

MAX - PLANCK - GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V.
PROJEKTGRUPPE FÜR LASERFORSCHUNG
D-8046 GARCHING bei München/Germany

Molekülstrahluntersuchung des
Anregungs- und Dissoziationsverhaltens
von Schwefelhexafluorid bei Einwirkung
eines CO₂-Pulslasers hoher Intensität

Franz Brunner

PLF 1

März 1977

PLF 1

Molekülstrahluntersuchung des
Anregungs- und Dissoziations-
verhaltens von Schwefelhexa-
fluorid bei Einwirkung eines
CO₂-Puls lasers hoher Intensität

Franz Brunner

März 1977

Abstract:

The vibrational excitation of Sulfur Hexafluoride up to the dissociation threshold by an intense pulsed CO₂-laser has been studied in a molecular beam system. By the mass spectrometric detection applied in this study it was also possible to identify vibrational excitation in molecules which were not dissociated. The results provide unambiguous insight into the laser energy density dependence of the dissociation process and show its highly isotopically selective nature. An anharmonic oscillator model is used to explain the excitation mechanism of SF₆ and to compare experimental data with theory.

Zusammenfassung:

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung der Schwingungsanregung von SF_6 -Molekülen bis über die Dissoziationsschwelle durch CO_2 -Laserstrahlung. Dazu wurde eine Molekülstrahlapparatur zur Sicherstellung stoßfreier Bedingungen errichtet, in der die Abschwächung des Teilchenstrahls durch Dissoziationsverluste mittels Teilchenzählelektronik und on-line-Datenverarbeitung untersucht wurde. Damit konnte die Dissoziationswahrscheinlichkeit bei verschiedenen Laserenergiedichten gemessen werden. Zugleich wurde ein energiedichteabhängiges Fragmentierungsverhalten hochschwingungsangeregter SF_6 -Moleküle bei der Nachweis-ionisierung festgestellt. Die Isotopenselektivität der Laseranregung konnte bestätigt werden. Zur Erklärung des Anregungsmechanismus wurde ein anharmonisches Oszillatormodell verwendet, dessen Aussagen eine Berechnung der Kurve der Dissoziationswahrscheinlichkeit gegen Laserenergiedichte gestatten, die anschließend mit der gemessenen Kurve verglichen wurde.

Molekülstrahluntersuchung des Anregungs- und
Dissoziationsverhaltens von Schwefelhexafluorid
bei Einwirkung eines CO₂-Pulslasers hoher Intensität

	Seite
I. Einleitung	1
II. Experimentelle Methodik	5
III. Apparativer Aufbau	12
a) Vakuumsystem und Strahlgeometrie	13
b) Teilchennachweis und Elektronik	16
c) Datenverarbeitung	20
d) Laser und optischer Aufbau, Energiemessung	22
IV. Messungen und Ergebnisse	25
a) Besprechung der Meßkurven und Auswertung	25
1. Zeitverhalten	29
2. Schußzahlen, Signal-zu-Rauschverhältnis, statistisches Verhalten	30
3. Normierung	31
4. Festlegung der Auswerteparameter	31
5. Fehlergrenzen	33
b) Auswertung	33
1. Gesonderte Betrachtung der Messungen ohne Massenfilter	35
2. Trennung der Wahrscheinlichkeiten	37
3. Konsistenztest	39
c) Isotopenselektivität	41

	Seite
V. Theorie der Schwingungsanregung in hohe Zustände	42
a) Überblick über die derzeitigen Modellvorstellungen	42
b) Untersuchung des Gastemperatureinflusses auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit	51
c) Laserpulsformanalyse	57
d) Dissoziationsverhalten	59
VI. Schlußfolgerung und Ausblick	60
VII. Literaturverzeichnis	62
Appendix A: Berechnung des zeitabhängigen Teilchenflusses am Detektor bei Lasereinwirkung	65
Appendix B: Messung der Energieverteilung im Fokus der Zylinderlinse	69

I. EINLEITUNG

Die selektive Wirkung von Laserstrahlung zur gezielten nicht-thermischen Einleitung chemischer Reaktionen gewinnt zunehmend an Interesse. Dabei richtet sich die Aufmerksamkeit gegenwärtig besonders auf IR-Laser-Effekte /1,2,3/. Hier erscheint es möglich, bestimmte Molekülschwingungen anzuregen, um chemische Reaktionen zu ermöglichen oder in eine bestimmte Richtung zu lenken. Erste Erfolge auf diesem Gebiet, dem auch hinsichtlich industrieller Anwendungen Bedeutung zukommt, sind aufweisbar /4,5,6/.

Während man sich im Idealfall bei geeignetem Reaktionspartner mit Schwingungsanregung in höhere Niveaus begnügen kann, sind manche Reaktionen nur über Dissoziation eines Ausgangsmoleküls zu erreichen. Auch als Vorstudien zu bimolekularen Reaktionen sind Dissoziationsexperimente sinnvoll. Drei Mechanismen sind dabei beschrieben /7/: Molekülanregung in ein prädissoziatives Niveau, stufenweise Anregung mit verschiedenen Lasern und Vielfach-Photonenabsorption (multiple photon excitation).

Besonders interessant sind diese monomolekularen Reaktionen insofern, als sie sich unter geeigneten spektroskopischen Bedingungen als isotopenselektiv erweisen. Eine Reihe von Isotopen, darunter die von S, B, C, Si, Os und H, können so mit einer sonst unerreichten Ausbeute getrennt werden /8, 9, 10,11, 12/.

Die besondere Absorptionsfähigkeit mancher Moleküle eröffnet darüber hinaus die Möglichkeit, durch Beimischung geeigneter Stoßpartner Anregungsenergie auf diese zu übertragen und sie somit reaktionsfähig zu machen. Entsprechende Experimente werden berichtet /13, 14/.

Die Dissoziation aufgrund von IR-Vielfach-Photonenabsorption wird durch ein besonderes Absorptionsverhalten ermöglicht, das neben anderen Molekülen auch an SF₆ festgestellt wurde. Ur-

sprünglich als sättigbarer Absorber bei $10,6\ \mu$ in Hochleistungslasersystemen gedacht, erwies es sich wegen seines ungewöhnlichen Absorptionsverhaltens als ungeeignet. Wegen dieser Eigenschaft und wohl auch im Hinblick auf eine gewisse Ähnlichkeit zu UF_6 ist es ein derzeit weithin untersuchtes Molekül.

Inzwischen liegen eine Reihe theoretischer Ansätze und Modellvorstellungen zur Aufklärung des Mechanismus vor, der eine Anregung zu Energiestufen oberhalb der Dissoziationsschwelle ermöglicht.

Die Anharmonizität der Molekülschwingungsniveaus sollte das direkte optische Pumpen hoher Niveaus durch Laserstrahlung einer Frequenz verhindern. Zur Erklärung der Anregung werden daher Pumpschemata vorgeschlagen, die Resonanzabsorption nicht in allen Stufen voraussetzen. Sie können grob eingeteilt werden in Mechanismen, die Stoßprozesse annehmen in Verbindung mit Energietransfer zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden /15/ und solche, bei denen das Vorliegen von Resonanzabsorption infolge einer hohen Moleküldichtedichte und von Verbreiterungsmechanismen bezüglich der Niveaus die Molekülanregung bewirken sollen.

Während Stoßpumpprozesse zumindest für zweiatomige Moleküle verstanden sind /16/, ist die theoretische Vorstellung der Erreichung hoher Schwingungsniveaus ohne Molekülstöße Gegenstand konträrer Auffassungen. Gleichwohl ist die Stoßfreiheit experimentell nachgewiesen /10, 12, 17, 18, 19, 20/. Eine Streitfrage ist die Notwendigkeit der Annahme eines Quasikontinuums von Zuständen für die Anregung höherer Schwingungsniveaus.

Die Befürworter dieses Quasikontinuums gehen dabei von verschiedenen Modellen aus. So fordern Bloembergen et al. / 21,22/ und Letokhov et al. /23/ einen direkten Pumpprozeß, anfangs in der resonanten Mode, dann mit Hilfe passender Niveaus des Quasikontinuums. Ansätze über Verbreiterungsmechanismen /24/ er-

gängen diese Vorstellung. Hodgkinson und Briggs /25/ und Levine und Tamir /26/ unterscheiden dagegen zwischen wenigen, durch Lasereinwirkung gepumpten resonanten Schwingungsniveaus und energieaufnehmenden Niveaus, die durch anharmonische Kopplung aus der resonanten Schwingungsmode gespeist werden.

Daneben wird die Vorstellung einer direkten Resonanzabsorption bis über die Dissoziationsschwelle von Cotter /27/ und Mukamel und Jortner /28/ vertreten. Die Denkansätze, gestützt auf ein anharmonisches Oszillatormodell, werden von ersterem rein klassisch, von letzteren quantenmechanisch beschrieben. Cotters Modell zeichnet sich durch eine gewisse Geschlossenheit mit der Möglichkeit zu quantitativem Vorgehen aus.

Bisherige laserinduzierte, stoßfreie Dissoziationsexperimente wurden in Zellen mit niedrigem Druck und kurzen Pulsen durchgeführt. Die dabei durch Stöße nach der Anregung und Wandeffekte auftretenden Interpretationsschwierigkeiten werden bei dem hier vorgestellten Molekularstrahlssystem, welches Stoßprozesse nahezu ausschließt, umgangen. Es erlaubt die Untersuchung der Anregung von SF_6 durch CO_2 -Laserstrahlung hoher Intensität.

Die Laser-Molekülstrahlwechselwirkung wird durch eine Messung des Primärteilchenflusses mittels Teilchenzählelektronik während und nach der Lasereinwirkung zeitaufgelöst verfolgt. Die Laserstrahlung führt sowohl zu Schwingungsanregung als auch zu Dissoziation von SF_6 -Molekülen, was klar getrennt werden kann. In diesem Zusammenhang läßt sich ein im Fall von Lasereinwirkung andersartiges Fragmentierungsmuster des Moleküls bei der Nachweisionisierung zeigen. Fragmentierungsverhalten und Wahrscheinlichkeit einer stoßfreien Dissoziation sind abhängig von der Laserenergiedichte. Weiterhin zeigt sich, daß unter stoßfreien Bedingungen eine Isotopenselektivität des Anregungsprozesses erreicht wird. Die Untersuchungen benutzen Einzellinienbetrieb des Lasers mit einem Energiebereich zwischen 0.9 und

9 J/cm². Zur Erklärung der Ergebnisse wird das Modell von Cotter herangezogen. Die gemessene Kurve der Dissoziationswahrscheinlichkeit kann so mit theoretischen Werten verglichen werden.

II. EXPERIMENTELLE METHODIK

Die Auslegung der experimentellen Anordnung folgte zunächst dem Molekularstrahlsystem nach Wilson et al. /29/, wenn auch die Zielrichtung des Experiments eine andere war. Es werden hier nicht die aus einem Molekülstrahl infolge laserinduzierter Dissoziation herausgestreuten Bruchstücke nachgewiesen (Photofragmentspektroskopie), sondern es wird die Intensitätsschwankung des Teilchenstrahls als Folge dissoziativer Prozesse aufgezeichnet (Strahldämpfungsmessung). Die Suche nach Photofragmenten ist jedoch mit wenig Aufwand erfordernden Änderungen jederzeit möglich.

Die gewählte Meßanordnung verbindet Vorteile obigen Vorbilds

- relative große Teilchendichten bei guter Strahlrichtcharakteristik,
- kurze Strahlwege mit besten Hintergrundvakuumbedingungen,
- leistungsfähiges Teilchennachweissystem,

mit den Vorteilen einer Untersuchung des primären Molekülstrahls

- höhere Teilchenintensitäten am Detektor,
- Nachweis von schwingungsangeregten Molekülen durch ihr unterschiedliches Fragmentierungsverhalten in der Ionenquelle des Detektors,
- experimentelle Faßbarkeit von Wirkungsquerschnitten durch Untersuchung der Strahldämpfung.

Die Strahldämpfung erfolgt hier nicht kontinuierlich, sondern gepulst, was eine zeitaufgelöste Messung zwingend für eine Auswertung erforderlich macht. Dies wird in der folgenden Besprechung des Meßkonzepts - in Abb. 1 schematisch gezeigt - ausgeführt.

Ein Strahl von SF_6 -Molekülen aus einer effusiven Quelle ist direkt auf die "cross beam"-Ionenquelle eines Quadrupol-Massenspektrometers gerichtet. In Verbindung mit einer schnellen Pulszählelektronik registriert dieses Nachweissystem zeitaufgelöst

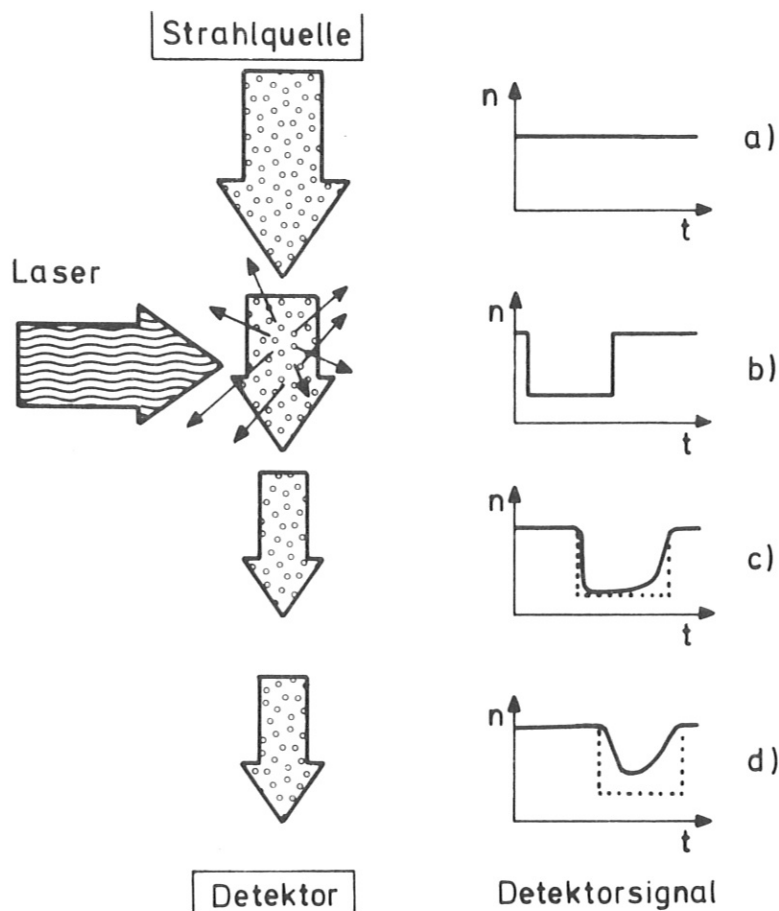


Abb. 1: Darstellung der Wirkung des Lasers auf den Molekülstrahl; links Teilchenbild, rechts Verlauf der erwarteten Zählrate n über die Zeit t .

den ungestörten Molekülstrahl als eine Folge ankommender Teilchen, die nur statistische Schwankungen aufweist (Teilbild a)).

In dem Teilchenstrahl werden nun zu einem bestimmten Zeitpunkt durch einen CO_2 -Laserpuls Moleküle - abhängig von der Laserenergie - teilweise bis über die Dissoziationsschwelle angeregt. Die Anregung erfolgt mit unpolarisierter Strahlung. Bei der erwarteten Isotropie der Streuung dissoziierter Moleküle wird in einer zeit aufgelösten Messung ein "Loch", ein Abfall der Zählrate registriert (Teilbild b)).

Da das Massenspektrometer auf das "Muttermolekül" eingestellt ist, bleiben in Strahlrichtung gestreute Bruchstücke ohne Ein-

fluß⁺. Das entstandene Loch wird entlang der Flugstrecke bis zum Nachweis aufgrund der Geschwindigkeitsverteilung der Gas-moleküle allmählich aufgefüllt (Teilbild c) und d)). Aus der Tiefe des Lochs läßt sich nach Vergleich der gemessenen Kurvenform mit einer theoretisch berechneten Kurve eine Aussage über die Dissoziationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit diverser Laserparameter, wie z.B. Energiedichte und Frequenz gewinnen.

Es zeigt sich, daß eine Deutung der Messungen das Verständnis des sich mit der Laserenergiedichte ändernden Fragmentierungs-verhaltens der Moleküle in der Ionenquelle des Detektors (dazu siehe Kap.IV) voraussetzt. Eine Untersuchung der Isotopenselek-tivität der Laseranregung ist durch die massenspektrometrische Beobachtung des ³⁴SF₆-Isotops bei hoher Auflösung möglich.

Die geschilderte Anordnung wird nun im einzelnen diskutiert. Die in die theoretische Berechnung eingehenden geometrischen Parameter unterwerfen die Form der Wechselwirkungszone und die verwendete Laseroptik folgenden Bedingungen:

- große Länge der Wechselwirkungszone, um zu deutlichen Effekten zu führen,
- scharfe Begrenzung der Wechselwirkungszone, um Zonen ange-regter und "normaler" Moleküle im Strahl mit geringem theoretischen Aufwand trennen zu können,
- örtlich konstante Laserenergiedichte über die gesamte Wechselwirkungslänge.

+) Dies ist bei SF₆ nicht der Fall, da das SF₆⁺-Ion instabil und im Massenspektrum nicht nachweisbar ist. Es zerfällt mit bestimmten relativen Häufigkeiten in SF₅⁺, SF₄⁺, SF₃⁺, SF₂⁺, SF⁺, S⁺ und F. Zum Teilchennachweis kann man eines dieser Bruchstücke wählen, von denen dann ein eventuell gleiches Dissoziationsfragment nicht unterscheidbar ist. Bei der ge-wählten Kollimierung des Molekülstrahls ist der Anteil in Strahlrichtung fliegender Fragmente bei isotroper Streuung mit 0,03 % jedoch vernachlässigbar.

Zusammen mit den erforderlichen Laserenergien und apparativen Gegebenheiten führt erstere Forderung zum Einsatz einer langbrennweitigen Zylinderlinse. Die dadurch gegebene Brennlinie muß den gesamten, im Nachweisbereich befindlichen Molekülstrahl überdecken.

Eine scharfe Abgrenzung der Wechselwirkungszone ist durch Begrenzung der Brennlinie mittels Blenden näherungsweise realisierbar. Dabei ist zu bemerken, daß die Eigenbewegung der Moleküle mit etwa 0.2 mm während eines 1 μ sec-Laserpulses nicht ins Gewicht fällt, wenn man die experimentell realisierbare Form der Wechselwirkungszone (siehe App. B) untersucht.

Die Abb. 2 zeigt, daß der so definierte idealisierte Laserstrahlengang als Doppelkeil den Molekülstrahlkegel durchsetzt.

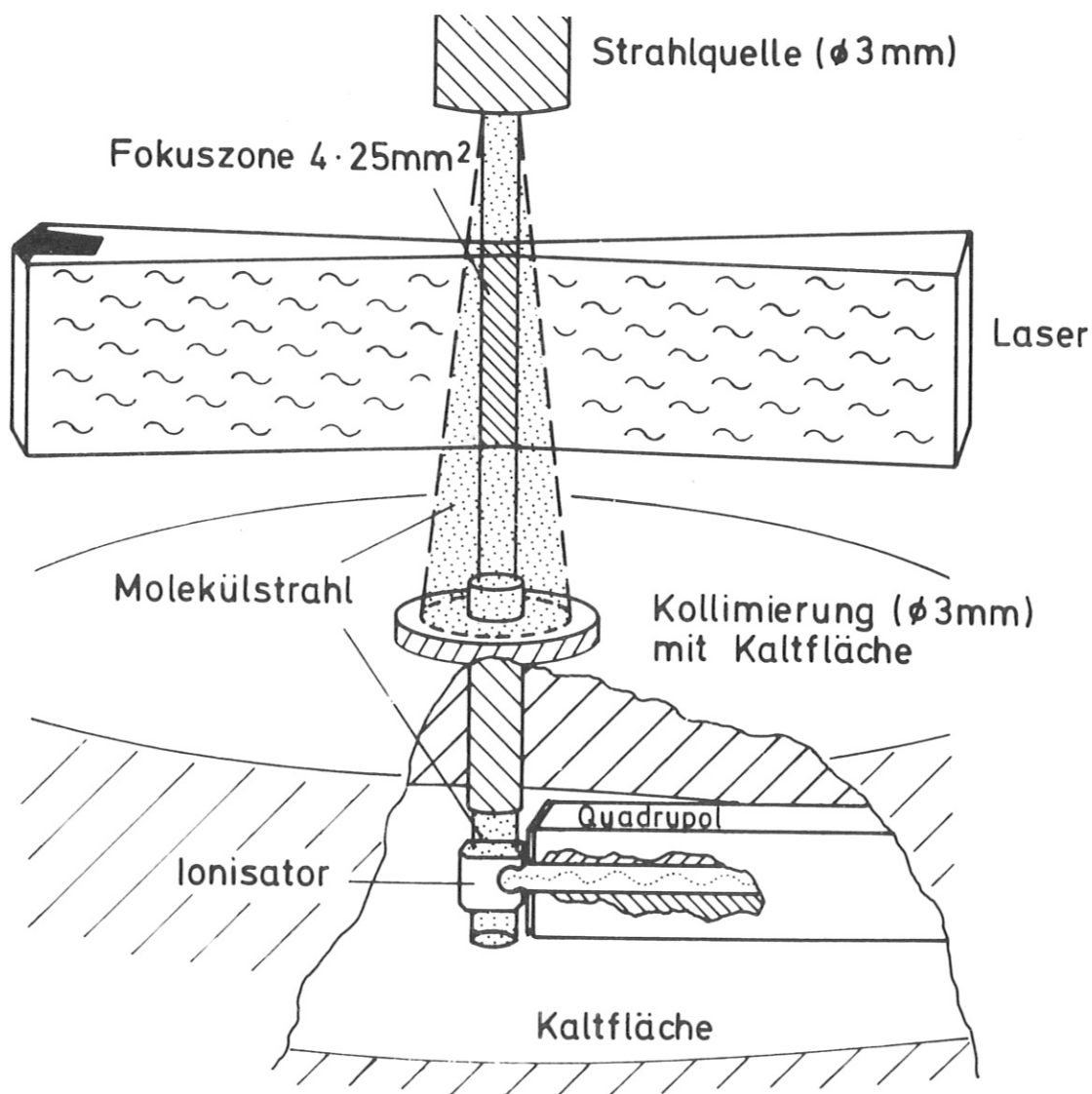


Abb. 2: Darstellung der Wechselwirkungszone zwischen Laser und Molekülstrahl mit Kollimierstufe.

Bei der gewählten Geometrie ist die Teilchenablenkung aus der 3 mm breiten Nachweiszone durch den Impulsübertrag von etwa 30 Photonen /30/ oder mehr unerheblich. Eine überschlägige Rechnung führt zu einer seitlichen Abweichung beim Eintritt in die Kollimierstufe von 4×10^{-3} mm. Teilchen können also nicht dadurch fehlen, daß sie "aus der Bahn geworfen" werden.

Für die Diskussion des Anregungsmechanismus (siehe Kap. V) muß von der natürlichen Linienbreite im SF_6 -Absorptionsspektrum ausgegangen werden, da im Molekülstrahl keine Druckverbreiterung möglich ist. Die gewählte Strahlgeometrie läßt überdies nur eine geringe Dopplerverbreiterung (10^{-5} cm^{-1}) aufgrund der endlichen Divergenz des Molekülstrahls zu.

Aus der diskutierten Meßvorstellung ergeben sich mehrere Anforderungen an das Nachweissystem, Vakuumbedingungen und Molekülstrahlbetrieb:

- Für eine zeitaufgelöste Messung ist nur ein kontinuierlich arbeitender Detektor, hier ein Quadrupolmassenspektrometer, geeignet, der außerdem die Intensität des Molekülstrahls über ein möglichst kleines Volumen zu registrieren erlaubt. Daher ist eine "cross beam" Ionenquelle mit kleiner Ionisierungslänge (3mm) zu verwenden. Die maximal mögliche Zeitauflösung beträgt damit $19 \mu\text{sec}$ (SF_6 bei $1.6 \times 10^4 \text{ cm/sec}$). Die durch das kleine Ionisationsvolumen bedingte Signaleinbuße ist bei einer direkten Messung im Strahl tolerierbar.
- Wände und Kollimierungsstufe müssen soweit gekühlt werden, daß sowohl die Rückstreuung entstehender Dissoziationsfragmente als auch von außerhalb der Nachweiszone auf die Kollimierstufe auftreffenden SF_6 -Molekülen möglichst unterbunden wird. Die erfahrungsgemäß bei Kryoflächen trotzdem stattfindende Rückstreuung (etwa $10^{-2} \%$) ist bei einer direkten Messung im Strahl ebenfalls tolerierbar, jedoch stellt sie als kontinuierliche Störung den maßgeblichen Rauschbeitrag des Meßsignals.
- Ein hohes Saugvermögen der Pumpen schafft niedrige Hintergrunddrucke auch bei kontinuierlichem Molekülstrahlbetrieb.

Um die Gasbelegung der Wände und die damit verbundene thermische Belastung gering zu halten, wird der Molekülstrahl nur gepulst betrieben.

Der mit 10^{-2} mbarliter/sec abgeschätzte und später durch Messungen verifizierte Teilchenfluß, den eine effusive Quelle liefern kann, genügt für die vorgestellte Meßanordnung. Von den 10^{11} Teilchen/ μ sec bleiben mit den einzurechnenden Verlustfaktoren durch Kollimierung (ca. 10^{-4}) und Nachweiswahrscheinlichkeit (Ionisationswahrscheinlichkeit, Massenselektion und Auflösung, ca. 10^{-5}) noch etwa 10^2 nachweisbare Teilchen/ μ sec übrig. Die zugehörige Zählelektronik muß also auf 100 MHz ausgelegt sein.

Eine Abschätzung der zu erwartenden Meßzeiten

- Molekülflugzeit von der Wechselwirkungszone zum Nachweis (etwa 200 - 300 μ sec),
- Ionenlaufzeit im Massenspektrometer (je nach Masse 6-10 μ sec),
- Signaldauer, abhängig von der Fokuslänge (etwa 400 μ sec),

erfordert den Einsatz einer Einzelionenzählelektronik, deren Zählergebnis - etwa alle 2^n μ sec ($n = 0 - 7$) abgespeichert - sowohl zeitaufgelöste Messungen im Molekülstrahl als auch den Nachweis einzelner Ionen (Fragmente) bei niedrigen Zählraten erlaubt. Obige Abschätzung über die maximal mögliche Zeitauflösung läßt dabei Zählintervalle kleiner als 8 μ sec nicht als sinnvoll erscheinen.

Eine analoge Signalaufnahme, etwa durch Elektrometerverstärker, eignet sich wegen deren integrierender Charakteristik (Zeitkonstanten im Millisekundenbereich) nur für Restgasanalysen oder spektrale Abtastung des kontinuierlichen Molekülstrahls zur Festlegung der relativen Massenhäufigkeiten.

Zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses bei dem vorliegenden Einzelschußbetrieb muß die zu verwendende Datenspei-

cherung eine Mittelung der unabhängigen Einzelmessungen (mit ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen) ermöglichen. Eventuelle Justierungenauigkeiten und Schwankungen der Laserparameter über einen begrenzten Bereich können damit ebenfalls eingeengt werden.

Die Forderung nach Mittelung der Daten läßt sich durch geeignete Wahl der Datenaufnahme und -verarbeitung (siehe Kap.III) verwirklichen.

III. APPARATIVER AUFBAU

Die verschiedenen Baugruppen des Molekülstrahlensystems sind im Blockdiagramm der Abb. 3 dargestellt.

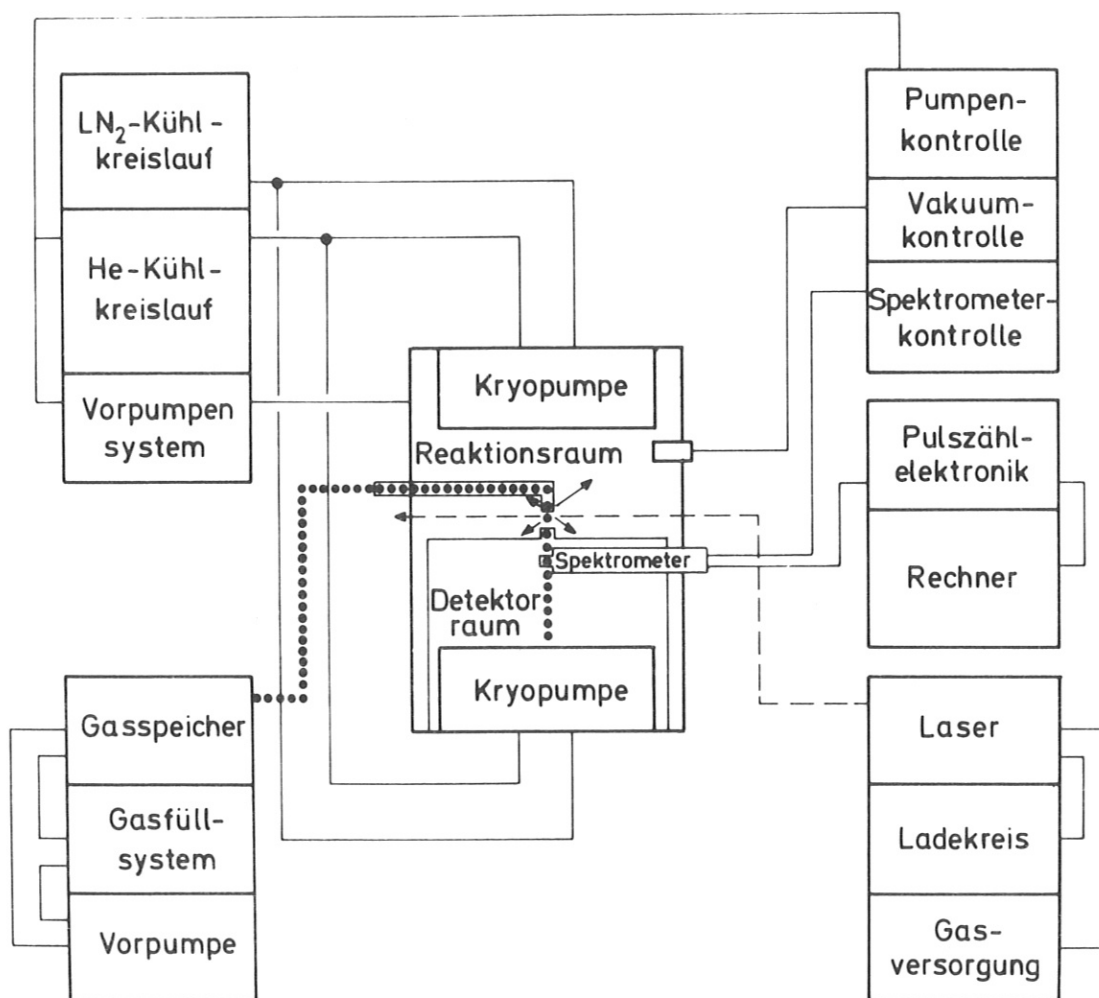


Abb. 3: Blockdarstellung des Meßsystems.

Die vier großen logisch zusammengehörigen Untersysteme
- Vakuumapparatur mit Steuerung, Kühlkreisläufen und
Gaseinlaß,

- Teilchennachweis mit Elektronik ,
- Datenverarbeitung ,
- Lasersystem mit Optik ,

werden anschließend im einzelnen besprochen.

a) Vakuumsystem

Die Vakuumapparatur mit Pumpen, Massenspektrometer, Kontroll- und Steuereinheiten, aber ohne Molekülstrahlbauteile, wurde nach Spezifikation des Meßproblems und der apparativen Anordnung unter Einsatz neuester Technologie als relativ kompakte Einheit erstellt (Balzers, Liechtenstein). Wie Abb. 4 zeigt (Abb. 5 und 6 geben die wahren Größenverhältnisse und Aufbauten an), gliedert sich die ausheizbare Edelstahl-UHV-Kammer in zwei Teilräume:

- einen Reaktionsraum, in dem der Molekülstrahl vom Laser gekreuzt wird,
- einen Nachweisraum, in dem die Moleküle nach der transversal zum Gasstrahl erfolgenden Ionisation in den Quadrupol abgezogen werden.

Beide Teilräume sind nur über eine flüssigstickstoffgekühlte Kollimierungsstufe (30 mm langes Röhrchen, \varnothing 3 mm) miteinander verbunden. Sie besitzen weiterhin stickstoffgekühlte Wandflächen, die von den Mänteln der Kryopumpen (Balzers RKP 500) gebildet werden. Die beiden an den Deckflächen der Apparatur angebrachten Kryopumpen halten den Reaktionsraum unter Betriebsbedingungen (10^{-2} mbarliter/sec Gasbelastung) auf 10^{-7} mbar, den Nachweisraum auf 10^{-9} mbar. Damit erfüllt das System die unter Kap.II aufgeführten Bedingungen bezüglich Hintergrunddruck und Unterdrückung von Gasstreuung an den Wänden.

Die Kryopumpenmäntel werden über eine Flüssigstickstoffversorgung auf 77 K gekühlt. Eine zusätzliche Kaltfläche, die außerdem mit einer Adsorbierschicht für Wasserstoff belegt ist, wird über einen Carnotprozeß /31/ auf 20 K gehalten. Außer Helium,

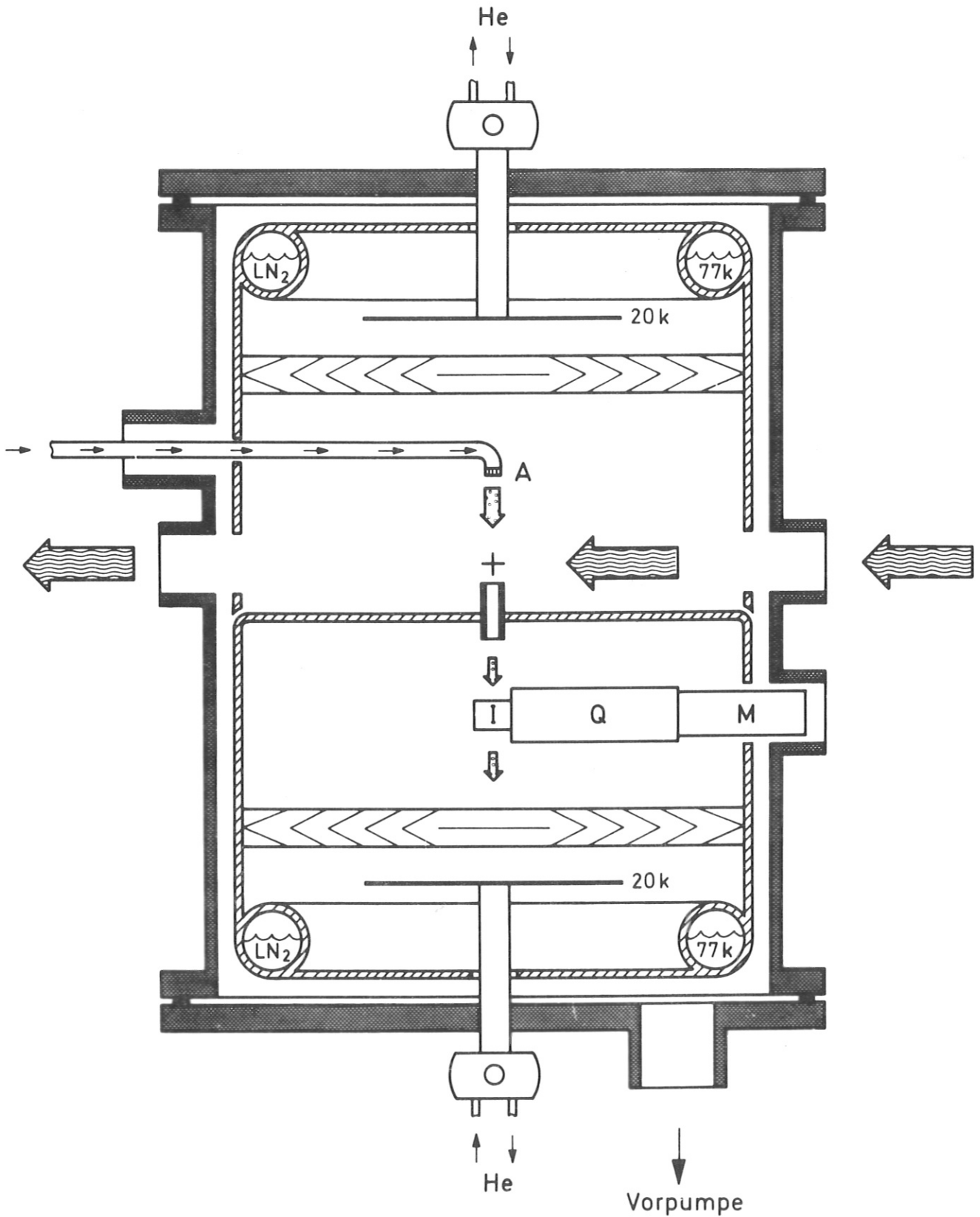


Abb. 4: Aufriß des Vakuumsystems mit Kryopumpen, Strahlquelle A und Detektor (I = Ionisator, Q = Quadrupol, M = Multiplier). Die Wechselwirkungszone ist durch ein Kreuz, Laser und Molekülstrahl sind durch Pfeile angedeutet.

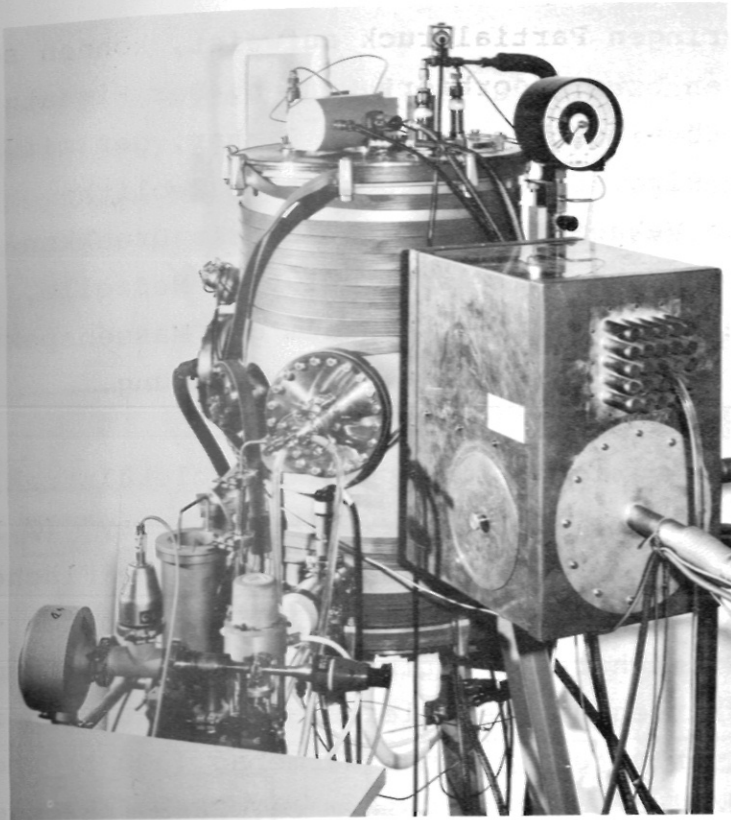


Abb. 5
Vakuumsystem mit
geschirmtem Massen-
spektrometer.
(Kupferbox rechts).

Gaseinlaß links
unten.

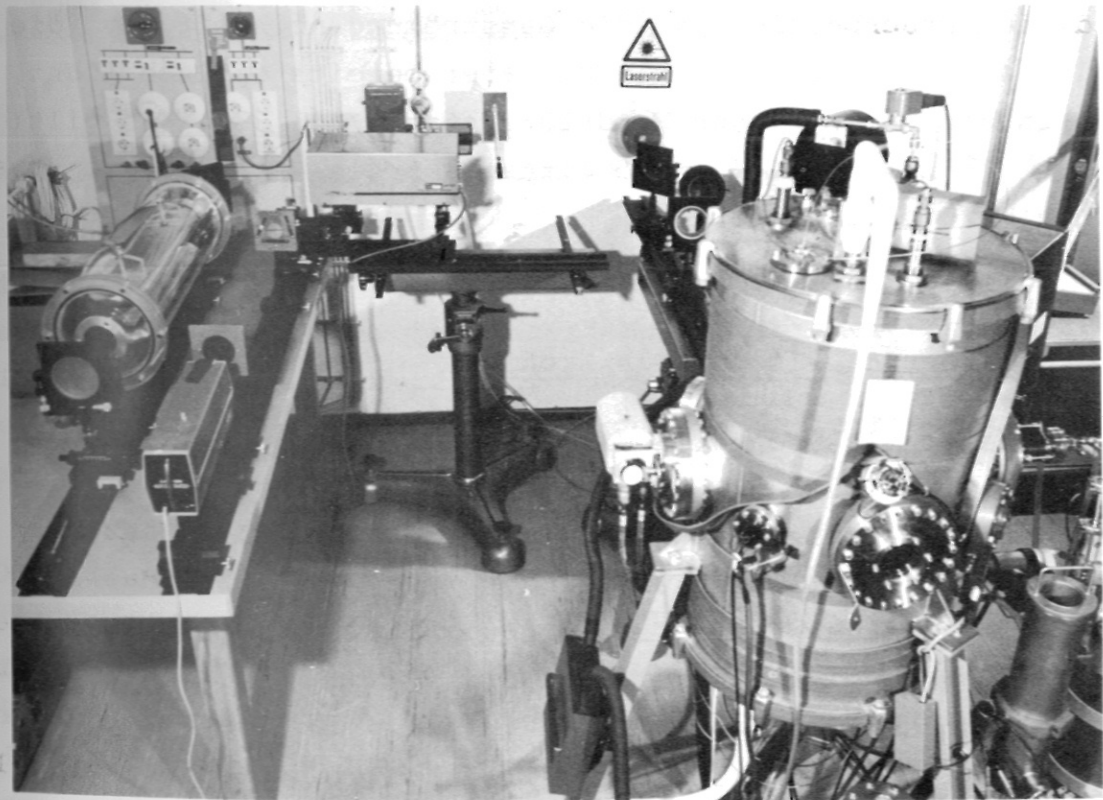


Abb. 6: Vakuumsystem mit Laser (links) und optischem Weg.

elle A
ulti-
uz,
tet.

das jedoch nur einen geringen Partialdruck aufweist, können somit alle Gase ausgefroren bzw. adsorbiert werden. Der Einsatz der Kryopumpen erfolgt ab einem Druck von 10^{-1} mbar, der mit einer Vorpumpe erreicht wird. Eine vorgeschaltete Zeolithfalle garantiert ölfreie Vakuumbedingungen. Für die Druckkontrolle stehen je nach Bereich eine thermoresistive Meßzelle, ein Ionisationsvakuummeter und im Nachweisraum das Massenspektrometer - auch für eine Totaldruckmessung - zur Verfügung.

In dieses System sind die getrennt konstruierten Molekülstrahlbauteile eingefügt. Strahlquelle ist ein Vielkanal"array" (\varnothing 3mm, Porendurchmesser $d = 25 \mu\text{m}$, Porenlänge $L = 1 \text{ mm}$, offene Fläche 50 %) an der Spitze des Gaseinlasses (siehe Abb. 4). Hinsichtlich Strahldichte und Richtcharakteristik ist es einem herkömmlichen "Molekularleck" überlegen. Die Zuleitung befindet sich zur Vermeidung von Abstrahlverlusten in einem Wärmebad (300 K) und wird über ein pneumatisches Ventil aus einem ca. 25 l fassenden Vorratsbehälter bei etwa 0.4 - 1 mbar gespeist.

In diesem Druckbereich ist die Gasströmung noch effusiv, die Vielkanalquelle für die Moleküle aber bereits optisch dicht, d.h. in den Poren finden Wandstöße statt /32, 33/. (Es gilt: $d < \lambda < L$, wobei λ , die mittlere freie Weglänge, zu etwa $200 \mu\text{m}$ berechnet wurde.)

b) Teilchennachweis und Elektronik:

Abb. 7 zeigt als Blockbild die Anordnung der Bauteile zum Teilchennachweis.

Das Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 511, Massenbereich 1 - 511, maximale Auflösung $m/\Delta m = 2000$ bei Masse 500), fest in das Vakuumsystem integriert, ragt mit seiner Ionenquelle direkt in den Molekülstrahl. Für diese Anordnung ist eine "cross beam"-Ionenquelle (wie in Kap. II für zeitaufgelöste Messungen gefordert) besonders geeignet. Alle nicht ionisierten Moleküle

(immerhin wird nur ein geringer Bruchteil des Gasstrahls ionisiert) treten nicht in das Vierpolfeld und den dahinter liegenden Multiplier ein, sondern werden hinter der Ionisationszone auf einer Kaltfläche ausgefroren.

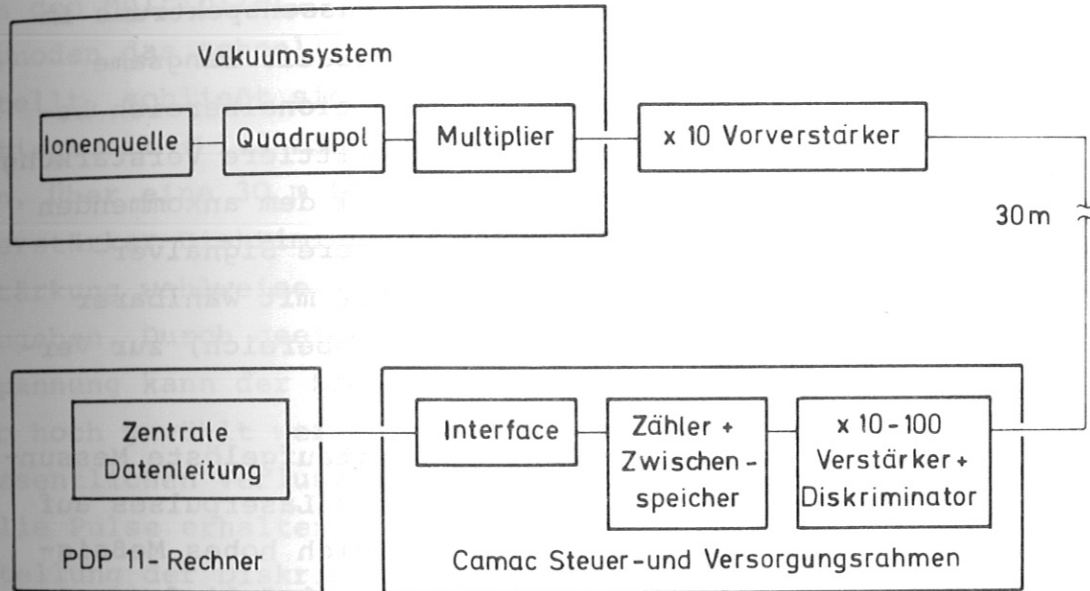


Abb. 7: Bauteile zur Teilchenzählelektronik.

Diese Geometrie ermöglicht zusammen mit einer starken Pumpensaugleistung und einer "off-axis"-Multiplifieranordnung, welche eine Signalauslösung durch auf die erste Dynode auftreffende weiche Röntgenstrahlung aus der Ionenquelle verhindert, Messungen mit geringen Fremdgas-Rauschbeiträgen.

Die durch Elektronenstoß bei 70 eV Elektronenenergie im sog. "Formationsraum" gebildeten Ionen werden mit ca. 400 V Zugspannung in die Vierpolstufe abgezogen. Dieses Beschleunigungspotential führt zu den in die Auswertung der Meßergebnisse eingehenden Flugzeiten von 6 - 10 μ sec im Massenspektrometer je nach Ionenmasse. Die Ionenquellenparameter sowie die Einstellungen der

Vierpolstufe und des Multipliers werden extern am Steuergerät gesetzt.

Die Art des Meßproblems beeinflusst sowohl die Multiplierbetriebsart als auch die Wahl der Verstärkerstufe, was im folgenden näher erläutert werden soll:

- Für Restgasanalysen und Aufnahme eines Massenspektrums im Molekülstrahl, also kontinuierliche, relativ langsame Messungen, wird der Multiplier im Proportionalbereich betrieben (1500 - 1900 V Speisespannung, mittlere Verstärkung 10^5). In diesem Bereich ist das Meßsignal dem ankommenden Teilchenstrom proportional. Für die weitere Signalverstärkung steht ein Elektrometerverstärker mit wählbarer Integrationscharakteristik (Millisekundenbereich) zur Verfügung.
- Im Fall einer Einzelionenzählung für zeitaufgelöste Messungen wie der Verfolgung des Einflusses des Laserpulses auf den Molekülstrahl soll jedes Ion ein gleich hohes Meßsignal auslösen, also einen zählbaren "Normpuls" liefern. Dazu wird der Multiplier im Sättigungsbereich (maximal mögliche Verstärkung 10^7 , 2500 - 3500 V Speisespannung) betrieben. Im Prinzip wären außer einer schnellen Nachverstärkung keine weiteren pulsformenden Elemente wie z.B. ein Diskriminator nötig. Die in Kap.II geforderte hohe Zählrate von 100 MHz führt jedoch zur dritten Betriebsart.
- Im Fall hoher Teilchenzählraten wird auch ein schneller Multiplier (Balzers SEV 117, Verstärkung maximal 10^7 , 17 Cu-Be-Dynoden, Anstiegszeit < 5 nsec, Pulspaartrennung 10 nsec) trotz maximaler Speisespannung aus dem Sättigungsbereich wieder in den Proportionalbereich getrieben, weil aufgrund der Ladezeitkonstanten nicht genügend Elektronen in die Dynoden nachgeliefert werden. Aus diesem Grund sind z.B. Multiplier mit halbleitender Dynodenstruktur (sog. "Channeltrons", Grenzfrequenz etwa 1 MHz) völlig ungeeignet.

Jedenfalls bedeutet der Multiplierbetrieb im Proportionalbereich bei hohen Zählraten unterschiedliche Signalhöhen für die einzelnen ankommenden Ionen, so daß erst die folgende, im Anschluß beschriebene Pulszählkette die Signalformung in zählbare Normpulse vornehmen muß.

An den Multiplier, der aufgrund der Elektronenlaufzeit in den Dynoden das schnelligkeitsbegrenzende Element der Meßkette darstellt, schließt sich ein Pulsvorverstärker (Ortec 9301, Anstiegszeit < 1.5 nsec, Empfindlichkeit $25 \mu\text{V}$, Verstärkung 10) an. Über eine 30 m Leitung wird das Signal an den Hauptverstärker-Diskriminator (Ortec 9302, Anstiegszeit 3 nsec, Verstärkung wahlweise 10 oder 100, 100 MHz) in der Meßkabine weitergegeben. Durch geeignete Einstellung der Multiplierbetriebsspannung kann der Signalpegel vor der letzten Verstärkerstufe so hoch gewählt werden, daß diese übersteuert ist und noch ohne wesentlichen Verlust an Schnelligkeit nichtlinear verstärkt. Alle Pulse erhalten somit schon hier gleiche Höhe, was die Einstellung der Diskriminatorschwelle zur Rauschunterdrückung (elektronisches Rauschen) erleichtert. Der Diskriminator wandelt die Ionenpulse in Rechteckpulse um (1 V Pulshöhe, Pulslänge < 5 nsec). (Einige Signalpegelwerte: Multiplieraussgang: $500 \mu\text{V}$ - maximal 5 mV je nach Einstellung der Speisespannung, Verstärkeraussgang: 500 mV - 0.7 V begrenzt durch Nichtlinearität, Diskriminatorschwelle: 200 mV.)

Die so geformten Normpulse werden von einer Zähler-Speichereinheit (100 MHz, IPP-Eigenentwicklung in Schottky-Logik) mit in Intervallen von 2^n ($n = 0, 1 \dots 7$) variabler Zählzeit aufgenommen. Abspeicherung in einen der 256 Speicherplätze und Zähler"reset" ergeben eine Totzeit von nur 10 nsec.

Der Speicherinhalt wird über einen Camac-Rahmen in den Rechner ausgelesen. Die Einschaltung des Zwischenspeichers ist durch die geringere Rechengeschwindigkeit (Taktzeit im 100 kHz-Bereich) bedingt. Die on-line-Datenaufnahme ist so organisiert, daß

eine externe Triggerung abgewartet wird, die über eine Zeitverzögerungseinheit Zählung, Zwischenspeicherung und Lasereinsatz startet, bevor das Auslesen des gefüllten Speichers erfolgt.

Die bei der hohen Verstärkung der beschriebenen Meßkette geforderte Rauschmutter und der Schutz vor Störsignalen durch die elektrische Entladung im Laservolumen zwingen zu einer kompletten Schirmung der Elektronik und Aufstellung des Rechners in einer Meßkabine. Einzige nichtbeseitigte - weil nützliche - Störung wird von der Zeitverzögerungseinheit verursacht, die während der Messung den Zeitpunkt des Lasereinsatzes markiert (hohes Zählergebnis auf zwei Speicherplätzen).

c) Datenverarbeitung

Bei der Konzeption der Experimentdurchführung und Datenaufnahme wurde einer Hybridstruktur der Vorzug gegeben, bei der nur die eigentliche Datenaufnahme rechnergesteuert erfolgt; alle anderen Parameter werden vom Experimentator kontrolliert. Der gewählte Meßparametersatz wird vor Beginn einer Meßreihe ins Datenerfassungsprogramm eingegeben, die Werte der Energiemessung am Laser dagegen jeweils im Anschluß an einen "Meßschuß".

Im folgenden wird die dazu gewählte Rechnerauslegung und Art der Datenverarbeitung beschrieben. Abb. 8 soll den modularen Aufbau des Prozeßrechners (Digital Equipment PDP 11/10, 24000 Worte à 16 Bit Speichergröße) verdeutlichen.

Die einzelnen Bauteile sind über eine gemeinsame Datenleitung miteinander verbunden. Herz der Anlage ist der Prozessor, dessen begrenzte Speicherkapazität durch zwei schnelle Großspeichereinheiten (Magnetplattenspeicher à 1.2 Mill. Worte Speichergröße) und ein langsames Doppelkassettensystem zur dauernden Datenablage verbessert wird. Um den Prozessor anzusprechen,

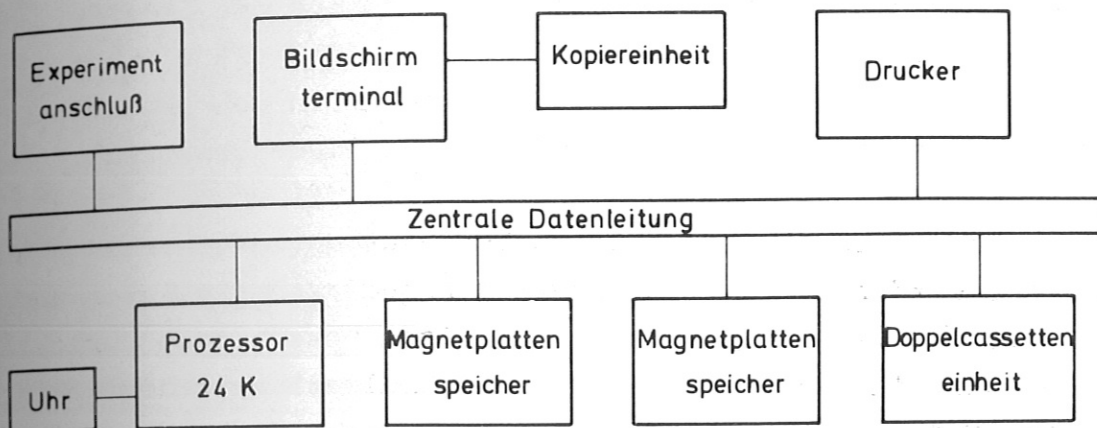


Abb. 8: Blockbild der Computerbauteile .

stehen zwei Eingabegeräte, Drucker und Bildschirm"terminal", dessen graphische Darstellungen im Rahmen der Auswerteprogramme von einer Kopiereinheit festgehalten werden können, zur Verfügung. Das in Abb. 8 als Experimentanschluß betitelte Untersystem besteht aus der bereits erwähnten Zähler-Zwischenspeichereinheit.

Neben dem Rechner-Betriebssystem (DOS = Disc Oriented System) mit seiner Programmiermöglichkeit in Assembler (PDP 11 - Macro) und Fortran steuert ein im IPP entwickeltes Datenerfassungssystem den Rechnereinsatz.

Jeder Meßschuß wird mit den zugehörigen Parameterwerten (Laserenergie, Massenspektrometerwerte, Zeitverzögerungseinstellung und Zählintervallbreite) als "File", einem abgeschlossenen Datensatz, auf Magnetplatte gespeichert. Über 5000 durch ihre Schußnummer unterscheidbare Datenfiles ergeben nach der Auswertung die Kurven der Abb. 11 und 12 in Kap.IV. Jeder Datensatz ist Fortran-ansprechbar, wobei Daten und Parameter als getrennte algebraische Vektoren mit der entsprechenden Zahl von Komponenten (256 für Daten, 20 für Parameter) behandelt werden.

Die Datenerfassung und -auswertung benutzt einen Satz kleinerer "Routinen", die wegen der begrenzten Prozessorgröße in einer "Overlay"-Struktur geordnet sind, d.h. nur die gerade benötigten Programmteile werden vom Plattenspeicher in den Prozessor geladen und gerechnet, anschließend sofort wieder gelöscht.

Die unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommenen Datensätze werden im Auswerteprogramm nacheinander gelesen und gemittelt. Der Vergleich einer theoretisch berechneten Kurve, die den Lasereinfluß im Molekülstrahl simuliert, mit der gemittelten Meßkurve ergibt die gesuchte physikalische Größe (siehe Kap. IV).

d) Laser und optischer Aufbau, Energiemessung

Abb. 9 zeigt den verwendeten CO_2 -Laser, der in Ref. /34/ ausführlich beschrieben ist.

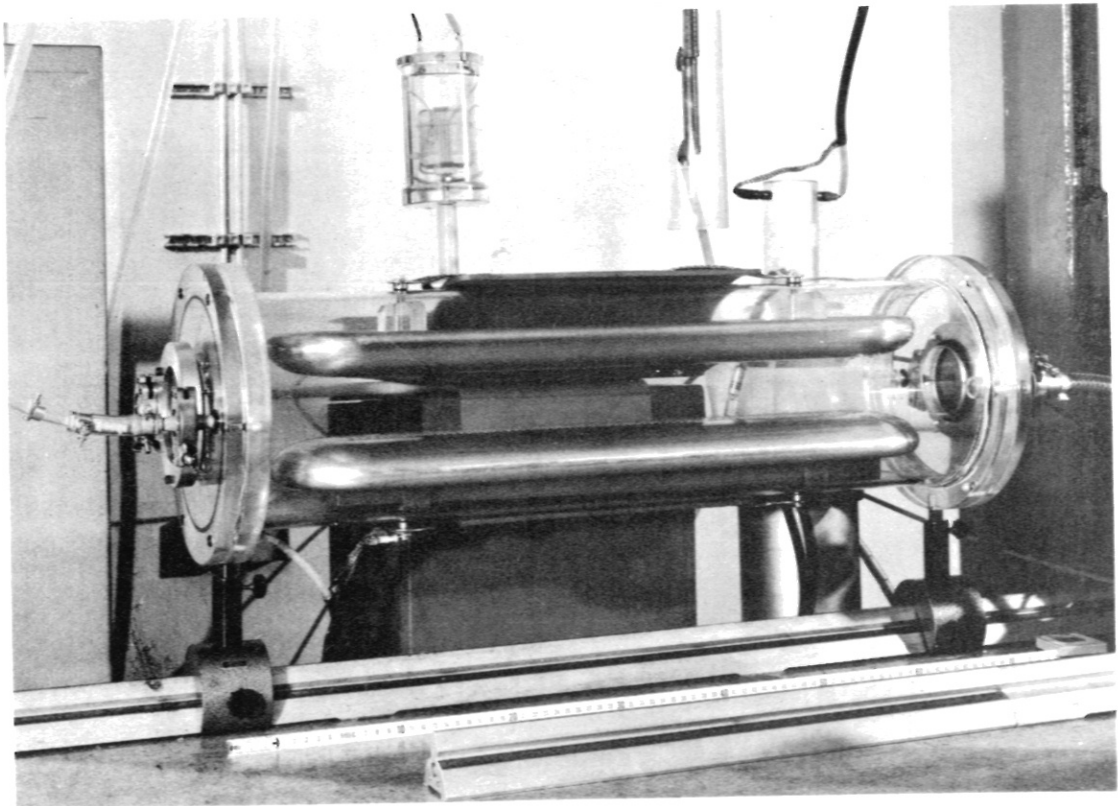


Abb. 9: CO_2 -Laser .

Es handelt sich um einen UV-vorionisierten TEA-Puls laser nach Richardson mit einer Ausgangsenergie bis zu 10 J bei einer Pulslänge von 150 nsec. Der optische Resonator besteht aus einem konkaven Goldspiegel ($r = 10 \text{ m}$) und einem ebenen Ge-Auskoppelspiegel (Reflektivität 60 %). Der große Elektrodenabstand (5 cm) führt bei sorgfältiger Justierung des optischen Resonators zu einer örtlich homogenen Energieverteilung im Puls über ca. $\varnothing 5 \text{ cm}$, was die Voraussetzung für eine Fokussierung in eine homogene Brennpunktlinie mittels Zylinderlinse ist.

Der Lichtvektor ist unpolarisiert. Einzellinienbetrieb kann durch Einsatz eines Gitters für alle Linien sichergestellt werden, ist jedoch für die ausschließlich verwendete P(20)-Linie (944 cm^{-1}) aufgrund ihrer hohen Verstärkung auch mit dem oben erwähnten Resonator zu erreichen.

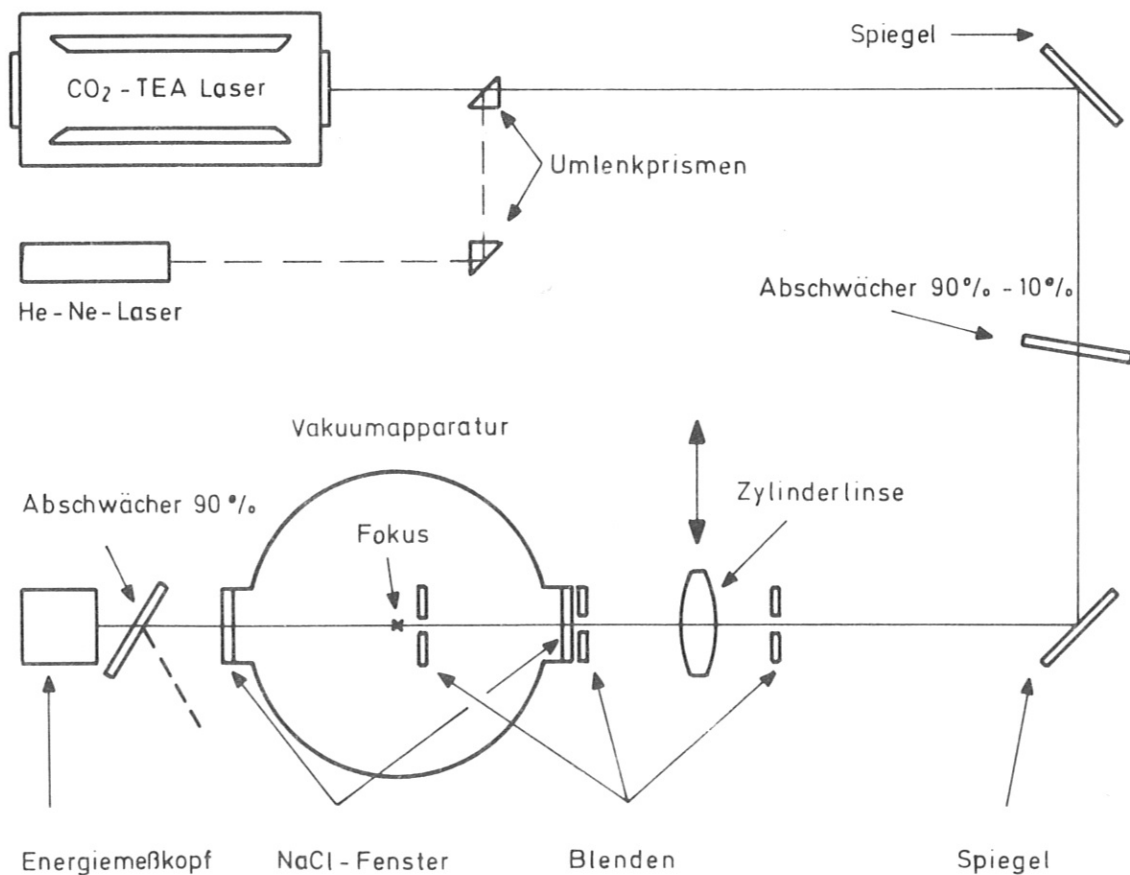


Abb. 10: Darstellung des optischen Wegs.

Der optische Weg, in Abb. 10 dargestellt, führt über eine doppelte Umspiegelung und eine wählbare Ge-Abschwächerstufe in die mit NaCl-Fenstern versehene Vakuumapparatur. Die durch Blenden und Zylinderlinse (NaCl, 75 x 75 mm, $f = 560$ mm) definierte Wechselwirkungszone von $4 \times 25 \text{ mm}^2$ überdeckt den nachweisbaren Molekülstrahl vollständig (siehe auch Abb. 2, Kap.II und App. B).

Die Blende in der Apparatur, unmittelbar vor der Reaktionszone, jedoch ohne Störung des Molekülstrahls, deckt alle kalten Flächen gegen eventuelles Laserstreulicht ab, um störende Gasablösung durch Aufheizeffekte zu vermeiden. Aus dem gleichen Grund wird die Blende selbst auf 300 K geheizt.

Die Energiemessung erfolgt an der Stelle, an welcher der sich nach der Fokussierung wieder aufweitende Laserstrahl gerade die Detektorfläche ausfüllt. Zum Schutz des Detektors (Gentec ED 500) werden 90 % der Energie seitlich ausgespiegelt, wobei sicherzustellen ist, daß keine Rückreflexion in die Apparatur erfolgt. Diese Anordnung garantiert eine direkte und sichere Messung der Fokusenergie.

Die geschilderte Strahlgeometrie nach Abb. 2, Kap.II stellt hohe Ansprüche an die Justierung, die zusätzlich nach jeweils 30 Schuß überprüft wurde. Der He-Ne-Laser in Abb. 10 dient dabei als Justierhilfe für den CO_2 -Laser.

IV. MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

a) Besprechung der Meßkurven und Auswertung

Im folgenden ist mit SF_n ($n = 1, \dots, 6$) immer das ^{32}S -Isotop gemeint.

Die Überlagerung von Schwingungsanregung und Dissoziation in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte in den anschließend zu besprechenden Messungen wird durch das Verständnis des Nachweisprozesses lösbar.

Das SF_6^+ -Ion, Primärprodukt beim Elektronenstoß in der Ionenquelle des Massenfilters, ist instabil und zerfällt innerhalb einer Schwingungsperiode (10^{-13} sec) in eine Reihe leichter Fragmente (SF_n^+ ($n = 1, \dots, 5$), S^+ und F). Zum Nachweis des ursprünglichen Molekülstrahls muß deshalb durch geeignete Massenfiltiereinstellung eines dieser Fragmente herangezogen werden. Ebenso ist es jedoch möglich, auf eine Massenselektion zu verzichten und in einer "integralen" Messung den ankommenden Gesamtionenstrom aufzuzeichnen. (Wegen des natürlichen Isotopenverhältnisses $^{32}S : ^{34}S = 0.95 : 0.042$ /35/ ist es gerechtfertigt, vom Gesamtionenstrom aus $^{32}SF_6^+$ zu sprechen.) Abb. 11 und 12 zeigen die Daten für das integrale Signal und die Massen SF_5^+ , SF_4^+ , SF_3^+ , SF_2^+ und SF^+ . S^+ und F entziehen sich einer Messung durch teilweise Überlagerung des ohnehin geringen Signalpegels mit dem Restgas (O_2 , H_2O)⁺⁾ .

+) Die geringe Zählrate von F^+ erklärt sich durch einen kleinen Zerfallsanteil von SF_6^+ in $SF_5^+ + F^+$. Im Zerfall von SF_6^+ in $SF_5^+ + F$ entsteht neutrales F ; eine zweite Elektronenstoßionisation innerhalb der Teilchenverweilzeit in der Ionenquelle ist jedoch viel weniger wahrscheinlich.

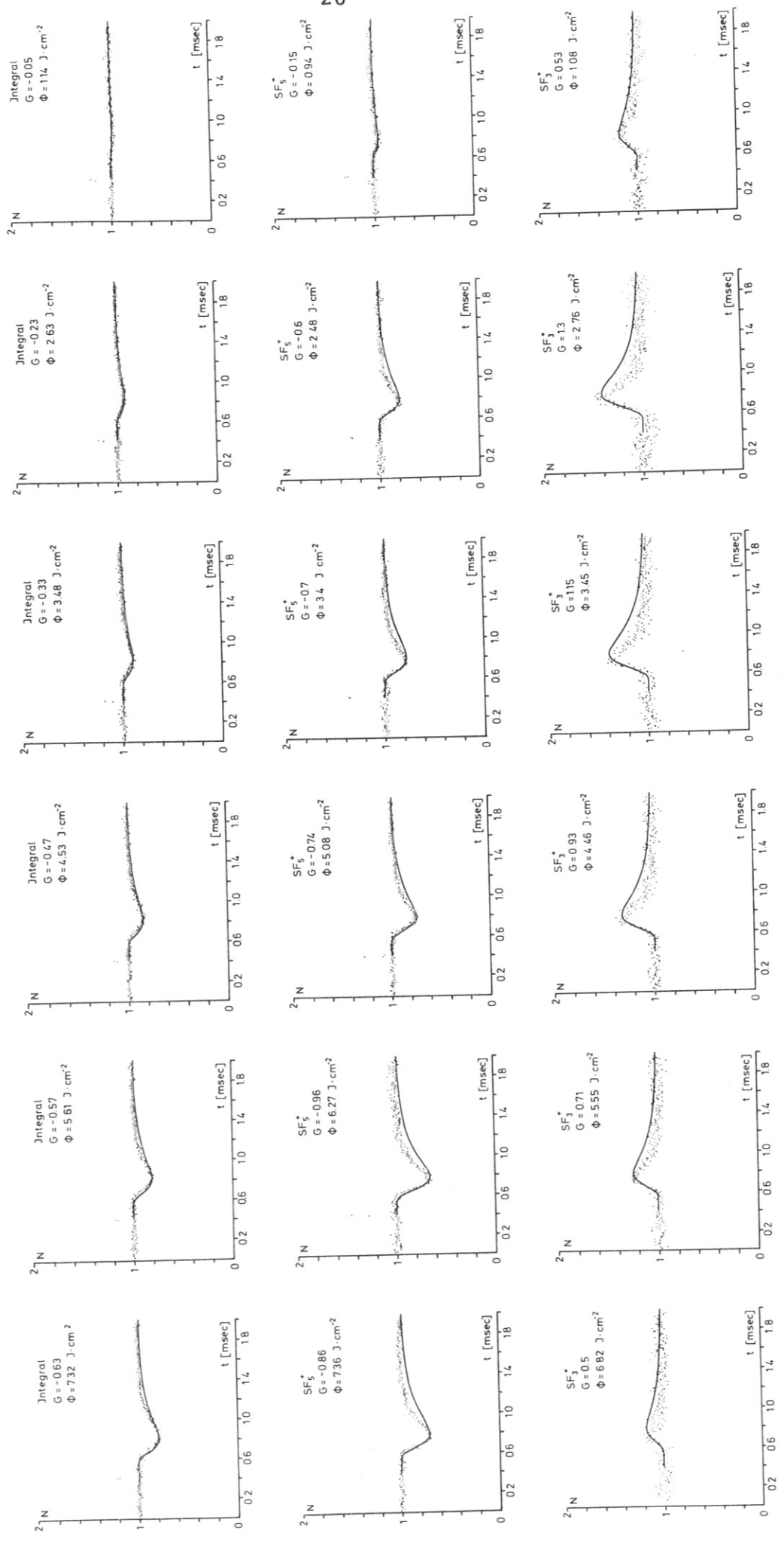


Abb. 11: Darstellung der Messkurven und Auswertung abhängig von der Laserenergiedichte Φ für die Massen "Integral", SF_3^+ , SF_5^+ , SF_3^+ . Aufgetragen ist die normierte Zählrate N gegen die Zeit t.

Abb. 11: Darstellung der Messkurven und Auswertung für die Massen "Integral", SF_5^+ , SF_3^+ . Aufgetragen ist die normierte Zählrate N gegen die Zeit t.

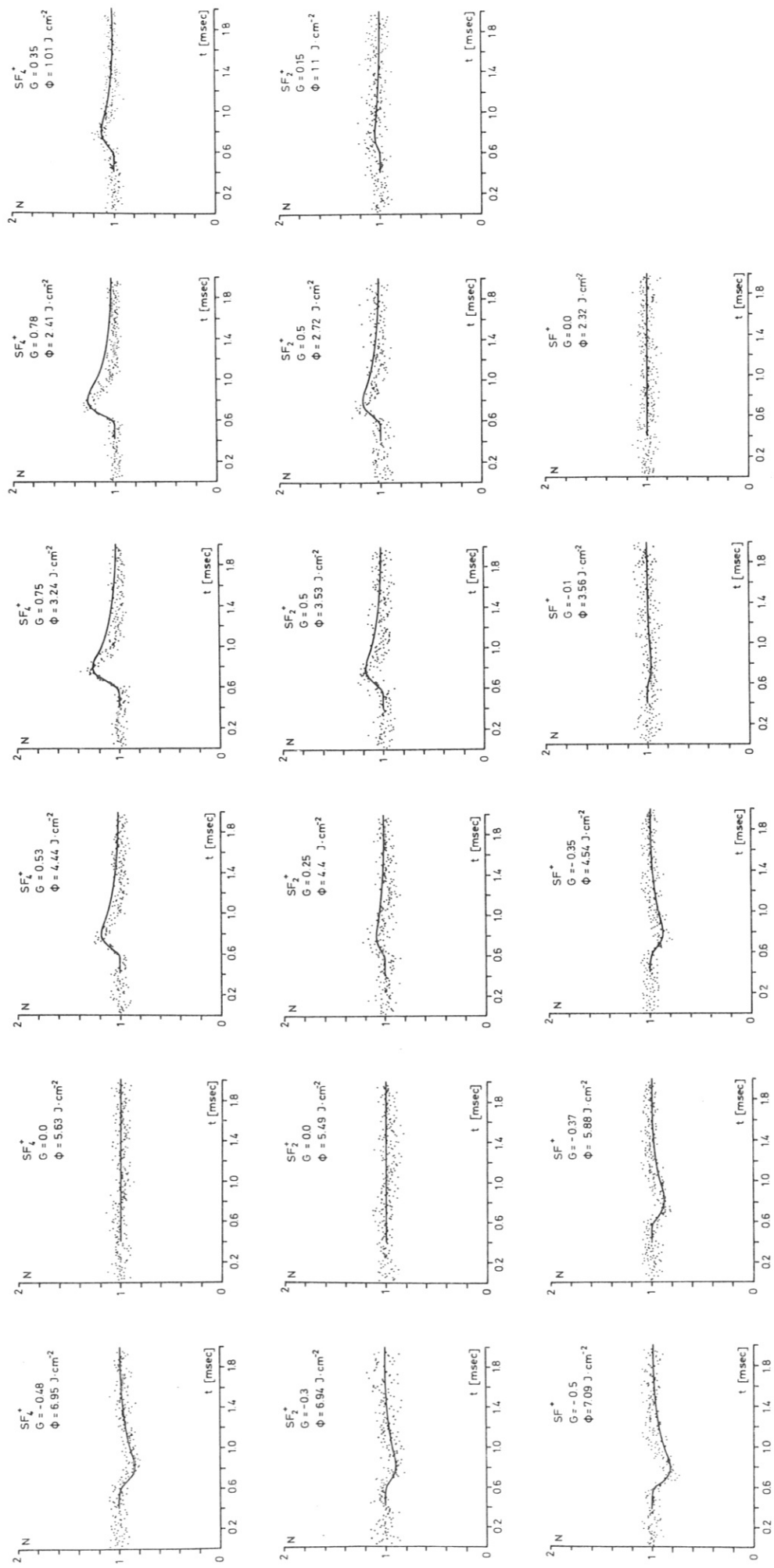


Abb. 12: Darstellung der Messkurven und Auswertung abhängig von der Laserenergieichte Φ für die Massen SF_4^+ , SF_2^+ , SF^+ . Aufgetragen ist die normierte Zählrate N gegen die Zeit t.

Die resultierenden Kurven (punktweise gezeichnet) variieren mit der Laserenergiedichte und zeigen unterschiedliches Verhalten. Statt der erwarteten Abnahme der Zählrate wird bei SF_4^+ , SF_3^+ und SF_2^+ eine Zunahme beobachtet, als ob unter Lasereinwirkung Teilchen produziert würden. Die Datenauswertung (die zugehörigen Auswertekurven sind durchgezogen) folgt der in App. A vorgestellten theoretischen Ableitung unter Benutzung von vier Parametern:

- Fokusslänge ,
- Abstand Fokus-Detektor ,
- einer der mittleren Molekülstrahlgeschwindigkeit proportionalen Größe ,
- der "scheinbaren Dissoziationswahrscheinlichkeit" G.

Nur der letzte, später genauer erklärte Parameter G ist frei; die drei anderen sind durch Strahlgeometrie und -geschwindigkeit festgelegt.

Man kann davon ausgehen, daß der Ionisationsquerschnitt in erster Näherung unabhängig von Schwingungsenergieinhalt eines Moleküls ist. Die Annahme findet ihre Berechtigung darin, daß die Energie der stoßenden Elektronen mit 70 eV mindestens eine Größenordnung über der möglichen inneren Energie des Moleküls liegt.

Damit können die Kurven der Abb. 11 und 12 so erklärt werden, daß

- einerseits die echte Dissoziation hochangeregter SF_6^- Moleküle zu einem "Loch" im Strahl führt,
- andererseits schwingungsangeregte, aber nicht dissoziierende und deshalb im Strahl verbleibende Moleküle nach der Ionisation ein andersartiges Fragmentierungsmuster zeigen. In diesem Fall wird nicht mehr hauptsächlich SF_5^+ gebildet (Messungen auf dieser Masse ergeben in jedem Fall ein Loch), sondern SF_4^+ , SF_3^+ und SF_2^+ (Signalanstieg bei bestimmten Laserenergiedichten).

Vor einer weiteren Erläuterung sollen zunächst die Meßkurven und ihre Auswertung aus den Abb. 11 und 12 näher besprochen werden.

1. Zeitverhalten

Die Daten sind aufgetragen als Zählrate pro Zählintervall über der Zeit, wobei ein Punkt einer Zählrate von $8 \mu\text{sec}$ Zählzeit entspricht. Ein kleineres Intervall ist wegen der begrenzten Zeitauflösung der Ionenquelle (siehe Kap. II) nicht sinnvoll. Die Messung startet mit einer $416 \mu\text{sec}$ (52 Intervalle) dauernden Zählung des Teilchenflusses zur Festlegung der "Nullsignalzählrate" ohne Laser zu Normierzwecken (Punkt 3 dieses Kapitels). Die Lasertriggerung zeigt sich in einigen Kurven als Störsignal, worauf sich ein Abfall oder Anstieg der Zählrate anschließt.⁺⁾

Die Zeitaufgelöstheit der Messungen gibt eine brauchbare Kontrolle der Konstanz der Laserenergiedichte in der Brennlinie, da Daten und theoretische Anpassung beim korrekten Parametersatz nur wenig differieren sollten. Sehr gute Übereinstimmung ist z.B. in der integralen Meßserie (Abb. 11) erreicht. Größere Abweichungen können daneben drei weitere Gründe haben:

- die durch die Vielkanalquelle erzeugte Geschwindigkeitsverteilung im Molekülstrahl ist nur annähernd eine Maxwellverteilung /36/,
- Beugungseffekte an den Blenden erschweren die Festlegung der Wechselwirkungszone (dazu siehe App. B),
- hochschwingungsangeregte Moleküle können während der Flugzeit zum Detektor ihre Energie abstrahlen. Sie würden sich dann wieder ihrem ursprünglichen Fragmentierungsverhalten annähern und das Signal verwischen. Über die Strahlungslebensdauer schwingungsangeregter Moleküle ist wenig bekannt.

+)

Der durch die begrenzte Meßzeit bei eigentlich unendlich ausgedehntem Signal (Moleküle mit Geschwindigkeiten nahe Null kommen erst nach langer Zeit am Detektor an) bedingte Fehler für den Parameter G beträgt nur $10^{-5} \%$.

Ein Wert des Einsteinkoeffizienten für spontane Emission A von $40 \frac{1}{\text{sec}}$ /37/ führt mit seiner normalerweise angenommenen $\frac{1}{\nu}$ - Abhängigkeit (ν = Schwingungsquantenzahl) zu Werten im Millisekundenbereich, was eine Beeinflussung der Messungen durch Abstrahleffekte jedenfalls nicht ausschließt.

2. Schußzahlen, Signal-zu-Rauschverhältnis, statistisches Verhalten

Die für die Kurven der Abb. 11 und 12 nötigen Schußzahlen, die zu einem erträglichen Signal-zu-Rauschverhältnis führen, sind in nachstehender Tabelle 1 (auch für das ^{34}S -Isotop) aufgeführt.

Als Maß für "Signal" und "Rauschen" ist hier die Zählrate vor dem Laserpuls verwendet. Unter "Signal" sei die mittlere Teilchenzählrate, unter "Rauschen" die Standardabweichung davon verstanden.

Masse	Parameter Auflösung (max.63)	Schußzahl	Mittlere Zählrate pro Intervall	Standard- abweichung	Signal-zu- Rausch- verhältnis
integral	-	50	78.41	1.15	68.4
SF ₅ ⁺	28	50	67.52	1.11	60.81
SF ₄ ⁺	28	120	5.66	0.27	21.05
SF ₃ ⁺	28	60	8.83	0.42	21.14
SF ₂ ⁺	28	120	3.95	0.26	15.41
SF ⁺	38	120	4.22	0.22	18.84
$^{34}\text{SF}_5$ ⁺	48	240	1.54	0.08	18.27

Tabelle 1 (Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Meßkurven bei maximaler Laserenergie).

Rauschbeiträge kommen durch die statistische Verteilung der Teilchen im Molekülstrahl sowie durch die im Rahmen der Abschätzungen gefundene Verteilung des Ionisationszeitpunkts in

der 3 mm ausgedehnten Ionisationszone zustande. Dagegen fallen Vakuum- und elektronische Einflüsse unter den gegebenen apparativen Bedingungen nicht ins Gewicht.

Die Verteilung der Zählergebnisse auf die Zählkanäle folgt einer diskreten Verteilung, der Poissonstatistik /38/. Im Rahmen von Systemtests konnte deren Vorliegen durch ihre testbaren Eigenschaften, wie z.B. Übereinstimmung von Erwartungswert und Streuung der als diskrete Zufallsgrößen aufgefaßten Zählraten, bestätigt werden.

3. Normierung

Um alle Messungen unabhängig von ihrem jeweiligen Signalpegel in der Auswirkung des Laserpulses miteinander vergleichen zu können, sind die Daten mit der gemittelten "Nullzählrate" vor der Lasertriggerung normiert. Eine solche Normierung wird auch durch das theoretische Vorgehen in App. A nahegelegt.

4. Festlegung der Auswerteparameter

Wie oben erwähnt, ist von den vier Parametern nur der G-Wert frei wählbar, so daß man bei den drei anderen besser von experimentellen Randbedingungen sprechen sollte, die für alle Meßkurven den gleichen Wert haben.

Davon ergeben sich Fokusslänge mit 25 mm und der Abstand Fokus-Detektor (siehe auch Abb. 26, App. A) mit $79,5 \pm 3$ mm aus dem vorliegenden Aufbau. Die Molekülgeschwindigkeit sollte sich aus der Temperatur der Strahlquelle (300 K, gemessen mit Thermoelement unmittelbar vor dem Vielkanal"array") berechnen lassen. (Wahrscheinlichste Geschwindigkeit im Strahl /39/:

$$v_{SF_6} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m_p \cdot 146}} = 2.26 \times 10^4 \text{ cm/sec}$$

mit k = Boltzmannkonstante, m_p = Protonenmasse, T = 300 K).

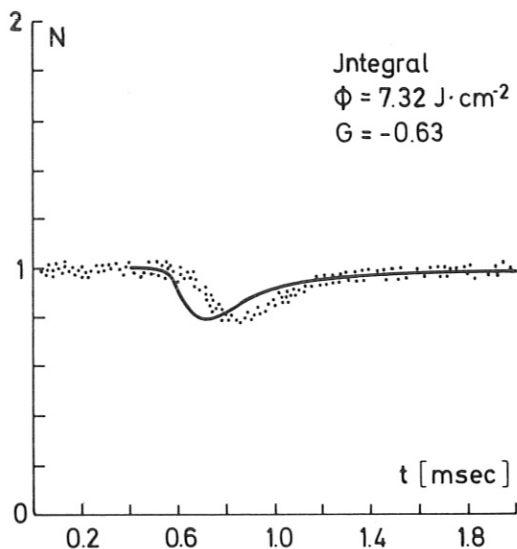


Abb. 13: Anpassversuch mit $T=300\text{K}$
an die gemessene Kurve.

Eine mögliche Erklärung für diese niedrigere Strahlgeschwindigkeit liegt in der Abkühlung des als Strahlquelle verwendeten Vielkanalkunststoffplättchens durch Abstrahlverluste an die umliegenden Kaltflächen (77 K), dessen Poren die Moleküle in einer Reihe von Wandstößen durchlaufen. Letzteres wurde in Kap.III. gezeigt. Bei der aus den Messungen zu schließenden Temperatur liegt der SF_6 -Dampfdruck mit 0.2 - 33 mbar /35/ im Arbeitsdruckbereich des Gaseinlasses. Ein Ausfrieren wurde nicht beobachtet, wohl aber bei CO_2 als Testgas.

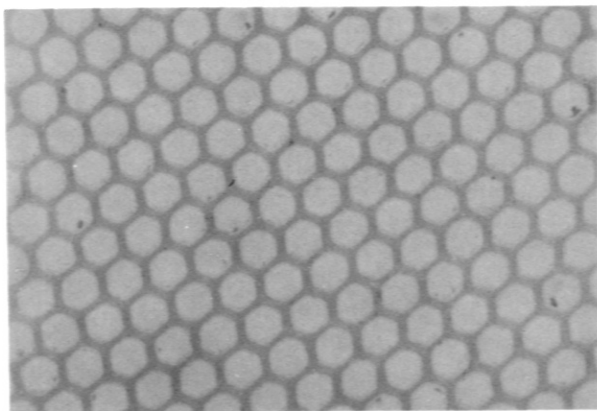


Abb. 14: 100-fach vergrößerte
Vielkanalquelle.

Abb. 13 zeigt diesen Versuch. Unterschiede im Zeitverhalten und in der Kurvenform erzwingen zusammen mit genauen Tests der zeitlichen Steuerung im Experiment (Zeitverzögerungsgerät, Start der Messung, logische Steuerung der Datenaufnahme) eine wahrscheinlichste Teilchengeschwindigkeit von $1.5 - 1.7 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ entsprechend einer Strahltemperatur von $150 \pm 20 \text{ K}$ für die Auswertekurven in Abb. 11 und 12.

Eine Berechnung der sich einstellenden Gleichgewichtstemperatur als Ergebnis von Strahlungsverlusten und Wärmeleitung wäre aufgrund der komplizierten Geometrie (siehe Abb. 14) nur numerisch mit großem Aufwand lösbar. Grobe Näherungen, in die im wesentlichen die Flächenverhältnisse eingehen, deuten zwar auf eine Abkühlung, haben aber nur beschränkte Beweiskraft.

5. Fehlergrenzen

Unter allen Fehlermöglichkeiten erweist sich die Justierung der Brennlinie auf den Molekülstrahl als am kritischsten. Als Maß für die Konstanz des Lasereffekts unter sonst gleichen Bedingungen kann die Fläche unter dem Signal herangezogen werden. Durch wiederholte Meßserien mit Neujustierung konnte die Schwankung des Flächenwerts im allgemeinen unter 10 % gehalten werden.

Die Anpassung der Auswertekurven an die Daten erlaubt bei den erreichten Signal-zu-Rauschverhältnissen Schwankungen im G-Wert von 5 %. Größere Abweichungen sind in den nachfolgenden Auswertekurven durch Fehlerbalken gekennzeichnet.

Im Gesamtfehler ist eine eventuelle Variation der Laserenergiedichte über die Fokusslänge enthalten, weil sie die Fläche unter dem Signal beeinflusst. Die Genauigkeit der Energiemessung mit den vorhandenen Meßsystemen ist auf etwa 20 % absolut festlegbar. In seiner Größe nur schwer zu fassen ist der Einfluß der Wahl einer Maxwellverteilung als Ersatz für die wahre Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle. Er kann zu einer geringen konstanten Verschiebung aller G-Werte führen.

b) Auswertung

Wie in App. A ausgeführt, sind die den Messungen zu entnehmenden G-Werte ein Produkt zweier Wahrscheinlichkeiten, der Dissoziationswahrscheinlichkeit P und der normierten Wahrscheinlichkeit $W_i(\varnothing)/W_i(0)$, daß ein SF_6^+ -Ion abhängig von der Laserenergiedichte \varnothing in ein bestimmtes Bruchstück i zerfällt. Es gilt:

$$G_i(\varnothing) = \left[(1 - P(\varnothing)) \cdot \frac{W_i(\varnothing)}{W_i(0)} - 1 \right] \quad (4.1).$$

Die den Messungen in Abb. 11 und 12 entnommenen G-Werte im Bereich von $0.9 - 9 \text{ J/cm}^2$ sind in Abb. 15 dargestellt.

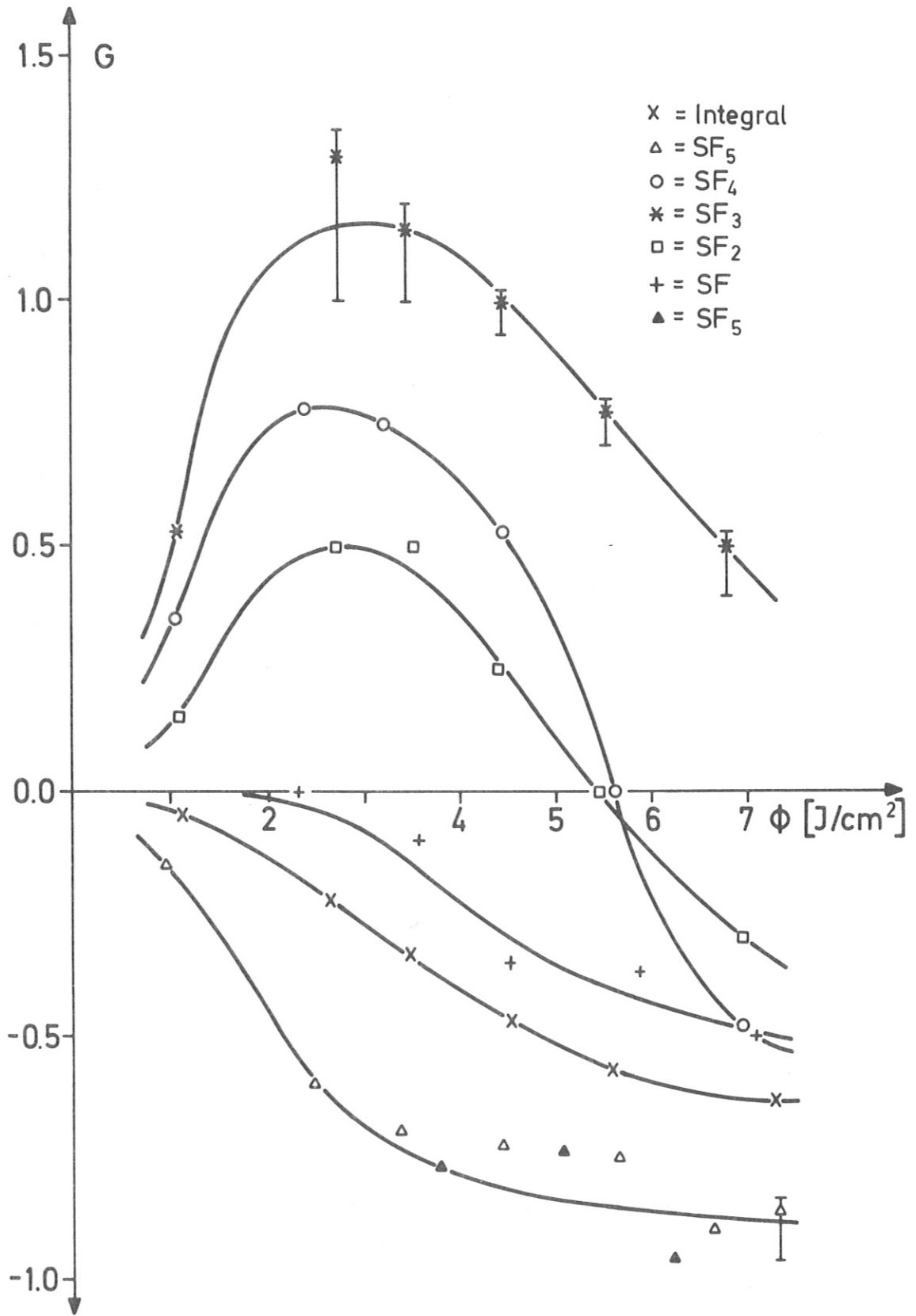


Abb. 15: Darstellung der "scheinbaren Dissoziationswahrscheinlichkeit" G über der Laserenergiedichte ϕ für verschiedene Massenfiltereinstellungen.

Nach App. A ist der Wertebereich zu negativen Werten hin auf -1 begrenzt ($P = 1$ entsprechend 100 % Dissoziation). Zu positiven Werten (P klein, $W(\emptyset)/W(0) > 0$) findet er indirekt seine Beschränkung in der Erhaltung der Gesamtteilchenzahl im Molekülstrahl, d.h. das Anwachsen eines Fragments (SF_4^+ , SF_3^+ , SF_2^+) muß durch einen entsprechenden Verlust bei einem anderen (SF_5^+) kompensiert werden. Bei den etwas streuenden SF_5^+ -Werten wurden ältere, unter gleichen Bedingungen aufgenommene Messungen (volle Dreiecke) mit berücksichtigt. Bei höheren Laserenergiedichten müssen sich alle Kurven annähern, da dann der Dissoziationseinfluß überwiegt ($(1-P) \rightarrow 0$). Tatsächlich zeigt Abb. 15 diese Tendenz, wenn man zu höheren Energiedichten extrapoliert.

Die in G enthaltenen Wahrscheinlichkeiten können mit der integralen Meßserie separiert werden, die nur den Gesamtionenstrom aufzeichnet, das nach der Ionisation auftretende Zerfallsverhalten der Ionen aber unberücksichtigt läßt. Die integrale Messung ergibt also die wahre Dissoziationswahrscheinlichkeit allein.

1. Gesonderte Betrachtung der Messungen ohne Massenfilter

Das physikalische Bild, daß alle Ionen mit ihren Zerfallswahrscheinlichkeiten in einer integralen Messung enthalten sind, ergibt in der mathematischen Fassung (siehe App. A):

$$G_{\text{integral}}(\emptyset) = \left[(1 - P(\emptyset)) \cdot \frac{\sum_{i=1}^s W_i(\emptyset)}{\sum_{i=1}^s W_i(0)} - 1 \right] \quad (4.2).$$

Unter der plausiblen Annahme, die später durch einen Konsistenztest überprüft wird, daß sich die Zerfallswahrscheinlichkeiten $W_i(\emptyset)$ in die einzelnen Fragmente i bei jedem Wert der Laserenergiedichte zu Eins addieren, ergibt sich:

$$G_{\text{integral}}(\emptyset) = - P(\emptyset) \quad (4.3)$$

$$\sum_{i=1}^s W_i(\emptyset) = 1 \quad (4.4).$$

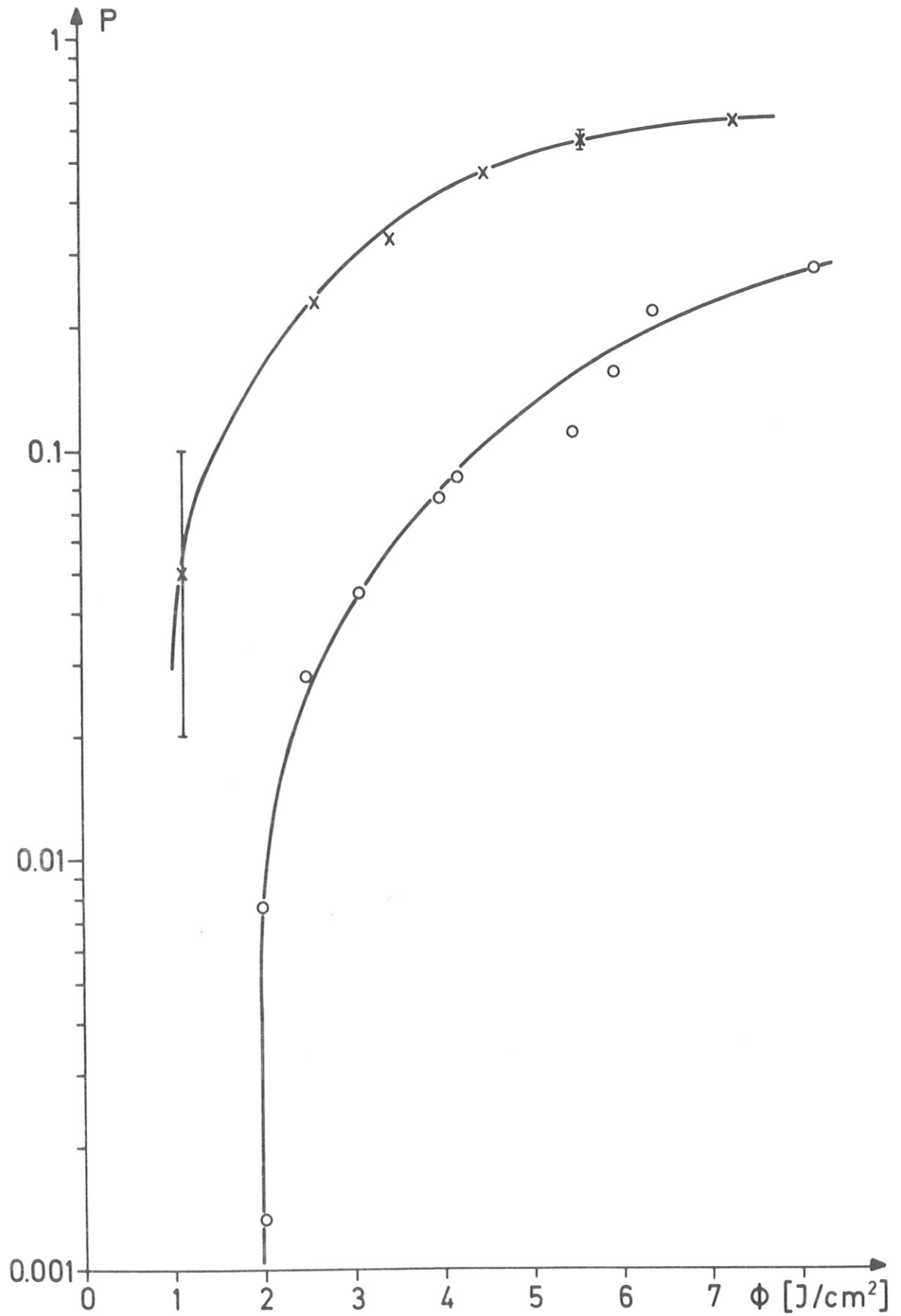


Abb. 16: Darstellung der wahren Dissoziationswahrscheinlichkeit P gegen Laserenergiedichte ϕ .

x = eigene Messung, o = Werte von W. FuB /40/ .

Die mit Gl. (4.3) aus Abb. 15 erhaltenen P-Werte sind in Abb. 16 getrennt herausgezeichnet und mit einer Messung von Fuß /40/ aus einem Experiment in einer gasgefüllten Zelle verglichen.

Obwohl beide Kurven gleiche Tendenz haben, liegen die hier gemessenen P-Werte höher. Dies kann durch mindestens vier Gründe verursacht werden:

- die SF_6 -Moleküle im Strahl besitzen eine Temperatur von 150 K, was zu einem etwas schmaleren Absorptionsspektrum führt. Damit können Moleküle in Frequenzbereichen angeregt werden, die bei 300 K außerhalb der Laserfrequenz liegen. In Kap. V wird unter Verwendung des Modells von Cotter /27/ eine bei 150 K berechnete Kurve für die P-Werte mit der hier gemessenen verglichen. Im Vorgriff kann gesagt werden, daß die Dissoziationskurven für unterschiedliche SF_6 -Temperatur nicht stark differieren, was diesem Argument Gewicht nimmt.
- da stoßfreie Bedingungen vorliegen, kann keine Stoßdesaktivierung angeregter Moleküle erfolgen, die die Dissoziationswahrscheinlichkeit zu niedrigeren Werten verschiebt.
- ein Zellenexperiment gibt keine Gewähr, daß in der Zeit zwischen der Laserbestrahlung und der Messung im IR-Spektrometer die ursprünglichen Bedingungen erhalten bleiben.
- die Verteilung der Lasermoden im Fokus einer Zylinderlinse unterscheidet sich von der einer sphärischen Linse, wie sie von Fuß verwendet wurde. Damit ist der Intensitätsverlauf der Laserstrahlung verschieden. Die Erörterung in Kap. V gibt dieser Begründung große Wahrscheinlichkeit.

2. Trennung der Wahrscheinlichkeiten

Unter Verwendung von Gl. (4.3) kann Gl. (4.1) gelöst werden:

$$\frac{W_i(\varnothing)}{W_i(0)} = \frac{G_i(\varnothing) + 1}{1 - P(\varnothing)}$$

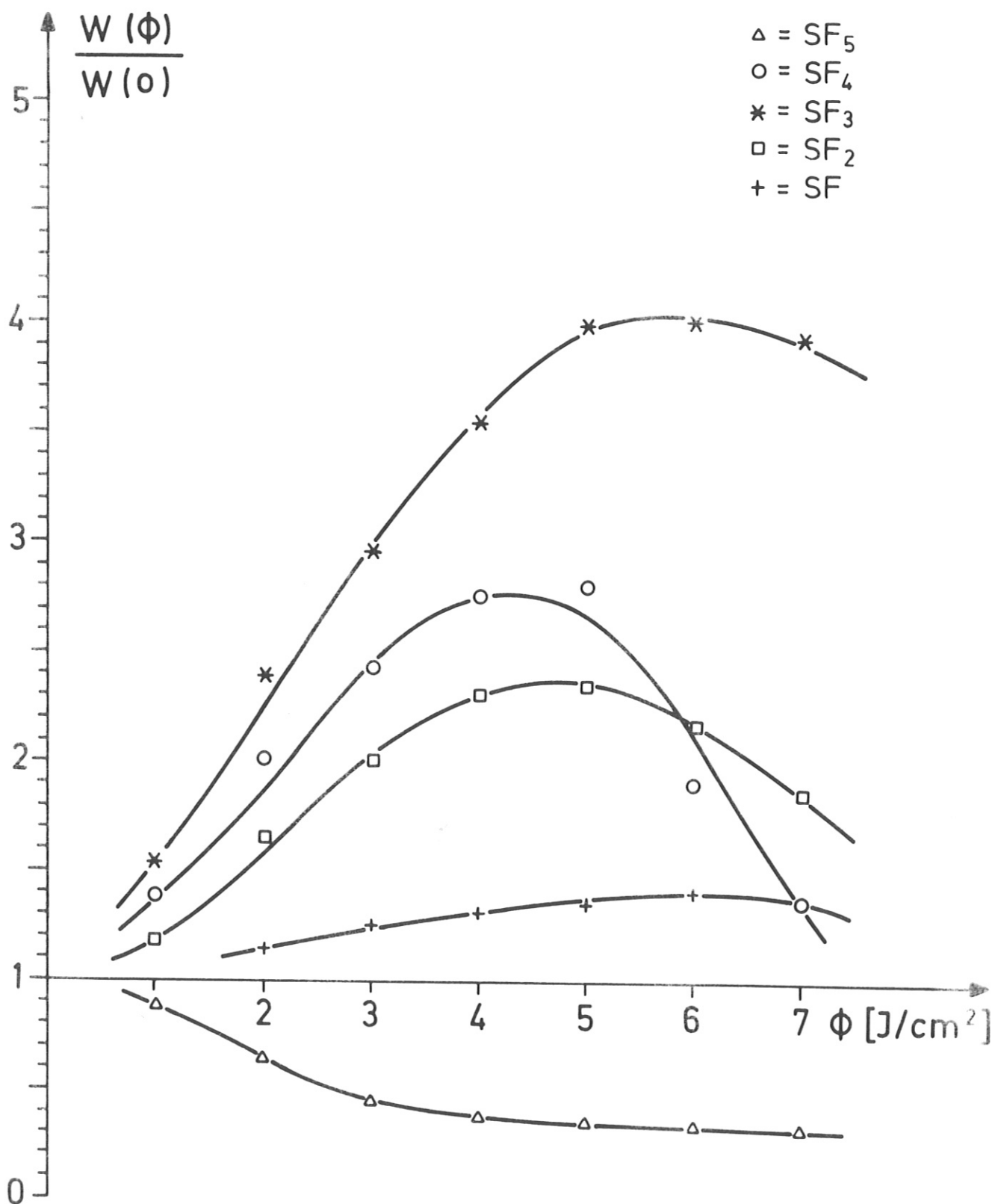


Abb. 17: Darstellung der Zerfallswahrscheinlichkeiten des SF₆⁺-Ions in die Einzelfragmente, abhängig von der Laserenergiedichte ϕ . Die Wahrscheinlichkeiten sind mit ihrem Normalwert ohne Lasereinwirkung normiert.

Damit ergeben sich die Kurven der Abb. 17, aus denen der Dissoziationsanteil absepariert wurde.

Die Zerfallswahrscheinlichkeiten $W_i(\varnothing) / W_i(0)$ zeigen deutlich, daß bei wachsender Laserenergiedichte alle anderen Fragmente auf Kosten von SF_5^+ anwachsen. Der frühe Abfall in der SF_4^+ -Kurve deutet darauf hin, daß leichtere Fragmente bevorzugt werden.

3. Konsistenztest

Wie bereits angedeutet, kann nach Abtrennung des Dissoziationsanteils ein Konsistenztest Aufschluß über die Berechtigung der hier nochmals summarisch aufgeführten Annahmen geben:

- keine Änderung des Ionisationsquerschnitts durch Schwingungsanregung ,
- integrale Messung unabhängig vom Fragmentierungsverhalten des Primärions.

Dazu müssen die $W_i(\varnothing) / W_i(0)$ mit den $W_i(0)$ multipliziert werden, die aus einem Massenspektrum des Molekülstrahls erhältlich sind. Aus Abb. 18 ergeben sich die $W_i(0)$ anhand der Signalthöhen.

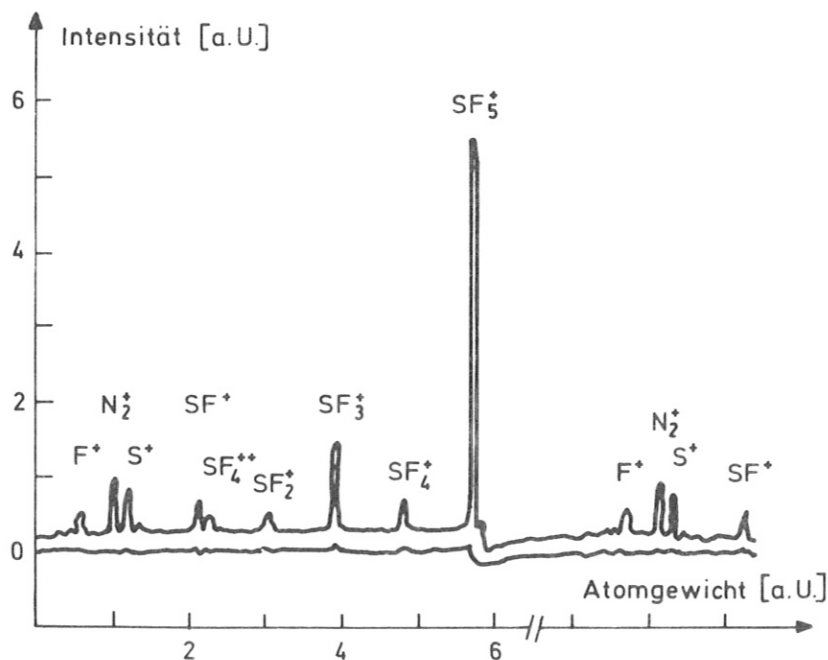


Abb. 18: Massenspektrum des SF_6 -Molekülstrahls mit Massenzuordnung.

Wegen der hohen Auflösung des Spektrums ist eine auflösungsproportionale Korrektur der Signalhöhen /41/ notwendig. Die mit den korrigierten $W_i(0)$ errechneten $W_i(\phi)$ -Werte ergeben die Kurven der Abb. 19.

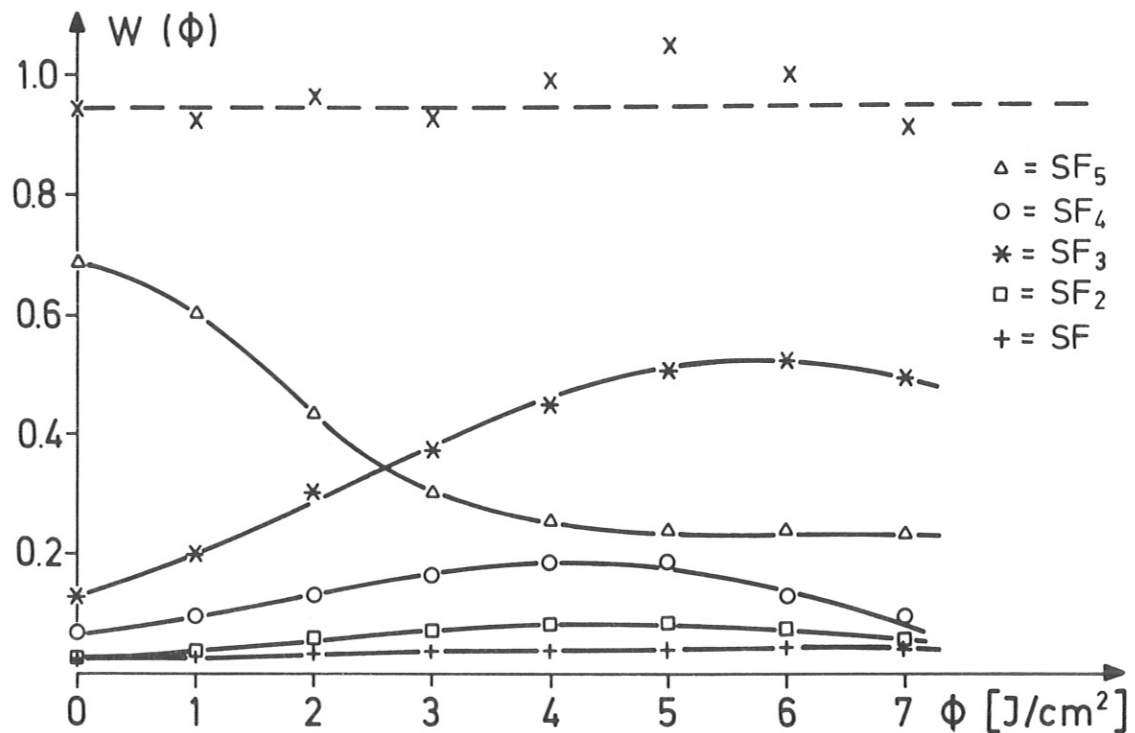


Abb. 19: Darstellung der absoluten Zerfallswahrscheinlichkeiten $W(\phi)$ des SF_6^+ -Ions in die Einzelfragmente, abhängig von der Laserenergiedichte ϕ . Die x ergeben die jeweilige Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten.

Alle Wahrscheinlichkeiten müssen sich zu Eins wie im Falle ohne Laser aufaddieren. Die Signalpegel von S^+ und F^+ , möglicherweise von O_2 und H_2O aus dem Restgas verfälscht, bleiben unberücksichtigt, was die Gesamtsumme auf 0.94 reduziert. Dieser Wert wird mit 10 % Genauigkeit erreicht, eine sehr befriedigende

Übereinstimmung. Der Kurvenverlauf für die Einzelwahrscheinlichkeiten zeigt, daß der wesentliche Fragmentierungsweg bei Schwingungsanregung vom SF_6^+ -Ion zum SF_3^+ -Ion geht.

c) Isotopenselektivität

Der geringe Prozentsatz von ^{34}S in SF_6 (4,2 % nach Ref. /35/) und die bei der Nähe der Massenpeaks im Spektrum nötige Auflösung gestatten nur die Messung am häufigsten Fragment, $^{34}\text{SF}_5^+$. Die Ergebnisse bei drei verschiedenen Laserenergiedichten sind als Mittel über 240 Meßschüsse in Abb. 20 dargestellt.

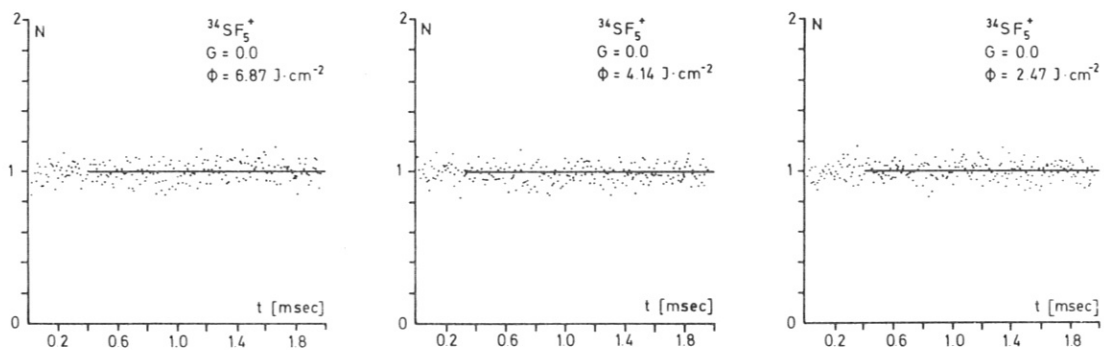


Abb. 20: Meßkurven und Auswertung für das $^{34}\text{SF}_5^+$ -Ion bei drei verschiedenen Laserenergiedichten. Aufgetragen ist die normierte Zählrate N über der Zeit t .

Innerhalb der Fehlergrenzen ist kein Signal erkennbar. Unter stoßfreien Bedingungen ist die Schwingungsanregung von SF_6 also isotopenselektiv. Wenn $^{34}\text{SF}_6$ -Dissoziation auftritt, muß sie unter der durch die Fehlerabschätzungen festgelegten Rauschgrenze liegen, d.h. bei etwa 7 J/cm^2 unter 10 %. Eine verbesserte Aussage wäre wegen des besseren Signal-zu-Rauschverhältnisses mit der gleichen Schußzahl bei Verwendung von isotonenreinem $^{34}\text{SF}_6$ -Gas möglich.

V. THEORIE DER SCHWINGUNGSANREGUNG IN HOHE ZUSTÄNDE

a) Überblick über die derzeitigen Modellvorstellungen

Die Bestrahlung von SF_6 -Molekülen mit CO_2 -Laserpulsen hoher Energiedichte führt zur Dissoziation (Schwelle etwa 3 eV), obwohl die Energie der einzelnen Quanten nur etwa 0.1 eV beträgt. Auf den ersten Blick kann man sich zwar die aufeinanderfolgende Anregung einiger Molekülschwingungsniveaus vorstellen, doch sollte deren Anharmonizität eine weitere Resonanzabsorption der höheren Schwingungsniveaus unterbinden.

Zur Deutung der nach den vorliegenden Messungen auch stoßfrei erfolgenden Anregung mit ihren in der Einleitung gestreiften Konsequenzen liegen derzeit drei theoretische Modelle vor. Sie sind in Abb. 21 in ihren Grundzügen skizziert.

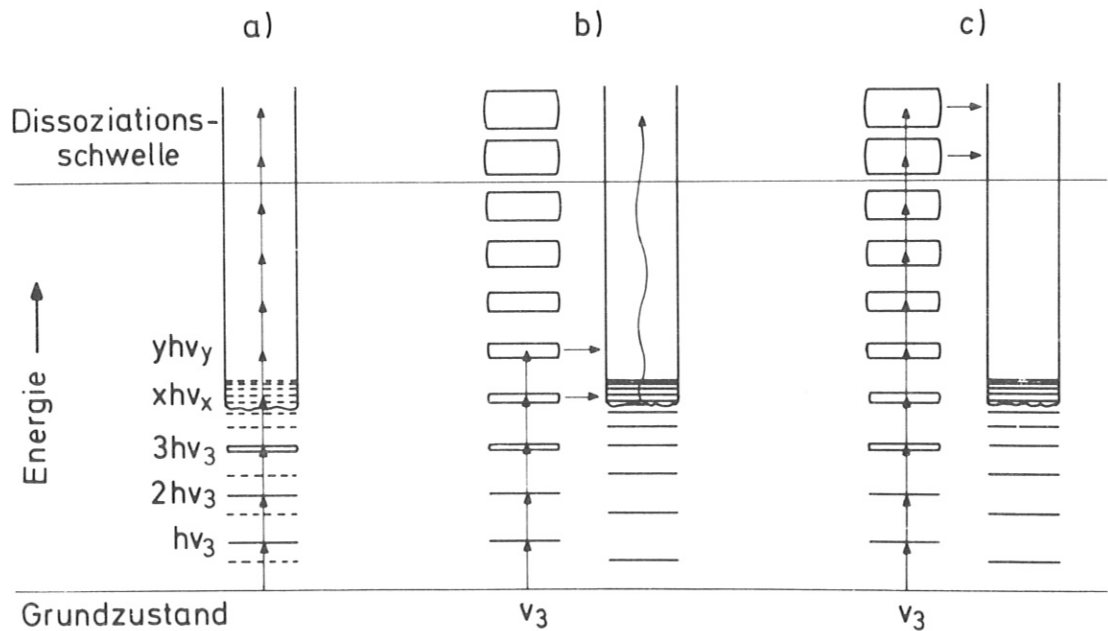


Abb. 21: Skizzierung der drei vorgestellten Anregungsmodelle.

Alle drei Modelle ermöglichen wegen ihrer Abhängigkeit von nicht genau bekannten Molekülparametern nur qualitative Aussagen. Übereinstimmung liegt nur bezüglich der ersten Anregungsschritte in der ν_3 -Schwingungsmode vor. Diese ist eine entartete Streckerschwingung der Symmetrie F_{1u}' in der eine Dissoziation unwahrscheinlich ist. Bezüglich der Spektroskopie des SF_6 -Moleküls sei auf die Literatur /42, 43, 44/ verwiesen. Besonders interessierende Daten sind in nachstehender Tabelle 2 aus Ref. /28/ aufgeführt, darunter der zur Isotopentrennung durch selektive Anregung günstige Wert der Isotopenverschiebung.

Parameter	Bezeichnung	Wert
Mittfrequenz des Absorptionsprofils	ω_0	948 cm^{-1}
Dissoziationsenergie	D	~ 24000 cm^{-1}
Anharmonische Verschiebung	$\omega_0 X$	3 - 7 cm^{-1}
Zahl der anharmonischen ν_3 -Niveaus bis zur Dissoziationsschwelle	M	~ 50
Isotopenverschiebung	S	17 cm^{-1}
Breite von P-, Q- und R-Zweig	-	16 cm^{-1}
Rabifrequenz, Intensitätsverbreiterung	$2 \mu E / hc$	0.2-2 cm^{-1} entsprechend unten angeführter Laserintensität
Übergangsdipolmoment	μ	~ 0.3 Debye
Laserpulsdauer	T	100 - 150 nsec
Laserfrequenz	ω	944 - 960 cm^{-1}
Laserintensität	J	6 - 60 MW/cm^2

Tabelle 2: SF_6 -Daten und typische experimentelle Laserparameter.

Die erste Modellvorstellung, die von Bloembergen und Larsen /21, 22/ und Letokhov und Makarov /23/ vertreten wird, geht von zwei Schritten aus, deren Aufeinanderfolge zur sog. "multiple photon excitation" führt (Modell a) in Abb. 21).

Danach kann das Molekül zunächst entweder durch Ein- oder Mehrphotonenabsorption (letztere im mathematischen Vorgehen unberücksichtigt) "ein paar Sprossen" der Energieniveauleiter bzw. bei einigen Rotationszuständen nur die erste "Sprosse" in der resonanten ν_3 -Mode erreichen. Der Zugang zu weiteren Anregungsstufen, die wegen der Anharmonizität der Lage der Schwingungsniveaus zueinander nicht länger resonant sind, wird durch Intensitätsverbreiterung der Niveaus (siehe Tabelle 2) ebenfalls in der ν_3 -Mode ermöglicht. Noch höhere Anregungsstufen, deren anharmonische Verschiebung (siehe Tabelle 2) nicht mehr durch Intensitätsverbreiterung wettgemacht werden kann, liegen im sog. "Quasikontinuum" der Gesamtheit aller molekularen Schwingungsmoden. Ihre nahezu dichte Lage im Energieniveauschema sorgt dafür, daß für eine weitere Anregung immer ein resonantes Energieniveau zur Verfügung steht. Betreffendes Niveau entspricht dabei irgendeiner Kombination von Schwingungszuständen höherer Ordnung.

Von den ähnlichen Vorstellungen der vier genannten Autoren soll hier auf die quantenmechanische Ableitung von Bloembergen und Larsen näher eingegangen werden. Die Betrachtung der einzelnen diskreten Niveaus endet beim Übergang ins Quasikontinuum, dessen Erreichen die Moleküldissoziation sicherstellt. Die Einzelniveaus sind die eines harmonischen Oszillators.

Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\left[H_0 + \mu E \cos \omega t \right] \psi = i\hbar \dot{\psi} \quad (5.1)$$

mit H_0 als dem Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators, μ als Übergangsdipolmoment und E als Amplitude des elektrischen Feldes führt ein Ansatz der Wellenfunktion ψ in der Form

$$\psi = \sum_{\nu, J} A_{\nu, J}(t) \varphi_{\nu, J} \quad (5.2)$$

als Linearkombination der Eigenfunktionen $\varphi_{\nu, J}$ des zugehörigen stationären Problems mit zeitabhängigen Koeffizienten $A_{\nu, J}(t)$ (ν = Schwingungsquantenzahl, J = Rotationsquantenzahl)

zur Gleichung

$$\omega_{v,J} A_{v,J}(t) + 2 \cos \omega t \sum_{v',J'} \beta_{v,J,v',J'} A_{v',J'}(t) = i \dot{A}_{v,J'}(t) \quad (5.3).$$

Dabei ist $\beta_{v,J,v',J'} = \langle \varphi_{v,J} | \mu E | \varphi_{v',J'} \rangle / 2\hbar$.

Die Lösung des stationären Falls

$$H_0 \varphi_{v,J} = \hbar \omega_{v,J} \varphi_{v,J} \quad (5.4)$$

wurde in Gl. (5.3) berücksichtigt. Oben erwähnte Beschränkung bis zum Übergang ins Quasikontinuum q führt zu folgendem Gleichungssystem für die einzelnen Niveaus, wobei das Dipolmoment μ immer nur benachbarte Niveaus koppeln soll:

$$\begin{aligned} \omega_{v,J} A_{v,J}(t) + e^{i\omega t} \sum_{J'=J-1}^{J+1} \beta_{v,J,v+1,J'} A_{v+1,J'}(t) + \\ + e^{-i\omega t} \sum_{J'=J-1}^{J+1} \beta_{v,J,v-1,J'} A_{v-1,J'}(t) = i \dot{A}_{v,J}(t) \quad (0 \leq v < N) \end{aligned} \quad (5.5).$$

$$\begin{aligned} \omega_{N,J} A_{N,J}(t) + e^{-i\omega t} \sum_{J'=J-1}^{J+1} \beta_{N,J,N-1,J'} A_{N-1,J'}(t) + \\ + e^{i\omega t} \sum_q \beta_{N,J,q} A_q(t) = i \dot{A}_{N,J}(t) \end{aligned}$$

$$\omega_q A_q(t) + e^{-i\omega t} \sum_J \beta_{q,N,J} A_{N,J}(t) = i \dot{A}_q(t)$$

Dabei bezeichnet N das letzte diskrete Niveau, während die nächste Stufe N + 1 bereits im Quasikontinuum q liegt. Überführung dieses Gleichungssystems (5.5) mittels Laplace-Transformation ergibt ein lineares inhomogenes Gleichungssystem, das mit Standardmethoden gelöst werden kann. Die zeitabhängigen Koeffizienten $A_{v,J}(t)$ der Wellenfunktionen $\varphi_{v,J}$ ergeben sich dann durch Rücktransformation.

Mit der Vereinfachung $\beta_{v+1} = \beta_{v,J,v+1,J}$ ergeben sich die Koeffizienten A für einen Übergang vom Niveau 0 zum beliebigen Niveau k ($0 < k \leq N$)

$$\begin{aligned} |A_0(t)|^2 &\sim \cos^2(\gamma_k t) \\ |A_k(t)|^2 &\sim \sin^2(\gamma_k t) \end{aligned} \quad (5.6)$$

mit $\gamma_k = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_k / [(\omega_1 - \omega_0 - \omega)(\omega_2 - \omega_0 - \omega) \dots (\omega_{k-1} - \omega_0 - (k-1)\omega)]$.
 Dabei sind ω die Laserfrequenz und die ω_i die zu den Schwingungsniveaus gehörigen Frequenzen. Die Werte der Koeffizienten A für alle Zwischenniveaus sind für nicht zu große Amplituden des Laserfelds klein gegenüber dem Endniveau.

Das Ergebnis wird als "Multiphotonanalogue" der normalen Rabi-Präzession bezeichnet. Die Durchrechnung ergibt in Übereinstimmung mit experimentellen Feststellungen schon bei kleineren Laserintensitäten als in klassischer Rechnung eine merkliche Besetzung des Endniveaus. Obige Annahme, daß alle Moleküle, die das Quasikontinuum erreichen, schließlich dissoziieren, führt zur Angabe der Dissoziationswahrscheinlichkeit P_q nach einem Laserpuls der Dauer τ :

$$P_q(\tau) = 1 - \sum_{v < q, J} |A_{v,J}(\tau)|^2 \quad (5.7).$$

Die Summe gibt die Wahrscheinlichkeit an, nach der Zeit τ Moleküle in Zwischenzuständen $v < q$ zu finden.

Die Beschreibung des SF_6 -Moleküls als harmonischen Oszillator wird durch Überlegungen von Cantrell und Galbraith /24/ gestützt, die einen Ausgleich der anharmonischen Verschiebung der Schwingungsniveaus durch anharmonische Aufspaltung der entarteten v_3 -Niveaus bis zur Stufe $v_3 = 10$ finden.

Diese Aufspaltung ergibt sich aus der Berechnung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung unter Berücksichtigung von Wechselwirkungstermen im Hamiltonoperator, der folgende Form annimmt (3 gibt die v_3 -Mode an):

$$H(3) = H_0(3) + X_{33} \cdot \left(\frac{H_0(3)}{\omega_3}\right)^2 + G_{33} L_3^2 + T_{33} O_{33} + BJ(J+1) - 2B\xi_3 J L_3 \quad (5.8).$$

Dabei sind H_0 der Hamiltonoperator für den harmonischen Oszillator, $X_{33} \cdot (H_0/\omega_3)^2$ der Anharmonizitätsterm, $G_{33} L_3^2$

die Berücksichtigung des Schwingungsdrehimpuls oder "inneren Drehimpuls", $T_{33}O_{33}$ der Oktaederterm (anschaulich zu verstehen als Beschreibung der Welligkeit des Potentialtopfs, der beim harmonischen Oszillator Rotationsparaboloidform hat), $BJ(J+1)$ die Rotationsenergie und $2B \xi_3 JL_3$ die Coriolis-Kopplung.

Die theoretische Beschreibung sagt grundsätzliche Unterschiede im Absorptionsverhalten von vielatomigen Molekülen mit entarteten Schwingungsfreiheitsgraden, die aufspalten, (wie z.B. NH_3 , SiF_4 , SF_6) und Molekülen ohne entartete Moden (H_2O , alle zweiatomigen Moleküle) voraus. Das Modell von Bloembergen et al. hat noch keinen quantitativen Bezug zu experimentellen Daten.

Die zweite Modellvorstellung (Teilbild b) in Abb. 21) wird von Hodgkinson und Briggs /25/ und Levine und Tamir /26/ vertreten. Im unteren Energiebereich bis zum Quasikontinuum entspricht sie dem Modell a). Ab hier wird die Anregungsenergie durch innermolekularen Energietransfer aufgrund anharmonischer Kopplung noch während des Laserpulses auf andere, nicht resonante Moden übertragen. Die Besetzung höherer v_3 -Niveaus wird dadurch wieder abgebaut, so daß das Molekül in der Lage ist, weitere Energie aus dem Laserpuls zu absorbieren. Diese Erklärung setzt einen schnellen Energieaustausch und nahezu vollständige Übertragung auf nichtresonante Moden voraus.

Das mathematische Vorgehen von Hodgkinson und Briggs führt zur Berechnung der Energieaufnahme eines Ensembles gekoppelter anharmonischer Oszillatoren aus einem intensiven elektrischen Feld. Dieses Ensemble wird als gemischte Gesamtheit von Teilchenzuständen durch eine Dichtematrix beschrieben. Die Autoren zeigen, daß sich die absorbierte Energie in Termen der zeitabhängigen Dichtematrixelemente für die v_3 -Mode darstellen läßt. Diese Matrixelemente werden durch eine Näherungslösung einer generalisierten Mastergleichung erhalten, wobei die Näherung in der sog. "rotating wave approximation", der Annahme einer zirkularpolarisierten elektrischen Welle als Darstellung des Laserfelds, besteht.

Die Berechnung zeigt, daß ohne Kopplung zwischen den verschiedenen Schwingungsmoden nur wenige Quanten absorbiert werden, mit Kopplung aber absorbierte Energie in andere Moden fließt. Die ins Modell eingehenden Übergangsraten von den diskreten Niveaus ins Quasikontinuum werden als freie Parameter behandelt, so daß nur qualitative Aussagen möglich sind.

Levine und Tamir, die ebenfalls das Modell b) vertreten, gehen in ihren Ableitungen von einem vereinfachten Pumpschema unter Benutzung der Ratengleichungen für die Besetzung der nicht-resonanten Schwingungsniveaus m aus. Nur der Übergang $a \rightarrow b$ stellt die resonante v_3 -Schwingung dar, aus der durch Corioliskopplung Energie in die Moden m übertragen wird. Danach ergibt sich für die Besetzungswahrscheinlichkeit P_m der Niveaus m der Ansatz

$$\frac{dP_m}{dt} = k_{m-1,m} P_{m-1} P_b - k_{m,m-1} P_m P_a \quad (5.9)$$

mit den Ratenkonstanten k für Übergänge $m - 1 \rightarrow m$ bzw. $m \rightarrow m - 1$. Der Abhängigkeit vom Pumpschritt $a \rightarrow b$ ist durch Einfügung der Besetzungswahrscheinlichkeiten P_a, P_b Rechnung getragen. Ab dem Niveau N sind Übergänge nach $N + 1$ verboten; vielmehr erfolgt Dissoziation mit der Rate k_D (Übergang ins Quasikontinuum mit "automatischer" Dissoziation):

$$\frac{dP_N}{dt} = k_{N-1,N} P_{N-1} P_b - k_{N,N-1} P_N P_a - k_D P_N \quad (5.10)$$

Der Anteil an dissozierenden Molekülen berechnet sich somit aus

$$\frac{dP_D}{dt} = k_D P_N \quad (5.11)$$

Der direkte Pumpprozess gehorcht folgenden Ratengleichungen

$$\frac{dP_a}{dt} = -B\rho P_a + (A + B\rho) P_b - \sum_{m=1}^N k_{m,m-1} P_m P_a + \sum_{m=0}^{N-1} k_{m,m+1} P_m P_b \quad (5.12)$$

$$\frac{dP_b}{dt} = - \frac{dP_a}{dt}$$

mit der zugrundeliegenden, experimentell gerechtfertigten Bedingung einer konstanten Energiedichte ρ der Laserstrahlung, d.h. Photonenzahl \gg Molekülzahl. A und B sind die Einsteinkoeffizienten. Die Summenterme berücksichtigen die Kopplung mit den nichtresonanten Moden m.

Wegen der eingehenden Vereinfachungen (alle Niveaus nicht entartet) und der zum Teil unbekanntenen Konstanten k ist die Diskussion ebenfalls nur qualitativ. Die Überlegungen führen zu einer Energieabhängigkeit der Dissoziationsschwelle und stehen damit im Widerspruch zu den anderen Theorien (Intensitätsabhängigkeit).

Im Gegensatz zu den beiden bisher vorgestellten Modellen postulieren Cotter /27/ und Mukamel und Jortner /28/ eine resonante Anregung des SF₆-Moleküls in der ν_3 -Mode bis über die energetische Grenze, ab der durch innermolekularen Energietransfer in andere Moden Dissoziation erfolgt (Modell c) der Abb. 21).

In seiner rein klassischen Ableitung betrachtet Cotter das SF₆-Molekül als einen anharmonischen Oszillator, wie es zunächst von Bloembergen et al. als Erweiterung ihrer anfangs vorgestellten Modellrechnungen vorgeschlagen worden war. Dieser wird von der Laserfeldstärke als treibender Kraft angeregt. Der direkte Pumpprozess bis über die Dissoziationsschwelle wird durch die Eigenschaft eines solchen Oszillators, auch außerhalb der Resonanzfrequenz angeregt werden zu können, ermöglicht; und zwar kann die Verstimmung umso größer sein, je höher die treibende Kraft ist. Bei großen Laserfeldstärken sind daher auch hohe anharmonisch verschobene Schwingungsniveaus anregbar. Das Modell von Cotter wird in Teil b) dieses Kapitels zur Berechnung einer theoretischen Dissoziationswahrscheinlichkeit zum Vergleich mit den Messungen in Kap. IV verwendet, weil es über qualitative Aussagen hinaus tendenzmäßige Übereinstimmung sowohl mit Absorptions- als auch mit Dissoziationsmessungen /40/ aufweist.

Mukamel und Jortner führen die Berechnungen unter Verwendung eines anharmonischen Oszillatormodells im Gegensatz zu Cotter quantenmechanisch durch. Sie unterteilen die Anregungsstufen bis zur Dissoziation in drei Bereiche:

- eine niederenergetische Region mit kleiner Dichte an nichtresonanten "Hintergrundzuständen", in der Intensitätsverbreiterung der Niveaus vorliegt,
- einen mittleren Energiebereich mit quasientarteten resonanten Niveaus bei Vorliegen eines Quasikontinuums an Hintergrundzuständen, zu dem ein Energietransfer mit der Schwingungsrelaxationsrate Γ_{vR} möglich ist,
- eine reaktive Zone, in der Dissoziation (Rotationsprädissoziation, Schwingungsprädissoziation, oder Prädissoziation über andere elektronische Zustände, wenn sich die Potentialflächen des Grundzustands und eines elektronisch angeregten Zustands durchsetzen) mit der Rate Γ_D erfolgt.

Im mathematischen Vorgehen betrachten sie die zeitliche Entwicklung von energetisch entarteten Zuständen $|0,n\rangle, |1,n-1\rangle, \dots, |\bar{v}, n-\bar{v}\rangle$, die aus M (siehe Tabelle 2) diskreten molekularen Zuständen (Quantenzahl $v = 0, \dots, \bar{v}$) und passenden Zuständen des Feldes (Quantenzahl = Zahl der Photonen = $n, \dots, n-\bar{v}$) zusammengesetzt sind. Mit dem Ausgangszustand $|0,n\rangle$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude $C_{\bar{v}}$ für die Besetzung des dissoziativen Zustands $|\bar{v}, n-\bar{v}\rangle$ zur Zeit t (Laserpuls zur Zeit $0 \leq t \leq T$) in Abhängigkeit von der Energie E gegeben durch

$$C_{\bar{v}}(t) = \langle 0,n | U(t,0) | 0,n \rangle = \frac{1}{2\pi i} \int dE e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle 0,n | (E - H_{\text{effektiv}})^{-1} | 0,n \rangle \quad (5.13).$$

$U(t,0)$ ist der Operator für die zeitliche Entwicklung des Systems. Bezüglich der Form von E und H_{effektiv} sei auf Ref. /28/ verwiesen. Mit Hilfe der Gl. (5.13) läßt sich die Dissoziationswahrscheinlichkeit in der Form

$$P_D(t) = f(\Gamma_{vR}, \Gamma_D, |C_{\bar{v}}(t)|^2) \quad (5.14)$$

abhängig von den Relaxationsraten und der Besetzungswahrscheinlichkeit des \bar{v} -ten Niveaus darstellen.

Die Relaxationsraten gehen als freie Parameter in die Rechnung ein, so daß ebenfalls nur qualitative Aussagen und kein direkter Vergleich mit experimentellen Daten möglich sind.

b) Untersuchung des Gastemperatureinflusses auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit

Für eine ausführliche Darstellung des Modells von Cotter sei auf Ref. /27/ verwiesen. Hier wird nur soviel übernommen, wie es zum Verständnis der Ableitung der laserenergieabhängigen theoretischen Dissoziationskurve notwendig ist.

Danach gehorcht die klassische generalisierte Schwingungsauslenkung q aus dem Gleichgewicht unter Einwirkung der Laserfeldstärke $E(t) \cdot \cos \omega t$ der Gleichung

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \omega_0^2 q (1 - a^2 q^2) = \frac{eE(t)}{m} \cos \omega t \quad (5.15)$$

mit $(1 - a^2 q^2)$ als Ergebnis der Berücksichtigung eines anharmonischen Oszillatorpotentials

$$V = k_2 q^2 + k_4 q^4 \quad (5.16).$$

Dabei ist ω_0 die Oszillatoreigenfrequenz ($\omega_0^2 = 2 k_2/m$), a die Anharmonizitätskonstante ($a^2 = -4 k_4 / (\omega_0^2 \cdot m)$), e die Elementarladung, m die reduzierte Oszillatormasse. k_2, k_4 sind Proportionalitätskonstanten.

Mit der Betrachtung der äußeren Kraft als einer Störung der freien Schwingung des Oszillators ist eine Näherungslösung von Gl. (5.15) nach der Methode langsam variierender Amplitude $Q(t)$ und Phase $\varphi(t)$ des Oszillators mit dem Ansatz

$$q(t) = Q(t) \cos (\omega t + \varphi(t)) \quad (5.17)$$

möglich.

Ein Einsetzen von Gl. (5.17) in Gl. (5.15) unter Vernachlässigung höherer Zeitableitungen, Übergang zu dimensionslosen Variablen

$$\begin{aligned} \xi &= aQ & \tau &= \omega t & (5.18) \\ \eta(\tau) &= eaE(t)/2m\omega^2 & \delta_0 &= (\omega_0 - \omega)/\omega \end{aligned}$$

und der zusätzlichen Annahme, daß δ_0 klein gegen Eins ist, führt zu folgendem Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{d\tau} &= -\eta \sin\varphi \\ \frac{d\varphi}{d\tau} &= \delta_0 - \frac{3}{8} \xi^2 - \frac{\eta}{\xi} \cos\varphi \end{aligned} \quad (5.19),$$

also der Darstellung der dimensionslosen Oszillatoramplitude ξ und der Phase φ abhängig von der relativen Frequenzverstimmung δ_0 und der dimensionslosen Amplitude η des elektromagnetischen Felds des Lasers, die ein Maß für die Laserintensität ($\sim \eta^2$) ist. Wegen der nicht genügend bekannten Werte von a und m in Gl. (5.18) ist η ein freier Parameter des Modells.

Ebenso kann die Oszillatorenergie - wichtig für die weitere Betrachtung -

$$E = k_2 q^2 + k_4 q^4 \quad (5.16)$$

in dimensionsloser Form dargestellt werden

$$\frac{E}{E_0} = \varepsilon = 2\xi^2 \left(1 - \frac{1}{2} \xi^2\right) \quad (5.20)$$

unter Benutzung der Energie am Schwingungsumkehrpunkt $E_0 = m\omega_0^2/4a^2$, an dem die rücktreibende Kraft in Gl. (5.15) verschwindet ($aq = 1$).

In einer Zwischenbilanz soll hier verdeutlicht werden, daß aus der Lösung des Gleichungssystems (5.19) die Kenntnis der Oszillatoramplitude ξ und damit die Oszillatorenergie in Gl. (5.20) folgt.

Im folgenden werden nur Lösungen von Gl. (5.19) in zeitunabhängiger Form ($d/d\tau = 0$) betrachtet. Diese Einschränkung läßt sich grob durch Einführung eines weiteren Parameters ϵ_D (erster Parameter η) ausgleichen, der noch erklärt wird. Die Gleichung für ξ nimmt damit die Form an

$$\xi = \frac{\pm \eta}{\delta_0 - \frac{3}{8} \xi^2} \quad (5.21),$$

eine kubische Gleichung in ξ , deren Kurvenverlauf (positive Äste) in Abb. 22 abhängig von ω_0 ($\delta_0 = (\omega_0 - \omega)/\omega$) und einem festen $\eta = \eta^*$ skizziert ist.

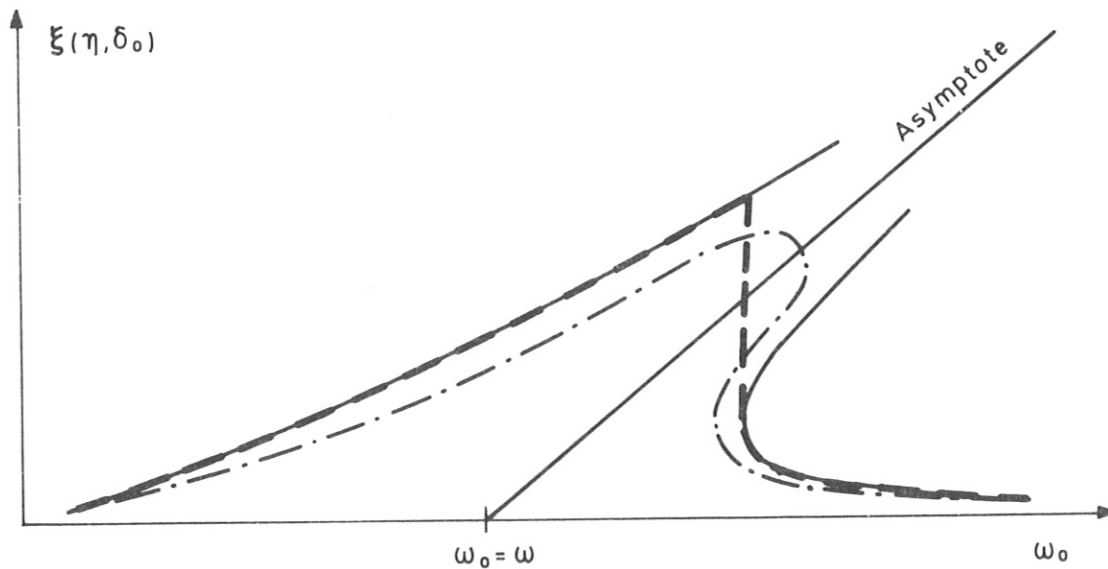


Abb. 22: Kurvenverlauf der Oszillatoramplitude ξ über ω_0 , der Moleküleigenfrequenz (dünne Linie). Im Falle einer vorhandenen Oszillatordämpfung (Molekülstöße untereinander, Abstrahlung) würde die strichpunktierte Linie gelten.

Die dickgestrichelte Kurve gibt die physikalisch sinnvollen (stabilen) Amplitudenwerte ξ an (und damit über Gl. (5.20) die sinnvollen Energiewerte des Moleküls).

Der relevante Wertebereich (stabile Lösungen) ist durch die dickgestrichelte Kurve wiedergegeben. Er ergibt über Gl. (5.20) den Bereich der sinnvollen Molekülenergiewerte $\epsilon(\xi)$.

Nun hängt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül dissoziiert, $p(\epsilon)$, von der Energie $\epsilon(\xi)$ ($\xi = \xi(\delta_0, \eta)$) ab, zu der es mit einer bestimmten Laserintensität η^2 und Laserfrequenz ω angeregt wird.

Die Gesamtwahrscheinlichkeit $P(\eta, \omega)$ ergibt sich dann als Summation über das gesamte normierte^{+) und mit der Einzelwahrscheinlichkeit $p(\epsilon)$ gewichtete Absorptionsprofil $f(\omega_0)$}

$$P(\eta, \omega) = \int_{\omega_0} p(\epsilon) f(\omega_0) d\omega_0 \quad (5.22).$$

Das Absorptionsspektrum $f(\omega_0)$ spiegelt die Anzahl der Moleküle N_J , verteilt auf die Rotationsniveaus des Schwingungsgrundzustands,

$$N_J = \frac{(2J+1)^2 N_0}{Z} \cdot e^{-BJ(J+1)/kT} \quad (5.23)$$

mit der Resonanzfrequenz ω_{0J} ($\omega_{0J} = \omega_0$ bzw. $\omega_0 \pm 4\pi \cdot BJ$) wieder ($Z =$ Zustandssumme, $B =$ Rotationskonstante, $k =$ Boltzmannkonstante, $J =$ Rotationsquantenzahl, $T =$ Temperatur, $N_0 = 1 =$ normierte Gesamtteilchenzahl).

Zur Vervollständigung der Diskussion des Modells von Cotter wird die Einzelwahrscheinlichkeit $p(\epsilon)$ wie folgt festgelegt:

$$p(\epsilon) = \begin{cases} 0 & \text{für } \epsilon < \epsilon_D \\ 1 & \text{für } \epsilon \geq \epsilon_D \end{cases} \quad (5.24).$$

^{+) Die Normierung des Absorptionsprofils $\int_{\omega_0} f(\omega_0) d\omega_0 = 1$ ist durch die Definition der Wahrscheinlichkeiten $0 \leq p(\epsilon), P(\eta, \omega) \leq 1$ gegeben. Damit können auch Spektren verschiedener Temperaturen in Gl. (5.22) in ihrer Auswirkung auf den Verlauf der Dissoziationswahrscheinlichkeit untersucht werden.}

Der zweite freie Parameter des Modells ϵ_D gibt die Energieschwelle an, oberhalb derer Dissoziation erfolgen soll.

Das vorgestellte Modell erlaubt aufgrund seiner Parameter keine absolute Festlegung der errechneten Dissoziationskurven, wohl kann aber der Einfluß unterschiedlicher Gastemperaturen durch ihr Eingehen ins Absorptionsprofil abgeschätzt werden. Zur numerischen Berechnung von Gl. (5.22) wurden die in Abb. 23 dargestellten digitalisierten Spektren aus Ref. /45, 46/ bei 300 K und 150 K verwendet.

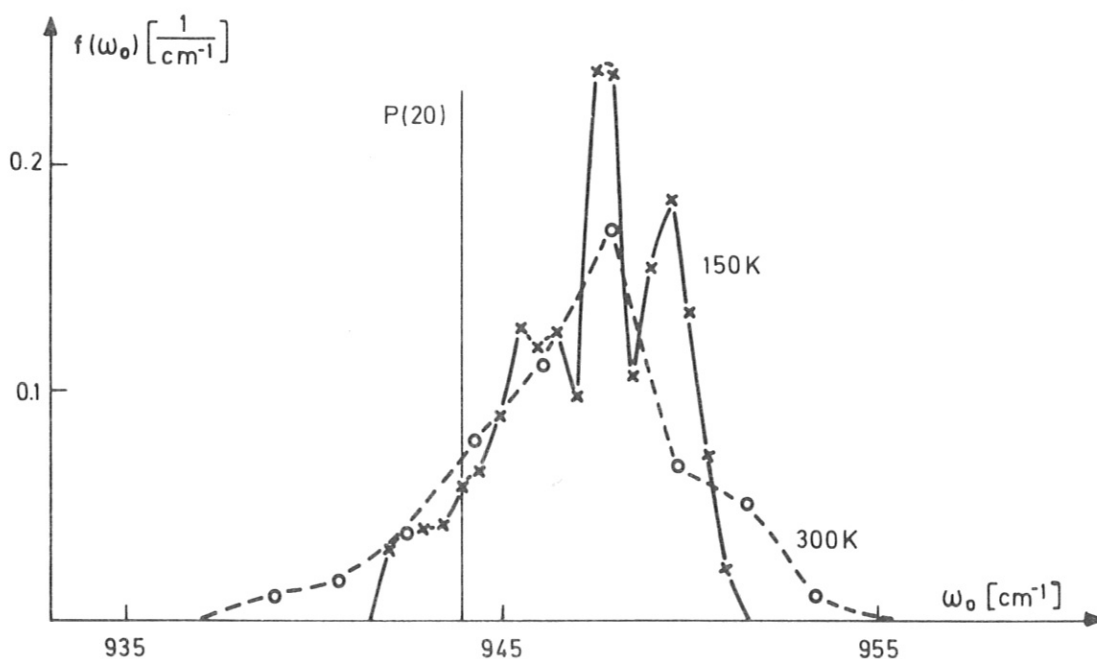


Abb. 23: Digitalisierte SF₆-Absorptionsspektren bei 300 K (gestrichelt) und 150 K (durchgezogene Linie). Die Ordinate gibt die Anzahl der Moleküle pro Wellenzahleinheit an, wobei die Flächen unter den Kurven zu Eins normiert wurden. Die Lage der P(20)-Laserslinie ist ebenfalls angegeben.

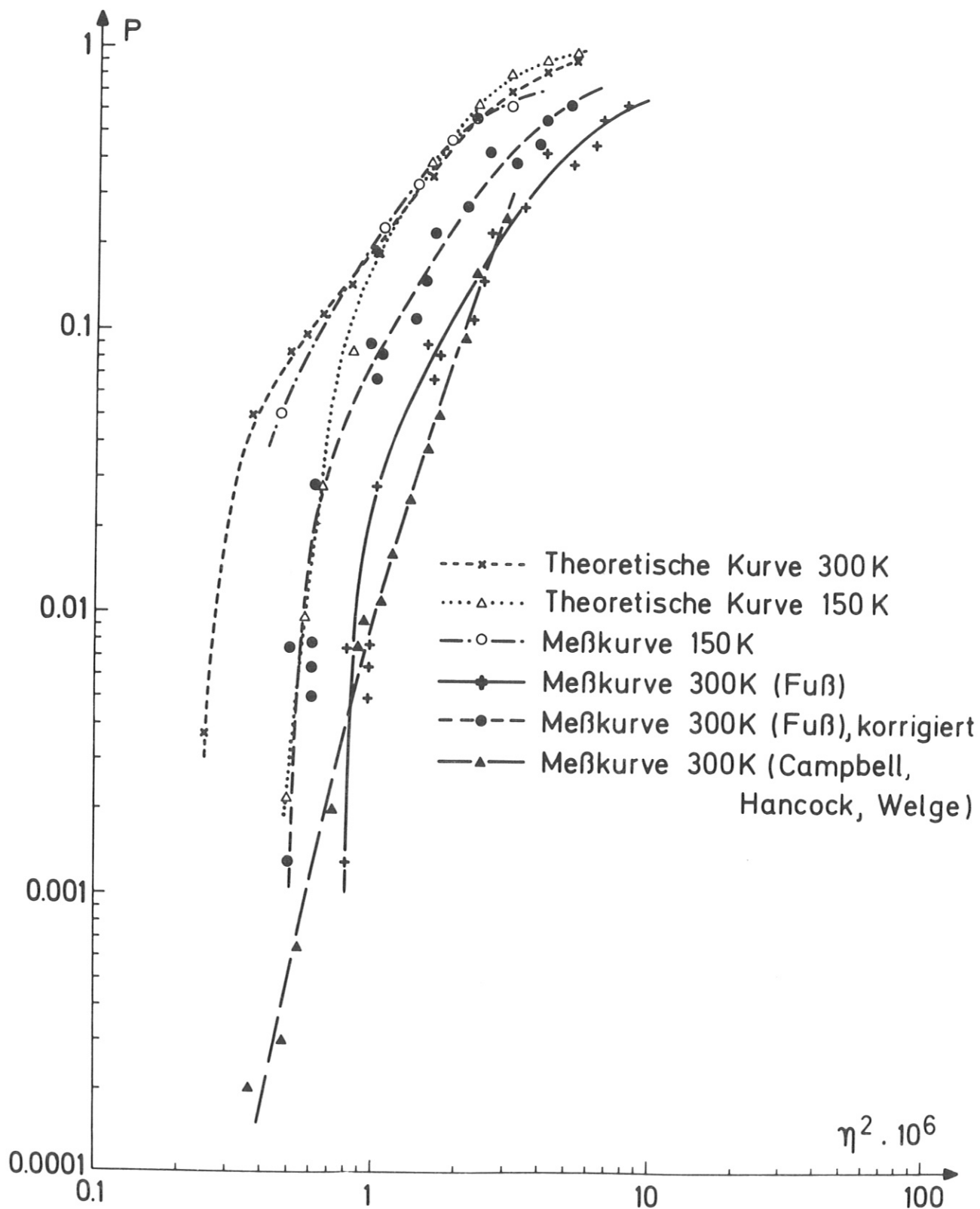


Abb. 24: Experimentelle und theoretische Dissoziationskurven für SF₆ bei 300 K und 150 K.

Die berechneten Dissoziationskurven und die experimentellen Ergebnisse der Abb. 16, Kap. IV sind zusammen mit einer Messung von Welge et al. /47/ in Abb. 24 dargestellt. (Parameter der theoretischen Kurven: $\eta^2 = 10^{-6} \cong 2.5 \text{ J/cm}^2$, $\epsilon_D = 0.06$.)

Die Ergebnisse zeigen, daß sich ein Temperaturunterschied des SF_6 -Gases im wesentlichen auf die Dissoziationsschwelle auswirkt. Jedoch ist die Auswirkung auf den Kurvenverlauf nicht groß genug, um die unterschiedliche Lage der Meßkurven zu erklären.

c) Pulsformanalyse

Im Gegensatz zu obigen Rechnungen kann eine Untersuchung des Laserpulsverlaufs die unterschiedliche Lage der Meßkurven in Abb. 24 größtenteils erklären. Abb. 25 zeigt, daß die Pulsform bei Einsatz einer Zylinderlinse von der bei Einsatz einer sphärischen Linse verschieden ist.⁺⁾

Bei annähernd gleicher Höhe des Hauptpulses unterscheiden sich die Ausläufer etwa um den Faktor 2, d.h. die sphärische Linse bündelt mehr Lasermoden. Da die einzelnen Moden im Laser mit unterschiedlicher Verzögerungszeit anschwingen, ist der zeitliche Verlauf des Laserpulses verändert. Mit der durch Ref. /10/ unterstützten Annahme, daß der Hauptpuls im wesentlichen für die Molekülanregung verantwortlich ist, wird bei vergleichbarer Höhe des Hauptpulses im Fall der sphärischen Linse mehr Energie gemessen, da der Pulsausläufer energiereicher ist. Eine entsprechende Reduktion der zugehörigen Energiemeßwerte verschiebt die Kurve von Fuß in Richtung der eigenen Meßwerte (siehe Abb.24).

^{+) Es wurde die gesamte Fokusbreite vermessen. Die Pulsform ist über 3 mm konstant und ändert sich bei der Zylinderlinse erst in den Randbereichen erheblich, was eine gute Justierung unerlässlich erscheinen läßt. Weiterhin wurden auch die Energiemeßgeräte verglichen, die hier und bei Fuß verwendet wurden. Der Vergleich erbrachte auf 10 % übereinstimmende Meßwerte.}

Eine ähnliche Reduktion ist auch für die Kurve aus Ref. /47/ zulässig, bei der eine sphärische Linse mit ähnlicher Pulsform wie in Abb. 25 b) eingesetzt wurde. Der Pulsformanalyse kommt wegen ihrer Auswirkung auf die Energiewerte erhebliches Gewicht zu.

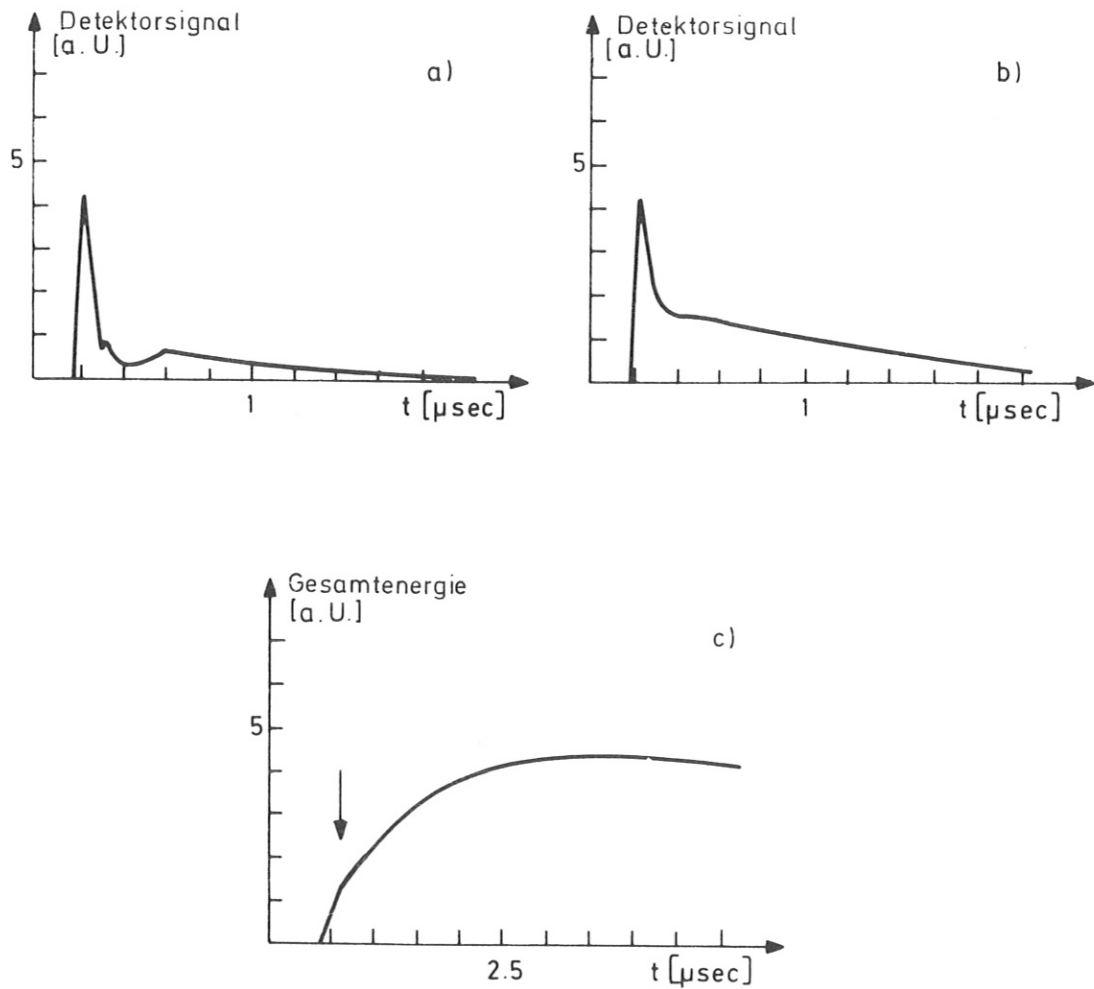
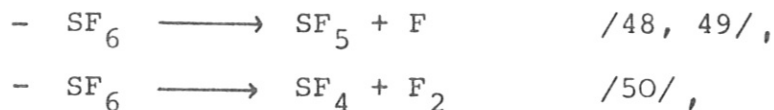


Abb. 25: Untersuchung des Zeitverhaltens des Laserpulses a) mit Zylinderlinse, b) mit sphärischer Linse. Teilbild c), eine Energiemessung mittels Integrierglied, zeigt, daß bei der sphärischen Linse $3/4$ der Energie im Pulsausläufer sind. Der Pfeil markiert das Hauptpulsende.

d) Dissoziationsverhalten

Eine Diskussion der Primärdissoziation unter Lasereinwirkung soll hier nicht erfolgen, da der apparative Aufbau nicht für eine solche Untersuchung ausgelegt war. Eine Klärung der derzeitigen Diskussion über die Dissoziationszweige



ist in naher Zukunft zu erwarten.

Bei der Sekundärdissoziation aufgrund der Nachweisionisierung ist fraglich, ob für die sich ändernde Fragmentierungsart die ursprünglich angeregte Schwingungsmoden verantwortlich ist, oder ob sich die Anregungsenergie auf viele Moden verteilt. Beides ist nach den monomolekularen Reaktionstheorien /51/ möglich. Eine Klärung ist eventuell durch Aufnahme eines SF_6^- Massenspektrums bei hoher Gastemperatur möglich, das zeigen könnte, inwieweit hier die Fragmentierungsart von der bei Normaltemperatur abweicht.

Für spätere Untersuchungen ist die Interpretationserschwerung durch die Sekundärdissoziation ausschaltbar durch den Übergang zu einem Nachweis negativer Ionen, für den sich gerade SF_6^- mit seinem hohen Einfangquerschnitt für langsame Elektronen besonders eignet /52/.

VI. SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit liefern den Nachweis einer stoßfreien Dissoziation von SF_6 unter CO_2 -Laserstrahlung hoher Energiedichte. Es wurde die Dissoziationswahrscheinlichkeit als Funktion der Laserenergiedichte in einem Bereich zwischen $0.9 - 9 \text{ Joule/cm}^2$ bestimmt. Der Meßbereich wurde nach unten durch den Rauschpegel, dessen Minderung eine große Steigerung der Laserschußzahlen erfordern würde, nach oben durch den verwendeten Laser in Verbindung mit der zum besprochenen Aufbau nötigen Zylinderlinse begrenzt. Zum Vergleich mit fremden Messungen wurde mit Hilfe eines theoretischen Modells der Einfluß der Gastemperatur auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit berechnet und das Zeitverhalten des Laserpulses untersucht. Unter der Bedingung, daß die Molekülanregung von der Spitzenintensität abhängt, ließ sich annähernde Übereinstimmung erreichen.

Weiterhin konnten erstmals hochschwingungsangeregte SF_6^- Zustände durch ihr Fragmentierungsverhalten im Anschluß an die Nachweisionisation sichtbar gemacht werden. Danach führt Schwingungsanregung unterhalb der Dissoziationsgrenze zu einem Zerfallsmuster des SF_6^+ -Ions, das leichtere Fragmente bevorzugt. Die Fragmentierungswahrscheinlichkeiten konnten in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte bestimmt werden. Die dabei eingehenden Annahmen wurden durch einen Konsistenztest als widerspruchsfrei befunden.

Ebenso konnte im gleichen Meßaufbau die Isotopenselektivität der SF_6 -Schwingungsanregung unter stoßfreien Bedingungen demonstriert werden. Die verwendete P(20)-Laserlinie beeinflusste im untersuchten Energiebereich zwischen 2 und 7 J/cm^2 nur das $^{32}\text{SF}_6$ -Molekül.

In der theoretischen Abhandlung wurde ein Überblick über die drei derzeitigen Modellvorstellungen zur Superanregung gegeben. Die Messung der laserenergiedichteabhängigen Dissoziationswahrscheinlichkeit wurde mit theoretischen Werten aus Cotters anharmonischem Oszillatormodell verglichen.

Ausblickend ist zu bemerken, daß die bisherige hier verwendete Nachweisart keine Aussagen über die Dissoziationswege gestattet, weil die Primärfragmente nicht gemessen werden. Eine veränderte Strahlgeometrie wird Aufschlüsse sowohl über die Dissoziationsprodukte als auch über deren kinetisches Verhalten geben. Andererseits eignet sich der vorgestellte Aufbau für ähnliche Messungen an anderen geeigneten Molekülen.

Dabei kann das Fragmentierungsverhalten unter Schwingungsanregung - sofern vom Normalfall abweichend - durch eine geänderte Nachweisart (Erzeugen negativer Ionen) eventuell ausgeschaltet werden.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ N.V. Karlov: Appl. Opt. 13, Nr. 2 (1974)
- /2/ V.S. Letokhov: Science 180, 451 (1973)
- /3/ K.L. Kompa: Z. Naturforsch. 276, 89 (1972)
- /4/ H.R. Bachmann, H. Nöth, R. Rinck, K.L. Kompa:
Chem. Phys. Lett. 29, 627 (1974)
- /5/ H.R. Bachmann, H. Nöth, R. Rinck, K.L. Kompa:
Chem. Phys. Lett. 33, 261 (1975)
- /6/ N.G. Basov, E.P. Markin, A.N. Oraevskii, A.V. Pankratov:
Sov. Phys. Dokl. 16, 445 (1971)
- /7/ H. Walther: Topics in Applied Physics Vol. 2,
Springer Verlag (1976)
- /8/ R.V. Ambartzumian, Y.A. Gorokhov, V.S. Letokhov,
G.N. Makarov: ZhETF Lett. 21, 375 (1975)
- /9/ R.V. Ambartzumian, Y.A. Gorokhov, V.S. Letokhov,
G.N. Makarov: ZhETF Lett. 22, 96 (1975)
- /10/ J.L. Lyman, R.J. Jensen, J.P. Rinck, C.P. Robinson,
S.D. Rockwood: Appl. Phys. Lett. 27, 87 (1975)
- /11/ J.L. Lyman, S.D. Rockwood: J. Appl. Phys. 47, 595 (1976)
- /12/ A. Yogev, R.M.J. Benmair: J. Amer. Chem. Soc. 97, 4430 (1975)
- /13/ B.J.Orr, M.V. Keentok: vorgelegt bei Chem. Phys. Lett.
"Dissociative Excitation Transfer from Sulphur Hexa-
fluoride Following Pulsed Infrared Irradiation" (1976)
- /14/ N.R. Isenor, M.C. Richardson: Appl. Phys. Lett. 18,
224 (1971)
- /15/ H. Pummer: IPP-Report IV/87 (1976)
- /16/ C.E. Treanor, J.W. Rich, R.G. Rehm: J. Chem.Phys. 48
1798 (1968)
- /17/ N.R. Isenor, V. Merchant, R.S. Hallsworth, M.C. Richardson:
Can. J. Phys. 51, 1281 (1973)
- /18/ R.V. Ambartzumian, N.V. Chekalin, V.S. Doljikov,
V.S. Letokhov, E.A. Ryabov: Chem. Phys. Lett. 25, 515 (1974)
- /19/ G. Hancock, J.D. Campbell, K.H. Welge: Opt. Comm. 16,
177 (1976)
- /20/ J.L. Lyman, S.D. Rockwood: in Proceedings Amsterdam
Quantum Electronics Conference (1976)

- /21/ N. Bloembergen: Opt. Comm. 15, 416 (1975)
- /22/ D.M. Larsen, N. Bloembergen: Opt. Comm. 17, 254 (1976)
- /23/ V.S. Letokhov, A.A. Makarov: Opt. Comm. 17, 250 (1976)
- /24/ C.D. Cantrell, H.W. Galbraith: vorgelegt bei Opt. Comm.,
"Towards An Explanation of Collisionless Multiple-Photon
Laser Dissociation of SF₆"
- /25/ D.P. Hodgkinson, J.S. Briggs: TP 665, Theoretical
Physics Division, A.E.R.E, Harwell (1976)
- /26/ M. Tamir, R.D. Levine: Vorabdruck "The Multiphoton
Collisionless Dissociation of Polyatomic Molecules:
An Intramolecular Amplification Mechanism"
- /27/ T.P. Cotter: J. Chem Phys. (in Druck) "The Mechanism of
Molecular Vibrational Superexcitation by Infrared Laser"
(1976)
- /28/ S. Mukamel, J. Jortner: Chem. Phys. Lett. 40, Nr. 1,
150 (1976)
- /29/ G.E. Busch, J.F. Cornelius, R.T. Mahoney, R.I. Morse,
D.W. Schlosser, K.R. Wilson: Sci. Instr. Rev. 41, Nr. 7
1066 (1970)
- /30/ JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS 37(1971)
- /31/ J. Hengevoss: Balzers Hochvakuum Fachbericht Nr. 21
"Physikalische Probleme der Vakuumerzeugung mit Kryopumpen" (1969)
- /32/ J.A. Giordmaine, T.C. Wang: J. Appl. Phys. 31, 463 (1960)
- /33/ H. Pauly, J.P. Toennies: Advances in Atomic and Molecular
Physics, Vol. 1, Academic Press Inc., New York (1965)
- /34/ W.E. Schmid: IPP-Report IV 184 (1975)
- /35/ CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 51st ed.
- /36/ G.C. Angel, R.A. Giles: J. Phys. B 5, 80 (1972)
- /37/ T.P. Cotter: private Mitteilung
- /38/ J. Heinhold, K.W. Gaede: Ingenieurstatistik,
Oldenburg Verlag (1968)
- /39/ N.F. Ramsey: Molecular Beams, Oxford University Press (1958)
- /40/ W. Fuß, T.P. Cotter: vorgelegt bei Appl. Phys., "Energy
and Pressure Dependence of the CO₂-Laser Induced Disso-
ciation of Sulphurhexafluoride" (1976)

- /41/ W. Paul, H.P. Reinhard, V. von Zahn: Z. für Physik
152, 143 (1958)
- /42/ R.S. Mc Dowell, J.P. Aldridge, R.F. Holland: LA-UR-76-97
- /43/ G. Herzberg: Infrared and Raman Spectra; D. Van Nostrand
Company, Inc.
- /44/ J.I. Steinfeld, I. Burak, D.G. Sutton, A.V. Novak:
J. Chem. Phys. 52, 5421 (1970)
- /45/ A.V. Nowak, J.L. Lyman: J. Quant. Spectrosc. Radiat.
Transf. 15, 945 (1975)
- /46/ P.L. Houston, J.I. Steinfeld: J. Mol. Spectr. 54, 335
(1975)
- /47/ J.D. Campbell, G. Hancock, K.H. Welge: Fakultät für
Physik, Universität Bielefeld, "Energy Dependence of
SF₆- Dissociation by Pulsed CO₂ Laser Radiation"
- /48/ Y.T. Lee: Conference on Molecular Energy Transfer in Chemi-
cal Reactions, Königstein, W.-Germany (1976)
- /49/ M.J. Coggiola, P.A. Schulz, Y.T. Lee, Y.R. Shen:
LBL-5487, vorgelegt bei Phys. Rev. Lett., " A Molecular
Beam Study of Multiphoton Dissociation of SF₆" (1976)
- /50/ K.L. Kompa, W.E. Schmid, H. Stafast, P. Tablas:
private Mitteilung
- /51/ K.J. Laidler: Reaction Kinetics, 2nd ed., Mc-Graw Hill
(1965)
- /52/ C.H. Bamford, C.F.H. Tipper: Comprehensive Chemical
Kinetics 4, 189 (1972)

APPENDIX A:

Berechnung des zeitabhängigen Teilchenflusses am Detektor bei Lasereinwirkung:

Die hier beschriebene Ableitung berechnet die Teilchenzählrate am Detektor zur Zeit t , wenn der Teilchenstrahl zur Zeit $t=0$ von einem Laserpuls getroffen wird. Es wird angenommen, daß

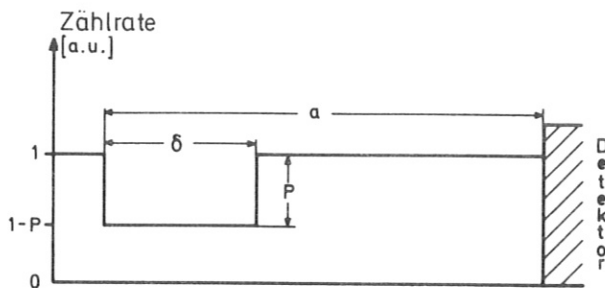


Abb. 26:

Darstellung der Zählrate N in willkürlichen Einheiten zur Zeit $t=0$. Ein entsprechendes Bild gilt für die Strahldichte n . δ = Fokuslänge, a = Abstand Fokus-Detektor, P = Dissoziationsanteil.

Detektor ist gegeben durch:

$$c(t) = \int_0^{\infty} M n u f(u) du A \quad (A2).$$

Mit A als der Detektorfläche und u als Geschwindigkeit eines einzelnen Moleküls ist $n u A$ ein Teilchenfluß, der mit der dimensionslosen Geschwindigkeitsverteilung $f(u) du$ zu multiplizieren ist. Der Faktor M gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Teilchen im Detektor einen Zählpuls auslöst. Er besteht aus zwei Anteilen:

- einerseits der geschwindigkeitsabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit const_2/u ,
- andererseits der Wahrscheinlichkeit $W_i(\phi)$, daß ein SF_6^+ -

zum Zeitpunkt $t = 0$ ein Bereich des Molekülstrahls der Länge δ mit der konstanten Energiedichte ϕ angeregt wird und daß aufgrund von Dissoziation die Dichte in diesem Bereich um den Faktor P verringert wird (siehe Abb. 26). $P(\phi)$ ist die energie-dichteabhängige Dissoziationswahrscheinlichkeit. Dann beträgt die Teilchendichte im gesamten Strahl

$$n = \text{const}_1 \cdot (1-P(\phi)) \quad (A1),$$

weil in Bereichen ohne Lasereinwirkung $P(\phi=0)$ gleich Null ist. Die Zählrate $c(t)$ am De-

Ion - instabil und nicht im Massenspektrum zu finden - zu dem Bruchstück SF_i ($i = 1, 2, \dots, 5$) zerfällt. Diese Schreibweise berücksichtigt die Energiedichteabhängigkeit.

Daraus ergibt sich:

$$M = \frac{\text{const}_2}{u} \cdot W_i(\varnothing) \quad (\text{A3}).$$

Unter Benutzung einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung

$$f(u) = \beta^3 u^2 \cdot \exp(-\beta^2 u^2), \quad \beta^2 = \frac{m}{2kT}$$

mit m = Teilchenmasse, k = Boltzmannkonstante, T = Temperatur als Näherung erster Ordnung an die wahre Verteilung im Molekülstrahl /36/ und Summation über alle möglichen Geschwindigkeiten ergibt sich als Zählrate für die SF_i :

$$c_i(t) = \int_0^{\infty} \frac{\text{const}_3}{u} \cdot (1-P(\varnothing)) \cdot W_i(\varnothing) A u \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (\text{A4}).$$

Es soll hier kurz vermerkt werden, daß drei Annahmen in diese Ableitung eingehen:

- konstante Laserenergiedichte über die Fokuslänge,
- scharfe Begrenzung der Fokuszone,
- Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung.

Anhand Abb. 26 können drei Geschwindigkeitsbereiche unterschieden werden, die zum Integral in Gl. (A4) beitragen. Teilchen mit Geschwindigkeiten zwischen 0 und $a - \delta/t$ und zwischen a/t und ∞ sehen keinen Laserpuls. Dagegen waren Teilchen im Geschwindigkeitsbereich zwischen $a - \delta/t$ und a/t der konstanten Energiedichte \varnothing ausgesetzt. Daher zerfällt das Integral in Gl. (A4) in drei Teile und es folgt (unter Berücksichtigung von $P(\varnothing = 0) = 0$):

$$\begin{aligned}
 c_i(t) = & \int_0^{(a-s)/t} \text{const}_4 \cdot W_i(0) \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du + \\
 & + \int_{(a-s)/t}^{a/t} \text{const}_4 (1 - P(\emptyset)) W_i(\emptyset) \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du + \\
 & + \int_{a/t}^{\infty} \text{const}_4 \cdot W(0) \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du
 \end{aligned} \tag{A5}$$

Zur Elimination der unbekanntenen Konstanten kann die "ungestörte" Zählrate ohne Laser c_{oi} als meßbare Größe (zeitunabhängig) herangezogen werden:

$$c_{oi} = \int_0^{\infty} \text{const}_4 \cdot W(0) \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \tag{A6}$$

Hier ist eine Ergänzung angebracht, die in nachfolgenden Berechnungen mitgenommen wird, sich aber nicht auswirkt; und zwar ist die verwendete Nachweisteknik leicht integrierend. Der Zähler zählt während eines Zeitintervalls Δt (8 μ sec in allen Messungen); anschließend wird die Zählrate abgespeichert und der Zähler zurückgesetzt. Daher gilt:

$$C_i(t) = \int_t^{t+\Delta t} c_i(t) dt \tag{A7}$$

$$C_{oi} = \int_t^{t+\Delta t} c_{oi} dt = \Delta t c_{oi} \tag{A8}$$

Wird Gl. (A8) von Gl. (A7) subtrahiert und das Ergebnis mit Gl. (A8) normalisiert (was auch bei den Messungen durchgeführt wurde), ergibt sich:

$$\frac{C_i(t) - C_{oi}}{C_{oi}} = \left[(1 - P(\emptyset)) \cdot \frac{W_i(\emptyset)}{W(0)} - 1 \right] \frac{\int_t^{t+\Delta t} \int_{(a-s)/t}^{a/t} \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du dt}{\Delta t \int_0^{\infty} \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du} \tag{A9}$$

Näherungsweise kann das äußere Integral in Gl.(A9) nach dem Mittelwertsatz der Integralrechnung gelöst werden, wodurch das Zählintervall Δt herausfällt. Die C_i jedoch sind Zählraten pro Zählintervall Δt (siehe Gl. (A7), Gl. (A8)).

Mit der Abkürzung

$$G_i(\varnothing) = \left[(1-P(\varnothing)) \cdot \frac{W_i(\varnothing)}{W_i(0)} - 1 \right] \quad (\text{A10})$$

und dem Wert für das Integral im Nenner von Gl. (A9)

$$\int_0^{\infty} \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \quad (\text{A11})$$

ergibt sich, analog zu den normierten Messungen:

$$\frac{C_i(t)}{C_{oi}} = 1 + G_i(\varnothing) \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_{(a-\delta)/t}^{a/t} u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (\text{A12}).$$

Dieselbe Argumentation für die "integrale" Zählrate (Gesamtionenstrom) mit der Bemerkung, daß die Zählwahrscheinlichkeit für den Einzelionennachweis Summe aller Fragmentierungswahrscheinlichkeiten ist,

$$W_{\text{integral}}(\varnothing) = \sum_i W_i(\varnothing) \quad (\text{A13}),$$

ergibt mit

$$G_{\text{integral}}(\varnothing) = \left[(1-P(\varnothing)) \cdot \frac{\sum_i W_i(\varnothing)}{\sum_i W_i(0)} - 1 \right] \quad (\text{A14})$$

die normierte Zählrate:

$$\frac{C_{\text{integral}}(t)}{C_{o \text{ integral}}} = 1 + G_{\text{integral}}(\varnothing) \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_{(a-\delta)/t}^{a/t} u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (\text{A15}).$$

Nach partieller Integration der Integrale in Gl. (A12) und Gl. (A15) und Ersetzen der entstehenden Fehlerintegrale durch ein Polynom fünften Grades (Fehler $< 10^{-8}$) führen die Gl. (A12) und Gl. (A15) zu den Auswertekurven der Abb. 11 und 12, Kap IV.

APPENDIX B:

Messung der Energieverteilung im Fokus der Zylinderlinse:

Die in der Ableitung in App. A vorausgesetzte Konstanz der Laserenergiedichte über die Brennpunktlinie der Zylinderlinse wurde durch Messung bestätigt.

Dabei tastet eine Blende (1 mm Öffnung) den Fokus der Länge und Breite nach punktweise ab. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 27 dargestellt.

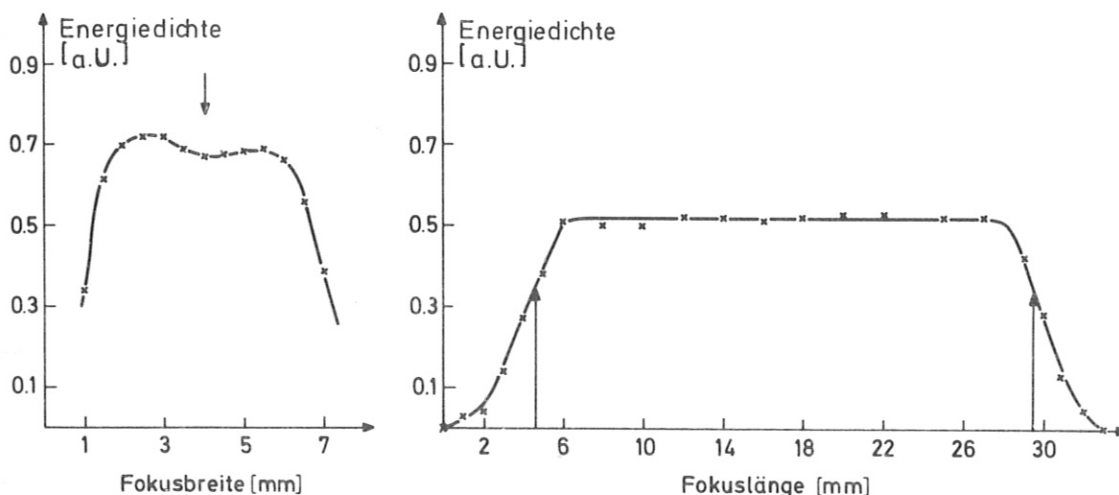


Abb. 27: Messung der Energieverteilung im Fokus einer Zylinderlinse ($f = 560$ mm).

Pfeil im linken Bild: He-Ne-Justierung.

Danach ist eine gute Konstanz über eine Fokusbreite von 4 mm mit anschließendem steilen Flankenabfall nachgewiesen. Die Fokuslänge weist über 22.5 mm konstante Energie auf. Ein meßbarer Energiewert ist jedoch über ein Länge von 32 mm feststellbar, was die Festlegung der Fokuslänge für die theoretische Ableitung erschwert. Eine Wahl von 25 mm ($2/3$ der Maximalenergie), in Abb. 27 im rechten Bild durch Pfeile angedeutet, erweist sich jedoch als brauchbar.

Abschließend möchte ich mich bei allen Personen besonders bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, insbesondere bei

- Dr. Karl Ludwig Kompa, Prof. Dr. Herbert Walther und Dr. Siegbert Witkowski, die meine Arbeit in jeder Weise förderten,
- Dr. Wolfram Schmid, Dr. Werner Fuß und Dr. Detlev Proch für Ratschläge, Diskussionen und Korrektur des Manuskripts,
- Dr. Theodore P. Cotter für theoretische Hilfestellung, unter anderem bei den in App. A vorgestellten Ableitungen,
- Franz Hofmeister, Dr. Robert Lathe und Erich Müller für die Erstellung der Datenerfassung,
- Dr. Herbert Stafast, Prof. Dr. Paco Tablas und Frl. Uta Schmailzl für Diskussionsbeiträge,
- Josef Bayerl, Wolf Breitfeld und den Herren Egli und König der Firma Balzers AG für technische Assistenz.