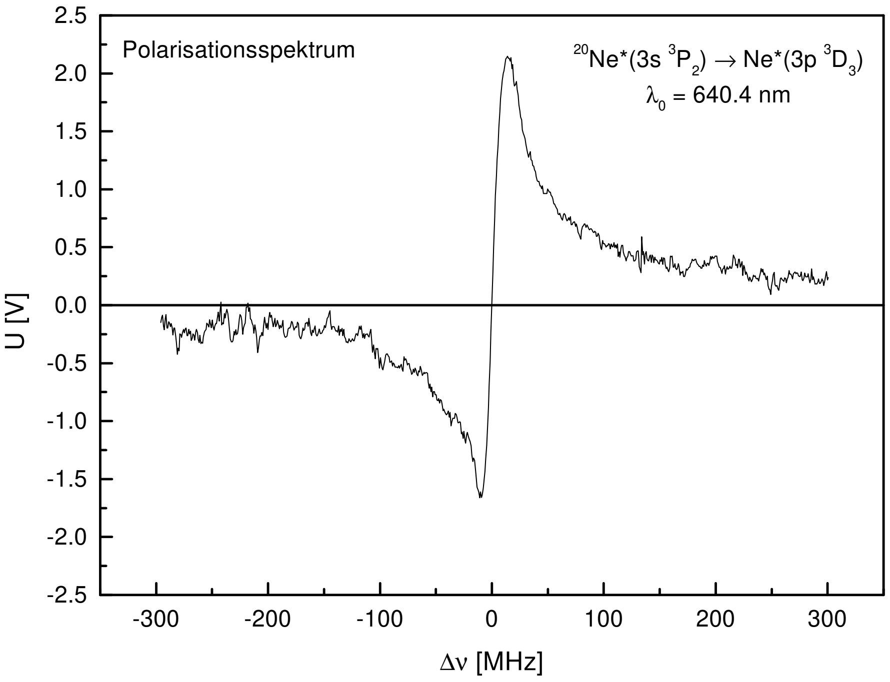


Abbildung 2.11: Polarisationsspektrum des Übergangs Ne* $\left({}^3P_2\right)$ →Ne* $\left({}^3D_3\right)$ bei einer Übergangswellenlänge λ_0 = 640.4 nm. Der Laser wird auf den Nulldurchgang des Dispersionssignals stabilisiert.

Ne* $\left({}^3P_2\right)$ →Ne* $\left({}^3D_3\right)$ dargestellt. Dabei ist $\Delta\nu$ die Frequenzdifferenz des Lasers zur Zentralfrequenz des Übergangs.

Im Rahmen der Diplomarbeit von S. Schneider wurde für den Ringfarbstofflaser gemeinsam mit A. Gopalan und E. Leber ein sättigungsspektroskopisches Stabilisierungsverfahren aufgebaut, das - anders als bei einfacher Sättigungsspektroskopie üblich - ohne Modulation der Frequenz des im eigentlichen Experiment eingesetzten Lasers auskommt. Ausserdem ist es hierbei möglich, die Frequenz des Lasers um definierte Beträge zu verschieben, was bei der Laserkühlung ausgenutzt wurde [Sch97].

Der Aufbau dieser Sättigungsstabilisierung ist in Abb. 2.12 dargestellt. Der Pumpstrahl wird mit Hilfe eines akustooptischen Modulators (AOM, Basisfrequenz 80 MHz) frequenzmoduliert, wobei die Modulationsfrequenz etwa 2 kHz und der Modulationshub typisch 5 MHz beträgt. Ein zweiter AOM (Basisfrequenz ebenfalls 80 MHz) wird eingesetzt, um den durch den Modulations-AOM bewirkten Frequenzoffset von 80 MHz zu kompensieren. Das Ausgangssignal einer Photodiode, welche die Intensitaet des transmittierten Probestrahls mißt, wird mit Hilfe eines Lockin-Verstärkers bezüglich der Modulationsfrequenz demoduliert. Hierdurch wird die Ableitung des sättigungsspektroskopisch erhaltenen Lamb-Dips (oberes Teilbild in

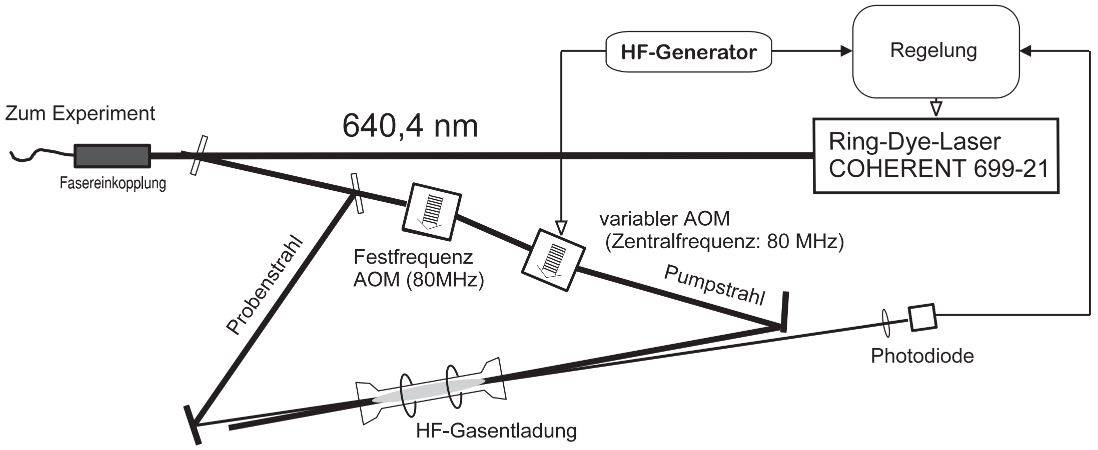


Abbildung 2.12: Aufbau zur Stabilisierung des Lasers auf den Übergangs Ne* $(^3P_2)$ →Ne* $(^3D_3)$ mittels Sättigungsspektroskopie an einer rf-Ne-Entladung

Abb. 2.13) gebildet, und es ergibt sich beim Durchfahren der Laserfrequenz ueber den Uebergang das im unteren Teilbild von Abb. 2.12 gezeigte Signal. Die Stabilisierung erfolgt mit Hilfe eines PID-Reglers auf den Nulldurchgang dieses Signals. Ein Test der Anregung der metastabilen Ne* $(^3P_2)$-Atome in den Zustand Ne* $(^3D_3)$ kann z.B. anhand der Penning-Ionisation an SF_6-Molekülen erfolgen:

$$\mathrm{Ne}^*\left(^3P_0,^3P_2\right) + \mathrm{SF}_6 \rightarrow \mathrm{Ne} + \mathrm{SF}_5^+ + \mathrm{F} + \mathrm{e}^-$$

$$\mathrm{Ne}^*\left(^3D_3\right) + \mathrm{SF}_6 \rightarrow \mathrm{Ne} + \mathrm{SF}_5^+ + \mathrm{F} + \mathrm{e}^- \quad 99{,}1\%^{+0,4}_{-0,3}$$

$$\rightarrow \mathrm{Ne} + \mathrm{SF}_4^+ + \mathrm{F}_2 + \mathrm{e}^- \quad 0{,}9\%^{+0,3}_{-0,4}$$

Die Dissoziative Ionisation in SF_4^+ kann energetisch nur durch Ne* $(^3D_3)$-Atome erfolgen. Das Verzweigungsverhältnis beträgt dabei $99{,}1\%^{+0,3}_{-0,4}$ für die SF_5^+- und $0{,}9\%^{+0,3}_{-0,4}$ für die SF_4^+-Bildung [Har83].

Da der Wirkungsquerschnitt für Ne* $(^3D_3)$-Atome (σ_3) größer ist als für Ne* $(^3P_2)$-Atome (σ_2) für die Bildung von SF_5^+, erhält man eine Signalerhöhung des positiven Ionensignals bei Anregung der Neon-Atome in den Zustand Ne* $(^3D_3)$. In Abb.2.14 ist der Vergleich beider Signale dargestellt. Man erhält eine Signalerhöhung um bis zu 20%. In Abb. 2.15 ist das SF_4^+-Signal gezeigt, das nur aus der dissoziativen Ionisation des SF_6 durch Ne* $(^3D_3)$ herrührt.

Aus den SF_5^+-Zählraten bei ein- und ausgeschaltetem Laser Z_{ein} und Z_{aus} und der SF_4^+-Zählrate Z_4 kann die Anregungseffizienz q des Ne** $(^3D_3)$-Zustands abgeschätzt werden. Für die Zählrate Z_{aus} bei ausgeschaltetem Laser gilt:

$$Z_{aus} = \left(n_2\sigma_2 + n_0\sigma_0\right)\overline{v}_{rel} n_{SF_6} V \epsilon$$

Dabei sind n_i und σ_i die Dichten und Wirkungsquerschnitte der Penning Ionisation für die metastabilen Zustände Ne* (^3P_i), $\overline{v}_{rel}$ ist die mittlere Relativgeschwindigkeit, n_{SF_6} die SF_6-Dichte, V das Reaktionsvolumen und ϵ die Nachweiseffizienz der Produkt-Ionen. Unter der Annahme, daß der anregende Laser das Reaktionsgebiet ausleuchtet, die Nachweiseffizienz der

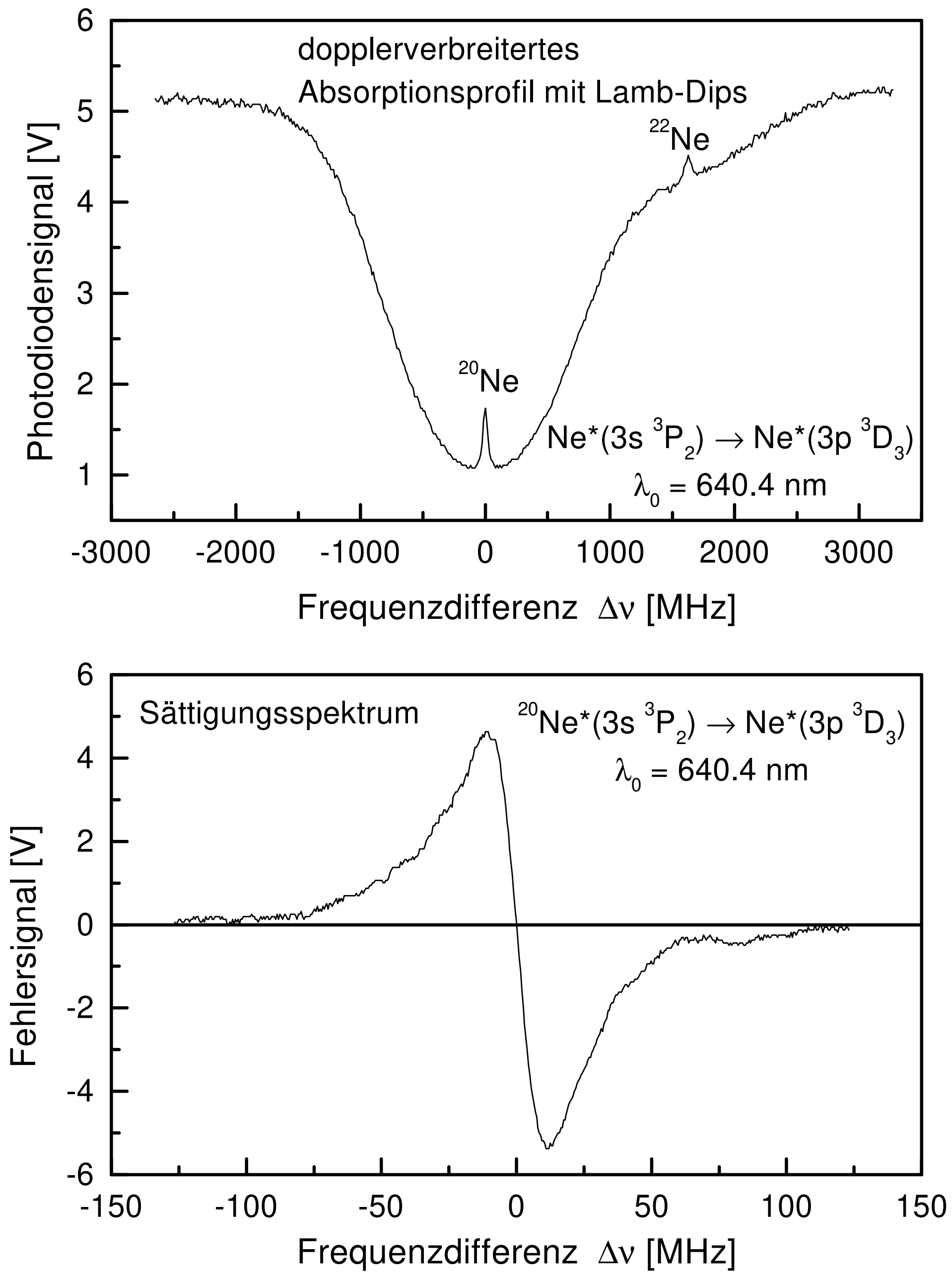


Abbildung 2.13: Dopplerverbreitertes Absorptionsspektrum mit Lamb-Dip und Sättigungsspektrum des Übergangs Ne* $\left({}^3P_2\right)$ →Ne* $\left({}^3D_3\right)$. Die Frequenzeichung erfolgte über die Isotopieverschiebung $\Delta\nu$ = 1,632 GHz [KKR92]

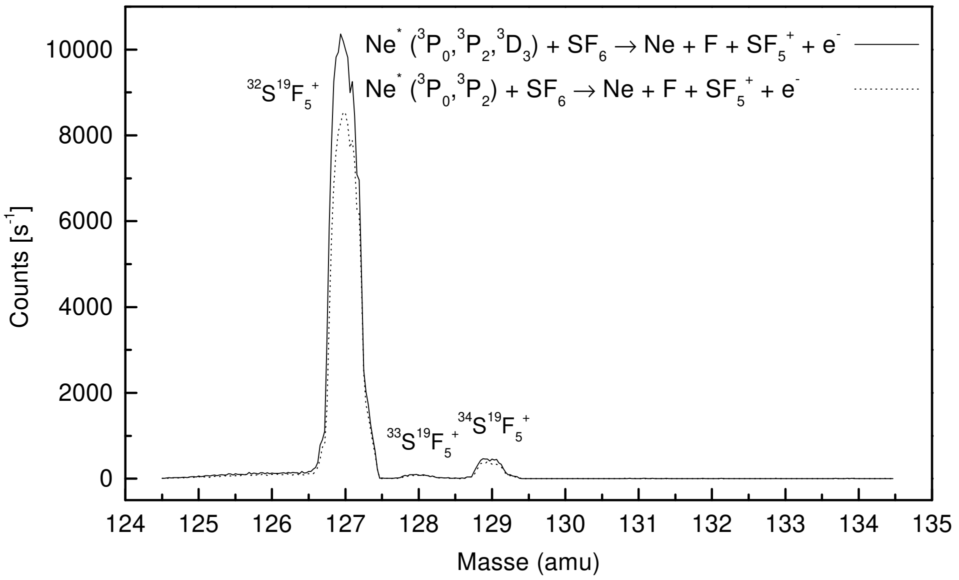


Abbildung 2.14: Anstieg des SF_5^+-Signals der Penning-Ionisation von SF_6 durch Anregung des Übergangs Ne* $\left({}^3P_2\right) \rightarrow$ Ne* $\left({}^3D_3\right)$. Die unterbrochene Kurve zeigt das Signal der Penning-Ionisation aus SF_6 + Ne* $\left({}^3P_2, {}^3P_0\right)$ und die durchgehende Kurve aus SF_6 + Ne* $\left({}^3P_2, {}^3P_0, {}^3D_3\right)$

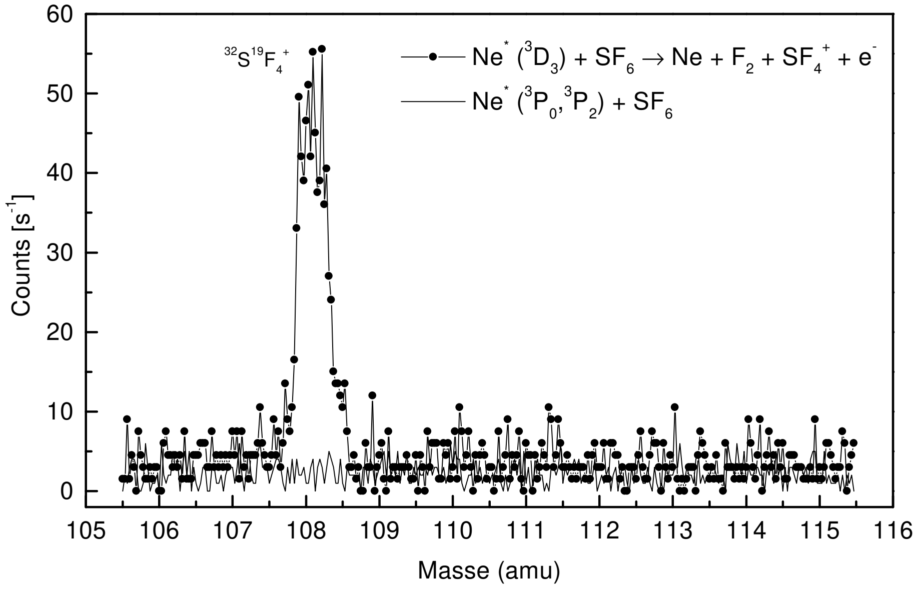


Abbildung 2.15: SF_4^+-Signal der Penning Ionisation von SF_6 durch Ne* $\left({}^3D_3\right)$

verschiedenen Produkt-Ionen gleich ist und die Wirkungsquerschnitte σ_2 und σ_3 in gleicher Weise von der Relativgeschwindigkeit abhängen, kann man das Produkt $\overline{v}_{rel}$n$_{SF_6}$Vϵ = A als konstant ansehen. Bei Anregung des Zwischenzustands Ne** $(^3D_3)$ gilt für die Zählrate Z$_{ein}$:

$$Z_{ein} = (n_0\sigma_0 + (1-q)n_2\sigma_2 + qn_2\sigma_3)\,A$$

Für die SF$_5^+$-Zählrate Z$_3$, die durch den Ne* $(^3D_3)$-Zustand entsteht, gilt

$$\begin{aligned} Z_3 &= qn_2\sigma_3 A \\ &= Z_{ein} - Z_{aus}\left(1 - \frac{q}{1+\frac{n_0\sigma_0}{n_2\sigma_2}}\right) \\ &= \frac{99.1}{0.9} Z_4 \end{aligned} \tag{2.11}$$

wobei Z$_4$ die SF$_4^+$-Zählrate ist. Daraus ergibt sich für die Anregungseffizienz q des Ne* $(^3D_3)$-Zustands:

$$q = \left(\frac{\frac{99,1}{0,9}Z_4 - Z_{ein}}{Z_{aus}} + 1\right)\left(1 + \frac{n_0\sigma_0}{n_2\sigma_2}\right) \tag{2.12}$$

Aus den Spektren in Abb. 2.14 und 2.15 ergibt sich unter der Annahme n$_0\sigma_0$/n$_2\sigma_2$ = 1/5 für die Anregungseffizienz q = 0.41. Aufgrund der großen Unsicherheit bei dem Verzweigungsverhältnis für SF$_4^+$ und der geringen Zählrate ist diese Abschätzung allerdings mit einem relativen Fehler $> 50\%$ behaftet.

2.3 Der Erdalkaliofen

Der Erdalkaliofen, der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde, ist in Anlehnung an die Diplomarbeit von J. Freytag [Fre90] konstruiert worden. Nach der Beschreibung des Aufbaus folgen einige Betrachtungen zu der Abschätzung der Heizleistung und ein Überblick über die Eigenschaften effusiver Atomstrahlen. Daran schließen sich einige Testmessungen an.

Der Pumpstand der Ofenkammer (vgl. Abb. 2.2) ist komplett mit pneumatisch bedienbaren Ventilen ausgestattet. Von dem Techniker der Arbeitsgruppe, Herrn Zinsmeister, wurde eine entsprechende Pumpstandssteuerung gebaut, die unter anderem den Verschluß des VAT-Schiebeventils zwischen der Öldiffusionspumpe und der Ofenkammer auslöst, wenn der Druck in der Ofenkammer den Wert von 10^{-4} mbar überschreitet.

2.3.1 Aufbau des Ofens

In Abb.2.16 wird der schematische Aufbau des Ofens dargestellt.

Die Kartusche des Ofens wird in Abb. 2.17 gezeigt. Sie wird mit einem Deckel fest verschlossen, wobei zwei polierte Flächen als Dichtung ausreichen. Die Düsenöffnung beträgt ϕ = 0.8 mm. Der Deckel wird separat über einen Mantelheizleiter (Philips SEI10/25) geheizt, der in einer Spiralnut verlegt ist. Der Innendurchmesser der Kartusche beträgt ϕ = 25 mm.

Die eigentliche Heizungseinheit besteht aus einem Zylinder aus hochwarmfestem Edelstahl (1.4841), in den zwei Heizleiter der Fa. Philips (Typ SEI20/200, Heizteillänge 2m) mit einem Durchmesser von ϕ = 2mm eingebettet sind. Zum besseren Wärmekontakt und zur Fixierung der Heizleiter wird ein Rohr über die Heizungseinheit geschoben. Die kalten Enden der Heizleiter wurden in einer Parallelschaltung so miteinander verbunden, daß der Stromfluß in beiden Heizleitern entgegengesetzt ist. So kann das Auftreten eines Magnetfeldes weitgehend verhindert werden. Die Heizungseinheit ist über sechs dünne Edelstahlspitzen, wobei jeweils drei in einem Winkelabstand von 120° angebracht sind, um die Wärmeleitung gering zu halten, an einer justierbaren Halterung befestigt. Diese Halterung besteht aus drei Ringen, die im Winkelabstand von 120° durch Längsstreben miteinander verbunden sind. Da die Düsenöffnung nicht in der Mitte der Kartusche liegt, ist die gesamte Halterung nicht zentrisch bezüglich des Kühlflanschs ausgerichtet, sondern zentrisch zur Kartusche. Zwei Wärmeschilde aus Edelstahl umgeben die Heizungseinheit, um die Wärmeabstrahlung des Ofens zurückzuführen, sodaß die gesamte Heizleistung verringert wird. Die Heizschilde haben einen Durchmesser von ϕ = 60 mm und ϕ = 80 mm und sind nach hinten offen. Nach Einsetzen der Kartusche wird ein doppeltes Wärmeschild hinter dem Deckel befestigt. Der Ofen taucht in einen Kühlflansch ein, an dem ein dünnes Kupferrohr angelötet ist, durch das der Flansch mit Wasser gekühlt werden kann.

Die Temperatur des Ofens wird mit Thermoelementen gemessen (Fa. Philips Typ K ϕ = 2mm). Ein Thermoelement wird durch die Heizeinheit hindurch an den vorderen Teil der Kartusche gedrückt. Ein zweites Thermoelement wird nach dem Einsetzen der Kartusche direkt in eine Bohrung am Ofendeckel hineingedrückt.

Nach Austritt aus dem Ofen passiert der Atomstrahl eine Blendenanordnung bestehend aus drei Blenden mit abnehmendem Durchmesser bis zu ϕ = 4 mm. Die letzte kollimierende Blende

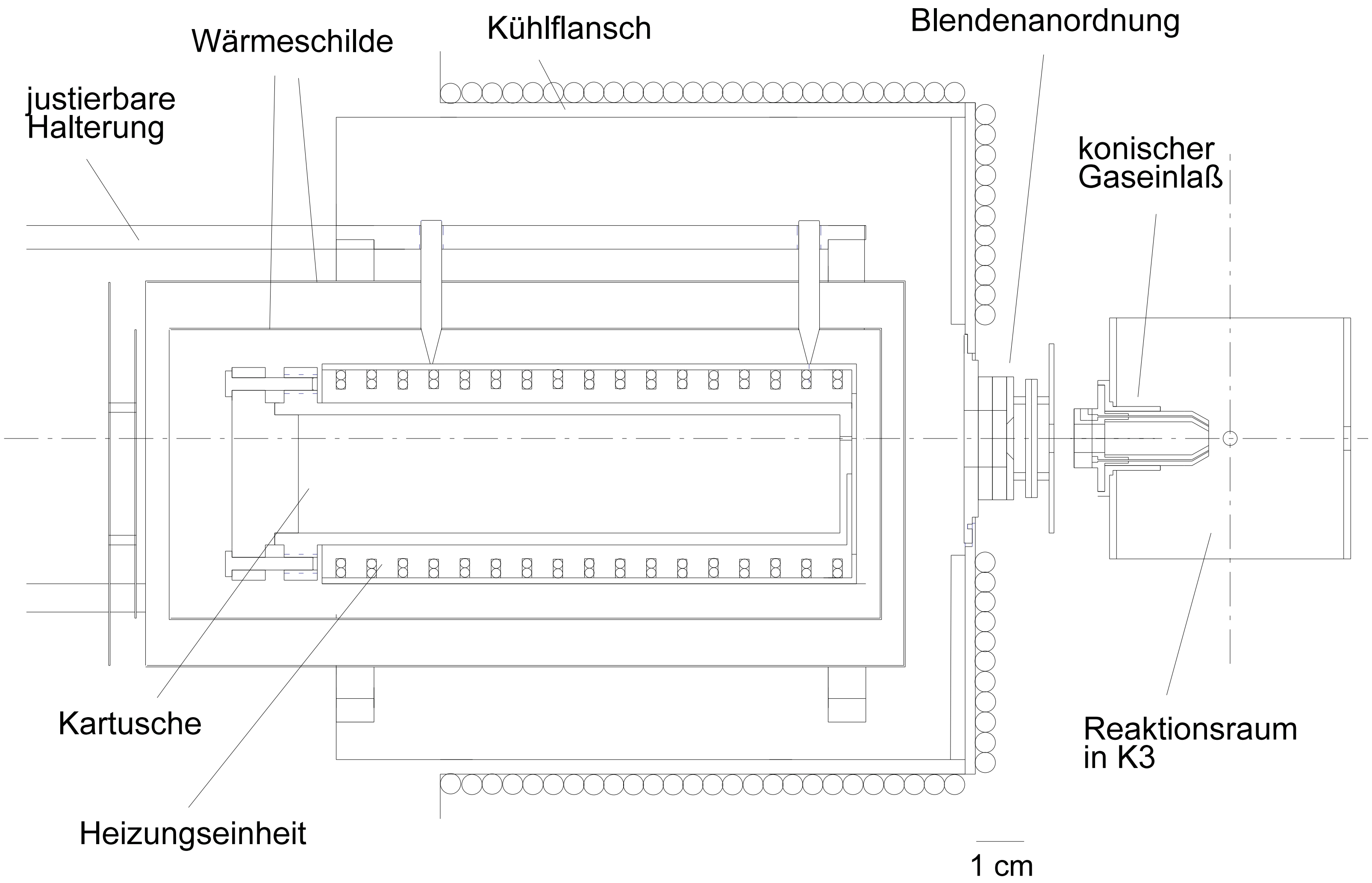


Abbildung 2.16: Schematischer Aufbau des Erdalkaliofens. Die herausnehmbare Edelstahlkartusche wird über einen Edelstahlzylinder, in den Mantelheizleiter eingebettet sind, geheizt. In den Ofendeckel ist ein separater Mantelheizleiter eingebettet. Zwei Hitzeschilde reduzieren die Heizleistung des Ofens.

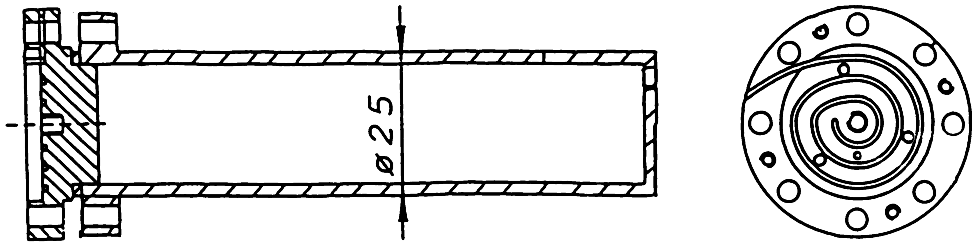


Abbildung 2.17: Die Ofenkartusche wird mit einem Deckel verschlossen, an dem ein polierter Ring als Dichtung ausreicht. Im Deckel befindet sich eine Spiralnut für den Heizleiter.

befindet sich an der Öffnung des konischen Gaseinlasses im Abstand von 3 mm zum Reaktionszentrum. Der konische Gaseinlaß wurde entwickelt, um ein Meßgas zusätzlich zum Metallatomstrahl in den Reaktionsraum einzulassen. Durch die Anordnung des Gaseinlasses sollte eine hohe Dichte des Gases im Zentrum des Reaktionsraums erreicht werden. Zusätzlich kann dieser Gaseinlaß auf ein separates Potential gelegt werden, wodurch die Abbildungseigenschaften des Quadrupol-Massenspektrometers beeinflußt werden können.

Der Gaseinlaß besteht aus einem doppelwandigen, auf das Reaktionszentrum zulaufenden Rohr. Das Gas wird zwischen den Wänden entlang in den Reaktionsraum geführt. Die Isolierung des Einlaßrohres erfolgt über geeignete Vespelteile. Mit einem beweglichen Shutter zwischen der Blendenanordnung am Kühlflansch und dem konischen Gaseinlaß kann der Metallatomstrahl vor Eintritt in den Reaktionsraum geblockt werden. Der Einbau dieses Shutters war notwendig, um den Anteil der positiven Ionen zu bestimmen, die durch Schwarzkörperstrahlung induzierter Photoionisation der Rydbergatome entstehen.

Der Abstand der Ofenöffnung zum Reaktionszentrum beträgt R = 80(3) mm. Durch die letzte kollimierende Blende (ϕ = 3 mm) wird für den Metallatomstrahl ein Raumwinkel von $3.75{\cdot}10^{-2}$ sr definiert; die Eintrittsblende des Metastabilenstrahls in den Reaktionsraum hat einen Durchmesser von ϕ = 3 mm. Der Metastabilenstrahl ist bereits sehr gut kollimiert mit einem Raumwinkel von $9{,}56{\cdot}10^{-6}$ sr. Abb. 2.18 zeigt die Ofeneinheit, wie sie in die Gesamtapparatur eingebettet ist.

Die Halterung des Ofens, bestehend aus den drei Ringen, ist am letzten Ring über ein Rohr an einer Verschiebeeinheit befestigt. Die Dichtung zwischen der Verschiebeeinheit und der Ofenkammer wird über einen beweglichen Balg (VAT) realisiert. Die Verschiebeeinheit besteht aus zwei Schwalbenschwanz-Verschiebetischen, die eine Justierung in der xy-Ebene ermöglichen. Der obere Verschiebetisch ist an einer Platte befestigt, die jeweils im Winkelabstand von 120° über Kugellager an drei Edelstahlstangen geführt wird. Über eine Feingewindestange kann diese Platte in z-Richtung verschoben werden.

Der konische Gaseinlaß ist durch Passungen auf das Zentrum des Reaktionsraums ausgerichtet, sodaß nach Justage des Reaktionsraums auf den Metastabilenstrahl die Eintrittsöffnung des Metallatomstrahls in den Reaktionsraum ebenfalls festliegt. Auf der gegenüberliegenden Seite des Reaktionsraums befindet sich ein zylinderförmiger Aufsatz mit einer Blende. Daraufhin wird

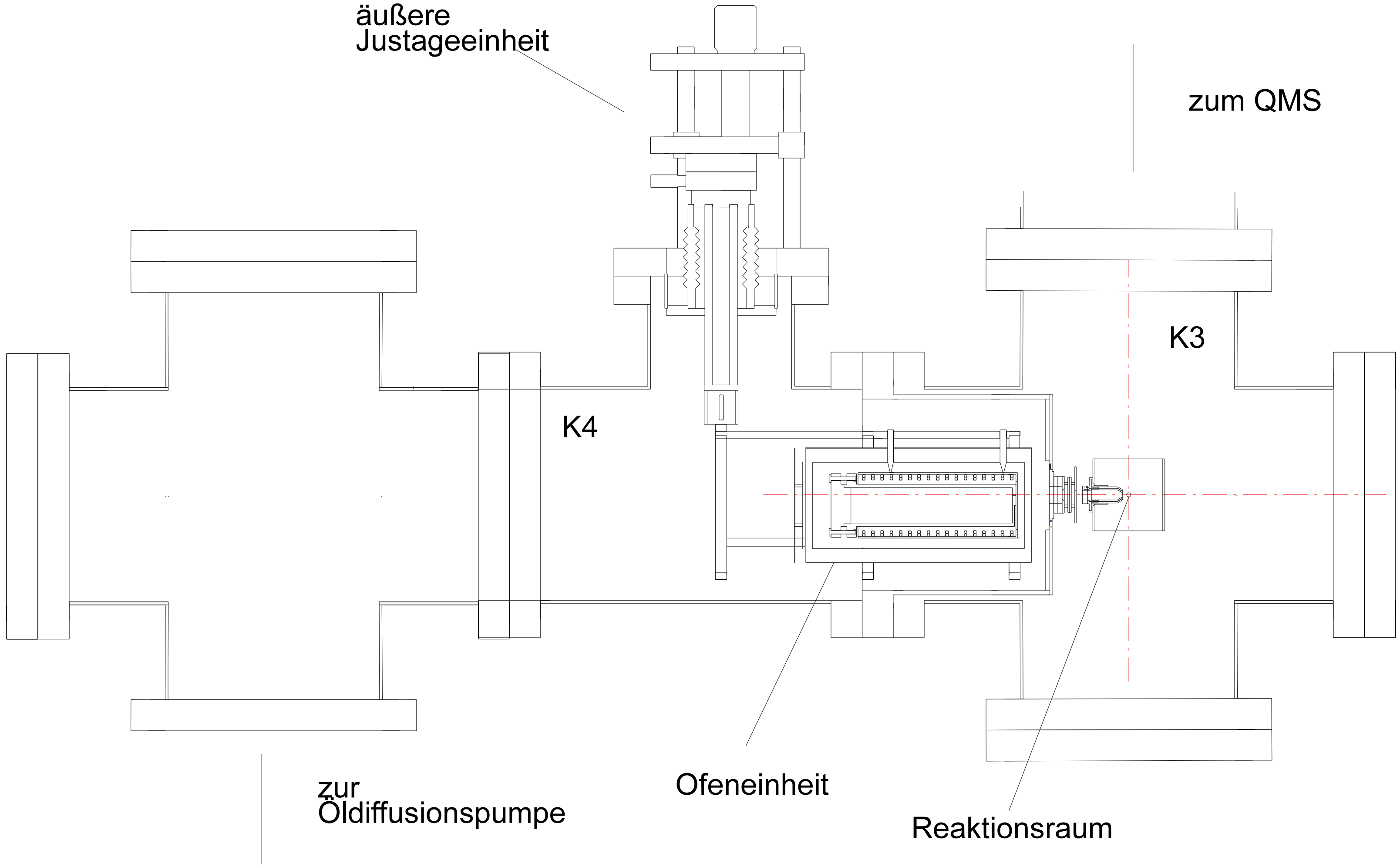


Abbildung 2.18: Schnittzeichnung durch die Ofenkammer und die angrenzende Massenspektrometrische Meßkammer.

mithilfe eine Fernrohrs die Blendenanordnung und die Kartuschenöffnung auf die Strahlachse senkrecht zum Metastabilenstrahl ausgerichtet. Tests haben gezeigt, daß nach dem Abpumpen der Ofenkammer und dem Hochheizen des Ofens keine Nachjustage des Ofens notwendig sind. Nach längerer Betriebszeit kann es vorkommen, daß sich die Haltestifte der Ofeneinheit lockern, dann muß der Ofen neu einjustiert werden. Durch ein Sichtfenster an der dem Ofen gegenüberliegenden Seite kann jederzeit bei geheiztem Ofen die Lage der Ofenöffnung optisch überprüft werden. Das Kreuzstück dient als Übergangsflansch zur Öldiffusionspumpe.

Abschätzung der Heizleistung

Durch das Anbringen der Wärmeschilde können die Wärmeverluste und somit die benötigte elektrische Heizleistung reduziert werden. Nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz geht von einem (schwarzen) Körper aufgrund seiner Temperatur T eine Strahlungsleistung P aus:

$$P = \sigma\epsilon A T_1^4. \tag{2.13}$$

Dabei ist σ = 5.671·10^{-8} W/(m^2 K^4) die Strahlungskonstante, ϵ der Emissionsgrad der strahlenden Fläche, A die Oberfläche des Körpers, von der die Strahlung ausgeht und T_1 die Temperatur des Strahlers. Gleichzeitig absorbiert der Körper die aus der Umgebung kommende Strahlung der Leistung P = $\sigma\epsilon A T_2^4$. Sind strahlende und absorbierende Fläche gleich groß, so gilt für die Strahlungsleistung eines Körpers:

$$P = \sigma\epsilon A \left(T_1^4 - T_2^4\right) \tag{2.14}$$

Die Wirkung der Reflexionsschilde ist umso effektiver, je geringer deren Emissionsgrad ist. Für die Leistung, die von einer heißeren Fläche der Ausdehnung A_n auf eine sie vollständig umgebende Fläche der Größe $A_{(n+1)}$ übertragen wird, gilt [vA73]:

$$P_{n,n+1} = \frac{A_n A_{(n+1)} \epsilon_n \epsilon_{n+1} \sigma}{A_{n+1}\epsilon_{n+1} + A_n \epsilon_n \left(1 - \epsilon_{n+1}\right)} \left(T_n^4 - T_{n+1}^4\right) \tag{2.15}$$

Betrachtet man (n+1) umeinander angeordnete Flächen im thermischen Gleichgewicht, wobei die Fläche 0 der Heizungseinheit und die Fläche n der Innenfläche des Kühlzylinders entspricht; dazwischen sind dann (n-1) Reflexionsschilde angebracht. Ist der Emissionskoeffizient ϵ für alle Flächen gleich, und gilt zusätzlich, daß das Verhältnis benachbarter Flächen $A_k/A_{k+1} = \gamma$ konstant ist, läßt sich die erforderliche Leistung einfach berechnen. Unter Gleichgewichtsbedingungen hat für jede Fläche A_k die von ihr ausgehende und auf die Fläche A_{k+1} abgestrahlte Leistung $P_{k,k+1}$ den gleichen Wert. Wäre dies nicht der Fall, so würde eine Fläche, die mehr Strahlungsleistung aufnimmt als sie abgibt, weiter aufgeheizt. Dann läge kein stationärer Zustand vor. Die Leistungsaufnahme für den stationären Zustand ergibt sich dann zu [Cra79]:

$$P = \frac{A_0 \sigma \epsilon}{1 + \gamma\left(1 - \epsilon\right)} \frac{1 - \gamma}{1 - \gamma^n} \left(T_0^4 - T_n^4\right) \tag{2.16}$$

Dabei ist T_0 die Betriebstemperatur [K] und T_n die Kühlungstemperatur. Für das Verhältnis des Leistungsbedarfs mit und ohne Wärmeschilde gilt dann:

$$R = \frac{P\left(n - 1 Schilde\right)}{P\left(kein Schild\right)} = \frac{\left[1 + \gamma^n\left(1 - \epsilon\right)\right]\left(1 - \gamma\right)}{\left[1 + \gamma\left(1 - \epsilon\right)\right]\left(1 - \gamma^n\right)} \leq 1 \tag{2.17}$$

Selbst für schwarze Bleche (ϵ = 1) ergibt sich eine Reduzierung des Leistungsbedarfs, da nur die Innenfläche Leistung absorbiert, aber beide Flächen die Leistung abstrahlen:

$$R = \frac{1-\gamma}{1-\gamma^n}$$

Da das Verhältnis der einzelnen Flächen nicht konstant ist, muß die Gleichung 2.15 für jede Fläche einzeln berechnet werden.

Der Emissionsgrad einer Oberfläche aus Stahlblech variiert zwischen 0.67 für eine Walzhaut und 0.06 bei einem verzinkten Blech [Kuc88]. Während des Ofenbetriebs oxidiert das Blech mit der Zeit und der Emissionsgrad nähert sich dem einer schwarzen Fläche an. In Tab. 2.4 sind für verschiedene Werte von ϵ die benötigte Heizleistung dargestellt. Dabei entspricht die Temperatur T_0 der des Heizkörpers, T_1 und T_2 der der Abschirmbleche und T_3 der Temperatur des Kühlflanschs. Die abstrahlenden Flächen betragen dabei
A_0 = 173 cm^2, A_1 = 368 cm^2, A_2 = 409 cm^2 und A_3 = 490 cm^2. Bei einem Emissionsgrad

ϵ	T_0 [K]	T_1 [K]	T_2 [K]	T_3 [K]	P_m [W]	P_0 [W]
0.6	1000	844	702	308	244	512
0.8	906	760	634	300	244	488
0.8	1000	838	698	310	363	726

Tabelle 2.4: Bei Betrieb des Ofens ohne Hitzeschilde muß die Heizleistung P_0 aufgebracht werden, damit der Heizkörper die Temperatur T_0 erreicht. Bei Verwendung von zwei Hitzeschilden, die die Temperaturen T_1 und T_2 annehmen, kann die benötigte Heizleistung P_m deutlich verringert werden. Die Erhöhung des Emissionsgrads einer strahlenden Fläche führt bei gleicher Heizleistung zu einer niedrigeren Temperatur T_0.

ϵ = 0.6 wird unter den gegebenen Bedingungen eine Heizleistung von P_0 = 512 W benötigt, um den Heizkörper auf eine Temperatur T_0 = 1000 K aufzuheizen. Unter Verwendung von zwei Hitzeschilden, kann die Heizleistung auf 244 W verringert werden. Steigt der Emissionsgrad der Oberflächen z.B. durch Oxidation auf einen Wert von 0.8 an, so wird bei gleicher Heizleistung eine um 94 K geringere Temperatur erreicht. Die benötigten Heizleistungen für eine Temperatur von 1000 K steigen dann auf 726 bzw. 363 an. Der in dieser Arbeit dargestellte Ofen wurde bei Temperaturen zwischen 850 und 1100 K betrieben. Die Heizleistung wird von zwei Mantelheizleitern (Philips Typ SEI20/200) geliefert, die in einer spiralförmigen Nut verlegt sind (vgl. Abb. 2.16). Bei dieser Art des Wärmekontakts kann die Heizleistung eines einzelnen Mantelheizleiters zwischen 100 und 200 W bei optimalem Wärmekontakt betragen [Phi]. Die kalten Enden der Heizleiter sind über eine Parallelschaltung derart miteinander verbunden, daß der elektrische Strom in beiden Leitern entgegengesetzt fließt. Bei einem Widerstand des Heizleiters von R = 6.2Ω wurden Heizleistungen bis zu 280 W erbracht. Bei hohen Temperaturen wurde der Deckel der Kartusche über einen Heizleiter (Typ SEI10/25) zusätzlich geheizt mit einer Heizleistung von bis zu 25 W. Mit dieser Heizleistung kann mit neuen Hitzeschilden, die noch nicht oxidiert sind, eine Temperatur bis zu 1100 K erreicht werden; nach längerem Betrieb führt die Heiszleistung zu einer Temperatur von etwa 910 K.

Zur Berechnung von Dichten des Metallatomstrahls im Reaktionszentrum wird die Deckeltemperatur eingesetzt, die bei sehr hohen Temperaturen niedriger als die Düsentemperatur ist und daher den Dampfdruck in der Kartusche bestimmt. Bei Temperaturen über 960 K ist die Düsentemperatur immer höher als die Deckeltemperatur, sodaß bei der Berechnung der thermischen Geschwindigkeitsverteilung der Atome die Düsentemperatur eingesetzt werden muß.

Effusivstrahlen

Eine charakteristische Größe für die Beschreibung eines Molekularstrahls ist die sogenannte Knudsenzahl K_n:

$$K_n = \frac{\lambda}{d}$$

mit $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n_0\sigma}$ mittlere frei Weglänge, d : Durchmesser der Ofenöffnung, n_0 : Teilchendichte und σ : Stoßquerschnitt

Wird die mittlere freie Weglänge der Teilchen klein gegen den Düsendurchmesser, so bildet sich ein Düsenstrahl mit Überschallcharakter aus. Ein effusiver Strahl bildet sich aus, wenn $K_n \gg 1$, das heißt, die mittlere freie Weglänge λ der Atome im Ofen ist groß gegen den Durchmesser d der Düse, durch die die Expansion ins Vakuum stattfindet. Die Teilchen treten dann ohne gegenseitige Wechselwirkung durch Stöße im Düsenbereich aus dem Reservoir ins Vakuum. Ist außerdem die ausströmende Gasmenge so klein, daß der thermodynamische Zustand im Ofen sich durch das Ausströmen nicht ändert, so entspricht die Geschwindigkeitsverteilung im Strahl derjenigen im Ofen. Dadurch bleibt die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung erhalten. Für die Dichte der Teilchen, deren Geschwindigkeitsbeitrag im Intervall [v,v + dv] liegt, gilt bei der Temperatur T:

$$N(v)dv = K_M v^2 exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv \tag{2.18}$$

mit

$$K_M = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{2.19}$$

Dabei ist m die Teilchenmasse und k = $1.38{\cdot}10^{-23}$ JK^{-1} die Boltzmann-Konstante. Abb. 2.19 zeigt die Geschwindigkeitsverteilungen der verwendeten Metalle Calcium, Strontium und Ytterbium nach Gl. 2.18 bei typischen experimentellen Bedingungen. Die mittleren Geschwindigkeiten sind dabei $\overline{v}_{Ca}$ = 699 m/s, $\overline{v}_{Sr}$ = 457 m/s und $\overline{v}_{Yb}$ = 325 m/s.

Bei Molekülen bleiben neben der Translationstemperatur T auch die Rotations-und Vibrationstemperatur erhalten. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich, daß der Strahl mit einer breiten Winkelverteilung aus der Düse austritt. Ist ϑ der Winkel, den die Flächennormale der Austrittsfläche mit der Fortbewegungsrichtung der Teilchen einschließt, so gilt für die Teilchenzahldichte in Abhängigkeit vom Abstand R zur Düse folgendes:

$$n\left(R,\vartheta\right) = n_0\left[\frac{d}{4R}\right]^2 cos\vartheta \tag{2.20}$$

Dabei ist n_0 die Teilchenzahldichte im Reservoir und d der Durchmesser der Düsenöffnung.

Für die Dichte im Reservoir gilt:

$$n_0 = \frac{p_0}{kT} \tag{2.21}$$

p_0 ist der Druck im Reservoir und T die Temperatur.

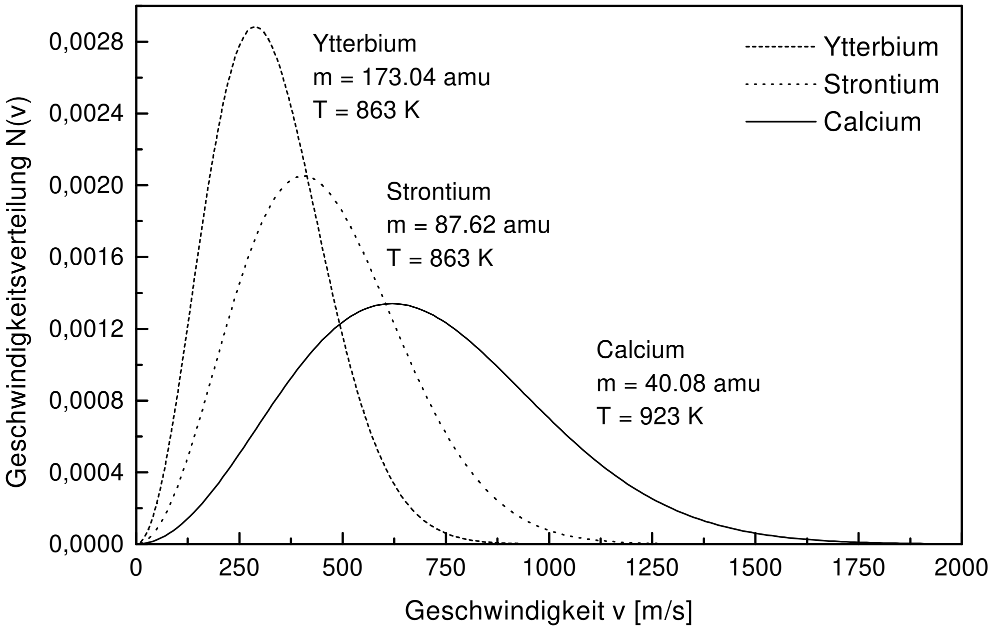


Abbildung 2.19: Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für die Metalle Ca, Sr und Yb unter typischen experimentellen Bedingungen.

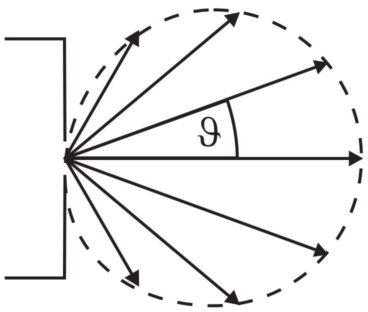


Abbildung 2.20: Bei einem Effusivstrahl ist die Teilchendichte abhängig von cosϑ, wobei ϑ der Winkel zwischen der Flächennormalen der Austrittsfläche und der Bewegungsrichtung der Teilchen ist.

Der Abstand der Düsenöffnung zum Reaktionszentrum beträgt R = 80(3) mm. Durch die letzte kollimierende Blende des Metallatomstrahls breitet sich dieser im Reaktionszentrum in einem Raumwinkel von Ω = 0.0375 sr aus. In diesem Bereich ist cos$\vartheta \sim 1$. Die Dampfdruckkurve wird beschrieben durch

$$log\,p\ \text{[Pa]}\ = 5.006 + A + \frac{B}{T} + ClogT \qquad (2.22)$$

Die Parameter der Dampfdruckkurven sind in Tab. 2.5 zusammengefaßt.

Atom	A	B	C
Ca	10.127	-9517	-1.4030
Sr	9.226	-8572	-1.1926
Ba	12.405	-9690	-2.2890
Yb	9.111	-8111	-1.0849

Tabelle 2.5: Parameter der Dampfdruckkurven für Calcium, Strontium und Ytterbium. Die Daten sind [CRC00] entnommen.

Ca	$\overline{m}$ = 40.08	Sr	$\overline{m}$ = 87.62	Yb	$\overline{m}$ = 173.04
^{40}Ca	96.947%	^{84}Sr	0.56%	^{168}Yb	0.135%
^{42}Ca	0.646%	^{86}Sr	9.86%	^{170}Yb	3.03%
^{43}Ca	0.135%	^{87}Sr	7.02%	^{171}Yb	14.31%
^{44}Ca	2.083%	^{88}Sr	82.56%	^{172}Yb	21.82%
^{46}Ca	0.186%			^{173}Yb	16.13%
^{48}Ca	0.18%			^{174}Yb	31.84%
				^{176}Yb	12.73%

Tabelle 2.6: Isotopieverteilungen der Elemente Calcium, Strontium und Ytterbium [CRC00].

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an den Erdalkalimetallen Calcium und Strontium und an Ytterbium durchgeführt. Die Isotopieverteilung dieser Elemente ist in Tab. 2.6 dargestellt.

2.3.2 Testmessungen

Anhand des Penning-Ionisationsprozesses

$$He^* \left(2^1S_0, 2^3S_1\right) + Ca \rightarrow He + Ca^+ + e^- \tag{2.23}$$

wird der Anstieg der Zählrate der positiven Ca-Ionen als Funktion der Ofentemperatur und die Stabilität des Ionensignals gemessen.

In Abb. 2.21 ist die absolute Zählrate und eine theoretische Zählrate aufgetragen. Die theoretische Zählrate ergibt sich aus

$$Z = \left(n_0\sigma_0 + n_1\sigma_1\right) n_{Ca} V \epsilon \overline{v}_{rel} \tag{2.24}$$

mit

n_0	:	Dichte der He* (2^1S_0)-Atome
n_1	:	Dichte der He* (2^1S_1)-Atome
σ_0	:	Wirkungsquerschnitt Penning-Ionisation He* (2^1S_0)
σ_1	:	Wirkungsquerschnitt Penning-Ionisation He* (2^3S_1)
n_{Ca}	:	Dichte der Ca-Atome
V	:	Reaktionsvolumen
ϵ	:	Nachweiswahrscheinlichkeit der positiven Ionen
$\overline{v}_{rel}$	:	mittlere Relativgeschwindigkeit.

Dabei wurden als Penning-Ionisationsquerschnitte die theoretischen Daten von Ruf et al. [RYH+96] verwendet. Für kleine Energien läßt sich der Verlauf des Wirkungsquerschnitts durch

$$\sigma_0 = 836\ \mathring{A}^2\,(E[\mathrm{meV}])^{-\frac{1}{3}} \tag{2.25}$$

$$\sigma_1 = 420\ \mathring{A}^2\,(E[\mathrm{meV}])^{-\frac{1}{3}} \tag{2.26}$$

annähern. Für das Verhältnis der Dichten gilt [Kau96, WHRH98]

$$\frac{n_3}{n_1} \sim \frac{\dot{j}_3}{\dot{j}_1} = 6 \pm 10\% \tag{2.27}$$

Zur Kontrolle des Anstiegs der Zählrate wurde in Abb. 2.21 für das Produkt $V\epsilon\overline{v}_{rel}$ ein geeigneter konstanter Wert angenommen, sodaß der Verlauf beider Kurven leichter vergleichbar ist. Die Abweichung zwischen experimentellen und theoretischen Werten beträgt bis zu 15%. Abb. 2.22 zeigt das Verhalten des Ca^+-Signals als Funktion der Zeit, beim Hochheizen des Ofens auf eine Temperatur von 940 K und die Stabilität des Ionensignals über mehrere Stunden. Es zeigt sich, daß das Signal Schwankungen um ± 6% aufweist.

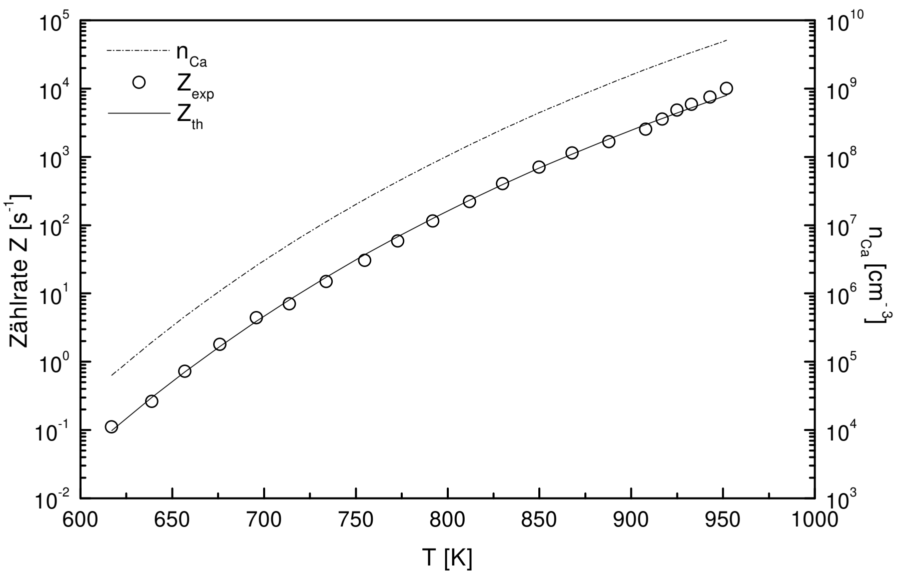


Abbildung 2.21: Anstieg des positiven Ionensignals aus dem Prozeß He* $(2\,^1S_0, 2\,^3S_1)$ + Ca → He + Ca^+ + e^- als Funktion der Deckeltemperatur. Dargestellt sind zusätzlich der Verlauf der Calcium-Dichte n im Reaktionsraum und der Verlauf einer theoretischen Zählrate unter Verwendung der von Meyer et. al. [RYH+96] berechneten Wirkungsquerschnitte für die Penningionisation.

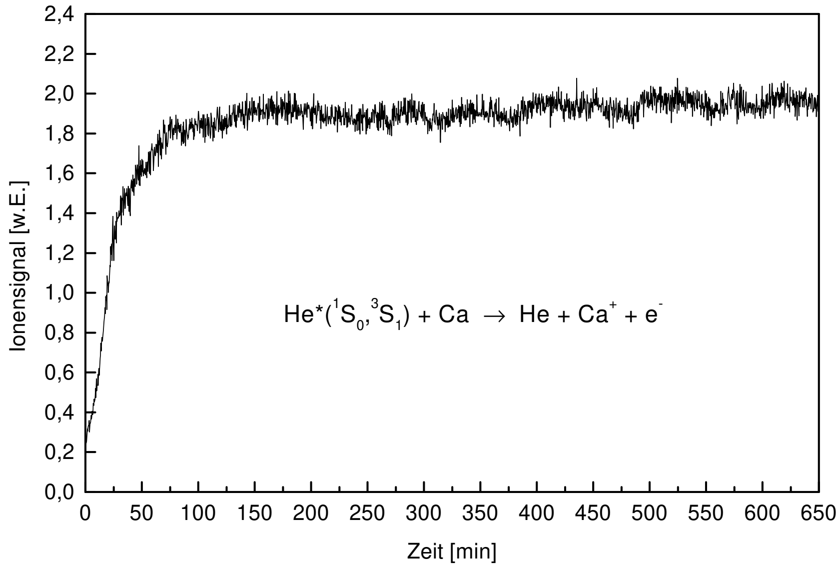


Abbildung 2.22: Zeitlicher Verlauf des positiven Ionensignals aus dem Prozeß He* $\left(2\,^1S_0, 2\,^3S_1\right)$ + Ca $\rightarrow$ He + Ca$^+$ + e$^-$ beim Hochheizen des Ofens auf eine Temperatur von 940 K.

2.4 Das Quadrupol-Massenspektrometer

Der massenselektive Nachweis der positiven oder negativen Ionen erfolgte mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers, das bereits in früheren Arbeiten von K. Harth für Elektronentransferexperimente [Har87, HRH89] und von D. Klar zur Untersuchung der Anlagerung freier Elektronen eingesetzt wurde [KRH92b, KRH92a, Kla93]. In der Arbeit von T. Roth [Rot98] wurde es zum Nachweis positiver Produktionen verwendet, wobei eine Modifikation des Reaktionsraums und die anschließende Optimierung des Massenspektrometers hinsichtlich Massenauflösung und Transmission durchgeführt wurden. Die Modifikation des Reaktionsraums bestand darin, daß ein mit Teflon ausgekleidetes Metallrohr, in dem der extern in einer Mikrowellenentladung erzeugte atomare Wasserstoff zugeführt wurde, nahe an das Reaktionszentrum herangebracht wurde. Die gegen den übrigen Reaktionsraum isolierte Driftröhre konnte auf ein Potential gelegt werden. Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurde ein spezieller Gaseinlaß konstruiert, der aus einem doppelwandigem Röhrchen besteht, das zum Reaktionsraum hin konisch zuläuft.Die Öffnung des inneren Röhrchens stellt dabei zugleich die kollimierende Blende für den Metallatomstrahl dar. Das doppelwandige Rohr ist gegen den Reaktionsraum isoliert angebracht und kann so auch auf ein Potential gelegt werden, wodurch die massenabhängige Transmissionseigenschaft des Massenspektrometers erheblich variiert werden kann.

In Abb. 2.23 ist eine Schnittzeichnung durch den Reaktionsraum und die Ionenoptik des Quadrupol-Massenspektrometers zu sehen. Im Reaktionszentrum kreuzen sich der Metastabilenstrahl und der Metallatomstrahl unter einem Winkel von 90°. Durch den konischen Gaseinlaß kann ein Meßgas eingelassen werden, dessen Dichteverteilung keiner diffusen Verteilung ent-

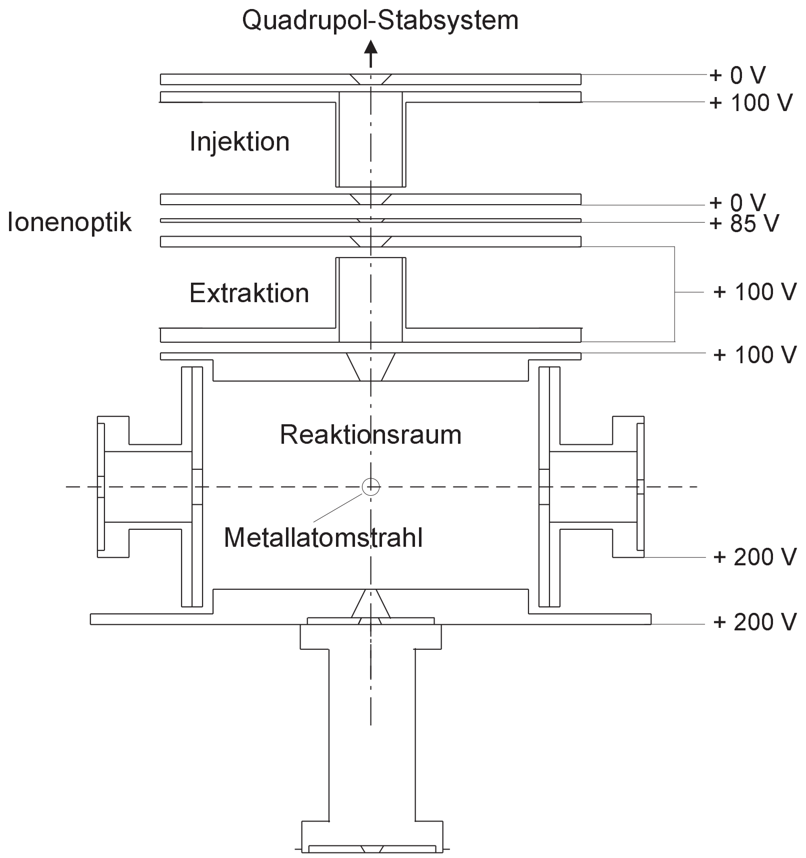


Abbildung 2.23: Schnittzeichnung durch den Reaktionsraum und die Ionenoptik des Quadrupolmassenspektrometers. Die angegebenen Potentiale liegen beim Nachweis positiver Ionen vor.

spricht. Durch die konisch zulaufende Form tritt im Reaktionzentrum eine erhöhte Dichte auf. So kann man bei Reaktionen mit dem Meßgas hohe Zählraten erreichen, obwohl der diffuse Untergrundsdruck im Reaktionsraum nur geringfügig ansteigt. Zur Bestimmung von absoluten Querschnitten kann man über einen Gaseinlaß direkt an der Reaktionsraumwand oder an der Außenwand der gesamten Meßkammer das Meßgas einlassen. Die Teilchendichte des sich diffus verteilenden Gases kann dann über den Druckanstieg in der Kammer bestimmt werden. Der Reaktionsraum ist im Innenraum zylinderförmig mit einem Durchmesser von ϕ = 48 mm und einer Höhe von 30 mm. Die Grundfläche der Außenwand ist quadratisch mit abgerundeten Kanten. Deckel- und Bodenplatte sind isoliert am Reaktionsraum befestigt. Zur Verringerung von elektrischen Felddurchgriffen sind an drei Außenwänden Rohrstutzen angebracht. Die den Metastabilenstrahl kollimierende Blende ist an einem der Aufsätze befestigt. Um zu verhindern, daß die beim Auftreffen der metastabilen Atome oder Photonen auf diese Blende erzeugten Elektronen in den Reaktionsraum gelangen, ist dieser Zylinderaufsatz gegen den Reaktionsraum isoliert und über eine geeignete Potentialdifferenz werden die Elektronen abgezogen. Die kollimierende Blende (ϕ = 3 mm) bestimmt den von der Metastabilenquelle eingesehenen Raumwinkel zu $\Omega = 9.56{\cdot}10^{-6}$ sr. Die Austrittsblende des Metastabilenstrahls hat einen Durchmesser von ϕ = 5 mm. Der konische Gaseinlaß ist isoliert gegen den Reaktionsraum angebracht.

Die innere Öffnung (ϕ = 3 mm) kollimiert den Metallatomstrahl, der am gegenüberliegenden Zylinderaufatz eine Austrittsblende (ϕ = 5 mm) passiert. Der Metallatomstrahl trifft dann auf ein Sichtfenster, an dem, da es nicht geheizt wird, das Metall kondensiert. Durch dieses Sichtfenster kann während des Ofenbetriebs die Justage der Düsenöffnung optisch überprüft werden.

Die elektrostatische Ionenoptik, die sich an den Reaktionsraum anschließt, besteht aus einer Reihe von gegeneinander isoliert angebrachten Blenden, Rohr- und Einzellinsensystemen. Die Ionenoptik soll zum einen, in Verbindung mit den Elementen des Reaktionsraums, eine möglichst effiziente Extraktion der Ionen aus dem Reaktionsraum bewirken. Zum anderen soll sie die extrahierten Ionen auf die Eintrittsblende (ϕ = 3 mm) des Massenanalysators abbilden. Reaktionsraum und Ionenoptik sind aus unmagnetischem Edelstahl gefertigt und so über Führungswellen montiert, daß sie auf einer gemeinsamen Achse mit dem Stabsystem des Massenfilters liegen. Der Quadrupol-Massenfilter besteht aus vier symmetrisch zu einer Achse angeordneten kreisrunden Stäben aus Molybdän, deren Länge 300 mm beträgt. Die Stäbe haben jeweils einen Durchmesser von ϕ = 16 mm und bilden einen Analysekanal mit einer lichten Weite von ϕ = 20.8 mm [Bal84].

Im Stabsystem sind jeweils zwei gegenüberliegende Stäbe elektrisch leitend miteinander verbunden. Zwischen den Stabpaaren wird eine Gleichspannung U, die von einer hochfrequenten Wechselspannung der Amplitude V überlagert wird, angelegt, die vom Steuergerät (Balzers QMG 511) in Verbindung mit einem HF-Generator (Balzers QMH 511) geliefert wird. Der HF-Generator wird über einen Schwingquarz (2.2 MHz) gesteuert und der Ausgangsschwingkreis muß unter Einfluß der Kabelkapazität des Stabsystems auf Resonanz abgestimmt werden. Die Abstimmung des Schwingkreises wurde immer wieder kontrolliert und optimiert. Eine unzureichende Abstimmung des Schwingkreises macht sich vor allem beim Massenscan bemerkbar durch plötzlich auftretende Störsignale im Spektrum. Eine ausführliche Beschreibung der Potentialverhältnisse im Stabsystem, des Prinzips der Massenselektion und deren Bedeutung für den Nachweis schwachgebundener negativer Ionen erfolgt in Abschnitt 2.4.2.

Nach dem Passieren der Austrittsblende des Stabsystems werden die massenselektierten Ionen durch einen Kondensator um 90^o umgelenkt und treffen auf einen Mikro-Channel-Plate-Detektor (MCP) in Chevron-Anordnung. Die Ausgangsladungspulse werden in einem Verstärker (Eingangswiderstand 50Ω) in Spannungspulse umgesetzt, die von einem Constant-Fraction-Diskriminator in TTL-Normpulse umgewandelt werden, welche gezählt werden.

2.4.1 Massenauflösung und Transmission der Ionen

Zur Bestimmung der experimentellen Massenauflösung des Quadrupol-Massenspektrometers eignen sich VUV-Photoionisationsexperimente mit He(Iα)-Strahlung an den Edelgasen Ar, Kr und Xe, deren Wirkungsquerschnitte genau bekannt sind [SY89, FB72]. Die VUV-Photonen gewinnt man dabei entweder aus der Metastabilenquelle, indem man in der Zwischenkammer (EMK) Streugas einläßt oder indem man eine „Photonenquelle“ einbaut, die einen höheren Photonenfluß liefert als die Metastabilenquelle. Eine detailliertere Darstellung dieser Photonenquelle findet sich bei A. Merz [Mer93]. Von T. Roth wurden nach dem Aufbau des Quadrupol-Massenspektrometers im Vorfeld seiner Arbeiten umfangreiche Untersuchungen zur systematischen Optimierung des Ionennachweises bezüglich Transmission, Massenauflösung und Peakform durchgefährt. In Anlehnung an diese Ergebnisse mußten das Potential des

Gaseinlasses, der in den Reaktionsraum ragt, und die Massenauflösung (vgl. Abschnitt 2.4.2) als empfindlichste Größen jeweils optimiert werden.

Massenauflösung

Das Auflösungsvermögen R = M/ΔM gibt das Verhältnis der Massenzahl M zu einem in Masseneinheiten ausgedrückten Abstand ΔM an. Für die Angabe von ΔM ist es üblich, die Breite bei 10% oder 50% der Peakhöhe anzugeben. In Abb. 2.24 ist das Massenspektrum photoionisierter Xenon-Atome dargestellt. Die relativen Intensitäten stimmen gut mit den natürlichen Isotopenhäufigkeiten überein, der Untergrund beträgt $< 1\mathrm{s}^{-1}$.

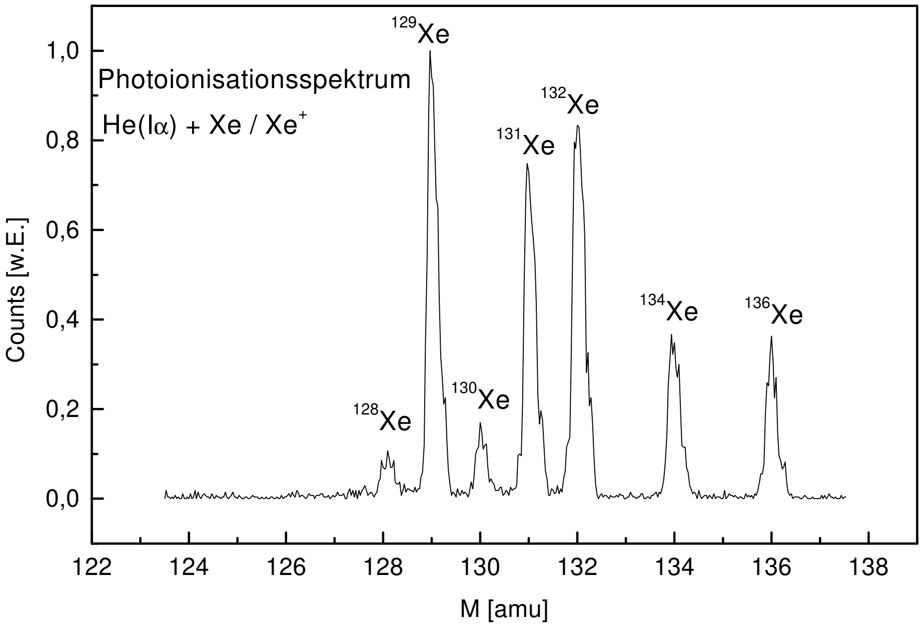


Abbildung 2.24: Massenspektrum für den Photoionisationsprozeß He*(Iα) + Xe

Typische Werte für das Auflösungsvermögen der in dieser Arbeit relevanten Massenbereiche sind in Tab. 2.7 zusammengefaßt. Sie wurden aus Photoionisationsspektren ermittelt. Es hat

Ion	Ar^+	Kr^+	Xe^+
Masse [amu]	40	84	132
$R_{50\%}$	260	500	520
$R_{10\%}$	140	260	265

Tabelle 2.7: Auflösungsvermögen R des Quadrupolmassenspektrometers [Rot98]

sich gezeigt, daß nach längerem Betrieb des Metallatomstrahlofens sich die Abbildungseigenschaften des Quadrupol-Massenspektrometers hinsichtlich Auflösungsvermögen und

Peakprofil verschlechtert haben. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich Metalle an den Oberflächen der Blenden abgesetzt haben und dort Störpotentiale erzeugen.

Transmission positiver Ionen

Zur Bestimmung absoluter Ratenkoeffizienten ist die massenabhängige Transmission des Analysesystems von Bedeutung, die sich aus der Transmission der Ionen durch die Ionenoptik, das Stabsystem und der Nachweiseffizienz des Detektors zusammensetzt. Die Transmission gibt den detektierten Anteil der im Reaktionsvolumen entstandenen Ionen einer bestimmten Masse und Ladung an. Die absolute Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit der Ionen ist äußerst schwierig, jedoch kann man mithilfe bekannter Reaktionsquerschnitte den relativen Verlauf der Transmission als Funktion der Masse gut bestimmen. Die Kenntnis des relativen Verlaufs ist für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente ausreichend. Wie bei der Bestimmung der Massenauflösung eignen sich auch zur Bestimmung der Transmissionseigenschaften des Quadrupol-Massenspektrometers Untersuchungen der Photoionisation an verschiedenen Gasen, da die Photoionisationsquerschnitte sehr gut bekannt sind. In Tab. 2.8 sind sie für die untersuchten Testgase zusammengefaßt.

Testgas	H_2^+	N_2^+	O_2^+	Ar^+	Kr^+	Xe^+
$\sigma_{tot}\,[10^{-18}cm^2]$	$6.47^{+0.05}_{-0.05}$	$22.78^{+0.18}_{-0.18}$	$22.95^{+0.18}_{-0.18}$	$35.98^{+0.29}_{-0.29}$	$38.31^{+0.31}_{-0.31}$	$31.71^{+0.25}_{-0.25}$

Tabelle 2.8: Die Photoionisationsquerschnitte für He(Iα,58.43 nm)-Strahlung der verwendeten Eichsysteme sind den Arbeiten von J. Samson et al. [SY89] und J. Fryar und R. Browning [FB72] entnommen.

Zur Bestimmung der Transmission wird die experimentelle Zählrate der Ionen am MCP-Detektor mit einer aus den Photoionisationsquerschnitten ermittelten theoretischen Zählrate verglichen. Dazu muß die Ionisationslänge l_{eff} und die Dichte n(T) des Testgases im Reaktionsvolumen abgeschätzt werden. Mit dem Photonenfluß Φ gilt dann für die gesamte Ionenbildungsrate $I_0(T^+)$:

$$I_0(T^+) = \Phi\sigma_{tot}(T^+)n(T)l_{eff}$$

Das vom Nachweissystem eingesehene Reaktionsgebiet entspricht entlang dem Metastabilenstrahl einer effektiven Ionisationslänge $l_{eff} \sim 5$ mm. Der Photonenfluß der He(Iα)-Strahlung ergibt am Elektronenemissionsdetektor $\Phi = 2{\cdot}10^9\ s^{-1}$. Die Dichte des Testgases wird über den Druckanstieg in der Meßkammer ermittelt, der mit einem gasartabhängigen Faktor korrigiert werden muß. Wird das Meßgas diffus in die Meßkammer und nicht direkt in den Reaktionsraum eingelassen, kann man davon ausgehen, daß der Druckanstieg im Reaktionsraum dem in der gesamten Meßkammer entspricht. Ist η(T) der gasspezifische Korrekturfaktor der Ionisationsmeßröhre, so ergibt sich bei einem Druckanstieg Δp für die Dichte im Reaktionsraum:

$$n(T) = \frac{\Delta p}{\eta k_B T}$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Meßgases.

Aus den Massenspektren, die auch zur Bestimmung der Massenauflösung dienten, wurde so die relative Transmission des gesamten Analysesystems ermittelt. Abb. 2.25 zeigt das Ergebnis als Funktion der Masse des Testgases, wobei der Wert für N_2 auf Eins gesetzt wurde. Zu den Fehlergrenzen tragen neben den Referenzdaten und der Zählstatistik hauptsächlich die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Teilchendichte im Reaktionszentrum bei. Man sieht, daß

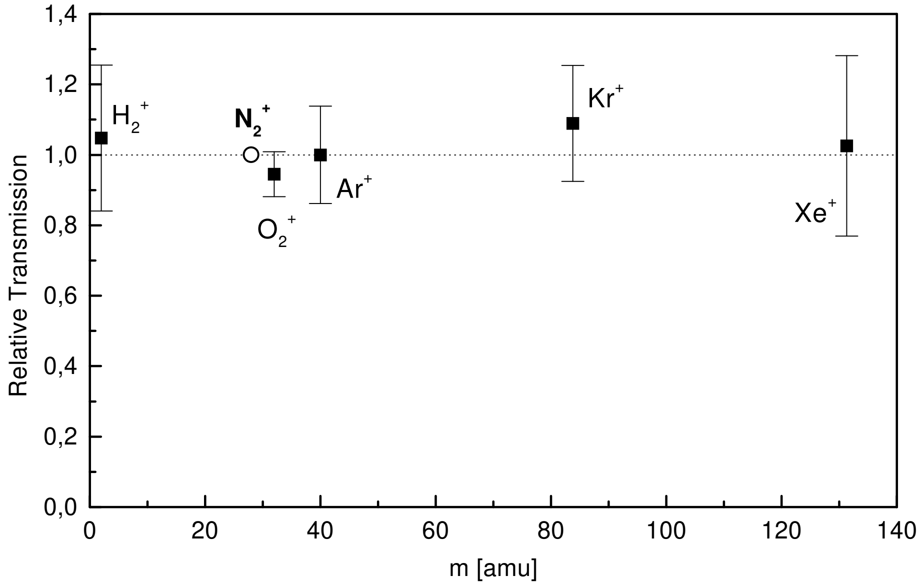


Abbildung 2.25: Transmission der positiven Ionen (Zählrate im Maximum des Massenpeaks) im Quadrupol-Massenspektrometer in Abhängigkeit von der Masse der Ionen

die Transmission relativ wenig mit der Masse variiert, sodaß man näherungsweise von einer massenunabhängigen Nachweiseffizienz des Analysesystems ausgehen kann.

In absoluten Werten liegt die Transmission im Bereich von 10-30%. Für die Mikro-Channel-Plate-Detektoren wird für Kationen mit einer Energie von 2 keV eine typische Nachweiseffizienz von 40-50% angegeben [BGRZ95]. Dies bedeutet, daß durch die Extraktion der Ionen aus dem Reaktionsvolumen, die Ionenoptik und die Massenselektion im Spektrometer keine allzu hohen Verluste entstehen.

Für eine bestimmte Masse kann die Transmission auf Kosten der Auflösung durch Variation des Gaseinlaß-Potentials oder der Veränderung der Resolution des Quadrupol-Massenspektrometers erhöht werden. Für die Bestimmung relativer Ratenkoeffizienten ist es jedoch wichtiger, daß bei konstanten Potentialeinstellungen eine massenunabhängige Nachweiseffizienz des Analysesystems gewährleistet ist.

Transmission negativer Ionen

Bei dem Nachweis negativer Produkt-Ionen werden die Potentiale am Reaktionsraum, der Ionenoptik und der Umlenkeinheit einfach umgepolt. Am MCP-Detektor müssen ebenfalls die Potentiale verändert werden, wie es in Abb. 2.26 dargestellt ist. Wenn die positiven

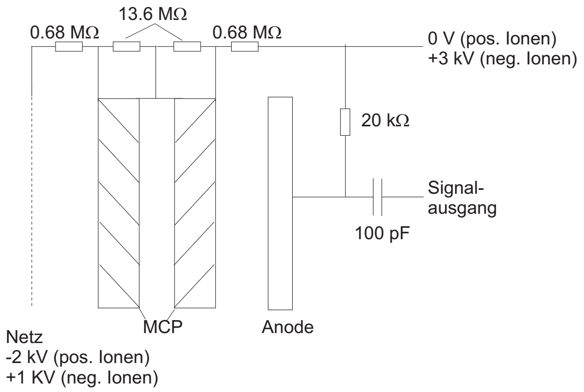


Abbildung 2.26: Potentiale am Micro-Channel-Plate-Detektor beim Nachweis positiver oder negativer Ionen.

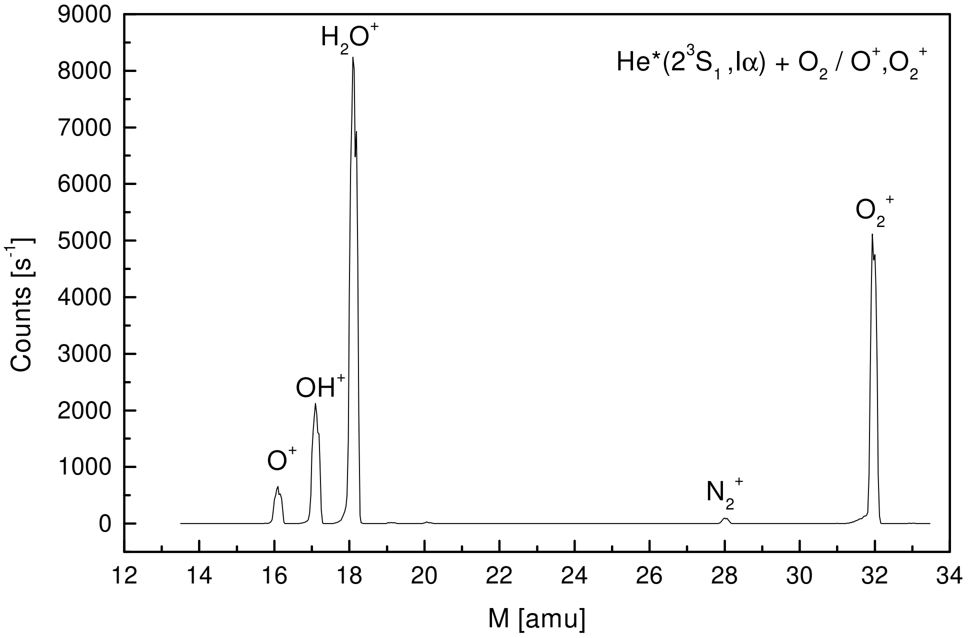
und negativen Ionen am gleichen Ort entstehen, sollten die Extraktion der Ionen aus dem Reaktionraum und die Abbildungseigenschaften der Ionenoptik durch die Vorzeichenänderung der Potentiale erhalten bleiben. Die Nachweiseffizienz am MCP-Detektor kann für positive und negative Ionen unterschiedlich sein, da die Ionenenergie beim Eintritt auf die MCP-Oberfläche für positive und negative Ionen verschieden ist. Diese Annahmen gelten nur unter der Voraussetzung, daß die negativen Ionen bezüglich Lebensdauer und Feldeffekten genügend stabil sind.

Zum Vergleich der Transmission negativer und positiver Ionen eignet sich das folgende Testsystem:

$$\begin{aligned} He^*\left(2^1S_0, 2^3S_1\right) + O_2 &\rightarrow He + O_2^+ + e^-(PI) \\ &\rightarrow He + O + O^+ + e^-(DI) \\ &\rightarrow He + O^+ + O^-(PB) \end{aligned}$$

Die Wirkungsquerschnitte für den Prozeß der Penning-Ionisation (PI), der dissoziativen Ionisation (DI) und der Ionen-Paarbildung (PB) sind der Arbeit von West et. al. [WCD$^+$74] entnommen:

In Abb. 2.27 ist das gemessene Massenspektrum der positiven Ionen dargestellt. Aus dem Restgas im Reaktionsraum entstehen zusätzlich OH^+-, H_2O^+- und N_2^+-Ionen. Die Bildung von O^+-Ionen aus H_2O-Molekülen ist unter den gegebenen energetischen Bedingungen nicht möglich [SM77]. Zum Vergleich der Transmission positiver und negativer Ionen ist der Vergleich der O^+- und der O^--Zählrate entscheidend, dabei entstehen O^+-Ionen sowohl aus der dissoziativen Ionisation als auch aus der Ionen-Paarbildung (vgl. Tab. 2.4.1). Daraus ergibt sich, daß die O^--Ionen eine um etwa einen Faktor 2 geringere Transmission als die O^+-Ionen aufweisen.



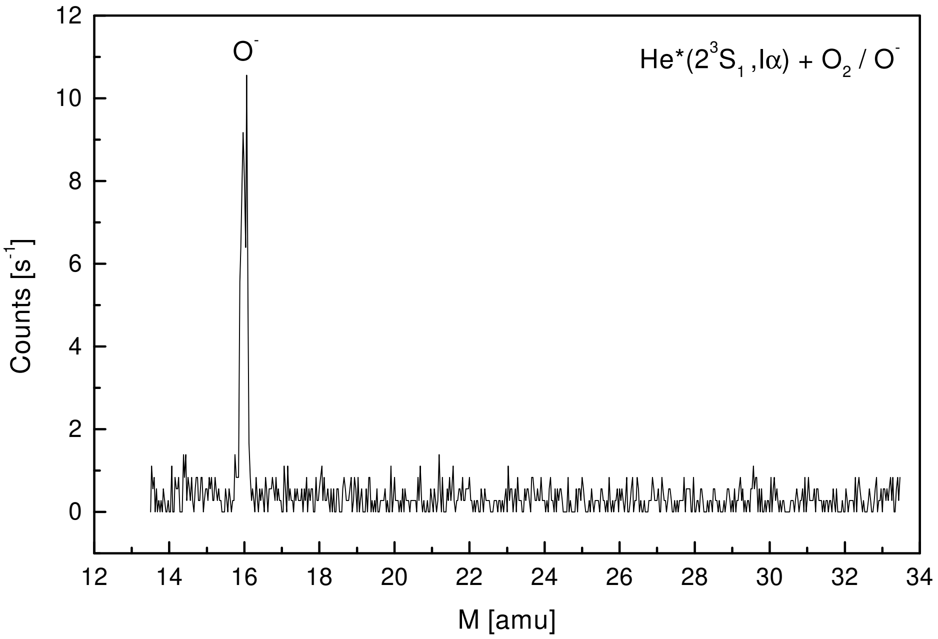


Abbildung 2.27: Penning-, dissoziative Ionisation und Ionen-Paarbildung bei Stößen von $He*(^3S)$ mit O_2

	Totaler Ionisations-Wirkungsquerschnitt $\sigma_{tot}\left(\mathring{A}\right)$	Verzweigungsverhältnisse $\sigma\left(O_2^+\right)/\sigma_{tot}$	$\sigma\left(O^+\right)/\sigma_{tot}$	$\sigma\left(O^-\right)/\sigma_{tot}$
$He^*\left(2\,^1S\right)$	49.9	0.75±0.04	0.25±0.02	(3.0±0.5)·10^{-3}
$He^*\left(2\,^3S\right)$	28.6	0.94±0.05	0.06±0.01	(2.6±0.4)·10^{-3}

Tabelle 2.9: Wirkungsquerschnitte des Testsystems $He^*\left(2\,^1S, 2\,^3S\right)$ + O_2 zum Vergleich der Transmission positiver und negativer Ionen [WCD+74].

2.4.2 Elektrische Feldstärken im Stabsystem

Bei der Untersuchung von Systemen mit sehr geringen Elektronenaffinitäten EA $<$ 10 meV muß man berücksichtigen, daß im Innern des Stabsystems des Quadrupolmassenspektrometers hohe elektrische Feldstärken auftreten, die zu einer Ablösung des Elektrons vom negativen Ion führen können. Daher werden im folgenden zunächst die Potentiale und Feldstärken einer Quadrupollinse und in dem Stabsystem des Quadrupolmassenspektrometers vorgestellt und anschließend die Feldstärken im Stabsystem abgeschätzt. Die Grundgleichungen bei der Berechnung der Abbildungseigenschaften elektrischer und magnetischer Linsen sind die Maxwellgleichungen. [Gro83, Bal84]

Quadrupollinsen

Eine Quadrupollinse besteht aus einer in Abb. 2.28 dargestellten Anordnung von vier kreis-oder hyperbelförmigen Elektroden, die auf positivem oder negativem Potential liegen.

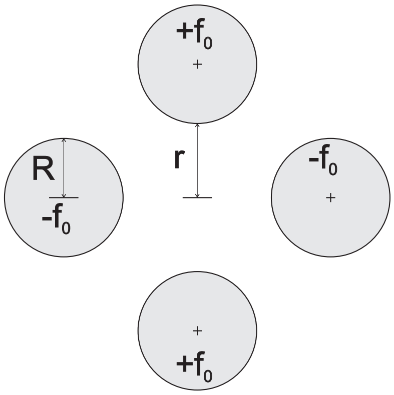


Abbildung 2.28: Quadrupollinse, besetehend aus vier kreis-oder hyperbelförmigen, auf die Achse des Stabsystems ausgerichteten Elektroden, wobei die jeweils gegenüberliegenden auf dem gleichen Potential liegen.

Die elektrischen und magnetischen Felder werden bei dieser Anordnung durch eine Drehung um 180^o um die optische Achse in sich selbst überführt. Dies entspricht dem Übergang
$x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$

Mit der Forderung, daß das elektrische Feld bei dieser Transformation unverändert bleibt, kann man das Potential in Form einer Reihenentwicklung darstellen:

$$\Phi\left(x,y,z\right)=\Phi\left(z\right)-\frac{\Phi''\left(z\right)}{4}\left(x^2+y^2\right)+A\left(z\right)\left(x^2-y^2\right)+... \tag{2.28}$$

$\Phi\left(z\right)$ ist dabei das Potential entlang der optischen Achse. Andere Terme, die x und y in einer ungeraden Potenz enthalten, erfüllen nicht die geforderte Symmetrie und können daher nicht vorkommen. Die Terme sind rotationssymmetrisch zur optischen Achse. Die Funktion A(z) unterliegt keinerlei Einschränkungen und kann so gewählt werden, daß das Gesamtpotential die Laplacegleichung erfüllt. Terme, die das Produkt xy enthalten, können durch geeignete Wahl des Koordinatensystems eliminiert werden. Ein elektrisches Feld, das Gl. 2.28 genügt und bei dem die rotationssymmetrischen Anteile Null sind, nennt man ein Quadrupolfeld. Es hat also die Form

$$\Phi\left(x,y,z\right)=A\left(z\right)\cdot\left(x^2-y^2\right)+... \tag{2.29}$$

Damit höhere Entwicklungsterme wirklich verschwinden, muß A(z) = const. sein. Ein solches Feld erreicht man durch hyperbelförmige Elektroden mit hinreichend großer Ausdehnung in z-Richtung. Die Elektroden müssen abwechselnd auf positivem und negativem Potential $+\Phi_0$ und $-\Phi_0$ liegen. Der konstante Wert von A(z) ist dann gegeben durch

$$A\left(z\right)=\frac{\Phi_0}{{r_0}^2}, \tag{2.30}$$

wobei r_0 der geringste Abstand der Elektrode zur optischen Achse ist. Herstellungstechnisch einfacher und weitgehend üblich ist die Erzeugung eines Quadrupolfeldes durch kreisförmige Elektroden. Man erhält dann zwar Terme mit höheren Potenzen von x und y, aber der führende Term A(z) ändert dadurch seine Form nicht. Die Funktion A(z) ist bei ausreichender Länge L der Elektroden im Innenbereich konstant und ihr Wert ist durch Gl. 2.30 gegeben. An den Enden der Elektroden fällt A(z) stetig auf Null.

Der Quadrupolmassenfilter

Die Elektrodenanordnung eines Quadrupolmassenfilters entspricht der einer Quadrupollinse (Abb. 2.28), und es wird jeweils ein Elektrodenpaar mit einem Potential $+\Phi_0$ und $-\Phi_0$ versorgt. Das Potential Φ_0 enthält aber zusätzlich einen Wechselspannungsanteil

$$\Phi_0=U+V\sin\left(\omega t\right). \tag{2.31}$$

Die Frequenz $\omega/2\pi$ beträgt 2.2 MHz [Bal84]. Da die zugehörige Wellenlänge groß gegenüber der Linearausdehnung der Elektrodenanordnung ist, gelten die Gesetze für statische elektrische Felder. Das Potential im Innenbereich wird auch weiterhin durch Gl. 2.29 beschrieben, nur ist die Funktion A(z) nun auch zeitabhängig. Die Bewegungsgleichungen lauten dann

$$\frac{d^2x}{dt^2}+\left(\frac{2qU}{mr_0^2}+\frac{2qV}{mr_0^2}\cos\,\omega t\right)x = 0 \tag{2.32}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2}-\left(\frac{2qU}{mr_0^2}+\frac{2qV}{mr_0^2}\cos\,\omega t\right)y = 0 \tag{2.33}$$

Die Lösungen der Differentialgleichungen 2.32 und 2.33 sind periodische Funktionen der Zeit mit der Periode T. Im allgemeinen existieren zwei linear unabhängige Lösungen $x_1(t)$ und $x_2(t)$ mit den Eigenschaften

$$\begin{aligned} x_1\,(t+T) &= e^{\mu}\,x_1\,(t) \\ x_2\,(t+T) &= e^{-\mu}\,x_2\,(t) \end{aligned}$$

Alle Lösungen lassen sich als Linearkombinationen aus x_1 und x_2 schreiben und μ ist eine für die Differentialgleichung charakteristische Zahl, die von den Koeffizienten der Gleichung abhängt. Für die beiden Gleichungen in 2.32 und 2.33 gibt es zwei charakteristische Zahlen μ_x und μ_y, die eine unmittelbare physikalische Bedeutung haben. Ist μ reell und ungleich Null, dann enthalten fast alle Lösungen der Differentialgleichung einen exponentiell mit der Zeit anwachsenden Term. Solche Bahnen erreichen beim Durchlaufen des Feldes immer größere Abstände von der Achse. Im Quadrupolmassenfilter landen sie schließlich auf den Elektrodenoberflächen. Diese Lösungen mit reellem $\mu \neq 0$ sind daher "instabile" Bahnen. Ist μ rein imaginär (aber $\mu \neq in\pi$) bleibt der Koordinatenwert von x und y beschränkt und man spricht von "stabilen" Bahnen.

Zusammenfassend läßt sich die Wirkungsweise des Quadrupolmassenfilters so beschreiben: Ionen im erwünschten Massenbereich laufen auf stabilen Bahnen mit imaginären Werten für μ_x und μ_y und erreichen zum großen Teil das Ende des Filters. Ionen mit nicht erwünschten Massen laufen auf instabilen Bahnen mit mindestens einer der Zahlen μ_x und μ_y reell und ungleich Null. Bis auf wenige Ausnahmen durchlaufen diese Ionen den Filter nicht.

Mit geeigneten Substitutionen erhält man aus den Differentialgleichungen 2.32 und 2.33 die Mathieu-Gleichungen ([Gro83], Seite 121ff.)

$$\frac{d^2u}{d\tau^2} + (a + 2b\cos 2\tau)\,u = 0 \tag{2.34}$$

Mit den Gleichsetzungen

$$u = x,\ \tau = \omega t/2,\ a = +8qU/m{r_0}^2\omega^2,\ b = +4qV/m{r_0}^2\omega^2 \tag{2.35}$$

bzw.

$$u = y,\ \tau = \omega t/2,\ a = -8qU/m{r_0}^2\omega^2,\ b = -4qV/m{r_0}^2\omega^2 \tag{2.36}$$

erhält man die Bewegungsgleichungen für die Bahnkomponenten x und y. Die Parameter a und q sind masseabhängig und können durch eine Änderung der Frequenz beeinflußt werden. Im Standardbetrieb des Quadrupols arbeitet man ungefähr bei

$$\frac{a}{q} = \frac{2U}{V} = 0.332...$$

Bei dem hier eingesetzten Quadrupolmassenspektrometer der Fa. Balzers (QMG 511) und dem HF-Generator QMH 511 wird der Gleichspannungsanteil U_0 bei Wahl der zu selektierenden Masse zwischen m = 0 und m = 255 von U_0 = 0 bis U_0 = 1 kV variiert. Das daraus resultierende Potential und die elektrische Feldstärke im Abstand von 1.5 mm von der Achse des Stabsystems ist in Abb. 2.29 als Funktion der Masse m dargestellt.

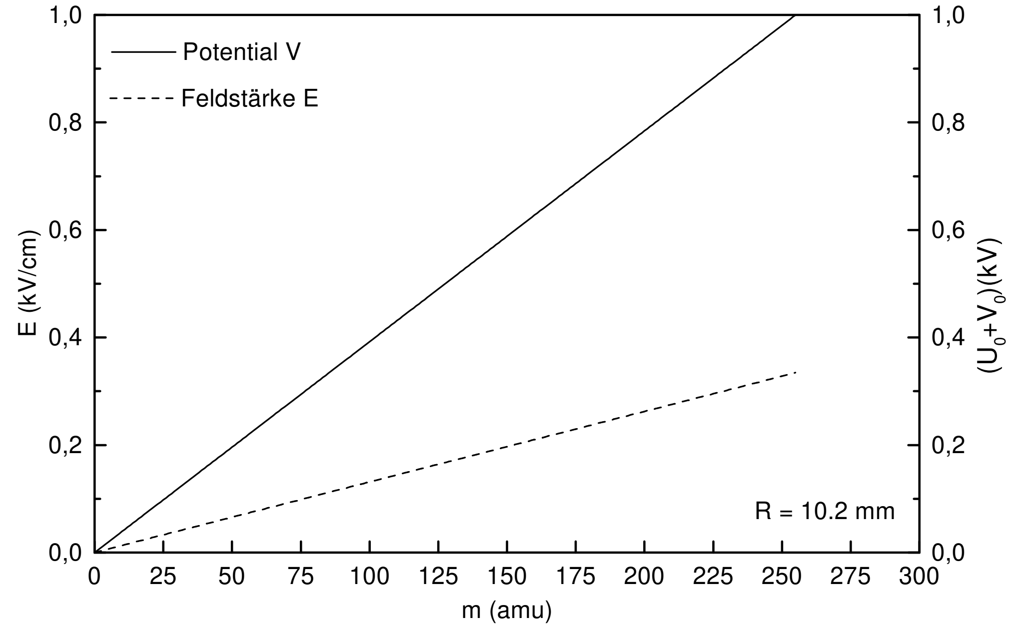


Abbildung 2.29: Gleichspannungspotential U_0 und Feldstärke E im Stabsystem des Quadrupolmassenspektrometers für den Massenbereich m =0..255. Die Feldstärke bezieht sich auf einen Abstand von 1.5 mm von der Achse des Stabsystems.

2.5 Datenerfassung und Auswertung

2.5.1 Datenerfassung

Zur Aufnahme der Massenspektren wurde ein von F. Speckert im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgebautes Datenfassungssystem eingesetzt [Spe90]. Es basiert auf einem AT-kompatiblen PC, der mit einer Multi-Channel-Scaling (MCS)-Karte (Fa. Ortec) ausgestattet ist. Die zu dieser Karte gehörende Software bildet die Grundlage des von F. Speckert realisierten Meßsystems. Der PC enthält außerdem eine programmierbare Zählerkarte mit digitalen Ein-und Ausgängen. Man kann über den digitalen Ausgang der Karte eine binäre, hochpräzise programmierbare Spannungsquelle (Hewlett Packard 6130C) ansprechen, die zum Beispiel zur Versorgung eines Elektronenspektrometers oder, unter Verwendung eines geeigneten Vorwiderstands, auch zum Betrieb von Laserdioden bei der Messung von Dopplerspektren eingesetzt wird. Der Meßablauf wird dann über eine Kommandodatei gesteuert, die abwechselnd Meß- und Eichzyklen enthält, womit Drifts in Elektronen- oder Dopplerspektren ausgeglichen werden können.

Für die Aufnahme von Massenspektren wird die MCS-Karte jedoch im externen Modus betrieben, das heißt, daß die Steuersignale nicht von der programmierten Zählerkarte geliefert werden. Hier wird der Meßablauf vom Steuergerät QMS 511 des Quadrupol-Massenspektrometers bestimmt, das den Beginn eines neuen Spektrendurchlaufs und den Massenvorschub steuert, wobei einer Masseneinheit eine Kanalanzahl von 32 entspricht. Jeder Durchlauf wird sofort zu den vorherigen aufaddiert.

Zur Bestimmung der n-Abhängigkeit des Elektronentransfers wurde immer SF_6 in den Reaktionsraum eingelassen und das SF_6^--Signal mit aufgenommen Dabei wurde das Massenspektrometer so eingestellt, daß in einem Durchlauf nacheinander über die relevanten Massenbereiche gescannt wurde. Da der zweite anregende Laser nicht aktiv stabilisiert wurde, muß die Dauer eines einzelnen Scans so gering sein, daß der Frequenzdrift des Lasers vernachlässigbar ist, da sonst die Fehler beim Vergleich verschiedener Massenpeaks zu groß werden. Die typischen Zeiten für einen einzelnen Massenscan waren immer kleiner als 0.4 s. Ein Vergleich der Ca^-- und SF_6^-- Signale, einmal als getrennte Massenspektren und einmal in einer Messung über beide Massenbereiche aufgenommen, hat gezeigt, daß dies eine ausreichend kurze Zeitdauer ist.

Bei der Aufnahme der Dopplerspektren zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung der metastabilen Atome wurde keine Laserdiode, sondern der Ring-Dye-Laser eingesetzt. Im Verlauf der Diplomarbeit von G. Steiner [Ste97] zeigte sich, daß die Laserdioden, die zur Zustandsselektion von metastabilen Ne-Atomen verwendet wurden, kein single-mode-Spektrum aufwiesen und daher nicht hierfür geeignet sind. Zur Steuerung des Lasers wurde nicht das MCS-System mit der programmierbaren Zählerkarte verwendet, sondern das kommerzielle System TEM-DAT, das an Ein-und Ausgängen sowohl digitale als auch analoge Signale weitergeben kann. Damit ist es möglich, nach dem Durchlaufen einer definierten Spannungsrampe in mehreren Schritten langsam zum Anfangswert zurückzukehren. Dies erhöht die Stabilität des Lasers gegenüber der Steuerung mit dem MCS-System, das in einem einzigen Schritt zum Anfangswert zurückspringt.

2.5.2 Relativenergieverteilung

Die Anregungswahrscheinlichkeit der metastabilen Atome Ne* $(^3P_0,^3P_2)$ in Rydbergzustände Ne**(nl) ist im Mittel $\ll 1$ (vgl. Abschnitt 2.2). Aufgrund der längeren Wechselwirkungszeit mit dem Laserfeld werden langsamere Atome mit einer höheren Effizienz in Rydbergzustände angeregt. Dadurch ist die mittlere Geschwindigkeit $\overline{v}$ der Rydbergatome geringer als die der metastabilen Atome. Um dies zu berücksichtigen, wird für die Dichteverteilung f_R(v) der Rydbergatome folgendes angenommen, wobei f(v) die normierte Dichteverteilung der metastabilen Atome ist (vgl. Gl. 2.3, Seite 12):

$$f_R(v) = K_R \frac{1}{v} f(v) \tag{2.37}$$

Dabei gilt für die Konstante K_R:

$$K_R = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{1}{v} f(v) dv} \tag{2.38}$$

Abb. 2.30 zeigt zum Vergleich die normierten Dichteverteilungen f(v) und f_R(v) der metastabilen Atome, bzw. der Rydbergatome für einen reinen Neon-Strahl und einen mit Helium geseedeten Neon-Strahl. Die mittleren Geschwindigkeiten unterscheiden sich um Δv $\approx$ 20 m/s. Die Energieverteilung der Atomstrahlen ergibt sich aus

$$\int_0^\infty f(E) dE = \int_0^\infty f(v) dv \tag{2.39}$$

zu

$$f(E) = \frac{1}{m} \frac{f(v)}{v}. \tag{2.40}$$

Die resultierende Energieverteilung der metastabilen Atome und der Rydbergatome sind in Abb. 2.30 dargestellt. Die mittlere Energie der Rydbergatome ist einige $\%$ geringer als die der metastabilen Atome.

Aus den bekannten Geschwindigkeitsdichteverteilungen der Rydbergatome kann die Verteilung der Relativenergie der Stoßpartner bestimmt werden. Für die Dichteverteilung $f_v\left(v_{rel}\right)$ der relativen Geschwindigkeit zweier Strahlen, die sich unter einem Winkel θ kreuzen, gilt:

$$f_v(v_{rel},\theta)=\int_0^{\pi-\theta}\frac{v_{rel}}{\sin\theta}f_{v_1}\left(v_{rel}\left(\frac{sin(\alpha)}{sin(\theta)}cos(\theta)+cos(\alpha)\right)\right)f_{v_2}\left(v_{rel}\,\frac{sin(\alpha)}{sin(\theta)}\right)\,d\alpha \quad (2.41)$$

Für den Fall eines Kreuzstrahlexperiments mit θ = 90° vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$f_v\left(v_{rel},\theta\;=\;\pi/2\right)=\int_0^{\pi/2}\;v_{rel}\;f_{v_1}\left(v_{rel}\;cos(\alpha)\right)f_{v_2}\left(v_{rel}\;sin(\alpha)\right)\;d\alpha \qquad (2.42)$$

In Abb. 2.31 ist die resultierende Dichteverteilung der Relativgeschwindigkeit v_{rel} und der Relativenergie E_{rel} beim Prozeß Ne^{**}(nl) + Ca mit einem geseedeten Ne-Strahl dargestellt. Die Verteilung $f(E_{rel})$ ergibt sich dabei aus:

$$f\left(E_{rel}\right)=\frac{1}{\mu}\frac{f\left(v_{rel}\right)}{v_{rel}} \qquad (2.43)$$

Der Unterschied in der Geschwindigkeitsverteilung f(v) der metastabilen Ne^{*}- und der Rydbergatome Ne^{**} (vgl. Abb. 2.30, Seite 55) macht bei der mittleren Relativenergie $\overline{E}_{rel}$ des Stoßsystems Ne-Ca etwa 2% aus. Für die Relativenergieverteilung beim Elektronentransfer auf SF_6, das diffus in den Reaktionsraum eingelassen wird, gilt:

$$f_v^D\left(v_{rel}\right)=\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}f_v\left(v_{rel},\theta\right)\;sin\left(\theta\right)\;d\theta\;d\phi, \qquad (2.44)$$

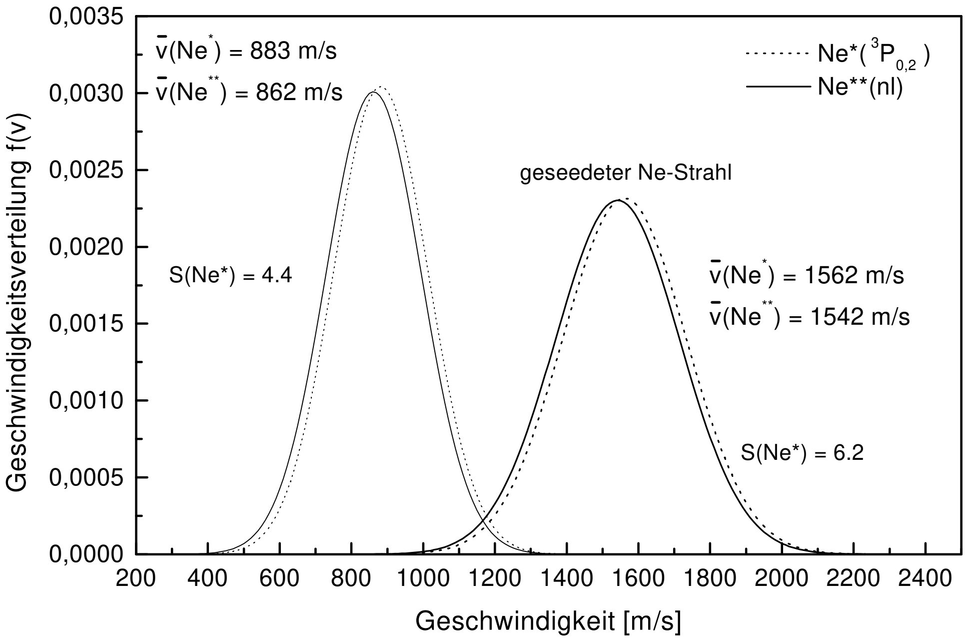
Der Faktor $\frac{1}{4\pi}$ ergibt sich aus der Normierung der Geschwindigkeitsverteilung. In Tab. 2.10 sind die mittleren kinetischen Energien $\overline{E}_{rel}$ zusammengefaßt, die sich bei den experimentellen Bedingungen ergeben.

E [meV]	Ca	Sr	Ba	Yb	SF_6
Ne-Strahl	92	88	-	-	77
He/Ne = 7.7	206	229	239	-	230
Ar-Strahl	99	-	-	94	73

Tabelle 2.10: Mittlere Relativenergien E_{rel} bei den gegebenen experimentellen Bedingungen.

Für den Vergleich mit experimentellen Daten wird der Ratenkoeffizient k berechnet aus (s. 73, Gl. 3.34):

$$k=\int_0^{\infty}\sigma\left(v_{rel}\right)f\left(v_{rel}\right)v_{rel}dv_{rel}$$



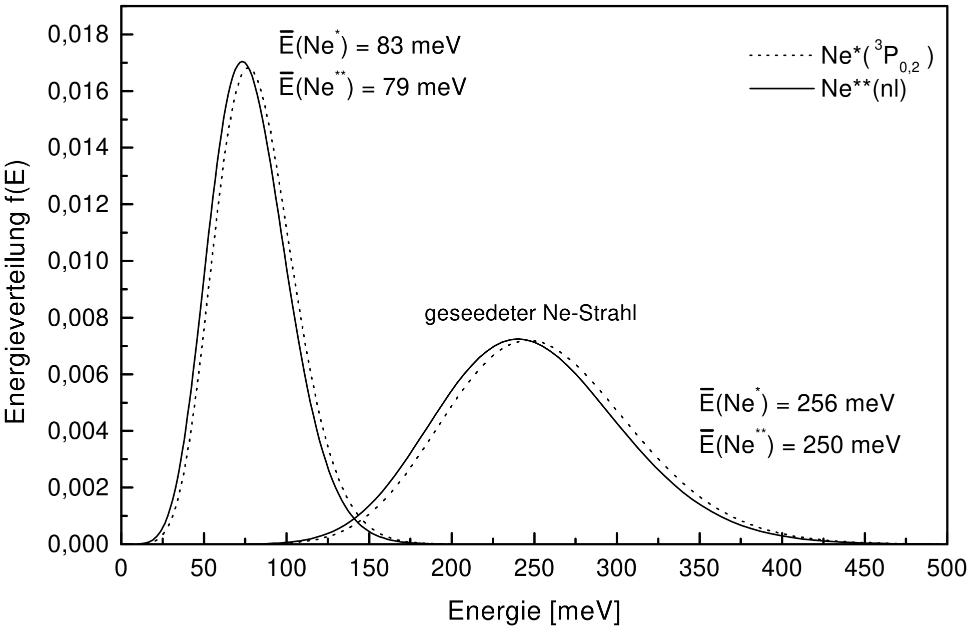
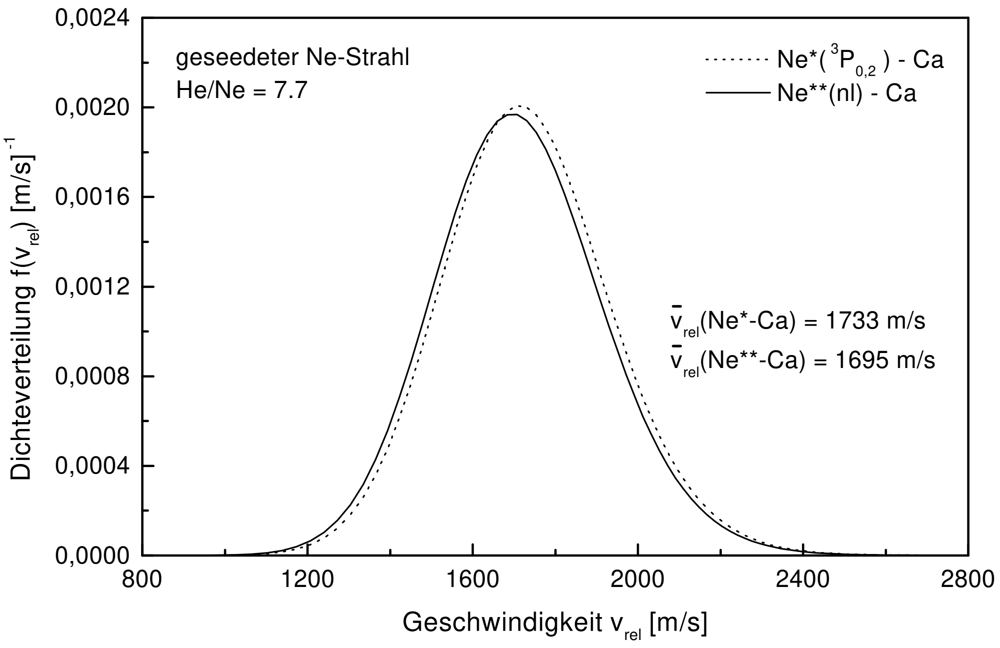


Abbildung 2.30: Vergleich der Geschwindigkeits- und Energieverteilung der metastabilen Atome Ne* $\left({}^3P_0, {}^3P_2\right)$ und der Rydbergatome Ne**(nl).



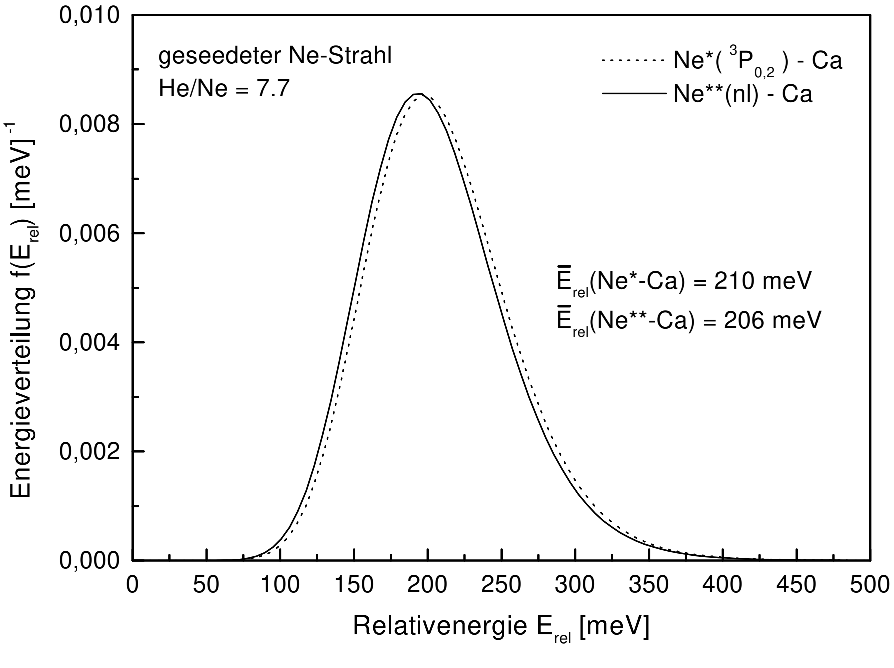


Abbildung 2.31: Dichteverteilung der Relativgeschwindigkeit v_{rel} und der Relativenergie E_{rel} im Stoßsystem Ne*/Ne** + Ca bei einem geseedeten Ne-Strahl.

2.5.3 Bestimmung relativer Ratenkoeffizienten

Der relative n-abhängige Verlauf des Ratenkoeffizienten für die Bildung von negativen atomaren Ionen B^- in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen $Rg^{**}(nl)$ wurde bestimmt, indem als Bezugssystem die Bildung von SF_6^--Ionen herangezogen wurde. Die Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten $Rg^{**}(nl)$-Atomen wurden in verschiedenen Arbeiten von Harth [Har87, HRH89] und Desfrançois [DKLS92] bei unterschiedlichen Stoßenergien bestimmt. Für die Auswertung der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden die im Anhang angegebenen Daten verwendet. Im Experiment wurde jeweils ein Massenspektrum der negativen Ionen aufgenommen, das die beiden relevanten Massenbereiche umfaßt. Daraus kann dann das Verhältnis des Ratenkoeffizienten $k_B(nl)$ zu dem Maximum $k_B(n_{max}l)$ für B^--Bildung bestimmt werden:

$$\frac{k_B(nl)}{k_B(n_{max}l)} = \frac{Z_B^-(nl)}{Z_B^-(n_{max}l)} \frac{Z_{SF_6}^-(n_{max}l)}{Z_{SF_6}^-(nl)} \frac{k_{SF_6}(n_{max}l)}{k_{SF_6}(nl)} \tag{2.45}$$

Das relative Verhalten des Ratenkoeffizienten ist unabhängig von Transmissionsunterschieden der negativen Ionen unterschiedlicher Masse und von Schwankungen in der Dichte der Rydbergatome. Bei den Meßzyklen wurde mehrmals zum Vergleich ein Eichspektrum des Zustands mit maximalem Ratenkoeffizienten aufgenommen, um so auch eventuelle Dichteschwankungen der Targetstrahlen auszugleichen.

2.5.4 Bestimmung des absoluten Ratenkoeffizienten

Da die Ratenkoeffizienten für SF_6^--Bildung in Stößen mit Rydbergatomen recht gut bekannt sind, kann man aus dem Vergleich der Signale der verschiedenen Massen auch den absoluten Ratenkoeffizienten für die B^--Bildung bestimmen:

$$k_B(nl) = \frac{Z_B^-(nl)}{Z_{SF_6}^-(nl)} \frac{\epsilon_{SF_6}}{\epsilon_B} \frac{n_{SF_6}}{n_B} k_{SF_6}(nl) \tag{2.46}$$

Das Verhältnis der Dichten beider Targets muß bekannt sein und das Transmissionsverhältnis ϵ_{SF_6} / ϵ_B der Massen beim Nachweis der negativen Ionen. Die Bestimmung der Dichten erfolgt nach Gl. 2.20 und Gl. 2.21. Aus den Überlegungen in Abschnitt 2.4.1 kann man annehmen, daß das Transmissionsverhältnis nahezu Eins ist. Man kann diese Annahme umgehen, indem man nicht das Signal der negativen Ionen, sondern das der positiven Rg^+-Ionen vergleicht. Dabei muß man die Anteile der drei Prozesse

$$Rg^{**}(nl) + h\nu \rightarrow Rg^+ + e^- \tag{2.47}$$
$$Rg^{**}(nl) + B \rightarrow Rg^+ + B^- \tag{2.48}$$
$$Rg^{**}(nl) + SF_6 \rightarrow Rg^+ + SF_6^- \tag{2.49}$$

bestimmen. Man mißt zunächst den Anteil der positiven Ionen Rg^+, die durch Schwarzkörperstrahlung induzierter Photoionisation der Rydberg-Atome (Gl. 2.47) entstehen. Dann läßt man eines der beiden Targets hinzu und bestimmt den Nettoanteil der positiven Ionen Rg^+, die aus dem Elektronentransfer auf das Target gebildet wird. Daraus kann man dann bei Kenntnis der Targetdichten den absoluten Ratenkoeffizienten bestimmen:

$$k_B(nl) = \frac{Z^+_{Rg}(B)}{Z^+_{Rg}(SF_6)} \frac{n_{SF_6}}{n_B} k_{SF_6}(nl) \tag{2.50}$$

Der größte Fehler entsteht hierbei über die Abschätzung der Dichten im Reaktionszentrum. Bei der Bestimmung relativer Größen kann für das Referenzgas SF_6 der konische Gaseinlaß verwendet werden, für absolute Bestimmungen muß das Gas jedoch diffus in die Meßkammer eingelassen werden, um eine zuverlässige Dichteabschätzung zu gewährleisten.

Kapitel 3

Modellrechnungen

Viele Prozesse, die bei Teilchenstößen stattfinden, werden durch die Wechselwirkung zwischen der ionischen und der kovalenten Konfiguration des Systems bestimmt. Die relativ einfache physikalische Beschreibung von ionischen und kovalenten atomaren oder molekularen Zuständen erleichtert den theoretischen Zugang zur Beschreibung solcher Prozesse. Eine erste Anwendung dieser Wechselwirkung wurde von Polanyi [Pol32] vorgestellt zur Beschreibung der Prozesse in Alkali-Halogenid-Flammen, die zur Bildung von Natriumhalogeniden führen. In diesem Modell erfolgt die chemische Reaktion durch einen Elektronensprung vom Alkali-Atom zu dem Halogen-Molekül und die dann auftretende anziehende Coulombkraft bewirkt die weitere Entwicklung der Reaktion. In einer theoretischen Behandlung dieses Vorgangs von Magee [Mag40] wurde der Elektronensprung mit einer Kreuzung der Potentialflächen der ionischen und kovalenten Konfiguration des Systems interpretiert. Einen Eindruck von der vielfältigen Anwendung der ionisch-kovalenten Kopplung wird in einigen Übersichtsartikeln vermittelt, die sich auf elementare Prozesse wie die Ion-Ion-Rekombination [MOP75], die stoßinduzierte Dissoziation [Nik74], die Chemi-Ionisation [Los73], chemische Reaktionen [Her66] oder Änderungen von Schwingungszuständen [Her73] beziehen.

Der beste Vertreter für Prozesse, die als Folge der Wechselwirkung zwischen ionischen und kovalenten Zuständen stattfinden, ist die Ion-Ion-Neutralisation $A^+ + B^- \rightarrow A + B$, die als Kreuzung der Potentialkurven zwischen den ionischen und kovalenten Zuständen des Systems interpretiert wurde [BM43, Mag40]. Der Mechanismus des Elektronen-Austauschs zwischen ionischem und kovalentem System wurde erstmals von Zener [Zen32] bei der Untersuchung von Stößen des Systems Na + Cl erklärt. Er bestimmte die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von dem einen zum anderen Zustand und zeigte, daß dies nur in der Umgebung des Kreuzungspunktes R_c der Potentialkurven möglich ist, in Übereinstimmung mit dem Franck-Condon-Prinzip. Die Kreuzung zwischen ionischer und kovalenter Potentialkurve erscheint im adiabatischen Bild nur als eine Pseudokreuzung der echten adiabatischen Energien. Der Elektronenübergang zwischen den Zuständen ist ein nicht-adiabatischer Effekt und man spricht daher von einem nicht-adiabatischen Übergang.

In diesem Kapitel werden zwei verschiedene Modelle zur theoretischen Beschreibung der Ionen-Paarbildung in Prozessen der Art $A^{**} + B \rightarrow A^+ + B^-$ vorgestellt. Die gemeinsame Grundlage bilden die Eigenschaften nicht-adiabatischer Übergänge eines Systems aus zwei Zuständen, wie sie im Landau-Zener-Modell (LZ) formuliert sind [Zen32]. Landau [Lan32b] und Stueckelberg [Stu32] betrachteten das Problem des Elektronenübergangs allgemeiner, in erster Näherung erhielten sie jedoch das gleiche Resultat für die Wahrscheinlichkeit eines nicht-adiabatischen Elektronenübergangs, die durch die Landau-Zener-Formel beschrieben wird. Der Unterschied der hier vorgestellten beiden Modelle liegt in der Betrachtung von mehreren Kurvenkreuzungen, die zum Vergleich mit experimentellen Daten berücksichtigt werden müssen.

In dem im Folgenden als Kurvenkreuzungsmodell (KKM) bezeichneten Modell wird der gesamte Prozeß als eine Reihe aufeinanderfolgender nicht-adiabatischer Kurvenkreuzungen behandelt. Die Mehrfachkurvenkreuzungen führen zu einer Reduzierung des Ratenkoeffizienten für die Ionen-Paarbildung, da das System die Möglichkeit hat, an einer folgenden Kreuzung wieder von der ionischen auf eine kovalente Potentialkurve des Systems zu wechseln. In der modifizierten adiabatischen Theorie (MAT) wird eine einzelne Kurvenkreuzung und der darauffolgende Zerfall des entstandenen Ionenpaares durch field-detachment des negativen Ions B^- im Coulombfeld des positiven Teilchens A^+ betrachtet. Das Kurvenkreuzungsmodell wurde von Desfrançois et al. zur theoretischen Beschreibung der Bildung negativer dipolgebundener Moleküle angewandt [DAA+94, Des95]. Dabei verwendete er für die entsprechenden Kopplungsmatrixelemente einen Ausdruck von Janev und Salin [Jan71, JS72, CJ88], der auch schon erfolgreich zur Beschreibung des Ladungsaustauschs zwischen angeregten Rubidium-Atomen eingesetzt wurde [BDC86]. Die modifizierte adiabatische Theorie wurde von Khrebtukov und Fabrikant zur Beschreibung der Bildung negativer polarisationsgebundener Atome formuliert [KF96, Fab98]. Die Anwendung beider Modelle auf den Prozeß $Ne^{**}\,(nl)$ + Ca $\rightarrow$ Ne^+ + $Ca^-\,\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$, bei dem negative Ionen mit den Elektronenaffinitäten EA$\left(Ca^-\,\left({}^2P_{1/2}\right)\right)$ = 24.55 meV und EA$\left(Ca^-\,\left({}^2P_{3/2}\right)\right)$ = 19.73 meV [PABA96] entstehen, und der Vergleich mit experimentellen Daten findet sich bei Reicherts et al. [RRG+97]. Nach einigen Vorbemerkungen erfolgt die Beschreibung beider Modelle, des Kurvenkreuzungsmodells (KKM) und der modifizierten adiabatischen Theorie (MAT).

3.1 Nicht-adiabatische Kurvenkreuzungen

3.1.1 Adiabatische und Diabatische Darstellung von Zuständen

Aufgrund des hohen Massenunterschieds ist die Bewegung der Kerne sehr viel langsamer als die der Elektronen. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems kann separiert werden in

$$H_{ges} = T_{\mathbf{R}} + H_{el}. \tag{3.1}$$

Dabei ist $T_{\mathbf{R}} = -\Delta_{\mathbf{R}}/(2M)$ der Operator der kinetischen Energie der Kerne, M deren reduzierte Masse, $\mathbf{R}$ der Vektor der Relativposition der Kerne und H_{el} der Hamiltonoperator des Elektronensystems. Unter der Annahme, daß die Elektronenbewegung nur schwach an die Kernbewegung gekoppelt ist, kann man $\mathbf{R}$ als einen Parameter betrachten, der nur langsam variiert. Daher kann ein Satz von Elektronenwellenfunktionen $\{\psi_k\}$, die parametrisch von $\mathbf{R}$ abhängen, definiert werden. Mit den Kernwellenfunktionen $\chi_k\,(\mathbf{R})$ und den Positionen $\mathbf{r}$ der Elektronen lautet dann die Wellenfunktion des Gesamtsystems

$$\Psi\,(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \sum_k \chi_k\,(\mathbf{R})\,\psi_k\,(\mathbf{r},\mathbf{R})\,. \tag{3.2}$$

Ist $\{\psi_k\}$ ein vollständiger und orthonormaler Satz von Wellenfunktionen, so erhält man mit der Schrödinger-Gleichung $H\Psi = E\Psi$ für die Kernwellenfunktionen χ_k folgende gekoppelten Gleichungen:

$$(T_{\mathbf{R}} + H_{jj} + \Lambda_{jj} - E)\,\chi_j = -\sum_{k \neq j} (H_{kj} + \Lambda_{kj})\,\chi_k \tag{3.3}$$

mit

$$H_{kj} = \langle \psi_j \left| H_{el} \right| \psi_k \rangle \tag{3.4}$$
$$\Lambda_{kj} = \langle \psi_j \left| T_{\mathbf{R}} \right| \psi_k \rangle - (1/M)\,\langle \psi_j \left| \nabla_{\mathbf{R}} \right| \psi_k \rangle \nabla_{\mathbf{R}} \tag{3.5}$$

Die Terme Λ_{kj} beschreiben die kinematische Kopplung der Kern- und der Elektronenbewegung und H_{kj} die Konfigurationswechselwirkung der Elektronenzustände. Es gibt zwei Möglichkeiten, die Basis $\{\psi_k\}$ der Elektronenzustände zu wählen [Jan76a]:

i) Identifiziert man ψ_k mit den Eigenzuständen Φ_k des Hamiltonoperators H_{el}, dann gilt $H_{kj} = U_k\,(R)\,\delta_{kj}$. Die Basiszustände $\{\Phi_k\}$ repräsentieren dann die **a***diabatische Darstellung* der Elektronenzustände und Gl. (3.3) wird zu

$$\left(T_{\mathbf{R}} + U_j + \Lambda_{jj}^a - E\right)\chi_j^a = -\sum_{k \neq j} \Lambda_{kj}^a \chi_k^a \tag{3.6}$$

In der adiabatischen Darstellung $\{\Phi_k\}$ sind die Kernzustände über den Operator Λ miteinander gekoppelt. Für niedrige gebundene Zustände ist der Term Λ_{kj}^a sehr klein und kann vernachlässigt werden (Born-Oppenheimer-Näherung). Das dann ungekoppelte System beschreibt die Kernwellenfunktionen in dem Potential $U_j\,(R)$ der Elektronen. Inelastische Übergänge zwischen diesen adiabatischen Zuständen sind unwahrscheinlich. In manchen Fällen ($E > 0$) kann jedoch in bestimmten Bereichen des internuklearen Abstands $\mathbf{R}$ der Kopplungsterm Λ_{kj}^a sehr groß werden. Dabei kommt es zu einer Kreuzung der potentiellen Energien $U_{j,k}\,(R)$, wodurch ein Übergang zwischen den adiabatischen Zuständen möglich wird (nicht-adiabatischer Übergang). In diesen Regionen ist die adiabatische Darstellung des Systems als stationäre Zustände nicht sinnvoll.

ii) Besser ist es, die Wellenfunktionen $\{\psi_k\}$ so zu wählen, daß die Bedingung $\Lambda_{kj} \ll 1$ im gesamten $\mathbf{R}$-Gebiet gilt. Die Funktionen ϕ_k diagonalisieren nicht den Hamiltonoperator H_{el}, so daß Gl. (3.3) zu

$$(T_{\mathbf{R}} + H_{jj} - E)\,\chi_j^d = -\sum_{k \neq j} H_{kj} \chi_k^d \tag{3.7}$$

wird. Die Basisfunktionen $\{\phi_k\}$ beschreiben die **d***iabatische Darstellung* des Systems. Die Kreuzung der diabatischen Potentiale $H_{jj}\,(R)$ findet in den Bereichen statt, in denen die entsprechende adiabatische Energie $U_j\,(R)$ keine Kreuzung aufweist. Im diabatischen Bild ist der Grund für nicht-adiabatische Übergänge die Konfigurationswechselwirkung, die durch die nicht-Diagonalelemente H_{kj} ($H_{kj} \neq \delta_{kj}$) des Hamiltonoperators H_{el} bestimmt wird.

3.1.2 Die semiklassische Näherung

Kann die Kernbewegung durch eine klassische Trajektorie $\mathbf{R} = \mathbf{R}(t)$ beschrieben werden, ergibt sich für die Elektronenbewegung die zeitabhängige Schrödingergleichung (in atomaren Einheiten)

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H_{el}(\mathbf{r},\mathbf{R})\,\Psi(\mathbf{r},t) \tag{3.8}$$

Beschreibt man die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r},t)$ in der Basis $\{\psi_k\}$ mit

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_k a_k(t)\,\psi_k(\mathbf{r},\mathbf{R})\exp\left(-i\int^t H_{kk}dt\right) \tag{3.9}$$

erhält man folgendes System gekoppelter Differentialgleichungen für die Amplituden $a_k(t)$:

$$i\frac{da_j}{dt} = \sum_{k\neq j} a_k W_{kj}\exp\{-i\int^t (H_{kk}-H_{jj})\,dt\} \tag{3.10}$$

mit

$$W_{kj} = \left\langle \psi_j \left| -i\frac{\partial}{\partial t} \right| \psi_k \right\rangle \tag{3.11}$$

Da alle ψ_k von der Zeit t über $\mathbf{R} = \mathbf{R}(t)$ abhängen, gilt:

$$\langle\psi_j\left| -i\frac{\partial}{\partial t}\right|\psi_k\rangle = i\mathbf{v}\langle\psi_j\left|\nabla_{\mathbf{R}}\right|\psi_k\rangle \tag{3.12}$$

dabei ist $\mathbf{v}$ der Geschwindigkeitsvektor der relativen Kernbewegung.

Der Vergleich mit Gleichung (3.5) zeigt, daß der Operator $-i\partial/\partial t$ das klassische Analogon des Kopplungsoperators Λ der kinetischen Energie der Kernbewegung ist, da im klassischen Grenzfall $-i\nabla_{\mathbf{R}}/M \to \mathbf{v}$ der erste Term in Gleichung (3.5) verschwindet. Der Operator W beschreibt die nicht-adiabatische Kopplung in der semiklassischen Näherung. Ist $|W_{kj}| \ll |H_{kk} - H_{jj}|$ ist der inelastische Übergang adiabatisch unwahrscheinlich aufgrund der schnellen Oszillationen des Phasenfaktors in Gleichung (3.10). Betrachtet man ein Koordinatensystem, das mit der Kernverbindungsachse rotiert, werden verschiedene Mechanismen für nicht-adiabatische Übergänge deutlich. Unter der Annahme, daß während des nicht-adiabatischen Übergangs die Änderung des Bahndrehimpulses des Elektrons klein ist gegen den Drehimpuls der Kerne, erhält man für die Operatoren W_{kj} folgendes [Jan76a]:

$$\begin{aligned} W_{kj} &= W_{CI} - W_R - W_A \\ W_{CI} &= \langle\psi_j\left|H_{el}\right|\psi_k\rangle \\ W_R &= iv_R\langle\psi_j\left|\frac{\partial}{\partial R}\right|\psi_k\rangle \\ W_A &= \omega\langle\psi_k\left|L_\perp\right|\psi_k\rangle \end{aligned} \tag{3.13}$$

Dabei sind v_R und ω die radiale und die Winkelgeschwindigkeit der Kernbewegung und $L_\perp$ ist die Komponente des Bahndrehimpulses senkrecht zur Stoßebene. Die Terme W_{CI}, W_R und W_A beschreiben die Konfigurationswechselwirkung, die Radial- und die Rotationskopplung der atomaren oder molekularen Zustände.

Bei einer geeigneten Wahl der Basis $\{\psi_k\}$ kann einer der drei Kopplungsterme eliminiert werden. Bei Kreuzungen der Potentialkurven in großen Abständen tragen vor allem die Konfigurationswechselwirkung W_{CI} und die Radialkopplung W_R bei. Bei geringen Abständen wird die Rotationskopplung bedeutender. Beschreibt man die Wellenfunktion des Systems in der radialen, diabatischen Darstellung, dann sind nicht-adiabatische Übergänge im Abstandsbereich mit $|2H_{kj}| \sim |H_{kk} - H_{jj}|$ möglich, auch wenn es keine Kreuzung der diabatischen Potentialkurven gibt [Dem63]. Für die Elektronenübergänge, induziert durch die drei Kopplungen, gelten folgende Auswahlregeln, wobei $\Delta\Omega$ die Änderung der Projektion des Gesamtdrehimpulses des Elektrons auf die Kernverbindungsachse ist:

- Radiale Kopplung: $\Delta\Omega = 0$
- Rotationskopplung: $\Delta\Omega = \pm 1$
- Konfigurationswechselwirkung: keine besondere Auswahlregel

3.1.3 Die nicht-adiabatische Übergangswahrscheinlichkeit

An einer Kreuzung von zwei nicht-adiabatischen Energiezuständen wechselt das System mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auf die andere Potentialkurve. Diese Übergangswahrscheinlichkeit eines nicht-adiabatischen Übergangs wurde von Zener erstmals formuliert [Zen32]. Die Situation ist in Abb. 3.1 dargestellt. $\Psi_1(r, R)$ und $\Psi_2(r, R)$ seien zwei elektronische Eigenfunktionen eines Mehrteilchensystems im Kernabstand R. Angenommen, diese Eigenfunktionen verhalten sich so, daß Ψ_1 für $R \geq R_0$ die gleichen Eigenschaften hat wie Ψ_2 für $R \leq R_0$ und umgekehrt. An der Stelle $R = R_0$ tauschen also beide Eigenfunktionen ihre Eigenschaften aus. Bei einer adiabatischen Zustandsänderung wechselt das System vom Anfangszustand Ψ_1 bei einer Änderung des Abstands R in infinitesimal kleinen Schritten von $R \geq R_0$ zu $R \leq R_0$ in den Zustand Ψ_2. Läuft die Änderung von R jedoch mit einer endlichen Geschwindigkeit ab, so wird der Endzustand $\Psi(r)$ als Linearkombination beider Zustände vorliegen:

$$\Psi(r, R) = A_1(R)\Psi_1(r, R) + A_2(R)\Psi_2(r, R) \tag{3.14}$$

Seien Φ_1 und Φ_2 Linearkombinationen von Ψ_1 und Ψ_2 derart, daß Φ_1 für alle R die Eigenschaften von Ψ_1 und Φ_2 die Eigenschaften von Ψ_2 für $R \geq R_0$ haben. Dann ändern die Zustände Φ_1 und Φ_2 ihre Eigenschaften nicht am Kreuzungspunkt R_0. Φ_1 und Φ_2 können so gewählt werden, daß sie orthogonal zueinander sind, so daß gilt:

$$\begin{aligned} H\Phi_1 &= \epsilon_1\Phi_1 + \epsilon_{12}\Phi_2 \\ H\Phi_2 &= \epsilon_{12}\Phi_1 + \epsilon_2\Phi_2 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Um einen Ausdruck für die Funktionen $A_1(R)$ und $A_2(R)$ zu erhalten, müssen folgende Näherungen gelten:

i.) $\epsilon_{12}(R_0) \ll E_{kin}$. E_{kin} ist die kinetische Relativenergie des Systems. Unter dieser Bedingung kann die Schwerpunktbewegung des Systems als externer Parameter behandelt werden, so daß der Abstand R eine bekannte Funktion R(t) der Zeit ist.

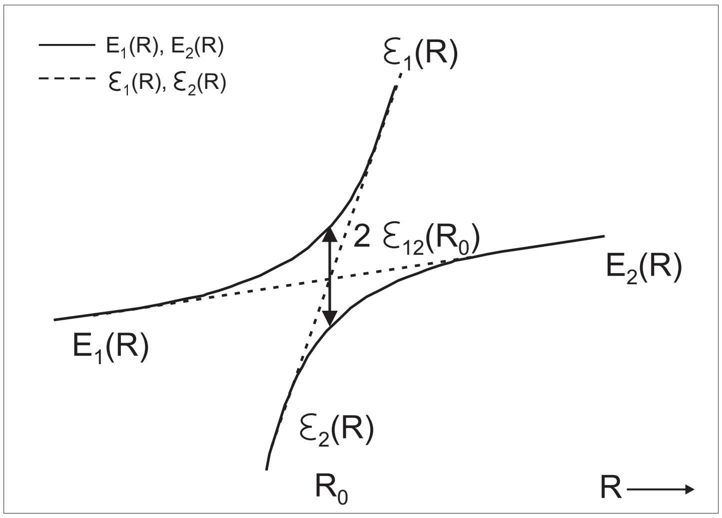


Abbildung 3.1: Nicht-adiabatische Kurvenkreuzung von Energiezuständen. Die adiabatischen Zustände Ψ_1 und Ψ_2, repräsentiert durch ihre Energien E_1 und E_2, (durchgezogene Kurven) ändern am Kreuzungspunkt R_0 ihre Eigenschaften. Die diabatischen Zustände Φ_1 und Φ_2, repräsentiert durch ihre Energien ϵ_1 und ϵ_2, (gestrichelte Kurven) behalten ihre Eigenschaften für den gesamten R-Bereich bei.

ii.) Die Übergangsregion ist so schmal, daß die Differenz ϵ_1 - ϵ_2 sich als Funktion der Zeit linear verhält und daß $\epsilon_{12}(R)$, $\Phi_1(R)$ und $\Phi_2(R)$ unabhängig von der Zeit sind. Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn $\epsilon_{12}\,(R_0)$ hinreichend klein ist. Betrachtet man dann die Eigenschaften in der Übergangsregion, dann gilt:

$$\frac{2\pi}{h}\,(\epsilon_1 - \epsilon_2) = \alpha t$$
$$\dot{\epsilon_{12}} = \dot{\Phi}_1 = \dot{\Phi} = 0\;\forall\;\mathrm{t} \tag{3.16}$$

Ist die Relativgeschwindigkeit des Systems konstant, führt die Annahme ii) zu der in Abb. 3.1 gezeigten Beziehung zwischen ϵ_1(R), ϵ_2(R) und den Eigenwerten E_1(R) von Ψ_1 und E_2(R) von Ψ_2. ϵ_1(R) und ϵ_2(R) verlaufen asymptotisch zu E_1(R) und E_2(R) und der geringste Abstand zwischen E_1 und E_2 ist gegeben durch

$$E_1\,(R_0) - E_2\,(R_0) = 2\epsilon_{12}\,(R_0)$$

Für die Schrödingergleichung des Systems der nicht-adiabatischen Wellenfunktionen Φ_1 und Φ_2 wählt man den Ansatz

$$\left(H - \frac{\hbar}{i}\frac{\delta}{\delta t}\right)\left[C_1(t)e^{\frac{i}{\hbar}\int \epsilon_1 dt}\Phi_1(r) + C_2(t)e^{\frac{i}{\hbar}\int \epsilon_2 dt}\Phi_2(r)\right] = 0$$

Die Beziehung in Gl. (3.15) reduziert die Schrödingergleichung in zwei Differentialgleichungen erster Ordnung der Koeffizienten C_i(t):

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i}\frac{\delta C_1}{\delta t} &= \epsilon_{12}e^{-\frac{i}{\hbar}\int(\epsilon_1-\epsilon_2)dt}C_2 \\ \frac{\hbar}{i}\frac{\delta C_2}{\delta t} &= \epsilon_{12}e^{\frac{i}{\hbar}\int(\epsilon_1-\epsilon_2)dt}C_1 \end{aligned} \tag{3.17}$$

Die Anfangsbedingung zur Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen lautet, daß das System sich im Zustand Ψ_2 oder Φ_2 befindet, was für R≥R$_0$ äquivalent ist. Dann gilt

$$\begin{aligned} \left|C_1\left(-\infty\right)\right|^2 &= 0 \\ \left|C_2\left(-\infty\right)\right|^2 &= 1 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Bezeichnet man $\left|A_1\left(R \ll R_0\right)\right|^2$ aus Gl. (3.14) als die Wahrscheinlichkeit P für einen nicht-adiabatischen Übergang, dann gilt

$$P = \left|C_1\left(\infty\right)\right|^2 = 1 - \left|C_2\left(\infty\right)\right|^2 \tag{3.19}$$

Es genügt daher, die Lösung der Gl. (3.17) im asymptotischen Bereich für t $\rightarrow\ \infty$ zu finden. Man erhält dann aus Gl. (3.17) die einfache ungekoppelte Differentialgleichung

$$\frac{d^2C_1}{dt^2} + \left[\frac{i}{\hbar}\left(\epsilon_1 - \epsilon_2\right) - \frac{\dot{\epsilon}_{12}}{\epsilon_{12}}\right]\frac{dC_1}{dt} + \left(\frac{\epsilon_{12}}{\hbar}\right)^2 C_1 = 0$$

Mit einer geeigneten Substitution erhält man die Webersche Differentialgleichung und nach einigen Umformungen ergibt sich unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung 3.18:

$$\begin{aligned} \left|C_1\left(\infty\right)\right|^2 &= \frac{2\pi\gamma e^{-\pi\gamma}}{\Gamma\left(i\gamma+1\right)\Gamma\left(-i\gamma+1\right)} = 2e^{-\pi\gamma}\sinh\left(\pi\gamma\right) \\ &= 1 - e^{-2\pi\gamma} \end{aligned} \tag{3.20}$$

Daraus ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit p_{12}

$$p_{12} = 1 - e^{-2\pi\gamma} \text{ mit } \gamma = \frac{\frac{\epsilon_{12}^2}{\hbar}}{\left|\frac{d}{dt}\left(\epsilon_1 - \epsilon_2\right)\right|} \tag{3.21}$$

Bei einer adiabatischen Zustandsänderung eines Systems nähern sich die beiden unterschiedlichen Eigenwerte an, bis die Eigenfunktionen schließlich ihre Eigenschaften austauschen. Anders kann bei der hier beschriebenen nicht-adiabatischen Zustandsänderung, bei der die Variation eines Parameters mit endlicher Geschwindigkeit v abläuft, das System vom einen zum anderen Zustand überspringen, ohne daß die jeweiligen Zustände selbst ihre Eigenschaften ändern müssen.

Dieser Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit eines Systems wird im folgenden verwendet, um die Bildung negativer Ionen in Stößen von zustandsselektierten Rydbergatomen mit neutralen Atomen zu modellieren. Dabei beschreibt p_{12} die Übergangswahrscheinlichkeit vom kovalenten Anfangszustand Φ_1 zum ionischen Endzustand Φ_2.

Da es sich im Folgenden bei den Kreuzungen der nicht-adiabatischen Zustände um Kreuzungen von ionischen und kovalenten Potentialkurven handelt, werden die Energien ϵ_1, ϵ_2, ϵ_{12} und die Übergangswahrscheinlichkeit p_{12} mit respektive V_{ii}, V_{cc}, H_{ic} und p_{ic} bezeichnet.

3.2 Das Kurvenkreuzungsmodell (KKM)

3.2.1 Klassische Trajektorien, Wirkungsquerschnitte und Ratenkoeffizienten

Die Berechnung der Wirkungsquerschnitte und Ratenkoeffizienten erfolgt nach einem klassischen Modell, wobei zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem kovalenten und dem ionischen System das Landau-Zener-Kurvenkreuzungsmodell zugrunde gelegt wird. Aus der klassischen Trajektorienrechnung ergibt sich mit dem Drehimpuls

$$L = \mu v_{rel} b = \mu r^2 \dot{\phi},$$

der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2 = \frac{1}{2}\mu\left(\dot{r^2} + r^2\dot{\phi}^2\right)$$

und der Gesamtenergie

$$E_{ges} = E_{kin} + V = E_{kin,0} = const.$$

die Radialgeschwindigkeit

$$v_r = \dot{r} = \left[\frac{2}{\mu}\left(E_{ges} - V\left(r\right) - E_{kin}\frac{b^2}{{R_c}^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.22}$$

Der Kreuzungspunkt R$_c$ der beiden Potentialkurven des ionischen und des kovalenten Systems ergibt sich in atomaren Einheiten aus

$$R_c = \frac{1}{|IP - EA|} \tag{3.23}$$

Dabei ist IP das Ionisierungspotential des Rydbergatoms A** und EA die Elektronenaffinität des Atoms B im Grundzustand. Zur Veranschaulichung der energetischen Bedingungen ist in Abb. 3.2 eine einfache Kurvenkreuzung zwischen einer ionischen und einer kovalenten Kurve dargestellt. Damit ergibt sich für die Radialgeschwindigkeit am Kreuzungspunkt R$_c$:

$$v_{R_c}(b) = \left[\frac{2}{\mu}E_{kin}\left(1 - \frac{b^2}{{R_c}^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.24}$$

Bei Mehrfachkurvenkreuzungen, wie sie später diskutiert werden, ist zu beachten, daß sich die potentielle Energie beim Durchlaufen verschiedener Kuvenkreuzungen ändert. Betrachtet man die potentielle Energie V im Anfangszustand $n_0 l_0$ als Null, dann gilt

$$E_{kin}\left(nl\right) = E_{ges} - V\left(r\right) = E_{kin,0} + \Delta V = E_{kin,0} + \left(\frac{1}{2n^2} - \frac{1}{2{n_0}^2}\right) \tag{3.25}$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit vom kovalenten zum ionischen System (oder umgekehrt) ergibt sich aus dem Kurvenkreuzungsmodell nach Landau-Zener [Zen32],

$$p_{ic}(b) = 1 - \exp\left(-\frac{u}{v_{R_c}(b)}\right) \tag{3.26}$$

mit

$$u = 2\pi \left. \frac{H_{ic}(R_c)^2}{\left| \frac{d}{dR} \left(V_{ii}(R) - V_{cc}(R) \right) \right|} \right|_{R=R_c} \tag{3.27}$$

V_{ii} bezeichnet das ionische Coulomb-Potential $V_{ii} = -\frac{1}{R}$ und V_{cc} das Ionisierungspotential $V_{cc} = -\frac{1}{2n^{*2}}$ des Rydbergatoms A**(nl). Für u gilt dann

$$\begin{aligned} u &= 2\pi \frac{H_{ic}(R_c)^2}{\left| -\frac{1}{R_c{}^2} \right|} \\ &= 2\pi H_{ic}(R_c)^2 R_c{}^2 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Die kinetische Energie im Eingangskanal A**(nl) + B muß genügend hoch sein, damit das Ionenpaar $A^+ + B^-$ die Coulombanziehung überwinden kann und als getrennte Ionen beobachtbar werden kann. Ein Vergleich mit Abb. 3.2 zeigt, daß die Bedingung $E_{kin,0} \geq IP - EA$, mit $IP = |V_{cc}|$, erfüllt sein muß. Ist die Energie nicht genügend hoch, wird das System irgendwann auf eine kovalente Kurve wechseln. Für eine feste Anfangsenergie $E_{kin,0}$ können daher negative Ionen in Stößen mit Rydbergzuständen A**(nl) nur dann entstehen, wenn gilt:

$$n^* \geq \frac{1}{\sqrt{2\left(E_{kin,0} + EA\right)}} = n^*{}_{min} \tag{3.29}$$

Der Wirkungsquerschnitt ist daher gleich Null für Zustände mit $n^* < n^*{}_{min}$. Wir betrachten im folgenden die Übergangswahrscheinlichkeit p_{ic} in diesem Fall als Null.

Abb. 3.3 zeigt den Verlauf des Kopplungsmatrixelements $H_{ic}(R_c)$ mit $\beta = 0$ (β ist der Winkel, den die Quantisierungsachse des p-Orbitals des negativen Ions mit der Kernverbindungsachse

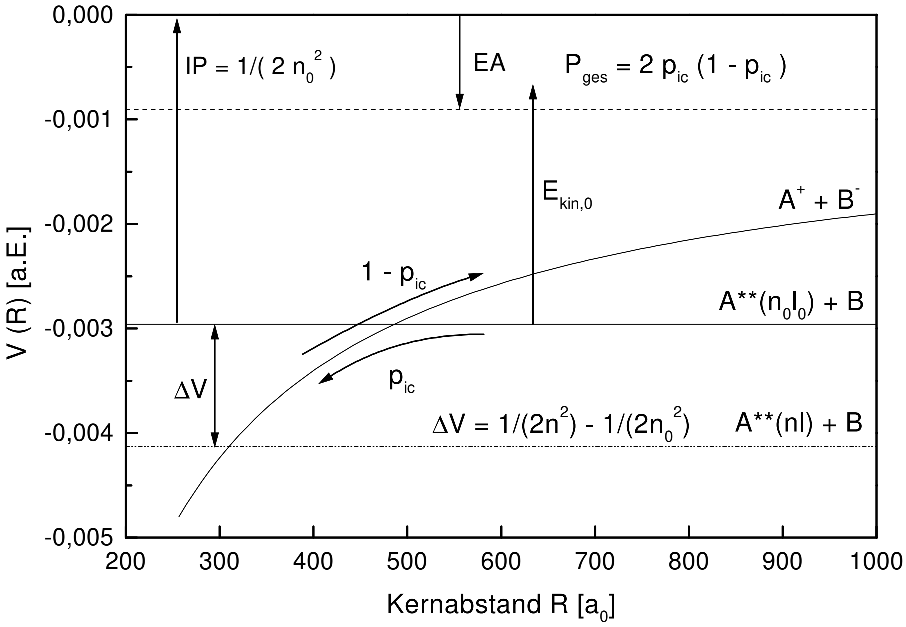


Abbildung 3.2: Energieverhältnisse bei einer einfachen Kurvenkreuzung zwischen einer ionischen und einer kovalenten Potentialkurve.

einschließt, siehe Gl. (3.50), Seite 76) und des Kreuzungspunktes R_c als Funktion der effektiven Hauptquantenzahl n^* für das System Ne**(ns) + Ca $\rightarrow$ Ne$^+$ + Ca$^-$ $\left({}^2P_{1/2}\right)$. Der Quantendefekt der Neon-Rydbergzustände beträgt 1.325 für s- und 0.024 für d-Zustände [HRG+85]. Im Bereich mit 7 $\leq$ n^* $\leq$ 15 nimmt das Kopplungselement H_{ic} um fünf Größenordnungen ab.

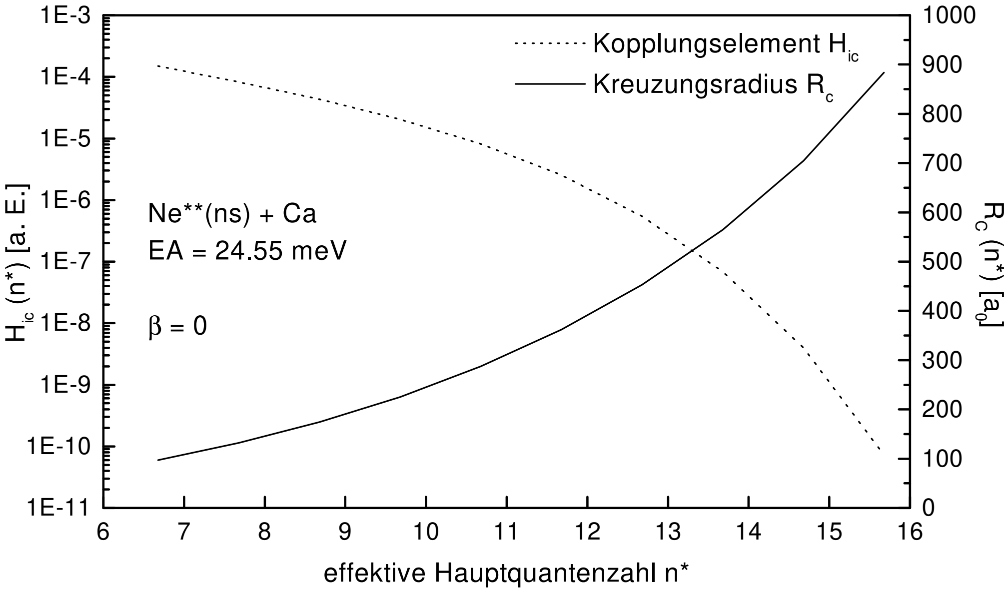


Abbildung 3.3: Verlauf des Kopplungsmatrixelements $H_{ic}\,(R_c)$ und des Kreuzungsradius R_c für das System Ne**(ns) + Ca $\rightarrow$ Ne$^+$ + Ca$^-$ $\left({}^2P_{1/2}\right)$ in Abhängigkeit von der effektiven Hauptquantenzahl n^*.

Bei einer einfachen Kurvenkreuzung passiert das System während des Stoßprozesses im einlaufenden wie im auslaufenden Kanal den Kreuzungspunkt R_c. Da p_{ic} die Wahrscheinlichkeit angibt, daß an der Kreuzung ein Kurvenwechsel stattfindet, ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System im auslaufenden Kanal auf der anderen Potentialkurve befindet, gegeben durch

$$P(b) = 2p_{ic}(b)\,(1 - p_{ic}(b))\,. \tag{3.30}$$

wobei die Abhängigkeit vom Stoßparameter b durch die Radialgeschwindigkeit v_r gegeben ist (Gl. (3.24).

Der Verlauf der gesamten Übergangswahrscheinlichkeit P(b) für (b=0) ist in Abb. 3.4 für das System Ne**(ns) + Ca $\rightarrow$ Ne$^+$ + Ca$^-$ $\left({}^2P_{3/2}\right)$ dargestellt. Da sich das Kopplungselement $H_{ic}\,(R_c)$ in dem betrachteten Bereich um mehr als fünf Größenordnungen verringert, steigt in diesem Bereich die Wahrscheinlichkeit $p_{ic}(b)$ für einen Kurvenwechsel stark an. Bei einer effektiven Hauptquantenzahl n^* $\geq$ 13 beträgt sie Eins. Entsprechend fällt die Wahrscheinlichkeit $(1 - p_{ic}(b))$ auf Null. Der Abbruch der Kurven bei kleinen Werten von n^* wird durch die Anfangsenergie bestimmt. Bei einer Energie von E_{kin} = 300 meV im Anfangskanal, beträgt n^*_{min} nach Gl. (3.29) n^*_{min} = 6.5.

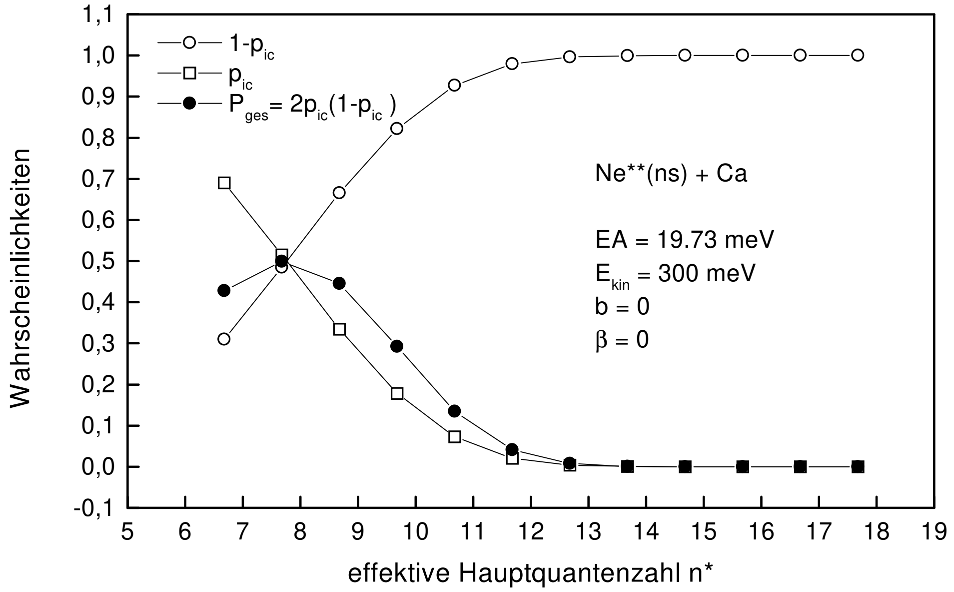


Abbildung 3.4: Verhalten der nicht-adiabatischen und der gesamten Übergangswahrscheinlichkeit $p_{ic}(b=0)$ und $P_{ges}(b=0)$ an einer einfachen Kurvenkreuzung für das System Ne**(ns) + Ca $\rightarrow$ Ne^{+} + Ca^{-} $\left({}^{2}P_{3/2}\right)$.

Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit nach Gl. (3.30) weist ein resonanzartiges Verhalten in Abhängigkeit von n^* auf. P(b) erreicht den maximalen Wert von 0.5, wenn $p_{ic}(b)$ = 0.5 ist, das heißt

$$H_{ic}^2 R_c^2 = \frac{ln(2)}{2\pi} v(b). \tag{3.31}$$

Für eine Elektronenaffinität von 19.73 meV und einer kinetischen Energie von 300 meV ist diese Bedingung erfüllt bei n^*_{max} = 7.7 auf (s. Abb. 3.4).

Die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit $p_{ic}(b)$ eines nicht-adiabatischen Kurvenwechsels vom klassischen Stoßparameter b ist in Abb. 3.5 für die Stoß-Systeme Ne**(ns) + Ca mit n = 10–13 dargestellt. Der maximale Stoßparameter beträgt jeweils b_{max} = R_c. Aus dem Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit $p_{ic}(b)$ (3.26) und der Radialgeschwindigkeit $v_{R_c}(b)$ (3.24) folgt:

$$\lim_{b \to R_c} p_{ic}(b) = 0$$

Mit zunehmendem Stoßparameter b bleibt die Übergangswahrscheinlichkeit $p_{ic}(b)$ zunächst nahezu konstant, bis sie in einem schmalen Bereich bei $b \leq R_c$ gegen Null geht. Dabei erfolgt der Abfall der Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmender Hauptquantenzahl in einem engeren Intervall des Stoßparameters b.

Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit $P_{ges}(b) = 2p_{ic}(b)\,(1 - p_{ic}(b))$ an einer einfachen Kurvenkreuzung steigt mit zunehmendem b an und fällt nach Erreichen eines Maximums bei $b \approx R_c$ gegen Null. Der maximale Wert 0.5 der Übergangswahrscheinlichkeit $P_{ges}(b)$ wird für einen Stoßparameter b = 0 bei sehr niedrigen Werten der effektiven Hauptquantenzahl n^* erreicht ($n^* \approx$ 8, vgl. Abb. 3.4).

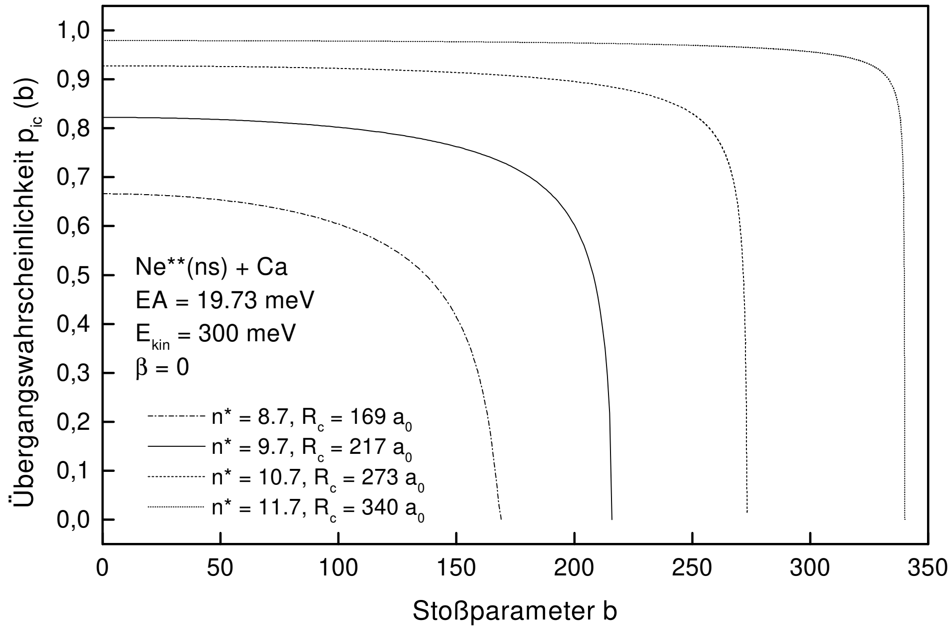


Abbildung 3.5: Verhalten der nicht-adiabatischen Übergangswahrscheinlichkeit $p_{ic}(b)$ als Funktion des Stoßparameters b für verschiedene kovalente Anfangszustände für den Prozeß Ne**(ns) + Ca $\rightarrow$ Ne^{+} + Ca^{-} $\left({}^2P_{3/2}\right)$.

Aus der Wahrscheinlichkeit $P_{ges}(b)$ für den Kurvenwechsel erhält man den Wirkungsquerschnitt des Prozesses aus

$$\sigma\left(v_{rel}\right) = 2\pi \int_0^{b_{max}} P(b)\; b\; db. \tag{3.32}$$

Der Verlauf des Produktes $P(b) \cdot b$ ist in Abb. 3.6 für effektive Hauptquantenzahlen n = 10–13 dargestellt. In diesem Bereich nimmt mit zunehmender Hauptquantenzahl der Wirkungsquerschnitt σ ab. Durch den Einfluß des Stoßparameters b auf die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{ges}(b)$ wird der maximale Wert für größere n^* bei einem hohen Stoßparameter erreicht, der mit zunehmendem n^* näher an den Kreuzungspunkt R_c heranrückt. Dadurch wird der Stoßparameter-Bereich Δb, in dem die gesamte nicht-adiabatische Übergangswahrscheinlichkeit $P_{ges}(b)$ ein resonanzartiges Verhalten zeigt, mit zunehmendem n* geringer.

Für den Wirkungsquerschnitt σ nach Gl. (3.32) ergibt sich dann das in Abb. 3.7 gezeigte Verhalten für den Prozeß Ne**(ns) + Ca $\rightarrow$ Ne^{+} + Ca^{-} $\left({}^2P_{1/2},\ {}^2P_{3/2}\right)$ bei einer kinetischen Anfangsenergie von E_{kin} = 300 meV. Für den Wirkungsquerschnitt liegen die Maxima für die Bildung der beiden Feinstrukturkomponenten bei der gleichen effektiven Hauptquantenzahl $n^* \approx 8.7$. Der resonanzartige Verlauf des Wirkungsquerschnitts σ ist für den Zustand Ca^{-} $\left({}^2P_{3/2}\right)$ mit der niedrigeren Elektronenaffinität gegenüber dem des Zustands Ca^{-} $\left({}^2P_{1/2}\right)$ zu höheren Werten von n^* verschoben. Das Maximum des Wirkungsquerschnitts beträgt für beide Zustände $\sim$ 3.2$\cdot$10^{-13} cm^2. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in Abb. 3.5-3.6 sind für den Winkel β = 0 zwischen der Kernverbindungs- und der z-Achse dargestellt. Bei der Bestimmung des Wirkungsquerschnitts σ ist die Integration über den Winkel β ausgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.2).

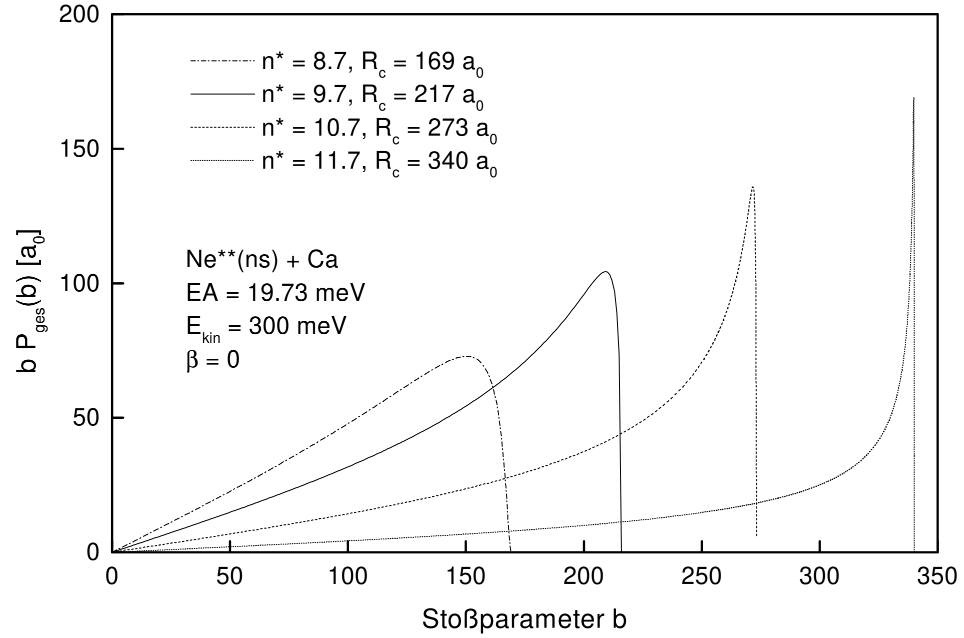


Abbildung 3.6: Verlauf von P(b)·b als Funktion des Stoßparameters b bei verschiedenen kovalenten Anfangszuständen für das System Ne**(ns) + Ca → Ne^+ + Ca^- $\left({}^2P_{3/2}\right)$.

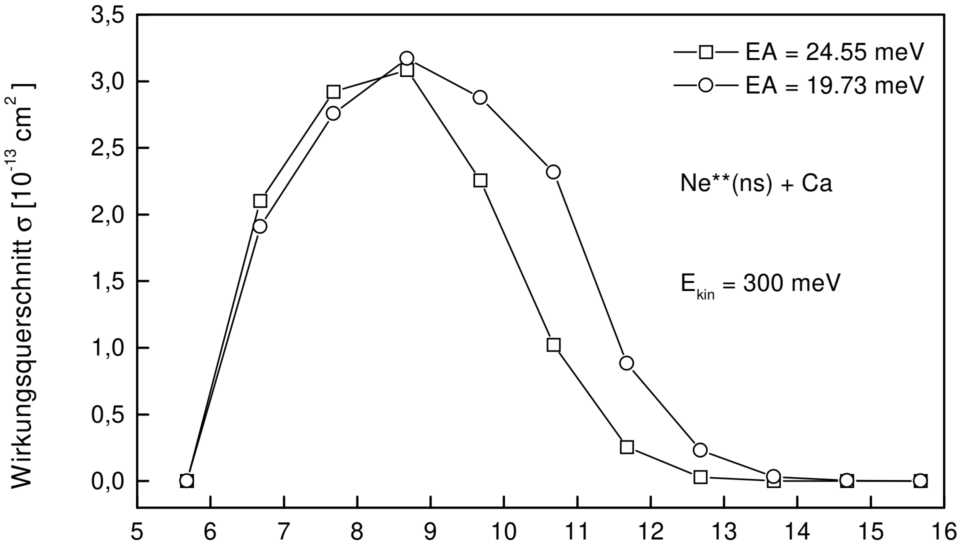


Abbildung 3.7: Wirkungsquerschnitt σ als Funktion der effektiven Hauptquantenzahl n* bei einer einfachen Kurvenkreuzung. Die kinetische Energie im Anfangszustand beträgt 300 meV.

Die Berechnung des Wirkungsquerschnitts erfolgt nur bei diskreten Werten der effektiven Hauptquantenzahl n* mit Δn* = 1 unter Berücksichtigung des Quantendefekts der Ne*(ns)-Zustände [HRG+85]. Zur genaueren Bestimmung der Lage des Maximums könnte man durch Variation des Quantendefekts den Wirkungsquerschnitt für beliebige Werte von n* berechnen. Betrachtet man eine einzelne Kreuzung zwischen einer ionischen und einer kovalenten Potentialkurve ist die Variation des Quantendefekts für die Modellrechnungen unproblematisch. Werden jedoch mehrere kovalente Zustände berücksichtigt (s. Abschnitt 3.2.3, Anhang B), was für den Vergleich mit experimentellen Daten notwendig ist, kann sich durch die Variation des Quantendefekts die energetische Reihenfolge der kovalenten Zustände ändern. Daher wurden Modellrechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell für den Vergleich mit experimentellen Daten nur für diskrete n* durchgeführt.

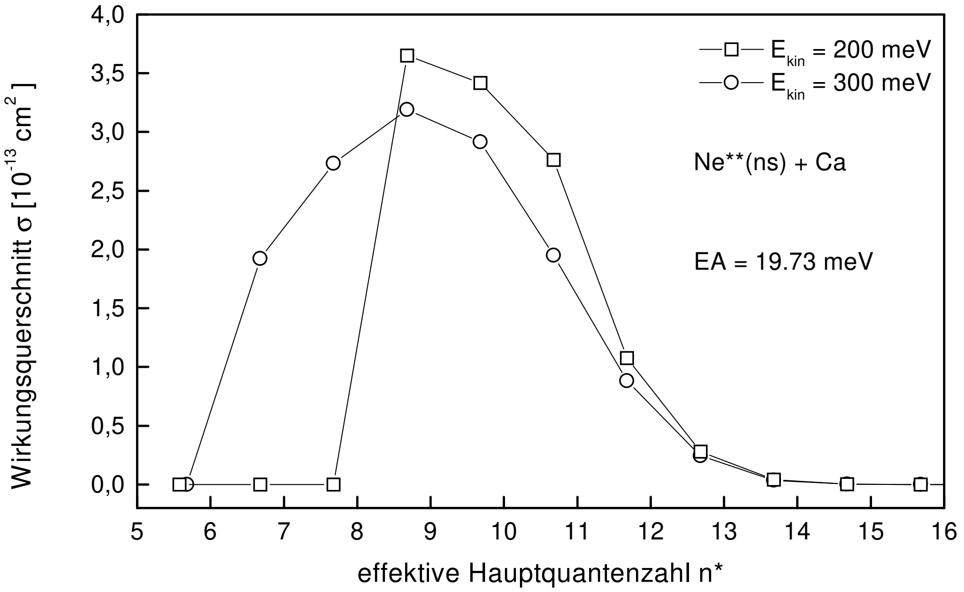


Abbildung 3.8: Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts σ als Funktion der effektiven Hauptquantenzahl n* bei einer einfachen Kurvenkreuzung für den Endzustand Ca$^-$($^2P_{1/2}$). Die kinetische Energie im Anfangszustand beträgt 300 bzw. 200 meV.

Abb. 3.8 zeigt die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für die Bildung des Zustands Ca$^-$ $\left(^2P_{1/2}\right)$. Da das Maximum der gesamten Übergangswahrscheinlichkeit $P(b)$ bei einer einfachen Kurvenkreuzung 0.5 beträgt, ergibt sich für den maximalen Wirkungsquerschnitt σ

$$\sigma_{max} = 2\pi \int_0^{b_{max}} \frac{1}{2}\, b\; db = \frac{\pi}{2} {R_c}^2 \tag{3.33}$$

Daraus ergibt sich bei $n^* \approx$ 10.7, einer Elektronenaffinität EA = 24.55 meV und dem Kreuzungsradius R_c = 287 a_0 für den maximalen Wirkungsquerschnitt der Wert σ_{max} = 129.516 ${a_0}^2$ = 3.6 10^{-12} cm^2. Da die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{ges}(b)$ nur bei einem bestimmten Wert des Stoßparameter b erreicht wird (vgl. Abb. 3.5-3.6), ist der Wirkungsquerschnitt geringer als der maximale Wirkungsquerschnitt nach Gl. (3.33) (vgl. Abb. 3.7). Bei einer mittleren kinetischen Energie von 300 meV beträgt der Wirkungsquerschnitt $3.2{\cdot}10^{-13}$cm^2 und ist somit einen Faktor 10 geringer als σ_{max}. Eine weitere Verringerung erfolgt durch die Integration über den Winkel β um etwa einen Faktor 2-3 (vgl. Abschnitt 3.2.2, Seite 76f).

In Abb. 3.8 wird weiterhin der Einfluß der kinetischen Energie auf den Wirkungsquerschnitt deutlich. Für verschiedene Anfangsenergien ergeben sich aus Gl. (3.29) folgende Werte für die geringste effektive Hauptquantenzahl n^*, bei der das System mit einer Elektronenaffinität EA = 24.55 meV die Coulombanziehung überwinden kann:

$E_{kin}[meV]$	n^*_{min}
300	6.46
200	7.78
100	10.45

Für den Vergleich mit den experimentellen Daten muß man den Ratenkoeffizienten bestimmen, der sich aus

$$k = \int_0^\infty \sigma\left(v_{rel}\right) v_{rel} f\left(v_{rel}\right) dv_{rel} \tag{3.34}$$

ergibt. Die Funktion $f\left(v_{rel}\right)$ erhält man aus den experimentellen Daten, wie in Kapitel 2 dargestellt.

3.2.2 Kopplungsmatrixelemente

Für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit P an einer nicht-adiabatischen Kurvenkreuzung wird ein Ausdruck von Janev und Salin [Jan71, JS72, Jan76b, Jan76a, CJ88] verwendet, der auch bei der Beschreibung des Ladungsaustauschs von angeregten Rubidium-Atomen [BDC86] und der Bildung negativer, dipolgebundener Moleküle von Desfrançois et al. eingesetzt wurde [Des95]. Bei Reaktionen der Art

$$A^+ + B^- \rightleftarrows A^* + B \tag{3.35}$$

sind viele Kurvenkreuzungen zwischen dem attraktiven Coulombpotential des ionischen Zustands mit dem diskreten Spektrum der Energiezustände des kovalenten Systems möglich. Die Eigenschaften dieser Kreuzungen werden in diesem Modell bei großen Abständen durch die Einelektronen-Austausch- Wechselwirkung beschrieben. Die nicht-adiabatischen Kreuzungen finden in einem Bereich statt, in dem für den Kernabstand in atomaren Einheiten gilt $R_0 \approx |\Delta\epsilon|^{-1}$, wobei $\Delta\epsilon$ die Differenz der Elektronenbindungsenergien im Anfangs- und Endzustand ist.
Zur Berechnung der Austauschwechselwirkung bei großen Abständen betrachtete Smirnov das Potential des Elektrons im Feld des Atoms B bei großen Abständen gleich Null [Smi66b], was eine extreme Näherung darstellt, da sich das Potential asymptotisch wie ein langreichweitiges Polarisationspotential verhält. Das Feld des Atoms B wurde von Komarov als Fermi-Pseudopotential betrachtet [Kom69], wodurch sich die Wellenfunktion des Elektrons zu der Green-Funktion des Coulombfeldes reduziert. Die Energieaufspaltung im Bereich der nicht-adiabatischen Kreuzung ist dann abhängig von der Stärke des Pseudopotentials an der Position von B.

Janev und Salin betrachten einen asymptotisch exakten Ausdruck für die Austauschwechselwirkung im System $(A^+ + e + B)$ unter Berücksichtigung des langreichweitigen Potentials des negativen Ions [JS72, Jan76b]. Zur Beschreibung des Verhaltens des Elektrons im System $(A^+ + e + B)$ wird die Einelektronen-Näherung verwendet. $V_A(r)$ und $V_B(r)$ sind die Potentiale von A^+ und B, die für große Abstände bekannt sind. Der Hamiltonoperator des Ein-Teilchen-Systems lautet dann:

$$H_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_A(r_1) + V_B(r_2) \tag{3.36}$$

Dabei sind r_1 und r_2 die Abstände des Elektrons relativ zu den Atomen A und B. Im Feld $V_{A,B}(r)$ von A^+ und B wird die Elektronenbewegung durch die Wellenfunktion $\chi_{1,2}(r)$ beschrieben. Man nimmt an, daß sich die adiabatischen Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2, die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators von 3.35 sind, asymptotisch, d.h. für große Kernabstände R wie die Wellenfunktion des Elektrons verhalten:

$$\Psi_{1,2}{}_{R\to\infty}\!\!\longrightarrow \chi_{1,2}(r_{1,2})$$

Für hinreichend große Abstände findet man zwei Linearkombinationen Φ_1 und Φ_2 von Ψ_1 und Ψ_2 so, daß Φ_1 sehr klein wird für $r_1 \approx R$ und Φ_2 für $r_2 \approx R$. Dann sind Φ_1 und Φ_2 Wellenfunktionen des an Atom A oder B lokalisierten Elektrons, und es gilt (vgl. Abschnitt 3.1.3):

$$\begin{aligned}\Phi_1(r,R)_{R\to\infty} &\longrightarrow \chi_1(r_1)\\ \Phi_2(r,R)_{R\to\infty} &\longrightarrow \chi_2(r_2)\end{aligned}$$

Die diabatischen Wellenfunktionen Φ_1 und Φ_2 sind keine Eigenfunktionen des Hamiltonoperators H$_{el}$. Die Matrixelemente $H_{ik} = \langle\Phi_i|H|\Phi_k\rangle$ hängen schwach vom Abstand R ab. Die Diagonalterme $H_{11}(R)$ und $H_{22}(R)$ dürfen sich kreuzen bei $R = R_0$. Die Austauschwechselwirkung wird durch den Anteil H_{12} der Elektronenwellenfunktion dargestellt. H_{12} ermöglicht Übergänge zwischen den diabatischen Zuständen wenn das System die Kreuzungsregion $(H_{11}(R_0) = H_{22}(R_0))$ passiert. Die Koeffizienten $a_{1,2}$ der Linearkombinationen

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= a_1\Psi_1 - a_2\Psi_2\\ \Phi_2 &= a_2\Psi_1 + a_1\Psi_2\end{aligned} \tag{3.37}$$

können in Abhängigkeit der Matrixelemente $H_{ik} = \langle\Phi_i|H|\Phi_k\rangle$ ausgedrückt werden

$$a_{1,2} = 2^{-\frac{1}{2}}\left(1 \pm \frac{\tau}{(\tau^2+\Delta^2)^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.38}$$

mit

$$\tau = H_{11} - H_{22} \qquad \Delta = 2H_{12}$$

Die Differenz der entsprechenden adiabatischen Energien ist dabei

$$E_1 - E_2 = \left(\tau^2 + \Delta^2\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.39}$$

und am Kreuzungspunkt der diabatischen Terme ist sie gleich $\Delta(R_0)$.

Unter der Annahme, daß der Kreuzungspunkt bei genügend großen Kernabständen liegt, genügt es, die asymptotische Form von $\Delta(R)$ zu betrachten. Bei so großen Abständen ist das Feld

$V_B(r)$ im Vergleich zum Coulombpotential $V_A(r)$ hinreichend klein, so daß außerhalb einer Kugeloberfläche S das Potential $V_B(r)$ vernachlässigbar klein ist.

Für Potentiale $V_B(r)$, die sich bei großen Abständen wie Polarisationspotentiale verhalten, kann mithilfe eines Ausdrucks von Smirnov [Smi66a], der die Polarisierbarkeit α und die Streulänge L des Atoms B enthält, $\Delta(R)$ bestimmt werden [JS72]. Unter der Annahme, daß der Radius r_0 der Kugeloberfläche S klein ist gegen den Kernabstand am Kreuzungspunkt, wird die Wellenfunktion $\Phi_2(r)$auf der Fläche S hauptsächlich durch das Potential V_B bestimmt. Diese Wellenfunktion verhält sich wie die atomare Wellenfunktion $\chi_2(r)$ [JS72], womit sich ergibt [Jan76a]

$$\Delta(R) = \frac{\delta_{m_1 m_2}\, L\, \chi_1(R)}{(2\beta R)^{m_1}\, m_1!} \left[r^2 \left(\frac{C_l}{\pi} W\left(\chi_2(r), k_l(r)\right) - W\left(\chi_2(r), i_l(\beta r)\right) \right) \right]_{\substack{r=r_0 \\ l=l_2}} \tag{3.40}$$

mit

$$L = \left((2l_1+1)(2l_2+1) \frac{(l_1+|m_1|)!\,(l_2+|m_1|)!}{(l_1-|m_1|)!\,(l_2-|m_2|)!} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.41}$$

Dabei sind l_1, m_1, l_2 und m_2 die Bahndrehimpulse und deren Projektion auf die Kernverbindungsachse in A und B^-. Der Ausdruck für die Einelektronen-Austauschwechselwirkung ist gültig für $\gamma_2 R \gg r_0$. Ist $\gamma_2 r_0$ genügend groß, so nimmt die Funktion $\chi_2(r)$ auf S bereits ihre asymptotische Form

$$\chi_2(r) = N_2 \frac{e^{-\gamma_2 r}}{r} \qquad \gamma_2 r \gg 1 \tag{3.42}$$

an. Im Bereich der Kurvenkreuzung mit $|\beta| \approx \gamma_2$ erhält man dann aus Gl. (3.40) [Jan76b]

$$\Delta(R_c) = \frac{\delta_{m_1 m_2} N_2 L}{(2\gamma_2 R_c)^{m_1}\, m_1!} \chi_1(R_c) = 2H_{12} \tag{3.43}$$

Ist der Kreuzungsradius R_c ausreichend groß, so daß die Wellenfunktion $\chi_1(r)$ ihre asymptotische Form

$$\chi_1(r) = N_1 R^{\frac{1}{\gamma_1}-1} e^{-\gamma_1 R} \qquad \gamma_1 R \gg 1 \tag{3.44}$$

annimmt und wenn sich das Elektron in einem hochangeregten Zustand in Atom A befindet, ist N_1 ungefähr gleich der Coulombschen Normierungskonstante

$$N_1^{coul} = \gamma_1 (2\gamma_1)^{\frac{1}{\gamma_1}} \left(\Gamma\left(\frac{1}{\gamma_1} + l_1 + 1\right) \Gamma\left(\frac{1}{\gamma_1} - l_1\right) \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{3.45}$$

Im Modell von Komarov wird die Wirkung des Atoms B durch ein Fermi-Pseudopotential beschrieben. Die δ-Funktion separiert einen der Coulombzustände, ohne die anderen zu beeinflussen. Daher hängt in diesem Modell die Austauschwechselwirkung nur von der Bindungsenergie des Elektrons in Atom A, also von der effektiven Hauptquantenzahl n*, ab. Dann ergibt sich für die Energieaufspaltung $\Delta_K(r)$ in der Kreuzungsregion [Kom69]:

$$\Delta_K(R) = \frac{\gamma_1 (2\gamma_1)^{\frac{1}{\gamma}+\frac{1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{\gamma}\right)} R^{\frac{1}{\gamma}-1} e^{-\gamma_1 R} \tag{3.46}$$

$\Delta_K(R)$ hängt nicht von den Eigenschaften des Elektrons im Endzustand B^- ab. Bei ersten Modellrechnungen wurde nur eine einzelne Kurvenkreuzung betrachtet mit dem folgenden Ausdruck für den Kopplungsparameter H_{ic}, der einen freien Parameter A enthält. Er wurde von Desfrançois et al. zur Beschreibung des Elektronentransfers auf CH_3CN-Moleküle und -Cluster verwendet [DAA$^+$94]:

$$H_{ic} = \frac{A}{2n}\left(\frac{2}{n}\right)^{n+1/2} \frac{{R_c}^{(n-1)}}{\sqrt{(\Gamma(n+l+1)\Gamma(n-l))}} e^{\left(-\frac{R_c}{n}\right)} \tag{3.47}$$

n : Hauptquantenzahl
l : Drehimpulsquantenzahl

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Modellrechnungen wurde der exakte Ausdruck nach Gl. (3.43) für den Kopplungsterm H_{ic} verwendet, der bereits zur Beschreibung von Ladungstransfer-Prozessen mit Rubidium Atomen [BDC86] sowie später zur Beschreibung der Bildung dipolgebundener Moleküle in Stößen mit Rydberg-Atomen [Des95] eingesetzt wurde. Sind l_1 und l_2 die Drehimpuls-Quantenzahlen für das Elektron im Rydbergatom und im polarisationsgebundenen Ion und m die beim Prozeß erhaltene Projektion des jeweiligen Drehimpulses auf die Kernverbindungsachse, dann gilt für den Kopplungsterm:

$$H_{ic}(R_c) = \frac{NL}{2\left(2\gamma R_c\right)^{|m|}|m|}\chi_{nl}(R_c) \tag{3.48}$$

mit

$$L = \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)\left[\frac{(l_1+|m|)!(l_2+|m|)!}{(l_1-|m|)!(l_2-|m|)!}\right]}$$

Die Konstante N ist in diesem Ausdruck die Normierungskonstante der Radialwellenfunktion des Anions und χ_{nl} ist die Radialwellenfunktion des Rydberg-Zustand A**(nl). Die Normierungskonstante N ergibt sich aus dem asymptotischen Verhalten der Radialwellenfunktion, die beschrieben wird durch

$$\chi(r)_{r\to\infty} = N\frac{e^{-\gamma r}}{r} \text{ mit } \gamma = \sqrt{2EA} \tag{3.49}$$

Bei den in dieser Arbeit betrachteten atomaren Systemen B^- befindet sich das zusätzliche Elektron in einem p-Zustand. Für den Winkelanteil des Anionenorbitals gilt folgendes, wenn β der Winkel zwischen der z-Achse und der Kernverbindungsachse ist:

$$Y(\theta,\phi) = \cos(\beta)\,{Y_1}^0 + \frac{\sin(\beta)}{\sqrt{2}}\left({Y_1}^1 - {Y_1}^{-1}\right) \tag{3.50}$$

Dann erhält man für ein Elektron im Anfangszustand ψ_{nlm} und im Endzustand mit l_2 = 1 folgende m-abhängigen Kopplungsterme:

$$\begin{aligned} H_{ic}(n,l,0) &= \frac{N\sqrt{3(2l+1)}}{2}\cos(\beta)\,\chi_{nl}(R_c) \\ H_{ic}(n,l,\pm 1) &= \frac{N\sqrt{3(2l+1)\,l(l+1)}}{4\gamma R_c}\sin(\beta)\,\chi_{nl}(R_c) \\ H_{ic}(n,l,|m|>1) &= 0 \end{aligned} \tag{3.51}$$

mit $\gamma = \sqrt{2EA}$.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit von der ionischen zur kovalenten Kurve am Kreuzungspunkt R_c als Funktion des Stoßparameters b gilt dann

$$P(b) = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} P(b,\beta)\sin(\beta)\,d\beta \tag{3.52}$$

In Abb. 3.9 ist das Verhalten der nicht-adiabatischen Übergangswahrscheinlichkeit $p_{ic}(b=0,\beta)$ und der Größe $p_{ic}(b=0,\beta)\,sin(\beta)$ als Funktion des Winkels β dargestellt. Für Zustände mit Quantendefekt Null wird für $\chi_{nl}(r)$ der Radialteil der Wasserstoffwellen-

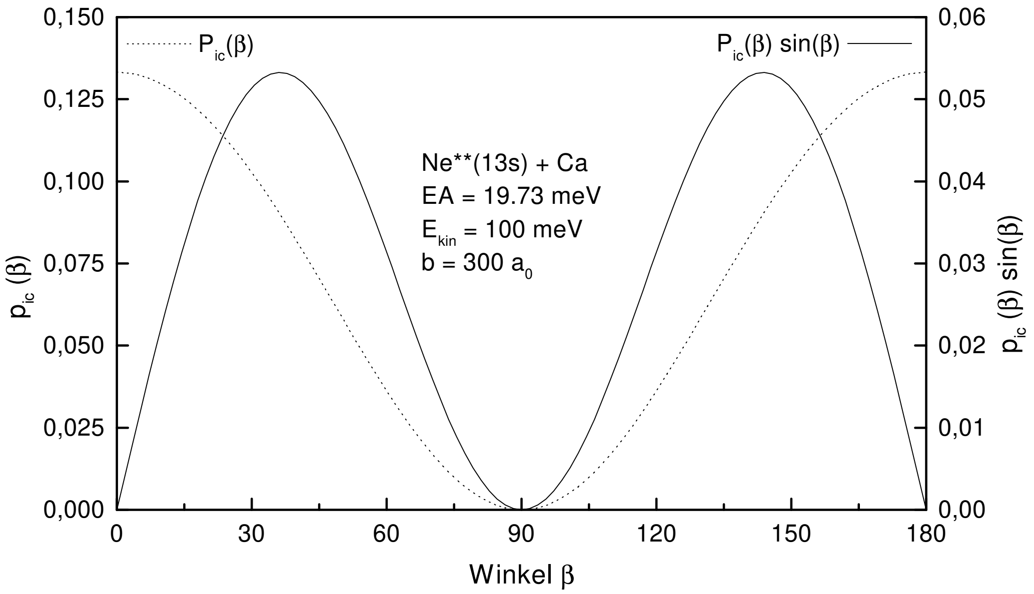


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der gesamten nicht-adiabatischen Übergangswahrscheinlichkeit $P_{ic}(b)$ von dem Winkel β zwischen der Kernverbindungs- und der z-Achse.

funktion

$$\chi_{nl}(r) = \left[\frac{(n-l-1)(2\kappa)^3}{2n\left((n+l)\right)^3}\right]^{\frac{1}{2}} (2\kappa r)^l\, e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{Z}{na_0} \tag{3.53}$$

eingesetzt. Der Quantendefekt QD (effektive Hauptquantenzahl n* = n - QD) der Rydbergzustände im Eingangskanal kann berücksichtigt werden, indem die Werte der Radialwellenfunktion zwischen den Zuständen mit benachbarten ganzzahligen Hauptquantenzahlen n linear interpoliert werden [Des97]. Für einen Rydbergzustand Rg**(nl) mit einem Quantendefekt QD ist die Radialwellenfunktion dann gegeben durch

$$\chi_{n^*l} = h_1\chi_{n_-l} + h_2\chi_{n_+l} \tag{3.54}$$

$$\begin{aligned} n_- &= \text{int}(n - QD) \\ n_+ &= n_- + 1 \\ h_1 &= n_+ - n^* \\ h_2 &= 1 - h_1 \end{aligned}$$

Das Verhalten des Kopplungselements H_{ic} für verschiedene Werte von $|m|$ der Anfangszustände Ne**(nd) + Ca ist in Abb. 3.10 dargestellt. Für $|m| = 1$ ist das Kopplungselement H_{ic} deutlich kleiner als für Zustände mit $|m| = 0$. Dies bedeutet, daß bei Zuständen mit $|m| = 1$ das Maximum des Wirkungsquerschnitts bei einem kleineren Wert der effektiven Hauptquantenzahl n^* auftritt als bei Zuständen mit $|m| = 0$.

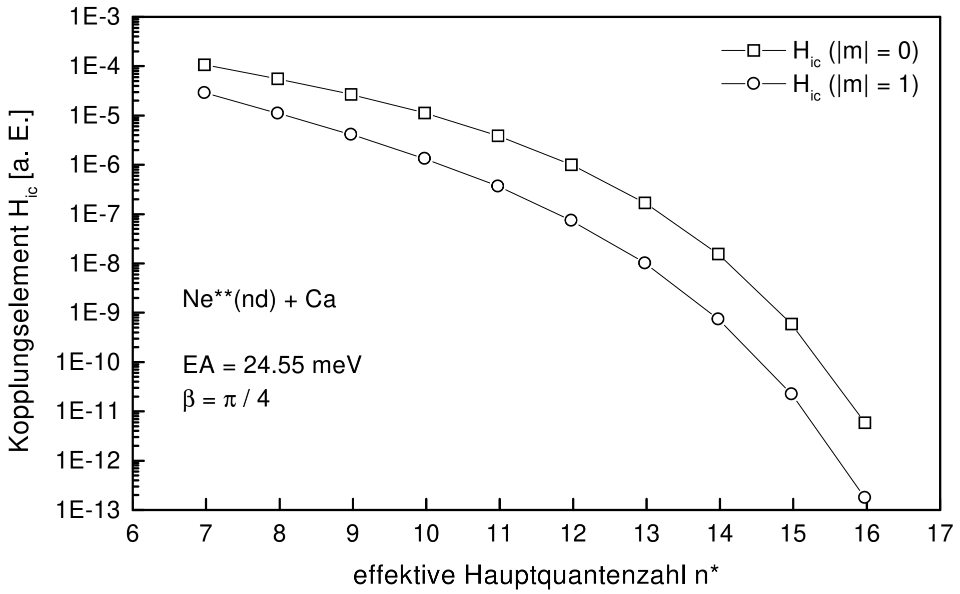


Abbildung 3.10: Verhalten des Kopplungselements H_{ic} für verschiedene Werte von $|m|$ als Funktion der effektiven Hauptquantenzahl n* für das System Ne**(nd) + Ca $\rightarrow$ Ne$^+$ + Ca$^-$ $\left({}^2P_{1/2}\right)$ (QD = 1.3215 [HRG$^+$85].

Zur Bestimmung des gesamten Wirkungsquerschnitts für den Ladungstransfer aus Zuständen mit $l > 0$ muß man die einzelnen Wirkungsquerschnitte σ_{nlm} über alle möglichen m-Zustände mitteln (vgl. Abschnitt 3.2.3 und 3.2.4). Da sich das Elektron bei den hier betrachteten Systemen im Endzustand in einem p-Orbital aufhält, folgt aus der Erhaltung von m_l, daß $\sigma_{n22} = 0$ ist. Abb. 3.11 zeigt für das System Ne** + Ca $\rightarrow$ Ne$^+$ + Ca$^-$ $\left({}^2P_{1/2}\right)$ den Verlauf des Wirkungsquerschnitts σ_{n20} und σ_{n21}. Das Maximum des Wirkungsquerschnitts für $|m| = 1$ ist gegenüber dem für $|m| = 0$ um $\Delta n = -2$ verschoben und um etwa einen Faktor 2.2 verringert. Gegenüber dem Elektronentransfer aus s-Zuständen ist der Wirkungsquerschnitt für $l = 2$, $|m| = 0$ etwa einen Faktor zwei größer (vgl. Abb. 3.11). Allerdings erhält man nach der Mittelung über alle m-Unterniveaus insgesamt einen kleineren Wirkungsquerschnitt für den Elektronentransfer aus d-Zuständen.

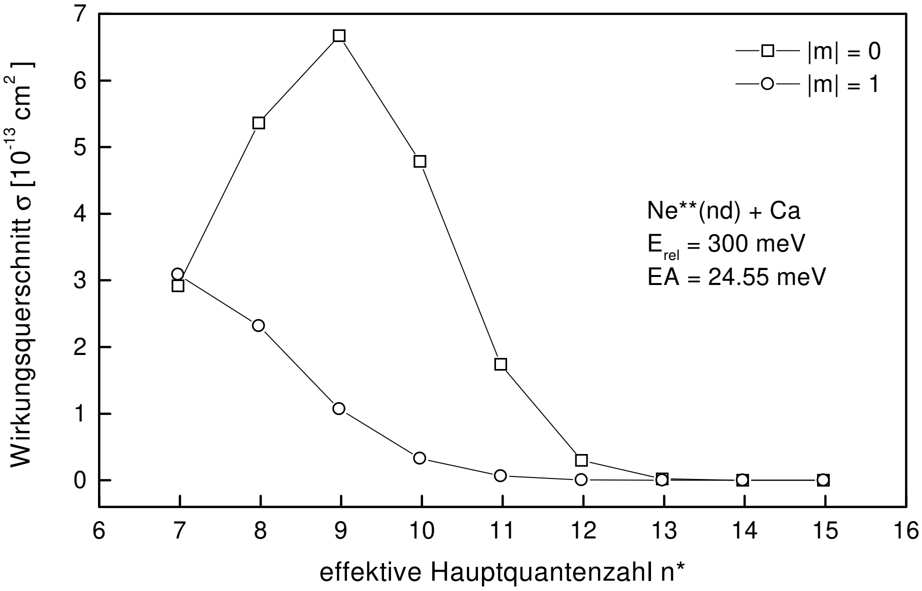


Abbildung 3.11: Verlauf des Wirkungsquerschnitts σ_{nlm} für verschiedene Werte der Projektion m des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse.

3.2.3 Mehrfachkurvenkreuzungen

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein System an der Kreuzung zweier Potentialkurven eine nicht-adiabatische Zustandsänderung erfährt, kann unter Verwendung eines geeigneten Kopplungsmatrixelements nach Gl. (3.26) berechnet werden. In einem Stoßprozeß mit einem kovalenten Zustand im Eingangs- und einem ionischen Zustand im Ausgangskanal treten viele Kreuzungen zwischen der ionischen Potentialkurve und den Rydbergzuständen auf. Ausgehend von einem ungestörten Anfangszustand A**$(n_0 l_0)$ + B, der einer kovalenten Potentialkurve entspricht, ergibt sich die gesamte Wahrscheinlichkeit P, das System im auslaufenden Kanal in einem der beiden ionischen Zustände vorzufinden unter Berücksichtigung aller möglichen Kreuzungen zwischen den beiden ionischen Kurven und den Rydbergzuständen A**(nl).

In Abb. 3.12 ist das System aller möglichen Kurvenkreuzungen und die entsprechenden Potentialverhältnisse dargestellt.

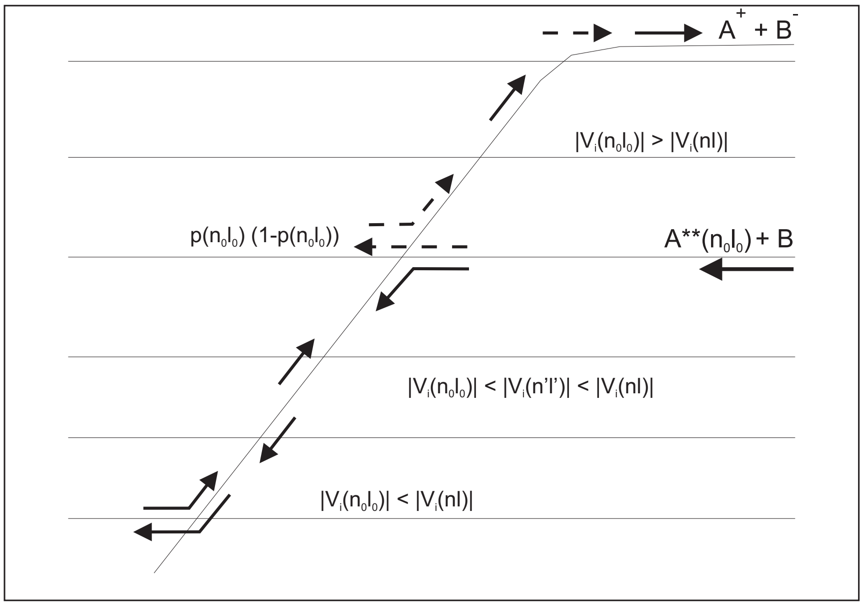


Abbildung 3.12: Mehrfache Kurvenkreuzungen zwischen einer ionischen ($A^+ + B^-$) und mehreren kovalenten (A**(nl) + B) Zuständen. Im Eingangskanal müssen nur die Kreuzungen berücksichtigt werden, deren Kreuzungsradien kleiner als der Kreuzungsradius im Anfangszustand sind, d.h. nur Kreuzungen mit Rydbergzuständen A**(nl) mit $|V_{nl}| > |V_{n_0 l_0}|$. Im auslaufenden Kanal tragen alle Kreuzungen der ionischen Kurven mit Rydbergzuständen ($n_{min} \leq n \leq n_{max}$) bei.

Für die gesamte Wahrscheinlichkeit P(b, v_{rel}), das System in einem ionischen Ausgangszustand vorzufinden, gilt dann:

$$\begin{aligned} P\left(b, v_{rel}\right) &= p\left(n_0 l_0\right)\left(1-p\left(n_0 l_0\right)\right) \prod_{|V_i(nl)|<|V_i(n_0 l_0)|}^{nl} \left(1-p\left(nl\right)\right) \\ &\times \left[1+\sum_{|V_i(n_0 l_0)|<|V_i(nl)|}^{nl} \left(p\left(nl\right)^2 \prod_{|V_i(n_0 l_0)|<|V_i(n'l')|<|V_i(nl)|}^{n'l'} \left(1-p\left(n'l'\right)\right)^2\right)\right] \end{aligned} \tag{3.55}$$

Dabei ist zu beachten, daß sich die Radialgeschwindigkeit am Kreuzungspunkt R_c auch durch die Änderung der potentiellen Energie der kovalenten Kurve ändert. Es gilt:

$$v_{R_c}(b) = \left[\frac{2}{\mu}\left(E_{kin,0}+\frac{1}{2n^2}-\frac{1}{2{n_0}^2}\right)\left(1-\frac{b^2}{{R_c}^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.56}$$

In Gl. (3.56) beschreibt der erste Summand in der eckigen Klammer und das vorgestellte Produkt die Wahrscheinlichkeit für den Fall, daß das System im einlaufenden Kanal auf der kovalenten Kurve verläuft und erst im auslaufenden Kanal an der ersten Kurvenkreuzung auf die ionische Kurve wechselt. Dies wird durch die Terme $p\left(n_0 l_0\right)\left(1-p\left(n_0 l_0\right)\right)$ beschrieben; das Produkt über die Zustände mit $|V_i\left(nl\right)| < |V_i\left(n_0 l_0\right)|$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, daß an den weiteren Kreuzungen, die das System im auslaufenden Kanal passiert, kein weiterer Übergang auf eine kovalente Kurve erfolgt (vgl. Abb. 3.12). Die Summe in der eckigen Klammer berücksichtigt die Fälle, daß im einlaufenden Kanal bereits ein Wechsel auf die ionische Kurve erfolgt; damit das System nach Durchlaufen der Kreuzungen mit $|V_i\left(n_0 l_0\right)| < |V_i\left(n'l'\right)| < |V_i\left(nl\right)|$ wieder die erste Kurvenkreuzung erreicht, darf an diesen Kreuzungen entweder kein Kurvenwechsel stattfinden ($(1-p\left(n'l'\right)^2$-Terme) oder es muß ein zweimaliger Wechsel stattfinden ($p\left(nl\right)^2$-Terme).

Es werden Rydbergzustände zwischen n_{min} = 5 und n_{max} = 30 berücksichtigt. Abb. 3.13 zeigt den Einfluß der mehrfachen Kurvenkreuzungen. Es ist der Verlauf des Wirkungsquerschnitts σ_{n0} für eine einfache Kurvenkreuzung und für den Einfluß der weiteren Rydbergzustände dargestellt. Das Maximum des Wirkungsquerschnitts verschiebt sich durch die Berücksichtigung der weiteren kovalenten Potentialkurven um $\Delta n = +2$ und wird um den Faktor 3 verringert.

3.2.4 Berücksichtigung der Feinstruktur

Bei den Systemen Ne**(nl) + Ca, Sr gibt es im ionischen Ausgangskanal zwei mögliche Zustände $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten. Im Experiment entstehen Anionen in beiden Zuständen; da die Positionen der Maxima der Wirkungsquerschnitte beider Zustände nur geringfügig verschieden sind, kann man im Experiment durch die Breite des Resonanzverhaltens die beiden Zustände nicht trennen. Zur Berücksichtigung beider Ausgangskanäle gibt es zwei Ansätze, die im Folgenden als gekoppeltes oder ungekoppeltes System bezeichnet werden. Im ungekoppelten Fall betrachtet man zwei getrennte Systeme mit jeweils einer ionischen Potentialkurve und den Kreuzungen mit der Schar der Rydbergzustände. Der Wirkungsquerschnitt wird dann als statistisches Mittel der beiden einzelnen Wirkungsquerschnitte berechnet. Bei einem gekoppelten System muß der Einfluß aller Kurvenkreuzungen zwischen den kovalenten Zuständen und beiden ionischen Potentialkurven berücksichtigt werden.

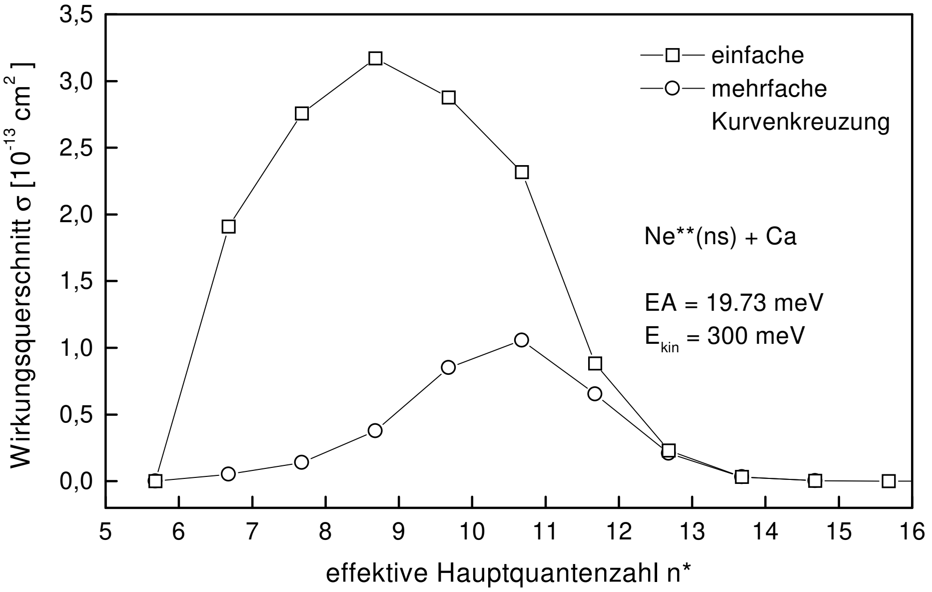


Abbildung 3.13: Verlauf des Wirkungsquerschnitts σ_{n0} für eine einzelne Kurvenkreuzung und unter Berücksichtigung aller Kreuzungen zwischen der ionischen (A^+ + B^-) und den kovalenten Potentialkurven A**(nl) + B.

Im Folgenden sei zunächst vereinfachend angenommen, daß neben den beiden ionischen Kurven nur ein kovalenter Zustand existiert. Es werden zwei verschiedene Ansätze für die Berücksichtigung der beiden ionischen Zustände gewählt, wobei $P_{1/2}$ und $P_{3/2}$ die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit nach Gl. (3.30) für die jeweiligen Zustände mit J = 1/2, 3/2 sind und $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$ die Wahrscheinlichkeiten des Kurvenwechsels am Kreuzungspunkt sind:

i. keine Kopplung: Gewichtung mit statistischem Gewicht und Addition

$$P_{1/2,3/2} = \frac{P_{1/2} + 2P_{3/2}}{3} \tag{3.57}$$

ii. Kopplung der Ausgangskanäle Ca$\left({}^2P_{1/2}\right)$, Ca$\left({}^2P_{3/2}\right)$

$$\begin{aligned} P_{1/2} &= p_{1/2}\left(1-p_{1/2}\right) + \left(1-p_{1/2}\right)\left[p_{3/2}^2 + \left(1-p_{3/2}\right)^2\right] p_{1/2} \\ P_{3/2} &= 2\left(1-p_{1/2}\right) p_{3/2}\left(1-p_{3/2}\right) \end{aligned} \tag{3.58}$$

Das Modell ii) ist in Abb. 3.14 dargestellt. Man berücksichtigt hier, daß das System auf dem einlaufenden Ast zunächst den Kreuzungspunkt mit der ionischen Potentialkurve des Zustands mit der höheren Elektronenaffinität erreicht. Falls das System an diesem Punkt bereits auf die ionische Kurve wechselt, ist die gesamte Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System im ${}^2P_{3/2}$-Zustand endet, geringer, als wenn man die Kurven getrennt voneinander betrachtet. Betrachtet man zwei ionische und mehrere kovalente Potentialkurven, kann die

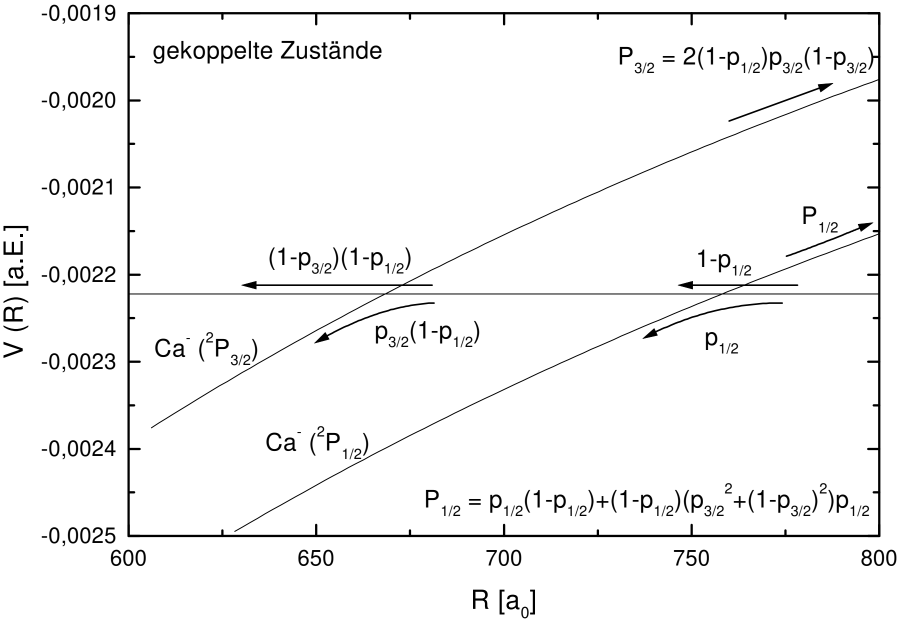


Abbildung 3.14: Modell für die Kopplung der beiden ionischen Ausgangszustände bei einer einfachen Kurvenkreuzung zwischen einer kovalenten und zwei ionischen Potentialkurven.

Übergangswahrscheinlichkeit von einer kovalenten Kurve im Anfangszustand zu einer ionischen Kurve im Endzustand durch ein System rekursiv definierter Gleichungen dargestellt werden, wie es im Anhang genauer erläutert ist.

In Abb. 3.15 sind die Ergebnisse für den Wirkungsquerschnitt unter Berücksichtigung aller Kurvenkreuzungen als Funktion der effektiven Hauptquantenzahl n* dargestellt. Abb. 3.15i) zeigt den Verlauf des Wirkungsquerschnitts für die beiden unabhängigen ionischen Zustände $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ unter Berücksichtigung aller kovalenten Zustände. Die Wahrscheinlichkeit, das System in einem der beiden Zustände vorzufinden, ist dann gegeben durch Gl. (3.57). Die Wirkungsquerschnitte für die beiden einzelnen Zustände weisen bei gleichem Wert von n^* das Maximum von etwa $1.0{\cdot}10^{-13}$ cm^2 auf. Der gesamte Wirkungsquerschnitt ergibt sich dann als statistisches Mittel der einzelnen Wirkungsquerschnitte.

Das Ergebnis für den Wirkungsquerschnitt für das gekoppelte System, bei dem beide ionische Kurven und eine Vielzahl kovalenter Zustände berücksichtigt sind, ist in Abb. 3.15ii) dargestellt. Die Kopplung der beiden ionischen Zustände hat einen geringfügigen Einfluß auf den Wirkungsquerschnitt für die Bildung des $^2P_{1/2}$-Zustands; der Wirkungsquerschnitt für die Bildung des $^2P_{3/2}$-Zustands ist um etwa 22% erhöht. Der gesamte Wirkungsquerschnitt für das gekoppelte System, der sich aus der direkten Summe der Einzelwirkungsquerschnitte ergibt, ist etwa einen Faktor 2 höher als für das ungekoppelte System.

Bei der Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für den Ladungstransfer aus d-Zuständen muß berücksichtigt werden, daß aufgrund der Erhaltung der Projektion des Bahndrehimpulses und des Gesamtdrehimpulses auf die Kernverbindungsachse m_l und m_j, nicht alle Zustände zum Ladungstransfer beitragen können. Mit der Projektion des Bahndrehimpulses m_l und des Elek-

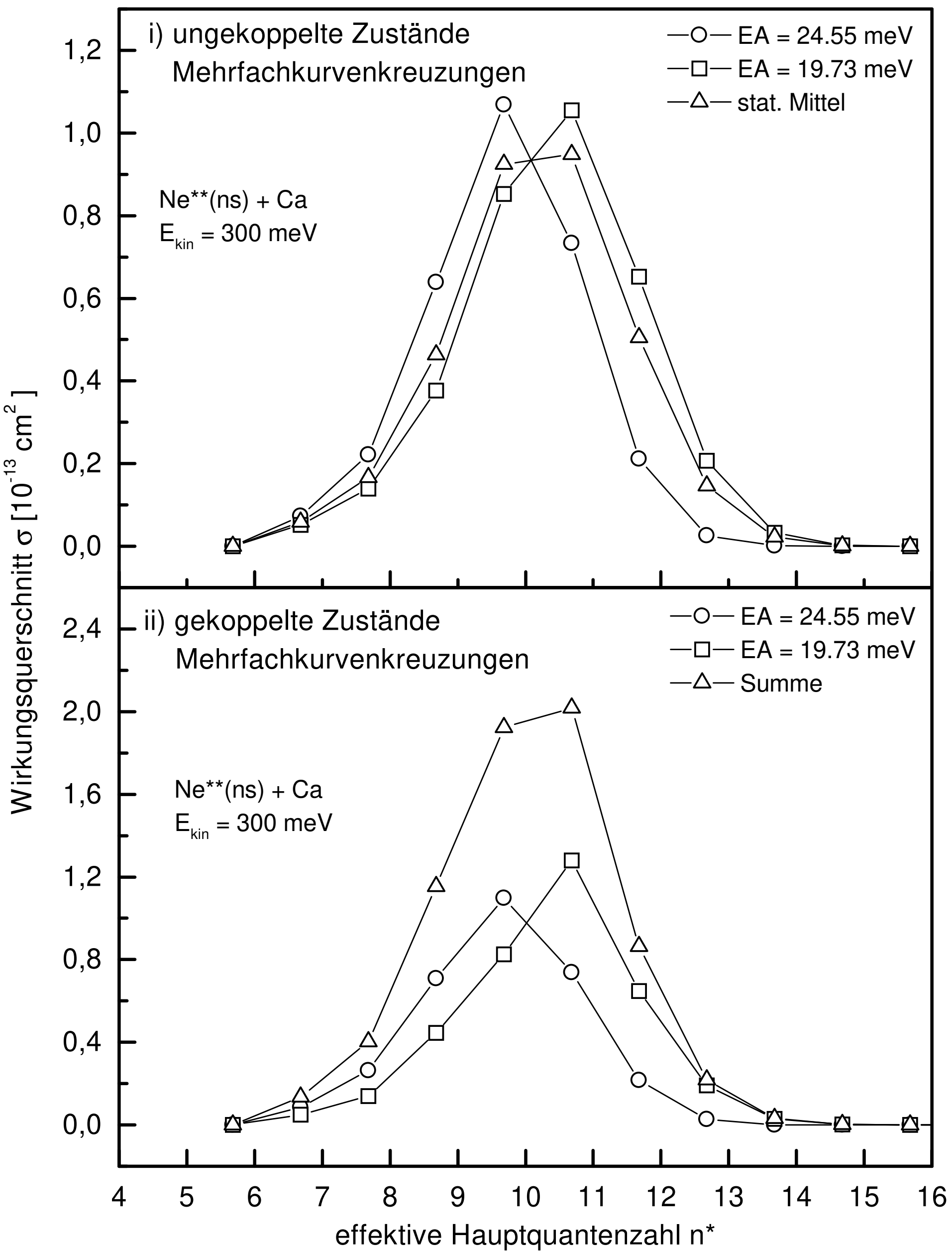


Abbildung 3.15: Einfluß der Berücksichtigung zweier ionischer Ausgangszustände auf den Wirkungsquerschnitt σ. i) Betrachtung zweier ungekoppelter Zustände, wobei sich der gesamte Wirkungsquerschnitt aus der Mittelung entsprechend der statistischen Gewichte ergibt. ii) Wirkungsquerschnitt σ für zwei gekoppelte ionische Potentialkurven. Der gesamte Wirkungsquerschnitt ergibt sich aus der Summe der Wirkungsquerschnitte der beiden Zustände.

tronenspins m_s ergeben sich folgende Werte für die Projektion m_j des Gesamtdrehimpulses für die Anfangszustände Ne**(nd):

m_l	m_s	m_j	σ_{n2m_l}
-2	$\mp$ 1/2	$\begin{cases}-5/2\\-3/2\end{cases}$	0 0
-1	$\mp$ 1/2	$\begin{cases}-3/2\\-1/2\end{cases}$	$\sigma_{n21}\left({}^2P_{3/2}\right)$ $\sigma^{gek}_{n21}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$
0	$\mp$ 1/2	$\begin{cases}-1/2\\+1/2\end{cases}$	$\sigma^{gek}_{n20}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$ $\sigma^{gek}_{n20}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$
1	$\mp$ 1/2	$\begin{cases}+1/2\\+3/2\end{cases}$	$\sigma^{gek}_{n21}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$ $\sigma_{n21}\left({}^2P_{3/2}\right)$
2	$\mp$ 1/2	$\begin{cases}+3/2\\+5/2\end{cases}$	0 0

Aus den Zuständen mit $|m| = 0$ können unter Berücksichtigung der Erhaltung von m_j beide Feinstrukturkomponenten ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ gebildet werden. Von den vier Zuständen mit $|m| = 1$ können die Zustände mit $|m_j| = 1/2$ zur Bildung beider Zustände, und die Zustände mit $|m_j| = 3/2$ nur zur Bildung des ${}^2P_{3/2}$-Zustands beitragen. Der gesamte Wirkungsquerschnittt σ_{nd} wird dann berechnet aus den Wirkungsquerschnitten $\sigma_{n2|m|}$ mit:

$$\begin{aligned}\sigma_{nd}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right) &= \frac{1}{2\,(2\cdot 2+1)}\Big[2\sigma^{gek}_{n20}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)\\ &\quad +2\sigma^{gek}_{n21}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)+2\sigma_{n21}\left({}^2P_{3/2}\right)\Big]\\ &= \frac{1}{5}\left[\sigma^{gek}_{n20}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)+\sigma^{gek}_{n21}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)+\sigma_{n21}\left({}^2P_{3/2}\right)\right] \qquad (3.59)\end{aligned}$$

Dabei ist σ^{gek} der Wirkungsquerschnitt, berechnet unter Berücksichtigung der Kopplung beider ionischer Potentialkurven, wobei beide ionischen Endzustände $\left({}^2P_{1/2}\right)$ und $\left({}^2P_{3/2}\right)$ möglich sind. σ ist der berechnete Wirkungsquerschnitt für eine einzelne ionische Kurve. Abb. 3.16 zeigt die einzelnen Anteile des Wirkungsquerschnitts für den Ladungstransfer von Ne**(nd)-Zuständen auf Calcium-Atome. Der gemittelte Wirkungsquerschnitt für den Elektronentransfer aus d-Zuständen weist das Maximum bei n* ≈ 10 auf mit einem Wert von $1.2{\cdot}10^{-13}$ cm^2. Damit ist das Maximum etwa einen Faktor 1,7 geringer als beim Elektronentransfer aus s-Zuständen (vgl. Abb. 3.15).

Die theoretische Beschreibung der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit erfolgt zum einen mit dem hier beschriebenen Kurvenkreuzungsmodell (KKM), das auf dem System der gekoppelten Zustände mit mehreren Kurvenkreuzungen zwischen den ionischen und kovalenten Kurven des Gesamtsystems beruht. Zum anderen werden Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen einer Kooperation von Ilya I. Fabrikant mit einer modifizierten adiabatischen Theorie berechnet wurden (s. nächster Abschnitt).

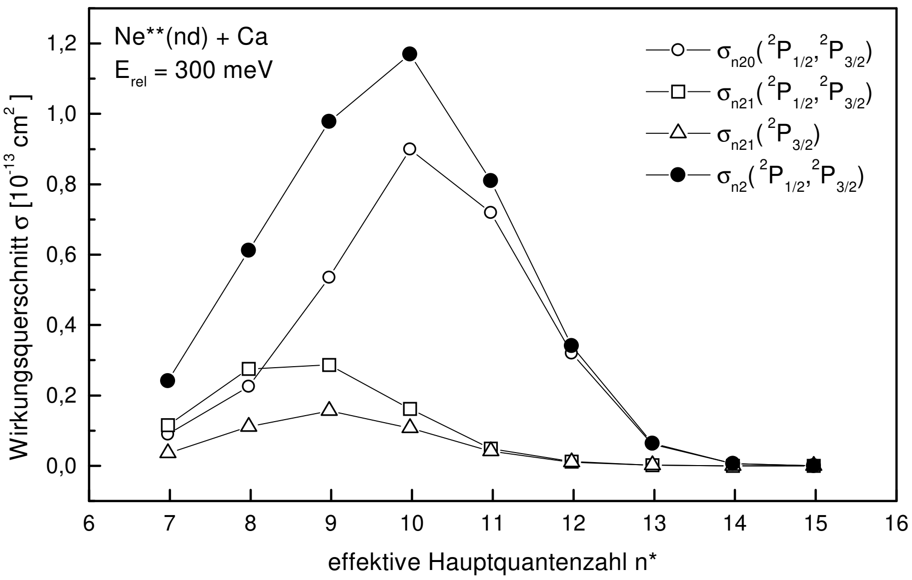


Abbildung 3.16: Wirkungsquerschnitt σ für den Prozeß Ne**(nd) + Ca $\rightarrow$ Ne^+ + Ca^- $\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$. Der Wirkungsquerschnitt setzt sich aus drei Anteilen nach Gl. (3.59) zusammen.

3.3 Die modifizierte adiabatische Theorie (MAT)

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Ionen-Paarbildung in Stößen von Rydbergatomen A^{**}(nl) mit Grundzustandsatomen B ist die modifizierte distorted-wave-Theorie von Khrebtukov und Fabrikant [KF96]. Dabei betrachtet man nur eine einzige Kurvenkreuzung zwischen einer ionischen und einer kovalenten Potentialkurve und es zeigt sich, daß die n-Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts bzw. des Ratenkoeffizienten ähnlich den Ergebnissen des Kurvenkreuzungsmodells für eine einfache Kurvenkreuzung ist.

Wir betrachten Systeme mit einem hoch angeregten Rydbergatom A^{**}(nl), wobei die Wellenlänge des Rydbergelektrons groß ist gegen die Reichweite der Wechselwirkung zwischen Elektron und Atom B. Für atomare Systeme wie Calcium, die eine hohe Polarisierbarkeit aufweisen (Calcium: $\alpha = 170$ a.E.), stellt ein δ-Potential zur Beschreibung der e-B-Wechselwirkung eine zu grobe Näherung dar. In einer erweiterten Form der modifizierten distorted-wave-Theorie wird daher der Polarisationseffekt durch Hinzunahme des Potentials V(r) = $-\alpha e^2/(2r^4)$ für die e-B-Wechselwirkung berücksichtigt [Fab98]. Da der Elektronenübergang von A^* auf B normalerweise bei großen Kernabständen erfolgt, wird die A^+-B Wechselwirkung vernachlässigt. Der Einfluß der e-B-Wechselwirkung auf das Kopplungselement H_{ic} im Landau-Zener-Modell wurde von Janev und Salin [JS72] berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.2.2). Wie von Fabrikant [Fab98] gezeigt wurde, liefern die modifizierte distorted-wave-Theorie und die adiabatische Landau-Zener-Theorie auch bei Berücksichtigung der Polarisationswechselwirkung ähnliche Ergebnisse für den Wirkungsquerschnitt der Ionen-Paarbildung.

In der modifizierten adiabatischen Theorie (MAT) wird von Fabrikant [Fab98] der Effekt von Mehrfachkurvenkreuzungen, der im Kurvenkreuzungsmodell zu einer Verringerung des Wirkungsquerschnitts und Verschiebung des Maximums führt, durch den Zerfall des negativen Ions B^- im Coulombfeld des positiven Ions A^+ nach dem erfolgten Elektronenaustausch einbezogen.

3.3.1 Distorted-wave-Theorie

Betrachtet man als Anfangszustand das System A^{**}-B und als Endzustand A^+-B^-, so gilt für das Übergangsmatrixelement [KF96]:

$$\tau_{fi} = \int d\mathbf{R}\Psi_f^{(-)*}(\mathbf{R})\, V_{fi}(\mathbf{R})\, \Psi_i^{(0)}(\mathbf{R}) \tag{3.60}$$

Dabei ist die A^+-e-Wechselwirkung $V_{fi}(\mathbf{R})$ gegeben durch

$$V_{fi}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r}\ \Phi_f^*(\mathbf{r})\ U(\mathbf{r})\ \Phi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

Die ebene Welle $\Psi_i^{(0)}(\mathbf{R})$ beschreibt die Relativbewegung von A und B im Anfangszustand, $\Psi_f^{(-)}(\mathbf{R})$ die Bewegung von A^+ und B^- unter Einbeziehung der Coulombwechselwirkung. $\mathbf{r}$ ist der Abstandsvektor des Elektrons relativ zu Atom B, Φ_i ist die Wellenfunktion des Rydbergelektrons im Anfangszustand und Φ_f die Wellenfunktion des Elektrons im negativen Ion B^-. $\mathbf{R}$ ist der Abstandsvektor von B nach A^+.

Für große Werte der Hauptquantenzahl n, variiert Φ_i langsamer mit $\mathbf{r}$ als das Potential U und der Endzustand Φ_f. Mit der Annahme, daß Φ_i nur von $|\mathbf{r}-\mathbf{R}|$ abhängt, kann man Φ_i in einer

Taylor-Reihe entwickeln. Mit l_f = 1 erhält man dann

$$V_{fi}\left(R\right) = -\frac{4\pi}{3}\Phi_i{}'\left(R\right)\int r^3\Phi_f\left(r\right)U\left(r\right)dr$$

Der Ansatz für das Potential U der e-B-Wechselwirkung verwendet einen allmählichen Übergang von einem konstanten kurzreichweitigen Potential in die Polarisationswechselwirkung (im Folgenden werden atomare Einheiten verwendet)

$$U(r) = \begin{cases} -\frac{\alpha}{2\left(r_0^2+r_c^2\right)^2} & \text{für} \quad r < r_0 \\ -\frac{\alpha}{2(r^2+r_c^2)^2} & \text{für} \quad r > r_0 \end{cases} \tag{3.61}$$

mit r_0 = 3.5 a_0, r_c = 2.8564 a_0 und 2.8652 a_0 für die beiden Feinstrukturkomponenten Ca^- $\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$ [Fab98].

Die distorted-wave-Theorie führt zu folgenden Ergebnissen [KF96]:

i.) In Übereinstimmung mit dem Franck-Condon-Prinzip und der Bedingung für die Energieerhaltung ist der Punkt, an dem der Elektronenübergang stattfindet, gegeben durch

$$R_S = \frac{1}{\Delta\epsilon}, \tag{3.62}$$

wobei $\Delta\epsilon$ der Differenz der Bindungsenergien des Elektrons im Anfangs- und Endzustand entspricht.

ii.) Für einen Stoßparameter b gibt es zwei mögliche Kreuzungspunkte der kovalenten mit der ionischen Potentialkurve im Kernabstand R_S. Man erhält zwei Streuwinkel Θ, die einem Kurvenwechsel vor oder nach dem Zeitpunkt der größten Annäherung entsprechen (s. Abb. 3.17).

iii.) Für Systeme $A^{**}(nl_i)$ + B $\rightarrow$ A^+ + $B^-(l_f)$ mit l = 0, 2 erhält man dann für die Streuamplitude $\tau_{l_i m_i}{}^{l_f}$

$$\begin{aligned} \tau_{00}^l &= \frac{1}{\sqrt{2l}} & \tau_{20}^l &= \sqrt{\frac{5}{2l}}\left(1-1.5t^2\right) \\ \tau_{21}^l &= \frac{i}{2}t\sqrt{\frac{15}{l}\left(1-t^2\right)} & \tau_{22}^l &= -\frac{1}{4}t^2\sqrt{\frac{15}{l}} \end{aligned} \tag{3.63}$$

mit

$$t = \frac{b}{R_S}$$

Man erhält für den differentiellen Wirkungsquerschnitt nach Integration über den Azimutwinkel

$$d\sigma_{l_i m_i} = \left(2\pi\right)^5\mu^2\left|\tau_{fi}\right|^2\frac{p_f}{p_i}sin\theta d\theta \tag{3.64}$$

Für den totalen Wirkungsquerschnitt ergibt sich dann für beide Fälle l_i = 0 und l_i = 2 bei Integration über den Stoßparameter b und Mittelung über die Niveaus m_i

$$\sigma = \frac{2\pi R_s^4 V_i^2\left(R_s\right)}{v_i} \tag{3.65}$$

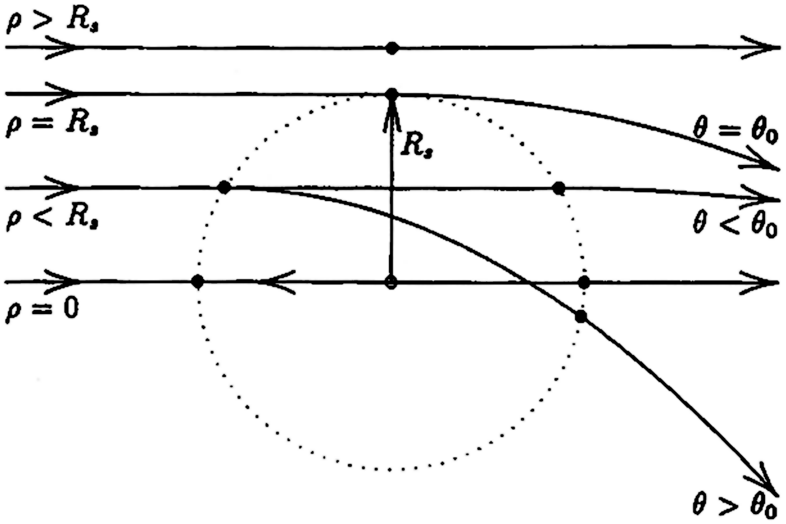


Abbildung 3.17: Streuwinkel im Modell der modifizierten adiabatischen Theorie. Der Streuwinkel θ ändert sich abhängig davon, bei welchem Stoßparameter b der Elektronenaustausch passiert [KF96].

mit der Radialgeschwindigkeit v_R am Kreuzungspunkt

$$v_R\left(b\right) = \frac{p_i}{\mu}\sqrt{1 - \frac{b^2}{{R_S}^2}}. \tag{3.66}$$

Dabei ist berücksichtigt, daß für einen Stoßparameter b zwei Streuwinkel zum Wirkungsquerschnitt beitragen.

Mit folgender Beziehung für die Übergangswahrscheinlichkeit $\omega\left(b\right)$

$$\omega\left(b\right) = \frac{1}{2\pi b}\frac{d\sigma}{db} \tag{3.67}$$

erhält man dann

$$\omega\left(b\right) = \frac{R_s^2 V_i^2\left(R_s\right)}{v\left(b\right)}. \tag{3.68}$$

Dies stimmt mit der Landau-Zener-Theorie überein, wenn der energetische Abstand der Potentialkurven sehr gering ist. Ist $\omega\left(b\right)$ nicht sehr klein, kann der Wirkungsquerschnitt in Übereinstimmung mit der Zener-Theorie [LL78], dargestellt werden durch

$$\sigma = 4\pi\sum_m\int e^{-\omega_m/2}\left(1 - e^{-\omega_m/2}\right) bdb. \tag{3.69}$$

mit

$$\omega_m\left(b\right) = \omega\left(b\right) B_{|m|} \tag{3.70}$$

Durch die Zener-Modifikation ergeben sich unterschiedliche Werte für die Wirkungsquerschnitte für $l_i = 0$ und $l_i = 2$. Die Faktoren $B_{|m|}$ ergeben sich aus den Eigenschaften des Drehimpulses zu

$$B_0 = 3t^2 \qquad \text{und} \qquad B_1 = 1.5\left(1 - t^2\right) \qquad \text{mit} \qquad t = b/R_s \tag{3.71}$$

Die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem ionischen und dem kovalenten Kanal kann dargestellt werden durch den Parameter

$$\xi = \omega\left(0\right) = \frac{R_s^2 V_i^2\left(R_s\right)}{v_i} \tag{3.72}$$

Die Gleichungen (3.68)-(3.69) entsprechen dem Ergebnis des Landau-Zener-Modells 3.26 mit dem Kopplungsterm

$$H_{ic} = \frac{V_i\left(R_s\right)}{\left(4\pi\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{3.73}$$

Dieser Ausdruck für den Kopplungsterm H_{ic} kann auch aus einem allgemeineren Ausdruck [JS72, CJ88] abgeleitet werden, der für einen beliebigen Wert des Drehimpulses des negativen Ions B^- und unter Einbeziehung der Polarisation des Atoms B von Smirnov [Smi66a] gilt.

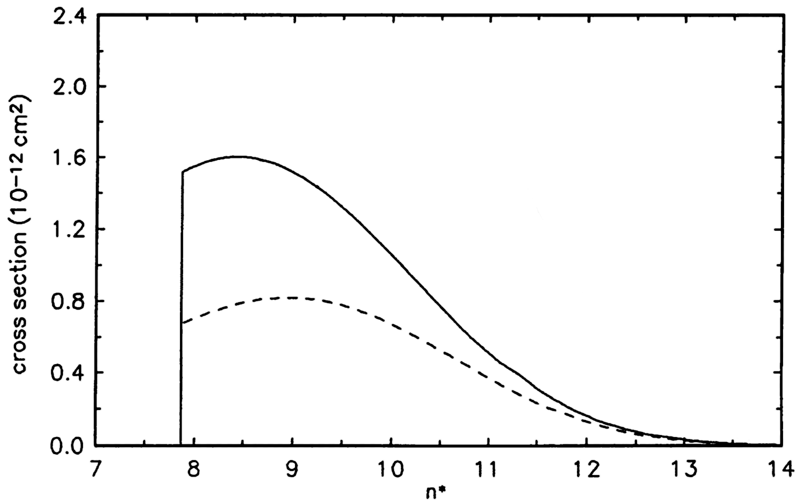


Abbildung 3.18: Ergebnisse der modifizierten distorted-wave (durchgezogene Kurve) und der adiabatischen Theorie unter Einbeziehung der Polarisation (gestrichelte Kurve) für den Wirkungsquerschnitt σ bei einer einzelnen Kurvenkreuzung. Dargestellt ist die Bildung des Systems Ne^+ + Ca^- $\left({}^2P_{3/2}\right)$ bei einer kinetischen Energie von 200 meV unter Vernachlässigung des Zerfalls des Ca^--Ions im Feld des Ne^+-Ions [Fab98].

Die distorted-wave-Theorie führt zu einem Ausdruck zur Berechnung des m-abhängigen Wirkungsquerschnitts für den Prozeß $A^{**}(nl) + B \rightarrow A^+ + B^-$ und ermöglicht die Bestimmung differentieller Wirkungsquerschnitte und die Streuwinkel θ als Funktion des Stoßparameters b. Der absolute Wirkungsquerschnitt nach Gl. (3.65) hängt nicht wie der differentielle Wirkungsquerschnitt von der Coulomb-Trajektorie nach dem Übergang ab.

In Abb. 3.18 ist das Ergebnis für den Wirkungsquerschnitt bei einer einfachen Kurvenkreuzung als Funktion der effektiven Hauptquantenzahl n^* für das System $Ne^{**}(ns)$ + Ca bei einer Energie von 200 meV dargestellt. Bei den Modellrechnungen zum Kurvenkreuzungsmodell wurden die

Querschnitte für diskrete Werte von n* mit einem konstanten Quantendefekt berechnet. Die Ergebnisse der adiabatischen Theorie liegen hier für kontinuierliche Werte von n* vor. Die Berechnung des Wirkungsquerschnitts nach der adiabatischen Theorie und der modifizierten distorted-wave Theorie weisen ein Maximum bei n* $\approx$ 8.5 bzw. 9 auf. Der absolute Wirkungsquerschnitt beträgt bei der modifizierten distorted-wave-Theorie $1.6{\cdot}10^{-12}$ cm^2 und bei der adiabatischen Theorie $0.8{\cdot}10^{-12}$ cm^2. Das Ergebnis der modifizierten distorted-wave Theorie ist im Maximum etwa einen Faktor 2 größer, obwohl die Lage der Maxima fast gleich ist. Der Grund hierfür ist die unterschiedliche Methode zur Bestimmung des Kopplungsparameters und die unterschiedliche Behandlung der Kopplung des Bahndrehimpulses der Elektronen mit der Rotation der Kernverbindungsachse. Die Ergebnisse der adiabatischen Theorie in Abb. 3.18 unterscheiden sich von denen in Abschnitt 3.2 durch die Integration der Übergangswahrscheinlichkeit P(b,β) über β (vgl. Gl. (3.50), Seite 76)

3.3.2 Effekt der Mehrfach-Kurvenkreuzungen

Man nimmt an, daß der Rydbergzustand im Eingangskanal einen genügend hohen, nicht ganzzahligen Quantendefekt aufweist, so daß die Energiezustände nicht entartet sind. Nach der Bildung des Ionenpaares A^+ + B^- passiert das System wiederum andere Kreuzungspunkte zwischen der ionischen und der kovalenten Potentialkurve, wobei Übergänge in eine Reihe von entarteten Rydbergzuständen möglich sind. Das Modell von Radtsig und Smirnov für den Prozeß der Neutralisation eines Ionenpaares [RS71] kann zur Beschreibung des Übergangs des ionischen Systems auf eine kovalente Potentialkurve angewandt werden. Der Zerfall des entstandenen negativen Ions B^- wird dabei verursacht durch Feld-Detachment im Coulombfeld des positiven Ions A^+. Nach dem Zerfall des negativen Ions bewegt sich das System entlang der kovalenten Potentialkurve eines Rydbergzustands. Nach dem Zerfall des negativen Ions bewegt sich das System entlang der kovalenten Potentialkurve eines Rydbergzustands. Nimmt man, wie in der adiabatischen Näherung, an, daß die Elektronenbewegung an die Rotation der Kernverbindungsachse gekoppelt ist, ist auch die Richtung des elektrischen Feldes zwischen Elektron und positivem Ion im Raum fixiert.

Für den Einfang in einen ionischen Zustand am Kreuzungspunkt R_c gilt wie beim Kurvenkreuzungsmodell $P_{ges} \;=\; p_{ic}\,(1-p_{ic})$, da die Trajektorie zweimal den Kreuzungspunkt passiert (vgl. Abb. 3.17). Für einen festen Stoßparameter b erhält man dann die gesamte Wahrscheinlichkeit für die Ionenbildung P aus

$$P\,(b) = p\,(b)\,(1-p\,(b))\,S_1 + (1-p\,(b))\,p\,(b)\,S_2 \tag{3.74}$$

Dabei sind S_1 und S_2 die Wahrscheinlichkeiten (Survival-Faktoren), daß das negative Ion nicht zerfällt, abhängig davon, ob das Ionenpaar vor oder nach dem Zeitpunkt der geringsten Annäherung entstanden ist. Ist der Zeitpunkt der geringsten Annäherung bei t = 0, dann findet der Ladungstransfer zu den Zeitpunkten t = -t_s und t = +t_s statt. Die Überlebenswahrscheinlichkeit des negativen Ions beträgt dann [RS71, PU84]

$$S_{1,2} = exp\left[-\int_{\mp t_s}^{\infty}\Gamma\,(t)\,dt\right] \tag{3.75}$$

Dabei ist Γ die Wahrscheinlichkeit des negativen Ionenzerfalls im Coulombfeld $V_{A^+}\,(t)$ von

A^+:

$$V_{A^+}(t) = -\frac{1}{|\mathbf{R}(\mathbf{t}) - \mathbf{r}|} \tag{3.76}$$

Mit der Näherung von geraden Trajektorien (vgl. Abb. 3.17) gilt für den Übergangsradius die Beziehung

$$R_s^2 = b^2 + v^2 t_s^2, \tag{3.77}$$

wobei v die Relativgeschwindigkeit ist. Die Coulomb-Trajektorien R(t) des Systems A^+-B^- werden beschrieben durch

$$R = a\,(e\cosh\xi - 1) \qquad t = \left(\mu a^3\right)^{\frac{1}{2}}(e\sinh\xi - \xi) \tag{3.78}$$

Dabei ist μ die reduzierte Masse des Systems, a und e die Standardparameter der hyperbolischen Trajektorie, die sich aus der Stoßenergie E = $\mu v^2/2$ und dem Bahndrehimpuls L ergeben:

$$a = (2E)^{-1}, \qquad e = \left[1 + (Lv)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

Der Wechsel auf die Coulombkurve passiert nur am Übergangspunkt; die lokale kinetische Energie E bei R_S beträgt

$$E\,(R_S) = E_0 - \frac{1}{R_s}$$

wobei E_0 die kinetische Energie vor dem Stoß ist und für den Drehimpuls L = $b\,(2\mu E_0)^{1/2}$ gilt. Die Überlebenswahrscheinlichkeit des negativen Ions berechnet sich aus

$$S_{1,2} = exp\left[-\left(\mu a^3\right)^{\frac{1}{2}}\int_{\xi_{1,2}}^{\infty}\Gamma\,(R\,(\xi))\,(e\cosh\xi - 1)\,d\xi\right] \tag{3.79}$$

dabei ergibt sich $\xi_{1,2}$ mit R = R_s aus Gl. (3.78).

Der Zerfall des negativen Ions im Coulombfeld von A^+ kann als Zerfall in einem zeitlich veränderlichen Feld betrachtet werden, wobei das Spektrum durch die Fourier-Transformation des Potentials $V_{A^+}(t)$ gegeben ist. Dieser Prozeß kann als Tunneleffekt in einem statischen Feld betrachtet werden, wenn die Frequenz des externen Feldes klein ist gegen die Tunnelfrequenz $\omega_t = \frac{F}{\gamma}$ ($\gamma = \sqrt{2\,EA}$) [Fab98]. Für eine geradlinige Bewegung mit der Geschwindigkeit v und dem Stoßparameter b ist die typische Frequenz $\omega \sim v/b$. Bei thermischen Geschwindigkeiten zwischen 10^{-4} und 10^{-3} a.E. und Stoßparametern zwischen einigen zehn und einigen hundert Bohrradien, ist ω mindestens zwei Größenordnungen kleiner als ω_t. Dies trifft auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Bedingungen zu, so daß die Zeitabhängigkeit des Coulombfeldes V_{A^+} während dem Zerfallsprozeß vernachlässigt werden kann. Das Problem besteht nun in der Berechnung der Zerfallsbreite Γ in einem statischen Coulombfeld.

3.3.3 Die Zerfallsbreite

Da die Überlebenswahrscheinlichkeit des negativen Ions exponentiell von der Zerfallsbreite Γ_{lm} abhängt, muß diese genau bestimmt werden. Die Theorie des Zerfalls negativer Ionen durch eine statische Ladung wurde von Smirnov und Chibisov [SC66] zur Beschreibung des Detachments von negativen Ionen durch Elektronen und von Radtsig und Smirnov zur Darstellung der Neutralisation von Ionenpaaren [RS71] angewandt. Ist das Coulomb-Potential groß im Vergleich zur Bindungsenergie des negativen Ions, kann das Coulombfeld als homogen betrachtet werden. Für große Werte von R kann die exakte Berechnung der Potentialbarriere durch das Coulombfeld notwendig sein. Für die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls eines s-Zustands eines negativen Ions erhielten Radtsig und Smirnov

$$\Gamma(R) = \frac{N^2}{2\gamma r^2} T(R,\gamma) \tag{3.80}$$

mit

$$\begin{aligned} T(R,\gamma) &= exp\left[-2R\gamma + \sqrt{8R}\, f\left(\frac{R\gamma^2}{2}\right)\right] \\ f(x) &= \frac{\ln\left[x^{1/2} + (1+x)^{1/2}\right]}{(1+x)^{1/2}}, x = \frac{R\gamma^2}{2} \end{aligned}$$

Die Parameter N und γ ergeben sich dabei aus der asymptotischen Form der Radialwellenfunktion nach Gl. (3.42). Die Gleichung (3.80) beschreibt die Zerfallsrate in einem homogenen Feld in der Region, in der $R\gamma^2/2 \ll 1$ gilt. Ein Ausdruck von Smirnov und Chibisov [SC66] für die Zerfallsbreite Γ_{lm} von Systemen mit $l > 0$, der von Demkov und Drukarev [DD81] verbessert wurde, ergibt für Zustände mit $l = 1$:

$$\Gamma_{10} = \frac{3N^2F}{4\gamma^2} exp\left[-\frac{2\gamma^3}{3F}\right] \qquad \Gamma_{11} = \frac{F}{2\gamma^3}\Gamma_{10} \tag{3.81}$$

Für höhere Werte von m gilt, daß die Zerfallsrate proportional zu $(F/\gamma^3)^m$ ist. Zusammen mit Gleichung (3.81) erhält man folgenden Ausdruck für die Zerfallsbreite durch das Coulombfeld:

$$\Gamma_{10} = \frac{3N^2F}{4\gamma^2} T(R,\gamma), \qquad \Gamma_{11} = \frac{F}{2\gamma^3}\Gamma_{10} \tag{3.82}$$

Dieses Modell beruht auf zwei Annahmen. Der Tunnelfaktor wurde berechnet für den Fall eines schwachen Feldes mit

$$\beta = \frac{3F}{2\gamma^3} \ll 1. \tag{3.83}$$

Weiterhin wurde angenommen, daß es einen Bereich gibt, in dem die e-B Wechselwirkung und die Wechselwirkung mit dem äußeren Feld vernachlässigt werden kann im Vergleich zur Bindungsenergie $\gamma^2/2$. Die Polarisationswechselwirkung zwischen e und B bei großen Abständen beträgt $-\alpha/2r^4$, so daß man folgende Einschränkung für das Feld F erhält:

$$(2\alpha)^{1/5} F^{4/5} \ll \gamma^2/2$$

Für Calcium mit Elektronenaffinitäten von 24.55 und 19.73 meV ($\gamma = \sqrt{2E_b}$) gilt dies für F $\ll$ 0.1 MV/cm. Diese Einschränkung gilt nicht für Felder, die bei geringen A^+-B^--Abständen auftreten. Ein allgemeineres Modell für den Fall eines homogenen Feldes wurde von Fabrikant

[Fab93a] entwickelt. Von Demkov und Drukarev [DD65, DD81] wurde die Zerfallswahrscheinlichkeit für s-Zustände unter Verwendung eines zero-range Potentials und für p-Zustände mit einem finite-range Potential bestimmt. Ein Vergleich mit dem Modell von Fabrikant [Fab98] zeigt, daß die Zerfallsrate von Demkov und Drukarev für s-Zustände um eine Größenordnung und für die p-Zustände um einen Faktor zwei unterschätzt wurde. In den meisten Fällen jedoch kann der Einfluß der Polarisation berücksichtigt werden, indem die korrekte Normierungskonstante N, die der langreichweitigen e-B Wechselwirkung entspricht, verwendet wird, sofern die Bedingung nach Gl. (3.83) erfüllt ist. Die asymptotische Theorie von Smirnov und Chibisov [SC66] konvergiert im Grenzfall F $\rightarrow$ 0 gegen den Wert der Theorie von Fabrikant [Fab98].

Bei der Berechnung der Zerfallsrate wurde das Ergebnis der asymptotischen Theorie für ein nicht-homogenes Feld und das der Theorie von Fabrikant für ein homogenes Feld miteinander verknüpft. Dabei wird das Ergebnis der Fabrikant-Theorie renormiert durch den Faktor

$$W\left(R,\gamma\right) = T\left(R,\gamma\right)\exp\left(\frac{2}{3}R^2\gamma^3\right) \tag{3.84}$$

In der Arbeit von Reicherts et. al. [RRG$^+$97] wurde die Bestimmung des Ratenkoeffizienten für ein homogenes Feld durchgeführt, dessen Wert dem Maximum der Potentialbarriere entspricht, die gegen die positive Ladung A^+ um $\left(2\alpha R^2\right)^{1/5}$ verschoben ist. Diese Näherung führt zu einer Überschätzung der Zerfallsrate und so zu einem geringeren Wirkungsquerschnitt für die Ionenpaarbildung (speziell bei niedrigem n*) [Fab98]. Die Ergebnisse unterschieden sich jedoch nur geringfügig voneinander, da der Effekt aufgrund der nicht-Homogenität des Coulombfeldes erzeugt durch A^+ sehr gering ist.

Abb. 3.19 zeigt den Einfluß der verschiedenen Zerfallsraten auf den Wirkungsquerschnitt σ. Ein Vergleich mit Abb. 3.18 zeigt, daß das Maximum des Wirkungsquerschnitts der adiabatischen Theorie um $\Delta n^* \;>\; 2.5$ verschoben wird und der absolute Wert im Maximum um eine Größenordnung veringert ist. Der Einfluß der Zerfallsrate bei einer Stoßenergie von 200 meV führt zu einer Verschiebung des Maximums zu kleinen Werten von n^* und einer geringen Erhöhung des Wirkungsquerschnitts. Mit abnehmender Anfangsenergie und zunehmendem n^* wird dieser Effekt jedoch geringer und ist bei der Energieverteilung im Experiment vernachlässigbar.

Die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts zeigt Abb. 3.20. Die dabei gezeigten Relativgeschwindigkeiten (atomare Einheiten) entsprechen relativen Stoßenergien von E_{rel} = 61, 83, 119 und 268 meV. Der Abbruch bei kleineren Werten von n^* (für v = 4.3, 5.0, 6.0) ergibt sich aus der Bedingung (3.29). Das Verhalten des Wirkungsquerschnitts ist ähnlich wie bei den Ergebnissen nach dem Kurvenkreuzungsmodell in Abb. 3.8.

Für Rydbergzustände A^{**}(nl) mit l $>$ 0 werden wie beim Kurvenkreuzungsmodell die einzelnen Beiträge des Wirkungsquerschnitts für verschiedene Werte von $|m|$ aufsummiert. Abb. 3.21 zeigt den Verlauf der einzelnen Wirkungsquerschnitte für den Prozeß Ne^{**}(nd) + Ca $\rightarrow$ Ne^+ + Ca^- $\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$ für $|m|$ = 0,$\pm$1.

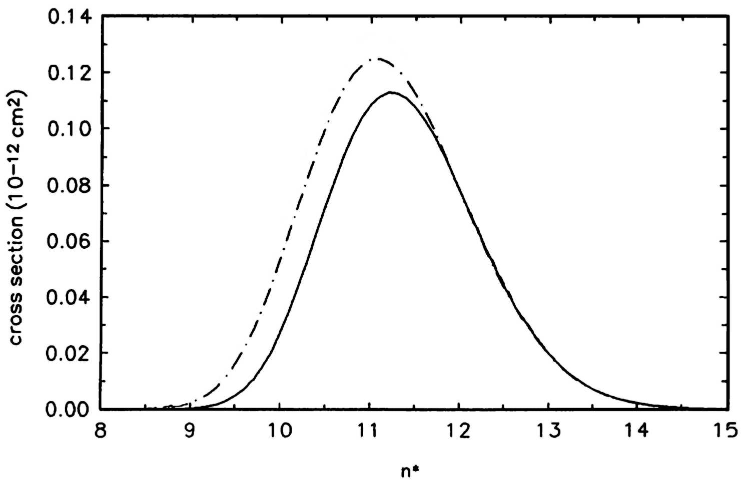


Abbildung 3.19: Einfluß der Zerfallsrate Γ auf den Wirkungsquerschnitt σ. durchgezogene Kurve: Zerfallsrate nach Gl. (3.80); strich-punktierte Kurve: Zerfallsrate Gl. (3.84) nach [Fab98].

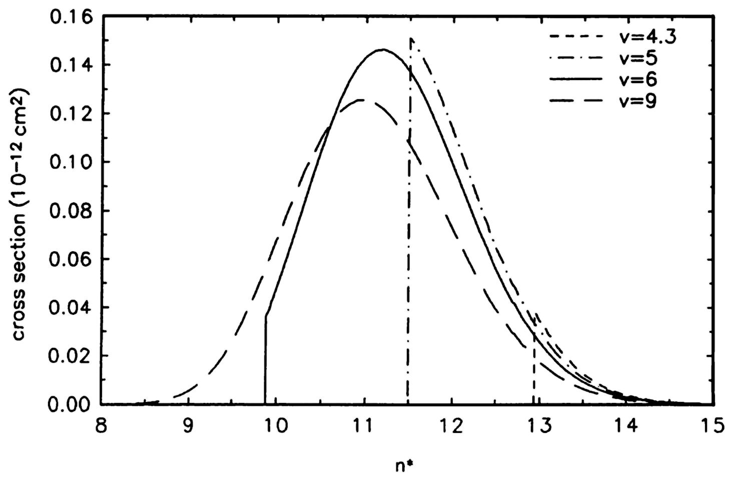


Abbildung 3.20: Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts σ bei der modifizierten adiabatischen Theorie [Fab98].

Durch die Verfügbarkeit von Ergebnissen bei kontinuierlichen Werten von n* (nicht in Abständen von Δ n* = 1), erkennt man deutlich, daß die Maxima der beiden Zustände mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten um Δ n = 1 verschoben sind, wobei der Zustand $^2P_{3/2}$ mit geringerer Elektronenaffinität das Maximum bei höheren Werten von n* aufweist. Das Maximum der Zustände mit $|m|$ = 1 ist gegenüber denen mit $|m|$ = 0 um Δ n = -2 verschoben. Bei den Berechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell kann man die Maxima durch die diskreten Abstände nicht exakt bestimmen. Der Vergleich mit Abb. 3.16 zeigt jedoch, daß beim Kurvenkreuzungsmodell die Elektronenaffinität oder die Projektion m des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse die Position des Maximums weniger beeinflussen, als bei

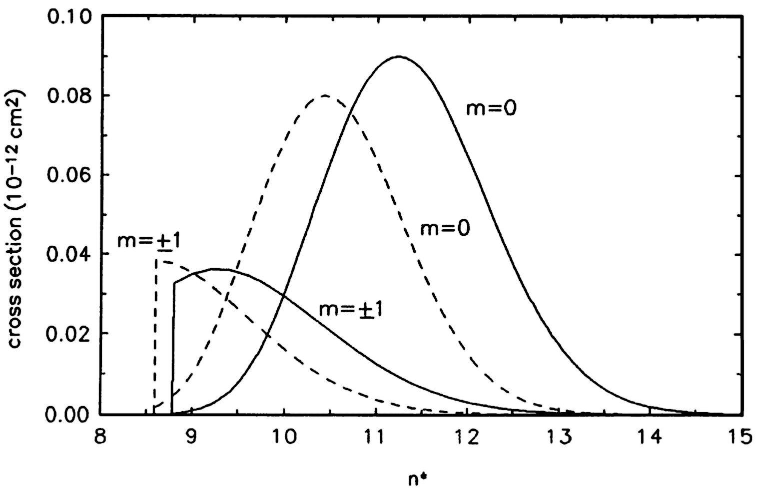


Abbildung 3.21: Verlauf des Wirkungsquerschnitts σ für den Prozeß Ne**(nd) + Ca $\rightarrow$ Ne$^+$ + Ca$^-$ $\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$ für verschiedene Werte der Elektronenaffinität und der Projektion m des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse (durchgezogene Kurve: EA = 19.73 meV; gestrichelte Kurve: EA = 24.55 meV) [Fab98].

den Ergebnissen der modifizierten adiabatischen Theorie; diese Unterschiede rühren von der nicht vollständigen Äquivalenz des (l,m)-abhängigen Felddetachments mit den Verlusten durch Mehrfachkreuzungen beim KKM her.

3.3.4 Berücksichtigung der Feinstruktur

Zur Berücksichtigung der beiden Feinstrukturkomponenten von Ca$^-$ mit Elektronenaffinitäten EA = 24.55 meV $\left({}^2P_{1/2}\right)$ und EA = 19.73 meV $\left({}^2P_{3/2}\right)$ [PABA96] werden die Wirkungsquerschnitte für beide Zustände getrennt berechnet und entsprechend den statistischen Gewichten addiert:

$$\sigma = \frac{1}{3}\sigma_{\left(j=\frac{1}{2}\right)} + \frac{2}{3}\sigma_{\left(j=\frac{3}{2}\right)} \tag{3.85}$$

Kapitel 4

Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit Modellrechnungen

In diesem Kapitel werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse für die Bildung schwachgebundener atomarer negativer Ionen in Prozessen der Art

$$A^{**}(nl) + B \xrightarrow{\sigma} A^{+} + B^{-} \tag{4.1}$$

dargestellt. Bei dem Stoßpartner A**(nl) handelt es sich dabei um zustandsselektierte Rydbergatome. Es wurden die Systeme Ne**(ns, nd) + Ca, Sr bei zwei verschiedenen Stoßenergien untersucht. Die Bildung negativer Yb^{-}-Ionen wurde in Stößen mit zustandsselektierten Ar**(nd)-Atomen getestet. Die experimentellen Resultate für die Bildung von Ca^{-} (^2P) und Sr^{-} (^2P) werden mit Modellrechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell (KKM) und der modifizierten adiabatischen Theorie (MAT) verglichen. Die bekannten Bindungsenergien der negativen Ionen und die Normierungskonstanten des Radialteils der Wellenfunktion des zusätzlichen Elektrons sind in Anhang A aufgeführt.

4.1 Bildung von Ca^{-}-Ionen

4.1.1 Frühere Arbeiten

In einer theoretischen Arbeit von Froese Fischer et al. [FFLV87] wurde 1987 die Existenz stabiler Ca^{-}–Ionen mit einer Bindungsenergie EA(Ca) $\approx$ 60 meV vorhergesagt. Kurz darauf wurde diese Vorhersage experimentell von Pegg et al. [PTCA87] bestätigt; Photoelektronenspektroskopie an einem schnellen, durch doppelten Ladungsaustausch erzeugten Ca^{-}– Strahl ergab eine Bindungsenergie EA(Ca) = 43(7) meV. Dagegen bestimmten Walter und Peterson [WP92] aus hochauflösenden Laser–Schwellen–Photodetachment–Messungen EA(Ca) = (18.4 $\pm$ 2.5) meV. Nadeau et al. [NZGL92] erhielten aus Untersuchungen des Elektronen–Detachment in elektrischen Feldern EA(Ca) = (17.5 $\pm^{4}_{2}$) meV. Diese Daten wurden von Fabrikant auf der Basis einer verbesserten, die langreichweitigen Polarisationskräfte einbeziehenden Theorie des Feld–Detachment neu ausgewertet mit dem Ergebnis EA(Ca) = 21 meV [Fab93b]. Es beschäftigten sich mehrere Gruppen mit der Berechnung von Bindungsenergien von

Erdalkali–Atomen und fanden für EA(Ca) Werte von (45–82) meV [FF89, KG89, JSB89, GGIK90, CW91]. Andere Rechnungen hingegen lieferten Werte von EA(Ca) $\approx$ 0 eV [FSSP90] oder EA(Ca) = 22 meV [BLT89]. Die Diskrepanz zwischen dem so experimentell etablierten Wert EA(Ca) $\approx$ (18–20) meV und den meisten theoretischen Ergebnissen klärten van der Hart et al. [vdHLH93]; sie wiesen darauf hin, daß der bis dahin meist ignorierte Beitrag der dielektronischen Rumpf–Valenz–Wechselwirkung die EA(Ca) um 0.04 eV herabsetzt. Sie erhielten EA(Ca) = 17.7 meV in guter Übereinstimmung mit dem damals aktuellen experimentellen Wert.

Fabrikant sagte die effiziente Bildung von Ca^-–Ionen in quasi–resonanten Stößen von Ca^{**}(4snl)–Rydbergatomen mit Ca–Grundzustandsatomen

$$Ca^{**}(4snl) + Ca(4s^2\ {}^1S_0) \longrightarrow Ca^+(4s) + Ca^-(4s^2 4p) \tag{4.2}$$

bei thermischen Stoßenergien voraus [Fab93a]. Die Theorie von Fabrikant liefert für diesen Prozeß ein Querschnittsverhalten, das eine scharfe, resonanzartige Überhöhung für Bindungsenergien E_{nl} = 13.6 eV/n^{*2} $\approx$ EA(Ca) zeigt (n^* = effektive Hauptquantenzahl). In Abb. 4.1 ist das Ergebnis für Bereiche der Elektronenaffinität von 16.8-18.8 meV und 23-25 meV dargestellt. Demnach sollte bei einer Elektronenaffinität EA(Ca) $\approx$ 24 meV ein Maximum des Wirkungsquerschnitts von Prozeß (4.2) bei einer effektiven Hauptquantenzahl n^* = 25 auftreten.

Diese Daten stehen in Übereinstimmung mit parallelen Experimenten von McLaughlin und Duquette [MD94], die die Bildung positiver und negativer Ca-Ionen in Stößen der Art Ca^{**}(nd) + Ca untersuchten. Die Abb. 4.1b entspricht den experimentellen Resultaten [MD94], die sowohl für die Ca^-– wie auch für die Ca^+– Bildung aus (4.2) einen scharfen Peak für Ca^{**}(4snd $^1D_2$)–Atome mit n = 25 aufweisen (Abb. 4.2).

Gemäß der Theorie von Fabrikant [Fab93a] ist der Querschnitt für n = 25 (d.h. n^* = 23.86) um etwa einen Faktor 50 gegenüber dem für n = 24 und n = 26 überhöht, wenn man von EA(Ca) $\approx$ 23.9 meV ausgeht (siehe Abb. 4.1). Fabrikant schließt, daß sich aus den experimentellen Beobachtungen in Verbindung mit seiner Theorie des Prozesses (4.2) EA(Ca) sehr genau bestimmen läßt.

Diese Interpretation des Experiments von McLaughlin und Duquette [MD94] steht im Widerspruch zu den damals aktuellen experimentellen Resultaten für die Elektronenaffinität von Calcium von EA(Ca) = (18.4$\pm$2.5) meV [WP92, Pet92] und EA(Ca) = ($17.5\pm^4_2$) meV [NZGL92].

Die Ergebnisse in Abb. 4.1 sind für eine Stoßenergie $\overline{E}_{rel}$ = 80 meV berechnet worden, während die mittlere Stoßenergie des Experiments von McLaughlin und Duquette (Stöße von laserangeregten Ca^{**}(4snd $^1D_2$)–Atomen mit Ca–Atomen in einem einzigen Calcium–Atomstrahl) deutlich niedriger war ($\overline{E}_{rel}$ $\lesssim$ 20 meV [MD94]). Auffallend ist auch, daß die Zählrate der Ca^--Ionen deutlich geringer war, als die der Ca^+-Ionen. Dies wurde mit unterschiedlichen Nachweiswahrscheinlichkeiten der Ionen und des durch Schwarzkörperstrahlung induzierten Photodetachments von Ca^- erklärt [MD94].

Inzwischen müssen die Resultate von [MD94] in Anbetracht experimenteller Ergebnisse der Gruppe von S. R. Leone [LPS$^+$96] und dieser Arbeit als nicht haltbar betrachtet werden. Lorensen et al. [LPS$^+$96] zeigten, daß die von McLaughlin und Duquette bei n = 25 gefundene Intensität nicht durch Prozeß 4.2 erzeugt wird, sondern durch einen resonanten Dreiphotone-

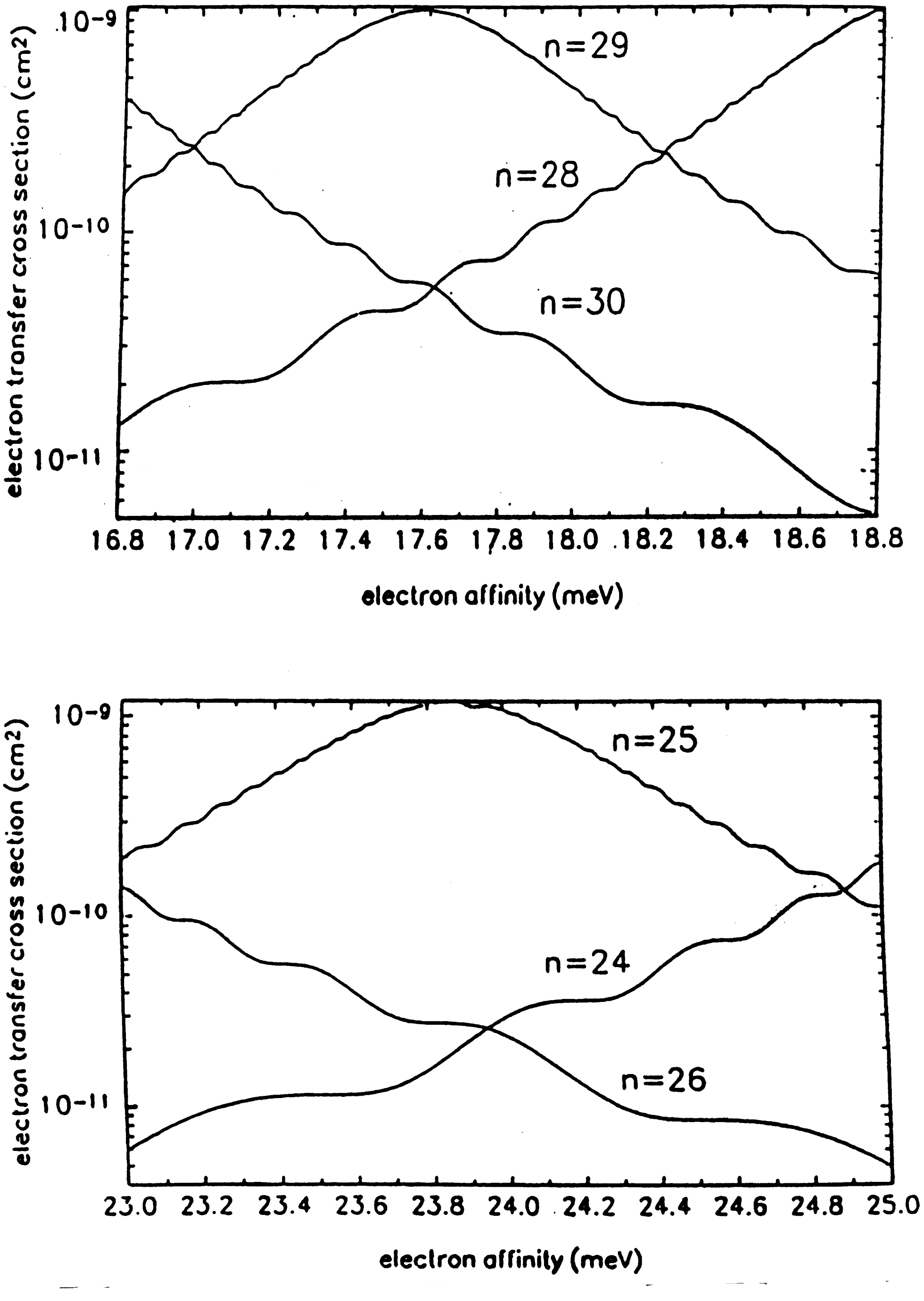


Abbildung 4.1: Berechnete Wirkungsquerschnitte für die Bildung negativer Ionen als Funktion der Elektronenaffinität für drei Werte der Hauptquantenzahl n und verschiedene Bereiche der Elektronenaffinität [Fab93a]. Der Wirkungsquerschnitt zeigt ein resonanzartiges Verhalten mit einem Maximum bei E_{nl} = 13.6 eV/n^{*2} $\approx$ EA(Ca) (n^* = effektive Hauptquantenzahl).

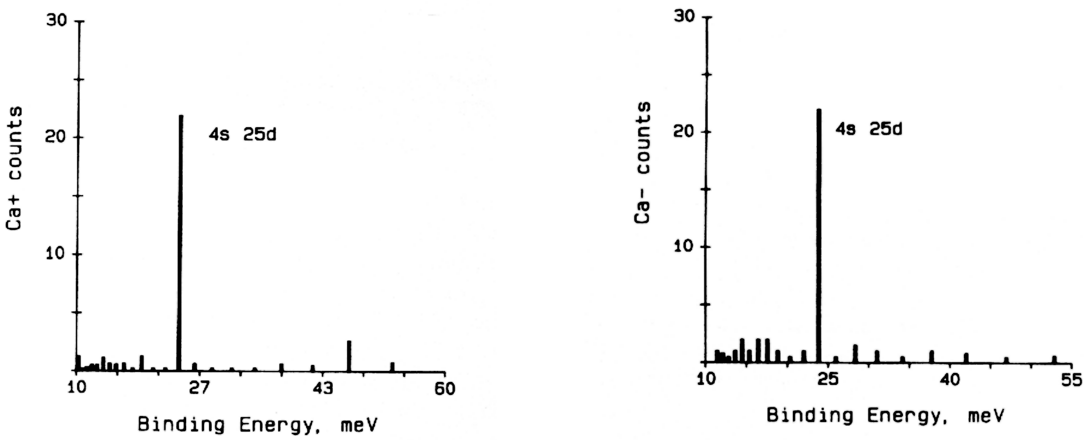


Abbildung 4.2: Zählung der Ca^+– und Ca^-–Ionen pro Laserpuls als Funktion der 4snd ^1D–Bindungsenergie [MD94].

nionisationsprozeß im Ca-Atom gemäß:

$$Ca\left(4s^2\,{}^1S_0\right) \xrightarrow{\lambda_1} Ca^*\left(4s5p\,{}^1P_1\right) \xrightarrow{\lambda_2} Ca^{**}\left(4s25d\,{}^1D_2\right) \xrightarrow{\lambda_3=\lambda_2} Ca^{**}\left(J^\pi=2^-\right) \to Ca^+ + e^- \tag{4.3}$$

Dabei regt der IR-Laser ($\lambda_2 = \lambda_3$ = 808 nm) in einem doppelt-resonanten Zweiphotonen-Prozeß die Autoionisationsresonanz an [LPS+96], die dann die gemessenen Ca^+-Ionen liefert. Wieso McLaughlin und Duquette [MD94] bei Anregung von Ca^{**}(25d) n-resonante Produktion von Ca^-–Ionen beobachteten, bleibt ungeklärt, war aber möglicherweise ein Artefakt in Anbetracht der geringen Ca^-–Signale.

In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse zum Ladungstransfer aus zustandsselektierten Rydbergatomen auf polare Moleküle und Cluster unter Bildung dipolgebundener negativer Ionen (Bindungsenergien $\lesssim$ 30 meV) interessant, über die Desfrançois et al. berichteten [DBS+94, DAA+94]. Diese Autoren fanden als Funktion der Hauptquantenzahl n resonanzartiges Verhalten der Querschnitte für die Bildung von Ionen wie $(H_2O{\cdot}NH_3)^-$ [DBS+94] oder CH_3CN^- [DAA+94]. Der Fall von Acetonitril CH_3CN (Dipolmoment 3.92 Debye) kann als Modellfall für ein relativ einfaches Molekül betrachtet werden, das ein stabiles, durch elektrische Dipolkräfte gebundenes negatives Ion bildet. Desfrançois et al. [DAA+94] untersuchten den n–abhängigen Ratenkoeffizienten $k_{nl} = \langle \sigma_{nl} \cdot v_{rel} \rangle$ in Stößen von CH_3CN–Molekülen mit Xe^{**}(nf)–Rydbergatomen und fanden ein scharfes Maximum für $n^* \approx 13$ (siehe Abb. 4.3). Sie interpretierten diese Daten zunächst durch ein Kurvenkreuzungsmodell mit angepaßten Landau–Zener–Übergangswahrscheinlichkeiten P_{LZ} für Radialkopplung am Kreuzungsradius R_c (vgl. Abschnitt 3.2) Für H_{12} verwendeten Desfrançois et al. [DAA+94] den Ausdruck

$$H_{12}[R_c(n^*)] = \frac{\alpha}{2\sqrt{n^*}} \left(\frac{2}{n^*}\right)^{n^*+1/2} \frac{R_c^{n^*-1}}{\sqrt{\Gamma(n^*+l+1)\Gamma(n^*-l)}} \exp\left(\frac{-R_c}{n^*}\right) \tag{4.4}$$

wo R_c und α in atomaren Einheiten gesetzt sind.

Die berechneten Wirkungsquerschnitte σ_{nl} bzw. Ratenkoeffizienten k_{nl} erlauben durch Vergleich mit den Messungen (Abb. 4.3) eine Anpassung der als Fitparameter behandelten Größen EA und α. Die scharfe n–Abhängigkeit rührt von der schnellen Änderung von H_{12} mit der effektiven Hauptquantenzahl n^* her; außer im Bereich um $n^* \approx 13$, wo das Verhalten intermediär

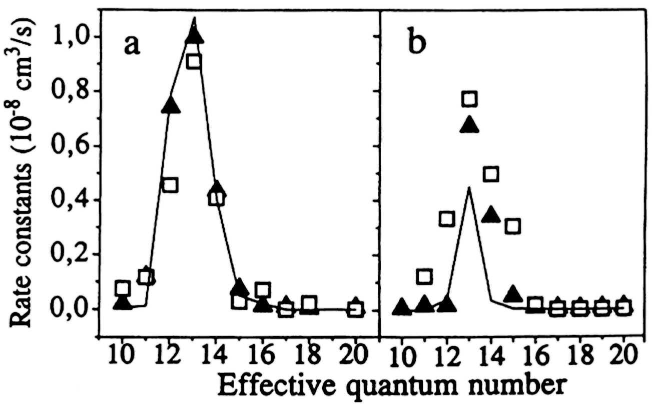


Abbildung 4.3: Ratenkoeffizient für die Bildung des diplogebundenen Moleküls CH_3CN in Stößen mit zustandsselektierten Xe**(nf)–Rydberg-Atomen [DAA$^+$94]

zwischen diabatisch und adiabatisch ist, ändert das Stoßsystem den Zustand nicht. Eine optimale Anpassung an das Experiment ergibt sich für EA = 17 meV und α = 0.10 a.u.; zufriedenstellende Fits ergaben einen Bereich für EA von 14 bis 20 meV [DAA$^+$94]. Aus Felddetachment–Messungen schätzten Desfrançois et al. einen Wert von 12 meV ab [DAA$^+$94]. Es ist interessant, daß das Kurvenkreuzungsmodell damit einen Fall mit einer vergleichbaren EA wie Ca beschreibt, aber ein Maximum im Querschnitt σ_{nl} bei $n^* = 13$ (E_{nl} = 80 meV) liefert im Gegensatz zu Erwartungen auf der Basis der Theorie von Fabrikant, die für EA = 17 meV ein scharfes Maximum bei n $\approx$ 29 (Abb. 4.1) vorhersagen würde.

Von Desfrançois et al. wurden Rechnungen anhand eines erweiterten parameterfreien Kurvenkreuzungmodells durchgeführt, das mehrere Kurvenkreuzungen berücksichtigt [Des95]. Für CH_3CN und andere Moleküle konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen, aus Feld-Detachment Messungen hervorgegangenen, und den theoretischen Daten für die Elektronenaffinitäten verschiedener dipolgebundener Moleküle erreicht werden [Des95]. Die Ergebnisse von Desfrançois et al. zur Bildung dipolgebundener molekularer negativer Ionen sind in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt [DAS96]. Dieses parameterfreie Kurvenkreuzungsmodell ist in Kap. 3.2 beschrieben und wurde hier zur Beschreibung der Bildung negativer atomarer Ionen in thermischen Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen eingesetzt. Weiterhin wurden Modellrechnungen basierend auf der von Khrebtukov und Fabrikant [KF96, Fab98] vorgestellten modifizierten adiabatischen Theorie (MAT) zur Bildung von Sr^- und Ca^-–Ionen durchgeführt.

4.1.2 Experimentelle Resultate

Die Bildung negativer Ca^--Ionen in thermischen Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen wurde anhand des Prozesses

$$Ne^{**}(nl) + Ca \rightarrow Ne^+ + Ca^- \left({}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}\right) \tag{4.5}$$

untersucht. Der experimentelle Aufbau, die Durchführung des Experiments und die Bestimmung relativer und absoluter Ratenkoeffizienten sind in Kap. 2 erläutert.

Die gemessenen Massenspektren werden entsprechend den Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- (vgl. Anhang C) normiert. Für den Fall eines reinen Neon-Atomstrahls erhält man die in Abb. 4.4 gezeigten Massenspektren der negativen Ionen Ca^- und SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns)-Rydbergatomen. Die mittlere kinetische Energie beträgt dabei für den Stoßkomplex Ne^{**}(nl)–SF_6 $\overline{E}_{rel}$ = 77 meV und für Ne^{**}(nl)-Ca 92 meV.

Aus den Massenspektren ist deutlich ersichtlich, daß die Bildung der Ca^--Ionen in Abhängigkeit von der effektiven Hauptquantenzahl n^* des Rydbergzustands ein resonanzartiges Verhalten zeigt mit einem Maximum bei dem Zustand Ne^{**}(13s). Unter Berücksichtigung des Quantendefekts der s-Zustände von 1.3215 [HRG+85] entspricht dieser Zustand einer Bindungsenergie von E_{bind} = 13.6 / n^{*2} eV = 99.7 meV. Dies widerspricht der aus der Theorie von Fabrikant [Fab93a] abgeleiteten Bedingung für das Maximum des Elektronentransfers bei EA(Ca) $\approx E_{bind}$ und den Ergebnissen von McLaughlin und Duquette [MD94], die ihre Resultate als resonanzartige Erhöhung des Ratenkoeffizienten für den Prozeß 4.2 bei n = 25 interpretierten (s. Abb. 4.1,4.2).

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den von Desfrançois et al. beobachteten Verhalten des Ratenkoeffizienten für die Bildung von dipolgebundenen Molekülen wie CH_3CN [DAA+94, Des95, DAS96] (vgl. Abb. 4.3). Für das Molekül CH_3CN, dessen Elektronenaffinität 17.7 meV beträgt, wurde ein Maximum für den Ratenkoeffizienten bei n^* = 13 beobachtet (vgl. Abb. 4.3). Die beiden Ca^- $\left({}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}\right)$-Zustände haben Elektronenaffinitäten von EA$\left({}^2P_{1/2}\right)$ = 24.55 meV und EA$\left({}^2P_{3/2}\right)$ = 19.73 meV [PABA96]. Die Elektronenaffinitäten sind einige meV höher als die von CH_3CN, das Maximum liegt bei einem geringeren Wert der effektiven Hauptquantenzahl n^* (n = 13 entspricht $n^* \approx 11.7$).

Für den relativen Ratenkoeffizienten für die Bildung von Ca^- in Stößen mit Ne^{**}(nl)-Atomen (vgl. Abschnitt 2.5) erhält man dann den in Abb. 4.5 gezeigten Verlauf bei einer mittleren kinetischen Energie $\overline{E}_{rel}$ = 92 meV. Das Maximum ist dabei auf Eins normiert. Da die effektive Hauptquantenzahl nicht beliebig variiert werden kann, sondern nur in diskreten Abständen Δn^* = 1, kann die exakte Lage des Maximums experimentell nicht genau bestimmt werden. Für die s-Zustände, mit einem Quantendefekt von 1.3215 [HRG+85] liegt das Maximum des Ratenkoeffizienten der experimentellen Daten bei dem Anfangszustand Ne^{**}(13s), der einer effektiven Hauptquantenzahl von $n^* \approx 11.7$ entspricht. Aus dem resonanzartigen Verlauf kann man abschätzen, daß das Maximum vermutlich zwischen den beiden Zuständen Ne^{**}(13s) und Ne^{**}(12s), bei $n^*_{max} \approx 11.3$ liegt. Gleiches gilt für den Ratenkoeffizienten in Stößen mit Ne^{**}(nd)-Zuständen, die einen Quantendefekt von n^* = 0.024 aufweisen [HRG+85]. Hier liegt das Maximum bei $n^* \approx 11.5$. Jedoch ist der Ratenkoeffizient für die Bildung von Ca^- in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(nd)-Zuständen geringer als der der Ne^{**}(ns)-Zustände. Das Verhältnis der Ratenkoeffizienten der s- und d-Zustände läßt sich am besten anhand der Daten Ne^{**}(13s) und Ne^{**}(12d) bestimmen. Diese Werte entsprechen den maximalen Werten

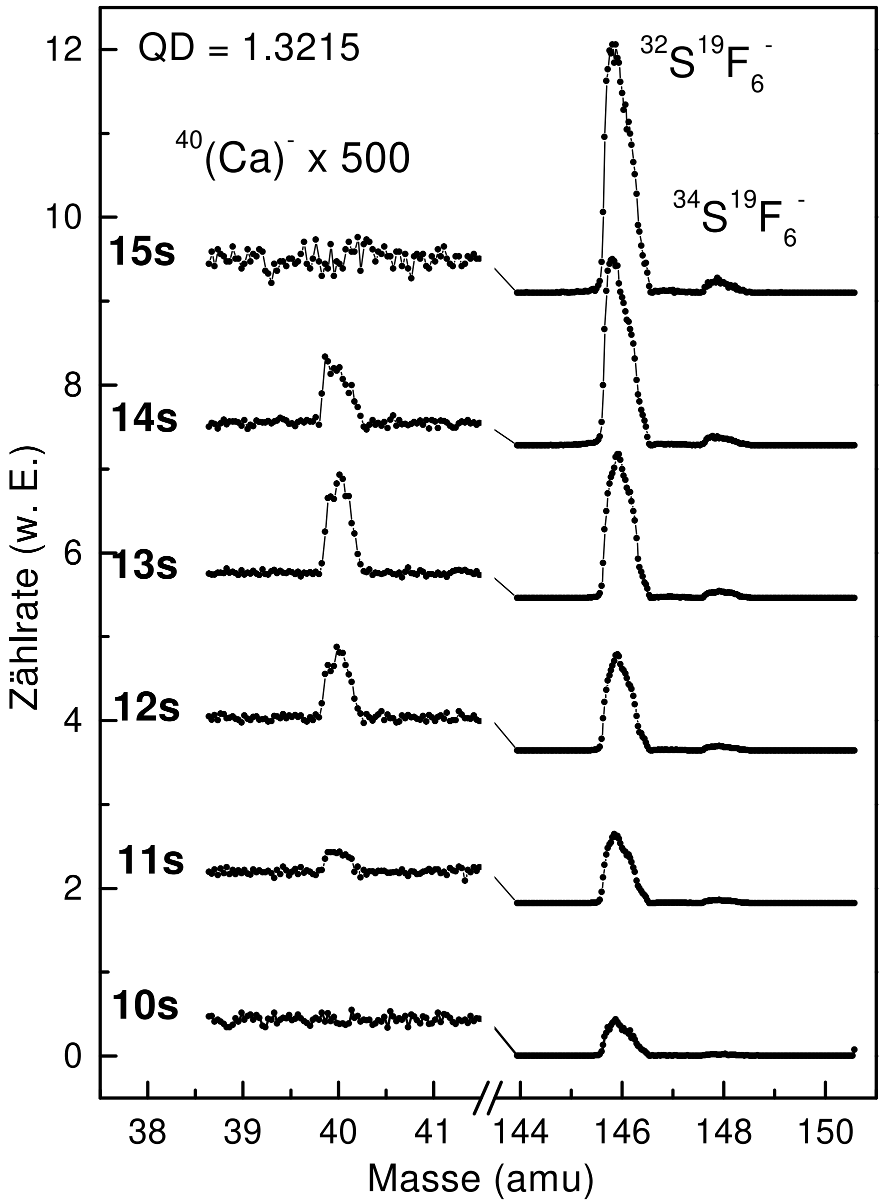


Abbildung 4.4: Massenspektren negativer Ca^-- und SF_6^--Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns)-Rydbergatomen bei einem ungeseedeten Neon-Atomstrahl. Die Spektren wurden, entsprechend den Ratenkoeffizienten für die Bildung der SF_6^--Ionen (vgl. C) normiert. Für die Bildung von Ca^--Ionen zeigt sich ein resonanzartiges Verhalten der Zählrate in Abhängigkeit von der effektiven Hauptquantenzahl des Anfangszustand Ne^{**}(ns).

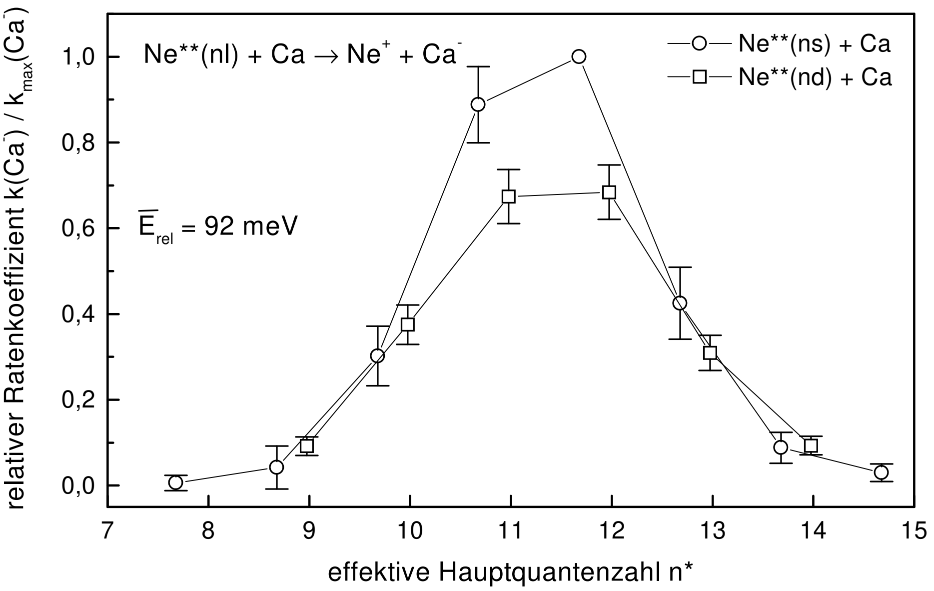


Abbildung 4.5: Relativer Ratenkoeffizient für die Bildung von Ca^- in Stößen von Ca-Atomen mit Ne**(nl)-Rydbergatomen bei einer mittleren Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 92 meV in Abhängigkeit von der effektiven Hauptquantenzahl n* (Stoßenergieverteilung s. Abb. 4.8).

und die Differenz der effektiven Hauptquantenzahlen n* beträgt dabei $\Delta n^* \approx 0.3$. Für das Verhältnis der Ratenkoeffizienten ergibt sich

$$\frac{k_{Ca}(13s)^{max}}{k_{Ca}(12d)^{max}} = \frac{Z_{Ca}(13s)}{Z_{Ca}(12d)} \frac{Z_{SF_6}(12d)}{Z_{SF_6}(13s)} \frac{k_{SF_6}(13s)}{k_{SF_6}(12d)} = 1.46 \pm 0.17. \tag{4.6}$$

Die Ratenkoeffozienten $k_{SF_6}(nl)$ sind in Anhang C, Tab. C.2 für die Ne*-SF_6 Stoßenergien von 77 und 230 meV aufgeführt. Die Bildung dipolgebundener Moleküle wurde von Desfrançois et al. nur in Stößen mit Xe**(nf)-Rydbergatomen (Quantendefekt = 0) untersucht [DAA$^+$94, Des95, DAS96]. Es gibt daher keine vergleichbaren Daten für den Einfluß des Bahndrehimpulses l auf den Ratenkoeffizienten für Systeme, die ein resonanzartiges Verhalten des Ratenkoeffizienten zeigen.

Der Prozeß 4.5 wurde auch mit einem in Helium geseedeten Ne*-Strahl bei einer höheren kinetischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 206 meV untersucht. Das Ergebnis für den relativen Verlauf des Ratenkoeffizienten ist in Abb. 4.6 gezeigt. Das Maximum des Ratenkoeffizienten für die Bildung von Ca^- in Stößen mit Ne**(ns)-Atomen ist auf Eins normiert. Das Maximum liegt sowohl für die Bildung aus s-Zuständen wie aus d-Zuständen bei einer effektiven Hauptquantenzahl n$^* \approx 10.5$. Im Vergleich zu dem Ergebnis der Messung mit dem niederenergetischen Neon-Atomstrahl (vgl. Abb. 4.5) ist das Maximum um Δn^* = -1 zu kleineren Werten verschoben. Dies entspricht den Erwartungen aus den Berechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell in Abschnitt 3.2 (Abb. 3.8, Seite 72). Die höhere kinetische Energie ermöglicht den Ionen, die bei einer niedrigeren effektiven Hauptquantenzahl entstanden sind, die Coulombanziehung zu

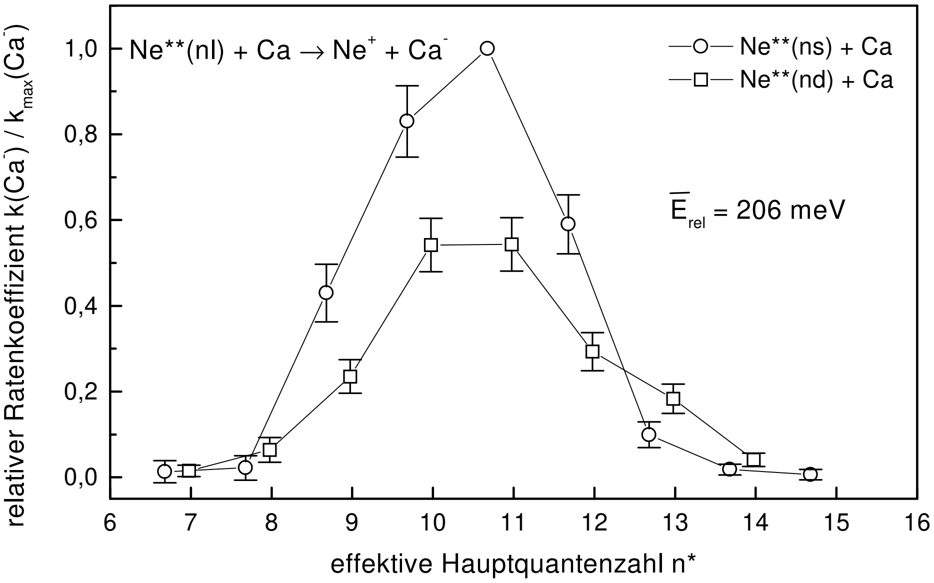


Abbildung 4.6: Relativer Ratenkoeffizient für die Bildung von Ca$^-$ in Stößen von Ca-Atomen mit Ne**(nl)-Rydbergatomen bei einer mittleren Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 206 meV in Abhängigkeit von der effektiven Hauptquantenzahl n* (Stoßenergieverteilung s. Abb. 4.9).

überwinden und als getrennte Ionen beobachtbar zu sein. Die Bedingung E$_{rel}$ $\geq$ IP - EA (vgl. Abb. 3.2, S. 67) ist dabei für höhere Ionisierungsenergien des Rydbergatoms erfüllt.

Das Verhältnis der Ratenkoeffizienten der Maxima für die Bildung aus Ne**(ns) und Ne**(nd)-Zuständen beträgt bei der höheren Stoßenergie

$$\frac{k_{Ca}(12s)}{k_{Ca}(11d)} = 1.23 \pm 0.18. \tag{4.7}$$

Die Modellrechnungen in Kapitel 3 anhand des Kurvenkreuzungsmodells haben gezeigt, daß bei einer festen effektiven Hauptquantenzahl der Wirkungsquerschnitt σ nur schwach von der kinetischen Energie der Stoßpartner abhängt, sofern die Bedingung E$_{rel}$ $\geq$ IP - EA erfüllt ist. Das läßt erwarten, daß die Rate des Prozesses, die sich aus Gl. (3.34), S. 73 ergibt, mit zunehmender kinetischer Energie ansteigt. Vergleicht man die experimentellen Werte für die Bildung von Ca$^-$ in Stößen mit Ne**(13s)-Atomen bei einer mittleren kinetischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 92 meV mit dem in Stößen mit Ne**(12s) bei einer mittleren kinetischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 206 meV, so ergibt sich:

$$\frac{k_{206\ meV}(12s)}{k_{92\ meV}(13s)} = 2.04 \pm 0.24. \tag{4.8}$$

Im Experiment entstehen beide Zustände Ca$^-$ $\left({}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}\right)$ mit den unterschiedlichen Elektronenaffinitäten EA$\left({}^2P_{1/2}\right)$ = 24.55 meV und EA$\left({}^2P_{3/2}\right)$ = 19.73 meV [PABA96]. Das Resonanzprofil des Ratenkoeffizienten läßt keine Doppelpeakstruktur erkennen. Dies liegt zum einen an der geringen Differenz der Elektronenaffinitäten von 4.8 meV, aber auch an der diskreten Einteilung der effektiven Hauptquantenzahl, wodurch eventuell nahe beieinander liegende Maxima der beiden Zustände nicht auflösbar sind.

McLaughlin und Duquette [MD94] untersuchten im Experiment die Bildung von Ca^-- und Ca^+-Ionen in Stößen von Ca-Grundzustandsatomen mit Ca^{**}-Rydbergatomen (vgl. Reaktion (4.2)). Sie beobachteten ein scharfes Maximum der Zählraten sowohl für die positiven als auch für die negativen Ionen bei dem Anfangszustand $Ca^{**}(25d)$ (vgl. Abb. 4.2) und interpretierten dies als energieresonanten Elektronentransferprozess [MD94] (d.h. $|E_{nl}|$ = EA(Ca)). Wir haben zur Überprüfung dieser Ergebnisse den gleichen Prozeß unter Verwendung von $Ar^{**}(nd)$-Rydbergatomen

$$Ar^{**}(nd) + Ca/SF_6 \rightarrow Ar^+ + Ca^-/SF_6^- \tag{4.9}$$

im Bereich n = 22–26 untersucht. Wenn die Interpretation von McLaughlin und Duquette richtig ist, muß der Elektronentransferprozeß bei der gleichen effektiven Hauptquantenzahl n^* = 23.9 auftreten, unabhängig von der Art der Rydbergatome. Zur Bestimmung des Ratenkoeffizienten und Nachweis der Rydberganregung wurde auch hier zum Vergleich das SF_6^--Signal beobachtet. Die Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Ar^{**}-Rydbergatomen sind bei einer mittleren kinetischen Relativenergie von $\overline{E}_{rel}$ = 64 meV bekannt [Kra91]. Der Quantendefekt der $Ar^{**}(nd)$-Atome beträgt 0.41 [Kra91]. Abb. 4.7 zeigt die gemessenen Massenspektren (Meßzeiten nicht immer gleich), wobei jeweils das Maximum des SF_6^--Signals auf Eins normiert ist.

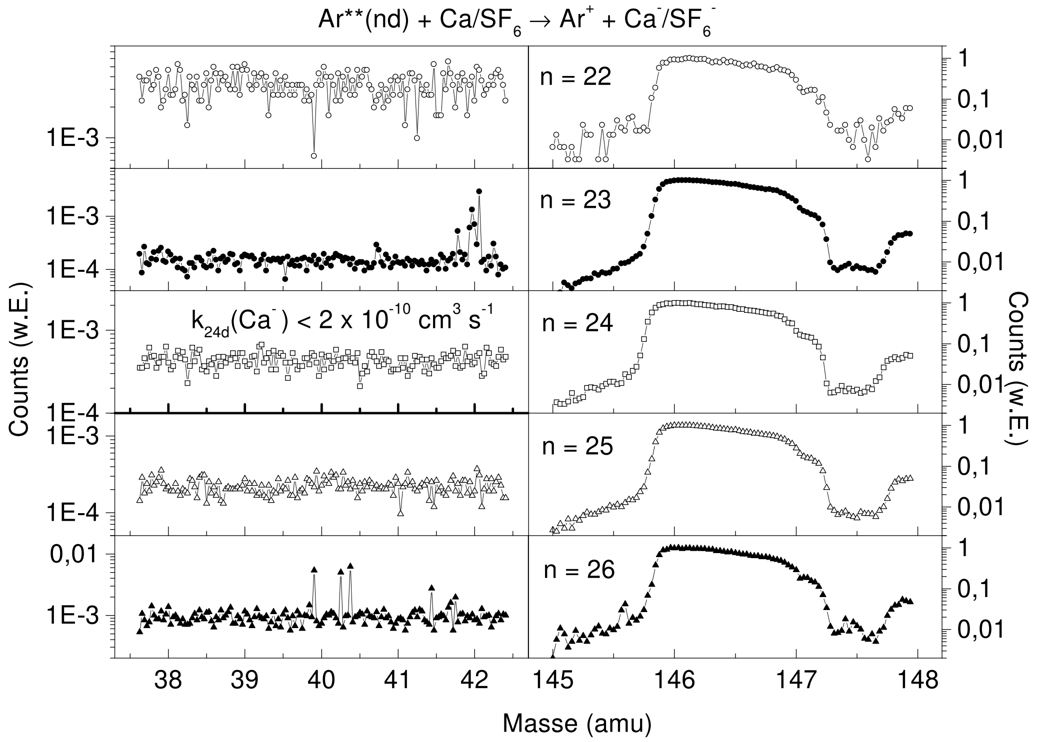


Abbildung 4.7: Massenspektren zur Untersuchung des Prozesses $Ar^{**}(nd) + Ca/SF_6 \rightarrow Ar^+ + Ca^-/SF_6^-$. Aus den bekannten Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- [Kra91] kann eine obere Grenze für den Ratenkoeffizienten für die Bildung von Ca^- abgeschätzt werden.

Nach dem von I. I. Fabrikant abgeschätzten Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß (4.2) (bei einer Relativenergie von $E_{rel} \approx 80$ meV und einer Elektronenaffinität EA(Ca) = 24 meV) von $\sigma \approx 1{\cdot}10^{-9}$cm^2 [Fab93a] erwartet man einen Ratenkoeffizienten von k $\approx 9{\cdot}10^{-5}$cm^{3}s^{-1}. Nach der Theorie von Fabrikant [Fab93a] tritt ein Maximum des Wirkungsquerschnitts auf, wenn EA(Ca) $\approx E_{bind}$(nl) ist. Für benachbarte Rydbergzustände ist der Querschnitt um einen Faktor 50 reduziert. Bei der Untersuchung von Prozeß (4.9) beträgt die Relativenergie in unserem Experiment etwa 90 meV. Es wurde in keinem der Massenspektren eine signifikante Ca^--Intensität gefunden. Aus den Daten läßt sich unter Berücksichtigung der Teilchendichten abschätzen, daß der Ratenkoeffizient für Prozeß 4.9 bei Bindungsenergien der Rydbergelektronen von 20-29 meV kleiner als $2{\cdot}10^{-10}$cm^{3}s^{-1} sein muß. Dies widerspricht dem Ergebnis von Fabrikant [Fab93a]. Inzwischen wurde von Lorensen et al. [LPS$^+$96] das Experiment von McLaughlin und Duquette [MD94] neu interpretiert. Khrebtukov, Fabrikant und Chibisov stellten erweiterte Modellrechnungen zur Beschreibung des Elektronentransfers auf Ca-Atome in Stößen mit Rydbergatomen vor [KF96, Fab98, FC00]. Es zeigte sich, daß das Resonanzmodell von Fabrikant [Fab93a] sich nicht zur Beschreibung des Elektronentransfers eignet, da es die Coulombwechselwirkung der Ionen im Ausgangskanal nicht berücksichtigt. Diese ist aber besonders im Experiment von McLaughlin und Duquette [MD94] aufgrund der geringen Relativenergie ($<$ 20 meV) von Bedeutung.

4.1.3 Vergleich mit Theoretischen Ergebnissen

Zur theoretischen Beschreibung der Bildung negativer Ca-Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(nl)-Rydbergatomen wurden die beiden in Kapitel 3 vorgestellten Modelle verwendet. Die Berechnungen anhand des Kurvenkreuzungsmodells wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Unterstützung durch C. Desfrançois durchgeführt. Die Modellrechnungen nach der modifizierten adiabatischen Theorie sind von I. I. Fabrikant durchgeführt worden. Beide Modelle sind parameterfrei und benötigen zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten die Angaben zu Elektronenaffinitäten und die Normierungskonstanten der Wellenfunktionen der negativen Ionen Ca^- $\left({}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}\right)$ (Anhang A). Zum Vergleich mit experimentellen Resultaten muß der Ratenkoeffizient für den Prozeß bestimmt werden, der sich aus Gl. (3.34) ergibt. Mit den Strahlparametern der beiden Atomstrahlen läßt sich die Verteilung der relativen Geschwindigkeiten im Stoßexperiment nach Gl. (2.42) bestimmen. Die Strahlparameter der beiden Atomstrahlen und die resultierenden Geschwindigkeitsverteilungen sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt und in Abb. 4.8 und 4.9 dargestellt.

In den Abbildungen sind jeweils die Grenzenergien für die Bedingung $E_{rel} \geq$ IP - EA eingezeichnet. So zeigt sich, daß bei einer mittleren kinetischen Energie von E_{rel} = 92 meV nur die Hälfte der Ionenpaare, die bei einer effektiven Hauptquantenzahl des Anfangszustands Ne^{**}(ns) + Ca von n* = 11.7 entstehen, ausreichend Energie aufweisen, um die Coulombanziehung zu überwinden. Bei der höheren mittleren Relativenergie $\overline{E}_{rel}$ = 206 meV (vgl. Abb. 4.9) tritt das Maximum des Ratenkoeffizienten der experimentellen Daten bei n* = 10.7 auf. Die kinetische Energie aller Ionenpaare reicht dabei aus, um die Coulombanziehung zu überwinden. Nur für kleinere n* wird der Ratenkoeffizient für die Bildung eines Ionenpaares durch die Verteilung der Relativenergie eingeschränkt.

Das Ergebnis des Kurvenkreuzungsmodells bei einer mittleren Relativenergie von

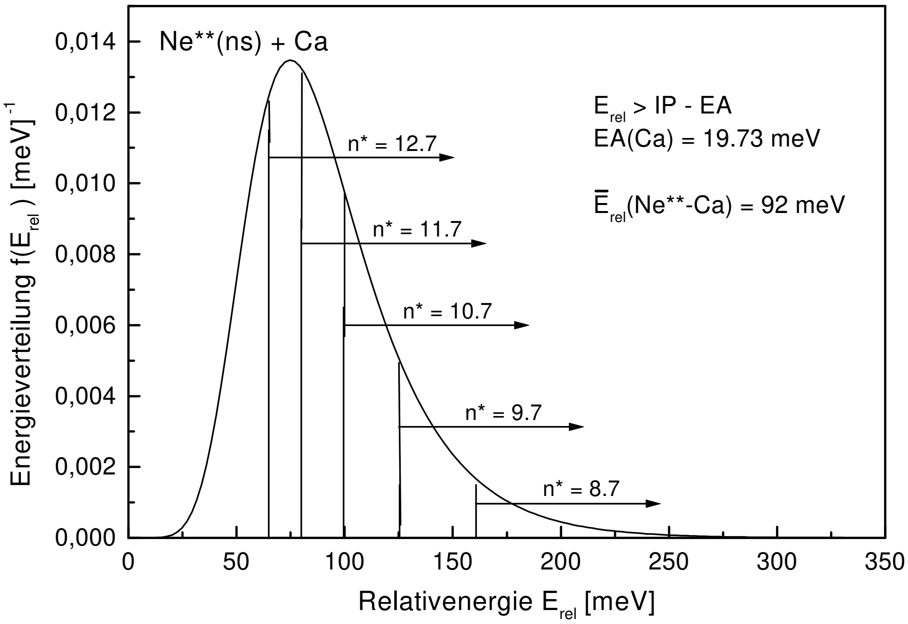


Abbildung 4.8: Relativenergieverteilung Ne**(ns)–Ca bei einer mittleren Relativenergie $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 92 meV.

$\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 92 meV ist in Abb. 4.10 für die Bildung von Ca$^-$ $\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$ dargestellt. Zum Vergleich mit dem Experiment muß die Summe beider Ratenkoeffizienten betrachtet werden.

Unter den gegebenen energetischen Bedingungen können beide Feinstrukturkomponenten von Ca$^-$ entstehen; die Ratenkoeffizienten betragen dabei für den Ca$^-$ $\left({}^2P_{1/2}\right)$-Zustand $0.62{\cdot}10^{-8}$cm^{3}s^{-1} bei n* = 10.7 und für den Ca$^-$ $\left({}^2P_{3/2}\right)$-Zustand $0.80{\cdot}10^{-8}$cm^{3}s^{-1} bei n* = 11.7. Obwohl die Maxima des Ratenkoeffizienten für die Bildung der beiden Feinstrukturkomponenten bei verschiedenen effektiven Hauptquantenzahlen n* auftreten, zeigt der gesamte Ratenkoeffizient keine Doppelpeakstruktur. Dies liegt an der geringen Feinstrukturaufspaltung und der Breite des Resonanzprofils für die einzelnen Zustände.

Die Ergebnisse für die Modellrechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell (KKM) und der modifizierten adiabatischen Theorie (MAT) sind in Abb. 4.11 für die Stoßenergieverteilung in Abb. 4.8 ($\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 92 meV) dargestellt. Dabei ist im oberen Teil das Resultat des Kurvenkreuzungsmodells und im unteren Teil das der modifizierten adiabatischen Theorie dargestellt.
Bei den Berechnungen nach dem KKM zeigt sich für die Bildung von Ca$^-$ in Stößen mit Ne**(ns)-Zuständen ein Maximum bei einer effektiven Hauptquantenzahl von n* $\approx$ 10.7 mit einem Wert von k_{ns}^{KKM} = 1.34 10^{-8} cm^{3}s^{-1}. Für die Bildung von Ca$^-$ aus d-Zuständen liegt das Maximum bei n* $\approx$ 11 mit einem absoluten Wert von k_{nd}^{KKM} = 0.63 10^{-8} cm^{3}s^{-1}. Da beim Kurvenkreuzungsmodell nur diskrete Werte von n* mit Abständen von Eins berechnet werden können, kann auch hier, wie bei den experimentellen Daten, die Lage des absoluten Maximums abgeschätzt werden. Aus dem relativen Verlauf des Ratenkoeffizienten kann man abschätzen, daß das Maximum bei einer effektiven Hauptquantenzahl n* $\approx$ 11 liegt. Eine Berechnung der

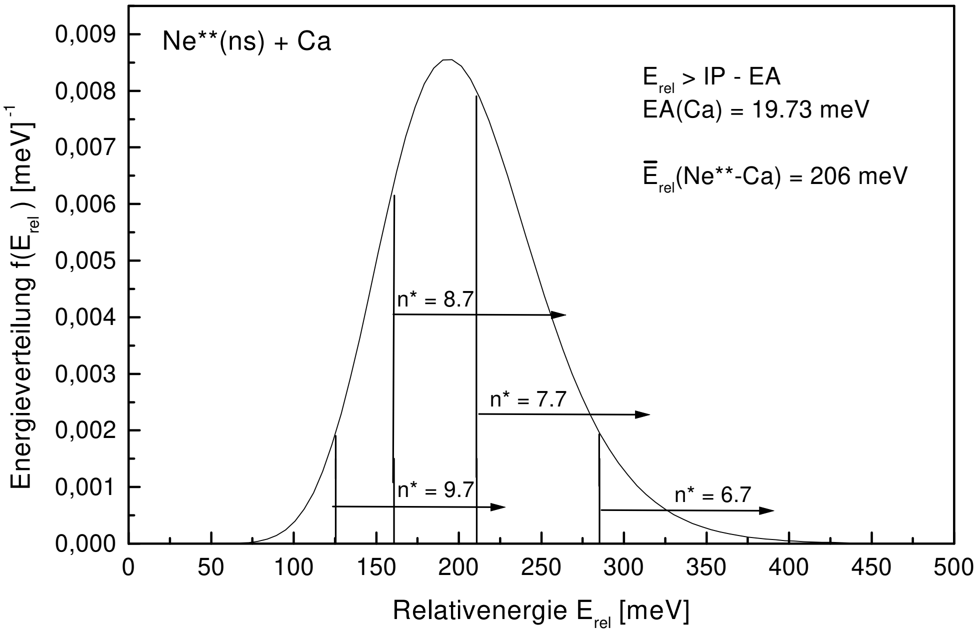


Abbildung 4.9: Relativenergieverteilung Ne**(ns)–Ca bei einer mittleren Relativenergie $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 206 meV.

Ratenkoeffizienten mit kontinuierlicher effektiver Hauptquantenzahl ist im Kurvenkreuzungsmodell nur schwer möglich. Man könnte den Quantendefekt der Zustände variieren, um Zwischenwerte der experimentell möglichen Zustände zu berechnen. Dann ändert sich jedoch unter Umständen die energetische Reihenfolge der Rydbergzustände (s. Anhang B). Im Modell der modifizierten adiabatischen Theorie (MAT) wird nur eine einzelne Kurvenkreuzung betrachtet und der anschließende Zerfall des Ionenpaares. Dabei ist es leicht möglich, die Bindungsenergie des Elektrons im Anfangszustand beliebig zu variieren, da keine weiteren kovalenten Zustände betrachtet werden. Man erhält für die Bildung von Ca$^-$ in Stößen mit Ne**(ns)-Atomen ein Maximum des Ratenkoeffizienten bei n* = 11.5 für s- und d-Zustände mit einem Wert von k_{ns}^{MAT} = 0.75 10^{-8} cm^{3}s^{-1}. Für die Bildung aus d-Zuständen ist k_{nd}^{MAT} = 0.56 10^{-8} cm^{3}s^{-1}.

Das Maximum des Ratenkoeffizienten liegt bei den MAT-Ergebnissen mit n^*_{max} = 11.4 bei einer etwas höheren effektiven Hauptquantenzahl n* als bei den KKM-Resultaten mit $\mathrm{n}^*_{max} \approx 11$. Die absoluten Werte des Kurvenkreuzungsmodells sind für die s-Zustände einen Faktor 1.78 größer als die der modifizierten adiabatischen Theorie. Auffallend ist, daß die Verhältnisse der Ratenkoeffizienten für die Bildung von Ca$^-$ aus s-Zuständen zu denen aus d-Zuständen bei dem KKM verschieden sind. Man erhält aus dem Kurvenkreuzungsmodell und der modifizierten adiabatischen Theorie:

$$\frac{k_{Ca}^{KKM}(ns)}{k_{Ca}^{KKM}(nd)} = 2.1 \quad \text{und} \quad \frac{k_{Ca}^{MAT}(ns)}{k_{Ca}^{MAT}(nd)} = 1.3 \tag{4.10}$$

Die Ergebnisse der Modellrechnungen bei einer höheren mittleren kinetischen Energie von $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 206 meV sind in Abb. 4.12 dargestellt. Hier liegen beim KKM die Maxi-

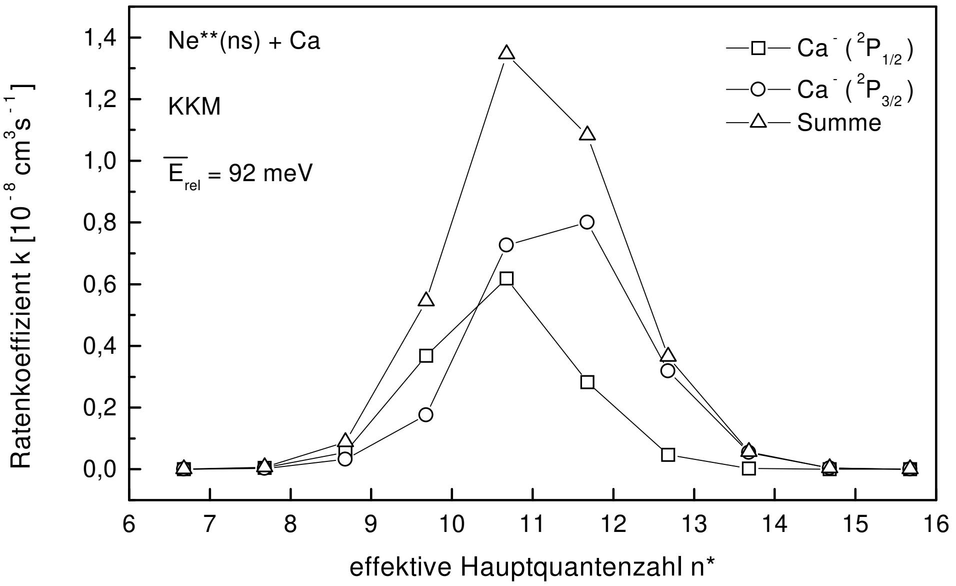


Abbildung 4.10: Ratenkoeffizient nach dem Kurvenkreuzungsmodell für die Bildung von Ca$^-$ $\left({}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}\right)$ für die Stoßenergieverteilung in Abb. 4.8 ($\overline{E}_{rel}$ = 92 meV). Beide Feinstrukturkomponenten können unter den energetischen Bedingungen entstehen.

ma des Ratenkoeffizienten bei n* $\approx$ 10 und Werten von k_{ns}^{KKM} = 3.88·10^{-8}cm^{3}s^{-1} und k_{nd}^{KKM} = 2.11·10^{-8}cm^{3}s^{-1}. Das Maximum ist zu kleineren Werten der effektiven Hauptquantenzahl verschoben, gegenüber dem Ergebnis mit der mittleren kinetischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 92 (s. Abb. 4.11). Ein ähnliches Resultat liefert auch die MAT, nach der für den Ratenkoeffizienten ein Maximum bei n* = 11 auftritt. Die absoluten Werte betragen k_{ns}^{MAT} = 1.69·10^{-8}cm^{3}s^{-1} und k_{nd}^{MAT} = 1.26·10^{-8}cm^{3}s^{-1}. Die Verhältnisse der Ratenkoeffizienten für die Bildung von Ca$^-$ aus s-Zuständen zu denen aus d-Zuständen betragen:

$$\frac{k_{Ca}^{KKM}(ns)}{k_{Ca}^{KKM}(nd)} = 1.8 \quad \text{und} \quad \frac{k_{Ca}^{MAT}(ns)}{k_{Ca}^{MAT}(nd)} = 1.3 \tag{4.11}$$

Diese Verhältnisse sind fast gleich denen bei der niedrigeren Energie. Das Kurvenkreuzungsmodell liefert ein Ergebis für den Elektronentransfer aus s-Zuständen, das einen Faktor 2.3 höher ist als das der modifizierten adiabatischen Energie.

Zum Vergleich mit den experimentellen Resultaten wird zunächst nur der relative Verlauf des Ratenkoeffizienten für die Bildung von Ca$^-$-Ionen betrachtet. Dazu wurden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse jeweils im Maximum auf Eins normiert. In Abb. 4.13 sind die normierten Daten für den Elektronentransfer auf Ca-Atome aus zustandsselektierten Ne**(ns,nd)-Rydbergatomen bei einer mittleren kinetischen Energie $\overline{E}_{rel}$ = 92 meV dargestellt. Bei Stößen von Ca-Atomen mit zustandsselektierten Ne**(ns)-Atomen bei einer mittleren kinetischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 92 meV ist das Maximum der experimentellen Daten bei einer effektiven Haupt-

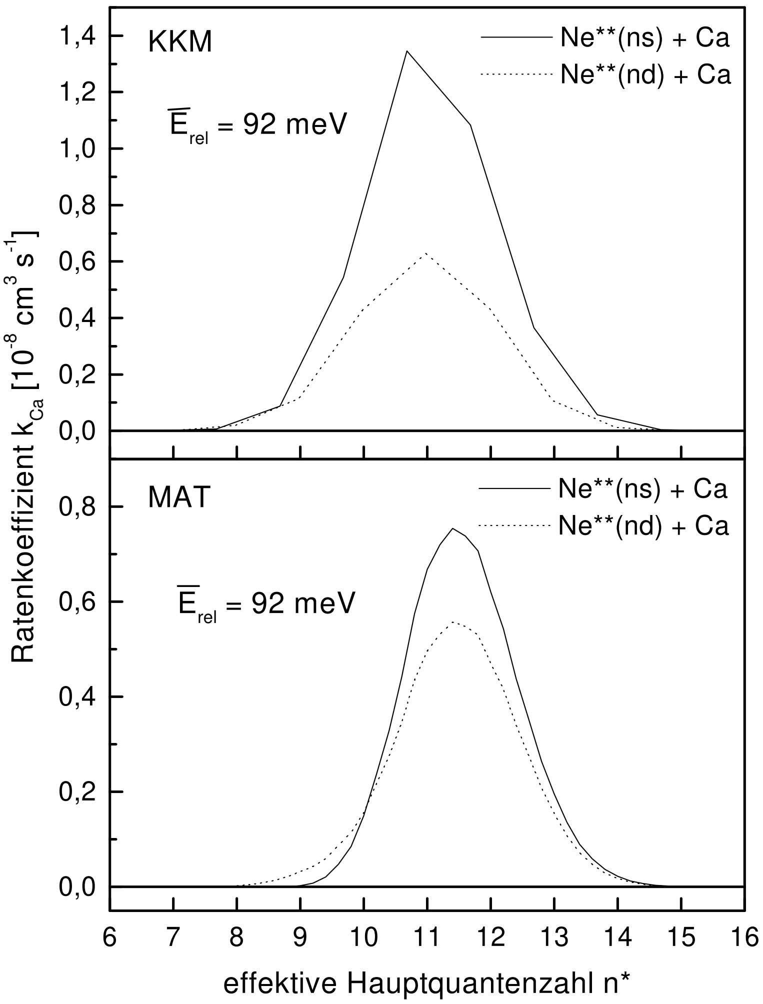


Abbildung 4.11: Ergebnisse des Kurvenkreuzungsmodells (KKM) und der modifizierten adiabatischen Theorie (MAT) für die Bildung von $Ca^- \left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$-Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns,nd)-Rydbergatomen für die Stoßenergieverteilung in Abb. 4.8 ($\overline{E}_{rel}$ = 92 meV).

quantenzahl $n^* \approx 11.5$ (s. Abb. 4.13). Die Ergebnisse des Kurvenkreuzungsmodells liefern ein Maximum bei einem etwas niedrigeren Wert von $n^* = 11$. Die modifizierte adiabatische Theorie dagegen liefert ein Maximum in besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten bei $n^* = 11.4$, allerdings ist die Breite des Resonanzprofils zu gering. Für effektive Hauptquantenzahlen, deren Wert größer ist als n^*_{max}, liegt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen vor, zu kleineren Werten jedoch unterschätzt das Modell den Ratenkoeffizienten. Die gleiche Beobachtung trifft auch für den Elektronentransfer aus Ne^{**}(nd)-Atomen zu.

Die Lage des Maximums des Ratenkoeffizienten als Funktion der effektiven Hauptquanten-

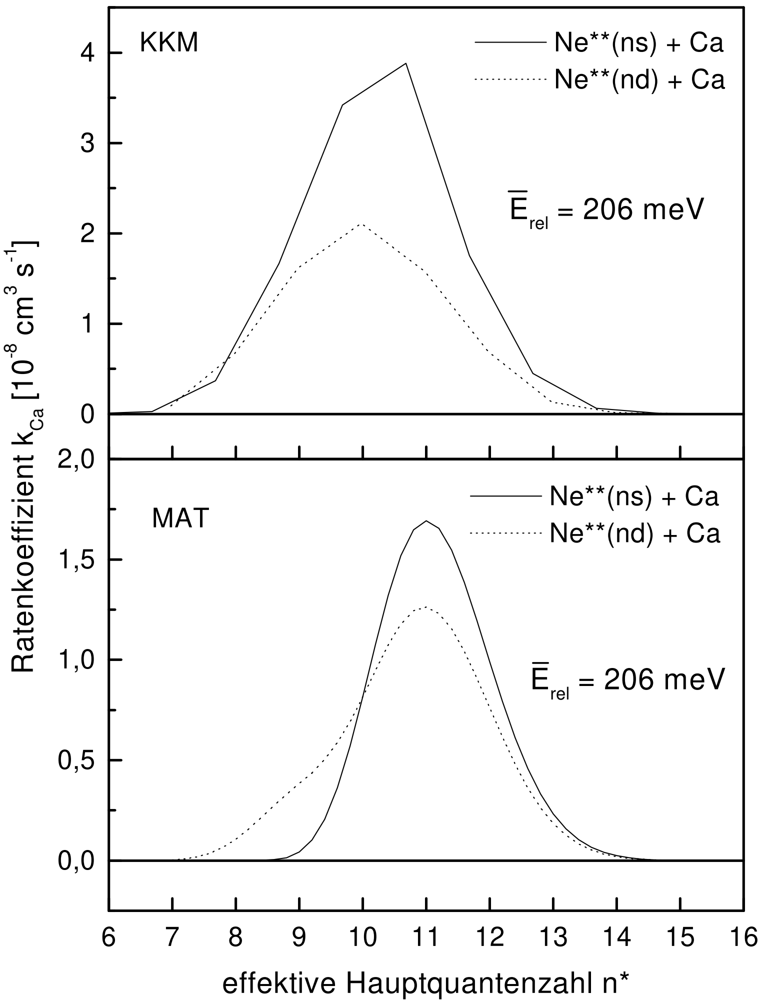


Abbildung 4.12: Ergebnisse des Kurvenkreuzungsmodells (KKM) und der modifizierten adiabatischen Theorie (MAT) für die Bildung von $Ca^{-}\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$-Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Ne**(ns,nd)-Rydbergatomen für die Stoßenergieverteilung in Abb. 4.9 ($\overline{E}_{rel}$ = 206 meV).

zahl n* wird von der modifizierten adiabatischen Theorie besser wiedergegeben als von dem Kurvenkreuzungsmodell. Allerdings entspricht die Breite des Resonanzprofils nach dem Kurvenkreuzungsmodell eher den experimentellen Resultaten.

Betrachtet man die Verhältnisse des Ratenkoeffizienten für den Elektronentransfer aus s- und d-Zuständen im Maximum, so fällt auf, daß sich beim KKM ein höherer (2.1), beim MAT ein etwas geringerer Wert (1.3) ergibt als aus den experimentellen Daten (1.46 ± 0.17). Die MAT liegt damit näher am experimentellen Resultat.

Bei Stößen von Ca-Atomen mit zustandsselektierten Ne**(ns)-Atomen bei einer mittleren ki-

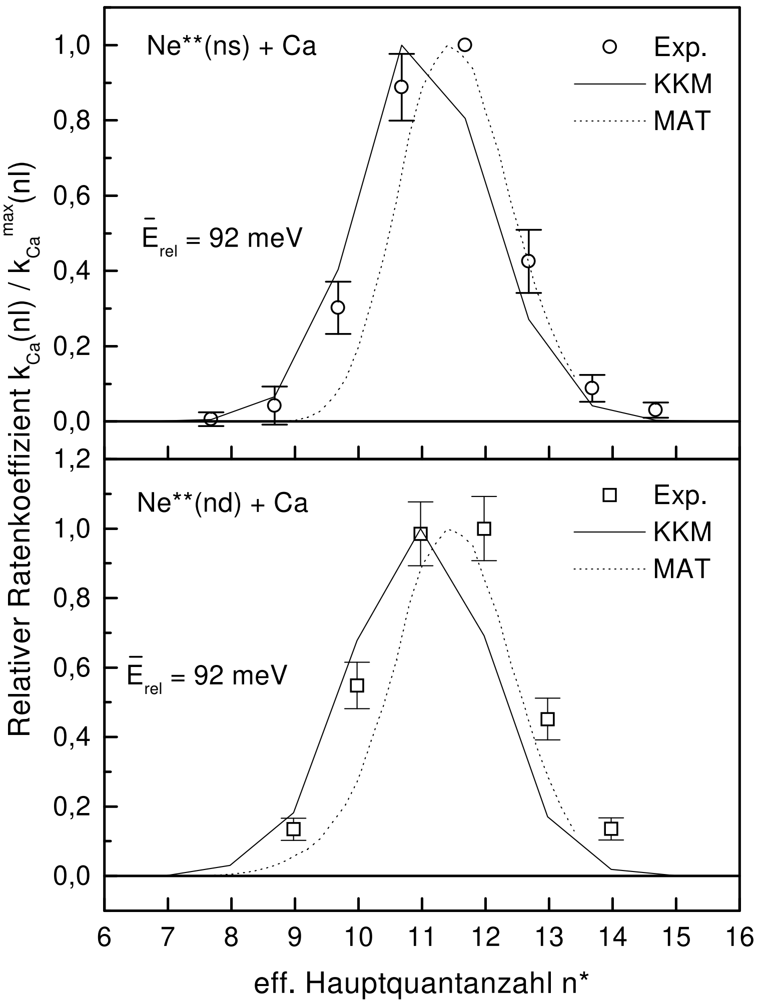


Abbildung 4.13: Experimentelle und theoretische Ergebnisse für die Bildung von Ca^- $({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2})$-Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns,nd)-Rydbergatomen für die Stoßenergieverteilung in Abb. 4.8 ($\overline{E}_{rel}$ = 92 meV). Die Maxima wurden jeweils auf Eins normiert.

netischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 206 meV ist das Maximum der experimentellen wie der theoretischen Daten zu einem kleineren Wert der effektiven Hauptquantenzahl n^* verschoben. Bei den experimentellen Ergebnissen liegt das Maximum bei $n^* \approx 10.5$ (s. Abb. 4.14). Das Kurvenkreuzungsmodell liefert ein Maximum in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die modifizierte adiabatische Theorie liefert ein Maximum bei $n^* = 10.5$. Auch hier fällt auf, daß die Breite des Resonanzprofils in der MAT unterschätzt wird. Zu niedrigeren Werten der effektiven Hauptquantenzahl wird die Rate unterschätzt. Bei dem Elektronentransfer aus Ne^{**}(nd)-Zuständen liegt das Maximum der MAT ($n^* = 11$) höher, das des KKM's ($n^* \approx 10$) niedriger als das der experimentellen Daten mit $n^* \approx 10.5$. Die Breite des Profils wird hier von beiden Modellen übereinstimmend mit den experimentellen Daten wiedergegeben.

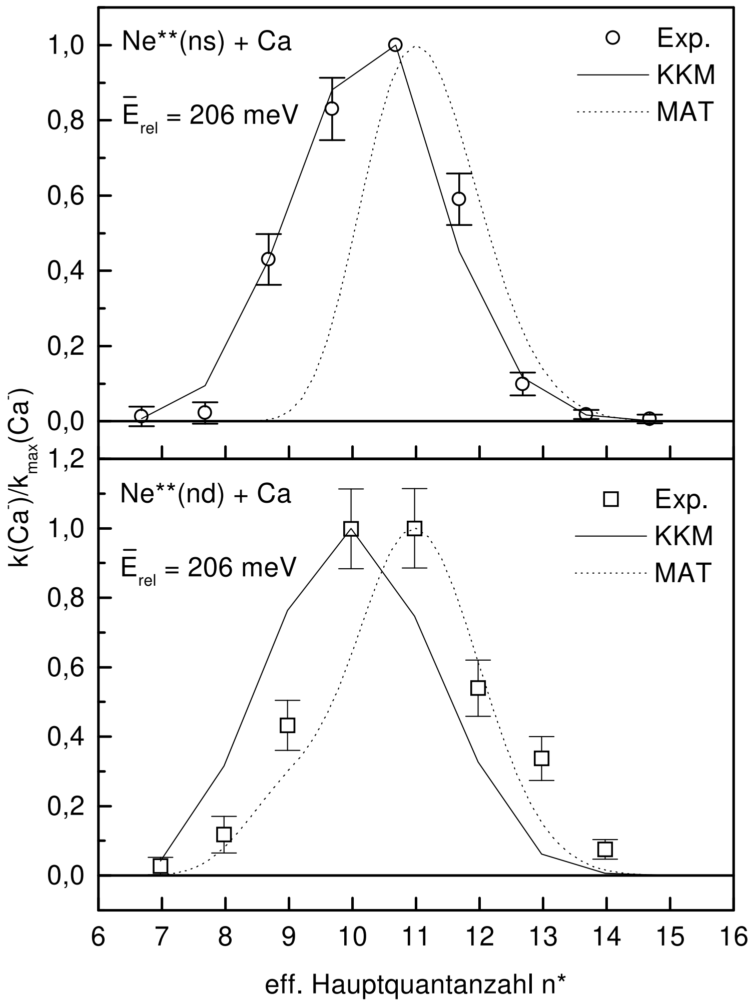


Abbildung 4.14: Experimentelle und theoretische Ergebnisse für die Bildung von Ca^- $(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})$-Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns,nd)-Rydbergatomen für die Stoßenergieverteilung in Abb. 4.9 ($\bar{E}_{rel}$ = 206 meV). Die Maxima wurden jeweils auf Eins normiert.

Betrachtet man die Verhältnisse des Ratenkoeffizienten für den Elektronentransfer aus s- und d-Zuständen im Maximum, so ergibt sich beim KKM ein deutlich größerer (1.8), bei der MAT ein etwas höherer Wert (1.3) als aus den experimentellen Daten (1.23±0.18). Auch hier liegt die MAT näher am experimentellen Resultat.

Die beiden Modelle, das Kurvenkreuzungsmodell und die modifizierte adiabatische Theorie liefern beide ein resonanzartiges Verhalten des Ratenkoeffizienten für den Prozeß Ne^{**} + Ca $\rightarrow$ Ne^+ + Ca^- ähnlich dem experimentellen Ergebnis. Beim Vergleich mit dem experimentellen Resultat fällt auf, daß das gesamte Resonanzprofil, bei beiden Energien und Anfangszuständen

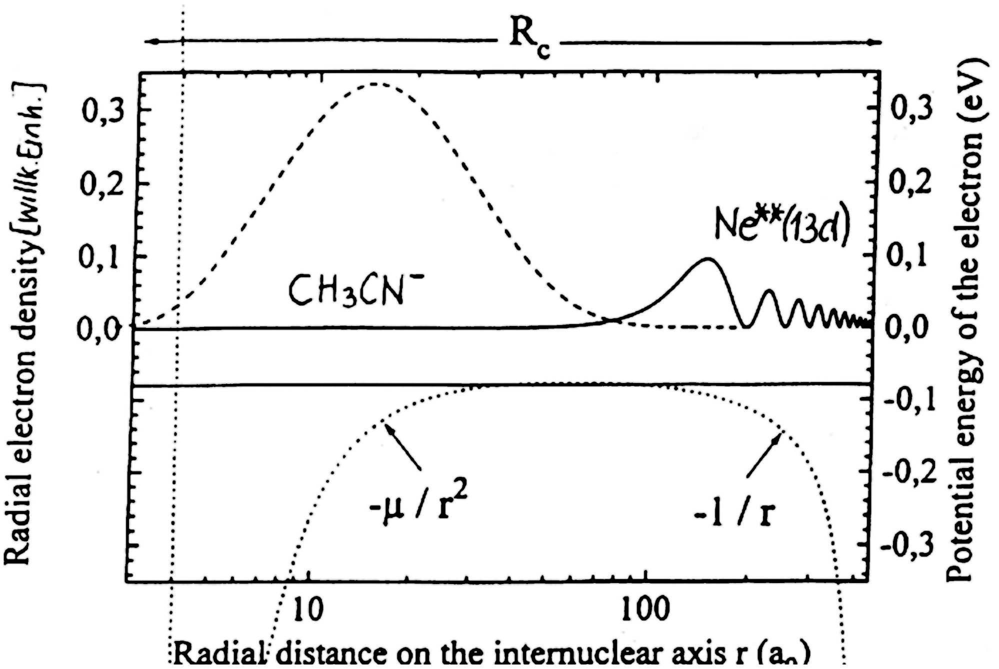
Ne^{**}(nl), beim Kurvenkreuzungsmodell zu niedrigeren und bei der modifizierten adiabatischen Theorie zu höheren Werten der effektiven Hauptquantenzahl n^* verschoben ist. Die modifizierte adiabatische Theorie unterschätzt vor allem bei niedrigen effektiven Hauptquantenzahlen den Ratenkoeffizienten bzw. den Wirkungsquerschnitt. Darauf Einfluß hat die Bestimmung der Zerfallswahrscheinlichkeit der entstandenen negativen Ca^--Ionen im Feld des Ne^+, wie es in Abb. 3.19, Seite 95 gezeigt ist. Die Lage des Maximums wird beim Kurvenkreuzungsmodell durch das Kopplungsmatrixelement H_{ic} bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2.2, Seite 73).

Aus den experimentellen Ergebnissen für den Elektronentransfer aus zustandsselektierten Xe^{**}(nf)-Rydbergatomen auf dipolgebundene Molekülen haben Desfrançois et al. [DBS$^+$94, DAA$^+$94, Des95, DAS96] die Elektronenaffinitäten bestimmt durch Anfitten der KKM-Rechnungen. Zum Vergleich wurden die Elektronenaffinitäten durch Feld-Detachment bestimmt. Der Unterschied zwischen beiden Resultaten liegt zwischen 3,3 und 45% [Des95]. Eine optimale Anpassung der Modellrechnungen an die experimentellen Daten zur Bildung von Ca^- durch Variation der Elektronenaffinität wurde nicht versucht, da die Bindungsenergien der Feinstrukturkomponenten mit hoher Genauigkeit bekannt sind [PABA96]. Der Unterschied bei der Bildung dipolgebundener Moleküle und polarisationsgebundener Atome besteht zum einen darin, daß im Endzustand das zusätzliche Elektron bei den dipolgebundenen Systemen in einem sp-Hybridorbital und bei den atomaren Systemen in einem p-Orbital gebunden wird. Dies führt zu einer Änderung im Kopplungsmatrixelement H_{ic} (s. Gl. (3.50),3.51, Seite 76). Desweiteren beeinflußt die Art der Bindung die Normierungskonstante N der Wellenfunktion des B^--Zustands (s. Gl. (3.49), Seite 76). Für das Molekül CH_3CN mit einer Bindungsenergie von EA(CH_3CN) = 18.6 meV (vergleichbar mit Ca^-), beträgt die Normierungskonstante der Wellenfunktion N$(CH_3CN)^-$) = 0.601 [Des95]. Für die beiden Ca^- (^2P)-Zustände erhält man deutlich kleinere Werte für die Normierungskonstante mit $N\big(Ca^-\ (^2P_{1/2})\big) = 0.132$ und $N\big(Ca^-\ (^2P_{3/2})\big) = 0.117$ [RRG$^+$97]; dies bewirkt die Verschiebung des Maximums zu kleineren Werten der effektiven Hauptquantenzahl n^*.

Ein weiterer wichtiger Unterschied wird deutlich, wenn man sich die Potentialverhältnisse ansieht. Für dipolgebundene Elektronen (sp-Hybrid-Charakter) [Des95, DAS96] ist V(r) $\sim$ 1/r^2 bei großem r, während für die negativen Erdalkali-Ionen B^- (^2P) wegen des p-Charakters (l = 1) für große r gilt:

$$V(r) \approx -\frac{\alpha e^2}{8\pi\epsilon_0 r^4} + \frac{l\,(l+1)\,\hbar^2}{2mr^2} \tag{4.12}$$

Dabei ist α die bekannte Polarisierbarkeit der Erdalkali-Atome B (α(Ca) = 159 a_0^3 [RYH$^+$96]). In Abb. 4.15 sind die Potentialverhältnisse dargestellt für das Elektron, das sich zwischen dem positiven Rumpf Xe^+ bzw. Ne^+ der Rydbergatome Xe^{**}(13f) bzw. Ne^{**}(13d) und dem Molekül oder Atom B aufhält. Der Abstand zwischen den beiden Bindungspartnern beträgt $R_c \approx 440\ a_0$ (EA $\approx$ 18.6 meV). Der Abstand r ist hier als Abstand von B definiert. Dargestellt ist jeweils die superponierte Wechselwirkung, die das am Ladungstransfer beteiligte Elektron auf der Verbindungslinie der Kerne verspürt, sowie die Radialfunktion des Rydbergelektrons und des entsprechenden negativen Ions. Beim Elektronentransfer aus Xe^{**}(13d)-Rydbergzuständen auf Moleküle mit permanentem Dipolmoment wie CH_3CN kann das aktive Elektron leicht zwischen den beiden Bindungszentren wechseln. Beim Übergang vom Coulombpotential $\sim$ 1/r in den dipolgebundenen Zustand mit V(r) $\sim$ μ/r^2 muß das Elektron praktisch keine Barriere überwinden [DAS96]. Anders dagegen sieht es für den Elektronentransfer aus Ne^{**}(13d)-Rydbergatomen auf Calcium aus. Aufgrund des Polarisationspotentials (Gl. (4.12)) muß das



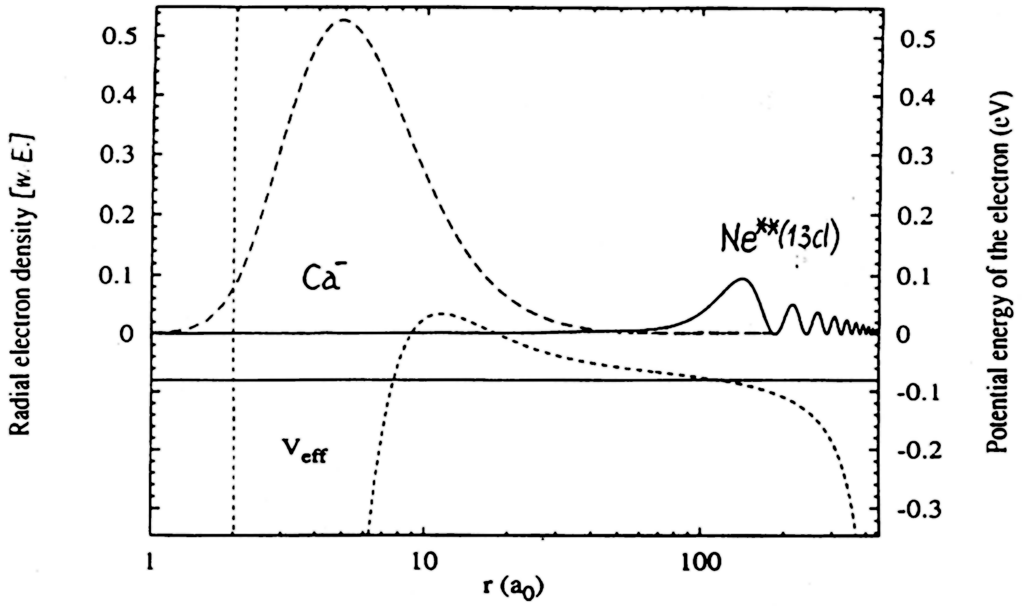


Abbildung 4.15: Potentialverhältnisse beim Elektronentransfer aus 13d-Rydbergzuständen auf Moleküle mit permanentem Dipolmoment (CH_3CN) bzw. auf Ca-Atome. Die Kerne befinden sich in einem Abstand von R_c = 440 a_0. Für das System Xe^{**} + CH_3CN kann das Elektron leicht das Bindungszentrum wechseln, während der Elektronentransfer aus Ne^{**} auf Ca durch die Zentrifugalbarriere erschwert wird [DAS96].

Elektron eine Barriere von 96 meV bei einem Abstand von 11.6 a_0 überwinden, um den Bindungspartner zu wechseln. Die Daten für die Radialwellenfunktion von Ca^- wurden von W. Meyer zur Verfügung gestellt; für das effektive Potential des Elektrons gilt (l = 1):

$$V_{eff}(r) = Ae^{-ar} - \frac{\alpha}{2\left(r^2 + r_0^2\right)^2} + \frac{1}{r^2} \tag{4.13}$$

mit A = 130.78; a = 3; α = 159; r_0 = 2.8. Die Wellenfunktion beschreibt dabei einen Zustand mit einer Bindungsenergie EA(Ca) = 19.1 meV [Mey97]. Dies entspricht nicht genau der inzwischen besser bekannten Elektronenaffinität von Ca^-, der Unterschied ist jedoch für diese Betrachtung unerheblich.

Im Kurvenkreuzungsmodell wird dieser Effekt nicht berücksichtigt; er hat aber offenbar keinen erheblichen Einfluß auf den Verlauf des Ratenkoeffizienten, wie der Vergleich mit den Resultaten für dipolgebundene Systeme zeigt [DBS+94, DAA+94, Des95, DAS96]. Die Polarisierbarkeit der Atome beeinflußt lediglich die Normierungskonstante N der Wellenfunktion. In der modifizierten adiabatischen Theorie wird das Polarisationspotential des negativen Ions bei der Bestimmung des Wirkungsquerschnitts berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.3.1). Die Abweichungen zu den experimentellen Daten haben ihren Ursprung in der Zerfallsrate (vgl. Abschnitt 3.3). Bei den hier gezeigten Modellrechnungen wurde die Zerfallsrate Γ nach Gl. (3.80) für ein homogenes elektrisches Feld berechnet [RRG+97, Fab98]. Es hat sich gezeigt, daß die Änderung der Zerfallsrate zu einer Verbreiterung und damit Verschiebung des Maximums des Resonanzprofils zu kleineren Werten der effektiven Hauptquantenzahl n^* führen kann [Fab98] (vgl. Abb. 3.19, Seite 95).

Abb. 4.16 zeigt das Potential für den Elektronentransfer aus Ne^{**}(nd)-Rydbergatomen auf Ca-Atome bei verschiedenen Rydbergzuständen.

4.1.4 Absoluter Ratenkoeffizient

Die Bestimmung des absoluten Ratenkoeffizienten für den Prozeß Ne^{**} + Ca $\rightarrow$ Ne^+ + Ca^- kann anhand der Signale für die Ca^--Anionen bzw. der Ne^+-Kationen erfolgen. Aus der simultanen Messung des Elektronentransfers auf SF_6^--Moleküle kann nach Gl. (2.46), Seite 57 oder Gl. (2.50), Seite 58 der absolute Ratenkoeffizient bestimmt werden. Für die Bestimmung des Ratenkoeffizienten anhand der Intensitäten der negativen Ionen Ca^- und SF_6^--Ionen erhält man für eine mittlere kinetische Energie $\overline{E}_{rel}$ = 92 meV:

$$k_{Ca}^{neg}(13s) = 1.1 \cdot 10^{-8} cm^3 s^{-1} \pm 0.42 \cdot 10^{-8} cm^3 s^{-1} \tag{4.14}$$

Bei der Messung negativer Ionen wurde das am konischen Gaseinlaß anliegende Potential (vgl. Abschnitt 2.3.1, Seite 33) jeweils zugunsten der atomaren Ionen optimiert. Die SF_6^--Zählrate wird dadurch um weniger als 5% verringert. Neben den Transmissionseigenschaften des Quadrupolmassenspektrometers und der Nachweiseffizienz des Detektorsystems spielen bei der Bestimmung des absoluten Ratenkoeffizienten etwaige Verluste der Ca^--Ionen eine Rolle, die auf Photodetachment durch Schwarzkörperstrahlung zurückzuführen sind. Haugen et al. zeigten in einem Speicherring-Experiment, daß die mittlere Lebensdauer von Ca^--Ionen infolge Schwarzkörperstrahlung induziertem Photodetachment 490μs (T = 300 K) beträgt [HAA+92].

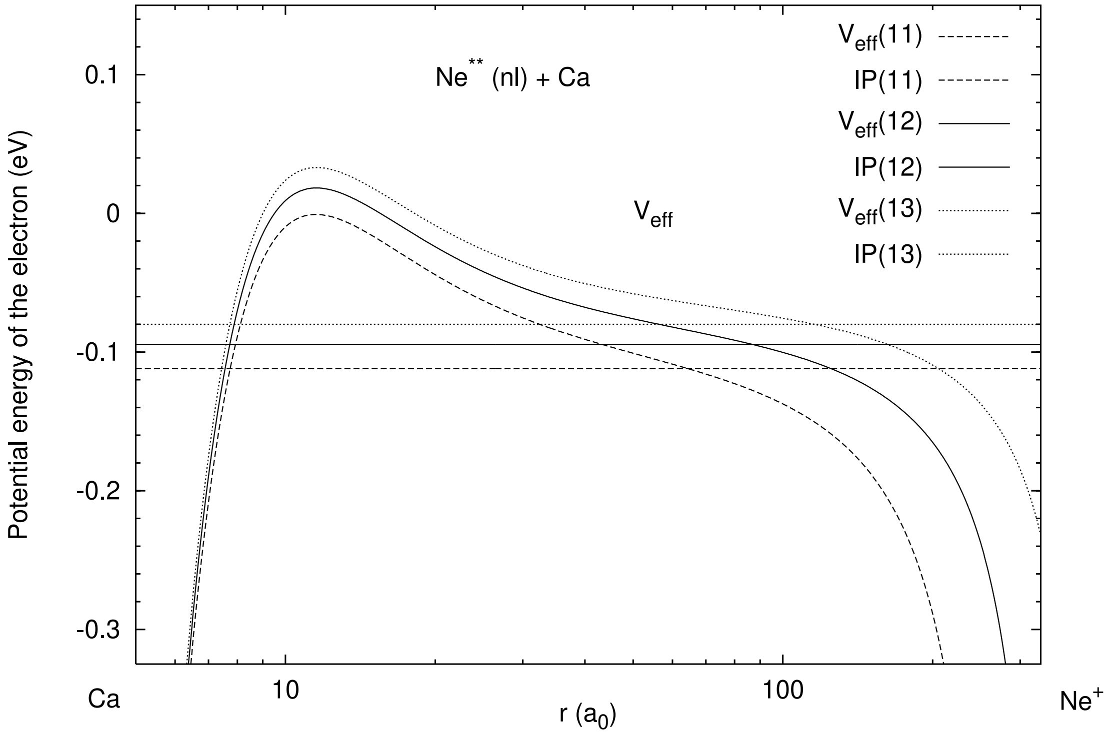


Abbildung 4.16: Potentialbarrieren beim Elektronentransfer aus Ne**(nd)-Rydbergzuständen auf Calcium.

Unter den in dieser Arbeit gegebenen experimentellen Bedingungen beträgt die Zeitdauer zwischen der Bildung und dem Nachweis der Ca^--Ionen 76μs. Dies entspricht bei einer mittleren Lebensdauer der Ca^--Ionen von 490μs (T = 300 K) einem Verlust negativer Ionen durch Photodetachment von etwa 15%.

Aus der Analyse der Intensität der $^{20}Ne^+$-Ionen erhält man nach Korrektur des Photoionisationsanteils der Rydbergatome Ne**(nl) (vgl. Abschnitt 2.5):

$$k_{Ca}^{pos}(13s) = 0.8 \cdot 10^{-8} cm^3 s^{-1} \pm 0.38 \cdot 10^{-8} cm^3 s^{-1} \tag{4.15}$$

Bei der Bestimmung des absoluten Ratenkoeffizienten über das Signal der $^{20}Ne^+$-Ionen hat man keine Kontrolle für die Konstanz der Anregungswahrscheinlichkeit der Ne**-Rydbergatome. Andererseits ist hierbei die Transmission des Quadrupolmassenspektrometers unerheblich, da man nur Ne^+-Signale registriert. Bei den Fehlerangaben sind die Fehler der SF_6-Ratenkoeffizienten von etwa 50% nicht berücksichtigt [HRG+85, HRH89].

Berücksichtigt man den Verlust von Ca^--Ionen infolge des durch Schwarzkörperstrahlung induzierten Photodetachments, erhält man aus den Intensitäten der negativen und positiven Ionen als Mittelwert für den Ratenkoeffizienten

$$k_{Ca}^{neg}(13s) = 1.0 \cdot 10^{-8} cm^3 s^{-1} \pm 0.4 \cdot 10^{-8} cm^3 s^{-1} \tag{4.16}$$

Nach der MAT erhält man einen Ratenkoeffizienten von $0.75 \cdot 10^{-8} cm^3 s^{-1}$ und nach dem KKM $1.34 \cdot 10^{-8} cm^3 s^{-1}$. Die MAT liefert damit einen geringeren, das KKM einen höheren Wert als der experimentelle Wert. Beide theoretischen Werte liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen. Von Desfrançois et al. wurde auch beobachtet, daß das KKM zu hohe Werte für den Ratenkoeffizienten liefert; für die Bildung von CH_3CN^--Ionen in Stößen mit Xe^{**}(13f)-Atomen ergab sich für den theoretischen Ratenkoeffizienten $1.6 \cdot 10^{-8}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$, das experimentelle Resultat lag bei $\approx 10^{-8}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$ [DAA+94].

4.2 Bildung von Sr^--Ionen

Für die Bestimmung der Bindungsenergie negativer Sr^--Ionen gab es zunächst eine Reihe theoretischer Arbeiten [JSB89, FSSP90, DFGS91, vdHLH93, SO94, FHvdH95], bevor ein experimentelles Resultat zum Vergleich vorlag. Außer der Berechnung von Fuentealba et al. [FSSP90], lagen die berechneten Bindungsenergien für $Sr^-\left(5s^2\,5p\,^2P_{1/2}\right)$ im Bereich von 93 bis 160 meV, die Feinstrukturaufspaltung wurde zwischen 22 und 28 meV angegeben. Über den ersten experimentellen Wert berichtete Berkovits et al. [BBG$^+$95], wobei die Bindungenergie des $Sr^-\left(^2P_{1/2}\right)$-Zustands mit 48±6 meV und eine Feinstrukturaufspaltung von 26±8 meV angegeben wurde. Dieses Ergebnis zeigt, daß fast alle theoretischen Arbeiten die Bindungsenergie überschätzten.

Der genaueste Wert für die Bindungsenergie vom Grundzustand $Sr^-\ (^2P)$ wurde von Andersen et al. [APKA97] mit $EA\left(Sr^-\ (^2P_{1/2})\right)$ = 52.06(6) meV und $EA\left(Sr^-\ (^2P_{3/2})\right)$ = 32.17(3) meV bestimmt. Die Berechnungen von Salomonson et al. [SWL96] sind mit 29 meV (J = 3/2) und 54 meV (J = 1/2) in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die experimentelle Feinstrukturaufspaltung ist geringer als bei allen theoretischen Vorhersagen. Dzuba et al. [DG97] skalierten das Korrelationspotential derart, daß die experimentelle Bindungsenergie der J = 1/2 Komponente (52.06(6) meV [APKA97]) reproduziert wurde. Daraus ergab sich eine Feinstrukturaufspaltung in exakter Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat. Dies zeigt, daß die Bindungsenergie einen entscheidenden Einfluß auf die Feinstruktur schwachgebundener negativer Ionen hat.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung negativer Sr-Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Ne-Rydbergatomen untersucht:

$$Ne^{**}(nl) + Sr \rightarrow Ne^+ + Sr^-\left(^2P_{1/2},^2P_{3/2}\right) \qquad (4.17)$$

Nach der Darstellung der experimentellen Ergebnisse werden Modellrechnungen für diesen Prozeß nach dem Kurvenkreuzungsmodell (KKM) und der modifizierten adiabatischen Theorie (MAT) vorgestellt und mit den experimentellen Daten verglichen. Abschließend wird über die experimentelle Bestimmung des absoluten Ratenkoeffizienten für den Elektronentransfer aus Ne^{**}-Rydbergzuständen auf Strontium berichtet.

4.2.1 Experimentelle Resultate

Der Prozeß 4.17 wurde bei zwei verschiedenen kinetischen Energien untersucht. Aus den Strahlparametern des Ne^*-Düsenstrahls und des effusiven Sr-Atomstrahls (vgl. Abschnitt 2.2.1 2.2 2.3.1) ergibt sich bei einem ungeseedeten Ne-Strahl eine mittlere Energie $\overline{E}_{rel}$ = 88 meV; bei einem in Helium geseedeten Ne-Strahl $\overline{E}_{rel}$ = 229 meV. Die entsprechenden Stoßenergieverteilungen finden sich in Abb. 4.18 bzw. Abb. 4.21. Zur Bestimmung der relativen Ratenkoeffizienten in Abhängigkeit von der effektiven Hauptquantenzahl n^* wird gleichzeitig der Elektronentransfer auf SF_6-Moleküle beobachtet. Der relative Verlauf des Ratenkoeffizienten für die Bildung von $Sr^-\left(^2P_{1/2},^2P_{3/2}\right)$ in thermischen Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}-Rydbergatomen ist in Abb. 4.17 dargestellt. Der obere Teil der Abbildung zeigt den Verlauf des relativen Ratenkoeffizienten für die Bildung von Sr^--Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns,nd)-Rydbergatomen bei einer mittleren kinetischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 88 meV. Der

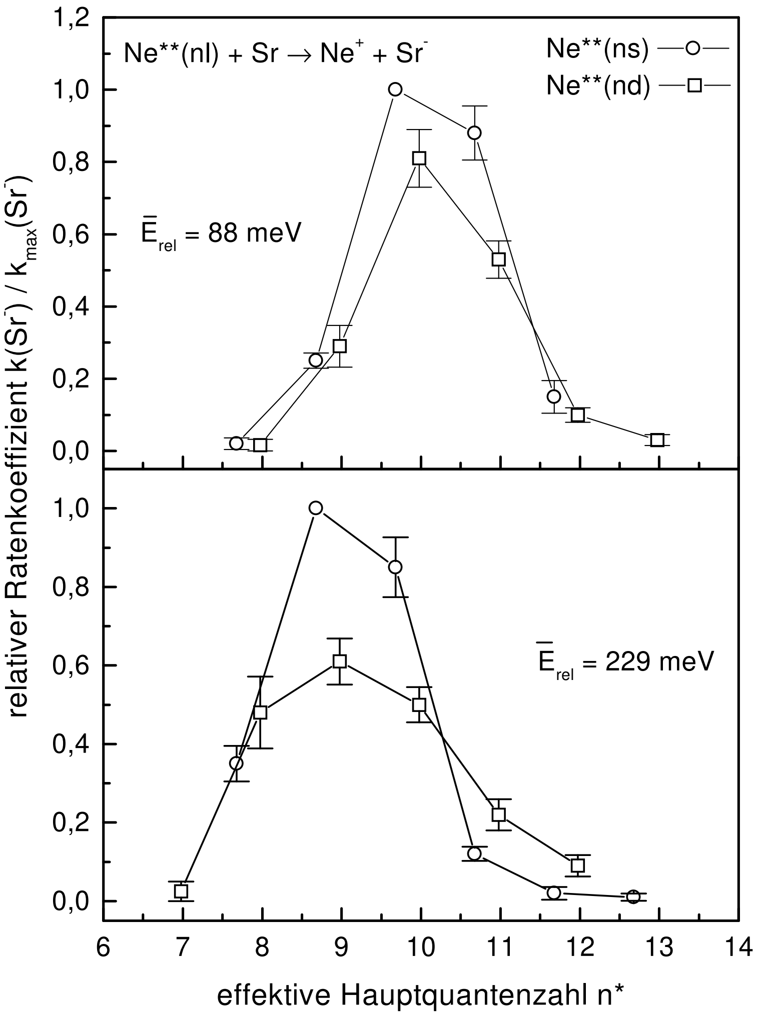


Abbildung 4.17: Verlauf des relativen Ratenkoeffizient für die Bildung von Sr$^-$ $\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$ in thermischen Stößen von Sr-Atomen mit zustandsselektierten Ne**(nl)-Rydbergatomen. Die mittlere kinetische Energie beträgt $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 88 meV und $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 229 meV. Die entsprechenden Stoßenergieverteilungen finden sich in Abb. 4.18 bzw. Abb. 4.21.

untere Teil zeigt den Verlauf für eine mittlere kinetische Energie $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 229 meV. Wie beim Elektronentransfer auf Ca-Atome zeigt auch die Bildung von Sr$^-$-Ionen ein resonanzartiges Verhalten des Ratenkoeffizienten, wobei der Ratenkoeffizient für den Elektronentransfer aus Ne**(nd)-Zuständen geringer ist als aus Ne**(ns)-Zuständen. Bei einer mittleren kinetischen Energie von $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 88 meV tritt das Maximum bei $n^*_{max} \approx 10.2$, sowohl für die Ne**(ns)- als auch für die Ne**(nd)-Zustände auf. Für die höhere Energie $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 229 meV liegt das Maximum des Ratenkoeffizienten bei einer effektiven Hauptquantenzahl n* $\approx$ 9 für den Elektronentransfer aus Ne**(ns)- und Ne**(nd)-Zuständen.

Im Vergleich zu den Ergebnissen für den Elektronentransfer auf Ca-Atome in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}-Rydbergatomen tritt das Maximum des Ratenkoeffizienten für die Bildung von $Sr^- \, (^2P)$ bei einer niedrigeren effektiven Hauptquantenzahl n^* auf (vgl. Abb. 4.5 und 4.6). Dieses Verhalten, daß mit zunehmender Bindungsenergie des negativen Ions das Maximum bei einer niedrigeren effektiven Hauptquantenzahl n^* auftritt, wurde auch von Desfrançois et al. [Des95] [DAS96] für die Bildung dipolgebundener Moleküle in Stößen mit zustandsselektierten Xe^{**}(nf)-Rydbergatomen beobachtet. Es wurden Systeme mit Bindungsenergien von 0.7. . .18.6 meV betrachtet. Die Maxima des Ratenkoeffizienten traten dabei im Bereich von n^*_{max} = 42. . .13 auf. Dies ist auch darauf zurückzuführen, daß die Bedingung $E_{rel} \geq$ IP - EA bei einer bestimmten Energie E_{rel} für Systeme mit höherer Elektronenaffinität für höhere Ionisierungsenergien IP = $1/(2n^{*2})$ und damit niedrigere effektive Hauptquantenzahlen n^* erfüllt ist.

Für die Verhältnisse des Ratenkoeffizienten im Maximum für den Elektronentransfer aus Ne^{**}(ns) und Ne^{**}(nd)-Zuständen auf Sr-Atome ergibt sich bei einer mittleren kinetischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 88 meV

$$\frac{k_{Ne}(11s)^{max}}{k_{Ne}(10d)} = 1.25 \pm 0.2 \tag{4.18}$$

und bei $\overline{E}_{rel}$ = 229 meV

$$\frac{k_{Ne}(10s)^{max}}{k_{Ne}(9d)} = 1.64 \pm 0.21. \tag{4.19}$$

Auch hier zeigt die Resonanz des Ratenkoeffizienten keine Doppelpeakstruktur, obwohl die Feinstrukturaufspaltung der $Sr^- \, (^2P)$-Ionen mit 19.89±0.07 meV [APKA97] fast vier mal größer ist als bei $Ca^- \, (^2P)$. Das Verhältnis der Ratenkoeffizienten für die Bildung von Sr^--Ionen bei den verschiedenen kinetischen Energien beträgt

$$\frac{k_{229\ meV}(10s)}{k_{88\ meV}(11s)} = 2.9 \pm 0.38. \tag{4.20}$$

4.2.2 Vergleich mit theoretischen Ergebnissen

Für die Bildung von Sr^- $\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$-Ionen in thermischen Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}-Rydbergatomen wurden auch Modellrechnungen anhand des Kurvenkreuzungsmodells und der modifizierten adiabatischen Theorie durchgeführt. Die Normierungskonstanten der Wellenfunktion des zusätzlichen Elektrons sind in Tab. A.2 aufgeführt. Die zur Berechnung des Ratenkoeffizienten k notwendigen Strahlparameter sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt. Die resultierende Verteilung der Relativenergie $\overline{E}_{rel}$ ist in Abb. 4.18 dargestellt (vgl. Abschnitt 2.5.2).

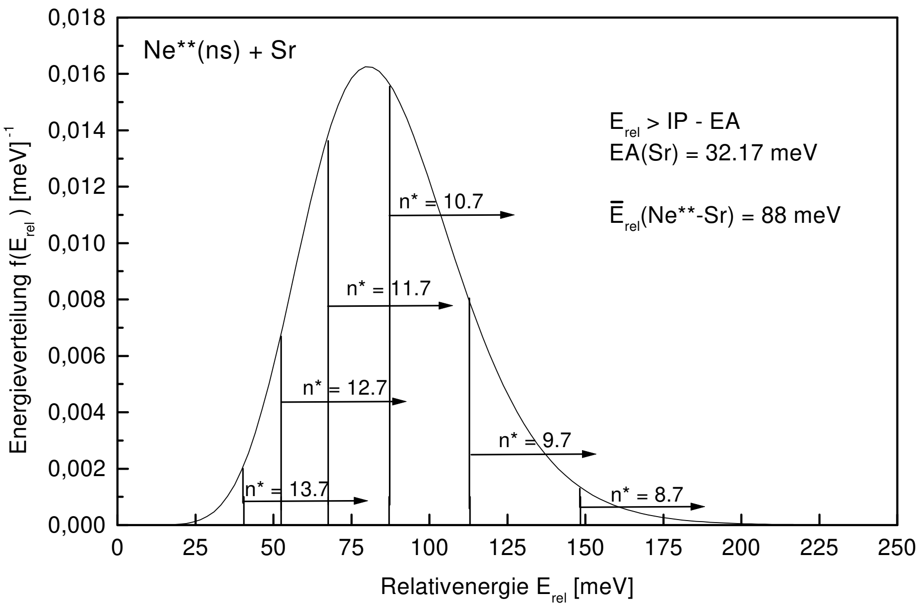


Abbildung 4.18: Relativenergieverteilung f(E_{rel}) Ne^{**}(nl)-Sr bei einer mittleren kin. Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 88 meV. Ein Ionenpaar kann nur entstehen, wenn die Bedingung $E_{rel} \geq$ IP - EA erfüllt ist. Für den anderen Feinstrukturzustand Sr^- $\left({}^2P_{1/2}\right)$ sind die Grenzenergien um 20 meV zu geringeren Werten von E_{rel} verschoben.

In der Energieverteilung sind die Energiegrenzwerte der Bedingung $E_{rel} \geq$ IP - EA für den Sr^- $\left({}^2P_{3/2}\right)$-Zustand eingetragen. Im Experiment tritt ein Maximum des Ratenkoeffizienten bei einer effektiven Hauptquantenzahl $n^* \approx 10$ auf. Aus Abb. 4.18 ist ersichtlich, daß im Maximum nur etwa 20% aller Teilchen in der Lage sind, ein getrenntes Ionenpaar zu bilden. Eine Rechnung nach dem Kurvenkreuzungsmodell für den Prozeß Ne^{**}(ns) + Sr ist in Abb. 4.19 dargestellt. Bei einer mittleren kinetischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 88 meV ist die Wahrscheinlichkeit für die Sr^- $\left({}^2P_{1/2}\right)$-Bildung gering, da der Querschnitt dafür erst unterhalb n^* = 9.7 nennenswert ansteigt, für $n^* < 9.7$ aber nur ein geringer Anteil von Stoßkomplexen zu freien Ionen führt. Der gesamte Ratenkoeffizient im Maximum beträgt $6{\cdot}10^{-9}cm^3s^{-1}$ und ist damit einen Faktor 4.5 kleiner als der Ratenkoeffizient, der für die Bildung von Ca^- bei einer mittleren Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 92 meV berechnet wurde. Die Bildung negativer Sr^--Ionen wird bei dieser geringen kinetischen Energie deutlich eingeschränkt.

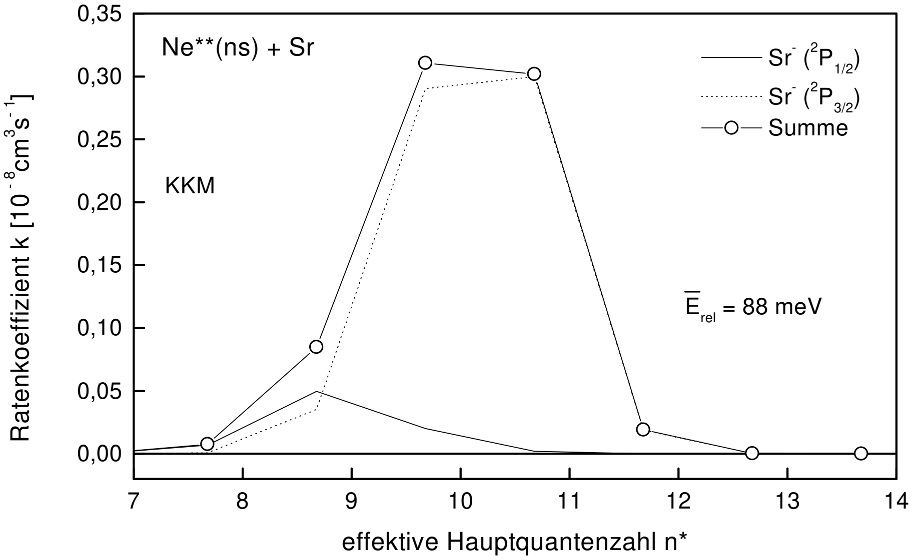


Abbildung 4.19: Ratenkoeffizient für die Bildung von Sr^- in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns)-Rydbergatomen bei einer mittleren kinetischen Energie $\overline{E}_{rel}$ = 88 meV

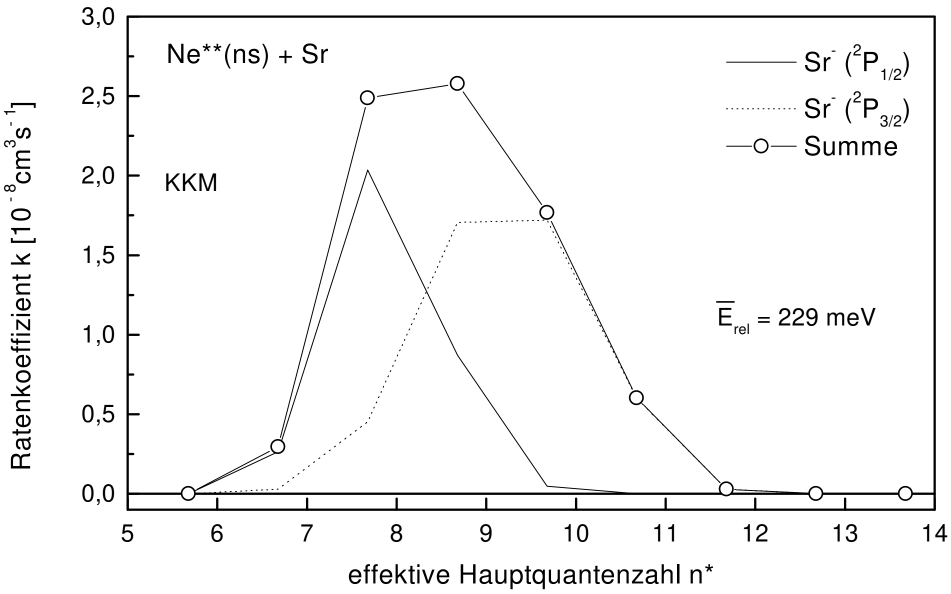


Abbildung 4.20: Ratenkoeffizient für die Bildung von Sr^- in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns)-Rydbergatomen bei einer mittleren kinetischen Energie $\overline{E}_{rel}$ = 229 meV (Stoßenergieverteilung in Abb. 4.21).

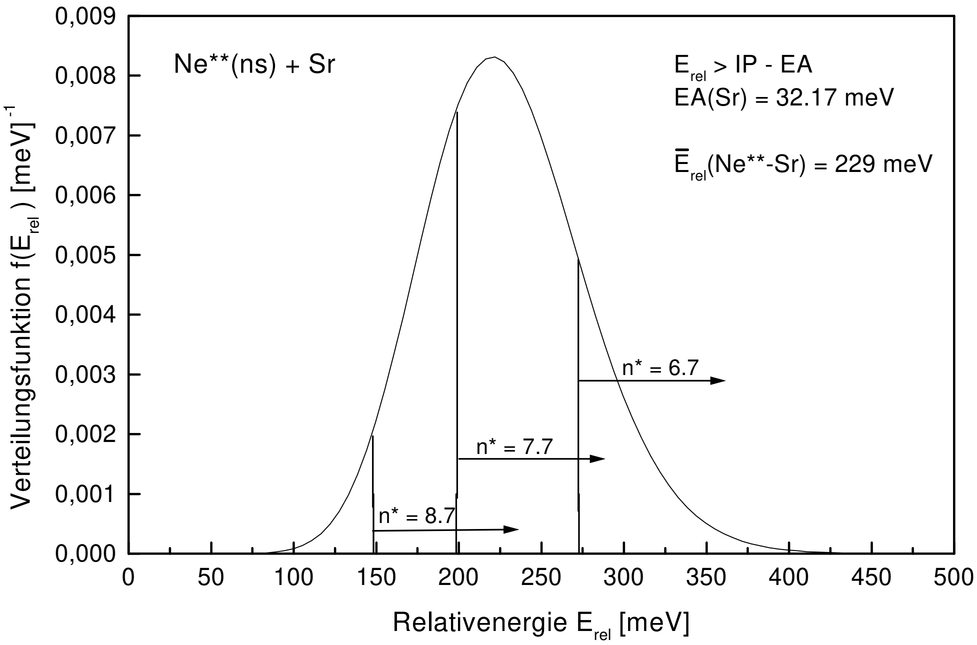


Abbildung 4.21: Relativenergieverteilung f($\overline{E}_{rel}$) Ne**(nl)-Sr bei einer mittleren kin. Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 229 meV. Ein Ionenpaar kann nur entstehen, wenn die Bedingung $E_{rel} \geq$ IP - EA erfüllt ist.

Anders dagegen sieht der Ratenkoeffizient bei einer mittleren kinetischen Energie von $\overline{E}_{rel}$ = 229 meV aus, der in Abb. 4.20 für die einzelnen Feinstrukturkomponenten gezeigt ist. Hier haben beide Komponenten einen Beitrag am Gesamtsignal, das im Maximum $3{\cdot}10^{-8}cm^3s^{-1}$ beträgt. Wie Abb. 4.21 zeigt, können fast alle Teilchen im Maximum des Ratenkoeffizienten bei n* = 8.7 zur Bildung des Ionenpaares beitragen, da ihre kinetische Energie ausreicht, um die Coulombanziehung zu überwinden.

Am Beispiel von Sr^- zeigt sich ganz deutlich der Einfluß der kinetischen Energie auf den Ratenkoeffizienten für den Elektronentransferprozeß. Unter den in dieser Arbeit experimentell realisierbaren Bedingungen ist eine Untersuchung von atomaren negativen Ionen mit höheren Bindungsenergien als denen von Sr^- (^2P) nicht möglich, da die erreichbare Relativenergie der Stoßpartner nicht genügend hoch ist, um die Bedingung $E_{rel} \geq$ IP - EA zu erfüllen.

In Abb. 4.22 sind für die beiden relevanten Stoßenergieverteilungen die Ergebnisse der Modellrechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell für die Bildung von Sr^- in Stößen mit zustandsselektierten Ne**(nl)-Rydbergatomen gegenübergestellt. Bei einer mittleren kinetischen Energie $\overline{E}_{rel}$ = 88 meV tritt das Maximum des Ratenkoeffizienten bei n* $\approx$ 10.2 auf. Dabei entsteht, wie in Abb. 4.19 gezeigt, fast nur der Sr^- $\left(^2P_{3/2}\right)$-Zustand mit einer Bindungsenergie von 32.17(3) meV [APKA97]. Das Maximum des Ratenkoeffizienten liegt für die Ne**(ns)- und Ne**(nd)-Zustände bei der gleichen effektiven Hauptquantenzahl. Der Ratenkoeffizient für die Bildung von Sr^- in Stößen mit Ne**(ns)-Zuständen beträgt im Maximum $6{\cdot}10^{-9}cm^3s^{-1}$; das Verhältnis des Ratenkoeffizienten für die Bildung aus (ns)- und (nd)-Zuständen beträgt 3.3.

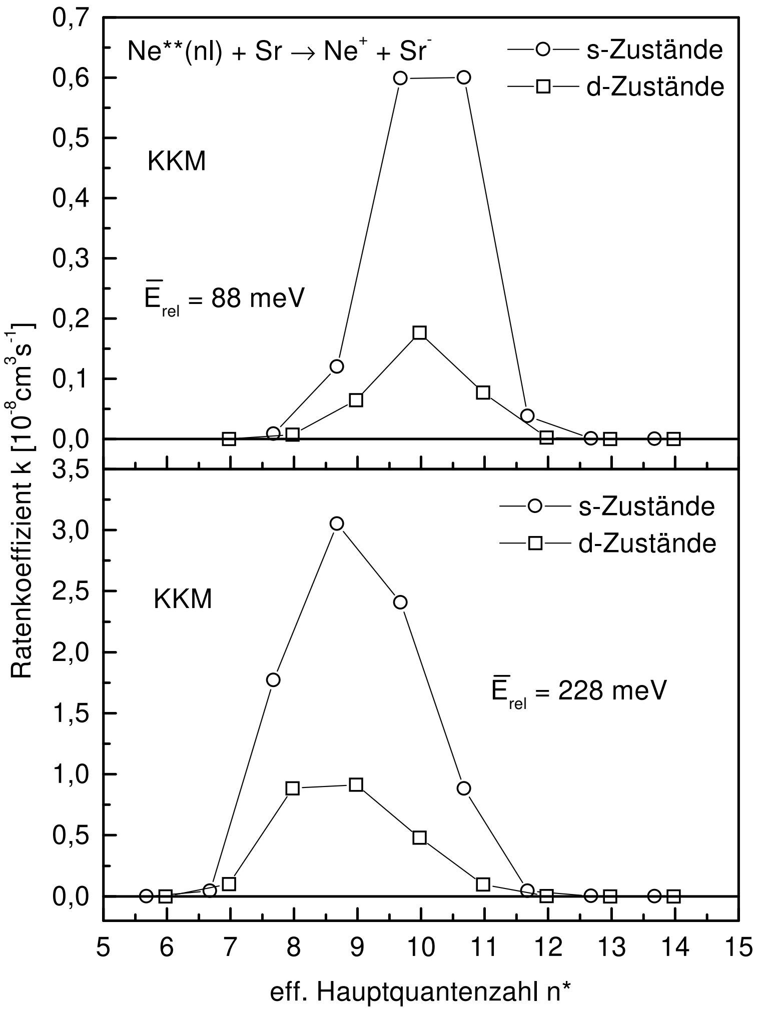


Abbildung 4.22: Modellrechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell für die Bildung von Sr^{-} $\left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$ in thermischen Stößen von Sr-Atomen mit zustandsselektierten Ne**(nl)-Rydbergatomen. Die mittlere kinetische Energie beträgt $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 88 meV und $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 229 meV.

Bei einer mittleren kinetischen Energie von $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 229 meV liegt das Maximum des Ratenkoeffizienten bei n* ≈ 9. Für den Elektronentransfer aus Ne**(ns)-Zuständen beträgt der Ratenkoeffizient im Maximum $3{\cdot}10^{-8}$cm^{3}s^{-1}. Das Verhältnis der Ratenkoeffizienten für die (ns)- und die (nd)-Zustände beträgt 3.3, wie bei der geringeren kinetischen Energie.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen für die Bildung von Sr$^-$ $\left(^2P\right)$ nach der modifizierten adiabatischen Theorie sind in Abb. 4.23 dargestellt. Bei einer mittleren kinetischen Energie $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 88 meV ergibt sich mit der MAT ein Ratenkoeffizient von $1.9{\cdot}10^{-9}$cm^{3}s^{-1} im Maximum bei n* $\approx$ 10. Dies ist ein Faktor 3 geringer als bei der Modellrechnung nach dem KKM. Bei einer mittleren kinetischen Energie $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 229 meV liegt das Maximum bei n* $\approx$ 9.5 und beträgt $1.0{\cdot}10^{-8}$cm^{3}s^{-1}. Der Ratenkoeffizient nach der MAT ist somit bei der höheren Energie einen Faktor 5 größer als bei $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 88 meV; dieses Verhältnis ergibt sich auch nach dem Kurvenkreuzungsmodell. Der Vergleich der absoluten Ratenkoeffizienten bei $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 229 meV ergibt, daß der Wert des Kurvenkreuzungsmodells einen Faktor 3 größer ist als der der modifizierten adiabatischen Theorie. Bei den Modellrechnungen für die Ca$^-$-Bildung liefert das KKM um einen Faktor 1.6 (92 meV) und 1.8 (206 meV) höhere Werte als die MAT.

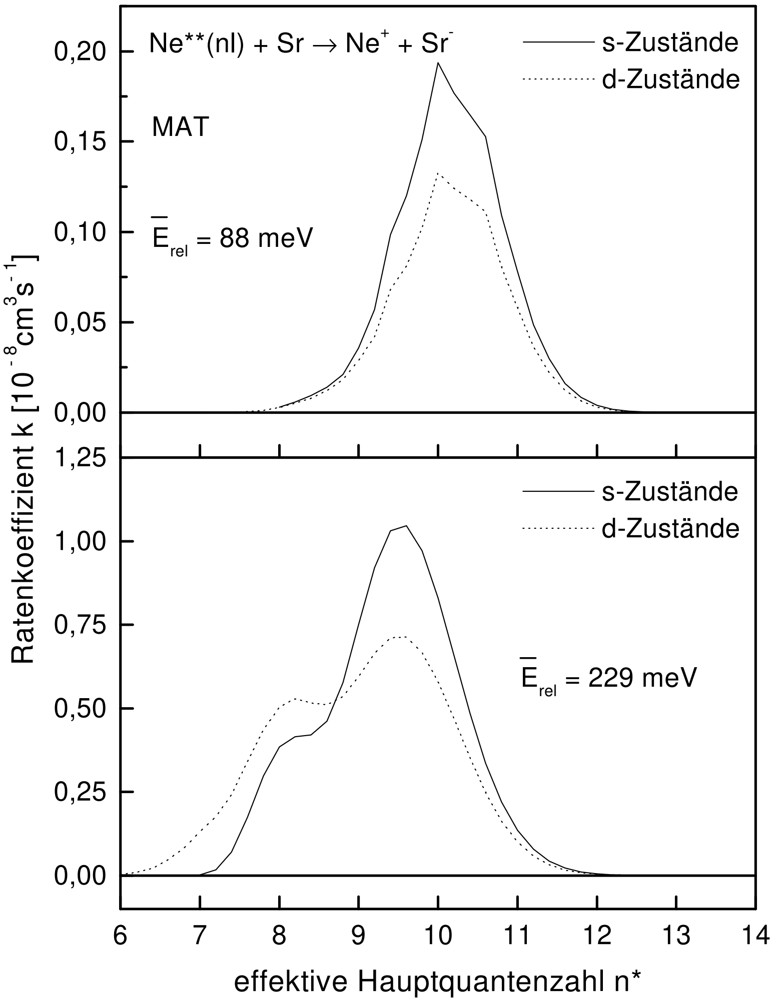


Abbildung 4.23: Ratenkoeffizient nach der modifizierten adiabatischen Theorie für die Bildung von Sr$^-$ $\left(^2P\right)$ in Stößen mit zustandsselektierten Ne**(ns)-Rydbergatomen.

Der Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen der Modellrechnungen ist in Abb. 4.24 für die mittlere Energie $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 88 meV dargestellt. Dabei sind wieder die Maxima auf Eins normiert. Für den Elektronentransfer aus Ne**(ns)- und Ne**(nd)-Zuständen gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem Ergebnis des Kurvenkreuzungsmodells. Sowohl die Lage des Maximums als auch die Breite des Resonanzprofils werden vom KKM richtig wiedergegeben. Auch das Ergebnis der MAT für den Elektronentransfer aus Ne**(ns)-Zuständen stimmt bzgl. des relativen Verlaufs gut mit den experimentellen Daten überein. Die Breite des Resonanzprofils scheint von der MAT unterschätzt zu werden. Dabei muß man berücksichtigen, daß die Normierung aufgrund der unterschiedlichen Werte von Δn* bei den experimentellen und theoretischen Daten nicht bei dem gleichen Wert der effektiven Hauptquantenzahl n* erfolgt.

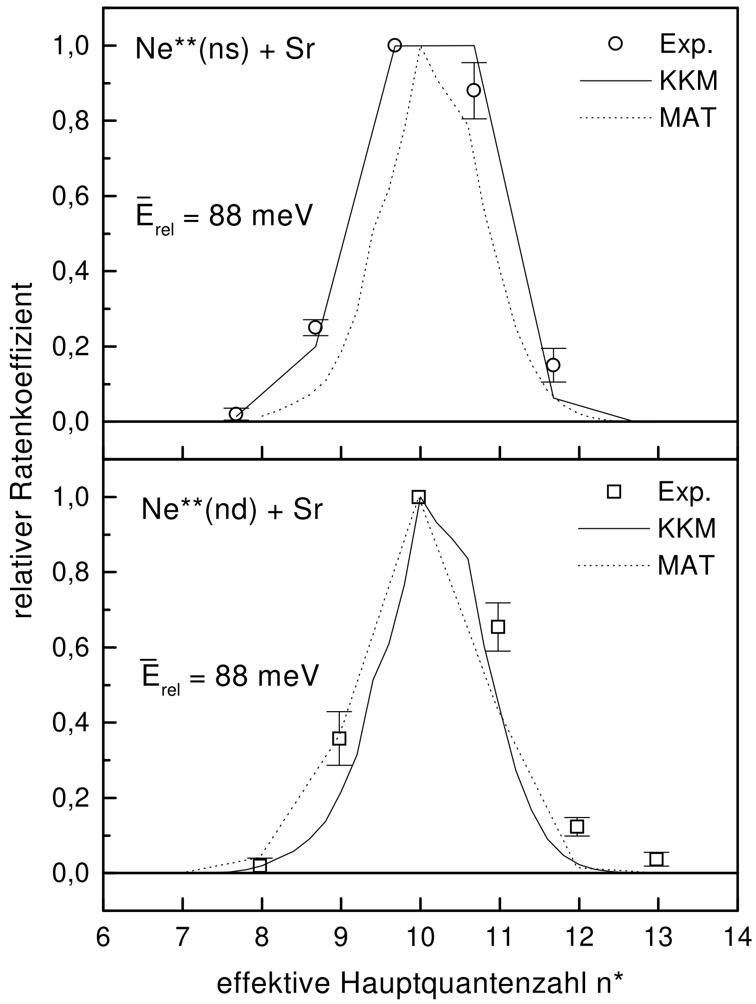


Abbildung 4.24: Vergleich experimenteller und theoretischer Daten für die Bildung von Sr$^-$ $\left({}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}\right)$ in Stößen von Sr-Atomen mit zustandsselektierten Ne**(ns,nd)-Rydbergatomen bei einer mittleren kinetischen Energie $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 88 meV (Stoßenergieverteilung s. Abb. 4.18).

Der Vergleich der experimentellen und theoretischen Daten für $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 229 meV (Abb. 4.25) zeigt beim KKM eine geringfügige Verschiebung zu kleineren Werten von n*. Die Ergebnisse der MAT weisen eine Doppelpeakstruktur auf, die bei der niedrigeren kinetischen Energie noch nicht so stark ausgeprägt ist. Für s-Zustände liegt das Maximum nach der MAT bei etwas zu hohen Werten von n*; ansonsten stimmt der Verlauf gut mit den experimentellen Daten überein.

Insgesamt kann man sagen, daß die Bildung von $\mathrm{Sr}^- \left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$-Ionen in thermischen Stößen mit zustandsselektierten Ne**(ns,nd)-Rydbergatomen durch das Kurvenkreuzungsmodell und die modifizierte adiabatische Theorie gut beschrieben wird. Die Diskrepanz zwischen den beiden Modellen zeigt sich vor allem in der Lage des Maximums. Die Doppelpeakstruktur kann im KKM nicht aufgelöst werden, da der Ratenkoeffizient nur für diskrete Werte mit Δn* = 1 berechnet wurde (vgl. Abschnitt 3.2).

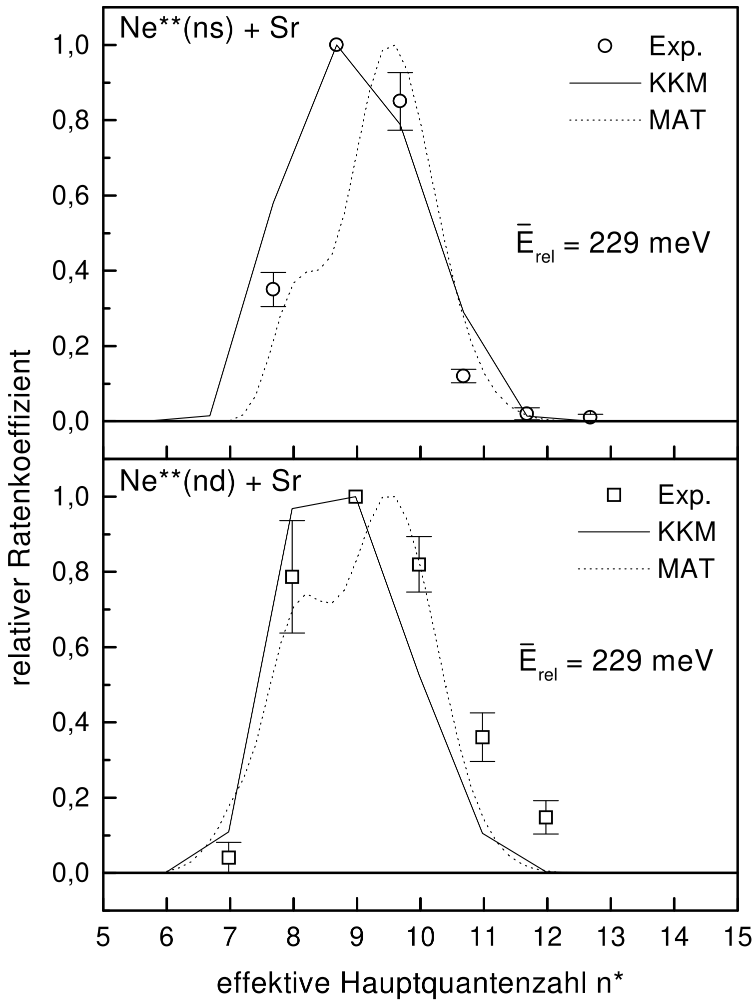


Abbildung 4.25: Vergleich experimenteller und theoretischer Daten für die Bildung von $\mathrm{Sr}^- \left({}^2P_{1/2},{}^2P_{3/2}\right)$ in Stößen von Sr-Atomen mit zustandsselektierten Ne**(ns,nd)-Rydbergatomen bei einer mittleren kinetischen Energie $\overline{\mathrm{E}}_{rel}$ = 229 meV (Stoßenergieverteilung s. Abb. 4.21).

4.2.3 Absoluter Ratenkoeffizient

Die Bestimmung des absoluten Ratenkoeffizienten für den Prozeß $Ne^{**}(nl) + Sr \rightarrow Ne^{+} + Sr^{-}$ kann anhand der negativen Sr^{-}- oder der positiven Ne^{+}-Signale erfolgen. Aus der simultanen Messung des Elektronentransfers auf SF_6^--Moleküle kann nach Gl. (2.46), Seite 57 bzw. Gl. (2.50), Seite 58 der absolute Ratenkoeffizient bestimmt werden; dabei muß für die negativen Ionen die Isotopieverteilung berücksichtigt werden. Für die Bestimmung des Ratenkoeffizienten anhand der Massenspektren der negativen Ionen Sr^{-} und SF_6^- erhält man für eine mittlere kinetische Energie $\overline{E}_{rel}$ = 88 meV:

$$k_{Sr}^{neg}(11s) = 7.5 \cdot 10^{-10} cm^3 s^{-1} \pm 3.3 \cdot 10^{-10} cm^3 s^{-1} \tag{4.21}$$

Aus den entsprechenden Massenspektren der positiven Ne^{+}-Ionen erhält man nach Korrektur des Photoionisationsanteils der Rydbergatome $Ne^{**}(nl)$ (vgl. Abschnitt 2.5):

$$k_{Sr}^{pos}(11s) = 1.1 \cdot 10^{-9} cm^3 s^{-1} \pm 0.58 \cdot 10^{-9} cm^3 s^{-1} \tag{4.22}$$

Beide Methoden liefern einen Ratenkoeffizienten, der deutlich kleiner ist als der Wert nach dem KKM von $6 \cdot 10^{-9} cm^3 s^{-1}$. Während die Abweichung der experimentellen Werte (4.21), (4.22) vom MAT-Resultat $2 \cdot 10^{-9} cm^3 s^{-1}$ geringer ausfällt.

4.3 Suche nach Yb^--Ionen

Für die Erdalkali-Atome hat sich gezeigt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Elektronenaffinität EA und der Polarisierbarkeit α der Atome besteht. Für die Bindungsenergien der negativen Ca-, Sr- und Ba-Ionen im Grundzustand $^2P_{1/2}$ gilt die Beziehung [AHH99]

$$EA\left(^2P_{1/2}\right) = b\left(\alpha - \alpha_0\right) \tag{4.23}$$

mit $b = 8{\cdot}10^{27}$ eV m^{-3} und $\alpha_0 = 20.5{\cdot}10^{-30}$ m^3. Sollte diese Beziehung auch für Yb^- gelten, ergibt sich mit der Polarisierbarkeit α(Yb) $\approx 21{\cdot}10^{-30}$ m^3 [HD96, CRC00] für den $Yb^-\left(^2P_{1/2}\right)$-Zustand eine Bindungsenergie von 4 meV.

Die Frage der Existenz stabiler negativer Yb-Ionen war Gegenstand vieler theoretischer Arbeiten. Dabei zeigt sich, daß ein negativer Zustand der Konfiguration $4f^{14}5d6s^2$ instabil ist [APKA97]. Allerdings wurde die Existenz eines stabilen Yb^--Ions der Konfiguration $4f^{14}6s^26p$ von Vidolova-Angelova et al. [VAIIL83] vorhergesagt. Auf der Basis einer relativistischen Störungstheorie wurde das Yb^--Ion als ein System aus drei Elektronen betrachtet, die außerhalb einer abgeschlossenen Schale lokalisiert sind. Sie sagten eine Bindungsenergie der J = 1/2 Komponente von 1.4 eV und der J = 3/2 Komponente von 1.1 eV voraus. Später berichteten Vosko et al. [VCM91] und Gribakina et al. [GGI92] über stabile Zustände des $Yb^-\ (6s^26p)$-Ions, aber mit einer geringeren Bindungsenergie. Vosko et al. [VCM91] erhielt eine Bindungsenergie von 54(27) meV für den J = 1/2 Zustand, wobei der J = 3/2 Zustand ungebunden sein sollte. Gribakina et al. [GGI92] sagten für die Bindungsenergie der J = 1/2 Komponente 98.5 meV voraus und eine Feinstrukturaufspaltung von 77 meV. Litherland et al. [LKG+91] berichteten 1991 über die Beobachtung stabiler negativer Yb-Ionen. Die negativen Ionen wurden in einer Cs Sputter-Ionenquelle erzeugt und unter Nutzung der Beschleuniger-Massenspektrometrie als Yb^--Ionen identifiziert. Aus der Tatsache, daß die Ionen beim Durchgang durch ein elektrisches Feld (1 MV/m) überlebten, wurde die Bindungsenergie als $>$ 10 meV eingestuft [LKG+91]. Weitere theoretische Arbeiten von Dzuba und Gribakin [DG94] führten zu einer Bindungsenergie von 36 meV der J = 1/2 Komponente. Wijesundera und Parpia [APKA97] erhielten 20 meV, während eine relativistische Many-Body-Theorie Berechnung von Avgoustoglou und Beck [APKA97] zu dem Schluß führte, daß das Yb^--Ion nicht gebunden ist. Die Näherungen, die zur Berechnung der Bindungsenergie von Yb^- gemacht wurden, führen dazu, daß man trotz allem nicht ausschließen kann, daß ein gebundener Yb^--Zustand mit EA(Yb) $<$10 meV existiert. Die Untersuchungen zu Yb^- wurden in Toronto weiterverfolgt [GLNZ93, NLGZ94, NGZL97], wobei der Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf Yb^- untersucht wurde. Dies führte zu einer Bindungsenergie der Yb^--Ionen der Konfiguration $6s^26p$ von 10(3) meV.

Die Existenz eines stabilen oder langlebigen metastabilen Zustands von Yb^- wurde in der Folge von Andersen et al. [AAP98] untersucht. Dabei passierten positive Yb-Ionen eine Zelle mit Natrium- oder Kalium-Dampf, wobei durch doppelten Ladungsaustausch negative Yb-Ionen entstehen und mit einem Faraday-Becher nachgewiesen werden sollten. Die Ergebnisse zeigen keinerlei Hinweise auf die Existenz eines stabilen oder langlebigen metastabilen Zustands von Yb^- [AAP98]; falls solche Zustände existieren, muß deren Bindungsenergie $<$ 3 meV sein. In einer theoretischen Arbeit von Dzuba und Gribakin [DG98] wird der Zustand $Yb^-\ 4f^{14}6s^26p\ ^2P_{1/2}$ mit einer Bindungsenergie von -20 meV angegeben, d.h. $Yb^-\left(^2P_{1/2}\right)$ ist eine Shape-Resonanz.

Die obere Grenze für die Bindungsenergie von schwachgebundenen negativen Ionen, die in Speicherringen untersucht wurden, sind durch die im Experiment vorliegenden elektrischen Felder gegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten Methode zur Bildung negativer Ca- und Sr-Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen erlaubt eine Erzeugung der negativen Ionen in einem schwachen Feld von 25V/cm (vgl. Abschnitt 2.4). Ausgehend von dem Ergebnis von Andersen et al. [AAP98], daß die Bindungsenergie eines stabilen Yb^--Zustands kleiner als 3 meV sein muß, führten wir zunächst Modellrechnungen anhand des Kurvenkreuzungsmodells durch mit EA(Yb) = 0.5...3 meV. Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen von Ca^- und Sr^- haben gezeigt, daß das Maximum des Ratenkoeffizienten mit abnehmender Bindungsenergie des negativen Ions bei höheren Werten der effektiven Hauptquantenzahl n^* auftritt. In Abb. 4.26 ist das Ergebnis der Modellrechnung für den Elektronentransferprozeß

$$Ar^{**}(nd) + Yb \rightarrow Ar^+ + Yb^- \left({}^2P_{1/2}\right) \tag{4.24}$$

dargestellt. Die Strahlparameter der Ar^{**}(nd)- und Yb-Atome sind Tab. 2.1 zusammengefaßt. Die mittlere kinetische Energie entspricht $\overline{E}_{rel}$ = 94 meV. Die Bedingung $E_{rel} \geq$ IP - EA

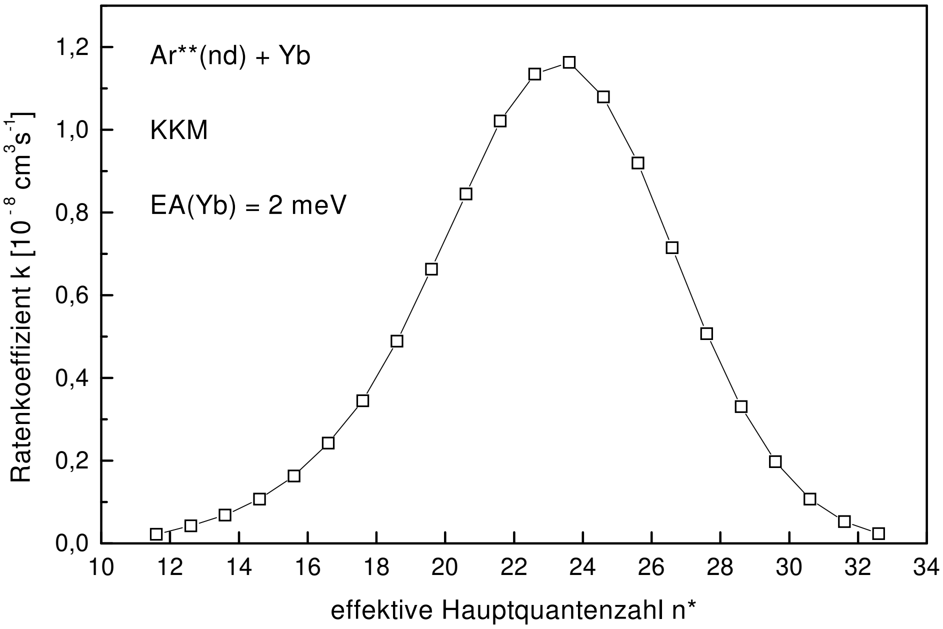


Abbildung 4.26: Modellrechnung nach dem Kurvenkreuzungsmodell für den Prozeß Ar^{**}(nd) + Yb $\rightarrow$ Ar^+ + Yb^- und EA(Yb) = 2 meV.

ist für effektive Hauptquantenzahlen $n^* > 12$ erfüllt (EA = 2 meV), so daß die kinetische Energie bei diesem Prozeß keine Begrenzung darstellt. Nach den Modellrechnungen mit EA(Yb^-) = 0.5...3 meV muß für EA = 2 meV im Bereich $n^* \approx 24$ ein Signal auftreten. Man erkennt deutlich, daß im Vergleich zu den Ergebnissen für die Ca^-- und Sr^--Bildung das Resonanzprofil über einen größeren Bereich Δn^* ausgedehnt ist. Das liegt daran, daß mit zunehmender Hauptquantenzahl die Abstände der Zustände geringer werden. Abb. 4.27 zeigt die

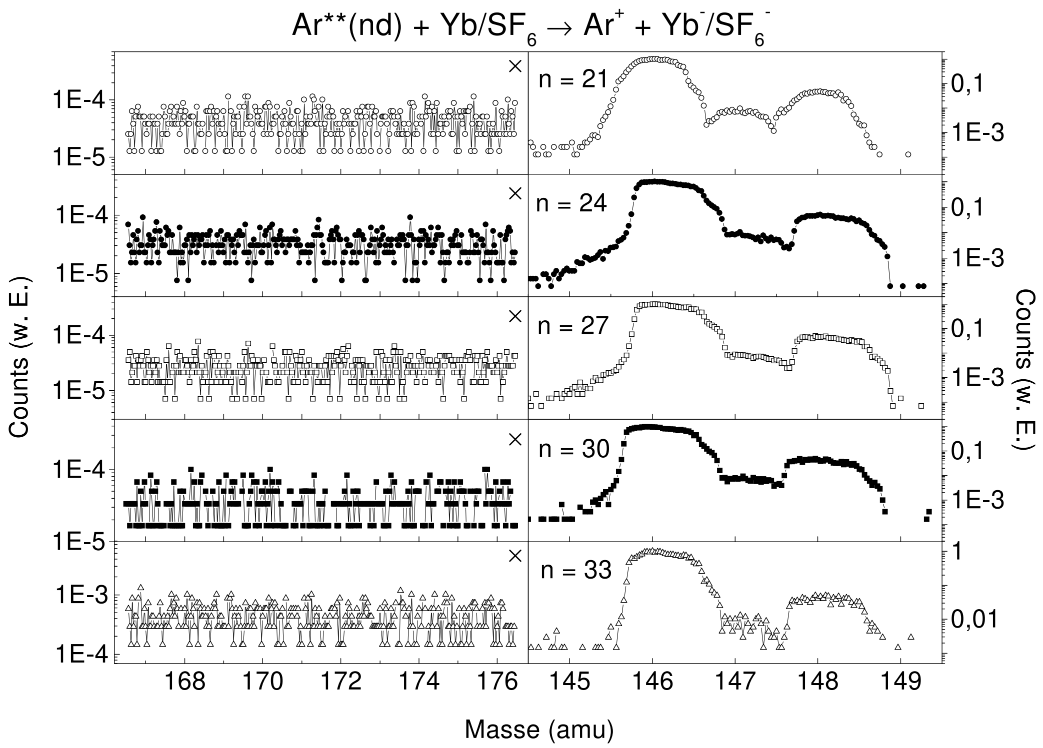


Abbildung 4.27: Massenspektren negativer Ionen für den Prozeß Ar**(nd) + Yb/SF$_6$ → Ar$^+$ + Yb$^-$/SF$_6^-$ für effektive Hauptquantenzahlen n* = 20.6–32.6. Das einzelne Kreuz entspricht bei der jeweiligen Meßzeit im Massenbereich m = 168-178 einem Signal von 10 Counts/s.

gemessenen Massenspektren der negativen Ionen SF$_6^-$ und dem Massenbereich m = 168. . .178. Die Massenspektren zeigen keinen Hinweis auf Yb$^-$-Ionen. Auf der Grundlage der Berechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell (s. Abb. 4.26, EA = 2 meV) erwartet man im Maximum des Ratenkoeffizienten bei n* = 24 unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (n_{Yb} = $2.2{\cdot}10^{10}cm^{-3}$, n_{SF_6} = $1.9{\cdot}10^{9}cm^{-3}$) und einem Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF$_6^-$ von $k \leq 4{\cdot}10^{-7}cm^3s^{-1}$ [ZSD88] ein Verhältnis der Zählraten in Abb. 4.27 von $Z_{Yb^-}/Z_{SF_6^-} \geq 0.35$.

Bei der Untersuchung der negativen Ionen muß man beachten, daß im Quadrupol-Massenspektrometer hohe elektrische Felder auftreten (vgl. Abschnitt 2.4.2), die schwach gebundene negative Ionen zerstören können. Eine Feld-Detachment Rechnung von I. I. Fabrikant [Fab99] hat gezeigt, daß unter den gegebenen Bedingungen im Quadrupolfeld Yb$^-$-Ionen mit einer Bindungsenergie < 2 meV das elektrische Feld nicht überstehen (s. Abb. 4.28). Einen Hinweis auf die Bildung von Yb$^-$ kann man auch durch die Untersuchung des Ar$^+$-Signals erhalten, wobei das elektrische Feld im Quadrupol-Massenspektrometer keine Begrenzung darstellt. Diese Methode wird aufgrund der Photoionisation der Ar**(nd)-Rydbergatome durch Schwarzkörperstrahlung erschwert. Es zeigte sich auch bei der Analyse der Ar$^+$-Ionen mit und ohne Yb-Target kein signifikanter Signalunterschied, der auf den erfolgten Elektronentransferprozeß 4.24 hinweisen könnte.

Bei der hier vorgestellten Methode zu Erzeugung und Nachweis schwachgebundener atomarer negativer Ionen ist das eigentliche Nachweissystem ein begrenzender Faktor. Durch die hohen

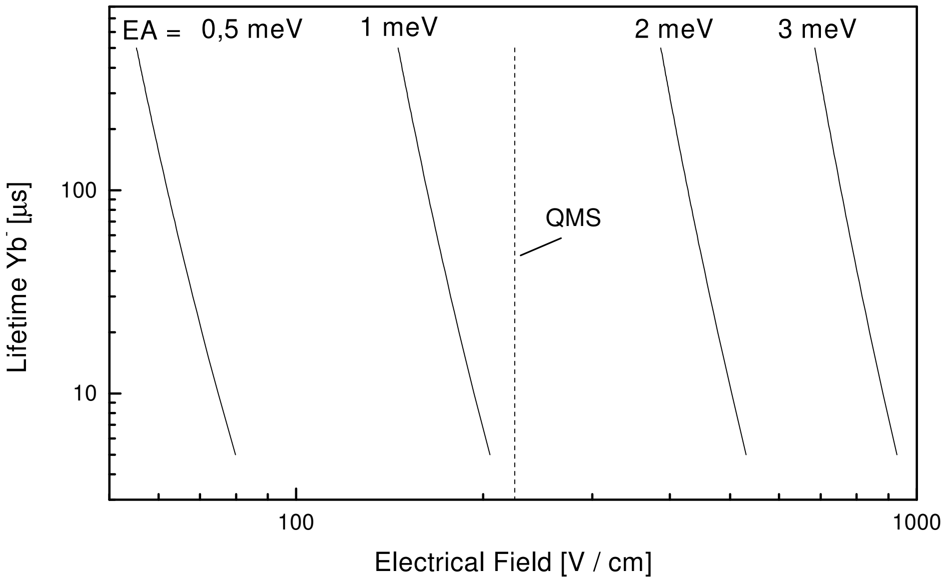


Abbildung 4.28: Berechnung des Feld-Detachments der Yb^--Ionen mit Bindungsenergien EA(Yb) = 0.5–3 meV [Fab99]. Bei der im Quadrupol-Massenspektrometer vorliegenden elektrischen Feldstärke (Maximalwert bei 1.5 mm Abstand von der Symmetrieachse) beim Nachweis der $^{174}Yb^-$-Ionen werden negative Ionen mit Bindungsenergien EA(Yb) $<$ 2 meV zerstört.

elektrischen Feldstärken im Quadrupol-Massenspektrometer bei hohem m/q-Verhältnis ist der Nachweis schwerer schwachgebundener Ionen nicht möglich. Bei der Suche nach Yb^- in dem Experiment von Andersen et al. [AAP98] ist das elektrische Feld, das die negativen Ionen in den Speicherring und in einen 1 m langen feldfreien Raum transportiert, die begrenzende Größe für den Nachweis schwachgebundener negativer Ionen. Im feldfreien Raum findet die Wechselwirkung der Ionen mit den Laserfeldern statt; der anschließende Nachweis der entstandenen positiven Ionen ist wieder unkritisch. Zum Nachweis schwachgebundener negativer Ionen wäre daher eine Kombination beider Verfahren optimal, wobei die Erzeugung der Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen erfolgt.

Eine weitere Möglichkeit, negative Ionen mit geringer Bindungsenergie indirekt nachzuweisen, wurde von I. I. Fabrikant und V. S. Lebedev [FL00] vorgeschlagen. In Stößen von zustandsselektierten Rydbergatomen mit Grundzustandsatomen, die einen gebundenen negativen Ionenzustand bilden können, findet eine Umverteilung der Rydbergzustände statt; diese kann durch Spektroskopie der Rydbergzustände bestimmt werden. Sie erhalten Wirkungsquerschnitte für das Quenchen von Ne^{**}-Rydbergzuständen in Stößen mit Ca- oder Yb-Grundzustandsatomen von einigen $10^{-12}cm^2$ [FL00].

4.4 Bildung von Ba^--Ionen

Ein weiteres stabiles negatives Erdalkali-Ion ist Ba^-, das erstmals 1971 beobachtet wurde [KHBB71]. Field-Detachment Messungen haben gezeigt, daß die Bindungsenergie sehr viel höher als die von Ca^- und Sr^- ist [GKL+90] [NL90] [LKG+91]. Aber die experimentellen wie auch die theoretischen Arbeiten [FF89] [KG89] [GGIK90] [CW91] [JSB89] [FSSP90] [DFGS91] [VLM89] konnten die Bindungsenergie von Ba^- nur mit einer Genauigkeit von 25–50% bestimmen. Erst die Methode der Kombination aus Laser-Photodetachment und Resonanzionisation führte zu einer genauen Bestimmung der Elektronenaffinitäten von Ba^- $(6s^2 6p\,^2P)$ mit EA(Ba^- $\left(^2P_{1/2}\right)$) = 144.62(6) meV und EA(Ba^- $\left(^2P_{3/2}\right)$) = 89.60(6) meV [PVB+95]. Die mittlere Bindungsenergie für den Ba^- (^2P)-Grundzustand beträgt 108 meV. Von den theoretischen Arbeiten ist nur der Wert von 110 meV von van der Hart et al. [vdHLH93] in Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat. Eine spätere Rechnung von Sundholm [Sun95] ergibt für die $^2P_{1/2}$-Komponente eine Bindungsenergie von 113 meV, die den experimentellen Wert um fast 25% unterschreitet.

Die Erzeugung negativer Ba-Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen erfordert eine hohe kinetische Anfangsenergie. Die experimentellen Ergebnisse für die Bildung von Ca^- und Sr^- in diesem Elektronentransferprozeß und die Modellrechnungen haben gezeigt, daß das Maximum des Ratenkoeffizienten mit zunehmender Bindungsenergie der negativen Ionen bei einem kleineren Wert der effektiven Hauptquantenzahl n^* auftritt. Zur Bildung eines Ionenpaares muß die Bedingung $E_{rel} \geq$ IP - EA erfüllt sein. In Abb. 4.29 ist die Energieverteilung dargestellt, der sich unter Verwendung eines geseedeten Neon-Strahls und bei einer Ofentemperatur von 970 K ergibt. Der für den Prozeß

$$Ne^{**}(ns) + Ba \rightarrow Ne^+ + Ba^- \left(^2P_{1/2},^2P_{3/2}\right) \tag{4.25}$$

berechnete Ratenkoeffizient nach dem Kurvenkreuzungsmodell ist in Abb. 4.30 dargestellt. Nur bei einer effektiven Hauptquantenzahl von $n^* \approx 6.7$ tritt ein nennenswertes Signal auf, das zu 99% der Bildung des Ba^- $\left(^2P_{3/2}\right)$-Zustands mit einer Bindungsenergie von 89.60(6) meV [PVB+95] entspricht. Der Ba^- $\left(^2P_{1/2}\right)$-Zustand mit einer Bindungsenergie von 114.62(6) meV [PVB+95] wird unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nur mit geringer Wahrscheinlichkeit gebildet. Bei n^* = 5.7 ist das Verzweigungsverhältnis $k\left(^2P_{1/2}\right)/k\left(^2P_{3/2}\right) = 2.6$ und $k\left(^2P_{3/2}\right) = 0.8 \cdot 10^{-10} cm^3 s^{-1}$. Auf eine experimentelle Untersuchung der Ba^--Ionen wurde aus Zeitgründen verzichtet.

4.5 Andere Systeme

Der Ratenkoeffizient für die Bildung dipolgebundener Anionen XY^- in Stößen von Molekülen XY mit zustandsselektierten Xe^{**}(nf)-Rydbergatomen weist ein resonanzartiges Verhalten auf, das durch das Kurvenkreuzungsmodell beschrieben werden kann [DBS+94, DAA+94, Des95, DAS96]. Desfrançois et al. [DAA+94] haben durch Anfitten der experimentellen Daten mit Modellrechnungen die Elektronenaffinitäten dipolgebundener Moleküle bestimmt. Weiterhin bestimmten diese Autoren die Bindungsenergien durch Field-Detachment Messungen. Die auf diese beiden verschiedenen Weisen erhaltenen Daten für die Bindungsenergien der dipolgebundenen Moleküle weichen um 3.3 bis 45% voneinander ab [Des95]. Aus den erhaltenen Ergeb-

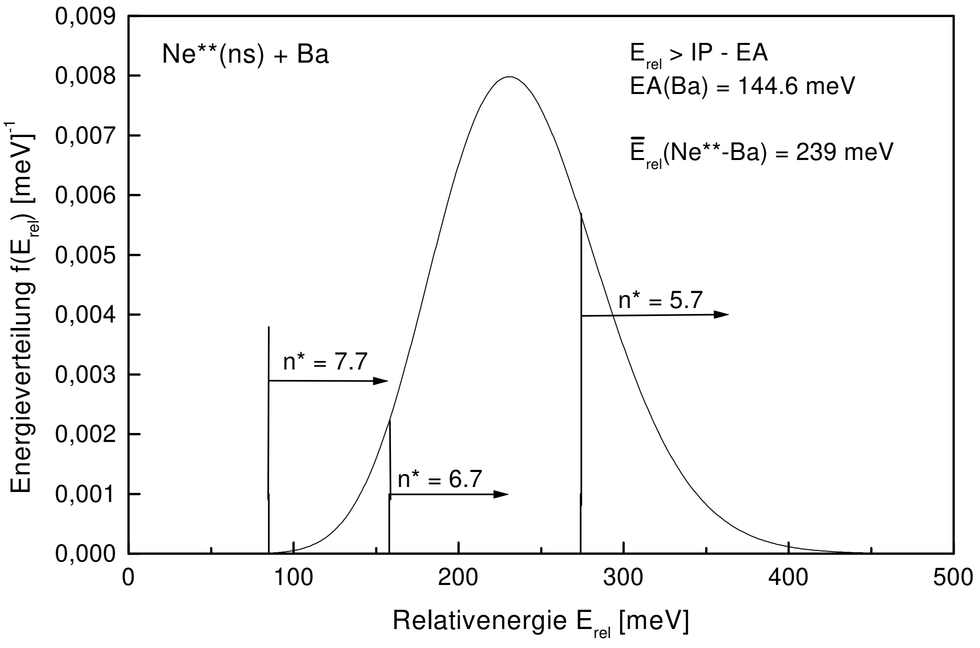


Abbildung 4.29: Relativenergieverteilung für den Prozeß Ne**(nl) + Ba unter Verwendung eines geseedeten Neon-Strahls und bei einer Ofentemperatur von 970 K.

nissen für Moleküle mit Bindungsenergien von 0.7–18.6 meV läßt sich aus den Daten, die durch Anfitten der experimentellen Resultate für den Elektronentransfer erhalten wurden, eine einfache Beziehung zwischen der Lage des Maximums n^*_{max} und der Bindungsenergie EA ableiten. Es gilt

$$\mathrm{EA} = \frac{22910\ \mathrm{meV}}{\mathrm{n}_{max}^{2.793}} \tag{4.26}$$

mit einer Genauigkeit besser als 5% [Des95]. Damit kann man allgemein die Bindungsenergie EA dipolgebundener Anionen durch experimentelle Bestimmung des Maximums des Ratenkoeffizienten bestimmen. Abb. 4.31 zeigt die Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Lage des Maximums des Ratenkoeffizienten für einen Bereich EA = 1–100 meV nach Gl. (4.26), wobei zu beachten ist, daß dieser Zusammenhang für Systeme mit EA $<$ 19 meV bestimmt wurde.

Für die polarisationsgebundenen Systeme wurde ein ähnlicher Zusammenhang zwischen der Elektronenaffinität EA und der Lage des Maximums n^*_{max} des Ratenkoeffizienten aus Modellrechnungen nach dem Kurvenkreuzungsmodell für die Bildung von Ca^-, Sr^-, Ba^- und Yb^- bestimmt (s. Abb. 4.31). Dabei wurden für Systeme B^- Elektronenaffinitäten von 2, 4, 5 und 10 meV angenommen (s. Anhang A). Die Abhängigkeit der Normierungskonstanten von der Bindungsenergie ist in Abb. 4.32 dargestellt. Die Modellrechnungen wurden jeweils für einen ionischen und mehrere kovalente Zustände bei einer diskreten kinetischen Energie von 500 meV durchgeführt. Durch Anfitten einer Potenzfunktion an die gerechneten diskreten Fallbeispiele

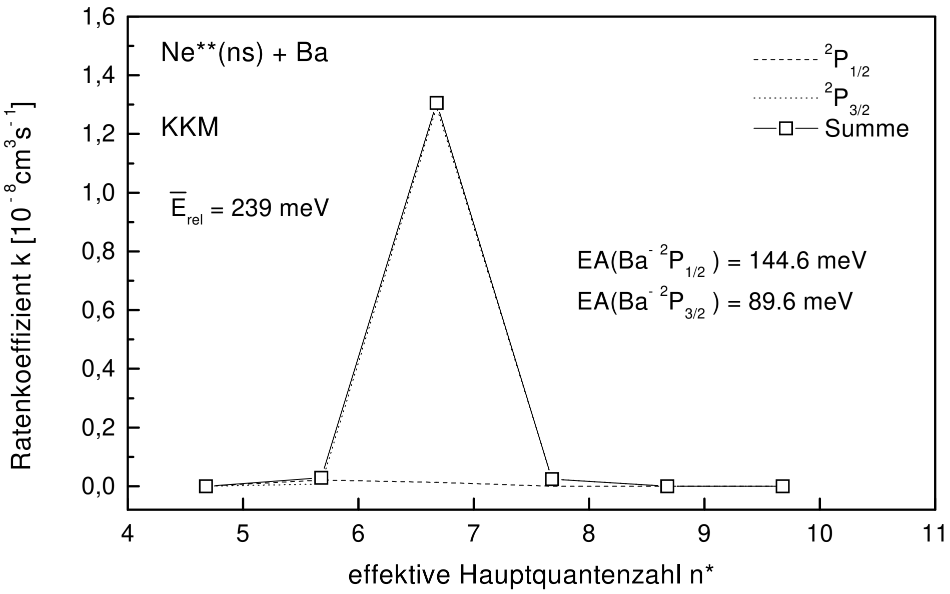


Abbildung 4.30: Mit dem Kurvenkreuzungsmodell für die Stoßenergieverteilung in Abb. 4.29 berechneter Ratenkoeffizient für die Bildung von Ba$^-$ $\left({}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}\right)$ in Stößen von Ba-Atomen mit zustandsselektierten Ne**(ns)-Rydbergatomen. Unter den experimentellen Bedingungen ist nur die Bildung des Ba$^-$ $\left({}^2P_{3/2}\right)$-Zustands mit einer Bindungsenergie von 89.60(6) meV [PVB$^+$95] möglich.

ergab sich die analytische Beziehung

$$\mathrm{EA} = \frac{225738 \text{ meV}}{\mathrm{n}^{*3.75}_{max}} \tag{4.27}$$

und damit eine größere Steigung der Kurve als für die dipolgebundenen Systeme. Bei diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß er aus rein theoretisch ermittelten Werten stammt.

Wenn man in den Modellrechnungen die Verluste in die Rydberg-Mannigfaltigkeit vernachlässigt, also ein Zwei-Zustands-System aus einem ionischen und nur einem Rydbergzustand betrachtet, ergibt sich der Zusammenhang EA = $74341/(\mathrm{n}^{*}_{max}{}^{3.75})$. Man erhält also die gleiche Abhängigkeit von n^*_{max}, aber einen etwa dreimal geringeren Proportionalitätsfaktor. Für eine gegebene Bindungsenergie EA tritt bei Berücksichtigung nur eines Rydbergzustands das Maximum des Ratenkoeffizienten bei einem geringeren Wert der effektiven Hauptquantenzahl n* auf, bezogen auf die vollständige Rechnung (vgl. Abb. 3.13, Seite 82).

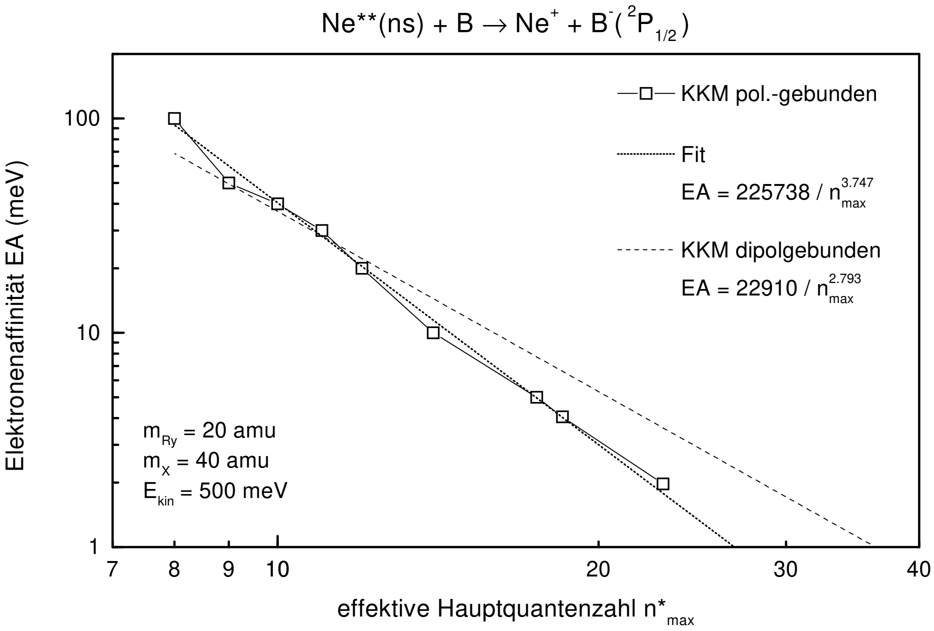


Abbildung 4.31: Zusammenhang zwischen der Elektronenaffinität EA und der Position n^*_{max} des Maximums für polarisationsgebundene und dipolgebundene Systeme (s. Tab. A.2, S. IV).

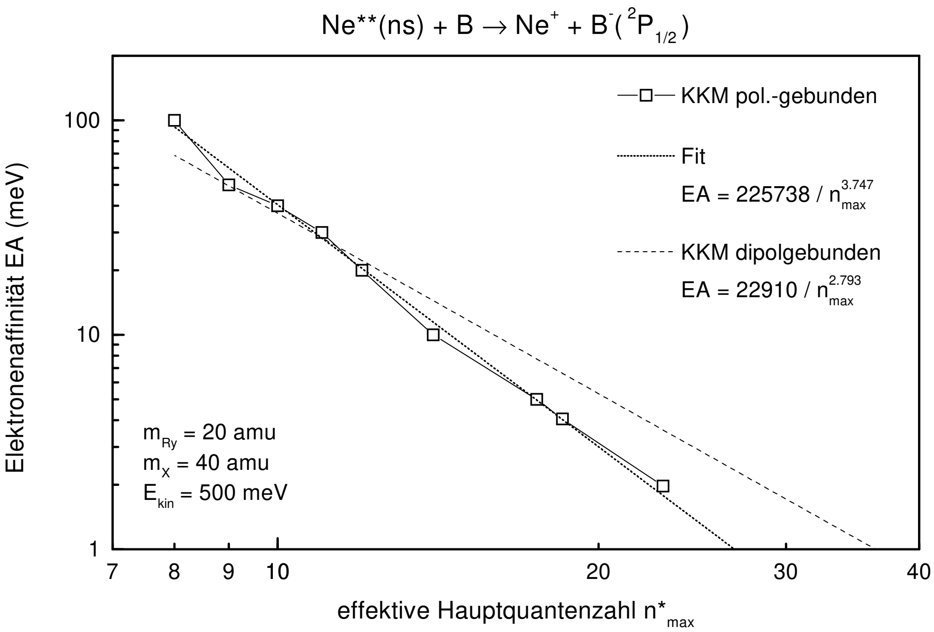


Abbildung 4.32: Normalisierungskonstante N der Elektronenwellenfunktion als Funktion der Elektronenaffinität EA.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein besseres Verständnis der Bildung atomarer negativer Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen zu schaffen. In einem Kreuzstrahlexperiment wurde mittels Massenspektrometrie die Bildung schwachgebundener atomarer negativer Ionen in thermischen Stößen (mittlere kinetische Energie 90–230 meV) von zustandsselektierten Ne^{**}(ns,J=2) und Ne^{**}(nd,J=4) Rydberg-Atomen mit Grundzustandsatomen untersucht. Der n-abhängige Ratenkoeffizient für die Prozesse

$$\begin{aligned} \mathrm{Ne}^{**}(\mathrm{nl}) + \mathrm{Ca}(4s^2) &\rightarrow \mathrm{Ne}^{+} + \mathrm{Ca}^{-}\left(4s^2 4p\ ^2P_{1/2},^2P_{3/2}\right) \\ \mathrm{Ne}^{**}(\mathrm{nl}) + \mathrm{Sr}(5s^2) &\rightarrow \mathrm{Ne}^{+} + \mathrm{Sr}^{-}\left(5s^2 5p\ ^2P_{1/2},^2P_{3/2}\right) \end{aligned}$$

wurde bei zwei verschiedenen mittleren Stoßenergien bestimmt. Die experimentellen Resultate wurden mit Modellrechnungen, basierend auf einem Kurvenkreuzungsmodell und einer modifizierten adiabatischen Theorie, verglichen.

Im Experiment kreuzt ein kollimierter Strahl metastabiler Edelgasatome $Ne^{*}\ (^3P_{0,2})$, die in einer Gleichstromentladung erzeugt werden, einen kollimierten Strahl von Erdalkali-Atomen, der in einem Ofen unter effusiven Bedingungen produziert wird. Im Kreuzungsgebiet werden Ne^{**}(ns,J=2) oder Ne^{**}(nd,J=4) Rydberg-Zustände bevölkert; dies erfolgt in einer zweistufigen Laseranregung der $Ne^{*}\ (3s\ ^3P_2)$ Atome über den Zwischenzustand $Ne^{*}\ (3p\ ^3D_3)$. Die beim Elektronentransfer entstandenen positiven und negativen Ionen wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer an einem Channel-Plate-Detektor nachgewiesen. Zur Kalibrierung der Spektren wurde SF_6-Gas diffus in den Reaktionsraum eingelassen. Die bekannten n-abhängigen Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit Ne^{**}(nl) Rydberg-Atomen ermöglichte die Bestimmung des relativen Ratenkoeffizienten für die Bildung von Ca^- und Sr^-.

Der n-abhängige Ratenkoeffizient für die Bildung von Ca^- oder Sr^- zeigt ein resonanzartiges Verhalten als Funktion der Bindungsenergie des Rydbergelektrons. Die Position des Maximums hängt dabei von der Elektronenaffinität und der mittleren kinetischen Energie ab. Die beobachteten Maxima liegen bei effektiven Hauptquantenzahlen im Bereich n^*_{max} = 9–11.5. Das Maximum für den Elektronentransfer aus Ne^{**}(ns) und Ne^{**}(nd) Zuständen tritt bei dem gleichen Wert von n^* auf; dabei ist der Ratenkoeffizient im Maximum für Ne^{**}(ns) Zustände etwa 20-60% höher als für Ne^{**}(nd)-Zustände.

Zum Verständnis der experimentellen Daten wurden Modellrechnungen durchgeführt, wobei der Wirkungsquerschnitt für die Bildung negativer Ionen in Abhängigkeit von n^* i) anhand eines parameterfreien Kurvenkreuzungsmodells in Zusammenarbeit mit C. Desfrançois und ii) basierend auf einer modifizierten adiabatischen Theorie von I. I. Fabrikant bestimmt wurde. Das parameterfreie Kurvenkreuzungsmodell wurde bereits erfolgreich zur Beschreibung der Bildung dipolgebundener Moleküle in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen eingesetzt. Im Kurvenkreuzungsmodell i) werden die beiden ionischen Zustände und eine hohe Anzahl kovalenter Potentialkurven in einem gekoppelten System (ohne Berücksichtigung von Interferenz-Effekten) betrachtet, wobei für die Wahrscheinlichkeit, von einer kovalenten zu einer ionischen Potentialkurve zu wechseln, die Landau-Zener-Übergangswahrscheinlichkeit eingesetzt wird. In Modell ii) wird nur jeweils eine ionische und kovalente Potentialkurve des Systems betrachtet. Nach der Bildung der Ionen wird der Zerfall des negativen Ions im Coulombfeld des positiven Ions berücksichtigt; dieser Zerfall entspricht dem Effekt der Mehrfachkurvenkreuzungen im Kurvenkreuzungsmodell. Zur Berücksichtigung der Feinstruktur wird in Modell ii) der Wirkungsquerschnitt entsprechend dem statistischen Mittel der negativen Ionen ermittelt. Die Ratenkoeffizienten wurden durch Mittelung über die Verteilung der Relativenergie bestimmt. Beide Modelle geben den experimentell bestimmten Verlauf des Ratenkoeffizienten für die Bildung von Ca^-- und Sr^--Ionen gut wieder. Es hat sich gezeigt, daß unter den realisierbaren experimentellen Bedingungen die kinetische Energie einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung der negativen Ionen hat, da das entstandene Ionenpaar genügend kinetische Energie zur Verfügung haben muß, um die Coulombanziehung zu überwinden.

Die Untersuchung der Bildung von $Yb^- \left({}^2P_{1/2}\right)$–Ionen (erwartete Bindungsenergie < 3 meV) in Stößen mit zustandsselektierten Ar^{**}(nd)-Rydbergatome zeigte im Bereich $21 \leq n \leq 33$ keinen Hinweis auf die Existenz eines langlebigen Yb^--Ions. In Kombination mit Abschätzungen zum Felddetachment negativer Ionen im elektrischen Feld des Quadrupolmassenspektrometers ergibt sich aus diesen Befunden die Aussage, daß die Bindungsenergie von $Yb^- \left({}^2P_{1/2}\right)$-Ionen – falls sie überhaupt existieren – geringer als 2 meV sein muß.

Die Resultate dieser Arbeit konnten die scharfe Resonanz für Ca^--Bildung bei $n^* = 23.9$, die von McLaughlin und Duquette beobachtet wurde, nicht reproduzieren. Die nach dem Resonanzmodell von I. I. Fabrikant vorhergesagte Bildung negativer Ca–Ionen bei EA(Ca) $\approx E_{bind}(Ne^{**}(nl))$ wurde nicht bestätigt.

Das beobachtete resonanzartige Verhalten des Ratenkoeffizienten für die Bildung von Ca^- und Sr^- in Stößen mit zustandsselektierten Rydberg-Atomen ist ähnlich mit den Ergebnissen für die Bildung dipolgebundener molekularer Anionen. Dieses Verhalten kann durch ein Kurvenkreuzungsmodell oder eine modifizierte adiabatische Theorie beschrieben werden. Quantitativ ergibt sich aus KKM-Rechnungen folgende Relation zwischen der Bindungsenergie EA im Bereich 2-100 meV und der Position des Maximums n^*_{max} des Ratenkoeffizienten für die Bildung schwachgebundener atomarer negativer Ionen: $n^*_{max} = (225738 \text{ meV/ EA})^{0.267}$ bzw. $\text{EA} = 225738 \text{ meV}/(n^{*\,3.75}_{max})$.

Literaturverzeichnis

[AAB+97] T. ANDERSEN, H. H. ANDERSEN, P. BALLING, P. KRISTENSEN, V. V. PETRUNIN. *Structure and dynamics of the negative alkaline-earth ions*. J. Phys. B **30** (1997) 3317.

[AAP98] H. H. ANDERSEN, T. ANDERSEN, U. V. PEDERSEN. *Search for stable or metastable negative Yb ions*. J. Phys. B **31** (1998) 2239.

[AHH99] T. ANDERSEN, H. K. HAUGEN, H. HOTOP. *Binding Energies in Atomic Negative Ions: III*. J. Phys. Chem. Ref. Data **28** (1999) 1511.

[APKA97] H. H. ANDERSEN, V. V. PETRUNIN, P. KRISTENSEN, T. ANDERSEN. *Structural properties of the negative strontium ion: Binding energy and fine-structure splitting*. Phys. Rev. A **55** (1997) 3247.

[Bal84] BALZERS. *Quadrupolmassenspektrometer QMG112*. Betriebsanweisung (1984).

[Bat91] D. R. BATES. Adv. At. Mol. Opt. Phys. **27** (1991) 1.

[BBA+85] W. BUSSERT, T. BREGEL, R. J. ALLAN, M.-W. RUF, H. HOTOP, H. MORGNER. *Polarization Effects in Ionizing Thermal Energy Collisions of Laser-Excited Ne$(3p^3D_3)$ Atoms with Ar Atoms*. Z. Phys. A **320** (1985) 105.

[BBG+95] D. BERKOVITS, E. BOARETTO, S. GHELBERG, O. HEBER, M. PAUL. *Electron Affinity of Strontium*. Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 414.

[BDC86] L. BARBIER, M. T. DJERAD, M. CHERET. *Collisional ion-pair formation in an excited alkali-metal vapor*. Phys. Rev. A **34** (1986) 2710.

[BFGS92] J. A. BRAND, J. E. FURST, T. J. GAY, L. D. SCHEARER. *Production of a high density state-selected metastable neon beam*. Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 163.

[BGRZ95] B. BREHM, J. GROSSER, T. RUSCHEINSKI, M. ZIMMER. *Absolute detection efficiencies of a microchannel plate detector for ions*. Meas. Sci. Technol. **6** (1995) 953.

[BH77] B. BRUTSCHY, H. HABERLAND. *A high-intensity beam of metastable helium atoms with good velocity resolution*. J. Phys. E **10** (1977) 90.

[BLT89] C. W. BAUSCHLICHER, S. R. LANGHOFF, P. R. TAYLOR. *On the electron affinities of the Ca, Sc, Ti and Y atoms*. Chem. Phys. Lett. **158** (1989) 245.

[BM43] D. R. BATES, H. S. W. MASSEY. Phil. Trans. R. Soc., London, Ser. A **239** (1943) 269.

[Bre82] T. BREGEL. *Die Elektronen-Winkelverteilung verschiedener Rotationsübergänge bei der Photoionisation von H_2-Molekülen*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1982).

[Bre87] T. BREGEL. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen von ionisierenden Stößen laserangeregter Ne*$(2p^5\,nl;\ n=3,4;\ l=0,1,2)$*-Atome mit Ar, Kr, Xe*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1987).

[BRS88] G. BAUM, W. RAITH, H. STEIDL. *Production of a spin-polarized, metastable He(2^3S) beam for studies in atomic and surface physics*. Z. Phys. D **10** (1988) 171.

[Buß79] W. BUSSERT. *Autoionisierende Stoßprozesse mit laserangeregten Atomen*. Diplomarbeit, Universität Kiel (1979).

[Buß84] W. BUSSERT. *Ionisationsprozesse in thermischen Stößen laserangeregter Ne*$(2p^5\,3p)$ *Atome mit Ar, Hg und H_2: Messung und Analyse der Zustands- und Polarisationsabhängigkeit*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1984).

[BV93] B. G. BRUNETTI, F. VECCHIOCATTIVI. *Current Topics in Ion Chemistry and Physics*, Kapitel Vol. 1 (Wiley and Sons (N.Y.), 1993).

[CJ88] M. I. CHIBISOV, R. K. JANEV. *Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems*. Phys. Rep. **166** (1988) 1.

[Coh78] COHERENT. *CR-599-21 single frequency dye laser*. Manual (1978).

[Coh81] COHERENT. *CR-699-21 Ring-Dye-Laser*. Manual (1981).

[Coh90] COHERENT. *899-21 series ring laser operator´s manual, revision A*. Manual (1990).

[Cra79] C. K. CRAWFORD. *High efficiency high-temperature heat shields*. J. Vac. Sci. Technology **9** (1979) 23.

[CRC00] *Handbook of Chemistry and Physics, 80th Edition* (1999-2000).

[CW91] R. D. COWAN, M. WILSON. *Simple estimates of atomic negative ions structures*. Phys. Scr. **43** (1991) 244.

[DAA$^+$94] C. DESFRANÇOIS, H. ABDOUL-CARIME, C. ADJOURI, N. KHELIFA, J. P. SCHERMANN. *Dipole Binding to a Strongly Polar Molecule and its Homogeneous Clusters: Magic Distribution of Acetonitrile Cluster Anions*. Europhys. Lett. **26** (1994) 25.

[DAS96] C. DESFRANÇOIS, H. ABDOUL-CARIME, J.-P. SCHERMANN. *Ground-state dipole-bound anions*. Int. J. Mod. Phys. B **10** (1996) 1339.

[DBS+94] C. DESFRANÇOIS, B. BAILLON, J. P. SCHERMANN, S. T. ARNOLD, J. H. HENDRICKS, K. H. BOWEN. *Prediction and Observation of a New, Ground State, Dipole-Bound Dimer Anion: The Mixed Water/Ammonia System.* Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 48.

[DD65] Y. N. DEMKOV, G. F. DRUKAREV. *Decay and polarizability of negative ions in an electric field.* Sov. Phys. JETP **20** (1965) 614.

[DD81] Y. N. DEMKOV, G. F. DRUKAREV. *Loosely bound particle with a nonzero orbital moment in an electric or magnetic field.* Sov. Phys. JETP **54** (1981) 650.

[Dem63] Y. N. DEMKOV. *Charge transfer at small resonance defects.* Sov. Phys. JETP **18** (1963) 138.

[Dem91] W. DEMTRÖDER. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken* (Springer-Verlag, 1991), zweite Auflage.

[Des95] C. DESFRANÇOIS. *Determination of electron binding energies of ground-state dipole-bound molecular anions.* Phys. Rev. A **51** (1995) 3667.

[Des97] C. DESFRANÇOIS (1997). Private Mitteilung.

[DFGS91] V. A. DZUBA, V. V. FLAMBAUM, G. F. GRIBAKIN, D. P. SUSHKOV. *Fine structure of negative ions of alkaline-earth metal atoms.* Phys. Rev. A **44** (1991) 2823.

[DG94] V. A. DZUBA, G. F. GRIBAKIN. *Correlation-potential method for negative ions and electron scattering.* Phys. Rev. A **49** (1994) 2483.

[DG97] V. A. DZUBA, G. F. GRIBAKIN. *Fine structure of Ca^-, Sr^-, Ba^- and Ra^- from the many-body theory calculation.* Phys. Rev. A **55** (1997) 2443.

[DG98] V. A. DZUBA, G. F. GRIBAKIN. *Yb^- $6p_{1/2}$–low lying shape resonance rather than a bound state.* J. Phys. B **31** (1998) L483.

[DKLS92] C. DESFRANÇOIS, N. KHELIFA, A. LISFI, J. P. SCHERMANN. *State selected Rydberg electron attachment to sulfur hexafluoride clusters at different collision energies.* J. Chem. Phys. **96** (1992) 5009.

[Fab93a] I. I. FABRIKANT. *Electron transfer in $Ca^*(4snl)$-$Ca(4s^2)$ collisions.* Phys. Rev. A **48** (1993) R3411.

[Fab93b] I. I. FABRIKANT. *Theory of negative ion decay in an external electric field.* J. Phys. B **26** (1993) 2533.

[Fab98] I. I. FABRIKANT. *Formation of Ca^- ions by charge transfer from Rydberg atoms.* J. Phys. B **31** (1998) 2921.

[Fab99] I. I. FABRIKANT (1999). Private Mitteilung.

[FB72] J. FRYAR, R. BROWNING. *Molecular photoionisation at 584 Å and 304 Å.* Planet. Space Sci. **21** (1972) 709.

[FC00] I. I. FABRIKANT, M. I. CHIBISOV. *Close-coupling calculations of Ca$^-$ formation by charge transfer from Rydberg atoms*. Phys. Rev. A **61** (2000) 022718.

[FF89] C. FROESE-FISCHER. *Binding energies for p electrons in negative alkaline-earth elements*. Phys. Rev. A **39** (1989) 963.

[FFLV87] C. FROESE-FISCHER, J. B. LAGOWSKI, S. H. VOSKO. *Ground States of Ca$^-$ and Sc$^-$ from Two Theoretical Points of View*. Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2263.

[FHvdH95] C. F. FISCHER, J. E. HANSEN, H. W. VAN DER HART. *Ab initio studies of the $4s4p^2$–^4P state in Ca$^-$*. Phys. Rev. A **51** (1995) 1999.

[FL00] I. I. FABRIKANT, V. S. LEBEDEV. *Quenching of Rydberg states by atoms with small electron affinities*. J. Phys. B **33** (2000) 1521.

[Fre90] J. FREYTAG. *Bau einer Hochtemperatur-Molekularstrahlquelle und Laserexperimente am Barium-Molekularstrahl zum Nachweis von Ba_2*. Diplomarbeit, Universität Freiburg (1990).

[FSSP90] P. FUENTEALBA, A. SAVIN, H. STOLL, H. PREUSS. *Electron affinities of alkaline-earth-metal atoms*. Phys. Rev. A **41** (1990) 1238.

[Gay96] T. J. GAY. *Atomic, Molecular and Optical Physics: Atoms and Molecules*, Kapitel Experimental Methods in the Physical Sciences 29B (Academic Press, 1996), S. 95.

[GGI92] A. A. GRIBAKINA, G. F. GRIBAKIN, V. K. IVANOV. *The structure and photodetachment of the Yb- negative ion*. Phys. Lett. A **168** (1992) 280.

[GGIK90] G. F. GRIBAKIN, B. V. GUL'TSEV, V. K. IVANOV, M. Y. KUCHIEV. *Interaction of an alkaline-earth atom with an electron: scattering, negative ion and photodetachment*. J. Phys. B **23** (1990) 4505.

[GKL$^+$90] M. A. GARWAN, L. R. KILIUS, A. E. LITHERLAND, M. J. NADEAU, X. L. ZHAO. *The negative ions of strontium and barium*. Nucl. Instrum. Methods B **52** (1990) 512.

[GLNZ93] M. A. GARWAN, A. E. LITHERLAND, M.-J. NADEAU, X.-L. ZHAO. *Lanthanide negative ion detection using accelerator mass spectrometry*. Nucl. Instrum. Methods B **79** (1993) 631.

[Gop95] A. GOPALAN. *Polarisationsspektroskopische Verfahren zur Langzeitstabilisierung von Lasern auf atomare Übergänge*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1995).

[Gro83] J. GROSSER. *Einführung in die Teilchenoptik* (Teubner Studienbücher Physik, 1983).

[HAA$^+$92] H. K. HAUGEN, L. H. ANDERSEN, T. ANDERSEN, P. BALLING, N. HERTEL, P. HVELPLUND, S. MÖLLER. *Storage-ring experiments with 10-100 keV Cabeams: role of blackbody radiation*. Phys. Rev. A **46** (1992) R1.

[Hab76] A. H. M. HABETS. *Supersonic Expansion of Argon into Vacuum*. Dissertation, Universität Eindhoven (1976).

[Har83] K. HARTH. *Aufbau, Test und Einsatz eines Flugzeitmassenspektrometers zum Studium von Photo- und Penning-Ionisationsprozessen*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1983).

[Har87] K. HARTH. *Untersuchungen von Ne(ns-nd)-Rydbergzuständen: Laserspektroskopie, Vielkanal-Quantendefekt-Analyse und Studium ionisierender Stoßprozesse*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1987).

[HD96] S. HATI, D. DATTA. *At most, only one electron can be added to a free atom in gas phase*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 4828.

[Her66] D. R. HERSCHBACH. *Advances in Chemical Physics*, Band 10 (Wiley (Interscience), New York, 1966), S. 319.

[Her73] D. R. HERSCHBACH. *Chemiluminescence and Bioluminescence* (Plenum, New York, 1973), S. 29.

[HKL79] H. HOTOP, E. KOLB, J. LORENZEN. *The temperature dependence of Penning ionization electron energy spectra: He(2^3S)-Ar,N_2,NO,O_2,N_2O,CO_2*. J. El. Spec. Rel. Phen. **16** (1979) 213.

[HL75] H. HOTOP, W. C. LINEBERGER. *Binding energies in atomic negative ions*. J. Phys. Chem. Ref. Data **4** (1975) 539.

[HL85] H. HOTOP, W. C. LINEBERGER. *Binding energies in atomic negative ions. II*. J. Phys. Chem. Ref. Data **14** (1985) 731.

[HLZ81] H. HOTOP, J. LORENZEN, A. ZASTROW. *Penning ionization electron spectrometry with state-selected thermal-energy neon metastable atoms: Ne* $({}^3P_2)$, Ne* $({}^3P_0)$ + Ar,Kr,Xe,Hg*. J. El. Spec. Rel. Phen. **23** (1981) 347.

[Hot96] H. HOTOP. *Detection of metastable atoms and molecules*. In F. B. Dunning, R. G. Hulet, (Herausgeber) *Atomic, Molecular, and Optical Physics: Atoms and Molecules*, Band 29B von *Experimental Methods in the Physical Sciences* (Academic Press, 1996), S. 191–215.

[HRG$^+$85] K. HARTH, M. RAAB, J. GANZ, A. SIEGEL, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Spectroscopy of neon Rydberg states detected by electron transfer from SF_6 molecules*. Opt. Commun. **54** (1985) 343.

[HRH89] K. HARTH, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Electron transfer from laser excited Rydberg atoms to molecules: absolute rate constants at low and intermediate principal quantum numbers*. Z. Phys. D **14** (1989) 149.

[Jan71] R. K. JANEV. *Atom-excited atom exchange interaction at large distances*. J. Phys. B **4** (1971) 215.

[Jan76a] R. K. JANEV. *Nonadiabatic transitions between ionic and covalent states.* Adv. At. Mol. Phys. **12** (1976) 1.

[Jan76b] R. K. JANEV. *On the long-range configuration interaction between ionic and covalent states.* J. Chem. Phys. **64** (1976) 1891.

[JS72] R. K. JANEV, A. SALIN. *Exchange interaction between ionic and covalent states of two atoms at large distances.* J. Phys. B **5** (1972) 177.

[JSB89] W. R. JOHNSON, J. SAPIRSTEIN, S. A. BLUNDELL. *Many-body theory applied to negative ions.* J. Phys. B **22** (1989) 2341.

[Kau96] R. KAU. *Laser-Photoionisation metastabiler Edelgas-Atome.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1996).

[Kem94] Y. KEMP. *Charakterisierung und Entwicklung von Gasentladungsquellen für angeregte Edelgasatome.* Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1994).

[KF96] D. B. KHREBTUKOV, I. I. FABRIKANT. *Theory of ion-pair formation in Rydberg-atom-ground-state-atom collisions at thermal energies.* Phys. Rev. A **54** (1996) 2906.

[KG89] L. KIM, C. H. GREENE. *Stable negative ions of the heavy alkaline-earth atoms.* J. Phys. B **22** (1989) L175.

[KHBB71] H. J. KAISER, R. HEINICKE, H. BAUMANN, K. BETHGE. *Molecular and Atomic Ions of the Elements of the Sub-Groups A of the Periodic System.* Z. Phys. **243** (1971) 46.

[KKR92] E. KONZ, T. KRAFT, H.-G. RUBAHN. *Optical determination of the* ^{20,22}*Ne 3s-3p specific mass shift.* Applied Optics **31** (1992) 4995.

[Kla93] D. KLAR. *Anlagerung freier Elektronen an Moleküle im Energiebereich* $0-200$ *meV bei sub-meV Auflösung.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1993).

[Kom69] I. V. KOMAROV. In *6th Int. Conf. Phys. Electron Atom Collisions, Abstracts of Papers*. Cambridge, Mass: MIT (1969).

[Kra85] T. KRAFT. *Aufbau, Test und Einsatz einer Düsenstrahlapparatur.* Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1985).

[Kra91] T. KRAFT. *Elektronentransfer von zustandsselektierten Rydberg - Atomen auf Moleküle und Cluster.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1991).

[Kre95] J. KREIL. *Bildung negativer Ionen in Stößen langsamer Elektronen mit molekularen Clustern.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1995).

[KRH89] T. KRAFT, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Formation of negatively-charged ions in thermal energy collisions with state-selected Rydberg atoms.* Z. Phys. D **14** (1989) 179.

[KRH92a] D. KLAR, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Attachment of electrons to molecules at meV resolution*. Aust. J. Phys. **45** (1992) 263.

[KRH92b] D. KLAR, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Attachment of electrons to molecules at submillielectronvolt resolution*. Chem. Phys. Lett. **189** (1992) 448.

[Kuc88] KUCHLING. *Taschenbuch der Physik* (Verlag Harry Deutsch, 1988).

[Lan32a] L. LANDAU. Physik Z. Sowjetunion **2** (1932) 46.

[Lan32b] L. D. LANDAU. Phys. Z. Sowjetunion **2** (1932) 46.

[Lan89] K. LANG. *Kühlung metastabiler Ar$(4s\,^3P_2)$-Atome mit Lasern*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1989).

[Leb99] E. LEBER. *Photoionisation laserangeregter Kalium(4p)-Atome: Atomphysikalische Grundlagen und Anwendung für Elektronenanlagerungsexperimente mit molekularen Clustern*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1999).

[LKG+91] A. E. LITHERLAND, L. R. KILIUS, M. A. GARWAN, M. J. NADEAU, X. L. ZHAO. *Observation of Yb$^-$ by accelerator mass spectrometry*. J. Phys. B **24** (1991) L233.

[LL78] L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ. *Quantum Mechanics. Nonrelativistic Theory* (Pergamon, Oxford, 1978).

[Los73] J. LOS. *The Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Inst. Phys., Beograd, 1973), S. 621.

[Lov81] M. LOVISA. *Aufbau, Test und Einsatz einer intensiven Quelle zustandsselektierter metastabile Helium-Atome für die Penning-Elektronenspektrometrie*. Diplomarbeit, Universität Kiel (1981).

[LPS+96] H. Q. LORENSEN, H. V. PARKS, E. M. SPAIN, J. E. SMEDLEY, C. H. GREENE, S. R. LEONE. *Resonant formation of Ca$^+$ from the Ca* $(4s25d\,^1D_2)$ level explained by autoionization through the $3d_{3/2}9f_{5/2}, J^\pi = 2^-$ resonance*. Phys. Rev. A **54** (1996) 1577.

[Mag40] J. L. MAGEE. *The mechanism of Reactions Involving Excited Electronic states*. J. Chem. Phys. **8** (1940) 687.

[MD94] K. W. MCLAUGHLIN, D. W. DUQUETTE. *Evidence for Resonant Formation of Ca$^-$ in Collisions of Rydberg and Ground-State Ca Atoms*. Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1176.

[Mer93] A. MERZ. *Autoionisationsdynamik angeregter Stoßkomplexe: Energie- und Winkelverteilungen der Produkt-Elektronen und -Ionen für die Systeme He*$(2^1S, 2^3S) + H, D$*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1993).

[Mey97] W. MEYER (1997). Private Mitteilung.

[MGJS78] D. W. MARTIN, R. W. GREGOR, R. M. JORDAN, P. E. SISKA. *Differential elastic scattering of He* (2^1S) *by Ar, Kr and Xe: Repulsive rainbows and optical potentials*. J. Chem. Phys. **69** (1978) 2833.

[MOP75] J. T. MOSELEY, R. E. OLSON, J. R. PETERSON. *Case Studies in Atomic Physics*, Band 5 (North-Holland Publ., Amsterdam, 1975), S. 1.

[NGZL97] M.-J. NADEAU, M. A. GARWAN, X.-L. ZHAO, A. E. LITHERLAND. *A negative ion survey; towards the completion of the periodic table of the negative ions*. Nucl. Instrum. Methods B **123** (1997) 521.

[Nik74] E. E. NIKITIN. Usp. Khim. **43** (1974) 1905.

[NL90] M.-J. NADEAU, A. E. LITHERLAND. *Electric dissociation of negative ions*. Nucl. Instrum. Methods B **52** (1990) 387.

[NLGZ94] M.-J. NADEAU, A. E. LITHERLAND, M. A. GARWAN, X.-L. ZHAO. *Electric dissociation of negative ions - II*. Nucl. Instrum. Methods B **92** (1994) 265.

[NZGL92] M. J. NADEAU, X. L. ZHAO, M. A. GARWAN, A. E. LITHERLAND. *Ca negative-ion binding energy*. Phys. Rev. A **46** (1992) R3588.

[OTM91] K. OHNO, T. TAKAMI, K. MITSUKE. *State-resolved collision energy dependence of Penning ionization cross section for* N_2 *and* CO_2 *by* He^*2^3S. J. Chem. Phys. **94** (1991) 2675.

[PABA96] V. V. PETRUNIN, H. H. ANDERSEN, P. BALLING, T. ANDERSEN. *Structural properties of the Negative Calcium Ion: Binding Energies and Fine-Structure Splitting*. Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 744.

[Pet92] J. R. PETERSON. Ca^- *and its elusive properties*. Australian J. Phys. **45** (1992) 293.

[Phi] PHILIPS. *THERMOCOAX Heizleiter*.

[Pol32] M. POLANYI. *Atomic Reactions* (Williams & Norgate, London, 1932).

[PTCA87] D. J. PEGG, J. S. THOMPSON, R. N. COMPTON, G. D. ALTON. *Evidence for a stable negative ion of calcium*. Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2267.

[PU84] L. P. PRESNYAKOV, D. B. USKOV. *Ionization and charge exchange in atom collision with multicharged ion*. Sov. Phys. JETP **59** (1984) 515.

[PVB$^+$95] V. V. PETRUNIN, J. D. VOLDSTAD, P. BALLING, P. KRISTENSEN, T. ANDERSEN. *Resonant Ionization Spectroscopy of* Ba^-*: Metastable and Stable Ions*. Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 1911.

[Rei94] M. REICHERTS. *Laserdiagnostik an metastabilen Argon- und Xenonatomen in Düsenstrahlen*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1994).

[Rot93] T. ROTH. *Zustandsselektion metastabiler Krypton-Atome mit Diodenlasern und Anwendungen*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1993).

[Rot98] T. ROTH. *Assoziative Ionisation in Stößen zustandsselektierter metastabiler Argon-, Krypton- und Xenon-Atome mit Wasserstoff-und Deuteriumatomen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998).

[RRG+97] M. REICHERTS, T. ROTH, A. GOPALAN, M.-W. RUF, H. HOTOP, C. DESFRANÇOIS, I. I. FABRIKANT. *Controlled formation of weakly bound atomic negative ions by electron transfer from state-selected Rydberg atoms*. Europhys. Lett. **40** (1997) 129.

[RS71] A. A. RADTSIG, B. M. SMIRNOV. *Charge exchange between negative and positive ions*. Sov. Phys. JETP **33** (1971) 282.

[RYH+96] M.-W. RUF, A. J. YENCHA, H. HOTOP, M. MOVRE, C. KERNER, S. ZILLIG, W. MEYER. *The Interaction of Metastable Helium Atoms with Alkaline Earth Atoms: He*$(2^3S,\ 2^1S)$ + Mg, Ca, Sr and Ba*. Z. Phys. D **37** (1996) 219.

[SC66] B. M. SMIRNOV, M. I. CHIBISOV. *The breaking up of atomic particles by an electric field and by electron collisions*. Sov. Phys. JETP **22** (1966) 585.

[Sch97] S. SCHNEIDER. *Transversale Laserkühlung eines metastabilen Neon-Atomstrahls*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1997).

[Sch98] A. SCHRAMM. *Schwellenphänomene bei der Anlagerung monoenergetischer Elektronen an Moleküle: SF_6, CH_3I, CCl_3Br und CH_2Br_2*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998).

[SKK+91] S. SCHOHL, D. KLAR, T. KRAFT, H. A. J. MEIJER, M.-W. RUF, U. SCHMITZ, S. J. SMITH, H. HOTOP. *Absolute detection of metastable rare gas atoms by a cw laser photoionization method*. Z. Phys. D **21** (1991) 25.

[SM77] R. A. SANDERS, E. E. MUSCHLITZ. *Chemiionization and secondary ion reactions in H_2O and D_2O*. Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. **23** (1977) 99.

[Smi66a] B. M. SMIRNOV. *Excitation transfer in atomic collisions*. Sov. Phys.-JETP **24** (1966) 314.

[Smi66b] B. M. SMIRNOV. *Formation and decay of negative ions*. Sov. Phys.-Dokl. **10** (1966) 218.

[SO94] D. SUNDHOLM, J. OLSEN. *Core-valence correlation effects on the ground state electron affinity of calcium*. Chem. Phys. Lett. **217** (1994) 451.

[Spe90] F. SPECKERT. *Aufbau, Test und Einsatz einer computergesteuerten Spektrenstabilisierung zur automatischen Aufnahme von Elektronenspektren*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1990).

[Ste97] G. STEINER. *Effiziente Zustandsselektion metastabiler Neon-Atome mit Diodenlasern*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1997).

[Stu32] E. C. G. STUECKELBERG. Helv. Phys. Acta **5** (1932) 369.

[Sun95] D. SUNDHOLM. *Core-valence correlation effects on the ground-state electron affinities of strontium and barium.* J. Phys. B **28** (1995) L399.

[SWL96] S. SALOMONSON, H. WARSTON, LINDGREN. *Many-Body Calculations of the Electron Affinity for Ca and Sr.* Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3092.

[SY89] J. A. R. SAMSON, L. YIN. *Precision measurements of photoabsorption cross sections of Ar, Kr, Xe and selectes molecules at 58.4, 73.6 and 74.4 nm.* J. Opt. Soc. Am. B **6** (1989) 2326.

[SYRH88] W. SIMON, A. YENCHA, M.-W. RUF, H. HOTOP. *On the determination of HCl^+ (A, ν') vibrational populations from HCl^+ $(A \rightarrow X)$ fluorescence spectra: direct comparison between photoionization and Penning ionization.* Z. Phys. D **8** (1988) 71.

[Tre82] K. TREIBEL. *Aufbau und Test einer intensiven kühlbaren Gasentladungsquelle für metastabile Edelgasatome.* Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1982).

[vA73] M. V. ARDENNE. *Tabellen zur angewandten Physik*, Kapitel 7.4 (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1973).

[VAIIL83] E. V. VIDOLOVA-ANGELOVA, L. N. IVANOV, E. P. IVANOVA, V. S. LETOKHOV. *Narrow low-lying states of the Yb^- ions.* Opt. Spectrosc. **54** (1983) 350.

[VBV82] M. J. VERHEIJEN, H. C. W. BEIJERINCK, N. F. VERSTER. *An atomic-beam set-up for 0.5 MHz absolute frequency stabilisation of a single-mode cw dye laser.* J. Phys. E **15** (1982) 1198.

[VBvM+84] M. J. VERHEIJEN, H. C. W. BEIJERINCK, L. H. A. M. V. MOLL, J. DRIESSEN, N. F. VERSTER. *A discharge excited supersonic source of metastable rare gas atoms.* J. Phys. E **17** (1984) 904.

[VCM91] S. H. VOSKO, J. A. CHEVARY, I. L. MAYER. *Predictions of stable Yb^- in the $P^o_{1/2}$ state: the importance of spin-orbit coupling.* J. Phys. B **24** (1991) L225.

[vdHLH93] H. W. VAN DER HART, C. LAUGHLIN, J. E. HANSEN. *Influence of Core Polarization on the Electron Affinity of Ca.* Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1506.

[VLM89] S. H. VOSKO, J. B. LAGOWSKI, I. L. MAYER. *Prediction of stable Sr^-, Ba^- and Ra^- from density-functional theory.* Phys. Rev. A **39** (1989) 446.

[WCD+74] W. P. WEST, T. B. COOK, F. B. DUNNING, R. D. RUNDEL, R. F. STEBBINGS. *Chemiionization of O_2 molecules by helium metastable atoms*.* J. Chem. Phys. **60** (1974) 5126.

[Web98] J. M. WEBER. *Anlagerung langsamer Elektronen an Moleküle und Cluster.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998).

[WGS+84] G. WEISSMANN, J. GANZ, A. SIEGEL, H. WAIBEL, H. HOTOP. *A cw dye laser for intracavity state selection of atomic and molecular gases.* Opt. Commun. **49** (1984) 335.

[WHRH98] J. WEBER, K. HANSEN, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Penning ionization of C_{60} and C_{70}*. Chem. Phys. **239** (1998) 271.

[WP92] C. W. WALTER, J. R. PETERSON. *Shape resonance in Ca^- photodetachment and the electron affinity of $Ca(^1S)$*. Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2281.

[WRH88] H. WAIBEL, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Improved study of the ionization of hydrogen atoms in thermal energy collisions with metastable He (2^3S) atoms*. Z. Phys. D **9** (1988) 191.

[Zen32] C. ZENER. *Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels*. Proc. R. Soc. Ser. A **137** (1932) 696.

[ZSD88] Z. ZHENG, K. A. SMITH, F. B. DUNNING. *Postattachment interactions in $K(nd)$-SF_6 collisions at intermediate n*. J. Chem. Phys. **89** (1988) 6295.

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Anhang A

Bindungsenergien und Normierungskonstanten

Für die Erdalkali-Ionen liegen sehr genaue Werte für die Bindungsenergien vor, die in Tab. A.1 zusammengefaßt sind. Die in Aarhus [PVB$^+$95, PABA96, APKA97] eingesetzte, hochempfindliche und hochauflösende Methode der Laserspektroskopie an schnellen B^--Ionenstrahlen erlaubt es, durch Kombination von Schwellen-Laser-Photodetachment der B^--Ionen in angeregte B^*-Zustände und effizienten B^*-Nachweis durch Resonanzionisation die Zustandskomposition der B^- $(^2P_J, J = 1/2, J = 3/2)$-Ionen und deren Bindungsenergien genau (ΔE < 0.1 meV) zu messen.

Die Experimente zur Bildung negativer Yb-Ionen durch doppelten Ladungsaustausch zeigen keinerlei Hinweise auf die Existenz eines stabilen oder langlebigen metastabilen Zustands von Yb^- [AAP98]; falls solche Zustände existieren, muß deren Bindungsenergie < 3 meV sein.

Ca^- $(^2P_{1/2})$	Ca^- $(^2P_{3/2})$	Sr^- $(^2P_{1/2})$	Sr^- $(^2P_{3/2})$	Ba^- $(^2P_{1/2})$	Ba^- $(^2P_{3/2})$	Yb^- $(^2P_{1/2})$
24.55(10)^a	19.73(10)^a	52.06(6)^b	32.17(3)^b	144.62(6)^c	89.60(6)^c	$< 3^d$

a:[PABA96]; b:[APKA97]; c:[PVB$^+$95]; d:[AAP98]

Tabelle A.1: Bindungsenergien EA [meV] der Erdalkali-Ionen Ca^- $(^2P_{1/2,3/2})$, Sr^- $(^2P_{1/2,3/2})$, Ba^- $(^2P_{1/2,3/2})$ und von Yb^- $(^2P_{1/2})$.

Mit Unterstützung von C. Desfrançois wurden die Normierungskonstanten N der Elektronenwellenfunktion der B^--Ionen bestimmt (s. Anhang E, Seite LV). Das Wechselwirkungspotential setzt sich aus der langreichweitigen e–B-Wechselwirkung, einer kurzreichweitigen Anziehung U_0 und dem Zentrifugalterm zusammen (vgl. Gl. (4.12), Seite 115). Für das attraktive Potential $U(r)$ nimmt man an (α: Polarisierbarkeit von B^-):

$$U(r) = \begin{cases} U_0 \;=\; -\frac{\alpha}{2r_0^4} & \text{für} \quad r < r_0 \\ -\frac{\alpha}{2r^4} & \text{für} \quad r > r_0 \end{cases}$$

Aus der Beziehung (4.23) erhält man die Polarisierbarkeit α von B^--Ionen für eine vorgegebene Elektronenaffinität EA. Das Lösen der radialen Schrödingergleichung in Abhängigkeit von α und U_0 liefert durch Variation von U_0 die gewünschte Elektronenaffinität EA mit der zugehörigen Normierungskonstante N, die man aus dem asymptotischen Verhalten der Radialwellenfunktion erhält:

$$\chi(r)_{r\to\infty} = N\frac{e^{-\gamma r}}{r} \text{ mit } \gamma = \sqrt{2EA}$$

Die Werte für N in Abhängigkeit von der Bindungsenergie EA und die entsprechenden Werte für U_0 sind in Tab. A.2 zusammengestellt (s. auch Abb. 4.32, Seite 138).

Zustand	EA [meV]	U_0	N
Ca^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	24.55	3.5357	0.132
Ca^- $\left(^2P_{3/2}\right)$	19.73	3.58	0.117
Sr^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	52.17	3.294	0.2363
Sr^- $\left(^2P_{3/2}\right)$	32.06	3.458	0.1755
Ba^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	144.62	2.792	0.5457
Ba^- $\left(^2P_{3/2}\right)$	89.6	3.0395	0.3915
B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	2	3.431	0.0332
B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	4	3.631	0.04904
B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	5	3.5358	0.05529
B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	10	3.5947	0.08235
B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	20	3.573	0.12507
B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	30	3.485	0.16209
B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	40	3.394	0.19695
B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	50	3.312	0.2303
B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$	100	2.981	0.39248

Tabelle A.2: Normierungskonstanten der Wellenfunktionen von Ca^- $\left(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}\right)$, Sr^- $\left(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}\right)$, Ba^- $\left(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}\right)$ und für Modellsysteme B^- $\left(^2P_{1/2}\right)$ mit verschiedenen Elektronenaffinitäten, wobei für die Systeme B^- der Zusammenhang in Gl. (4.23) zwischen der Bindungsenergie EA und der Polarisierbarkeit α genutzt wurde.

Anhang B

Berechnung von Mehrfachkurvenkreuzungen

Zur Berechnung der n^*-abhängigen Wirkungsquerschnitte und Ratenkoeffizienten für den Prozeß $Rg^{**}(nl)$ + B $\rightarrow$ Rg^+ + B^- werden die Rydbergzustände $Rg^{**}(nl)$ von n = $n_{min} \ldots n_{max}$ berücksichtigt. Die nicht-adiabatische Übergangswahrscheinlichkeit p_{ic} hängt von den Quantenzahlen n, l und $|m|$ der Rydbergzustände im kovalenten Zustand und der Elektronenaffinität EA des negativen Ions im ionischen Zustand ab (vgl. 3). Da die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Kernverbindungsachse $|m|$ erhalten bleibt, sind

$$N_0 = \sum_{i=n_{min}}^{n_{max}} i \tag{B.1}$$

Rydbergzustände einzubeziehen. Zur Bestimmung der gesamten Übergangswahrscheinlichkeit werden zunächst alle N_0 Rydbergzustände $Rg^{**}(nl)$ in absteigender Reihenfolge nach dem Betrag der Bindungsenergie $|E| = \frac{1}{2n^{*2}}$ sortiert. Der Zustand N = 1 hat dann die höchste und der Zustand N = N_0 die niedrigste Bindungsenergie.

Das Kurvengeflecht zwischen N_0 kovalenten Rydbergzuständen und zwei ionischen Potentialkurven, die unterschiedlichen Elektronenaffinitäten entsprechen, ist in Abb. B.1 dargestellt. Der ionische Zustand mit der höheren Elektronenaffinität ist mit Eins, der andere mit Zwei, die horizontalen bzw. vertikalen Teilstücke des Kreuzungssystems der Potentialkurven mit $HP_{i,j}$ und $VP_{k,l}$ bezeichnet. Für die horizontalen Teilstücke sind drei und für die vertikalen zwei Bereiche zu unterscheiden. Dabei stellt man mit (j = 1) den Anteil für $R > R_c^{i,1}$, mit (j = 2) den Anteil für $R_c^{i,2} < R < R_c^{i,1}$ und mit (j = 3) den für $R < R_c^{i,2}$ dar. Der Anteil der im Eingangskanal befindlichen Teilchen, der entlang eines Teilstücks einer ionischen Kurve verläuft, wird mit $VP_{k,l\,=\,1,2}$ bezeichnet. Die Anfangsbedingungen für den einlaufenden Kanal ($A^{**}(n_0l_0)$ + B), der dem Rydbergzustand N entspricht, lauten dann:

$$\begin{aligned} HP_{N,1} &= 1 \\ HP_{i,1} &= 0 \quad i \neq N \\ HP_{i',j} &= 0 \quad \forall i', j \;=\; 2,3 \\ VP_{k,l} &= 0 \quad \forall k, l \end{aligned} \tag{B.2}$$

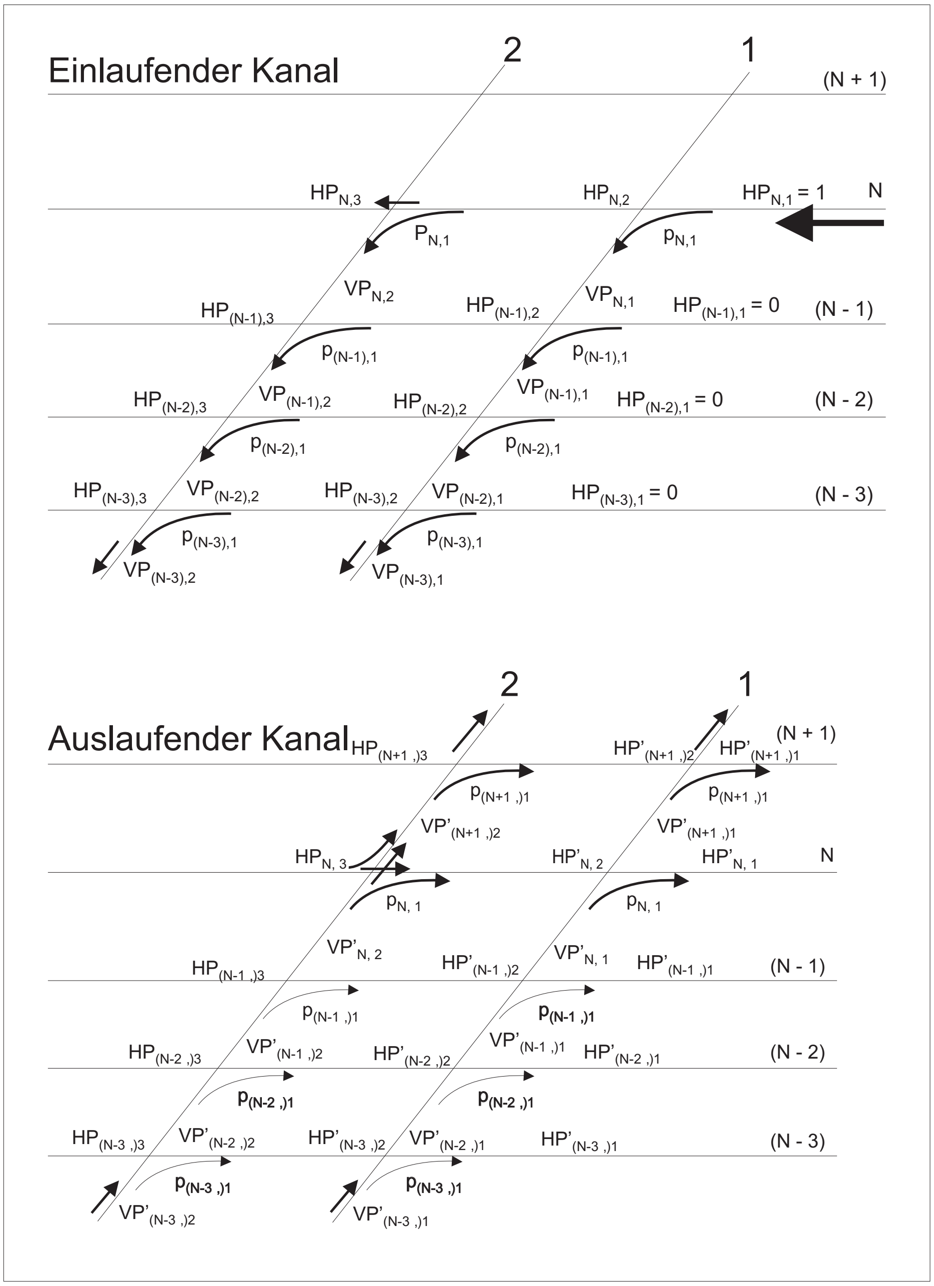


Abbildung B.1: Zur Berücksichtigung aller möglichen Kurvenkreuzungen zwischen den ionischen und kovalenten Potentialkurven wird die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit durch ein System rekursiver Gleichungen dargestellt; dabei bezeichnen $VP_{i,j}$ und $HP_{k,l}$ die Anteile, die entlang eines Teilstücks einer ionischen bzw. kovalenten Potentialkurve verlaufen.

An der ersten Kurvenkreuzung bei R = $R_c^{N,1}$ wechselt das System mit der Wahrscheinlichkeit $p_{N,1}$ auf die ionische Kurve, das heißt

$$VP_{N,1} = HP_{N,1} p_{N,1} = p_{N,1} \tag{B.3}$$

Mit der Wahrscheinlichkeit 1 - $p_{N,1}$ bleibt das System auf der kovalenten Kurve, so daß der Kurvenwechsel bei R = $R_c^{N,2}$ mit der Wahrscheinlichkeit $p_{N,2}$ auf die zweite ionische Kurve stattfindet. Es gilt

$$\begin{aligned} VP_{N,2} &= HP_{N,2} p_{N,2} = HP_{N,1} (1 - p_{N,1}) \, p_{N,2} \\ HP_{N,3} &= HP_{N,1} (1 - p_{N,1}) (1 - p_{N,2}) \end{aligned}$$

Für die Größen $HP_{i,j}$ und $VP_{i,j}$ gelten dann folgende rekursive Gleichungen:

$$\begin{aligned} HP_{i,j} &= HP_{i,j-1} (1 - p_{i,j-1}) + VP_{i-1,j-1} p_{i,j-1} \\ VP_{i,k} &= HP_{i,k} p_{i,k} \qquad j = 2,3 \quad k = 1,2 \quad i = N-1 \dots 1 \end{aligned} \tag{B.4}$$

Für den auslaufenden Kanal gelten dann folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} HP'_{k,3} &= HP_{k,3} && k = 1 \dots N \\ HP'_{k',3} &= 0 && k' = N+1 \dots N_0 \\ HP'_{i,j} &= HP'_{i,j+1} (1 - p_{i,j}) + VP'_{i,j} p_{i,j} && \\ VP'_{i,j} &= VP'_{i-1,j} (1 - p_{i-1,j}) + HP'_{i-1,j+1} p_{i-1,j} && j = 1,2 \quad i = 1 \dots N_0 \end{aligned} \tag{B.5}$$

Zur Berechnung von P(b, v_{rel}) werden anhand dieser rekursiven Gleichungen alle Kreuzungspunkte zwischen den kovalenten und ionischen Zuständen berücksichtigt. Das C-Programm zur Bestimmung der Wirkungsquerschnitte und Ratenkoeffizienten befindet sich in Anhang D. Die Funktion „Pvonb(I,J,K)“berechnet die Anteile $VP_{N_0, j\,=\,1,2}$, die den gesamten Übergangswahrscheinlichkeiten P_{ges}(b) in die beiden ionischen Zustände entsprechen. Die Hauptquantenzahl n_{max} wird so gewählt, daß sich die horizontalen und vertikalen Anteile beim Durchlaufen der letzten Kreuzungen nicht mehr ändern. Für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts σ gilt dann:

$$\sigma = 2\pi \int_0^{b_{max}} b \; [VP_{N_0,1} + VP_{N_0,2}] \; db \tag{B.6}$$

Anhang C

Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^-

Zur Bestimmung des n*-abhängigen Verlaufs des Ratenkoeffizienten k für den Prozeß Ne^{**} + B mit B = Ca, Sr wurde SF_6-Gas diffus in den Reaktionsraum eingelassen, und es wurden gleichzeitig die Signale der negativen Ionen B^- und SF_6^- gemessen. Die Bildung von SF_6^--Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(nl)-Atomen wurde bereits von K. Harth untersucht [HRG$^+$85, Har87, HRH89]. Abb. C.1 zeigt den Verlauf des Ratenkoeffizienten für den Elektronentransfer auf SF_6-Moleküle aus Neon-Rydbergzuständen Ne^{**}(ns,nd) bei einer mittleren Stoßenergie von $\overline{E}_{rel}$ = 60 meV. Der Ratenkoeffizient für den Elektronentransfer auf SF_6 aus s-Zuständen ist dabei größer als aus d-Zuständen. Die Quantendefekt der Ne^{**}(ns)-Zustände beträgt 1.3215 und der der Ne^{**}(nd)-Zustände 0.024 [HRG$^+$85].

Von Desfrançois et. al. wurde die Bildung vom SF_6^- in Stößen von SF_6 mit Xe^{**}(nf)-Rydbergatomen stoßenergieabhängig untersucht. Um die Stoßenergie zu variieren, wurde SF_6 in verschiedenen Edelgas-Trägergasen geseedet (He, Ar, Kr) [DKLS92]. Die Variation der Stoßenergie durch Seeden von SF_6 anstelle durch Seeden der Rydbergatome ist nicht ganz unproblematisch, da es zu einer Kühlung innerer Freiheitsgrade führen kann. Auf diese Weise wurden mittlere Stoßenergien für Xe^{**}(nf) + SF_6 von $\overline{E}_{rel}$ = 450 meV (He), 125 meV (Ar) bzw. 80 meV (Kr) realisiert [DKLS92]. Außerdem wurde SF_6 als diffuses Targetgas bereitgestellt ($\overline{E}_{rel} \approx 0.05$ eV). Der Verlauf des Ratenkoeffizienten ist in Abb. C.2 dargestellt, zusammen mit den Ergebnissen von K. Harth für den Elektronentransfer aus Ne^{**}(nd)-Zuständen. Dabei ist der Grenzwert des Ratenkoeffizienten bei hohen Hauptquantenzahlen n auf Eins normiert.

Zur Bestimmung des n^*-abhängigen Verlaufs des Ratenkoeffizienten für die Bildung von B^- im Vergleich mit SF_6^--Signalen müssen Ratenkoeffizienten für die entsprechenden Stoßenergien bestimmt werden. Dies kann anhand der bekannten Daten von K. Harth et al. und Desfrançois et al. erfolgen [HRH89, DKLS92]. Die Energieabhängigkeit des Elektronentransfers aus d- und f-Zuständen mit Quantendefekt nahezu Null ist aus diesen Daten ableitbar. Die Bestimmung der Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- aus s-Zuständen mit einem Quantendefekt ungleich Null kann aus den Ergebnissen von K. Harth erfolgen. Das SF_6-Gas wird in unserem Experiment diffus in den Reaktionsraum eingelassen. Daraus ergibt sich, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen bei einem reinen Neon-Atomstrahl eine mittlere Stoßenergie der Reaktionspartner von 77 meV und bei einem geseedeten Neon-Atomstrahl von 230 meV vorliegt.

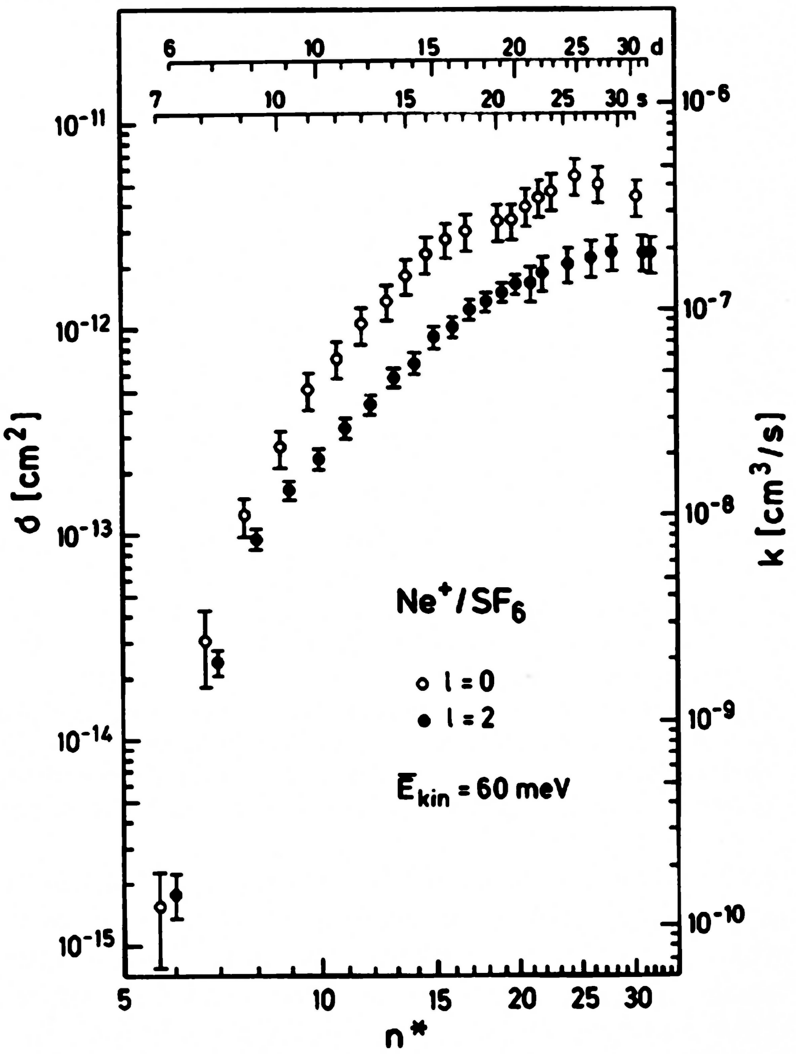


Abbildung C.1: Verlauf des Ratenkoeffizienten für den Prozeß $Ne^{**}(nl) + SF_6 \rightarrow Ne^+ + SF_6^-$ bei einer mittleren Stoßenergie von E_{rel} = 60 meV [HRH89]

Trägt man das Verhältnis

$$k_{rel} = \frac{k\,(Xe^{**}(nf))}{k\,(Ne^{**}(nd))} \tag{C.1}$$

als Funktion der effektiven Hauptquantenzahl n^* auf, so erhält man den in Abb. C.3 gezeigten Verlauf.

Besonders für niedrige effektive Hauptquantenzahlen n^* steigt der Ratenkoeffizient für die SF_6^--Bildung sehr stark mit der Relativenergie der Stoßpartner an.

Betrachtet man die Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten k für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen von der Stoßenergie bei einer bestimmten effektiven Hauptquantenzahl n^*, zeigt sich z.B. für n^* = 10 der in Abb. C.4 gezeigte Verlauf von (1-k), der

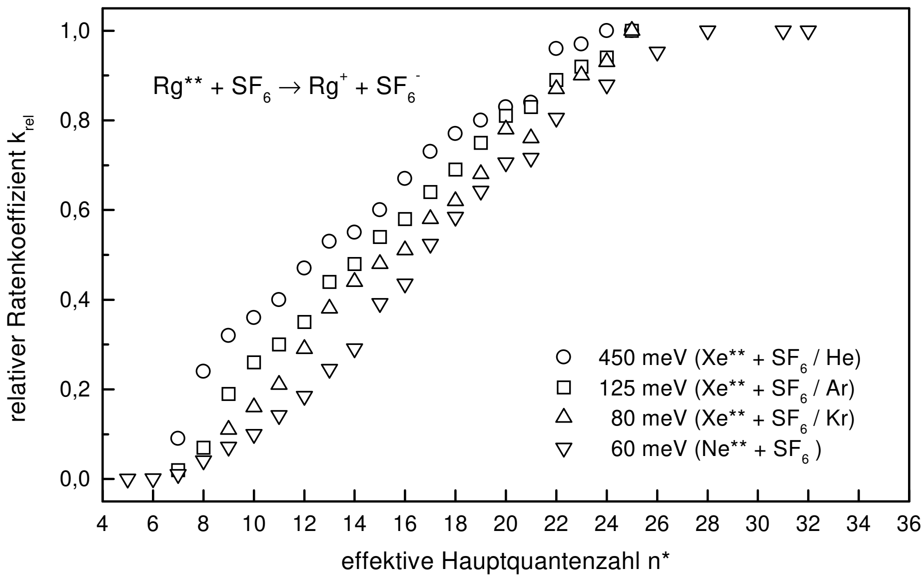


Abbildung C.2: Normierte Ratenkoeffizienten für den Prozeß Rg**(nd,nf) + $SF_6 \rightarrow$ Rg$^+$ + SF_6^- bei verschiedenen mittleren Stoßenergien $\overline{E}_{rel}$ = 450, 125, 80 und 60 meV [DKLS92, Har87].

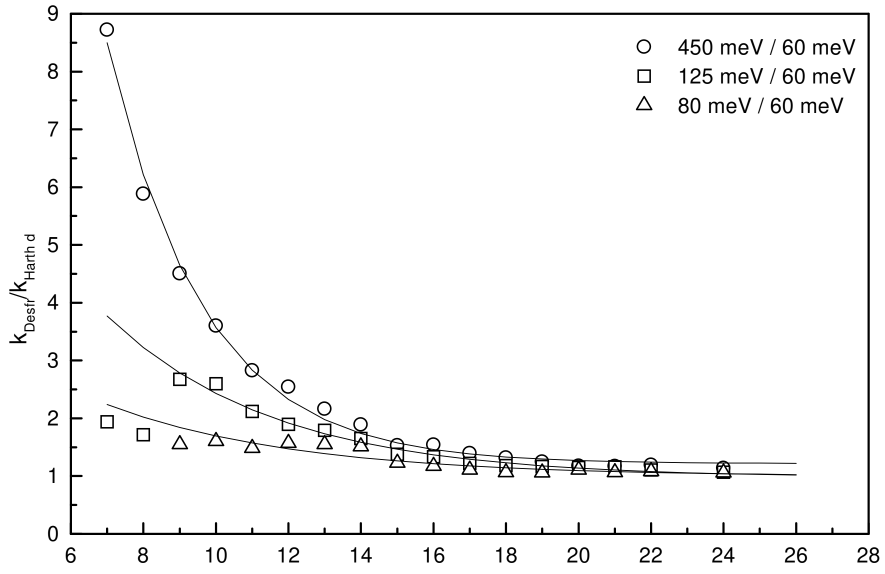


Abbildung C.3: Verhältnis der Ratenkoeffizienten $\frac{k(Xe^{**}(nf))}{k(Ne^{**}(nd))}$ für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Xe**(nf) und Ne**(nd)-Atomen.

durch eine exponentielle Abhängigkeit der Art

$$1 - k = x_0 + A \exp\left(-\frac{E - E_0}{t}\right) \tag{C.2}$$

beschreiben werden kann. Für die effektiven Hauptquantenzahlen n* = 10-16 sind in Tabelle C.1 die erhaltenen Fitparameter zusammengefaßt.

n	x_0	E_0	A	t
10	0,10	60	0,26	42,9
11	0,60	60	0,26	68,2
12	0,53	60	0,27	67,6
13	0,48	60	0,27	43,5
14	0,47	60	0,24	26,1
15	0,40	60	0,20	45,1
16	0,33	60	0,23	64,5

Tabelle C.1: Parameter der Fitfunktion nach Gl. C.2 zur Beschreibung der Energieabhängigkeit des Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen Rg**(nl).

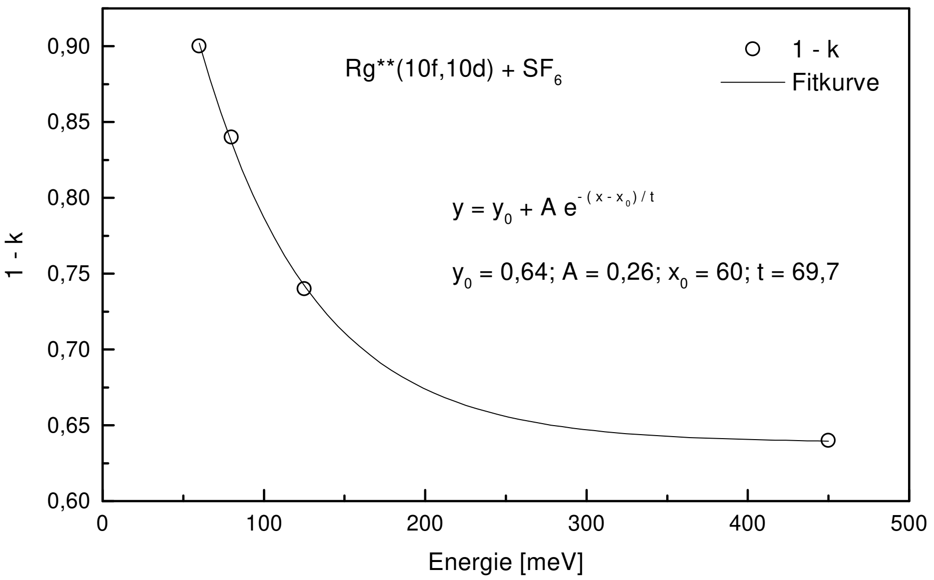


Abbildung C.4: Energieabhängigkeit der Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Rydbergatomen Ne**(nd) und Xe**(nf).

Anhand der Ergebnisse in Tab. C.1 können für die effektiven Hauptquantenzahlen n* = 10-16 die Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- bei Energien von 77 und 230 meV bestimmt werden. Abb. C.5 zeigt das Ergebnis für die so berechneten Ratenkoeffizienten zusammen mit den Ergebnissen von Harth und Desfrançois [HRH89, DKLS92].

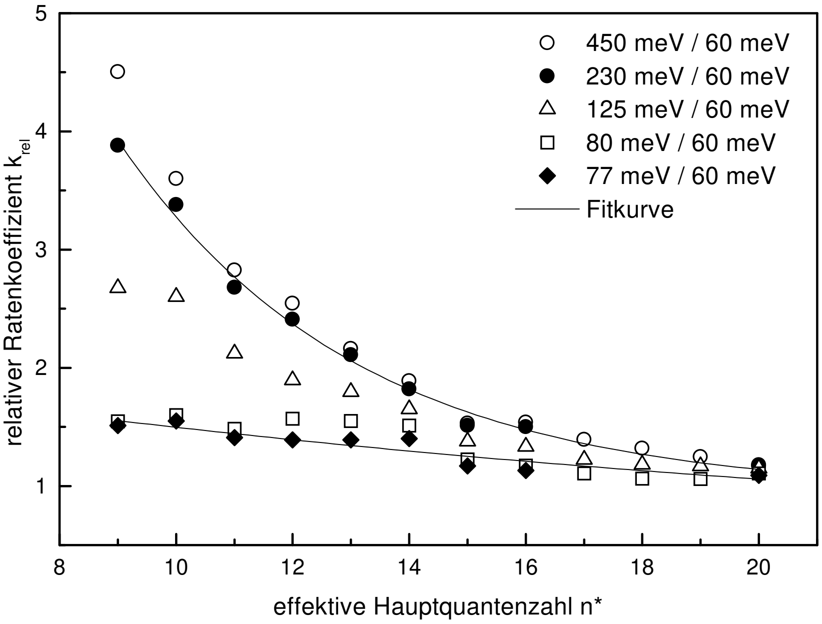


Abbildung C.5: Verhalten der relativen Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Xe**(nf)-Atomen bei mittleren Stoßenergien von 450, 125 und 80 meV zu den Ratenkoeffizienten in Stößen mit Ne**(nd)-Atomen bei 60 meV. Zusätzlich sind die nach Gl. C.2 berechneten Ergebnisse und Fitkurven für die Ratenkoeffizienten bei mittleren Stoßenergien von 77 und 230 meV dargestellt.

Der Verlauf des relativen Ratenkoeffizienten für die Stoßenergien von 77 und 230 meV kann durch eine exponentielle Abhängigkeit der Art

$$k_{rel} = k_0 + A \exp\left(-\frac{n^* - {n_0}^*}{t}\right) \tag{C.3}$$

Das Ergebnis der Fitfunktionen ist auch in Abb. C.5 dargestellt. Die Parameter der Fitfunktionen sind:

E [meV]	k_0	${n_0}^*$	A	t
230	0,94	9	2,99	4,09
77	0,35	9	1,21	20,8

Die so erhaltene Beziehung für den Verlauf der Ratenkoeffizienten bei den im Experiment vorliegenden Stoßenergien für beliebige Werte der effektiven Hauptquantenzahl n* kann auch für den Elektronentransfer aus s-Zuständen herangezogen werden. Abb. C.6 zeigt den Verlauf der normierten Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns,nd)-Atomen bei einer Stoßenergie von E_{rel} = 60 meV [HRH89]. In dem in dieser Arbeit betrachteten Bereich von n^* = 8-15 weicht der relative Verlauf des Ratenkoeffizienten für die s- und d-Zustände nicht stark voneinander ab. Man kann daher die, aus der Energieabhängigkeit des Elektronentransfers aus d- und f-Zuständen ermittelten Werte für den n^*-abhängigen Verlauf des Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- auch zur Bestimmung des Ratenkoeffizienten für den Elektronentransfer aus s-Zuständen bei beliebigen Energien heranziehen.

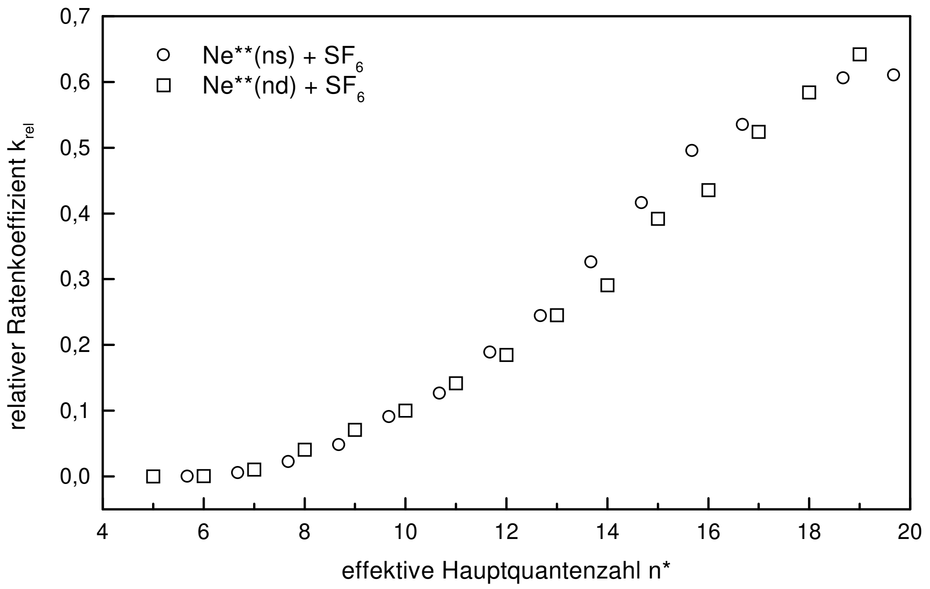


Abbildung C.6: Normierte Ratenkoeffizienten für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns,nd)-Atomen bei einer mittleren Stoßenergie E_{rel} = 60 meV [Har87].

Anhand der Daten von K. Harth [HRH89] für die *absoluten* Ratenkoeffizienten des Prozesses $Ne^{**}(ns,nd) + SF_6 \rightarrow Ne^+ + SF_6^-$ bei einer mittleren Stoßenergie von 60 meV können die *absoluten* Ratenkoeffizienten bei den Stoßenergien von 77 und 230 meV ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. C.2 zusammengefaßt.

	s-Zustände	
n	77 meV	230 meV
7	0,02	0,10
8	0,43	1,56
9	1,67	5,17
10	3,44	9,09
11	6,26	14,3
12	8,44	16,8
13	12,1	21,3
14	15,1	24,0
15	19,5	28,0
16	24,3	32,0
17	27,7	34,2
18	28,9	34,0

	d-Zustände	
n	77 meV	230 meV
7	0,33	1,14
8	1,26	3,7
9	2,11	5,33
10	2,85	6,27
11	3,90	7,48
12	4,91	8,35
13	6,29	9,65
14	7,19	10,1
15	9,39	12,1
16	10,1	12,2
17	11,6	13,6
18	12,6	14,1

Tabelle C.2: Ermittelte Ratenkoeffizienten k $\left[10^{-8} cm^3 s^{-1}\right]$ für die Bildung von SF_6^- in Stößen mit zustandsselektierten Ne^{**}(ns,nd)-Atomen bei mittleren Stoßenergien von 77 und 230 meV.

Anhang D

Programmquellcode zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte und Ratenkoeffizienten

Dieses Programm berechnet den Wirkungsquerschnitt σ oder den Ratenkoeffizienten k für die Bildung atomarer negativer Ionen B^- in Stößen von zustandsselektierten Rydbergatomen A^* mit Atomen B im Grundzustand:

$$A^{**}(nl) + B \longrightarrow A^+ + B^-$$

Dabei wird angenommen, daß sich die beiden Atomstrahlen unter einem Winkel von 90° kreuzen. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom kovalenten zum ionischen Zustand wird nach dem Landau-Zener-Kurvenkreuzungsmodell bestimmt. Die Ergebnisse werden in den Einheiten cm^2 bzw. $cm^3 s^{-1}$ ausgegeben.

⟨*⟩≡

⟨*Die Konstanten*⟩
⟨*Die Includes*⟩
⟨*Die Globalen Variablen*⟩
⟨*Die Funktionen*⟩
⟨*Das Hauptprogramm*⟩

⟨*Die Konstanten*⟩≡

```
#define AU (27.2114)
#define NA (6.02105e23)
#define ME (9.10953e-31)
#define AMU (1.66055e-27)
#define PI (3.141528)
#define kB (1.380662e-23)
#define a0 (0.529177e-10)
#define E0 (8.8542e-12)
#define H0 (6.626e-34)
#define E  (1.602189e-19)
#define V1 (2.188e6)
#define intv (40)
#define intb (50)
#define intw (20)
```

⟨*Die Includes*⟩≡

```
#include<iostream.h>
#include<strstream.h>
#include<fstream.h>
#include<math.h>
#include "wellfkt.h"
```

⟨*Die Globalen Variablen*⟩≡

```
int in;
int Kopp;
double PIC[500];
double VRAD[500];
double V[1000];
double TE[500];
double QD[4];
double IP[500];
double EA[5];
double NW[5];
double RC[500][5];
double En[500];
double FE[500];
double NC[500];
double CI[500][5];
double CIG[500][5];
double WF[500][5];
double H[500][5];
double PF[500][5];
double SP[500][5];
double TW[500][5];
double mu;
double b;
double teta;
int ip;
int ni[500];
int li[500];
int m;
int Imax;
int Jmax;
int nmin;
int nmax;
int n0;
int l0;
int I0;
```

Die Funktion `Fakul` berechnet die Fakultät einer Zahl n:

$$Fakul(n) = n! \tag{D.1}$$

Sie liefert einen `double` zurück, um bei großen Zahlen einen integer-overflow zu vermeiden.

⟨*Die Funktionen*⟩≡

```
double fakul(long n1, long n2)
{
  long t;
  double p;

  if (n1==n2) return 1.0;
  if (n1==0) return 1.0;
  if (n1<n2)
  {
  t=n1;
  n1=n2;
  n2=t;
  p=1.0;
  for (t=n2+1;t<=n1;t++)
  p=p*(double) t;
  return 1.0/p;
  }

  p=1.0;
  for (t=n2+1;t<=n1;t++)
  p=p*(double) t;
  return p;

}
```

`redMasse` berechnet die reduzierte Masse des Systems in Einheiten der Elektronenmasse `ME`; dazu müssen die Massen der Atome A und B in `amu` angegeben werden.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double redMasse(double m1, double m2)
{
        return (((m1*m2)/(m1+m2))*(AMU/ME));
}
```

Die normierte Dichteverteilungsfunktion f(v) der metastabilen Atome für die longitudinale Geschwindigkeit hat Überschallcharakter und kann durch folgende Funktion beschrieben werden:

$$f(v) = K \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m}{2kT_{\|}}(v-u)^2\right). \tag{D.2}$$

Dabei bezeichnet m die Masse der Atome, k die Boltzmannkonstante und T die charakteristische (longitudinale) Düsenstrahltemperatur. Der Parameter u wird als Strahlgeschwindigkeit bezeichnet. Aus der Bedingung

$$\int_0^\infty f(v)dv = 1 \tag{D.3}$$

ist die Konstante K für einen Düsenstrahl gegeben durch

$$K = \frac{\sqrt{\frac{m}{2\pi kT_{\|}}}}{\frac{kT_{\|}}{m} + u^2} \tag{D.4}$$

Für die normierte Dichteverteilungsfunktion f_R(v) der Rydbergatome wird folgendes angenommen:

$$f_R(v) = K_R \frac{1}{v} f(v) \tag{D.5}$$

Dabei gilt für die Konstante K_R:

$$K_R = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{1}{v} f(v)dv} = \frac{K}{\beta(\overline{v} - u)} \tag{D.6}$$

wobei $\overline{v}$ der mittleren Geschwindigkeit der metastabilen Atome entspricht. Die Funktion `f_von_v` berechnet die normierte Dichteverteilung f(v) für metastabile Atome (r=0) oder für Rydbergatome (r=1). `fv_von_v` bestimmt die mittlere Geschwindigkeit $\overline{v}$ der metastabilen Atome.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double fv_von_v(double m, double T, double u)
{
  double deltav,iv,beta,v;int i;

  m=m*AMU;
  beta=(m/(2.0*kB*T));
  if (u==0)
    {
      deltav=3*sqrt(2.0*kB*T/m)/1000;
      iv=0;
      for (i=1;i<=1000;i++)
       {
         v=i*deltav;
         iv=iv+v*v*v*exp(-beta*(v-u)*(v-u));
       }
       return iv*deltav*4.0*sqrt(m/(2.0*kB*T))
           *m/(2.0*kB*T)/sqrt((double) PI);
    }
    else
```

```
      {
         deltav=2.0*u/1000;
         iv=0;
         for (i=1;i<=1000;i++)
         {
           v=i*deltav;
           iv=iv+v*v*v*exp(-beta*(v-u)*(v-u));
         }
         return iv*deltav*sqrt(m/(2.0*PI*kB*T))/((kB*T/m)+u*u);
       }
}

double f_von_v(double v, double m, double T, double u,int r)
{
  double beta;
  if (r==0)
  {
  if (v==0) return 0;
  {
  m=m*AMU;
  beta=(m/(2.0*kB*T));
  if (u==0)
  return 4.0*sqrt(m/(2.0*kB*T))
          *m/(2.0*kB*T)/sqrt((double) PI)*v*v*exp(-beta*v*v);
  return sqrt(m/(2.0*PI*kB*T))/((kB*T/m)+u*u)
          *v*v*exp(-beta*(v-u)*(v-u));
  }
  }
  else
  {if (v==0) return 0;
  {
  m=m*AMU;
  beta=(m/(2.0*kB*T));

  return v*exp(-beta*(v-u)*(v-u))*(sqrt(m/(2.0*PI*kB*T))
         /((kB*T/m)+u*u))/(beta*(fv_von_v(m/AMU,T,u)-u));
  }
}
}
```

`fn_von_v` berechnet das Integral $\int_0^\infty f(v)\, dv$.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double fn_von_v(double m, double T, double u,int r)
{
  double deltav,iv,beta,v;int i;

  m=m*AMU;
  beta=(m/(2.0*kB*T));
  if (r==0)
  {
    if (u==0)
    {
      deltav=3*sqrt(2.0*kB*T/m)/1000;
      iv=0;
      for (i=1;i<=1000;i++)
       {
         v=i*deltav;
         iv=iv+v*v*exp(-beta*(v-u)*(v-u));
       }
       return iv*deltav*4.0*sqrt(m/(2.0*kB*T))
          *m/(2.0*kB*T)/sqrt((double) PI);
    }
    else
    {
       deltav=2.0*u/1000;
       iv=0;
       for (i=1;i<=1000;i++)
       {
         v=i*deltav;
         iv=iv+v*v*exp(-beta*(v-u)*(v-u));
       }
       return iv*deltav*(sqrt(m/(2.0*PI*kB*T))/((kB*T/m)+u*u));
     }
   }
   else
   {
       deltav=2.0*u/1000;
       iv=0;
       for (i=1;i<=1000;i++)
       {
         v=i*deltav;
         iv=iv+v*exp(-beta*(v-u)*(v-u))*(sqrt(m/(2.0*PI*kB*T))/
         ((kB*T/m)+u*u))/(beta*(fv_von_v(m/AMU,T,u)-u));
       }
       return iv*deltav;
   }
}
```

Im Kreuzstrahlexperiment gilt für die Dichteverteilung $f(v_{rel})$ der relativen Geschwindigkeit v_{rel}:

$$f_v(v_{rel}) = \int_0^{PI/2} v_{rel}\ f_{v_1}(v_{rel}\ cos(\alpha))\ f_{v_2}(v_{rel}\ sin(\alpha))\ d\alpha \tag{D.7}$$

$f(v_{rel})$ wird durch die Funktion `f_von_vr` bestimmt und `fn_von_vr` berechnet das Integral $\int_0^{\infty} f(v_{rel})\ dv_{rel}$.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double f_von_vr(double vr,double m1,double T1,double u1,int r1,
                double m2,double T2,double u2,int r2)
{
  double alpha;
  double deltaa;
  double ia;
  int i;

  deltaa=(PI/2.0)/300;
  ia=0;
  for (i=1;i<=300;i++)
  {
  alpha=(i-0.5)*deltaa;
  ia=ia+vr*f_von_v(vr*cos(alpha),m1,T1,u1,r1)
        /fn_von_v(m1,T1,u1,r1)
        *f_von_v(vr*sin(alpha),m2,T2,u2,r2)
        /fn_von_v(m2,T2,u2,r2);
  }
  return ia*deltaa;
}

double fn_von_vr(double m1,double T1,double u1,int r1,double m2,
                 double T2,double u2,int r2)
{
  double deltavr;
  double ivr;
  double v1;
  double v2;
  double hilf;
  int i;

  if (u1==0)
    v1=sqrt(2.0*kB*T1/m1);
  else
    v1=u1;
  if (u2==0)
    v2=sqrt(2.0*kB*T2/m2);
  else
    v2=u2;
  deltavr=3*sqrt(v1*v1+v2*v2)/1000;
```

```
    ivr=0;
    for (i=1;i<=1000;i++)
    {
    hilf=(i-0.5)*deltavr;
    ivr=ivr+f_von_vr(hilf,m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2);
    }
  return ivr*deltavr;
}
```

Die Funktion `f_von_E` berechnet die Energieverteilung $f(E)$ aus der bekannten Dichteverteilung $f(v)$ nach

$$f\left(E\right) = \frac{1}{m}\frac{f\left(v\right)}{v} \tag{D.8}$$

und `fn_von_E` berechnet das Integral $\int_0^\infty f(E)\,dE$.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double f_von_E(double En,double m,double T,double u,int r)
{
  double hilf;

  if (En==0) return 0;
  hilf=sqrt(2.0*En*E*1e-3/(m*AMU));
  return f_von_v(hilf,m,T,u,r)/((m*AMU)*hilf);
}

double fn_von_E(double m,double T,double u,int r)
{
  double deltae;double ie;double e;int i;

  if (u==0)
    e=10*kB*T/E*1e3;
  else
    e=5*(m*AMU)*u*u/E*1e3;
  deltae=e/1000;
  ie=0;
  for (i=1;i<=1000;i++)
  ie=ie+f_von_E(i*deltae,m,T,u,r);
  return ie*deltae*1e-3*E;
}
```

Die Funktione `f_von_Er` bestimmt die Energieverteilung im Kreuzstrahlexperiment nach

$$f\left(E_{rel}\right)=\frac{1}{\mu}\frac{f\left(v_{rel}\right)}{v_{rel}}$$

und `fn_von_Er` das Integral $\int_0^\infty f\left(E_{rel}\right)\, dE_{rel}$.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double f_von_Er(double En,double m1,double T1,double u1,int r1,
                double m2,double T2,double u2,int r2)
{
  double hilf,mu;

  if (En==0) return 0;
  mu=redMasse(m1,m2)*ME;
  hilf=sqrt(2.0*En*E*1e-3/mu);
  return f_von_vr(hilf,m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2)/(mu*hilf);
}

double fn_von_Er(double m1,double T1,double u1,int r1,double m2,
                 double T2,double u2,int r2)
{
  double deltae;double ie;double e1;double e2;int i;

  if (u1==0)
    e1=10*kB*T1/E*1e3;
  else
    e1=5*(m1*AMU)*u1*u1/E*1e3;
  if (u2==0)
    e2=10*kB*T2/E*1e3;
  else
    e2=5*(m2*AMU)*u2*u2/E*1e3;
  deltae=(e1+e2)/1000;
  ie=0;
  for (i=1;i<=1000;i++)
  ie=ie+f_von_Er(i*deltae,m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2);
  return ie*deltae*1e-3*E;
}
```

`M_von_E` berechnet die mittlere kinetische Energie $\overline{E}$ der Energieverteilung f_E(E) eines einzelnen Atomstrahls:

$$\overline{E} = \int_0^\infty E\, f_E(E)\, dE$$

`M_von_Er` berechnet die mittlere kinetische Energie $\overline{E_{rel}}$ im Kreuzstrahlexperiment:

$$\overline{E_{rel}} = \int_0^\infty E_{rel}\, f_E(E_{rel})\, dE_{rel}$$

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double M_von_E(double m,double T,double u,int r)
{
  double deltae;
  double ie;
  double e;
  int i;

  if (u==0)
    e=10*kB*T/E*1e3;
  else
    e=5*(m*AMU)*u*u/E*1e3;
  deltae=e/1000;
  ie=0;
  for (i=1;i<=1000;i++)
  ie=ie+f_von_E(i*deltae,m,T,u,r)*i*deltae;
  return ie*deltae*1e-3*E;
}

double M_von_Er(double m1,double T1,double u1,int r1,double m2,
                double T2,double u2,int r2)
{
  double deltae;double ie;double e1;double e2;int i;

  if (u1==0)
    e1=10*kB*T1/E*1e3;
  else
    e1=5*(m1*AMU)*u1*u1/E*1e3;
  if (u2==0)
    e2=10*kB*T2/E*1e3;
  else
    e2=5*(m2*AMU)*u2*u2/E*1e3;
  deltae=(e1+e2)/1000;
  ie=0;
  for (i=1;i<=1000;i++)
  ie=ie+f_von_Er(i*deltae,m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2)*i*deltae;
  return ie*deltae*1e-3*E;
}
```

Die Funktion `R` bestimmt den Kreuzungsradius R_c

$$R_c = \frac{1}{IP - EA}$$

Dabei ist IP das Ionisierungspotential des Rydbergatoms A^{**} und EA die Bindungsenergie des Elektrons im negativen Ion B^-.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double R(int I, int J)
{
  double nstern;

  if (li[I]<=4) nstern=ni[I]-QD[li[I]];
  else
  nstern=ni[I];
        return 1.0/((1.0/(2.0*nstern*nstern))-EA[J]);
}
```

`VCou` berechnet das Coulomb-Potential in meV.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double VCou(double x, int i, int j)
{
        double hilf;
        hilf=RC[i][j];
        return -E/(4*PI*E0*(hilf-x)*a0)*1e3;
}
```

`VZ` berechnet das Zentrifugalpotential in meV; α: Polarisierbarkeit, l=1.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double VZ(double x)
{
        return (-159/(8*PI*E0*x*x*x*x*a0))*E*1e3+(H0/(2.0*PI))
                 *(H0/(2.0*PI))/(ME*x*x*a0*a0)/E*1e3;
}
```

Effektives Potential

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double Veff(double x, int i, int j)
{
        return VCou(x,i,j)+VZ(x);
}
```

Tunnelwahrscheinlichkeit

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double P(int i, int j)
{
        int k;
        int max;
        double z;
        double y;
        double hilf;
        max=int(RC[i][j]);
        z=0;
        for (k=5;k<=max;k++)
        {
                y=(Veff((double) k,i,j)*1e-3*E+IP[i]*AU*E);
                if (y>0)
                {
                        hilf=2.0*ME*y;
                        z=z+sqrt(hilf);
                }
        }
        return 4*PI/H0*z*a0;
}

double Tunnel(int i, int j)
{
        return exp(-P(i,j));
}
```

`vr` berechnet die Radialgeschwindigkeit v_{R_c} am Kreuzungspunkt R_c, die gegeben ist durch:

$$v_{R_c}(b) = \left[\frac{2}{\mu}\left(E_{kin,0} + \frac{1}{2n^2} - \frac{1}{2{n_0}^2}\right)\left(1 - \frac{b^2}{{R_c}^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{D.9}$$

μ: reduzierte Masse in (ME), $E_{kin,0}$: kinetische Energie im Anfangskanal in (AU), R_c: Kreuzungsradius in (a_0).

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double vr(int I, int J, int K)
{
        return sqrt(2.0/mu*((En[K]-IP[in]+IP[I])
                *(1.0-b*b/(RC[I][J]*RC[I][J]))));
}
```

Die Funktion `Lag` berechnet das Laguerrepolynom, `NF` den Normierungsfaktor der Radialwellenfunktion `Chi`.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double Lag(int r, int s, double z)
{
  double hilf;
  int g;

  hilf=0;
  for (g=0;g<=(r-s);g++)
  {
  hilf=hilf+1.0/fakul(r-g,1)*fakul(r,r-g-s)*pow((-1),(r+g))/
  (fakul(g,1))*pow(z,(r-g-s));
  }
        return hilf;
}

double NF(int i)
{
        return sqrt(1.0/fakul((ni[i]+li[i]),(ni[i]-li[i]-1)))
               *sqrt(2.0/ni[i])*(2.0/ni[i])/(sqrt(2.0*ni[i]));
}

double Chi(int I,double x)
{
  double y;

  y=(2*x/ni[I]);
        return NC[I]*pow(y,li[I])*exp(-x/ni[I])
               *Lag(ni[I]+li[I],2*li[I]+1,y);
}
```

Die Funktion `Find` sucht in der sortierten Liste der Rydbergzustände $\mathrm{A}^{**}(nl)$ die Nummer des gewünschten Zustands $\mathrm{A}^{**}(n_0 l_0)$; diese Funktion ist erforderlich, um zur Berücksichtigung des Quantendefekts die gemittelte Radialwellenfunktion `Chigem` zu bestimmen.

$\langle$*Die Funktionen*$\rangle$ $+\equiv$

```
double Find(int n0, int l0)
{
  int h;

  if (nmin>n0) return 500;
  if (n0>nmax) return 500;

  for (h=0;h<=Imax-1;h++)
  if (ni[h]==n0)
  {
  if (li[h]==l0)
  return h;
  }
  return 0;
}

double Chigem(int I, double x)
{
  int nstern, i1,i2;
  double h1,h2;

  if (li[I]<=3)
  {
    nstern=(int) floor(ni[I]-QD[li[I]]);
    h1=(double) ni[I]-QD[li[I]]-nstern;
    h2=1-h1;
    i1=(int) Find(nstern,li[I]);
    i2=(int) Find(nstern+1,li[I]);

    return h2*Chi(i1,x)+h1*Chi(i2,x);
  }
    return Chi(I,x);
}
```

Die Funktion `Hic` berechnet das Kopplungsmatrixelement H_{ic}.

NW: Normierungskonstante, TE: Funktion `L`, l: Bahndrehimpuls des Rydbergzustands, Bahndrehimpuls des Endzustands =1, m: Betrag der Magnetquantenzahl.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double L(int I)
{
        return sqrt(3.0*(2.0*li[I]+1.0)*fakul((li[I]+m),1)
               *fakul((1+m),1)/(fakul((li[I]-m),1)
               *fakul((1-m),1)));
}

double Hic(int I, int J)
{
        if (m==0)
        return NW[J]*TE[I]/2.0*CIG[I][J]*cos(teta);
        if (m==1)
        return NW[J]*TE[I]/
               (2.0*(2.0*sqrt(2.0*EA[J])*RC[I][J]))
               *sin(teta)*CIG[I][J];
        if (m>=2)
          return 0;
        else
          return 0;
}
```

Die Funktion `pic` bestimmt die Landau-Zener-Übergangswahrscheinlichkeit.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double pic(int I, int J, int K)
{
  double hilf;

  if (b>(RC[I][J]-1e-15)) return 1.0;

  if (Kopp==0)
  hilf=2.0*PI*Hic(I,J)*Hic(I,J)*RC[I][J]*RC[I][J]/vr(I,J,K);
  else
  hilf=2.0*PI*(J+1.0)/3.0*Hic(I,J)*Hic(I,J)
       *RC[I][J]*RC[I][J]/vr(I,J,K);

  return exp(-hilf);
}
```

`Ianzahl` berechnet die Anzahl aller Rydbergzustände für vorgegebenes n_{min} und n_{max}.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
int Ianzahl(int nmin, int nmax)
{
  int hilf;
  int g,h;

  hilf=0;
  for (g=nmin;g<=nmax;g++)
  {
    for (h=0;h<=(g-1);h++)
    {
      hilf=hilf+1;
    }
  }
        return hilf;
}
```

Die Funktion P_von_b berechnet die Wahrscheinlichkeit, daß unter Berücksichtigung von mehreren ionischen Zuständen und vielen Rydbergzuständen ein Ionenpaar gebildet wird. Es gilt:

$$P\left(b,v_{rel}\right)=p\left(n_0l_0\right)\left(1-p\left(n_0l_0\right)\right)\prod_{|V_i(nl)|<|V_i(n_0l_0)|}^{nl}\left(1-p\left(nl\right)\right) \tag{D.10}$$
$$\times\left[1+\sum_{|V_i(n_0l_0)|<|V_i(nl)|}^{nl}\left(p\left(nl\right)^2\prod_{|V_i(n_0l_0)|<|V_i(n'l')|<|V_i(nl)|}^{n'l'}\left(1-p\left(n'l'\right)\right)^2\right)\right]$$

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double P_von_b(int I0, int Jmax, int K)
{
  int d,f;

  for (d=0;d<=Imax-1;d++)
  {
    for (f=0;f<=Jmax;f++)
    SP[d][f]=0;
  }

  for (d=0;d<=Imax;d++)
  {
    for (f=0;f<=Jmax-1;f++)
    PF[d][f]=0;
  }

  SP[I0][0]=1;

  for (d=1;d<=Jmax;d++)
  SP[I0][d]=SP[I0][d-1]*pic(I0,d-1,K);

  for (d=0;d<=Jmax-1;d++)
  PF[I0][d]=SP[I0][d]*(1.0-pic(I0,d,K));

  for (d=1;d<=(I0-nmin-2);d++)
  {
     for (f=1;f<=Jmax;f++)
     {
     SP[I0-d][f]=SP[I0-d][f-1]*pic(I0-d,f-1,K)
                 +PF[I0-d+1][f-1]*(1.0-pic(I0-d,f-1,K));
     }
     for (f=0;f<=Jmax-1;f++)
     {
     PF[I0-d][f]=SP[I0-d][f]*(1.0-pic(I0-d,f,K))
                 +PF[I0-d+1][f]*pic(I0-d,f,K);
     }
  }
```

```
     for (d=(nmin+2);d<=(Imax-1);d++)
    {

       for (f=Jmax-1;f>=0;f--)
       {
         SP[d][f]=PF[d][f]*(1.0-pic(d,f,K))
                  +SP[d][f+1]*pic(d,f,K);
       }
       for (f=Jmax-1;f>=0;f--)
         PF[d+1][f]=PF[d][f]*pic(d,f,K)
                    +SP[d][f+1]*(1.0-pic(d,f,K));
    }

          return 1;
  }
```

Die Funktion `niv` bestimmt die Ionisierungspotentiale IP der Rydbergzustände und sortiert die Zustände.

⟨*Die Funktionen*⟩+≡

```
double niv(int nmin, int nmax)
{
  int h,g,q,s,t,p;
  double f,nstern;

  q=0;
  for (h=nmin;h<=nmax;h++)
    for (g=m;g<=(h-1);g++)
    {
      if (g<=3)
      nstern=h-QD[g];
      else
      nstern=h;
      IP[q]=1.0/(2.0*nstern*nstern);
      ni[q]=h;
      li[q]=g;

      for (s=q;s>=1;s--)
      {
        if (IP[s]>IP[s-1])
        {
          f=IP[s-1];
          t=ni[s-1];
          p=li[s-1];
          IP[s-1]=IP[s];
          ni[s-1]=ni[s];
          li[s-1]=li[s];
          IP[s]=f;
          ni[s]=t;
          li[s]=p;
        }
      }
      q=q+1;
    }
  return 5;
}
```

Das Hauptprogramm

⟨*Das Hauptprogramm*⟩≡

```
int main()
{
        double hilf1,hilf2,hilf3,hilf4,hilf5,hilf6,hilf7,
               hilf8,hilf9,hilf10,hilf11,m1,T1,u1,m2,
               T2,u2,test,dv;
        int r,p,q,d,r1,r2,l,m0;
        char datei[255];

        cout << "\nRate -- Ein Programm zur Berechnung von
                    Wirkungsquerschnitten";
        cout << "\nund Ratenkoeffizienten für
                    Ladungstransferprozesse der Art";
        cout << "\nA**(nl) + B -> A^+ + B^- \n\n";

        cout << "\nWas soll berechnet werden ?\n\n";

        cout << "\n(1) Geschwindigkeitsverteilung\n";

        cout << "\n(2) Potential\n";

        cout << "\n(3) Wirkungsquerschnitt bei mehrfacher
                        Kurvenkreuzung und fester Energie\n";

        cout << "\n(4) Wirkungsquerschnitt bei einfacher
                        Kurvenkreuzung und fester Energie\n";

        cout << "\n(5) Ratenkoeffizient bei
                        Mehrfachkurvenkreuzungen\n";

        cin >> p;

        switch (p) {
        case 1:

                cout << "\nWas soll berechnet werden ?";

                cout << "\n(1) Geschwindigkeits- und
                            Energieverteilung eines Atomtrahls
                            (Düsenstrahl oder effusiv)?\n\n";

                cout << "\n(2) Verteilung der relativen
                            Geschwindigkeit und Energie
                            im Kreuzstrahlexperiment ?";

                cin >> p;
```

```
if (p>3) cout << "\nFalsche Eingabe !\n";
if (p<1) cout << "\nFalsche Eingabe !\n";

switch (p)
{
case 1:
{
        double m,T,u,Ene,fE,v,fv,normv,norme,
               hilf,Mittel;
        int j,r;int Anz;

        cout << "\nBitte die Strahlparameter der
                   Atome eingeben:";
        cout << "\n(m[amu] T[K] u[m/s]
                  r:0 metastabile Atome,
                  1: Rydbergatome))\n";
        cin >> m;
        cin >> T;
        cin >> u;
        cin >> r;

        cout << "\nBitte Anzahl der Schritte
                   angeben :\n";
        cin >> Anz;

        cout << "\nBitte den Namen der
                   Ausgabedatei angeben :\n";
        cin >> datei;

        normv=fn_von_v(m,T,u,r);
        norme=fn_von_E(m,T,u,r);
        Mittel=M_von_E(m,T,u,r);

        ofstream t(datei);

        t << "\n#m(A) = " << m << "(amu)"
          << "\n#T(A) = " << T << "K"
          << "\n#u(A) = " << u << "(m/s)"
          << "\n#0:A*, 1:A** :" << r << flush;
        t << "\n#" << flush;
        t << "\n#Normierung der v-Verteilung:"
          << ' ' << normv << flush;
        t << "\n#Normierung der E-Verteilung:"
          << ' ' << norme << flush;
        t << "\n#Mittlere Energie :" << ' '
          << Mittel << flush;
        t << "\n#";
        t << "\n#v(m/s)" << "       "
          << "f(v)(1/(m/s))" << "       "
```

```
                  << "E(meV)" << "      "
                  << "f(E)(1/(meV))" << '\n' << flush;


            if (u==0)
                    hilf=5*sqrt(2.0*kB*T/(m*AMU))/Anz;
            else
                    hilf=3*u/Anz;
            for (j=0;j<=Anz;j++)
            {
                    v=hilf*j;
                    fv=f_von_v(v,m,T,u,r);
                    Ene=0.5*(m*AMU)*v*v/E*1e3;
                    fE=f_von_E(Ene,m,T,u,r);

                    t << v << "    " << fv << "    "
                      << Ene << "    " << fE*E*1e-3
                      << '\n' << flush;
                    cerr << j << '\n' << flush;
            }
    }
    break;

    case 2:
    {
            double Erel,fErel,vrel,fvrel,E1,E2,m1,
                   m2,T1,T2,u1,u2;
            double normv,norme,mu,Mittel;

            int j,r1,r2,Anz;

            cout << "\nBitte die Strahlparameter
                       der Atome A eingeben:";
            cout << "\n(m1[amu] T1[K] u1[m/s]
                        0:A* 1:A**)\n";
            cin >> m1;
            cin >> T1;
            cin >> u1;
            cin >> r1;

            cout << "\nBitte die Strahlparameter
                       der Atome B eingeben:";
            cout << "\n(m2[amu] T2[K] u2[m/s]
                        0:A* 1:A**)\n";
            cin >> m2;
            cin >> T2;
            cin >> u2;
            cin >> r2;
            cout << "\nBitte Anzahl der Schritte
```

```
                                    angeben:\n";
                         cin >> Anz;
                         cout << "\nBitte den Namen der
                                    Ausgabedatei angeben :\n";
                         cin >> datei;

mu=redMasse(m1,m2)*ME;
normv=fn_von_vr(m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2);
norme=fn_von_Er(m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2);
Mittel=M_von_Er(m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2);

ofstream t(datei);

t << "\n#m(A) = " << m1 << "(amu)" << ' ' << "\n#m(B) = " << m2;
t << "(amu)" << "\n#T(A) = " << T1 << 'K' << ' ' << "T(B) = ";
t << T2 << 'K' << "\n#u(A) = " << u1 << "(m/s)" << ' ' ;
t << "u(B) = " << u2 << "(m/s)" << "A: " << r1 << " B: "
  << r2 << "\n#" << flush;
t << "\n#" << flush;
t << "\n#Normierung der v-Verteilung:" << ' ' << normv
<< "\n#" << flush;
t << "\n#Normierung der E-Verteilung:" << ' '
 << norme << "\n#"
 << flush;
t << "\n#Mittlere Energie :" << ' ' << Mittel << "\n#" << flush;
t << "\n#";
t << "\n#vrel(m/s)" << "     " << "f(vrel)" << "     " ;
t << "Erel(meV)" << "     " << "f(Erel)" << "\n#" << flush;

if (u1==0)
{
        E1=3*kB*T1/E*1e3;
}
else
{
        E1=3*(m1*AMU)*u1*u1/E*1e3;
}
if (u2==0)
{
E2=3*kB*T2/E*1e3;
}
else
{
E2=3*(m2*AMU)*u2*u2/E*1e3;
}

for (j=0;j<=Anz;j++)
{
Erel=(E1+E2)/Anz*j;
```

```
vrel=sqrt(2.0*Erel*E*1e-3/mu);
fvrel=f_von_vr(vrel,m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2);
fErel=f_von_Er(Erel,m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2);

t << vrel << "    " << fvrel << "    " << Erel << "    "
 << fErel*E*1e-3 << '\n' << flush;
cerr << j << '\n' << flush;
}
}
}

                break;

        case 2:
{
        int p;
        int k;
        int l;
        double h1,h2,h3, qude;
        char datei[255];

        cout << "\n(1) Potential berechnen\n\n";
        cout << "\n(2) Tunnelwahrscheinlichkeit berechnen\n\n";

        cin >> p;
        if (p>2) cout << "\nFalsche Eingabe !\n";
        if (p<1) cout << "\nFalsche Eingabe !\n";

        switch (p)
        {
        case 1:
        {
                cout << "\nDateinamen angeben \n";
                cin >> datei;
                cout << "\nHauptquantenzahl angeben\n";
                cin >> k;
                cout << "\nQuantendefekt angeben\n";
                cin >> qude;
                cout << "\nElektronenaffinität angeben (meV)\n";
                cin >> h1;

                EA[0]=h1*1e-3/AU;
                IP[0]=(13.6/AU)/((k-qude)*(k-qude));
                RC[0][0]=1.0/fabs(IP[0]-EA[0]);

                ofstream t(datei);
                for (k=1;k<=int(RC[0][0]);k++)
                {
                        h1=VCou((double) k,0,0);
```

```
                        h2=VZ((double) k);
                        h3=Veff((double) k,0,0);
                        t << k << " " << h1 << " "
                          << h2 << " " << h3 << '\n';
                }
        }
        break;

        case 2:
        {
                int nmin;
                int nmax;
                cout << "\nDateinamen angeben \n";
                cin >> datei;
                cout << "\nMinimale und maximale Hauptquantenzahl
                           angeben\n";
                cin >> nmin;
                cin >> nmax;
                cout << "\nQuantendefekt angeben\n";
                cin >> qude;
                cout << "\nElektronenaffinität angeben (meV)\n";
                cin >> h1;

                EA[0]=h1*1e-3/AU;

                ofstream t(datei);

                for (l=nmin;l<=nmax;l++)
                {
                        IP[l-nmin]=(13.6/AU)/((l-qude)*(l-qude));
                        RC[l-nmin][0]=1.0/fabs(IP[l-nmin]-EA[0]);
                        h1=P(l-nmin,0);
                        TW[l-nmin][0]=Tunnel(l-nmin,0);
                        t << l << " " << IP[l-nmin] << " "
                          << RC[l-nmin][0] << " " << h1 << " "
                          << TW[l-nmin][0] << '\n';
                }

        }
}
break;


case 3:
{
        cout << "\nBitte die beiden Massen angeben [amu] \n";
        cin >> m1;
        cin >> m2;
```

```
cout << "\nBitte die Stoßenergie angeben (meV) \n";
cin >> En[0];

cout << "\nBitte nmin und nmax angeben \n";
cin >> nmin;
cin >> nmax;

cout << "\nBitte Art der Kopplung angeben
           (0 1:1; 1 2/3:1/3)\n";
cin >> Kopp;

cout << "\nBitte Anzahl der ionischen Zustände
           angeben (1,2)\n";
cin >> Jmax;

for (p=1;p<=Jmax;p++)
{
        cout << "\nBitte die Elektronenaffinität
                   (meV) angeben \n
                 \n (höchster Wert zuerst)\n";
        cin >> EA[p-1];
}

for (p=1;p<=Jmax;p++)
{
        cout << "\nBitte die Normierungskonstanten
                   angeben \n
                 \n(Wert der höchsten EA zuerst)\n";
        cin >> NW[p-1];
}

cout << "\nBitte l und m angeben \n";
cin >> l;
cin >> m;

cout << "\nDateinamen angeben \n";
cin >> datei;

QD[0]=1.3215;
QD[1]=0.51;
QD[2]=0.024;
QD[3]=0.0;

En[0]=En[0]*1e-3/AU;
mu=(m1*m2)/(m1+m2)*AMU/ME;
      V[0]=sqrt(2.0*En[0]/mu)*V1;

niv(nmin,nmax);
```

```
Imax=Ianzahl(nmin,nmax);
EA[0]=EA[0]*1e-3/AU;
EA[1]=EA[1]*1e-3/AU;
for (r=0;r<=Imax-1;r++)
{
        for (p=0;p<=Jmax-1;p++)
        {
                RC[r][p]=1.0/fabs(IP[r]-EA[p]);

        }
}

for (p=0;p<=Imax-1;p++)
{
        TE[p]=L(p);
        NC[p]=NF(p);
        for (r=0;r<=Jmax-1;r++)
        {
                CI[p][r]=Chi(p,RC[p][r]);
        }
}

for (p=(nmin+2);p<=(Imax-1);p++)
{
        for (r=0;r<=Jmax-1;r++)
                CIG[p][r]=Chigem(p,RC[p][r]);
}

for (p=(nmin+2);p<=(Imax-1);p++)
{
        for (r=0;r<=Jmax-1;r++)
        {

                H[p][r]=Hic(p,r);
        }
}

ofstream t(datei);

t << "#" << Imax << "   " << Jmax << '\n' << flush;
t << "#" << EA[0]*AU*1e3 << "   " << EA[1]*AU*1e3
  << '\n' << flush;
t << "#" << NW[0] << "   " << NW[1] << '\n' << flush;

for (ip=nmin+2;ip<=nmax;ip++)
{
        in=(int) Find(ip,l);
        hilf1=0;
        hilf2=0;
```

```
                hilf3=0;
                hilf4=0;
                hilf5=0;
                hilf6=0;
                hilf7=0;
                hilf8=0;
                hilf9=0;
                hilf10=0;


                        if (En[0]>(1.0/RC[in][0]+1e-15))
                        {
                                b=0;
                                hilf1=0;
                                hilf2=0;
                                hilf4=0;
                                hilf5=0;

                                for (r=1;r<=intb;r++)
                                {
                                  b=(r-0.5)*(RC[in][0]
                                    /(intb+1e-15));
                                  hilf2=0;
                                  hilf3=0;

                                  hilf9=0;
                                  for (q=1;q<=intw;q++)
                                  {
                                    teta=(q-0.5)*PI/intw;
                                    hilf1=hilf1
                                          +P_von_b(in,Jmax,0);
                                    hilf2=hilf2
                                          +PF[Imax-2*nmax][0]
                                          *sin(teta);
                                    hilf3=hilf3
                                          +PF[Imax-2*nmax][1]
                                          *sin(teta);
                                   }

                                hilf4=hilf4+hilf2*b;
                                if (En[0]>(1.0/RC[in][1]+1e-15))
                                hilf5=hilf5+hilf3*b;
                                else hilf5=0;

                                }
                         }

        hilf6=1.0/(2.0*l+1.0)*PI*(hilf4)*RC[in][0]/(intb+1e-15)
              *PI/intw*a0*a0*1e4;
```

```
        hilf7=1.0/(2.0*l+1.0)*PI*(hilf5)*RC[in][0]/(intb+1e-15)
              *PI/intw*a0*a0*1e4;

        t << in << "  " << ni[in]-QD[li[in]] << "   " << li[in]
          << "   " << m << "     " << hilf6 << "   " << hilf7
          << '\n' << flush;
        cerr << ni[in] << '\n' << flush;
        }
}


 break;



case 4:
{
cout << "\nBitte die beiden Massen angeben [amu] \n";
        cin >> m1;
        cin >> m2;

        cout << "\nBitte die Stoßenergie angeben (meV) \n";
        cin >> En[0];

        cout << "\nBitte nmin und nmax angeben \n";
        cin >> nmin;
        cin >> nmax;

        cout << "\nBitte Art der Kopplung angeben
                   (0 1:1; 1 2/3:1/3)\n";
        cin >> Kopp;

        cout << "\nBitte Anzahl der ionischen Zustände
                   angeben (1,2) \n";
        cin >> Jmax;

        for (p=1;p<=Jmax;p++)
        {
                cout << "\nBitte die Elektronenaffinität
                           (meV) angeben \n
                         \n (höchster Wert zuerst)\n";
                cin >> EA[p-1];
        }

        for (p=1;p<=Jmax;p++)
        {
                cout << "\nBitte die Normierungskonstanten
                           angeben \n
                         \n (Wert der höchsten EA zuerst)\n";
```

```
                cin >> NW[p-1];
        }

        cout << "\nBitte l und m angeben \n";
        cin >> l;
        cin >> m;

        cout << "\nDateinamen angeben \n";
        cin >> datei;


        ofstream t(datei);

        QD[0]=1.3215;
        QD[1]=0.51;
        QD[2]=0.024;
        QD[3]=0.0;

        En[0]=En[0]*1e-3/AU;
        mu=(m1*m2)/(m1+m2)*AMU/ME;

        niv(nmin,nmax);

        Imax=Ianzahl(nmin,nmax);
        t << Imax << '\n' << flush;
        EA[0]=EA[0]*1e-3/AU;
        EA[1]=EA[1]*1e-3/AU;
        for (r=0;r<=Imax-1;r++)
        {
                for (p=0;p<=Jmax-1;p++)
                {
                        RC[r][p]=1.0/fabs(IP[r]-EA[p]);

                }
        }

        for (p=0;p<=Imax-1;p++)
        {
                TE[p]=L(p);
                NC[p]=NF(p);
                for (r=0;r<=Jmax-1;r++)
                {
                        CI[p][r]=Chi(p,RC[p][r]);

                }
        }

        for (p=(2*nmin+2);p<=(Imax-1);p++)
        {
```

```
        for (r=0;r<=Jmax-1;r++)
                CIG[p][r]=Chigem(p,RC[p][r]);

}

for (p=(2*nmin+2);p<=(Imax-1);p++)
{
        teta=0;
        for (r=0;r<=Jmax-1;r++)
        {

                H[p][r]=Hic(p,r);
        }

}
t << EA[0]*AU*1e3 << "    " << EA[1]*AU*1e3 << "    "
  << En[0]*AU*1e3 << "  m= " << m << '\n' << flush;


for (ip=nmin+2;ip<=nmax;ip++)
{
        in=(int) Find(ip,l);
        hilf1=0;
        hilf2=0;
        hilf3=0;
        hilf4=0;
        hilf5=0;
        hilf6=0;
        hilf7=0;
        hilf8=0;


        if (En[0]>(1.0/RC[in][0]+1e-15))
        {
                b=0;
                hilf1=0;
                hilf2=0;
                hilf3=0;
                hilf4=0;
                hilf5=0;
                hilf6=0;
                hilf7=0;

                for (r=1;r<=intb;r++)
                {
                  b=(r-0.5)*(RC[in][0]/(intb+1e-15));
                  hilf2=0;
                  hilf3=0;
```

```
                            for (q=1;q<=intw;q++)
                            {
                               teta=(q-0.5)*PI/intw;
                               if (Jmax==1)
                                   {
                                    hilf2=hilf2+pic(in,0,0)
                                          *(1-pic(in,0,0))
                                          *sin(teta);
                                    hilf3=0;
                                   }
                               else
                                   {
                                    hilf2=hilf2+(1-pic(in,1,0)
                                          +pic(in,1,0)
                                          *pic(in,1,0))*pic(in,0,0)
                                          *(1-pic(in,0,0))*sin(teta);
                                    hilf3=hilf3+pic(in,0,0)
                                          *pic(in,1,0)
                                          *(1-pic(in,1,0))*sin(teta);
                                   }
                             }
                               hilf4=hilf4+hilf2*b;
                               hilf5=hilf5+hilf3*b;

                          }
                  hilf6=hilf6+(hilf4);
                  hilf7=hilf7+(hilf5);


                  }
          hilf1=2.0*PI/(2.0*l+1.0)*(hilf6)*a0*a0*RC[in][0]
                /(intb+1e-15)*PI/intw*1e4;
          hilf2=2.0*PI/(2.0*l+1.0)*(hilf7)*a0*a0*RC[in][0]
                /(intb+1e-15)*PI/intw*1e4;

          t << in << "  " << ni[in]-QD[li[in]] << "     "
            << hilf1 << "   " << hilf2 << "   " << hilf6
            << "     " << hilf7 << "     " << '\n' << flush;
          cerr << ni[in] << '\n' << flush;
          }
  }
  break;


  case 5:
  {
          cout << "\nBitte die Strahlparameter der
                     Rydbergatome (m,T,u) angeben:\n";
          cin >> m1;
```

```
cin >> T1;
cin >> u1;

cout << "\nBitte die Strahlparameter der
           Metallatome (m,T,u) angeben:\n";
cin >> m2;
cin >> T2;
cin >> u2;

cout << "\nBitte nmin und nmax angeben \n";
cin >> nmin;
cin >> nmax;

cout << "\nBitte Art der Kopplung angeben
           (0 1:1; 1 2/3:1/3)\n";
cin >> Kopp;

cout << "\nBitte Anzahl der ionischen Zustände
           angeben (1,2) \n";
cin >> Jmax;

for (p=1;p<=Jmax;p++)
{
        cout << "\nBitte die Elektronenaffinität
                   (meV) angeben \n
                 \n(höchster Wert zuerst)\n";
        cin >> EA[p-1];
}

for (p=1;p<=Jmax;p++)
{
        cout << "\nBitte die Normierungskonstanten
                   angeben \n
                 \n (Wert der höchsten EA zuerst)\n";
        cin >> NW[p-1];
}

cout << "\nBitte l und m angeben \n";
cin >> l;
cin >> m;

cout << "\nDateinamen angeben \n";
cin >> datei;

QD[0]=1.3215;
QD[1]=0.51;
QD[2]=0.024;
QD[3]=0.0;
r1=1;
```

```
        r2=0;

mu=(m1*m2)/(m1+m2)*AMU/ME;
hilf1=0;
hilf2=sqrt(2*(kB*T2+m1*AMU*u1*u1)/(mu*ME));
dv=2.5*u1/intv;
test=0;
for (r=1;r<=intv;r++)
{
        hilf1=(r-0.5)*dv;
        FE[r]=f_von_vr(hilf1,m1,T1,u1,r1,m2,T2,u2,r2);
        V[r]=hilf1;
        test=test+FE[r]*dv;
        En[r]=0.5*mu*V[r]*V[r]/V1/V1;
}

niv(nmin,nmax);

Imax=Ianzahl(nmin,nmax);
EA[0]=EA[0]*1e-3/AU;
EA[1]=EA[1]*1e-3/AU;
for (r=0;r<=Imax-1+nmax;r++)
{
        for (p=0;p<=Jmax-1;p++)
        {
                RC[r][p]=1.0/fabs(IP[r]-EA[p]);
                TW[r][p]=Tunnel(r,p);
        }
}

for (p=0;p<=Imax-1;p++)
{
        TE[p]=L(p);
        NC[p]=NF(p);
        for (r=0;r<=Jmax-1;r++)
        {
                CI[p][r]=Chi(p,RC[p][r]);
        }
}

for (p=(nmin+2);p<=(Imax-1);p++)
{
        for (r=0;r<=Jmax-1;r++)
                CIG[p][r]=Chigem(p,RC[p][r]);
}

for (p=(nmin+2);p<=(Imax-1);p++)
{
        for (r=0;r<=Jmax-1;r++)
```

```
                {

                        H[p][r]=Hic(p,r);
                }
        }

        ofstream t(datei);

        t << "#" << test << "  " << hilf2 << "  "
          << hilf3 << '\n' << flush;
        t << "m1: " << m1 << " T1: " << T1 << " u1: "
          << u1 << '\n' << flush;
        t << "m2: " << m2 << " T2: " << T2 << " u2: "
          << u2 << '\n' << flush;
        t << "EA[0]: " << EA[0]*AU*1e3 << " EA[1]: "
          << EA[1]*AU*1e3 << '\n' << flush;
        t << "N[0]: " << NW[0] << " N[1]: " << NW[1]
          << '\n' << flush;
        t << "l: " << l << " m: " << m << '\n' << flush;
        t << '\n' << flush;

        for (ip=nmin+2;ip<=nmax;ip++)
        {
                in=(int) Find(ip,l);
                hilf1=0;
                hilf2=0;
                hilf3=0;
                hilf4=0;
                hilf5=0;
                hilf6=0;
                hilf7=0;
                hilf8=0;

                for (p=1;p<=intv;p++)
                {
                        if (En[p]>(1.0/RC[in][0]+1e-15))
                        {
                          b=0;
                          hilf1=0;
                          hilf4=0;
                          hilf5=0;
                          hilf10=0;

                          for (r=1;r<=intb;r++)
                          {
                            b=(r-0.5)*(RC[in][0]/(intb+1e-15));
                            hilf2=0;
                            hilf3=0;
                            hilf9=0;
```

```
                              for (q=1;q<=intw;q++)
                              {
                                  teta=(q-0.5)*PI/intw;
                                  hilf1=hilf1+P_von_b(in,Jmax,p);
                                  hilf2=hilf2
                                        +PF[Imax-nmax-1][0]
                                        *sin(teta);
                                  hilf3=hilf3
                                        +PF[Imax-nmax-1][1]
                                        *sin(teta);


                                  hilf4=(hilf4)+b*hilf2;
                                  hilf5=(hilf5)+b*hilf3;

                                  if (En[p]<((1.0/RC[in][1])-1e-15))
                                          hilf5=0.0;
                                  }

                          hilf6=hilf6+hilf4*V[p]*FE[p];
                          hilf7=hilf7+hilf5*V[p]*FE[p];

                          }
                          }
      hilf6=PI*(hilf6)*dv*RC[in][0]/(intb+1e-15)*PI/intw*a0*a0*1e6;
      hilf7=PI*(hilf7)*dv*RC[in][0]/(intb+1e-15)*PI/intw*a0*a0*1e6;

      hilf8=1.0/(2.0*l+1.0)*(hilf6+hilf7);


      t << in << "  " << ni[in]-QD[li[in]] << "   " << li[in]
        << "     " <<  hilf6 << "       " << hilf7 << "       "
        << hilf8 << '\n' << flush;
      cerr << ni[in] << '\n' << flush;

         }
 }
  break;
 }
         }
 }
```

Anhang E

Programmquellcode zur Bestimmung der Normierungskonstanten

Dieses Programm zur Berechnung der Normierungskonstanten der Elektronenwellenfunktion in atomaren System B^- wurde von C. Desfrançois zur Verfügung gestellt.

```
C***********************************************************
C PROGRAME DERIVE DE KDIP.FOR POUR LES ATOMES NEGATIFS
C******Programme du 18/09/95**********************************
C
      PARAMETER(ITAB=20001)
      REAL IPNL
      DIMENSION V(ITAB),P(ITAB)
      DIMENSION SE(100),AIP(2000),IN(2000),IL(2000),INLN(100),DF(4)
      DOUBLE PRECISION FNL
      DO 10 I=1,ITAB
      V(I)=0.
      P(I)=0.
 10   CONTINUE
 100  WRITE(6,*) 'Valeurs de Alpha en ua V0 en eV et L:'
      READ(5,*) AL,V0,L2
      V0=2.*V0/27.2116
      WRITE(6,*) 'Valeurs de E0 en meV et nbre de points:'
      READ(5,*) E0,NP
      E0=E0/27211.6
      RMIN=SQRT(REAL(L2*(L2+1)))
      RMAX=2.*(.845/E0)**.71429
      RS=(RMAX-RMIN)/REAL(NP-1)
      E0=-2.*E0
      WRITE(6,*) 'Nombre d iterations et precision en meV:'
      READ(5,*) MAXIT,EPS
      EPS=EPS/27211.6
```

```
      OPEN(1,FILE='VAT.DAT')
      WRITE(1,*) NP/10
      VMAX=0.
      NEP=0
      DO 20 I=1,NP
      R=RMIN+RS*REAL(I-1)
      R2=1./R/R
      POL=AL*R2*R2
      IF(POL.LT.V0) THEN
      V(I)=-POL+REAL(L2*(L2+1))*R2
      ELSE
      V(I)=-V0+REAL(L2*(L2+1))*R2
      ENDIF
      IF(REAL(I/10).EQ.REAL(I)/10.) WRITE(1,*) R,V(I)*27.2116/2.
   20 CONTINUE
      CLOSE(1)
   70 CONTINUE
      CALL SCHR(E0,RMIN,RMAX,NP,MAXIT,EPS,V,SN,P,E2,KV)
      IF(KV.EQ.10000) THEN
      WRITE(6,*) 'Nouvelle valeur de E0 en meV:'
      READ(5,*) E0
      E0=-2.*E0/27211.6
      GO TO 70
      ENDIF
      EA=-E2/2.
      WRITE(6,*) EA*27211.6,KV
      WRITE(6,*) 'D autres valeurs des parametres du calcul?:'
      READ(5,*) NPC
      IF(NPC.EQ.1) GO TO 100
      OPEN(1,FILE='POL.DAT')
      WRITE(1,*) NP/10
      S=0.
      SR=0.
      DO 30 I=1,NP
      R=RMIN+RS*REAL(I-1)
      P(I)=P(I)/SN
      IF(REAL(I/10).EQ.REAL(I)/10.) WRITE(1,*) R,P(I)*10.
      S=S+P(I)*P(I)
      SR=SR+P(I)*P(I)*R
   30 CONTINUE
      AN2=P(NP)*EXP(R*SQRT(-E2))
      SR=SR*RS
      S=S*RS
      WRITE(6,*) AN2,S,SR
      CLOSE(1)
      OPEN(2,FILE='FIT.DAT')
      WRITE(2,*) NP/10
      OPEN(1,FILE='FAT.DAT')
```

```
      WRITE(1,*) NP/10
      DO 32 I=1,NP
      R=RMIN+RS*REAL(I-1)
      ALU=ALOG(AN2)-R*SQRT(-E2)
      IF(REAL(I/10).EQ.REAL(I)/10.) THEN
      WRITE(2,*) R,ALU
      WRITE(1,*) R,ALOG(P(I))
      ENDIF
32    CONTINUE
      CLOSE(2)
      CLOSE(1)
      WRITE(6,*) 'Marquer 1 pour le calcul de k(n), 0 sinon:'
      READ(5,*) NK
      IF(NK.EQ.0) GO TO 300
400   WRITE(6,*) 'Masse reduite en uma et vitesse moy. en m/s:'
      READ(5,*) AM,VR
      AM=1823.*AM
      VR=VR/2.188E6
      EK=.5*AM*VR*VR
      WRITE(6,*) 'Valeur de L0 et de M (¡=L):'
      READ(5,*) LN,M
      OPEN(1,FILE='NIV.DAT')
      READ(1,*) NNIV
      READ(1,*) DF(1),DF(2),DF(3),DF(4)
      K=0
      KMIN=1
      DO 82 I=1,NNIV
      READ(1,*) IN(I),IL(I),AIP(I)
      IF(IL(I).EQ.LN) THEN
      K=K+1
      INLN(K)=I
      IF(AIP(I).GT.EK+EA) KMIN=K+1
      ENDIF
      IF(AIP(I).LE.EA) GO TO 83
82    CONTINUE
83    IMAX=I-1
      CLOSE(1)
      NMI=IN(INLN(1))
      NMA=IN(INLN(K))
      NMIN=IN(INLN(KMIN))
      NMAX=NMA-3
      IMIN=1
      WRITE(6,*) NMIN,NMAX,IMAX
      WRITE(6,*) 'Marquer 1 pour changer ces valeurs, 0 sinon:'
      READ(5,*) NVAL
      IF(NVAL.EQ.1) THEN
```

```
      WRITE(6,*) 'Nouvelles valeurs de NMIN et NMAX:'
      READ(5,*) NMIN,NMAX
      KMIN=MAX(1,NMIN-NMI-2)
      IMIN=MAX(INLN(KMIN)-LN,1)
      KMAX=K-NMA+NMAX+3
      IMAX=MIN(INLN(KMAX)+NMAX+3-LN,IMAX)
      WRITE(6,*) IMIN,IMAX
      ENDIF
      NN=NMAX-NMIN+1
      ERMIN=100.
      DO 150 N=NMIN,NMAX
      SE(N)=0.
      IP0=INLN(N-NMI+1)
      IPNL=AIP(IP0)
      EKM=IPNL-EA
      IF(EK.LT.EKM) GO TO 150
      BMAX=1./EKM
      BSTEP=BMAX/20.
      DO 110 IB=1,20
      BP=(REAL(IB)-.5)*BSTEP
      C Calcul des probabilites diabatiques P(IP)
      DO 120 I=IMIN,IMAX
      RC=1./(AIP(I)-EA)
      EKB=EK*(1.-BP*BP/RC/RC)+AIP(I)-IPNL
      IF(IL(I).GT.3) THEN
      INI=IN(I)
      ILI=IL(I)
      ELSE
      INI=IN(I)-INT(DF(IL(I)+1)+.5)
      ILI=IL(I)-INT(DF(IL(I)+1)+.5)
      IF(ILI.LT.0) ILI=0
      ENDIF
      IF((EKB.LT.0.).OR.(ILI.LT.M)) THEN
      P(I)=1.
      ELSE
      CP=6.28*REAL((2*ILI+1)*(2*L2+1))*AN2*AN2*FNL(INI,ILI,RC)**2
1     *RC*RC/SQRT(2.*EKB/AM)/4.
      IF(M.EQ.0) THEN
      P(I)=EXP(-CP)
      ELSE
      CP=CP*FAC(ILI+M)*FAC(L2+M)/FAC(ILI-M)/FAC(L2-M)/FAC(M)/
1     (2.*SQRT(2.*EA)*RC)**M
      P(I)=EXP(-CP)
      ENDIF
      ENDIF
120   CONTINUE
      C Calcul de la probabilite de formation de paire
      C=1.-P(IP0)
```

```
      DO 130 I=IP0,IMAX
      C=C*P(I)
130   CONTINUE
      PP=0.
      IF(C.GT.1.E-60) THEN
      PP=1.
      SP=1.
      DO 135 I=IP0-1,IMIN,-1
      PP=PP+SP*(1.-P(I))*(1.-P(I))
      SP=SP*P(I)*P(I)
135   CONTINUE
      PP=C*(PP+SP)
      ENDIF
      C Calcul de la section efficace
      SE(N)=SE(N)+6.28*PP*BP*BSTEP
110   CONTINUE
      IF(M.EQ.0) THEN
      SE(N)=SE(N)*VR*.6122/REAL(2*LN+1)
      ELSE
      SE(N)=SE(N)*VR*.6122*2./REAL(2*LN+1)
      ENDIF
      WRITE(6,*) N,SE(N),IPNL*27211.6,IP0
150   CONTINUE
      SEM=0.
      DO 165 N=NMIN,NMAX
      IF(SE(N).GT.SEM) THEN
      SEM=SE(N)
      NM=N
      ENDIF
165   CONTINUE
      WRITE(6,*) NM,SEM
      WRITE(6,*) 'Marquer 1 pour changer L, 2 pour d autres parametres'
      READ(5,*) NPAR
      IF(NPAR.EQ.1) GO TO 400
      IF(NPAR.EQ.2) GO TO 100
      OPEN(1,FILE='KPOL.DAT')
      WRITE(1,*) NN
      DO 170 N=NMIN,NMAX
      WRITE(1,*) N,SE(N)/SEM
170   CONTINUE
      WRITE(6,*) EA*27211.6,AN2,LN,L2,NM,SEM
      WRITE(1,*) EA*27211.6,AN2,LN,L2,NM,SEM
      CLOSE(1)
300   STOP
      END
```

```
C*******Soubroutine de resolution de l'eq de Scrodinger radial****
        SUBROUTINE SCHR(E0,RMIN,RMAX,N,MAXIT,EPS,V,SN,P,E2,KV)
        PARAMETER(ITAB=20001)
        DIMENSION Y(3),V(ITAB),P(ITAB)
        H=(RMAX-RMIN)/REAL(N-1)
        H2=H*H
        HV=H2/12.
        E=E0
        TEST=-1.
        DE=0.
  12    DO 171 IT=1,MAXIT
        WRITE(6,*) IT,E*27211.6/2.
        P(N)=1.E-30
        GN=V(N)-E
        GI=V(N-1)-E
        IF(GI.LT.0.) THEN
        WRITE(6,899)
  899   FORMAT(1x,'la technique utilisee est en defaut')
        WRITE(6,*) V(N-1)*13605.8,E*13605.8
        KV=10000
        RETURN
        ENDIF
        P(N-1)=P(N)*EXP(RMAX*SQRT(GN)-(RMAX-H)*SQRT(GI))
        Y(1)=(1.-HV*GN)*P(N)
        Y(2)=(1.-HV*GI)*P(N-1)
        M=N-2
  46    Y(3)=Y(2)+Y(2)-Y(1)+H2*GI*P(M+1)
        GI=V(M)-E
        P(M)=Y(3)/(1.-HV*GI)
        IF(ABS(P(M)).LT.1.E34) GO TO 70
        M1=M+1
        PM=P(M1)
        DO 56 J=M1,N
  56    P(J)=P(J)/PM
        Y(1)=Y(1)/PM
        Y(2)=Y(2)/PM
        Y(3)=Y(3)/PM
        GI=V(M+1)-E
        GO TO 46
  70    IF((ABS(P(M)).LE.ABS(P(M+1))).OR.(M.LE.2))GO TO 90
        Y(1)=Y(2)
        Y(2)=Y(3)
        M=M-1
        GO TO 46
  90    PM=P(M)
        MSAVE=M
        YIN=Y(2)/PM
        DO 96 J=M,N
  96    P(J)=P(J)/PM
```

```
      P(1)=1.E-20
      Y(1)=0.
      GI=V(1)-E
      Y(2)=P(1)*(1.-HV*GI)
      DO 132 I=2,M
  110 Y(3)=Y(2)+Y(2)-Y(1)+H2*GI*P(I-1)
      GI=V(I)-E
      P(I)=Y(3)/(1.-HV*GI)
      IF(ABS(P(I)).LT.1.E34) GO TO 130
      I1=I-1
      PM=P(I1)
      DO 120 J=1,I1
  120 P(J)=P(J)/PM
      Y(1)=Y(1)/PM
      Y(2)=Y(2)/PM
      Y(3)=Y(3)/PM
      GI=V(I1)-E
      GO TO 110
  130 Y(1)=Y(2)
  132 Y(2)=Y(3)
      PM=P(M)
      IF(ABS(PM).LT.1.E-34) GO TO 149
      YOUT=Y(1)/PM
      YM=Y(3)/PM
      DO 140 J=1,M
  140 P(J)=P(J)/PM
      DF=0.
      DO 146 J=1,N
  146 DF=DF-P(J)*P(J)
      F=(-YOUT-YIN+2.*YM)/H2+V(M)-E
      DOLD=DE
      IF(ABS(F).LT.1.E37)GO TO 150
  149 F=9.99999E29
      DF=-F
      DE=ABS(1.E-4*E)
      GO TO 152
  150 DE=-F/DF
  152 CONTINUE
      EOLD=E
      E=E+DE
      TEST=AMAX1(ABS(DOLD)-ABS(DE),TEST)
      IF(TEST.LT.0.)GO TO 171
      IF(ABS(E-EOLD).LT.EPS)GO TO 172
  171 CONTINUE
      SCROD=1.
      GO TO 173
  172 SCROD=0.
```

```
173   KV=0
      NL=N-2
      DO 192 J=3,NL
      IF(P(J)) 178,177,177
177   IF(P(J-1)) 180,192,192
178   IF(P(J-1)) 192,270,184
180   IF(P(J+1)) 192,182,182
182   IF(P(J-2)) 190,192,192
184   IF(P(J+1)) 186,192,192
186   IF(P(J-2)) 192,190,190
270   IF(P(J+1)) 280,192,192
280   IF(P(J-2)) 192,192,190
190   KV=KV+1
192   CONTINUE
      E2=E
      SN=SQRT(-H*DF)
      RETURN
      END

      FUNCTION FNL(N,L,R)
      DOUBLE PRECISION C,RN,FNL,DF
      INTEGER N,L,NL,NL1,DL1
      RN=R/DREAL(N)
      NL=N+L
      NL1=N-L-1
      DL1=2*L+1
      C=2.*DSQRT(DF(NL1))*DSQRT(DF(NL))*EXP(-RN)*(2.*RN)**L/DREAL(N*N)
      FNL=0.
      DO 20 IS=0,NL1
      FNL=FNL+(-2.*RN)**IS/DF(NL1-IS)/DF(DL1+IS)/DF(IS)*C
20    CONTINUE
      RETURN
      END

      FUNCTION DF(N)
      DOUBLE PRECISION DF
      INTEGER N
      DF=1.
      IF (N.LT.2) RETURN
      DO 1 I=2,N
      DF=DF*DREAL(I)
1     CONTINUE
      RETURN
      END

      FUNCTION FAC(N)
      INTEGER N
      FAC=1.
      IF (N.LT.2) RETURN
      DO 1 I=2,N
      FAC=FAC*REAL(I)
1     CONTINUE
      RETURN
      END
```

Danke

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen meinen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. H. Hotop, der mir die Möglichkeit gegeben hat, dieses interessante Thema zu bearbeiten. Durch sein reges Interesse an der Thematik und den Fortschritten des Projektes hat er wesentlich zum Erfolg der vorliegenden Arbeit beigetragen. Die engagierte Betreuung wurde auch in der letzten Phase der Arbeit - trotz der räumlichen Entfernung - fortgesetzt.

Ausdrücklich möchte ich Herrn Prof. Dr. C. Desfrançois und Herrn Prof. Dr. I. I. Fabrikant für die gute Zusammenarbeit bei der theoretischen Beschreibung der untersuchten Prozesse danken. Ob nun durch das Durchführen von Modellrechnungen, hilfreichen Diskussionen oder das Zurverfügungstellen von Programmen - ohne Ihre Unterstützung wären die hier vorgestellten Ergebnisse so sicher nicht zustande gekommen.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne die Hilfsbereitschaft innerhalb der Arbeitsgruppe. Besonders danke ich dabei Aschwin (Aki) Gopalan, der bei allen auftretenden Problemen viel Einsatz zu deren Beseitigung zeigte. Meinem langjährigen „Denkzellengenossen“ Thomas Roth danke ich für die Einweisung in die Geheimnisse der Würfelapparatur und unserem Techniker Karl Zinsmeister für die Unterstützung in der Aufbauphase des Experiments. Bei allen großen und kleinen Laserproblemen fand ich immer ein offenes Ohr bei Lothar Meyer und Erich Leber.

Herrn Prof. Dr. K. Bergmann danke ich für seine Bereitschaft, das Koreferat für diese Arbeit zu übernehmen. Dem Graduiertenkolleg „Laser- und Teilchenspektroskopie“ der Universität Kaiserslautern gilt mein Dank für die Gewährung eines Stipendiums und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung des Projektes.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, die mir durch Ihre langjährige Unterstützung das Studium ermöglicht haben.

Schließlich sage ich „Danke“ zu meinem Freund Jürgen für das Verständnis, die Geduld und die liebevolle Unterstützung in den letzten Jahren. Auch in schwierigen Phasen gelang es ihm stets, mich aufzumuntern, um den nächsten Schritt in Angriff zu nehmen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Monika Reicherts
Geburtsdatum	22.01.1970
Geburtsort	Bitburg
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1976 - 1980	Grundschule in Schönecken
1980 - 1988	Regino-Gymnasium in Prüm

Hochschulstudium

10/1988 - 01/1999	Universität Kaiserslautern, Studium der Experimentalphysik; Nebenfächer: Angewandte Physik, Chemie, Informatik; Titel der Diplomarbeit: „Laserdiagnostik an metastabilen Argon- und Xenon -Atomen in Düsenstrahlen“
29.11.1990	Diplomvorprüfung
14.06.1994	Diplomhauptprüfung

Beruflicher Werdegang

07/1994 - 04/1997	Stipendiatin im Graduiertenkolleg „Laser- und Teilchenspektroskopie“der Universität Kaiserslautern
05/1997 - 01/1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern
seit 02/1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Klinikum der Justus-Liebig-Universität Gießen, Abteilung für Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie
27.10.2000	Wissenschaftliche Aussprache zur Dissertation mit dem Thema „Bildung schwachgebundener atomarer negativer Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Rydberg-Atomen“