

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR QUANTENOPTIK

OPTISCHE STÖSSE IN ALKALI-EDELGASSYSTEMEN

Regina Best

Abstract

This work investigates optical collisions in alkali-noble gas systems

$$A(^2S_{1/2}) + X(^1S_0) + \hbar\omega \rightarrow \begin{matrix} A(^2P_{1/2}) \\ A(^2P_{3/2}) \end{matrix} + X(^1S_0) + \Delta E .$$

The non-resonant excitation of the colliding atoms under single collision conditions contains information of the dynamic of the system in the reemitting fluorescence light. The frequency of the exciting light in an optical collision has to respond to the difference of the potentials. Variation of the frequency offers a method of exciting the collision pair with defined nuclear distances.

The alkali-helium series Li-,Na-,K-,Rb- und Cs-He reflects the influence of the fine-structure splitting to the fluorescence after the optical collision; the sodium-noble gas-systems Na-He,-Ar,-Kr show the influence of the polarisation of the electronic configuration.

Using a general quantum-mechanical theory of the collision-broadening of atomic lineprofiles including non-adiabatic coupling mechanisms (coupled-channels-method), the optical collision cross-sections for the separate Zeeman-levels were calculated for various frequencies, polarisations and collision energies. The investigation of the thermally averaged relative fluorescence intensities gives information of the non-adiabatic coupling of the molecular terms. The spectral dependence of the thermally averaged polarisation of the atomic levels reflects the orientation of the angular momentum after the optical collision.

A strong frequency-dependence of the relative fluorescence intensities $D_1/(D_1+D_2)$ can be seen in the red and the blue wing of the spectrum. Coriolis coupling cancels in the red wing the different occupations of the $^2\Pi$ levels. At large distances the non-adiabatic interaction of the molecular terms $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi_{1/2}$ by spin-orbit coupling is responsible for the relative fluorescence of the alkalis. In the alkali-helium series an increasing adiabatic character of the dissociation can be observed with increasing fine-structure splitting. In sodium-noble gas collision pairs the strong polarisability of the noble gases Ar and Kr leads to an avoided crossing in the region of strong spin-orbit coupling and causes mixing of the molecular terms. The coupling of the angular momentum to the molecular axes is responsible for the depolarisation in an optical collision. With increasing fine-structure splitting

the coupling of the alkali-helium collision pairs in the red wing becomes weaker. This leads to an increasing orientation of these systems. The orientation in the red wing of the sodium-noble gas collision pairs is vanishing. For all alkali-noble gas systems the orientation in the blue wing tends to zero, corresponding to complete depolarisation of the atomic levels after the optical collision. The value of the alignment in the blue wing is for all systems equal but different from zero. This is an important point because the theories, which use straightline trajectories, predict complete vanishing of the polarisation in the far wings. In the red wing of the alkali-noble gas systems an alignment can be observed, that is decreasing with increasing fine-structure splitting.

The behaviour of the alkali-noble gas systems in the resonances agrees for the relative fluorescence intensities and for the polarisation of the atomic levels with the factorisation approximation.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden optische Stöße in den Alkali-Edelgassystemen untersucht

$$A(^2S_{1/2}) + X(^1S_0) + \hbar\omega \rightarrow \begin{matrix} A(^2P_{1/2}) \\ A(^2P_{3/2}) \end{matrix} + X(^1S_0) + \Delta E .$$

Dieser Prozess, die Absorption eines mit den atomaren Zuständen der Teilchen nichtresonanten Photons während eines Stoßes, enthält in der reemittierten Fluoreszenzstrahlung Information über die Dynamik des Systems. Da die optische Stoßanregung nur möglich ist, wenn die Differenz der Potentiale der Frequenz entspricht, liegt hier eine Methode vor, durch variieren der Frequenz das Stoßpaar bei definierten Kernabständen anzuregen.

Die Alkali-Heliumserie Li-, Na-, K-, Rb- und Cs-He liefert Informationen über den Einfluß der Feinstrukturaufspaltung auf die Fluoreszenz nach dem optischen Stoß, die Natrium-Edelgassysteme Na-He, -Ar, -Kr geben Auskunft über den Einfluß der Polarisierbarkeit der Elektronenkonfigurationen.

Mit Hilfe einer verallgemeinerten quantenmechanischen Theorie der Stoßverbreiterung atomarer Linienprofile, die nichtadiabatische Kopplungsmechanismen beinhaltet ('coupled-channels'-Methode), wurden die von Frequenz, Polarisation und Stoßenergie abhängigen optischen Stoßquerschnitte für die einzelnen Zeemankomponenten berechnet. Die Untersuchung der damit bestimmten frequenzabhängigen thermisch gemittelten relativen Fluoreszenzintensitäten erlaubt Rückschlüsse auf die nichtadiabatischen Kopplungen der molekularen Terme, die spektrale Abhängigkeit der thermisch gemittelten Polarisation der atomaren Zustände gibt Auskunft über die Orientierung des Bahndrehimpulses nach dem optischen Stoß. Im Impaktbereich ist eine Überprüfung der Redistributionstheorie möglich.

Alle Systeme zeigen sowohl im roten als auch im blauen Flügel eine starke Frequenzabhängigkeit der relativen Fluoreszenzintensitäten $D_1/(D_1 + D_2)$. Im roten Flügel gleicht Corioliskopplung die unterschiedliche Besetzung der $^2\Pi$ -Zustände bei der Anregung weitgehend aus. Die nichtadiabatische Mischung der molekularen Terme $^2\Sigma^+$ und $^2\Pi_{1/2}$ durch Spin-Bahn-Kopplung ist bei großen Kernabständen der entscheidende Faktor für die relativen Fluoreszenzintensitäten der

Alkaliatome. Hier macht sich besonders der Einfluß der Feinstrukturaufspaltung bemerkbar, der in den Alkali-Heliumsystemen mit zunehmender Größe die Tendenz zu adiabatischem Verlauf der Dissoziation verstärkt. In den Natrium-Edelgasstoßpaaren rufen die stark polarisierbaren Edelgase Ar und Kr eine vermiedene Kreuzung im Bereich der starken Spin-Bahn-Kopplung hervor, die in diesen Systemen für eine starke Mischung der molekularen Terme verantwortlich ist.

Die Kopplung des Bahndrehimpulses an die molekulare Achse ist für die Depolarisation im optischen Stoß verantwortlich. Da die Alkali-Heliumstoßpaare im roten Flügel mit zunehmender Feinstrukturaufspaltung schwächer gekoppelt sind, ist in diesen Systemen eine wachsende Restpolarisation (Orientierung) zu beobachten. In den Natrium-Edelgassystemen verschwindet die Orientierung im roten Flügel weitgehend. Alle Alkali-Edelgassysteme zeigen die gemeinsame Eigenschaft, daß die Orientierung im blauen Flügel zum Grenzwert Null tendiert, was einer vollständigen Depolarisation der atomaren Zustände nach dem optischen Stoß entspricht. Ähnliches gilt für das Alignment im blauen Flügel, das ebenso in allen Systemen einen gemeinsamen Wert annimmt, der jedoch von Null verschieden ist. Dies ist insofern ein bemerkenswertes Ergebnis, da bisherige Theorien, denen geradlinige Trajektorien zugrunde liegen, ein vollständiges Verschwinden der Polarisation in den fernen Flügeln vorraussagen. In den roten Flügeln der Alkali-Edelgassysteme ist ebenfalls ein Alignment zu beobachten, das jedoch mit zunehmender Feinstrukturaufspaltung verschwindet.

Das Verhalten der Alkali-Edelgassysteme in den Resonanzen ist sowohl für die relativen Fluoreszenzintensitäten als auch für die Polarisation der atomaren Zustände in Einklang mit der Faktorisierungsapproximation.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Theorie	8
2.1.	Quantenmechanische Theorie der optischen Stöße	8
2.1.1.	Der Hamiltonoperator des Stoßpaares im Strahlungsfeld	8
2.1.2.	Elektronische Wellenfunktionen	10
2.1.3.	'Coupled-channels'-Analyse	11
2.1.4.	Auswahlregeln	15
2.1.5.	Berechnung der Streumatrix	16
2.1.6.	Wirkungsquerschnitte	18
2.1.7.	Feinstrukturübergänge	19
2.2.	Quasistatische Theorie	20
3.	Alkali-Edelgassysteme - Potentiale	22
4.	Fluoreszenzintensitäten bei Anregung im optischen Stoß	27
4.1.	Nichtadiabatische Kopplungsmechanismen	28
4.2.	Relative Fluoreszenzintensitäten $D_1/(D_1 + D_2)$	30
4.2.1.	Alkali-Heliumsysteme	31
4.2.2.	Natrium-Edelgassysteme	40
4.2.3.	Vergleich der NaAr-Potentiale von Düren und Baylis anhand der relativen Fluoreszenzintensitäten	47
4.3.	Vergleich der quantenmechanischen und quasistatischen integralen Linienprofile	49

5.	Depolarisation durch optische Stöße	52
5.1.	Dichtematrix und Multipolentwicklung	53
5.2.	Orientierung und Alignment	56
5.2.1.	Alkali-Heliumsysteme	56
5.2.2.	Natrium-Edelgassysteme	63
5.3.	Trajektorienmodell für die Depolarisation	66
6.	Analyse der optischen Stöße bei resonanter Anregung	72
6.1.	Theorie der spektralen Linienform im Impaktbereich	72
6.2.	Relative Fluoreszenzintensitäten $D_1/(D_1 + D_2)$	80
6.2.1.	Alkali-Heliumsysteme	81
6.2.2.	Natrium-Edelgassysteme	82
6.3.	Depolarisation	84
6.3.1.	Alkali-Heliumsysteme	87
6.3.2.	Natrium-Edelgassysteme	89
7.	Spezielle Untersuchungen zu quasigebundenen Zuständen an NaAr	91
8.	Literaturverzeichnis	99
A.	Anhang	104
A.1.	Potentiale der Alkali-Edelgassysteme	104
A.2.	Die R-abhängigen Dipolübergangsmomente der Alkali-Heliumsysteme	108
A.3.	Quantenmechanische und quasistatische integrale Linienprofile der Alkali-Heliumsysteme	109
A.4.	Energieabhängige Fluoreszenzintensitäten, Orientierung und Alignment der Alkali-Edelgassysteme	112
A.5.	Ergebnisse aus den Feinstrukturrechnungen	119
A.5.1.	Feinstrukturwirkungsquerschnitte	119
A.5.2.	Depolarisationswirkungsquerschnitte	122
A.5.3.	Energieabhängige Wirkungsquerschnitte	127
A.5.	Literaturverzeichnis	131

1 EINLEITUNG

Die Möglichkeit, chemische Reaktionen durch Einstrahlung von Laserlicht zu beeinflussen, wird in den nächsten Jahren zunehmend an Bedeutung gewinnen. Das setzt jedoch detaillierte Kenntnisse über die Reaktionsdynamik chemischer Elementarprozesse voraus. Die Anregung von Stoßpaaren mit Laserlicht, die im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, ermöglicht gerade zu diesem Aspekt einen neuen und interessanten Zugang.

Eine gezielte Präparation der Reaktanten in elektronisch- bzw. schwingungsangeregte Zustände oder Ionisation kann Ausgangspunkte für weitere Reaktionen liefern (Synthese, Substitution), die ohne diese Stimulierung nicht effizient wären. Die Bildung von Vinylchlorid durch UV-Laser induzierte Kettenreaktion ist ein erfolgreiches Beispiel dafür /1/. In diesem Prozeß wird die stark endotherme HCl-Abspaltung von 1,2-Dichlorethan durch Laserlicht initiiert, so daß der Zerfall des 1,2-Dichlorethyl-Radikals zu Vinylchlorid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Gegenüber herkömmlichen Methoden der Herstellung von Vinylchlorid hat dieser laserinduzierte Prozeß den Vorteil, daß die Reaktionstemperaturen um ca. 100-200 K herabgesetzt werden können. Dies bedeutet erstens eine Verminderung der Energiekosten und zweitens die Herstellung reiner Produkte, da die Bildung von Nebenprodukten, die bei hohen Temperaturen erfolgt, vermieden wird. Letzteres ist besonders für die Produktion von Polymeren von Bedeutung.

Ein weiteres Beispiel ist die Modifikation eines bekannten photochemischen Verfahrens, der Synthese von Prävitamin D /2/. Die Ringöffnung des 7-Dehydrocholesterol wird hier durch UV-Laserlicht um 290 nm ausgelöst, wobei sich die Ausbeute an Prävitamin D etwa um einen Faktor vier erhöht. Unerwünschte Nebenprodukte, die durch Wiederanregung des Prävitamin D's entstehen, können durch die Verwendung von Laserpulsen, die kürzer als die Lebensdauer des erzeugten angeregten Zustandes sind, verringert werden.

In beiden Beispielen führt die Laseranregung der Reaktanten zum Aufbrechen einer Bindung. Manipulation des Ausgangsstoffes ist jedoch nur eine Möglichkeit.

Seit Arrhenius hat man die Vorstellung, daß miteinander reagierende Spezies im Verlauf eines Stoßes einen aktivierten Komplex bilden, in dem elektronische

Umkopplungen und Formation neuer Bindungen erfolgen und der dann in die Produkte zerfällt. Die Reaktion läßt sich durch eine Trajektorie auf einer im allgemeinen mehrdimensionalen ($n \geq 2$) Energiefläche repräsentieren, die die Bewegung der Kerne während des Stoßes beschreibt. Diesen Zwischenzustand mit Laserlicht so zu manipulieren, daß man die gewünschten Produkte erhält, verlangt genaue Kenntnisse über dessen Struktur und Dynamik.

Direkte Untersuchungen des aktivierten Komplexes mit spektroskopischen Methoden sind durch dessen Kurzlebigkeit ($10^{-14}\text{s} - 10^{-3}\text{s}$) schwierig. Man kann die Emission auseinanderfallender Zwischenzustände beobachten /3/, erhält dadurch aber nur Information über den letzten Teil der Reaktion. Gerade der interessierende aktivierte Komplex, insbesondere dessen Präparation bleibt im Dunkeln. Beispiele zeigen, daß zumindest in einfachen Systemen weitergehendere Untersuchungen möglich sind.

Durch Emissions-(Raman-)Spektren photodissozierender Systeme hat man die Möglichkeit, detaillierte Kenntnisse der molekularen Wechselwirkung während eines Halbstoßes zu erlangen /4/. Der Vorteil dieser Methode ist, daß die Rotationsvibrationsniveaus des Grundzustandes im allgemeinen bekannt und dadurch die Anfangsbedingungen exakt definiert sind. Aus den Absorptionsspektren erhält man primär Information über die Kurzzeit-Dynamik des Systems. Während der Photodissoziation emittiert das angeregte Molekül Licht, das durch den Franck-Condon-Überlapp mit den Vibrationsniveaus im Grundzustand assoziiert ist. Das Spektrum und die Intensität der einzelnen Linien erlauben Rückschlüsse auf die Dynamik des Prozesses im angeregten Zustand und enthalten Informationen über den elektronischen Grundzustand. Durch Variation der Laserfrequenz ist es im Prinzip möglich, die Zeit zu kontrollieren, in der die Dynamik des Systems die beobachtete spektrale Intensität beeinflusst.

Auskunft über die Wechselwirkung zusammenstoßender Teilchen erhält man bei einfachen Systemen u.a. aus den Linienprofilen, vor allem aus den fernen Flügeln. Dort existiert ein Zusammenhang zwischen Intensität und Verlauf der Potentialkurven in Abhängigkeit von Temperatur und absorbiertes oder emittiertes Frequenz /5/. Variation beider Parameter erlaubt es, aus den Intensitäten mit Hilfe der quasistatischen Theorie die Potentialkurven zu bestimmen.

Die Situation wird anhand von Abb.1 deutlich. Zwei Teilchen, die aufeinander zufliegen, wechselwirken in Abhängigkeit vom Kernabstand entsprechend einer potentiellen Energie $V(R)$ (van der Waals-Kräfte, chemische Bindung) miteinander. Neben der quantenmechanischen Coulomb-Wechselwirkung, die eine Aufspaltung des atomaren 2P -Zustandes in die molekularen Σ - und Π -Terme bewirkt, ist noch die Spin-Bahn-Kopplung zu berücksichtigen. Charakteristisch für die Alkali-Edelgassysteme sind der Grundzustand $X^2\Sigma^+$ und die drei zu den 2P -Niveaus des Alkalis gehörenden angeregten Terme $^2\Sigma^+$, $^2\Pi_{1/2}$, und $^2\Pi_{3/2}$. Diese ergeben dann das in Abb.1 gezeigte Termschema. Von besonderem Interesse sind im folgenden aber Übergänge zwischen diesen Termen, die während eines Stoßes induziert werden können und bevorzugt in bestimmten Bereichen stattfinden. Ist die Feinstrukturaufspaltung im angeregten Zustand vergleichbar mit der Potentialdifferenz $\Delta V = V_\Sigma - V_\Pi$, so findet eine Umkopplung von Bahndrehimpuls und Spin statt. In diesem Bereich - R_1 - führt die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu Übergängen zwischen den $^2\Sigma^+$ - und $^2\Pi_{1/2}$ -Termen.

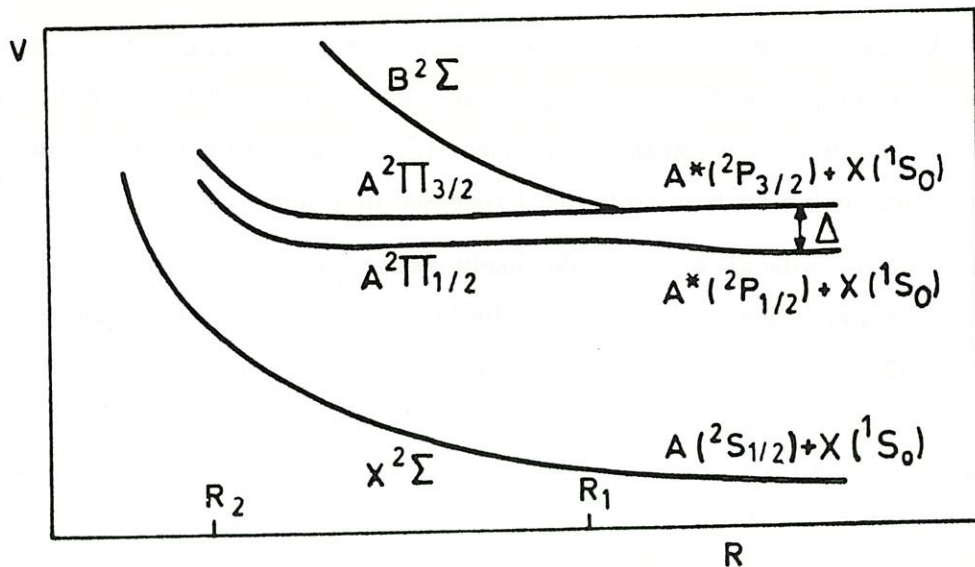


Abb.1: Potentialterme für ein Alkali-Edelgassystem (schematisch)

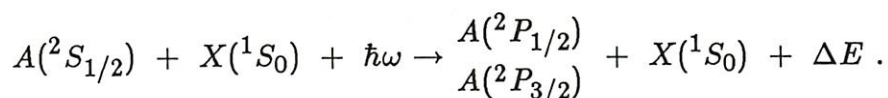
Bei weiterer Annäherung bleiben der elektronische Bahndrehimpuls und eventuell auch der Spin an die Molekülachse des Stoßpaares gekoppelt. Vornehmlich im Gebiet kleiner Kernabstände - R_2 - bewirkt die Corioliskopplung im angeregten Zustand inelastische Übergänge zwischen den $^2\Pi_{1/2}$ - und $^2\Pi_{3/2}$ -Termen.

Die fernen Flügel des optischen Linienprofils sind mit der Absorption bzw. Emission eines Photons während eines starken Stoßes (kleiner Impaktparameter) assoziiert, wo die Laserfrequenz - nach dem Franck-Condon-Prinzip - der Potentialdifferenz $(V_f(R) - V_i(R))/\hbar$ entspricht. Es ist möglich, aus solchen Stößen im Strahlungsfeld (optische Stöße) neben den Potentialkurven auch detaillierte Informationen über Wechselwirkungen während des Stoßes zu erhalten. Das 'Quasimolekül' kann Photonen emittieren oder absorbieren, die nichtresonant mit den Energiezuständen des ungestörten Systems sind und eventuell auch Übergänge machen, die im asymptotischen Bereich verboten sind. Die Mischung der Terme nach Absorption eines Photons und die nachfolgende Dissoziation des Stoßpaares führt zu einer von der Laserfrequenz abhängigen Besetzung der atomaren Zustände im asymptotischen Limit. Intensität und Polarisation der nach Absorption in den fernen Flügeln reemittierten Fluoreszenzstrahlung enthalten also Informationen über die Entwicklung des Stoßpaares nach seiner Anregung an der Stelle $R(\omega)$.

Der Wirkungsquerschnitt des laserinduzierten Stoßes hängt zum einen von Teilchenparametern wie Geschwindigkeit und Impaktparameter ab, zum anderen aber auch von den Laserparametern Intensität, Polarisation und Frequenz, mit denen eine weitgehende Kontrolle des Prozesses möglich ist.

Sowohl atomare Stöße als auch die Wechselwirkung freier Atome mit Licht gehören zu den klassischen Themen der Physik. Die Verschmelzung beider Gebiete - lichtinduzierte Stöße - ist noch relativ jung, gewinnt aber zunehmend an Bedeutung. Erste Rechnungen zu diesem Thema wurden von Yakovlenko *et al* /6/ 1972 gemacht. Wichtig bei lichtinduzierten Stößen ist, daß optische und stoßinduzierte Übergänge im gleichen Stoß stattfinden.

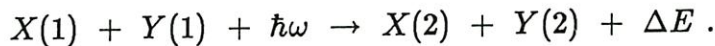
Im folgenden werden optische Stöße an verschiedenen Alkali-Edelgassystemen untersucht



Gründe für die Wahl dieser Systeme sind

- a) die leichte Handhabung der Alkali-Edelgassysteme, die experimentell von Vorteil ist,
- b) die Wasserstoffähnlichkeit der Alkaliatome (ein Valenzelektron), durch die Potentialberechnungen relativ einfach durchzuführen sind
- c) interessante Effekte, die durch die mit dem Spin zusammenhängende Multiplettstruktur z.B. gegenüber Singulettssystemen wie SrAr hervorgerufen werden.

Der in dieser Arbeit untersuchte optische Stoß (optical collision) kann auch als Grenzfall eines allgemeineren Prozesses (radiative collision) angesehen werden



Hierbei gilt für den optischen Stoß,

- a) daß nur das optisch-aktive Teilchen seinen Zustand ändert.
- b) daß das Übergangsmoment auch bei großen Abständen noch einen endlichen Wert besitzt. Bei einem echten radiativen Stoß verschwindet das Übergangsmoment im asymptotischen Bereich.

Energiedifferenzen ΔE , die durch nichtresonante Anregung $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ auftreten (ω_0 entspricht einem Übergang im ungestörten System), werden durch die kinetische Energie des Systems kompensiert.

Die in den Rechnungen benutzten Potentiale beruhen auf der Born-Oppenheimer-Separation von Kern- und Elektronenbewegung. Durch die bei dieser Näherung vernachlässigte Kopplung der molekularen Terme über die kinetische Energie der Kerne und die Spin-Bahn-Wechselwirkung werden während des Stoßes Übergänge zwischen den Zuständen induziert. Die quantenmechanische Behandlung der Stoßverbreiterung atomarer Linienprofile nach Julienne, Kulander und Rebentrost /7,8/ führt zu einer vollständigen Beschreibung der nichtadiabatischen molekularen Dynamik im Strahlungsfeld. In diesen 'coupled-channels' (CC) -Rechnungen werden Übergänge zwischen dem Grundzustand $X^2\Sigma^+$ und den drei angeregten Zuständen $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ und $B^2\Sigma^+$ betrachtet. Für die einzelnen Zeemankom-

ponenten des P_j -Dubletts werden optische Stoßwirkungsquerschnitte berechnet, die abhängig sind von Polarisation und Frequenz des Lichtes sowie von der Stoßenergie. Daraus läßt sich die Besetzung der atomaren Zustände und ihre Polarisation bestimmen. Diese Ergebnisse lassen wiederum Rückschlüsse auf die Stoßdynamik zu.

Zusätzlich liefern diese Rechnungen auch die Wirkungsquerschnitte für die normalen Feinstrukturübergänge, d.h. für Stöße angeregter Atome mit dem Edelgas (ohne Beteiligung eines Photons während des Stoßes). Diese lassen sich aber auch aus separaten CC-Rechnungen bestimmen. Aus den m_j -abhängigen Wirkungsquerschnitten erhält man dann die totalen Wirkungsquerschnitte für Feinstrukturübergänge sowie für Depolarisation und Polarisationstransfer.

Experimente zu optischen Stößen von Alkali-Edelgassystemen befassen sich bisher im wesentlichen mit der Untersuchung der Linienprofile in den fernen Flügeln. Messungen zu diesem Thema wurden von Gallagher *et al* /5/ an Li-, Na-, Rb- und Cs-Edelgassystemen, von Havey *et al* /9/ an Li- und NaHe und von Siegling und Niemax /10/ an CsHe gemacht. Weitergehende Experimente beschränken sich bisher auf NaAr. Behmenburg und Kroop /11/ führten Depolarisationsmessungen in der Nähe der D_2 -Resonanz durch, Havey *et al* /12/ untersuchten frequenzabhängige Fluoreszenzverhältnisse D_1/D_2 . Beide Experimente wurden mit quantenmechanischen CC-Rechnungen verglichen /8,13,14/.

Ziel dieser Arbeit ist es, vor allem generelle Trends in den Alkali-Edelgassystemen zu untersuchen. Die gemeinsame Herkunft der Potentiale und Dipolübergangsmomente aus Rechnungen von Pascale für die Alkali-Heliumsysteme

Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-He /15,16/ ist dabei als Vorteil zu sehen. An diesen Systemen ist besonders der Einfluß der Feinstrukturaufspaltung auf die Fluoreszenz nach dem optischen Stoß zu erkennen. Andererseits liefern die Natrium-Edelgassysteme Na-He, -Ar, -Kr Informationen über den Einfluß der Polarisierbarkeit der Edelgaselektronenkonfiguration. Zu diesen Systemen wurden Potentiale von Pascale /15/, Düren *et al.* /17/ und Baylis /18/ angegeben. Die frequenzabhängigen Fluoreszenzintensitäten lassen Rückschlüsse über die nichtadiabatischen Kopplungen

zu, Orientierung und Alignment reflektieren die Umverteilung der absorbierten Strahlung auf die einzelnen Zeemankomponenten und damit die sich durch den optischen Stoß ändernde Orientierung des Bahndrehimpulses im Raum. Weiterhin ist es interessant, die Voraussagen der Redistributionstheorie /19/ im Impaktbereich zu überprüfen.

Nach der Einführung in die CC-Methode und in die quasistatische Theorie in Kapitel 2 erfolgt in Kapitel 3 zunächst die Vorstellung der benutzten Potentiale. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zu den optischen Stößen werden in Kapitel 4 (Fluoreszenzintensitäten), das auch einen Vergleich der unterschiedlichen Potentiale von Baylis /18/ und Düren *et al* /17/ anhand der relativen Fluoreszenzintensitäten beinhaltet, 5 (Depolarisation) und 6 (Impaktbereich) präsentiert und diskutiert. Der Vergleich von quantenmechanischer und quasistatischer Theorie geschieht anhand der integralen Linienprofile (Kapitel 4). Eine zusätzliche Untersuchung an NaAr (Kapitel 7) behandelt das Auftreten quasigebundener Zustände. Die zahlreichen Experimente und Rechnungen zu Feinstrukturübergängen und Depolarisation (resonante Anregung) in Alkali-Edelgassystemen erlauben Vergleiche mit den von uns gewonnenen Feinstrukturdaten. Diese Ergebnisse gehören nicht zum eigentlichen Thema der Arbeit und stehen deshalb im Anhang zur Diskussion.

2 THEORIE

Zur Berechnung atomarer Streuprozesse in einem Strahlungsfeld wurden in den letzten Jahren sowohl halbklassische Näherungen /6,20/ als auch quantenmechanische Formulierungen /21/ entwickelt. Die in dieser Arbeit untersuchten optischen Stöße

$$A(^2S_{1/2}) + X(^1S_0) + \hbar\omega \rightarrow A(^2P_j) + X(^1S_0) + \Delta E$$

stehen im Zusammenhang mit einer verallgemeinerten Theorie der Stoßverbreiterung atomarer Linienprofile außerhalb des Impaktbereiches /7,8/ und der Theorie der Umverteilung (Redistribution) von Licht durch Stöße /19/.

2.1 QUANTENMECHANISCHE THEORIE DER OPTISCHEN STÖSSE

2.1.1 DER HAMILTONOPERATOR DES STOSSPAARES IM STRAHLUNGSFELD

Die in unseren Rechnungen benutzte quantenmechanische Beschreibung von atomaren Stößen geschieht analog zu früheren Arbeiten zu Feinstrukturübergängen /22,23,24/. DeVries und George /21/ erweiterten die Theorie auf Stöße im Strahlungsfeld.

Zur Lösung der Schrödingergleichung benötigen wir den Hamiltonoperator des Gesamtsystems

$$H = T_R + H_{el} + H_{so} + H_{rad} + H_{int}$$

Die kinetische Energie der Kernbewegung T_R ist hierbei gegeben durch

$$T_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\ell^2}{R^2} \right]$$

wobei μ die reduzierte Masse des Systems und ℓ der Drehimpuls der Rotation des 'Quasimoleküls' ist.

H_{el} ist der elektronische (Coulomb)-Hamiltonoperator des Gesamtsystems einschließlich der Kernabstoßung, etwa von der Form

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{R}.$$

Als spinabhängige Wechselwirkung wird die Spin-Bahn-Kopplung H_{so} berücksichtigt, für die im atomaren Fall gilt

$$H_{so} = g\mathbf{L}\mathbf{S}.$$

Der optische Feldterm H_{rad} ist durch die üblichen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren a_σ^+ und a_σ definiert

$$H_{rad}|n_\sigma\rangle = \hbar\omega a_\sigma^+ a_\sigma |n_\sigma\rangle = \hbar n_\sigma \omega |n_\sigma\rangle$$

wobei die Basisfunktion $|n_\sigma\rangle$ eine Lasermode mit der Polarisation σ und der Frequenz ω repräsentiert und n_σ die Zahl der Photonen angibt.

Wechselwirkungen zwischen Strahlungsfeld und Materie werden durch den Term H_{int} beschrieben /8,21/

$$H_{int} = -\frac{\hbar e}{i m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega V}} (a_z + a_z^+) p_z$$

Es werden also nur dipolerlaubte Prozesse betrachtet. Die Dipolnäherung ist berechtigt, da die Wellenlänge des Photons viel größer als die Dimension des Moleküls ist. Der angegebene Ausdruck gilt für ein entlang der raumfesten z-Achse linear polarisiertes Feld. Die Wechselwirkungen finden in dem Volumen V statt, p_z gibt die Komponente des elektronischen Impulses in Richtung des polarisierten Feldes an.

2.1.2 ELEKTRONISCHE WELLENFUNKTIONEN

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Separation betrachtet man zunächst den spinfreien elektronischen Hamiltonoperator H_{el} . Seine Eigenwerte und -funktionen bestimmen die Lage der zugehörigen Energieterme und die elektronischen Wellenfunktionen. Diese hängen von R ab. Da H_{el} für ein zweiatomiges Molekül stets mit L_z vertauscht, werden die Terme durch den Wert Λ charakterisiert. Außerdem können sie als Eigenfunktionen des Spins S mit $S=1/2$ und dessen Projektion $\Sigma = \pm 1/2$ gewählt werden. Diese Zustände sollen mit $|^2\Lambda_\Omega\rangle$ bezeichnet werden, wobei Ω die Summe der beiden Drehimpulskomponenten $L_z + S_z$ angibt. Für die Alkali-Edelgas-Paare im ersten angeregten Zustand gibt es $^2\Sigma - (\Lambda = 0)$ bzw. $^2\Pi - (\Lambda = \pm 1)$ Wellenfunktionen. In diesen Σ - und Π -Zuständen ist keine Spinkopplung enthalten, aber durch Annahme einer konstanten Spin-Bahn-Wechselwirkung kann man daraus die adiabatischen Potentiale durch Diagonalisierung von $H_{el} + H_{so}$ erhalten. Bekanntlich wird dies im freien Atom durch Kopplung der Drehimpulse $\mathbf{j} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ geleistet, die mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$ /25/ erfolgt. Die elektronischen Funktionen der angeregten Zustände lauten in dieser Basis

$$|\alpha j \Omega\rangle = \sum_{\Lambda, \sigma} C(1 \frac{1}{2} j; \Lambda, \sigma, \Omega) |^2\Lambda_\Omega\rangle .$$

Sie sind Eigenfunktionen von $j_z = L_z + S_z$ zum Eigenwert Ω . Die obige Definition der $|\alpha j \Omega\rangle$ für alle R entspricht einer R -unabhängigen Transformation der Born-Oppenheimer-Funktionen und führt asymptotisch zu den atomaren Eigenfunktionen von \mathbf{j}^2 .

Da sowohl H_{el} wie auch H_{so} mit j_z vertauschen, entkoppelt die entsprechende Matrix von $H_{el} + H_{so}$ nach dem Wert von Ω . Die $\Omega = 1/2, 3/2$ -Terme ergeben sich aus ($\Delta = ^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$)

$$\frac{1}{3}\Delta + \Pi(R) \rightarrow E_{3/2}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{2}{3}\Pi + \frac{1}{3}\Sigma - \frac{2}{3}\Delta & -\frac{\sqrt{2}}{3}(\Sigma - \Pi) \\ -\frac{\sqrt{2}}{3}(\Sigma - \Pi) & \frac{1}{3}\Pi + \frac{2}{3}\Sigma + \frac{1}{3}\Delta \end{pmatrix} \rightarrow E_{1/2}$$

Obwohl diese adiabatischen Zustände den elektronischen Hamiltonoperator weitestgehend diagonalisieren, sind sie für die folgenden Betrachtungen nicht von Vorteil. Der Grund liegt darin, daß die Transformation der Born-Oppenheimer Basis in die adiabatische Basis in den Bereichen, wo die Spin-Bahn-Kopplung wichtig ist, stark R -abhängig wird. Anstelle der nichtdiagonalen Kopplung durch H_{so} würden sich auf diese Weise radiale Kopplungen über den Operator d/dR ergeben.

2.1.3 'COUPLED-CHANNELS'-ANALYSE

In der coupled-channels (CC)-Methode werden die Gesamtwellenfunktionen des Systems nach Produkten von Eigenfunktionen des feldfreien Moleküls und des elektromagnetischen Feldes (Photonen) entwickelt.

Im asymptotischen Bereich $R \rightarrow \infty$ ist es zur Behandlung des Streuproblems sinnvoll, die feldfreien Basisfunktionen nach Produkten der Eigenfunktionen der isolierten Atome in raumfesten Koordinaten zu entwickeln

$$|j m\rangle = \sum_{m_A m_X} C(j_A j_X j; m_A m_X m) |j_A m_A\rangle |j_X m_X\rangle$$

wobei \mathbf{j} den gesamten elektronischen Drehimpuls und m dessen Projektion im raumfesten System repräsentiert. Der Drehimpuls des Stoßpartners spielt in unserem Falle keine Rolle, $j_A = j$, $j_X = 0$, $C(\dots; \dots) = 1$.

Während des Stoßes wechselwirken die beiden Teilchen miteinander und bilden ein Quasimolekül, das um eine Achse \mathbf{n} senkrecht zur Kernverbindungsachse rotiert. Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des Systems setzt sich aus dem elektronischen Drehimpuls \mathbf{j} und dem Moleküldrehimpuls ℓ zusammen zu $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \ell$.

Im raumfesten Koordinatensystem haben die feldfreien Molekülbasisfunktionen (Eigenfunktionen zu \mathbf{J}^2 , J_z , \mathbf{j}^2 , ℓ^2) dann die Form

$$|JM; \alpha j \ell\rangle = \sum_m C(j \ell J; m, M - m, M) Y_{\ell M - m}(\hat{R}) |\alpha j m\rangle .$$

Allerdings ist es zur Berechnung der Matrixelemente sinnvoller, zu einer molekülfesten Basis überzugehen

$$|JM; \alpha j \ell\rangle = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sum_{\Omega} D_{M\Omega}^{J*}(\phi, \theta, 0) C(j\ell J, \Omega 0 \Omega) |\alpha j \Omega\rangle,$$

wobei Ω die Projektion von \mathbf{j} auf die Kernverbindungsachse ist und die Koeffizienten $D_{M\Omega}^{J*}(\phi, \theta, 0)$ die Wigner'sche Rotationsmatrix repräsentieren. Die Wahl eines geeigneten Satzes elektronischer Wellenfunktionen $|\alpha j \Omega\rangle$ wurde im vorangegangenen Abschnitt besprochen. Wichtig ist, daß diese asymptotisch Eigenfunktionen von \mathbf{j}^2 und überall Eigenfunktion zu j_z sind.

Die Gesamtwellenfunktion des Hamiltonoperators - ohne Berücksichtigung der Molekül-Feld-Wechselwirkung - läßt sich jetzt schreiben als

$$\psi_{\alpha j \ell n_{\sigma}}^{JM} = R^{-1} \sum_{J'M'\alpha'j'\ell'n'_{\sigma}} |J'M'; \alpha'j'\ell'\rangle |n'_{\sigma}\rangle u_{J'M'\alpha'j'\ell'n'_{\sigma}}^{JM\alpha j \ell n_{\sigma}}(R)$$

In dieser Gleichung sind die Endzustände durch Striche gekennzeichnet. Die Wellenfunktion $u(R)$ der Kernbewegung, die letzten Endes die Streumatrix und damit die Wirkungsquerschnitte bestimmt, erhält man durch einsetzen der Gesamtwellenfunktion in die Schrödingergleichung

$$\langle n'_{\sigma} | \langle J'M'; \alpha'j'\ell' | T_R + H_{el} + H_{so} + H_{rad} + H_{int} - E | \psi_{\alpha j \ell n_{\sigma}}^{JM} \rangle = 0.$$

Hiermit können nun die Matrixelemente der einzelnen Terme des Gesamthamiltonoperators in dieser Basis bestimmt werden. Die kinetische Energie der Kerne erhält man über

$$\begin{aligned} & \langle n'_{\sigma} | \langle J'M'; \alpha'j'\ell' | \nabla_R^2 | JM; \alpha j \ell \rangle | n_{\sigma} \rangle \\ & = \delta_{n'_{\sigma} n_{\sigma}} \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{j'j} \delta_{\ell'\ell} \left[\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} \right]. \end{aligned}$$

In dieser Gleichung kommen (bei endlichen Abständen) noch zusätzliche radiale Korrekturterme vor, die Änderungen des Basissatzes durch die R -Abhängigkeit der elektronischen Eigenfunktionen $|\alpha j \Omega\rangle$ wiedergeben. Weiterhin treten entsprechend

der Beziehung $\ell = \mathbf{J} - \mathbf{j}$ drehimpulsabhängige Kopplungen über die R -Abhängigkeit des elektronischen Matrixelements von $\mathbf{L} = \mathbf{j} - \mathbf{S}$ auf. Bei den hier betrachteten Systemen spielen diese Korrekturen, nicht zuletzt als Folge der geeigneten Wahl der $|\alpha j \Omega\rangle$, nur eine untergeordnete Rolle.

Der Hamiltonoperator des Strahlungsfeldes ist diagonal in dieser Basis

$$\langle n'_\sigma | \langle J' M'; \alpha' j' \ell' | H_{rad} | J M; \alpha j \ell \rangle | n_\sigma \rangle = \delta_{n'_\sigma n_\sigma} \delta_{J' J} \delta_{M' M} \delta_{\alpha' \alpha} \delta_{j' j} \delta_{\ell' \ell} n_\sigma \hbar \omega .$$

Für den elektronischen Hamiltonoperator H_{el} erhält man die folgenden Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle n'_\sigma | \langle J' M'; \alpha' j' \ell' | H_{el} | J M; \alpha j \ell \rangle | n_\sigma \rangle &= \delta_{n'_\sigma n_\sigma} \delta_{J' J} \delta_{M' M} \frac{\sqrt{(2\ell' + 1)(2\ell + 1)}}{2J + 1} \\ &\times \sum_{\Omega} C(j' \ell' J'; \Omega 0 \Omega) C(j \ell J; \Omega 0 \Omega) \langle j' \Omega | H_{el} | j \Omega \rangle . \end{aligned}$$

In guter Näherung kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung als R -unabhängig angesehen werden

$$\begin{aligned} \langle n'_\sigma | \langle J' M'; \alpha' j' \ell' | H_{so} | J M; \alpha j \ell \rangle | n_\sigma \rangle &= \delta_{n'_\sigma n_\sigma} \delta_{J' J} \delta_{M' M} \delta_{j' j} \frac{\sqrt{(2\ell' + 1)(2\ell + 1)}}{2J + 1} \\ &\times \sum_{\Omega} C(j' \ell' J'; \Omega 0 \Omega) C(j \ell J; \Omega 0 \Omega) \langle j \Omega | H_{so} | j \Omega \rangle . \end{aligned}$$

Der letzte Term, die Feld-Materie-Wechselwirkung ist in dieser Basis z.B. für den Fall der Absorption eines Photons gegeben durch

$$\begin{aligned} &\langle n'_\sigma | \langle J' M'; \alpha' j' \ell' | H_{int} | J M; \alpha j \ell \rangle | n_\sigma \rangle \\ &= -\frac{\hbar e}{i m} \sqrt{\frac{2\pi \hbar}{\omega V}} \frac{\sqrt{(2\ell' + 1)(2\ell + 1)}}{2J' + 1} \delta_{n'_\sigma, n_\sigma - 1} C(J 1 J'; M \sigma M') \\ &\times \sum_{\Omega'} \sum_{\Omega} C(j' \ell' J'; \Omega' 0 \Omega') C(j \ell J; \Omega 0 \Omega) C(J 1 J'; \Omega, \Omega' - \Omega, \Omega') \langle j' \Omega' | p_{\Omega' - \Omega} | j \Omega \rangle . \end{aligned}$$

Dieser Operator koppelt Zustände mit unterschiedlichem J und M . Offensichtlich ist durch den Wechselwirkungsterm H_{int} der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} keine Erhaltungsgröße mehr.

Damit ist die Berechnung der Matrixelemente auf die entsprechenden elektronischen Matrixelemente zurückgeführt.

Für die radiale Bewegung folgt daraus ein System gekoppelter Differentialgleichungen (coupled-channels-equations) der Form

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} \right] u_{J'M'\alpha'j'\ell'n'_\sigma}^{JM\alpha j\ell n_\sigma}(R)$$

$$= \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{J'M'j'\ell'} V_{JMj\ell}^{J'M'j'\ell'}(R) u_{J'M'\alpha'j'\ell'n'_\sigma}^{JM\alpha j\ell n_\sigma}(R)$$

($\hbar^2 k^2 = 2\mu(E - E_i)$ E : Stoßenergie, E_i : Energie des Anfangszustandes) die durch die geeignete Wahl unserer Basisfunktionen im asymptotischen Bereich weitgehend entkoppeln und diagonal in ℓ^2 werden /26/.

Die Feld-Materie-Wechselwirkung verschwindet in den Alkali-Edelgassystemen auch bei großen Kernabständen nicht, da diese Übergänge asymptotisch dem Alkaliatom entsprechen. Das bedeutet, daß im asymptotischen Bereich die Eigenfunktionen atomare 'dressed states' sind, die man durch Diagonalisierung des atomaren Hamiltonoperators und der Wechselwirkung mit dem optischen Feld erhält. Sie entsprechen einer Mischung von Grund- und angeregtem Zustand. Dies ist bei der Berechnung der Streumatrix zu berücksichtigen, da die Streuzustände Eigenzustände eines ungestörten Hamiltonoperators sein müssen.

2.1.4 AUSWAHLREGELN

Die Eigenfunktionen $|JM; \alpha j \ell\rangle$ sind auch Eigenfunktionen des Paritätsoperators mit $p = (-1)^\ell p_A$ (p_A : Parität des Alkalis). Da sich durch die Absorption des Photons der elektronische Zustand entsprechend einem ${}^2S \rightarrow {}^2P$ Übergang bereits die Parität p_A des Alkalis ändert, gilt für dipolerlaubte Übergänge die Auswahlregel $\Delta\ell$ gerade. Das Gleichungssystem entkoppelt in Abhängigkeit von der Gesamtparität p der Zustände zu zwei getrennten Sätzen, die für jedes J gelöst werden müssen. Im Grundzustand kann ℓ nur die Werte $J \pm 1/2$ annehmen, die verschiedene Parität haben. Da nur Übergänge erlaubt sind mit

$$\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$$

(angeregte Zustände werden durch ' gekennzeichnet), ergibt sich für $\Delta\ell$

$$\Delta\ell = 0, \pm 2$$

Hieraus erhält man folgende Kombinationen für die beiden Paritäten

	Zustand	ℓ	ℓ
	$S_{1/2}$	$J - \frac{1}{2}$	$J + \frac{1}{2}$
$\Delta J = 0$	$P_{1/2}$	$J' - \frac{1}{2}$	$J' + \frac{1}{2}$
	$P_{3/2}$	$J' - \frac{1}{2}$	$J' + \frac{1}{2}$
	$P_{3/2}$	$J' + \frac{3}{2}$	$J' - \frac{3}{2}$
$\Delta J = \pm 1$	$P_{1/2}$	$J' + \frac{1}{2}$	$J' - \frac{1}{2}$
	$P_{3/2}$	$J' + \frac{1}{2}$	$J' - \frac{1}{2}$
	$P_{3/2}$	$J' - \frac{3}{2}$	$J' + \frac{3}{2}$

Es bleiben also nur zehn Zustände pro J und M miteinander gekoppelt. Eine weitere Reduktion ergibt sich wenn man berücksichtigt, daß zwischen angeregten Termen mit ungleichen J' -Werten keine Übergänge stattfinden, solange höhere Ordnungen des optische Feldes keine Rolle spielen. Dies kann man ausnützen,

um an Stelle des vollen Systems von zehn gekoppelten Gleichungen drei separate Gleichungssysteme mit jeweils vier gekoppelten Zuständen zu lösen.

Die M -Abhängigkeit des Molekül-Feld-Operators durch den Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(J1J'; M\sigma M')$ führt im Prinzip zu einem separaten System von $(2J + 1)$ -gekoppelten Gleichungen für jedes J . Solange aber die Linearität bezüglich des optischen Feldes gilt, braucht man diese M -Abhängigkeit der Matrixelemente nicht explizit zu berücksichtigen. Für praktische Zwecke wird dann der Clebsch-Gordan-Koeffizient durch einen beliebigen Wert ersetzt. Aus den berechneten Streumatrizen erhält man wegen der Linearität alle Wirkungsquerschnitte orientierungs- und polarisationsabhängig.

2.1.5 BERECHNUNG DER STREUMATRIX

Zur Berechnung der Streumatrizen ist der Satz gekoppelter Differentialgleichungen

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell + 1)}{R^2} \right] u_{J'M'\alpha'j'\ell'n'_\sigma}^{JM\alpha j\ell n_\sigma}(R)$$

$$= \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{J'M'j'\ell'} V_{JMj\ell}^{J'M'j'\ell'}(R) u_{J'M'\alpha'j'\ell'n'_\sigma}^{JM\alpha j\ell n_\sigma}(R)$$

für beide Paritäten zu lösen.

Die Ausgangskanäle $|JM; \alpha j \ell\rangle$ werden - wie in Kapitel 2.1.3. beschrieben - letztlich nach den elektronischen Σ - und Π -Wellenfunktionen des Moleküls mit entsprechenden Spinanteilen und den Kugelwellenfunktionen $Y_{\ell m}$ für die Rotationsbewegung des Quasimoleküls entwickelt. Asymptotisch wurden die Wellenfunktionen so konstruiert, daß sie Eigenfunktionen zu j^2 (d.h die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist diagonal) und zu ℓ^2 sind. Das bedeutet, daß man Kopplungen wie etwa \mathbf{JL} oder \mathbf{JS} zwischen den ${}^2\Pi_{1/2-}$, ${}^2\Pi_{3/2-}$ und ${}^2\Sigma^+$ -Termen nicht mehr explizit behandeln muß, sondern durch die geeignete Wahl der Basisfunktionen im asymptotischen Bereich automatisch berücksichtigt hat.

In der eigentlichen Rechnung wurde der nichtdiagonalisierte elektronische Hamiltonoperator $H_{el} + H_{so}$ verwendet, um nichtadiabatische Kopplungen klein zu halten. Unabhängig von den verschiedenen Hund'schen Kopplungsfällen, mit denen man das Quasimolekül im Verlauf des Stoßes beschreiben kann, erhält man in jedem Fall das richtige Ergebnis.

Für die Berechnung der Streumatrix teilt man den Bereich der Radialkoordinate zuerst in Intervalle ein, in denen die Potentiale praktisch konstant sind. Durch geeignete Definition einer Matrix $\tilde{\mathbf{k}}^2$ erhält das Differentialgleichungssystem die Form

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} \mathbf{I} + \tilde{\mathbf{k}}^2 \right] \mathbf{u}(R) = \mathbf{0}$$

Diagonalisierung der lokalen Matrix $\tilde{\mathbf{k}}^2$ liefert in jedem Abschnitt lokale Basisfunktionen und Eigenwerte k_i . Die lokalen Wellenfunktionen können z.B. nach trigonometrischen Funktionen $\sin k_i R$, $\cos k_i R$ bzw. den zugehörigen Exponentialfunktionen entwickelt werden und bestimmen damit den Propagator. Das eigentliche Streuproblem berücksichtigt Strahlungsfeldoperator, Licht-Materie-Wechselwirkungen und definierte kinetische Energien der Stoßpaare und kann mit Hilfe dieses Propagators gelöst werden. Die gekoppelten Differentialgleichungen wurden mit Hilfe der Propagation der R -Matrix nach der von Light und Walker /27/ entwickelten Methode gelöst. Dazu wird die R -Matrix, die mit der Streumatrix S durch die Beziehung $R = (1 + iS)/(1 - iS)$ zusammenhängt, in kleinen Schritten von einem Punkt R_i in den asymptotischen Bereich R_f fortgesetzt.

Im asymptotischen Bereich gilt für die radiale Wellenfunktion $u(R)$ die Randbedingung /8,19/

$$u_{J'M'\alpha'j'\ell'n'_\sigma}^{JM\alpha j\ell n_\sigma}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{=} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \delta_{jj'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{\beta\beta'} \\ \times \sin(k_\beta R - \frac{\ell\pi}{2}) + \frac{i}{2} \sqrt{\frac{k_\beta}{k_{\beta'}}} e^{i(k_{\beta'} R - \frac{\ell'\pi}{2})} T_{JMj\ell\beta}^{J'M'j'\ell'\beta'}$$

β : Zustandsindex (j_A, j_X, n_σ)

T : Übergangsmatrix.

Die Streuwellenfunktion setzt sich demnach aus einer einfallenden ebenen Welle und der in alle Zuständen gestreuten Welle zusammen. Die Randbedingungen bestimmen dann letztendlich aus einem vollständigen Satz von Lösungen des gekoppelten Differentialgleichungssystems die Streuwellenfunktionen.

Bei den hier durchgeführten Rechnungen wurden höhere Ordnungen in dem Wechselwirkungsoperator H_{int} ignoriert. Dies ist berechtigt, da wir uns für den Bereich interessieren, in dem alle Übergänge proportional zur Laserintensität sind. Praktisch beinhaltet der lineare Bereich immerhin Intensitäten bis etwa 10^8 W/cm^2 . Allerdings lassen sich in den Rechnungen auch bei beliebig kleinen optischen Feldern die durch das Strahlungsfeld im freien Atom und die durch Stöße induzierten Übergänge nicht trennen, da sie die gleiche Größenordnung haben. Daher berechnet man im asymptotischen Bereich die Streumatrix zunächst für die 'dressed states' und projiziert dann auf die atomaren Zustände $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$. Dadurch wird erreicht, daß die berechneten Wirkungsquerschnitte nur die reinen stoßinduzierten Effekte wiedergeben.

2.1.6 WIRKUNGSQUERSCHNITTE

Mit der im vorherigen Abschnitt eingeführten Streumatrix S bzw. der T -Matrix ($T = 1 - S$) erhält man die Streuamplitude f und damit alle differentiellen und totalen Wirkungsquerschnitte.

$$f(j, m \rightarrow j', m'; \mathbf{k}_j, \hat{R}, \Delta\omega, \hat{e}) = \frac{2\pi i}{k_j} \sum_{\ell, \ell'} i^{\ell-\ell'} \sum_{m_\ell, m_{\ell'}} \sum_{JJ'} C(j\ell J; mm_\ell M) \\ \times C(j'\ell' J'; m'm_{\ell'} M') Y_{\ell m_\ell}^*(\hat{k}) Y_{\ell' m_{\ell'}}(\hat{R}) T_{JMj\ell}^{J'M'j'\ell'} .$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist durch das Quadrat der Streuamplitude gegeben. Zusätzliche Mittelung über alle Richtungen der einfallenden Welle (die Stöße sind isotrop) und über die magnetische Quantenzahl m des unpolarisierten Grundzustandes liefert /8/

$$\begin{aligned} \sigma(j \rightarrow j', m', \Delta\omega, \hat{e}) \\ = \frac{\pi}{k_j^2(2j+1)} \sum_m \int d^2\hat{k} \int d^2\hat{R} |f(j, m \rightarrow j', m'; \mathbf{k}_j, \hat{R}, \Delta\omega, \hat{e})|^2 \end{aligned}$$

Aus diesen Wirkungsquerschnitten kann man das Linienprofil des Fluoreszenzlichts, die relativen Fluoreszenzintensitäten und die Depolarisation bestimmen.

2.1.7 FEINSTRUKTURÜBERGÄNGE

Feinstrukturübergänge zwischen den angeregten 2P -Zuständen des Atoms lassen sich durch die Dynamik auf den drei angeregten molekularen Zuständen $^2\Sigma^-$, $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ beschreiben. Im Gegensatz zu den optischen Stößen sind hier Stoß- und Strahlungsanregung getrennt.

Energiedifferenzen der beteiligten Niveaus werden durch die kinetische Energie des Stoßpaares kompensiert. Diese Übergänge ändern außer der Besetzung auch die Polarisation des Systems.

Prinzipiell sind Feinstrukturübergänge auch im CC-Problem für den optischen Stoß enthalten. Sie werden in der Streumatrix S

$$\begin{array}{c} \left| \frac{1}{2}\ell_0 \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2}\ell \right\rangle \quad \left| \frac{3}{2}\ell \right\rangle \quad \left| \frac{3}{2}\ell' \right\rangle \\ \\ \left(\begin{array}{cccc} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & \boxed{S_{22} \quad S_{23} \quad S_{24}} \\ S_{31} & \boxed{S_{32} \quad S_{33} \quad S_{34}} \\ S_{41} & \boxed{S_{42} \quad S_{43} \quad S_{44}} \end{array} \right) \end{array}$$

durch die eingerahmte 3×3 -Matrix repräsentiert. Zur Verdeutlichung sind oberhalb und unterhalb der Streumatrix die Kanäle angegeben, die entsprechend den

Auswahlregeln für optische Stöße bzw. für Feinstrukturübergänge miteinander kombinieren können. Die Diagonalelemente beschreiben elastische Streuung im Grundzustand (S_{11}) bzw. in den angeregten Zuständen (S_{22}, S_{33}, S_{44}).

In den Rechnungen wurden die optischen Stöße (S_{12}, S_{13}, S_{14} und c.c.) getrennt von den Feinstrukturübergängen behandelt. Durch die Separation der Photonenabsorption vom Stoß gelten für Feinstrukturübergänge andere Auswahlregeln. Während des Stoßes wird kein Drehimpuls übertragen, d.h. \mathbf{J} ist in diesem Falle eine Erhaltungsgröße. Das ist ein wesentlicher Unterschied zu den optischen Stößen.

Das gekoppelte Gleichungssystem - jetzt vereinfacht durch das Fehlen der Feld-Materie-Wechselwirkung und des Strahlungsfeldoperators - wird ebenfalls mit Hilfe der in Abschnitt 2.1.5. beschriebenen R-Matrix Methode gelöst.

Die Rechnungen lieferten Wirkungsquerschnitte für Feinstrukturübergänge, Depolarisation und Polarisationstransfer in den angeregten Zuständen. Thermische Mittelung über diese Wirkungsquerschnitte ermöglicht den Vergleich dieser Ergebnisse mit den zahlreichen experimentellen Daten. Einzelheiten hierzu finden sich im Anhang A.5.

2.2 QUASISTATISCHE THEORIE

Mit Hilfe der quasistatischen Theorie lassen sich integrale Linienprofile leicht bestimmen. Die Anregung der molekularen Terme ist im wesentlichen durch die Besetzung des Grundzustandes und der Energiedifferenz zwischen oberem und unterem Zustand bestimmt. Polarisation des Lichtes bzw. die Zeemankomponenten der Terme spielen keine Rolle. Außerdem wird - im Gegensatz zu der quantenmechanischen CC-Methode - keine Kopplung der molekularen Zustände nach der Absorption des Photons berücksichtigt, d.h. Umverteilung der absorbierten Strahlung auf das Dublett findet nicht statt, die quasistatische Theorie spiegelt ein adiabatisches Verhalten der Stoßpaare wieder. Die quasistatische Theorie ist daher nicht geeignet, Feinstrukturübergänge zu erklären, die auf nichtadiabatischen Kopplungen beruhen.

Das Detuning $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ des Lasers von der asymptotischen Resonanzfrequenz ω_0 wird in dieser Theorie über die Differenz des oberen und unteren molekularen Zustandes $\Delta V = (V_{ex} - V_{gs}) - \hbar\omega_0$ dem Kernabstand $R_{\Delta\omega}$ zugeordnet

$$\hbar\Delta\omega = \Delta V(R_{\Delta\omega})$$

An diesem bestimmten Kernabstand $R_{\Delta\omega}$ kann ein Photon $\hbar\omega$ absorbiert oder emittiert werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür wird durch die Einsteinkoeffizienten

$$A = \frac{4\omega^3 d^2}{3c^3 \hbar g_2}$$

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2} B_{12} = \frac{4\pi^2 d^2}{3\hbar^2 g_2}$$

(d: Dipolübergangsmoment, g_1, g_2 : Entartung) gegeben.

Betrachtet man nur bimolekulare Stöße zwischen beiden Teilchen, so ist die Wahrscheinlichkeit für bestimmte Kernabstände durch die Paarverteilungsfunktion bestimmt (n_A, n_X : Teilchendichte)

$$n_{AX}(R) = n_A n_X 4\pi R^2 e^{-\frac{V_{gs}}{kT}} .$$

Auf Grund des Zusammenhangs zwischen Abstand und Frequenz kann man die Verteilungsfunktion auch auf ω beziehen

$$N_{AX}(\omega) = \frac{n_{AX}(R_{\Delta\omega})}{F_{\Delta\omega}} ; \quad F_{\Delta\omega} = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{d\Delta V(R)}{dR} \right|_{R=R_{\Delta\omega}} .$$

Detuning $\Delta\omega$ und Potentialdifferenz ΔV sind nicht immer eindeutig einem bestimmten Kernabstand $R_{\Delta\omega}$ zugeordnet, d.h. die gleiche Frequenz ω kann eventuell an verschiedenen Punkten der Potentialkurve absorbiert werden. Alle diese Punkte tragen zur Verteilung $N_{AX}(\omega)$ bei.

Für den Einsteinkoeffizienten B_{12} ergibt sich jetzt

$$B_{12}(\Delta\omega, T) = n_A n_X \frac{16\pi^3 d^2 R_{\Delta\omega}^2}{3\hbar^2 g_1 F_{\Delta\omega}} e^{-\frac{V_{gs}}{kT}} ,$$

oder anders ausgedrückt als Absorptionsquerschnitt pro Stoßpaar in cm^5

$$q(\Delta\omega, T) = \frac{16\pi^3 \omega d^2 R_{\Delta\omega}^2}{3c\hbar^2 g_1 F_{\Delta\omega}} e^{-\frac{V_{gs}}{kT}} .$$

3 ALKALI-EDELGASSYSTEME - POTENTIALE

Zur Lösung der Schrödingergleichung benötigt man die elektronischen Molekülpotentiale. Wie schon in der Einleitung erwähnt sind diese wegen der Wasserstoffähnlichkeit der Alkaliatome noch relativ einfach zu berechnen und auch experimentell recht gut bekannt. Der niedrigste Term des Quasimoleküls korreliert mit einem Alkali im $^2S_{1/2}$ - und einem Edelgas im 1S_0 -Grundzustand. Die angeregten Zustände führen zu einem angeregten Alkali im $^2P_{1/2}$ - bzw. $^2P_{3/2}$ -Niveau während der Edelgaszustand gleich bleibt. Das Kriterium für die von uns getroffene Wahl aus den zahlreichen Veröffentlichungen war der Vergleich mit den experimentellen Daten.

In dieser Arbeit werden alle Alkali-Heliumsysteme und zusätzlich NaAr und NaKr untersucht.

Die l -abhängigen Pseudopotentiale von Pascale /15/ zeigen für alle Alkali-Heliumsysteme eine hervorragenden Übereinstimmung mit dem Experiment. Berechnete Emissionsspektren von LiHe und NaHe geben die beobachteten Linienprofile dieser Stoßpaare vor allem auch im fernen Flügel gut wieder /15/. Für höhere Alkalimetalle wurden berechnete Stoßquerschnitte bzw. Oszillatorstärken zum Vergleich mit experimentellen Daten herangezogen. Diese Ergebnisse bestätigen ebenfalls die Genauigkeit der l -abhängigen Pseudopotentiale.

In unseren Rechnungen wurden sowohl die Alkali-Helium-Potentiale /15/ als auch die R -abhängigen Dipol-Übergangsmomente /16/ von Pascale verwendet.

Für die Natrium-Edelgassysteme NaAr und NaKr lagen Modellpotentiale von Düren /17/ und Baylis /18/ vor. Da NaAr mit Hilfe der Düren-Modellpotentiale in unserer Gruppe bereits ausführlich diskutiert wurde /8,13,14/ war es für uns von Interesse, welchen Einfluß das im $B^2\Sigma^+$ -Term abstoßendere Baylis-Modellpotential auf die Ergebnisse haben könnte. Die Unterschiede zwischen Baylis- und Düren-Potentiale liegen

- a) in der wesentlich größeren Anzahl von Basisfunktionen die Düren (44) im Gegensatz zu Baylis (4) benutzt,
- b) in der numerischen Berechnung der Integrale ohne die von Baylis gemachten Näherungen,

- c) in der Entwicklung des Hamiltonoperators nach höheren Multipol-Termen im Vergleich zu Baylis,
- d) in der Berechnung der Modellparameter, die gleichzeitig an experimentelle Daten aus Grundzustands- und Resonanzzustands-Messungen gefittet wurden /28/.

Die in beiden Fällen benutzten R -abhängigen Dipol-Übergangsmatrixelemente für NaAr stammen aus Rechnungen von Laskowski *et al* /29/. NaKr wurde mit den adiabatischen Potentialdaten von Düren /28/ berechnet. Da für dieses System keine R -abhängigen Dipol-Übergangsmomente vorlagen, wurde für alle Kernabstände das Übergangsmoment von Na als konstanter Wert gesetzt.

Alle Alkali-Edelgassysteme zeigen ein ausgeprägtes Minimum im Π -Zustand.

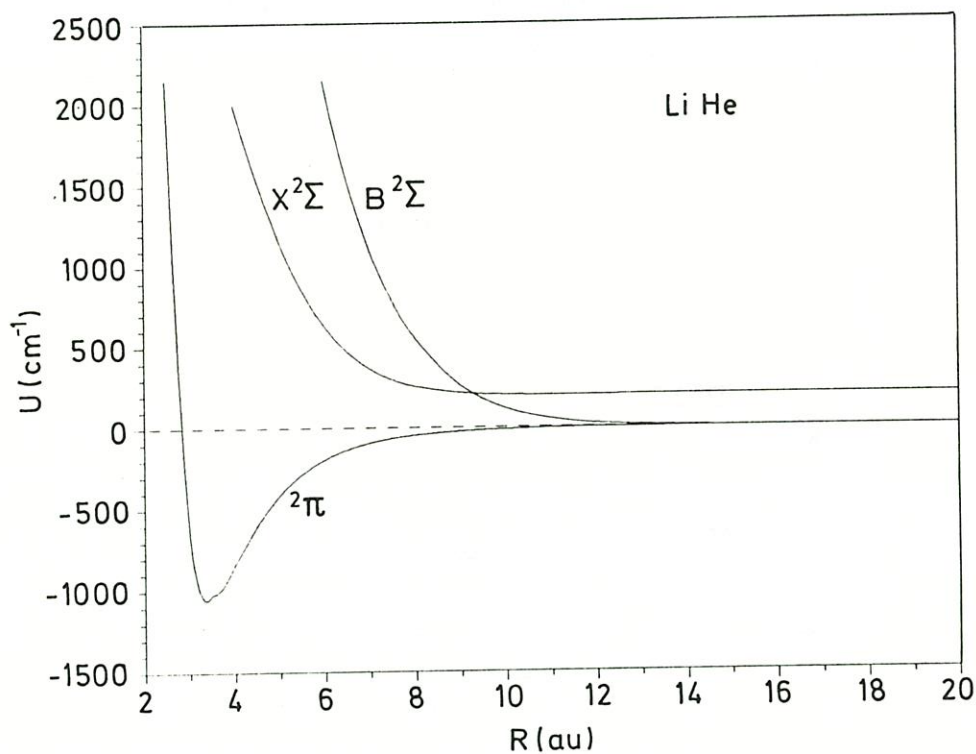


Abb.2: Die LiHe-Potentiale von Pascale /15/.

$X^2\Sigma^+$ ist um die Energie eines Photons mit $\Delta\omega_{1/2} = 200 \text{ cm}^{-1}$ verschoben.

Für die Alkali-Helium-Serie nimmt die Tiefe dieses Minimums jedoch von LiHe

($\Pi_{min} = -1050 \text{ cm}^{-1}$) bis CsHe ($\Pi_{min} = -110 \text{ cm}^{-1}$) ab, während der Gleichgewichtsabstand zunimmt (Tabelle 1).

	LiHe	NaHe	KHe	RbHe	CsHe
Π_{min}	-1050	-525	-250	-125	-110
R_{min}	3.4	4.3	5.3	6.3	6.6
D_1	14903.66	16956.18	12985.17	12578.96	11178.24
D_2	14904.00	16973.38	13042.89	12816.56	11732.35

Tab.1: Charakteristische Daten der Alkali-Heliumpotentiale

Π_{min} : Tiefe der Minima im $^2\Pi$ -Potential;

D_1, D_2 : Resonanzfrequenzen der 2P_j -Zustände - in cm^{-1} ;

R_{min} : Gleichgewichtsabstand - in $a.u.$

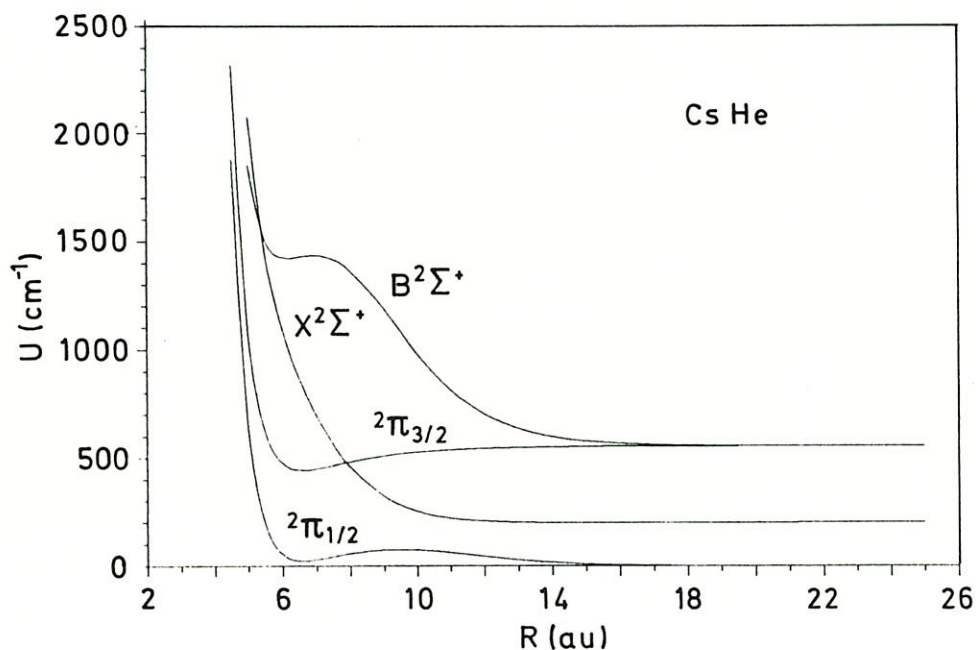


Abb.3: Die CsHe-Potentiale von Pascale /13/

$X^2\Sigma^+$ ist um die Energie eines Photons mit $\Delta\omega_{1/2} = 200 \text{ cm}^{-1}$ verschoben

Außerdem zeigt sich im $B^2\Sigma^+$ -Term der Einfluß höherer Zustände, der mit zunehmender Ordnungszahl der Alkali an Bedeutung gewinnt.

Im Falle von CsHe bildet sich ein Minimum heraus, das von Teilchen mit großen Energien erreicht werden kann (Abb.3). Bei gleichzeitiger Anregung der $^2\Pi_{3/2}$ - und $^2\Sigma^+$ -Terme treten Interferenzen auf.

Ein etwas anderes Verhalten zeigt sich in der Natrium-Edelgasserie. Mit zunehmender Ordnungszahl der Edelgasatome wird das Minimum in der Π -Kurve tiefer (Tabelle 2).

	NaHe	NaAr (D)	NaKr	NaAr (B)
Π_{min}	-525	-600	-825	-300
R_{min}	4.3	5.2	5.4	6.0

Tab.2: Charakteristische Daten der Natrium-Edelgaspotentiale (Legende wie in Tab.1); D_1, D_2 - siehe NaHe Tab.1

Das gleiche gilt für das Minimum in der $^2\Sigma^+$ -Kurve, das sowohl bei NaAr (Düren) wie auch bei NaKr ausgeprägt ist (Anhang A.1.). Die Baylis-Potentiale sind bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Abb.4 zeigt für NaAr sowohl die Düren-Potentiale als auch die von Baylis zum Vergleich.

Der wesentliche Unterschied liegt

- in dem abstoßenderem $B^2\Sigma^+$ -Term
- in dem nichtvorhandenen Minimum der $B^2\Sigma^+$ -Kurve
- in dem weniger ausgeprägten Minimum des $^2\Pi$ -Terms

der Baylis-Potentiale. Der Einfluß dieser unterschiedlichen Potentialverläufe auf die Ergebnisse wird später in Kapitel 4 anhand der relativen Fluoreszenzintensitäten diskutiert.

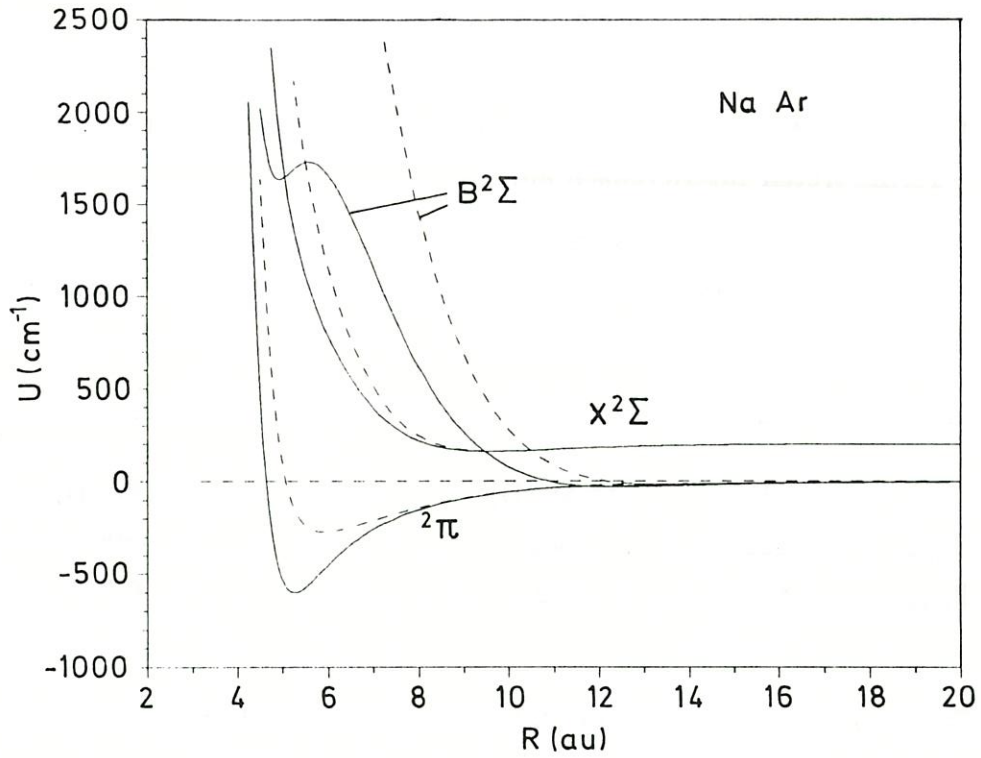


Abb.4: NaAr: Vergleich der Σ und Π Potentiale von Baylis und Düren et al.

--: NaAr-Potentiale von Düren

-·-: NaAr-Potentiale von Baylis

der $X^2\Sigma^+$ -Term wurde in beiden Systemen um die Energie eines Photons

mit $\Delta\omega_{1/2} = 200 \text{ cm}^{-1}$ verschoben

4 FLUORESZENZINTENSITÄTEN BEI ANREGUNG IM OPTISCHEN STOSS

Die Potentialänderung der miteinander wechselwirkenden Teilchen hängt in einem zweiatomigen Stoßsystem nur vom Kernabstand R ab. Stoßpaare können wegen dieser Potentialänderung Photonen absorbieren, deren Frequenzen nichtresonant mit den Niveaus der ungestörten Atome sind. Es finden gleichzeitig (nicht trennbar) stoßinduzierte und optische Übergänge statt - optische Stöße. Näherungsweise werden nur Photonen absorbiert, die die Bedingung $\hbar\omega = V_{ex}(R) - V_{gs}(R)$ erfüllen. Die Frequenz ist dadurch mit dem Kernabstand korreliert. Für $^2\Pi_{1/2}$ - und $^2\Pi_{3/2}$ -Terme der Alkali-Edelgassysteme kann das - abhängig von der Feinstrukturaufspaltung - bei unterschiedlichem R der Fall sein. Variation der Laserfrequenz ermöglicht es nun, die oberen Zustände bei jeweils verschiedenen Kernabständen zu erreichen und dadurch abzutasten. Die kinetische Energie des Stoßpaares spielt dabei ebenfalls eine Rolle.

In einem, während eines starken Stoßes, elektronisch angeregten 'Quasimolekül' finden im Laufe der nachfolgenden Dissoziation durch Rotationseffekte und Spin-Bahn-Wechselwirkungen nichtadiabatische Übergänge in verschiedenen Bereichen des Kernabstandes zwischen den molekularen Termen statt. Frequenz des anregenden Lichtes, Stoßenergie und nichtadiabatische Kopplungen bestimmen letzten Endes die Besetzung der beiden 2P_j -Zustände der Alkaliatome und damit die Charakteristik (Intensität, Polarisation) des reemittierten Fluoreszenzlichtes. Aus den frequenz- und energieabhängigen Fluoreszenzintensitäten kann man also auf die Dynamik des Stoßsystems nach seiner Anregung rückschließen.

Im folgenden werden die aus den berechneten optischen Stoßquerschnitten ermittelten Fluoreszenzintensitäten diskutiert. Die Besprechung der allgemeinen Mechanismen, die zur Besetzung der D_1 - und D_2 - Niveaus führen, folgt im nächsten Abschnitt. Von besonderem Interesse sind hierbei die relativen Fluoreszenzintensitäten (Abschnitt 4.2). Erst im Anschluß daran werden die entsprechenden integralen Querschnitte im Zusammenhang mit einem Vergleich der quasistatischen Linienform erörtert. Alle angegebenen Querschnitte sind thermisch gemittelt ($T=400K$), um Vergleiche mit experimentellen Daten /8,14/ und damit einen Test der Modelle zu erlauben.

4.1 NICHTADIABATISCHE KOPPLUNGSMECHANISMEN

Eine entscheidende Rolle in den nichtadiabatischen Kopplungen spielen die elektrostatische Wechselwirkung $\Delta V = V_{\Sigma} - V_{\Pi}$, die Spin-Bahn-Kopplung $g\mathbf{L}\mathbf{S}$, deren Stärke der Feinstrukturaufspaltung Δ entspricht, und die Corioliskopplung, deren Stärke vom Abstand der Rotationsniveaus $\Delta\epsilon_{rot}$ des Moleküls abhängt. Die Größen dieser Wechselwirkungen relativ zueinander kennzeichnen die jeweils dominante Kopplungsart in den verschiedenen Bereichen des Potentials.

Bei kleinen Kernabständen, im 'Quasimolekül', überwiegt i.a. die elektrostatische Wechselwirkung und der Bahndrehimpuls ist an die Molekülachse gekoppelt. Orientiert sich infolge der Spin-Bahnkopplung auch der Spin stark an der Achse - $\Delta V \gg \Delta \gg \Delta\epsilon_{rot}$ (Hund'scher Fall a) - so sind Rotationskopplungen vernachlässigbar. Die Projektion des elektronischen Drehimpulses - $\Omega = \Sigma + \Lambda$ - charakterisiert den Zustand. Im anderen Grenzfall - $\Delta V \gg \Delta\epsilon_{rot} \gg \Delta$ (Hund'scher Fall b) - überwiegt die Wirkung der Molekülrotation die Spin-Achsen-Kopplung. Der Spin kann der Rotation des Stoßpaares nicht mehr folgen, es werden Übergänge zwischen Termen mit unterschiedlichem Ω (z.B. ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$) induziert.

Diese Corioliskopplung entspricht den Termen linear in J im Ausdruck für die Rotationsenergie

$$\begin{aligned} H_{rot} &= B(R)(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 \\ &= B(R) [J^2 - J_Z^2 + L^2 - L_Z^2 + S^2 - S_Z^2 \\ &\quad + (L_+S_- + L_-S_+) - (J_+L_- + J_-L_+) - (J_+S_- + J_-S_+)] \end{aligned}$$

$$B(R) = \frac{\hbar}{4\pi c\mu R^2} : \text{Rotationskonstante}$$

und mischt die Zustände mit ungleichem Ω . Da die Rotationskonstante umgekehrt proportional zum Quadrat der Abstandes ist, $B \sim 1/R^2$, wird dieser Operator vor allem bei kleinen Abständen wichtig. Der Kern des Edelgases trifft dann auf den Kernbereich des Alkalis, vergrößert dabei den Wert der Rotationskonstante und erhöht die Rotationsgeschwindigkeit.

Im Bereich des Kernabstandes R_1 , wo die Potentialdifferenz vergleichbare Werte wie die Feinstrukturaufspaltung annimmt, $\Delta V \approx \Delta$, werden molekulare

Zustände mit gleichem Ω durch die Spin-Bahn-Kopplung gemischt:

$$H_{so} = g\mathbf{L}\mathbf{S} = \frac{g}{2}(\mathbf{j} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2$$

Es finden hier also Übergänge zwischen $^2\Sigma^+$ - und $^2\Pi_{1/2}$ -Termen statt.

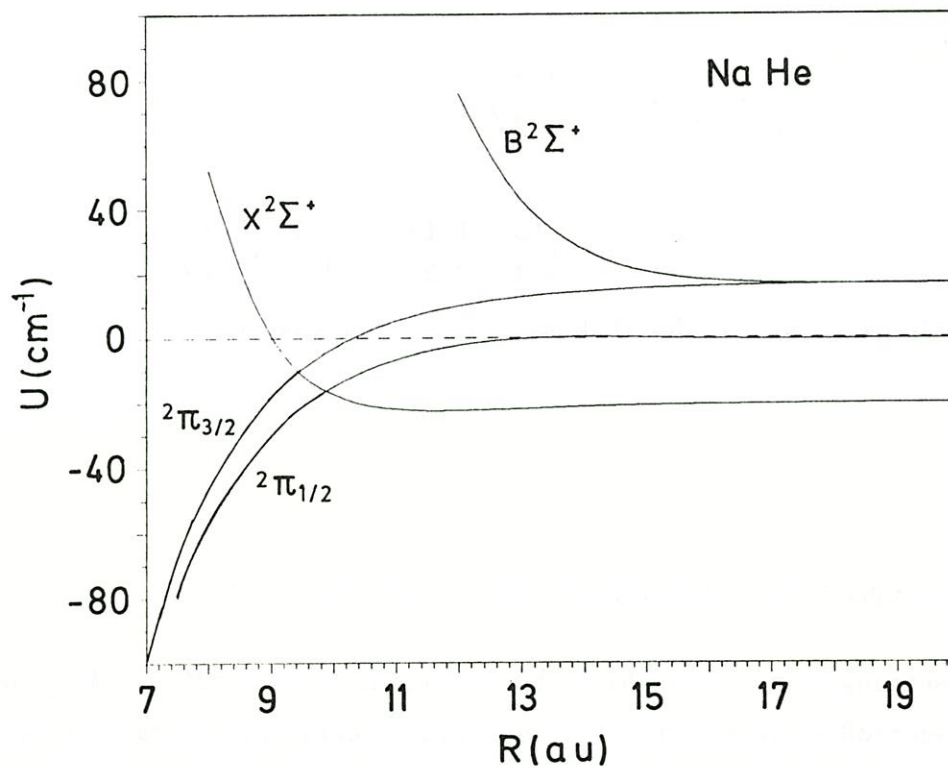


Abb.5: Bereich der Spin-Bahn-Kopplung in NaHe

Corioliskopplung ist eventuell auch bei größeren Kernabständen von Bedeutung. Die elektrostatische Wechselwirkung wird in dem Bereich vernachlässigbar, es gilt $\Delta\epsilon_{rot} \gg \Delta \approx \Delta V$. Durch die Rotation können nicht nur die $^2\Pi_{1/2}$ - und $^2\Pi_{3/2}$ - sondern auch die $^2\Sigma^+$ - und $^2\Pi_{3/2}$ -Terme mischen.

Asymptotisch wird der Drehimpuls \mathbf{j} auf ein raumfestes Koordinatensystem projiziert, die Quantenzahlen j und m kennzeichnen den Zustand.

Erfolgt der Übergang zwischen molekularen und atomaren Zuständen plötzlich, dann beschreibt die sogenannte 'sudden'-Näherung die Mischung der Zustände. Solange die Bedingung $\tau_c \Delta \epsilon \ll 1$ erfüllt ist (τ_c : Stoßzeit), entspricht diese im wesentlichen einer Projektion der molekularen auf die atomare Basis, d.h.

$$|{}^2\Sigma^+\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|{}^2\Pi_{3/2}\rangle = \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$|{}^2\Pi_{1/2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

Dieser Grenzfall wird in der Diskussion eine Rolle spielen.

4.2 RELATIVE FLUORESZENZINTENSITÄTEN $D_1/(D_1 + D_2)$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit der atomaren Niveaus ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$ nach dem optischen Stoß ist durch den optischen Stoßquerschnitt für Übergänge vom Grund- $|j_0 m_0\rangle$ zum angeregten Zustand $|j m\rangle$ bestimmt. Zur Untersuchung der Fluoreszenzintensitäten benötigt man keine Information über die Besetzung der einzelnen Zeemanniveaus. Die in diesem Fall relevanten Wirkungsquerschnitte (Kapitel 2.1.6.) ergeben sich aus den berechneten, von den Quantenzahlen j, m und der Polarisation \hat{e} abhängigen, durch Summation über alle Zeemanniveaus des Endzustandes

$$\sigma(j_0 \rightarrow j, \Delta\omega) = \frac{1}{2j+1} \sum_m \sigma(j_0 \rightarrow j, m, \Delta\omega, \hat{e}) .$$

Diese Wirkungsquerschnitte sind unabhängig von der Polarisation des Lichtes.

4.2.1 ALKALI-HELIUMSYSTEME

Abb.6 zeigt die berechneten thermisch gemittelten relativen Fluoreszenzintensitäten, $D_1/(D_1 + D_2)$, der Alkali-Heliumsysteme in Abhängigkeit von der anregenden Laserfrequenz.

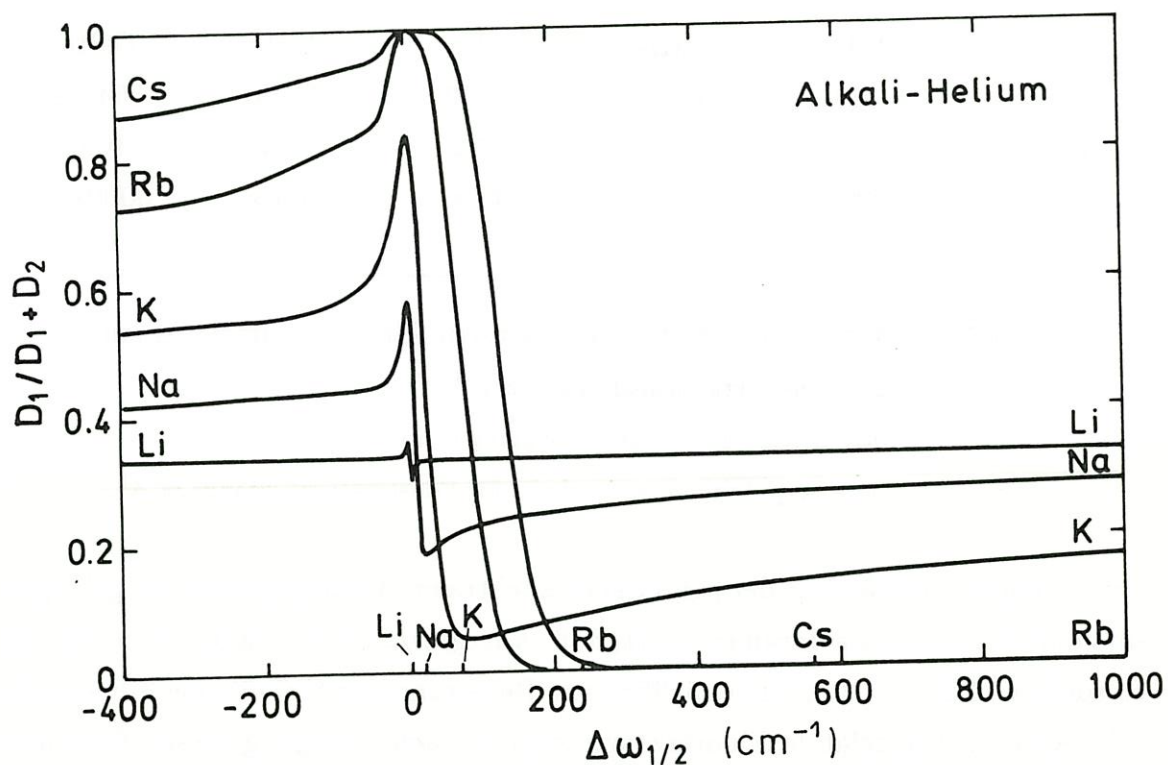


Abb.6: Die thermisch gemittelten frequenzabhängigen relativen Fluoreszenzintensitäten der Alkali-Heliumsysteme
 $T = 400 \text{ K}$; $\Delta\omega_{1/2} = \omega - \omega_{1/2}$: Detuning relativ zur D_1 -Resonanz

Als gemeinsame Skala wurde die Differenz der Laserfrequenz von der D_1 -Resonanz, $\Delta\omega_{1/2} = \omega - \omega_{1/2}$, gewählt. Die Lage der D_2 -Resonanz relativ zur D_1 -Linie ist auf der Abszisse für die einzelnen Systeme gekennzeichnet.

Die Untersuchung der Alkali-Heliumsysteme gibt Auskunft über den Einfluß der Feinstrukturaufspaltung auf die Stärke der nichtadiabatischen Kopplung der angeregten Zustände. Mit wachsender Feinstrukturaufspaltung nimmt die stoßinduzierte Übergangswahrscheinlichkeit (ausgenommen LiHe) ab, die Stoßpaare

verhalten sich zunehmend adiabatisch. In Tabelle 3 sind einige der zur Diskussion wichtigen Daten wie Feinstrukturaufspaltung, Wirkungsquerschnitte und R_1 - der Radius, an dem gilt $\Delta \approx V_\Sigma - V_\Pi$, Spin und Bahndrehimpuls also umkoppeln - zusammengestellt.

	LiHe	NaHe	KHe	RbHe	CsHe
$\Delta\epsilon$.34	17.20	57.72	237.60	554.11
R_1	19.0	13.8	13.3	11.4	10.0
$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$	81.2	96.2	36.8	.0775	.0000769

Tab.3: Charakteristische Daten zu den Alkali-Heliumsystemen

Δ : Feinstrukturaufspaltung in cm^{-1}

R_1 : Bereich der radialen Kopplung in $a.u.$

$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$: Wirkungsquerschnitt für Feinstrukturübergänge in \AA^2

Um zu einem Verständnis der gefundenen spektralen Abhängigkeiten zu gelangen, sei zunächst nochmals daran erinnert, daß Anregung auf der blauen Seite der D_2 -Resonanz ($\Delta\omega_{1/2} > \Delta$), ausschließlich zur Besetzung des $^2\Sigma^+$ -Terms führt (siehe z.B. Abb.3). Die relative Fluoreszenzintensität nach Anregung dieses Zustandes ist daher ein direktes Maß für die Wahrscheinlichkeit p , mit der das $^2P_{1/2}$ -Niveau vom $^2\Sigma^+$ -Term aus erreicht wird. Diese Korrelation soll für die $^2\Pi$ -Terme mit der komplementären Wahrscheinlichkeit verallgemeinert werden.

$$^2\Sigma^+ \rightarrow p \ ^2P_{1/2} + p' \ ^2P_{3/2}$$

$$^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2} \quad (p' = p - 1)$$

$$^2\Pi_{1/2} \rightarrow p' \ ^2P_{1/2} + p \ ^2P_{3/2}$$

Hierbei wird angenommen, daß ein Übergang $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ nicht geschieht und Kohärenzen in der Anregung der beiden Π -Terme im Laufe der Dissoziation verschwinden.

Zusätzlich wird der Faktor q eingeführt, der die Wahrscheinlichkeit für die Anregung des ${}^2\Pi_{1/2}$ - gegenüber dem ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand angibt. Gleiche Besetzung der Zustände auf Grund einer kleinen Feinstrukturaufspaltung oder durch Corioliskopplung bedeutet $q = 1/2$.

Als Beispiel sind in Tabelle 4 einige Werte für $p({}^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ zusammengestellt, die bei einer konstanten Detuning von $\Delta\omega_{3/2} = 400 \text{ cm}^{-1}$ aus den thermisch gemittelten Daten ($T = 400 \text{ K}$) bestimmt wurden.

	LiHe	NaHe	KHe	RbHe	CsHe
$p({}^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$.33	.27	.12	.00	.00

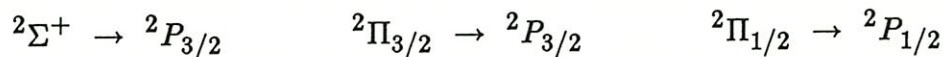
Tab.4: Thermisch gemittelte Wahrscheinlichkeiten $p({}^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ für die Alkali-Heliumsysteme
 $T = 400 \text{ K}; \Delta\omega_{3/2} = 400 \text{ cm}^{-1}$

Zwei Grenzfälle spielen in diesen Systemen eine Rolle.

- a) Die im vorherigen Abschnitt beschriebene 'sudden'-Näherung entspricht der Wahrscheinlichkeit $p = 1/3$, wie sich aus dem Quadrat der Clebsch-Gordan-Koeffizienten zeigen läßt.

LiHe und - zumindest bei höheren Energien - auch NaHe können durch diese Näherung beschrieben werden.

- b) Adiabatisch korrelieren die molekularen Terme folgendermaßen mit den atomaren Zuständen



Für das relative Fluoreszenzverhältnis auf der blauen Seite erhält man in diesem Fall den Wert $p = 0$.

Sowohl CsHe als auch RbHe lassen dieses Verhalten deutlich erkennen.

KHe ist das interessanteste System in dieser Serie, da es als Folge der Größe seiner Feinstrukturaufspaltung durch keinen dieser Grenzfälle beschrieben wird.

Mit zunehmendem Detuning wächst die kinetische Energie der Teilchen nach der Dissoziation aus dem $^2\Sigma^+$ -Zustand. Die frequenzabhängigen thermisch gemittelten relativen Fluoreszenzintensitäten in Abb.6 reflektieren also auf der blauen Seite die Energieabhängigkeit der Umverteilung bei großen Kernabständen. Umgekehrt kann man diese Umverteilung bei konstantem Detuning mit variierender Eingangsenergie untersuchen. Es zeigt sich, daß die Wahrscheinlichkeit $p(^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ im wesentlichen von der Energie ϵ_f des Systems nach dem optischen Stoß abhängt, also nicht separat von Stoßenergie oder Detuning. Diese Endenergien sind mit der ursprünglichen Stoßenergie ϵ_i korreliert durch

$$\epsilon_f = \epsilon_i + \hbar\Delta\omega_{1/2}$$

In Abb.7 ist die Wahrscheinlichkeit $p(^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ abhängig von der Endenergie der Stoßpaare bei konstantem Detuning $\Delta\omega_{3/2} = 400 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt.

Das vorangegangene Beispiel zeigt deutlich die Möglichkeit der spektroskopischen Untersuchung von Stoßpaaren auf. Durch Variation der Laserfrequenz ist es möglich, die Energieabhängigkeit eines nichtadiabatischen Übergangs zu verfolgen. Dies ist zudem über einen großen Bereich möglich, ohne daß die kinetische Energie des Stoßpaares selbst geändert werden müßte. Letzteres ist sicher von praktischem Vorteil.

Die Rechnungen eignen sich auch dazu, detailliertere Aussagen über die Mechanismen zu machen, die das $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis bestimmen. In erster Linie spielt naturgemäß die Spin-Bahn-Kopplung eine Rolle. Um die Bedeutung von Rotationseffekten abzuschätzen, sei zunächst bemerkt, daß die Wirkungsquerschnitte, mit denen die $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnisse bestimmt werden, auf Grund der Summation über alle Partialwellen (Integration über alle Impaktparameter) beide Effekte beinhalten. Da die Rotation der Molekülachse proportional zum Impaktparameter ist,

$$\ell = bk \quad (k : \text{Impuls des Systems})$$

kann man den Einfluß von Rotationseffekten abschätzen, wenn man sich die Wahrscheinlichkeit $p(^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ für eine Partialwelle mit dem Impaktparameter

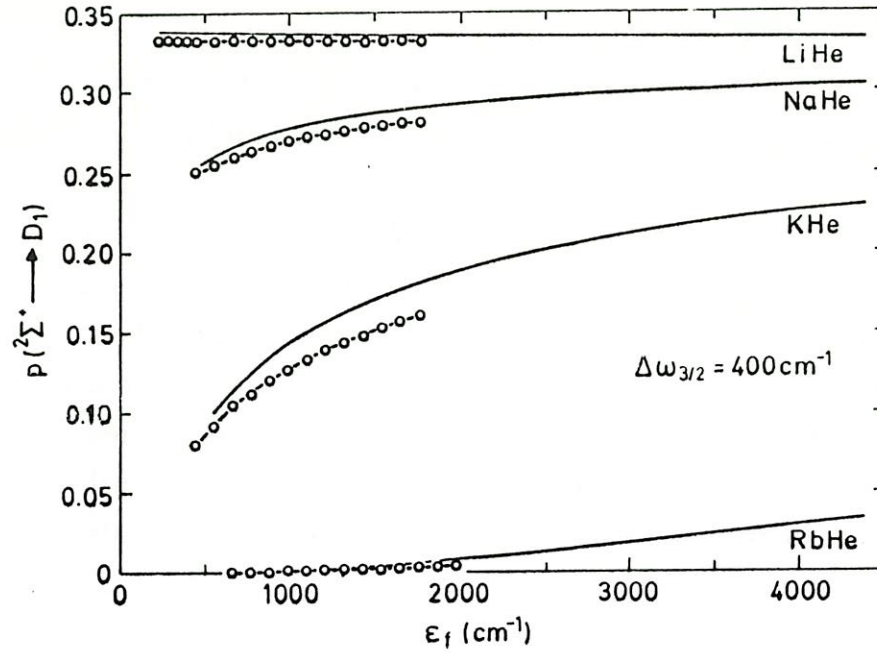


Abb.7: Die Wahrscheinlichkeit $p(2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ abhängig von der Endenergie ϵ_f
 — : $p(2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ der Partialwelle mit $b=0$
 ○ : $D_1/(D_1 + D_2)$ aus den Wirkungsquerschnitten

anschaut. Zum Vergleich sind diese Werte in Abb.7 ebenfalls eingezeichnet. Zentrifugalbarrieren und Corioliskopplung spielen bei $b = 0$ keine Rolle.

Abb. 7 zeigt, daß die Energieabhängigkeit von $p(2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ für alle Systeme in beiden Fällen übereinstimmend wiedergegeben wird. Mit wachsender Energie nimmt die nichtadiabatische Übergangswahrscheinlichkeit entsprechend der Landau-Zener-Näherung

$$p_{na} = e^{-2\pi\hbar V_{12}^2/\Delta F v} \approx 1 - \frac{2\pi\hbar V_{12}^2}{\Delta F v}$$

$$F_i = \left. \frac{dV_{ii}}{dR} \right|_{R_1}, \quad V_{12} \approx \Delta, \quad \Delta F = |F_2 - F_1|$$

zu (v : Relativgeschwindigkeit), der $2P_{1/2}$ -Zustand wird stärker besetzt. Der Vergleich bestätigt also die entscheidende Rolle der Spin-Bahn-Kopplung und die nur sekundäre Bedeutung von Rotationseffekten.

Es zeigt sich jedoch, daß die aus den Wirkungsquerschnitten bestimmten Kurven etwas niedrigere Wahrscheinlichkeiten für Li, Na und K angeben als die mit $b = 0$. Die Diskrepanz nimmt mit wachsender Feinstrukturaufspaltung zu. Der Bereich, in dem die Spin-Bahn-Kopplung stattfindet, ist in den Alkali-Heliumsystemen (außer LiHe) auf das Gebiet um R_1 beschränkt. Nur Mischung der Potentiale durch Corioliskopplung kann die niedrigere Besetzung des $^2P_{1/2}$ -Zustandes in den vollständigen CC-Rechnungen erklären. Mit zunehmender Feinstrukturaufspaltung sollten Rotationseffekte eine kleinere Rolle spielen, da Spin und Bahndrehimpuls stärker gekoppelt sind. Eine mögliche Erklärung für das gegenteilige Verhalten könnte die durch den zunehmend kleineren Wert von R_1 wachsende Rotationskonstante in dieser Serie sein, die die Corioliskopplung an Bedeutung gewinnen läßt. In RbHe und CsHe überwiegt jedoch der Einfluß der Feinstrukturaufspaltung.

LiHe entspricht mit $p = 1/3$ genau dem 'sudden'-Fall. Aus Vergleichen mit Landau-Zener-Modellrechnungen und ähnlichen Modellen /31/, die eine Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeiten in einem begrenzten Gebiet geben, sieht man, daß in LiHe-Stoßpaaren die Übergänge nicht in einem begrenzten Bereich lokalisiert sind. Durch die geringe Feinstrukturaufspaltung können Bahndrehimpuls und Spin auch bei größeren Kernabständen $R > R_1$, in denen von der Waals-Wechselwirkungen eine Rolle spielen, entkoppeln. Für die von uns betrachteten Endenergien gilt in LiHe die 'sudden'-Näherung im ganzen Bereich, $D_1/(D_1 + D_2)$ ist unabhängig von der Endenergie bzw. von der Frequenz.

In NaHe nimmt die relative Fluoreszenzintensität im blauen Flügel in der Umgebung der D_2 -Resonanz erwartungsgemäß einen niedrigen Wert an. Mit zunehmendem Detuning nähert sich das $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis von NaHe monoton dem Grenzwert $p = 1/3$ der 'sudden'-Näherung, bleibt aber immer unter diesem Limit. Wie schon erwähnt, ist die Corioliskopplung von Bedeutung, sie vermindert die D_1 -Fluoreszenz. Untersuchung der Feinstrukturübergänge - hier werden die entscheidenden Kopplungsbereiche bei großen Kernabständen zweimal durchlaufen im Gegensatz zu den optischen Stößen - von Masnou-Seeuws und McCarroll /32/ an NaHe bestätigen einen gewissen Einfluß der Corioliskopplung.

Ebenso wie in NaHe ist das $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis in KHe auf der blauen Seite

der D_2 -Resonanz stark frequenzabhängig. Angefangen bei dem niedrigen Wert in der Nähe der D_2 -Resonanz steigt es monoton an, hat aber bei $\Delta\omega_{1/2} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ erst eine Größe erreicht, die etwa der Hälfte des 'sudden'-Grenzwertes entspricht. Rotationseffekte spielen in diesem System eine noch größere Rolle als in NaHe (Abb.7).

RbHe weicht nur noch bei sehr großen Energien vom adiabatischen Verhalten ab. In den thermisch gemittelten relativen Fluoreszenzintensitäten spielt das jedoch kaum eine Rolle. Rotationseffekte bei großen Kernabständen sind in dem hier untersuchten Energiebereich vernachlässigbar und nur andeutungsweise zu sehen. Das letzte System in dieser Serie, CsHe, zeigt auf Grund seiner großen Feinstrukturaufspaltung keine Mischung der Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung. Es verhält sich vollkommen adiabatisch.

Laserfrequenzen für die $\Delta\omega_{1/2} = \omega - \omega_{1/2} < 0$ gilt, regen die Π -Potentiale der Systeme an. Mit den aus den blauen Flügeln bestimmten Wahrscheinlichkeiten und den auf Seite 32 angegebenen Korrelationen soll nun versucht werden, die relativen Fluoreszenzintensitäten auf der roten Seite des Spektrums abzuschätzen. Für das $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis auf der roten Seite ergibt sich

$$\frac{D_1}{D_1 + D_2} = q (1 - p)$$

q : Wahrscheinlichkeit, mit der der $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand besetzt wird.

Die thermisch gemittelten $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnisse der CC-Rechnungen berücksichtigen auf der roten Seite auch Stoßenergien, die zu gering sind, um asymptotisch den $^2P_{3/2}$ -Zustand zu erreichen. Dieser Energiebereich gewinnt mit zunehmender Feinstrukturaufspaltung an Bedeutung. Das heißt, daß die aus den thermisch gemittelten Daten auf der blauen Seite bestimmten Wahrscheinlichkeiten $p(^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ nicht gut zur Extrapolation auf den roten Flügel geeignet sind.

Eine besser zum Vergleich geeignete Größe hat man, wenn man das - mit der aus den blauen Flügeln bei konstantem Detuning und variierender Endenergie bestimmten Wahrscheinlichkeit p - berechnete $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis im roten Flügel bei gleichen Endenergien betrachtet.

Die anhand der obigen Formel berechneten energieabhängigen relativen Fluoreszenzintensitäten der roten Seite werden mit den CC-Ergebnissen in Abb.8 für alle Alkali-Heliumsysteme vorgestellt.

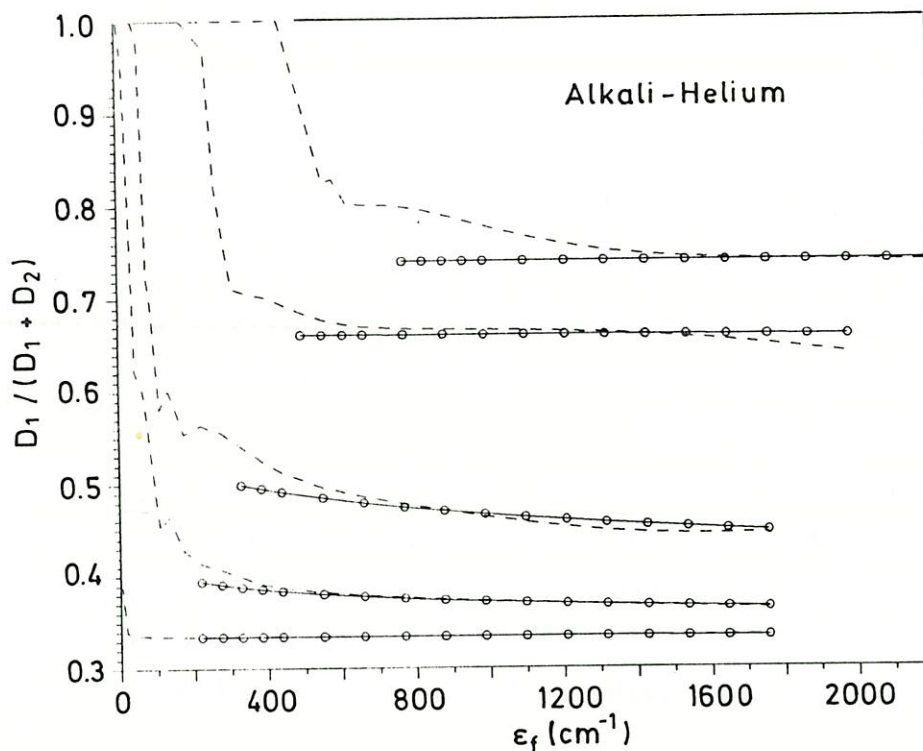


Abb.8: Die relativen Fluoreszenzintensitäten auf der roten Seite des Spektrums - abhängig von der Endenergie ϵ_f : $\Delta\omega_{1/2} = -200 \text{ cm}^{-1}$

Variation des Parameters q erlaubt es, die aus dem blauen Flügel bestimmten $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnisse an die Werte der CC-Rechnungen bei hohen Endenergien, die beide Ausgangskanäle öffnet, anzupassen. In Tabelle 5 ist diese Anregungswahrscheinlichkeit q für alle Systeme aufgelistet. Weiterhin gibt diese Tabelle Werte q aus den quasistatischen Rechnungen, in denen also nichtadiabatische Kopplungen nicht berücksichtigt werden, an.

Für LiHe bestätigt sich (Abb.6 und 8) die Gültigkeit der 'sudden'-Näherung, die auch auf der roten Seite ein $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis von $1/3$ voraussagt.

In NaHe werden eventuelle Differenzen in der Besetzung der ${}^2\Pi_{1/2,3/2}$ -Potentiale im Laufe der Dissoziation durch Corioliskopplung völlig ausgeglichen. Ähnliches

		LiHe	NaHe	KHe	RbHe	CsHe
q	a)	.50	.50	.53	.67	.75
$\frac{D_1}{D_1+D_2}$	b)	.33	.37	.45	.66	.74
	c)	.33	.37	.47	.66	.74

Tab.5 Besetzung des $^2\Pi_{1/2}$ -Zustandes nach Anregung des roten Flügels
 q wurde für ein konstantes Detuning von $\Delta\omega_{1/2} = -200 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt
a): q an CC-Daten angepaßt
b): $D_1/(D_1 + D_2)$ -Grenzwerte bei hohen Endenergien
c): $D_1/(D_1 + D_2)$ berechnet anhand der Formel mit den ermittelten p - und q -Werten

gilt für KHe, das sich mit zunehmenden Energien dieser Gleichbesetzung nähert. CsHe und RbHe spiegeln in Abb.8 das adiabatische Verhalten der blauen Seite in einem - aus der Gleichung bestimmten - konstanten $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis wieder.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich in allen Systemen, bis auf LiHe, die frequenzabhängigen relativen Fluoreszenzintensitäten im roten und blauen Flügel völlig unterschiedlich verhalten. Der entscheidende Faktor ist die Feinstrukturaufspaltung, die mit zunehmender Größe die Tendenz zu adiabatischem Verlauf der Dissoziation verstärkt. Für das $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis bedeutet das im blauen Flügel einen Trend zum Wert null, im roten die Annäherung an den Wert eins.

Es finden sich aber auch Hinweise, daß die Corioliskopplung nicht nur $^2\Pi_{1/2}$ - und $^2\Pi_{3/2}$ -Terme bei kleinen Kernabständen mischt. Sie spielt auch bei der Umverteilung der absorbierten Strahlung nach Anregung des $^2\Sigma^+$ -Terms eine gewisse Rolle. Die D_1 -Fluoreszenz wird in beiden Fällen vermindert.

4.2.2 Natrium-Edelgassysteme

In Abb.9 sind die berechneten thermisch gemittelten relativen Fluoreszenzintensitäten, $D_1/(D_1 + D_2)$, der untersuchten Na-Edelgassysteme dargestellt.

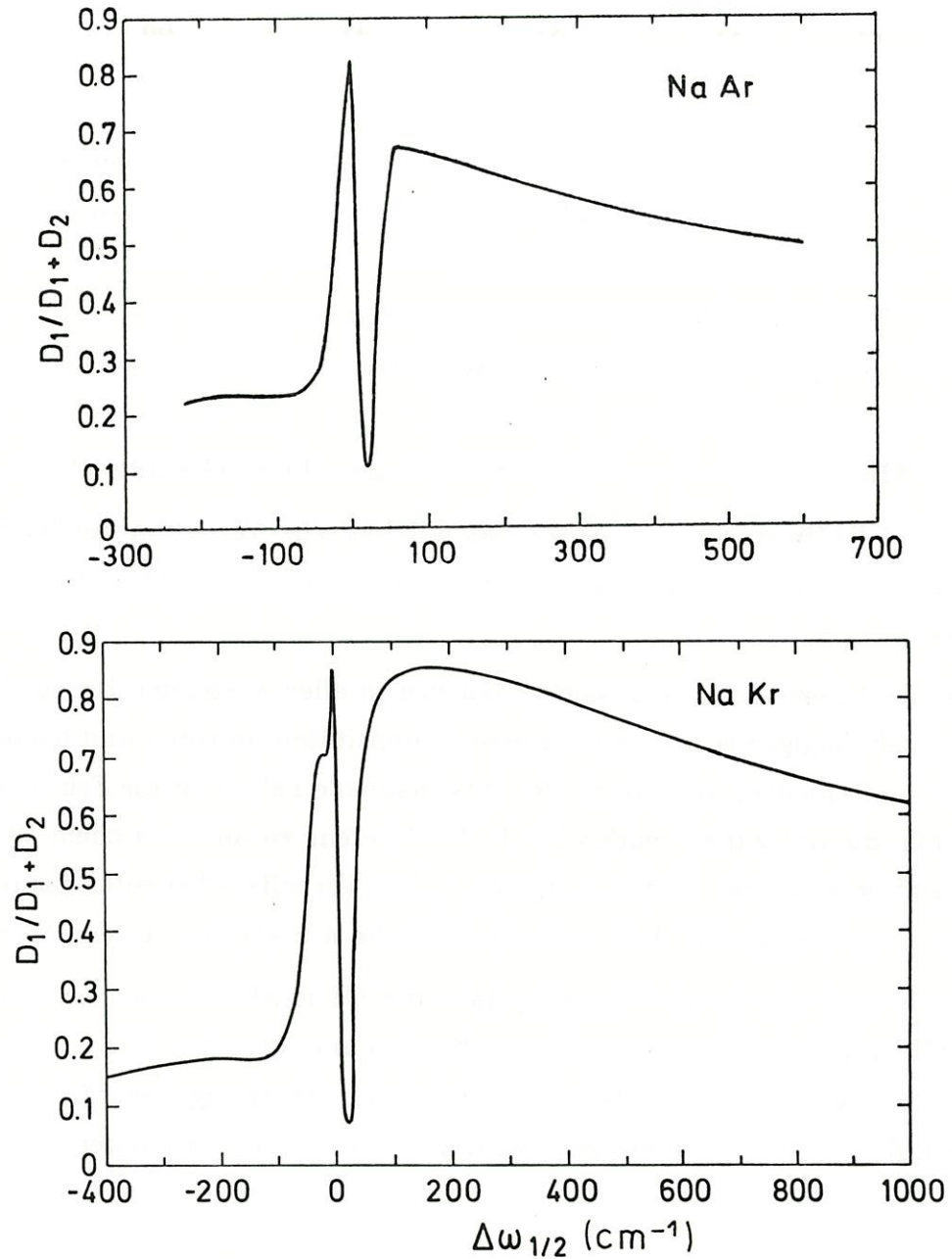


Abb.9: Die thermisch gemittelten frequenzabhängigen relativen Fluoreszenzintensitäten von NaAr und NaKr
 $T = 400 \text{ K}$; $\Delta\omega_{1/2} = \omega_L - \omega_{1/2}$: Detuning relativ zur D_1 -Resonanz

Um allgemeine Trends in Natrium-Edelgassystemen besser untersuchen zu können werden für NaAr hier die mit den Düren-Potentialen berechneten Ergebnisse berücksichtigt, sodaß NaAr und NaKr die gleichen Modellrechnungen zugrunde liegen. Das bereits im vorherigen Abschnitt behandelte NaHe wird zum Vergleich herangezogen.

Die Natrium-Edelgassysteme unterscheiden sich durch den Einfluß der Polarisierbarkeit der Edelgase auf die nichtadiabatischen Kopplungen. Mit zunehmender Ordnungszahl der Edelgase nimmt die Stärke der van der Waals-Wechselwirkung zu, die im allgemeinen abstoßende Σ -Kurve wird bei größeren Kernabständen attraktiv und kreuzt die Π -Kurve. Das führt zu einer vermiedenen Kreuzung zwischen $^2\Sigma^+$ und $^2\Pi_{1/2}$ in diesen Systemen, die mit wachsender Polarisierbarkeit an Bedeutung gewinnt.

Tabelle 6 zeigt die zur Diskussion wichtigen Parameter der Natrium-Edelgassysteme. Die gleiche Feinstrukturaufspaltung $\Delta = 17.20 \text{ cm}^{-1}$ in allen Systemen macht sich in den Wirkungsquerschnitten bemerkbar, die alle die gleiche Größenordnung haben.

	NaHe	NaAr	NaKr
R_1	13.8	11.3	10.2
$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$	96.2	103	86.32

Tab.6: Charakteristische Daten der Natrium-Edelgassysteme

R_1 : Bereich der radialen Kopplung in *a.u.*

$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$: Wirkungsquerschnitt für Feinstrukturübergänge in \AA^2

Zur Untersuchung der blauen Seite des Spektrums, kann man analog zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Methode die Wahrscheinlichkeit $p(^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ für die Natrium-Edelgas-Stoßpaare bestimmen (Tabelle 7).

Im Gegensatz zu NaHe liegen in NaAr und NaKr die *p*-Werte oberhalb des durch die 'sudden'-Näherung gegebenen Grenzwertes von $p(^2\Sigma^+ \rightarrow D_1) = 1/3$. Ganz deutlich ist das unterschiedliche Verhalten in Abb.6 und Abb.9 zu sehen.

	NaHe	NaAr D	NaKr
$p(^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$.27	.54	.80

Tab.7: Thermisch gemittelte Wahrscheinlichkeiten $p(^2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$
für die Natrium-Edelgassysteme
 $T = 400 \text{ K}$; $\Delta\omega_{3/2} = 400 \text{ cm}^{-1}$

Das $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis von NaHe nimmt von einem Minimum in der D_2 -Resonanz kontinuierlich zu, bis es bei großem Detuning den Grenzwert $p = 1/3$ erreicht. Die beiden anderen Systeme, NaAr und NaKr, steigen dagegen nach dem Minimum in der D_2 -Resonanz innerhalb eines kleinen Frequenzintervalls auf ein Maximum an, um dann mit zunehmendem Detuning abzusinken und zum Grenzwert $p = 1/3$ zu tendieren.

In Abb.10 wird die Wahrscheinlichkeit p in Abhängigkeit von der Endenergie sowohl für die vollständigen CC-Rechnungen als auch für eine Partialwelle mit $b = 0$ analog zu Abb.7 dargestellt. Corioliskopplung scheint in NaAr jenseits des Radius R_1 keine Rolle zu spielen, in NaKr zeigt sich jedoch die Tendenz, daß mit zunehmender Endenergie durch diese Wechselwirkung die D_1 -Fluoreszenz verstärkt wird.

Das unterschiedliche Verhalten von NaAr und NaKr gegenüber NaHe ist als Folge der Kreuzung der Σ - und Π -Terme bei den erstgenannten Systemen zu sehen, die im Bereich R_1 erfolgt. Dadurch wird das Wechselwirkungsgebiet auf einen größeren Bereich ausgedehnt. Eine mögliche Erklärung wäre, daß in NaAr und NaKr ein vollständiger Übergang $\Sigma \rightarrow \Pi$ im Bereich um R_1 stattfindet. Nach dem Wechsel des Charakters entwickeln sich diese Systeme mit adiabatischer Tendenz weiter, wobei jedoch mit zunehmender Energie die nichtadiabatische Übergangswahrscheinlichkeit entsprechend der Landau-Zener-Näherung zunimmt. Um detailliertere Aussagen machen zu können, sind noch weitergehendere Untersuchungen nötig.

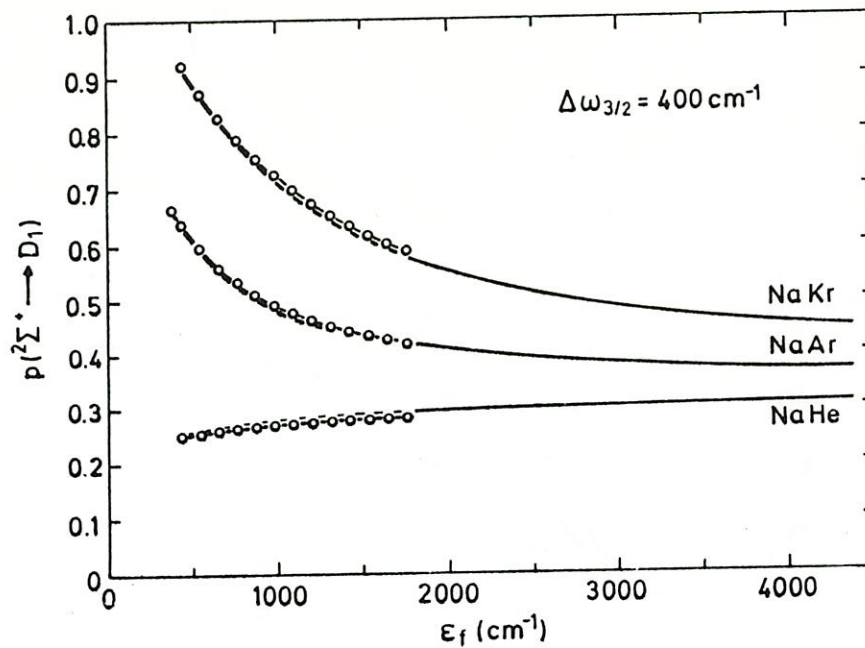


Abb.10: Die Wahrscheinlichkeit $p(2\Sigma^+ \rightarrow D_1)$ abhängig von der Endenergie ϵ_f
 —: $p(\Sigma \rightarrow D_1)$ der Partialwelle mit $b=0$
 ◊: $D_1/(D_1 + D_2)$ aus den Wirkungsquerschnitten

Der Unterschied in den Potentialkurven wird durch die geringere Polarisierbarkeit des Heliums gegenüber Ar und Kr hervorgerufen. In NaHe ist dadurch die Σ -Kurve im ganzen Bereich abstoßend und bleibt praktisch oberhalb des Π -Potentials. NaAr und in zunehmenden Maße NaKr zeigen auf Grund der wachsenden Polarisierbarkeit der Edelgasatome stärkere van der Waals-Wechselwirkungen, die zu Minima im Bereich um R_1 führen. Dabei wird das Π -Potential gekreuzt. Dieses Minimum ist in NaKr $\approx 60 \text{ cm}^{-1}$ (Abb.11) noch ausgeprägter als in NaAr $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$.

Auch auf der roten Seite des Spektrums macht sich die vermiedene Kreuzung bemerkbar. In NaAr sieht man bei $\Delta\omega_{1/2} \approx -10 \text{ cm}^{-1}$ andeutungsweise einen Buckel, der in NaKr im Bereich $\Delta\omega_{1/2} = -20 \text{ cm}^{-1}$ wesentlich ausgeprägter erscheint. Die Potentialdifferenz ${}^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma_{1/2}$ zeigt (Abb.12) daß durch die vermiedene Kreuzung Extrema auftreten ($\Delta F = 0$), die zu einem erhöhten Streuquerschnitt (Satelliten) führen.

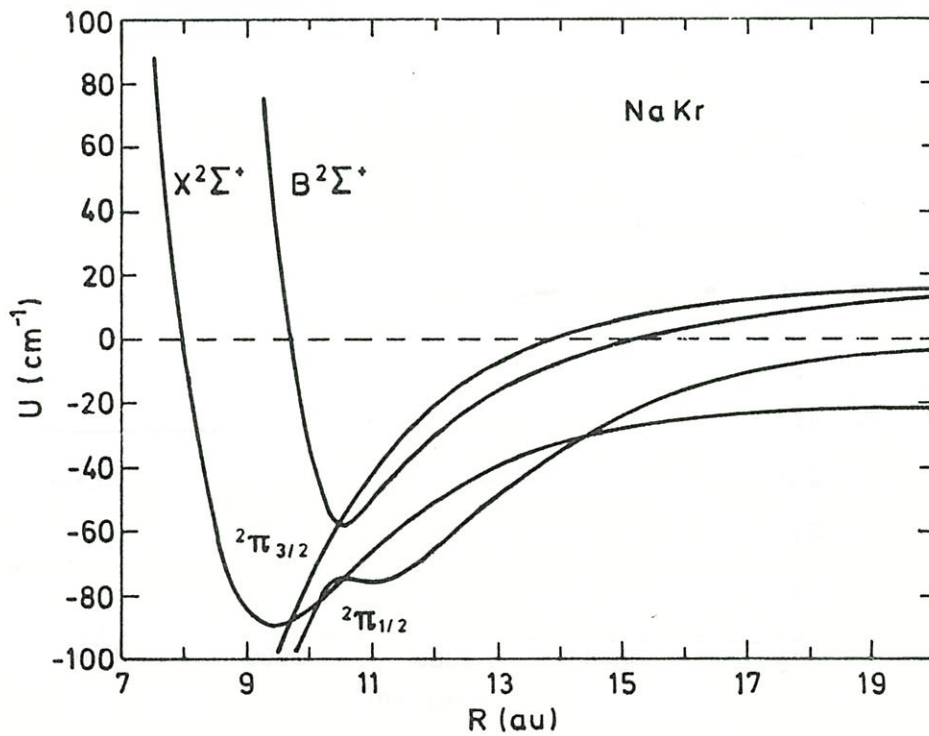


Abb.11: Die vermiedene Kreuzung in NaKr

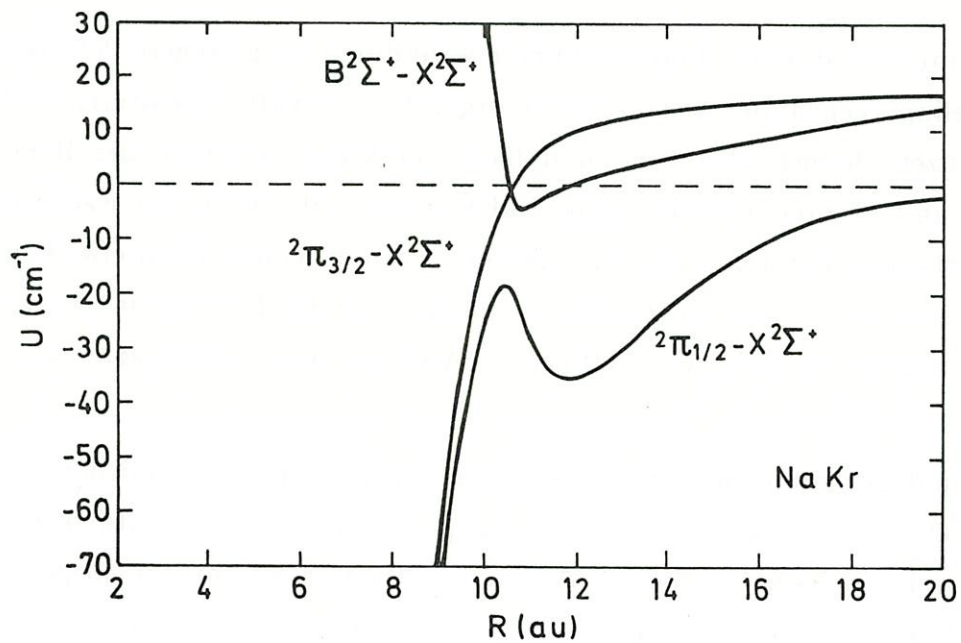


Abb.12: Die Potentialdifferenz $^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma_{1/2}^+$ von NaKr

In den Natrium-Edelgassystemen sind auf Grund der gleichen Feinstrukturaufspaltung die Besetzungsverhältnisse der $^2\Pi_{1/2,3/2}$ -Terme gleich. Corioliskopplung gleicht eventuelle Unterschiede aus, $q = 0.5$ gilt für alle Systeme. Abb.13 zeigt die relativen Fluoreszenzintensitäten im roten Flügel in Abhängigkeit von der Endenergie. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurden aus den auf der blauen Seite bestimmten Wahrscheinlichkeiten mit Hilfe der angegebenen Korrelationen die $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnisse der roten Seite berechnet. Diese sind zum Vergleich mit den CC-Ergebnissen ebenfalls dargestellt.

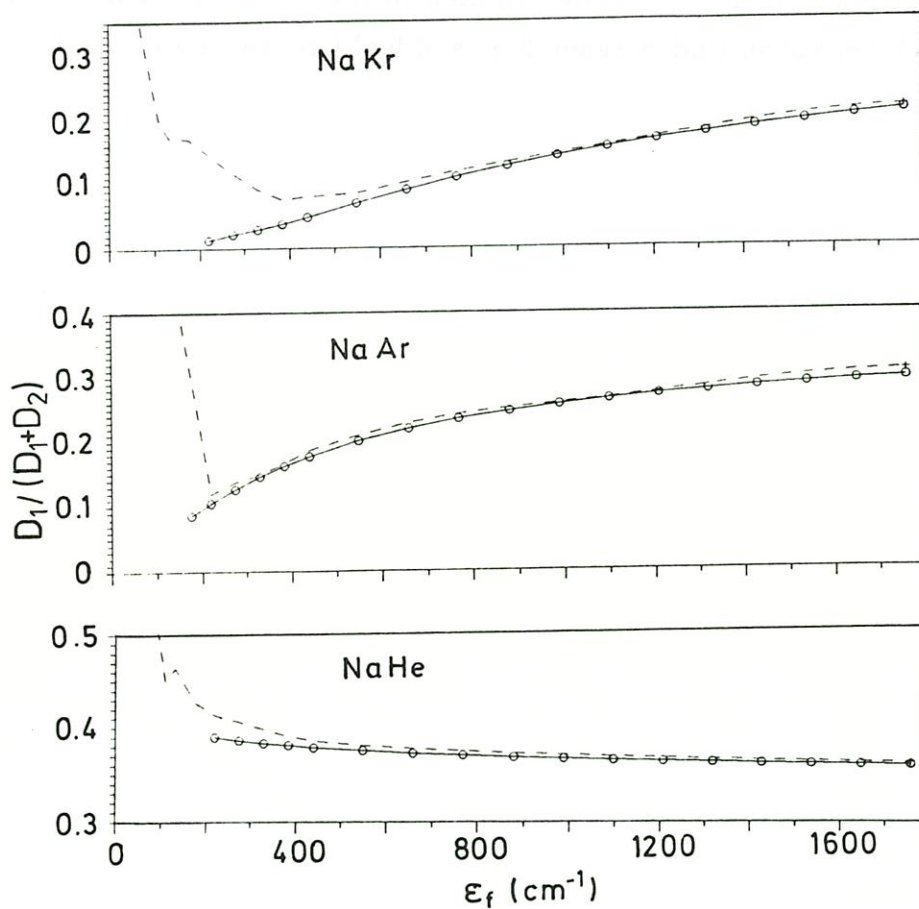


Abb.13: Die relativen Fluoreszenzintensitäten der roten Seite in Abhängigkeit von der Endenergie

Der Trend zum 'sudden'-Verhalten zeigt sich wiederum nicht nur in NaHe sondern auch in NaAr, es nähert sich diesem Limit bei hohen Endenergien von der anderen Seite wie NaHe. Auch NaKr bestätigt das auf der blauen Seite schon festgestellte

Verhalten. In NaAr und NaKr spielen quasigebundene Zustände eine Rolle und führen zu dem nichtmonotonen Verlauf des $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnisses auf der roten Seite.

Diese Untersuchung der Natrium-Edelgassysteme zeigt, daß die Polarisierbarkeit der Edelgase eine entscheidende Rolle spielt. Durch die vermiedene Kreuzung in NaAr und NaKr, die durch van der Waals-Wechselwirkung hervorgerufen wird, ändert sich eventuell der Charakter der ursprünglichen $^2\Sigma^+$ -Kurve in diesen Stoßpaaren während er in NaHe erhalten bleibt. Alle Systeme zeigen die Tendenz, sich bei hohen Endenergien dem 'sudden'-Grenzwert zu nähern.

4.2.3 VERGLEICH DER NAAR-POTENTIALE VON DÜREN UND BAYLIS ANHAND DER RELATIVEN FLUORESZENZINTENSITÄTEN

In Abb.14 sind die thermisch gemittelten ($T=400$ K) relativen Fluoreszenzintensitäten des NaAr-Stoßpaares aus CC-Rechnungen mit den Düren- bzw. den Baylis-Potentialdaten zum Vergleich zu sehen.

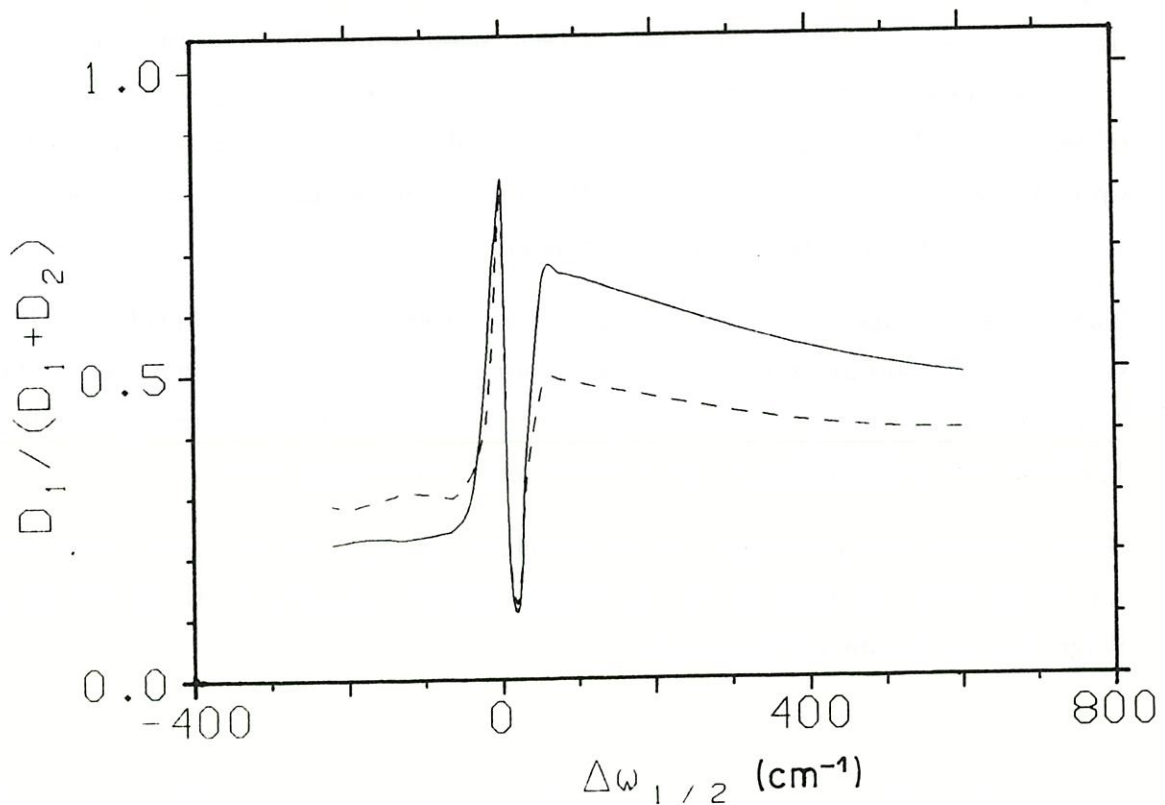


Abb.14: Die thermisch gemittelten relativen Fluoreszenzintensitäten von NaAr
 —:Düren-Potentiale $T=400$ K
 - -:Baylis-Potentiale $T=400$ K

Die wesentlichen Unterschiede in den NaAr-Potentialen von Baylis und Düren sind - wie schon in Kapitel 3 erwähnt (Abb.4) - das weniger ausgeprägte Minimum des $^2\Pi$ -Terms, der abstoßendere $B^2\Sigma^+$ -Term, und vor allen Dingen das nicht vorhandene Minimum der $B^2\Sigma^+$ -Kurve in den Rechnungen von Baylis. Wie sich im vorherigen Abschnitt gezeigt hat ist gerade der letzte Punkt, die vermiedene Kreuzung im Bereich um R_1 , wichtig für die nichtadiabatische Mischung der Zustände.

der Zustände. Da diese in den Baylis-Daten weniger ausgeprägt erscheint, erwartet man hier auch eine geringere Wahrscheinlichkeit für Übergänge zwischen den molekularen Termen. Abb.14 zeigt vor allem im blauen Flügel diesen Unterschied. Unmittelbar nach der D_2 -Resonanz steigt auch im NaAr-System von Baylis die relative Fluoreszenzintensität stark an, erreicht aber nicht - wie die Ergebnisse mit den Düren-Potentialen - den Wert von $2/3$, der im 'sudden'-Fall einen Übergang vom $^2\Sigma^+$ - zum $^2\Pi_{1/2}$ -Term widerspiegelt, sondern bleibt deutlich unter diesem Limit. Anschließend nimmt das $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis mit zunehmendem Detuning ab um sich bei großen Werten $\Delta\omega_{3/2}$ ebenfalls dem Grenzwert $1/3$ zu nähern, die Kurve verläuft jedoch über den ganzen blauen Spektralbereich unter der mit den Düren-Potentialen.

Man erwartet, daß im roten Flügel die unterschiedlichen $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnisse ebenfalls von den Kopplungen der Σ - und Π -Terme bei großen Abständen hervorgerufen werden. Dagegen spielt vermutlich die unterschiedliche Tiefe des Potentialminimums im Π -Term keine bedeutende Rolle.

Beide Potentialberechnungen geben dieselben Trends wieder, doch sieht man sowohl im roten als auch im blauen Flügel deutlich quantitative Unterschiede als Folge der verschiedenen Potentiale.

4.3 VERGLEICH DER QUANTENMECHANISCHEN UND QUASISTATISCHEN INTEGRALEN LINIENPROFILE

In den Flügeln der Linienprofile ist es möglich, halbklassische und quantenmechanische Rechnungen zu vergleichen. Da die quasistatische Theorie keine Kopplungen zwischen den molekularen Zuständen berücksichtigt, kann man im allgemeinen nur den Gesamtwirkungsquerschnitt, der über die beiden Endzustände ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ summiert ist, betrachten. Man erhält als Ausdruck für den Absorptionsquerschnitt $q(\Delta\omega, T)$ pro Stoßpaar $[cm^5]$

$$q(\Delta\omega, T) = \frac{\langle \sigma_{qm} v \rangle}{cn_\phi}$$

- n_ϕ : Photonendichte
 σ_{qm} : quantenmechanischer Wirkungsquerschnitt
 v : Relativgeschwindigkeit der beiden Teilchen

Als Ergebnis eines solchen Vergleiches findet man, daß auf der blauen Seite quantenmechanische und quasiklassische Ergebnisse für alle Alkali-Helium Systeme gut übereinstimmen. Nur bei LiHe und CsHe liegen die quasistatischen Werte etwas über den quantenmechanischen (Anhang A.3.). Im roten Flügel verläuft die quasistatische Kurve vor allem bei Detunings $\Delta\omega < -150 cm^{-1}$ über den quantenmechanischen Punkten. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei NaHe.

Ursache dafür sind quasigebundene Zustände im ${}^2\Pi$ -Potential. Im quantenmechanischen Fall entstehen sie durch die Rotationsbarriere $\ell(\ell+1)/R^2$ im ${}^2\Pi_{1/2^-}$ und ${}^2\Pi_{3/2^-}$ Potential oder durch Feshbachresonanzen im ${}^2\Pi_{3/2^-}$ Zustand. Solche Absorptionen in gebundene oder quasigebundene Zustände wurden in unseren Rechnungen vernachlässigt. Reicht im quasiklassischen Fall die kinetische Energie nicht aus, um den Ausgangskanal zu erreichen, so führt das zu gebundenen Zuständen im ${}^2\Pi$ -Potential und bewirkt eine Erhöhung der Absorptionsquerschnitte /8 b)/.

In CsHe, das nur ein kleines Minimum hat, spielt dieser Effekt kaum eine Rolle. Durch die große Feinstrukturaufspaltung in Cs sind ${}^2\Pi_{1/2^-}$ und ${}^2\Pi_{3/2^-}$ Zustände ganz klar getrennt. Oberhalb von $\Delta\omega_{1/2} = 40 cm^{-1}$ ist die ${}^2\Pi_{1/2^-}$ -Kurve im quasistatischen Fall nicht mehr zu erreichen ($\Delta V({}^2\Pi_{1/2^-} - X^2\Sigma_{1/2}) < 40 cm^{-1}$), die

$^2\Pi_{3/2}$ -Kurve ist nur mit großen Stoßenergien zugänglich, also mit relativ geringer Wahrscheinlichkeit. Das zeigt sich in dem abrupten Abfall des Absorptionsquerschnittes um $\Delta\omega_{1/2} = 50 \text{ cm}^{-1}$ (Abb.15).

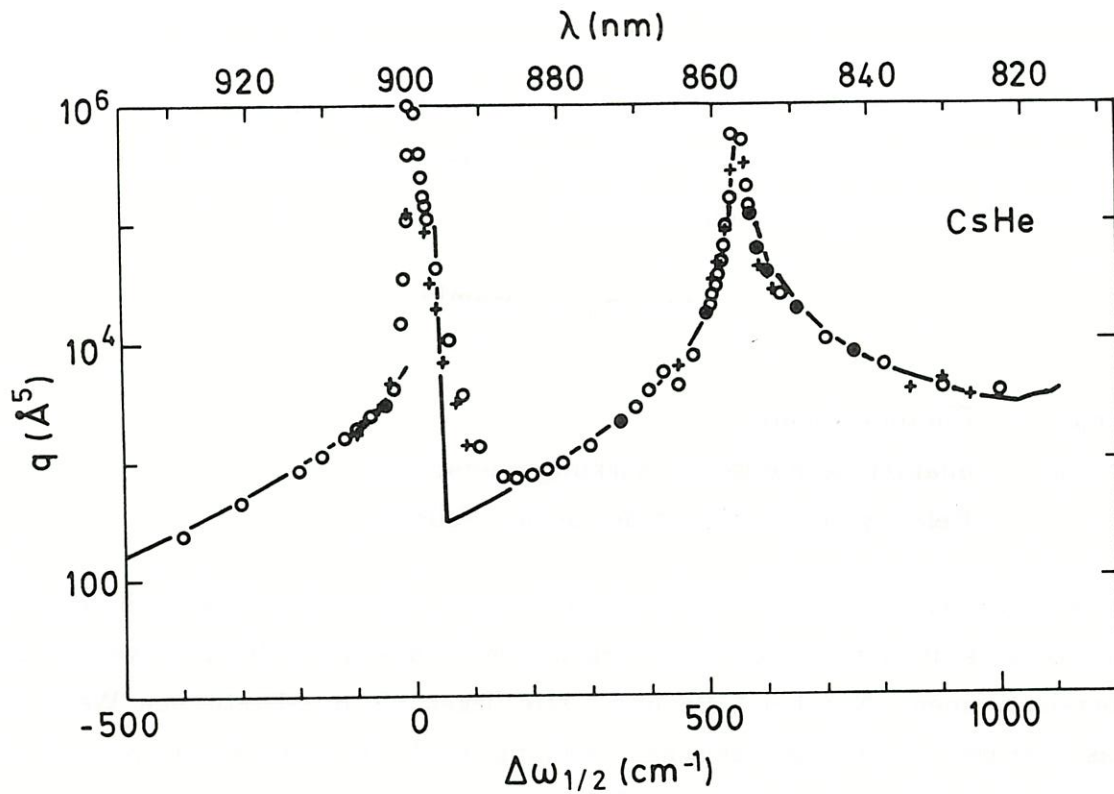


Abb.15: CsHe: Vergleich der quantenmechanischen integralen Linienprofile mit den quasistatischen
o: CC-Rechnungen, —: quasistatisch, +: Experiment /10/

Mit zunehmender Laserfrequenz wird dann die Besetzung des $^2\Pi_{3/2}$ -Zustandes wahrscheinlicher. Quantenmechanisch sind diese Zustände durch ihre Energieunschärfe, die umgekehrt proportional zur Stoßzeit ist ($\Delta E/h \sim \tau_c^{-1}$) auch dann zu erreichen, wenn die Bedingung $\hbar\Delta\omega = \Delta V$ nicht exakt erfüllt ist. Das Fluoreszenzprofil der D_1 -Linie fällt nach den CC-Rechnungen auf der blauen Seite des Spektrums zwar auch schnell ab, jedoch nicht so abrupt und nähert sich dann um $\Delta\omega_{1/2} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ langsam wieder der quasistatischen Beschreibung.

Mit einem Detuning von $\Delta\omega_{1/2} \approx 400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ wird in CsHe neben der $^2\Pi_{3/2}$ -Kurve zusätzlich das Minimum im $B^2\Sigma^+$ -Potential (Abb.3) um $R \approx 6 \text{ a.u.}$ bei großen Stoßenergien angeregt. Interferenzeffekte führen in diesem Bereich zu einem abweichenden Verhalten der quantenmechanisch berechneten Intensitäten im Vergleich zu den quasistatischen.

In Abb.15 sind zusätzlich experimentell bestimmte Absorptionsquerschnitte /10/, die auf einen Punkt der CC-Rechnungen im fernen Flügel ($\Delta\omega_{1/2} = 750 \text{ cm}^{-1}$) normiert wurden, eingezeichnet. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und quantenmechanischer Rechnung ist ganz ausgezeichnet. Lediglich ein Satellit, der im Experiment bei $\Delta\omega_{1/2} = 900 \text{ cm}^{-1}$ erscheint ist bei uns um 200 cm^{-1} nach der blauen Seite verschoben. Trotzdem zeigt sich, daß dieses Potential wesentlich besser als frühere die fernen Flügel beschreibt /10/.

5 DEPolarISATION DURCH OPTISCHE STÖSSE

Polarisation in den Zuständen eines Atoms reflektiert eine ungleiche Besetzung der Zeemanniveaus. Im freien Alkali ruft die Anregung mit σ^\pm - oder mit π -Licht ein definiertes Dipol- bzw. Quadrupolmoment hervor, das für alle Alkaliatome gleich ist. Absorbiert jedoch das 'Quasimolekül' in einem optischen Stoß polarisiertes Licht, so hängt die Polarisation des Atoms nach der Dissoziation entscheidend von der Stoßdynamik des Systems ab. Das Fluoreszenzlicht ist nach dem optischen Stoß gegenüber dem freier Atome depolarisiert.

Als wesentlicher Mechanismus zum Verständnis der Depolarisation im optischen Stoß ist die Drehung der Molekülachse zu sehen, an die der Bahndrehimpuls während eines starken Stoßes koppelt. Erreichen die Corioliskopplung - die durch die Rotation des 'Quasimoleküls' verursacht wird - und die axiale Kopplung im Laufe der Dissoziation die gleiche Größenordnung, so löst sich der Bahndrehimpuls von der Achse und bleibt raumfest. Die anschließende Projektion im asymptotischen Bereich auf ein raumfestes Koordinatensystem führt zur Besetzung von Zeemanniveaus $|jm\rangle$, die allein durch optische Übergänge nicht angeregt hätten werden können. Absorption von linear polarisiertem Licht ($\Delta m = 0$) ändert die Projektion des Gesamtdrehimpulses nicht. Zirkular polarisiertes Licht ($\Delta m = \pm 1$) dagegen erhöht, bzw. erniedrigt den Wert der Projektion.

Aus der Depolarisation bei nichtresonanter Anregung erhält man Auskunft über die Umorientierung des Bahndrehimpulses nach dem optischen Stoß relativ zum raumfesten Koordinatensystem. Variation der anregenden Laserfrequenz ermöglicht daher, die Abhängigkeit dieses Prozesses vom Kernabstand R zu untersuchen.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die zur Untersuchung der Depolarisation wichtige Terminologie vorgestellt. Anschließend erfolgt die Diskussion der Ergebnisse für die Alkali-Heliumsysteme und Natrium-Edelgassysteme. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels stellt ein Trajektorienmodell zur näherungsweise Berechnung der Depolarisation in einem Stoßpaar vor. Damit wird ein besseres Verständnis der Mechanismen erreicht, die zu der beobachteten Polarisation führen. Die Untersuchungen dieses Kapitels befassen sich im wesentlichen mit optischen Stößen in den fernen Flügeln.

5.1 DICHEMATRIX UND MULTIPOLENTWICKLUNG

Die Depolarisation der Fluoreszenz in den Alkaliatomen nach dem optischen Stoß ist durch die Besetzung der einzelnen Zeemannkomponenten des P_j -Dubletts bestimmt. Zur Beschreibung eines Ensembles mit n Zuständen $|j'm'\rangle$ benutzt man üblicherweise die $n \times n$ -dimensionale Dichtematrix $\hat{\rho}$, die auch als Dichtevektor im n^2 -dimensionalen Liouvillerraum dargestellt werden kann. Um Symmetrieeigenschaften des Systems auszunutzen, entwickelt man den Dichtevektor nach sphärischen Basisvektoren. Diese zeigen die gleichen Rotationseigenschaften wie die Kugelwellenfunktionen Y^{kq} . Matrixelemente des irreduziblen Tensoroperators \hat{T}^{kq} bilden im Liouvillerraum die Komponenten der sphärischen Basisfunktionen. Die Orthonormalitätsrelation ist dann äquivalent zur folgenden Beziehung,

$$\text{Tr} \left[\hat{T}^{kq\dagger} \hat{T}^{k'q'} \right] \equiv \hat{T}^{kq*} \hat{T}^{k'q'} = \delta_{kk'} \delta_{qq'}.$$

Alle Eigenschaften des Systems, z.B. Besetzung ($k = 0$), Polarisation ($k \neq 0$) und Kohärenzen ($q \neq 0$) der verschiedenen Zeemanniveaus - sind in den Entwicklungskoeffizienten (Multipoltermen) ρ^{kq} enthalten

$$\hat{\rho} = \sum_{kq} \rho^{kq} \hat{T}^{kq}$$

$$\rho^{kq} = \text{Tr}(\hat{T}^{kq\dagger} \hat{\rho}) \equiv \hat{T}^{kq*} \hat{\rho} = \langle \hat{T}^{kq\dagger} \rangle \text{Tr} \hat{\rho}.$$

$\langle \hat{T}^{kq\dagger} \rangle$ ist der Erwartungswert von $\hat{T}^{kq\dagger}$ über das durch $\hat{\rho}$ beschriebene Ensemble. Existieren Multipolkomponenten $\rho^{kq} \geq 1$, so spricht man von einem polarisierten System.

Die Matrixelemente des irreduziblen Tensoroperators \hat{T}^{kq} sind durch die Clebsch-Gordan-Koeffizienten bestimmt,

$$T_{j'm, j'm'}^{kq} = (-1)^{k-j'-m} C(jj'k; -mm'q).$$

Explizit gilt dann für die einzelnen Komponenten

$$\rho_{j'm, j'm'} = \sum_{kq} (-1)^{k-j'-m} C(jj'k; -mm'q) \rho_{jj'}^{kq}$$

$$\rho_{jj'}^{kq} = \sum_{mm'} (-1)^{k-j'-m} C(jj'k; -mm'q) \rho_{jm,j'm'}$$

Eine Vereinfachung der Situation ergibt sich durch die Möglichkeit, Kohärenzen des Systems, die durch Nichtdiagonalelemente von $\hat{\rho}$ beschrieben werden, in der Darstellung zu vernachlässigen. Erstens beeinflussen isotrope Stöße alle Multipolkomponenten $\rho_{jj'}^{kq}$, getrennt voneinander und zwar mit Raten die unabhängig von q sind. Zweitens werden Kohärenzen der verschiedenen Niveaus, die eventuell bei der Anregung auftreten können, im allgemeinen durch die experimentelle Anordnung nicht beobachtet. Zur Beschreibung des Systems sind dann nur noch die Diagonalelemente $\rho_j = \rho_{jm,jm}$ der Dichtematrix $\hat{\rho}$ notwendig /33/.

Im Alkaliatom gibt der zwei- bzw. vierdimensionalen Vektor ρ_j die jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeiten n_m der 2P_j -Terme wieder

$$\rho_{1/2} = \begin{pmatrix} n_{1/2} \\ n_{-1/2} \end{pmatrix} \quad \rho_{3/2} = \begin{pmatrix} n_{3/2} \\ n_{1/2} \\ n_{-1/2} \\ n_{-3/2} \end{pmatrix}.$$

Die irreduziblen Basisvektoren \hat{T}^k des 2P_j -Dubletts lauten

$${}^2P_{1/2}: \quad \hat{T}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \hat{T}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$${}^2P_{3/2}: \quad \hat{T}^0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \hat{T}^1 = \frac{1}{2\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ -1 \\ -3 \end{pmatrix} \quad \hat{T}^2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \hat{T}^3 = \frac{1}{2\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 1 \\ -3 \\ 3 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Der Monopol $k = 0$ repräsentiert die Besetzung der einzelnen Niveaus

$$\rho_{1/2}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_{1/2} + n_{-1/2})$$

$$\rho_{3/2}^0 = \frac{1}{2} (n_{3/2} + n_{1/2} + n_{-1/2} + n_{-3/2}).$$

Von der Orientierung des Systems spricht man im Falle $k = 1$ (Dipolmoment)

$$\rho_{1/2}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_{1/2} - n_{-1/2}) = 2 \rho_{1/2}^0 \langle j_z \rangle$$

$$\rho_{3/2}^1 = \frac{1}{2\sqrt{5}} (3n_{3/2} + n_{1/2} - n_{-1/2} - 3n_{-3/2}) = \frac{2}{\sqrt{5}} \rho_{3/2}^0 \langle j_z \rangle .$$

Multipolkomponenten $k \geq 2$ existieren hier nur im ${}^2P_{3/2}$ -Zustand. Man erhält für das Alignment (Quadrupolmoment $k = 2$)

$$\rho_{3/2}^2 = \frac{1}{6} \sum_m [3m^2 - j(j+1)] n_m = \frac{1}{3} \rho_{3/2}^0 \langle 3j_z^2 - j^2 \rangle .$$

Das Oktupolmoment $k = 3$ tritt im optischen Stoß nicht auf

$$\rho_{3/2}^3 = \frac{1}{3\sqrt{5}} \sum_m m [5m^2 - 1 - 3j(j+1)] n_m = \frac{2}{3\sqrt{5}} \rho_{3/2}^0 \langle j_z(j_z^2 - 1 - 3j^2) \rangle$$

Diese Multipolkomponenten sind mit den experimentell bestimmbaren Größen der Polarisation

$$P^\sigma = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}} \quad P^\pi = \frac{I_\sigma - I_\pi}{I_\sigma + I_\pi} \quad I_\sigma = I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}$$

durch folgende Relationen verbunden

$$P^\sigma \equiv \tau_j^{1j} = \frac{\rho_j^1}{\rho_j^0} = c_j \langle j_z \rangle \quad c_{1/2} = 2, \quad c_{3/2} = \frac{2}{\sqrt{5}}$$

$$\frac{4P^\pi}{3 + P^\pi} \equiv -\tau_{3/2}^2 = -\frac{\rho_{3/2}^2}{\rho_{3/2}^0} = -\frac{1}{3} \langle 3j_z^2 - j(j+1) \rangle$$

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Polarisation der Alkaliatome durch die normierten Multipolkomponenten τ_j^k beschrieben.

5.2 ORIENTIERUNG UND ALIGNMENT

Zur Untersuchung der Polarisation des Alkalis nach dem optischen Stoß benötigt man die Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Zeemanniveaus. Diese Information ist in den optischen Stoßquerschnitten für Übergänge vom Grund- $|j_0 m_0\rangle$ zum angeregten Zustand $|j m\rangle$ enthalten. Da der Grundzustand unpolarisiert ist, wird über die Quantenzahl m_0 gemittelt. Aus den relevanten optischen Stoßquerschnitten (Kapitel 2.6.1)

$$\sigma(j_0 \rightarrow j, m, \Delta\omega, \hat{e}) ,$$

wurde für alle Systeme die Orientierung des $^2P_{1/2}$ - und des $^2P_{3/2}$ -Zustandes mit zirkular polarisiertem Licht $\sigma = +1$ und das Alignment des $^2P_{3/2}$ -Zustandes mit linear polarisiertem Licht $\sigma = 0$ berechnet. Mittelung über alle Stoßenergien, entsprechend einer Maxwellverteilung zur Temperatur T, liefert die gewünschten thermisch gemittelten Multipolkomponenten in Abhängigkeit von der anregenden Laserfrequenz.

5.2.1 ALKALI-HELIUMSYSTEME

Die folgenden Abbildungen 16, 17 und 18 zeigen für alle Alkali-Heliumsysteme die spektrale Abhängigkeit der thermisch gemittelten ($T = 400$ K) normierten Multipolkomponenten $\tau_{1/2}^1$, $\tau_{3/2}^1$ (Orientierung) und $\tau_{3/2}^2$ (Alignment) nach dem optischen Stoß.

Für das Resultat der Depolarisation des Systems während eines Stoßes als Folge der rotierenden Molekülachse sind nichtadiabatische Kopplungen in diesem Prozess ebenfalls von Bedeutung. Die Mischung der Zustände führt zu Polarisationstransfer. Dementsprechend erwartet man auch einen Einfluß der Feinstrukturaufspaltung auf die Orientierung und das Alignment der Alkaliatome.

Im blauen Flügel des Spektrums ($\Delta\omega_{3/2} > 0$) wird, wie mehrfach erwähnt, nur der molekulare $^2\Sigma^+$ -Term angeregt. Generell ist von Interesse, daß hier Polarisation

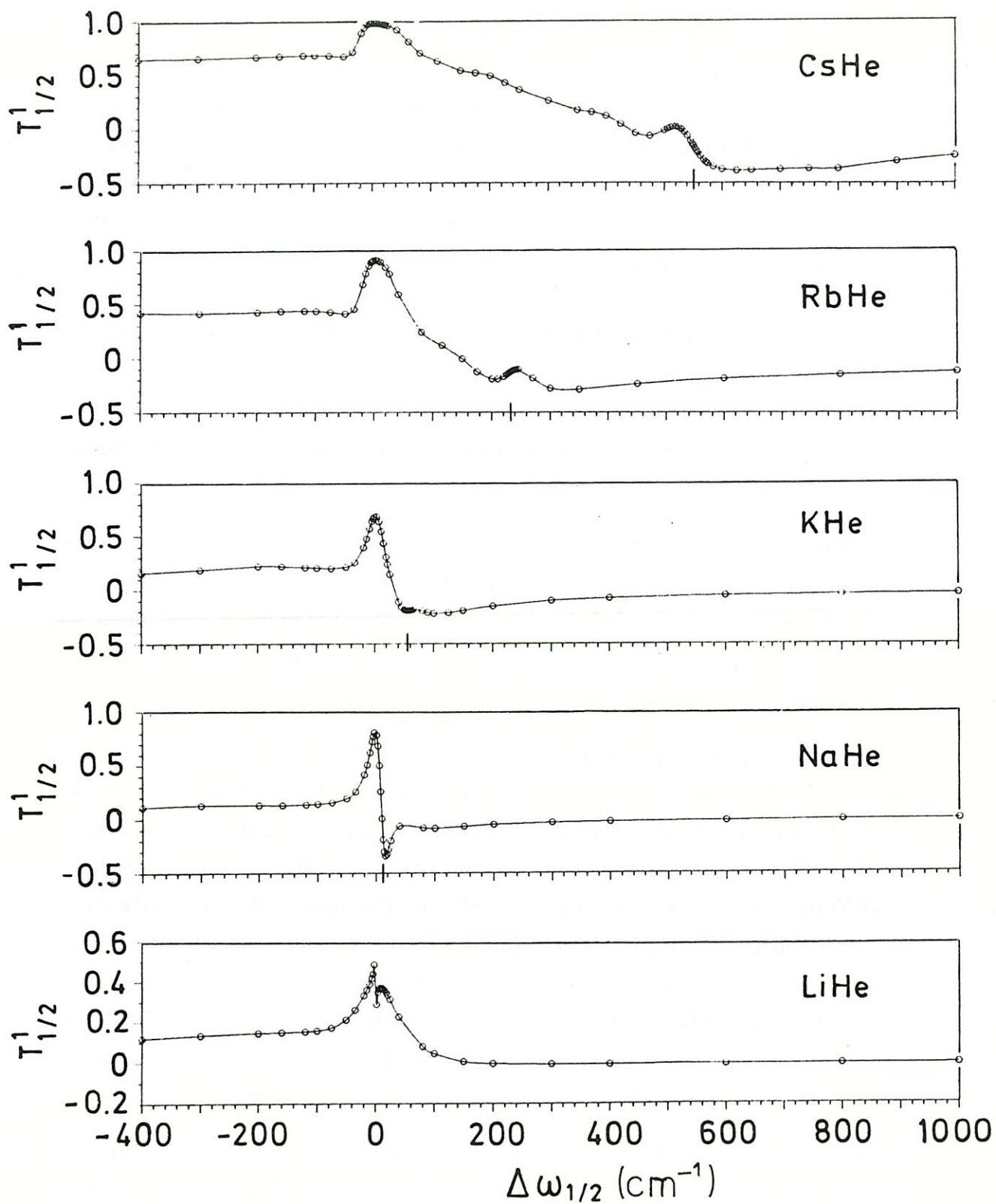


Abb.16: Die Orientierung der Alkali-Heliumsysteme im $^2P_{1/2}$ -Zustand

des Lichtes und Polarisation des Atoms von unterschiedlichem Vorzeichen sind. Die Orientierung des ${}^2P_{1/2}$ -Zustandes (Abb.16) in diesem Flügel zeigt für die Systeme KHe, RbHe und CsHe um die D_2 -Resonanz ein charakteristisches Verhalten mit geringerer Restpolarisation. Wie noch im nächsten Kapitel ausführlich dargelegt werden wird, erklärt sich diese Polarisation durch Transfer vom freien ${}^2P_{3/2}$ -Zustand. Durch die große Feinstrukturaufspaltung spielt in RbHe und CsHe der Polarisationstransfer aber nur eine geringe Rolle. Für größere $\Delta\omega_{3/2}$ kommt es mit zunehmendem Beitrag der Stoßpaaranregung zu einem Anwachsen (absolut gesehen) der Polarisation, die allerdings bei größerem $\Delta\omega_{3/2}$ mehr oder minder schnell absinkt, um bei noch größerem Detuning den Grenzwert Null anzustreben. Letzteres ist als Folge des zunehmend geringeren Kernabstandes bei der Anregung zu sehen, der zu völligem Verschwinden der Orientierung führt.

LiHe, NaHe und KHe kommen diesem Grenzwert schon bei relativ kleinen Detunings $\Delta\omega_{3/2}$ nahe. In RbHe und CsHe ist zwar der Trend zu erkennen, der Grenzwert selbst wird aber bei den hier untersuchten Frequenzen nicht mehr erreicht. Auch bei großem Detuning kommt es nicht zum völligen Verschwinden der Orientierung.

Die Orientierung des ${}^2P_{1/2}$ -Zustandes auf der roten Seite der D_1 -Resonanz, ist in LiHe und NaHe etwa gleich ($\approx .1$) und hat das gleiche Vorzeichen wie die Polarisation des Lichtes. In den drei Systemen KHe, RbHe und CsHe ist die elektrostatische Wechselwirkung ΔV kleiner als in LiHe und NaHe, die Potentialminima der Π -Terme nehmen mit der Ordnungszahl ab. Der Bahndrehimpuls entkoppelt dann eher von der Achse und bleibt anschließend stationär entsprechend dem freien Atom. Je schneller diese Entkopplung geschieht, desto geringer ist die Depolarisation. Dementsprechend nimmt die (positive) Orientierung des ${}^2P_{1/2}$ -Zustandes auf der roten Seite des Spektrums mit wachsender Feinstrukturaufspaltung von KHe ($\approx .15$) über RbHe ($\approx .4$) bis CsHe ($\approx .65$) zu.

Interessant ist es, daß im roten Flügel bis kurz vor der D_1 -Resonanz die Orientierung in allen Systemen nahezu frequenzunabhängig ist, während im blauen Flügel die Kurve von einem Minimum nach der D_2 -Resonanz mehr oder weniger langsam ansteigt um bei großen Detunings wiederum konstant zu verlaufen. Ein stark frequenzabhängiges Verhalten ist aber auf beiden Seiten und zwischen den

Resonanzen zu beobachten. An der D_1 -Resonanz wird ein Maximum erreicht, das in CsHe und näherungsweise auch in RbHe den Wert eins annimmt. Dies entspricht einer ausschließlichen Besetzung des Zeemanniveaus $m = 1/2$ des freien Atoms für Anregung mit $\sigma = +1$. Hier zeigt sich, daß wie bei einem isolierten $^2P_{1/2}$ -Zustand durch die große Feinstrukturaufspaltung die Neigung der beiden Systeme zur Depolarisation gering ist. In NaHe und KHe verringert sich der Wert des Maximums dagegen durch die Möglichkeit der Kopplung zu benachbarten Zuständen. Für das LiHe-System sind detaillierte Aussagen im Bereich der Resonanzen schwierig, da die D_1 - und D_2 -Linien sehr dicht beieinander liegen und keine Frequenzpunkte dazwischen untersucht wurden.

Die Orientierung nimmt in allen Systemen nach der D_1 -Resonanz mit wachsendem Detuning ab, durchläuft den Wert Null und nimmt, wie oben beschrieben, mit geändertem Vorzeichen schließlich wieder zu. Dies ist die Folge des wachsenden Einflusses von $^2P_{3/2}$ - bzw. von $^2\Pi_{3/2}$ -Zustandes.

Ein weiterer Effekt tritt in CsHe in der Nähe der D_2 -Resonanz auf. Mit einem Detuning von $\Delta\omega_{1/2} \approx 250 - 550 \text{ cm}^{-1}$ regt man nicht nur den $^2\Pi_{3/2}$ -Term an, sondern auch das Minimum des $^2\Sigma^+$ -Terms. Interferenzen der beiden Zustände führen zu einem leicht oszillierenden Verhalten der Orientierung in diesem Bereich.

Die Orientierung des $^2P_{3/2}$ -Zustandes (Abb.17) ähnelt dem von $^2P_{1/2}$ in LiHe, NaHe und KHe weitgehend. Sowohl im blauen wie auch im roten Flügel werden die gleichen Grenzwerte erreicht. Im Gegensatz zum $^2P_{1/2}$ -Zustand bleibt die Orientierung aber über den ganzen Spektralbereich positiv - mit Ausnahme der D_1 -Resonanzen, wo sich der mit negativem Vorzeichen stattfindende Polarisationstransfer vom $^2P_{1/2}$ -Term in einem Minimum der Kurve bemerkbar macht. Die Werte der Orientierung in den D_2 -Resonanzen spiegeln durch die Abweichung vom Wert des freien Atoms $\tau_{3/2}^1 = 1.12$ die Depolarisation im Stoß wieder.

Für die Orientierung des $^2P_{3/2}$ -Zustandes von RbHe und CsHe im fernen blauen Flügel ist zu beobachten, daß der Grenzwert Null in dem hier untersuchten Frequenzbereich nicht erreicht wird. Der rote Flügel spiegelt das Ansteigen der Orientierung in der Reihe LiHe bis CsHe auf Grund der geringer werdenden elektrostatischen Wechselwirkung wieder, das schon beim $^2P_{1/2}$ -Zustand zu sehen war.

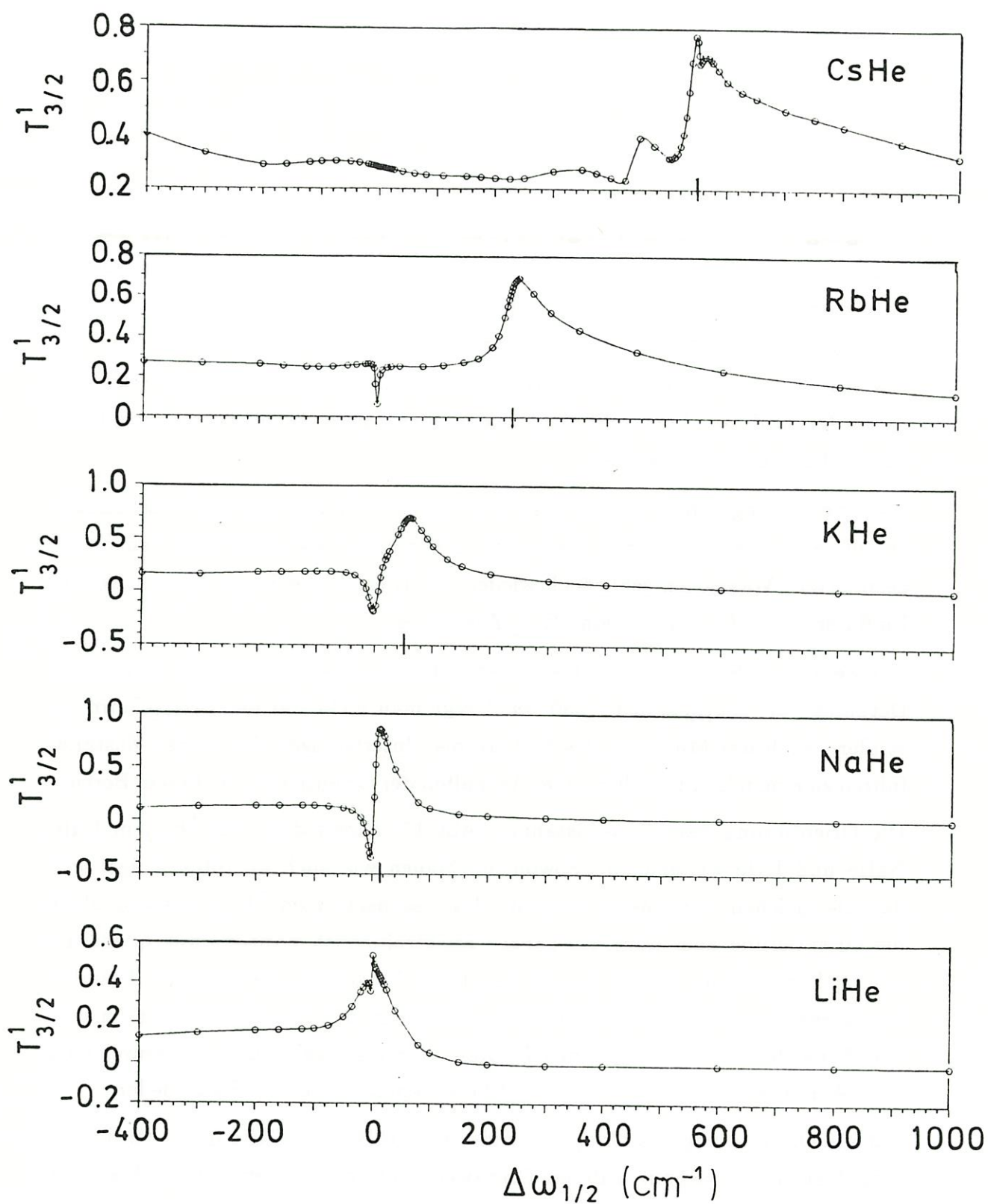


Abb.17: Die Orientierung der Alkali-Heliumsysteme im $^2P_{3/2}$ -Zustand

In RbHe zeigt sich die D_1 -Resonanz im $^2P_{3/2}$ -Zustand nur noch ganz schmal, während sie in CsHe (für die von uns betrachteten Detunings) ganz verschwindet. Der Hintergrund des Stoßpaares überwiegt hier den Einfluß des freien Atoms, das nach der Absorption eines Photons durch den nachfolgenden Stoß depolarisiert wird und in der Resonanz zur Orientierung beiträgt. Dies ist die Folge der praktisch Null werdenden Querschnitte für Feinstrukturübergänge.

CsHe zeigt im $^2P_{3/2}$ -Zustand durch die stark variierende Orientierung in diesem Frequenzbereich von $\Delta\omega_{1/2} \approx 250 - 550 \text{ cm}^{-1}$ noch klarer den Einfluß der Interferenzen. Ganz besonders macht sich das in einer 'Orientierungsspitze' kurz vor der D_2 -Resonanz bemerkbar, die deren Wert deutlich übertrifft. Weiterhin ist in CsHe im roten Flügel ein Ansteigen der Orientierung zu beobachten.

Ein Alignment (Abb.18) kommt hier nur im $^2P_{3/2}$ -Zustand vor. Es zeigt sich bei allen Systemen die Tendenz, im blauen Flügel einen konstanten Grenzwert von $\approx -1/3$ zu erreichen. Im roten Flügel ist ebenfalls ein weitgehend frequenzunabhängiges Verhalten zu beobachten. Von LiHe, mit einem Alignment von $\approx -1/3$ auf der roten Seite bis zu KHe, mit dem Wert Null, nimmt das Quadrupolmoment ab, um dann in RbHe vollständig zu verschwinden. Wieder bildet CsHe hier eine Ausnahme, das Alignment nimmt - mit negativem Vorzeichen - zu.

Alle Systeme zeigen an der Stelle der D_1 -Resonanz wie erwartet ein Alignment von Null, da Transfer vom $^2P_{1/2}$ -Zustand nicht erfolgen kann. Lediglich in der Umgebung der D_2 -Resonanz ist ein stark frequenzabhängiges Verhalten zu sehen, das Alignment wird in allen Systemen negativ. Auch hier zeigt sich in CsHe eine Spitze für das Alignment unmittelbar vor der Resonanz, die wieder durch Interferenz hervorgerufen wird und beim gleichen Detuning auftritt wie die Orientierungsspitze im $^2P_{3/2}$ -Zustand.

Das Auftreten einer großen Restpolarisation im Alignment sowohl im roten wie auch im blauen Flügel ist von besonderem Interesse im Zusammenhang mit Theorien, die eine völlige Depolarisation in den Flügeln vorhersagen. Eine ausführlichere Untersuchung des Verhaltens des Alignments erfolgt in Abschnitt 5.3.

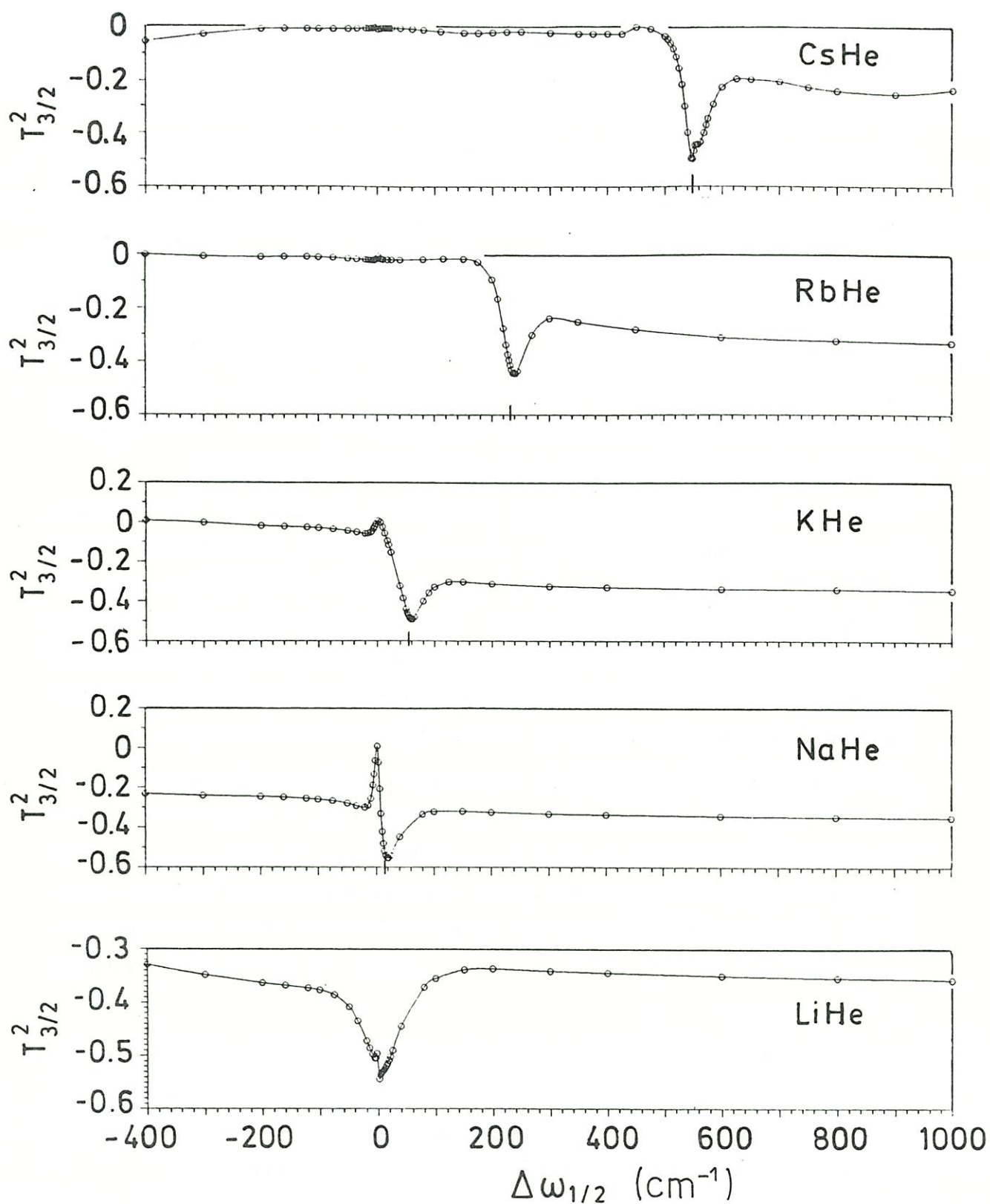


Abb.18: Das Alignment der Alkali-Heliumsysteme im $^2P_{3/2}$ -Zustand

5.2.2 NATRIUM-EDELGASSYSTEME

Die thermisch gemittelten ($T=400$ K) frequenzabhängigen normierten Komponenten der Orientierung $\tau_{1/2}^1$, $\tau_{3/2}^1$ und des Alignments $\tau_{3/2}^2$ für die Natrium-Edelgassysteme sind in Abb.19, 20 und 21 zu sehen.

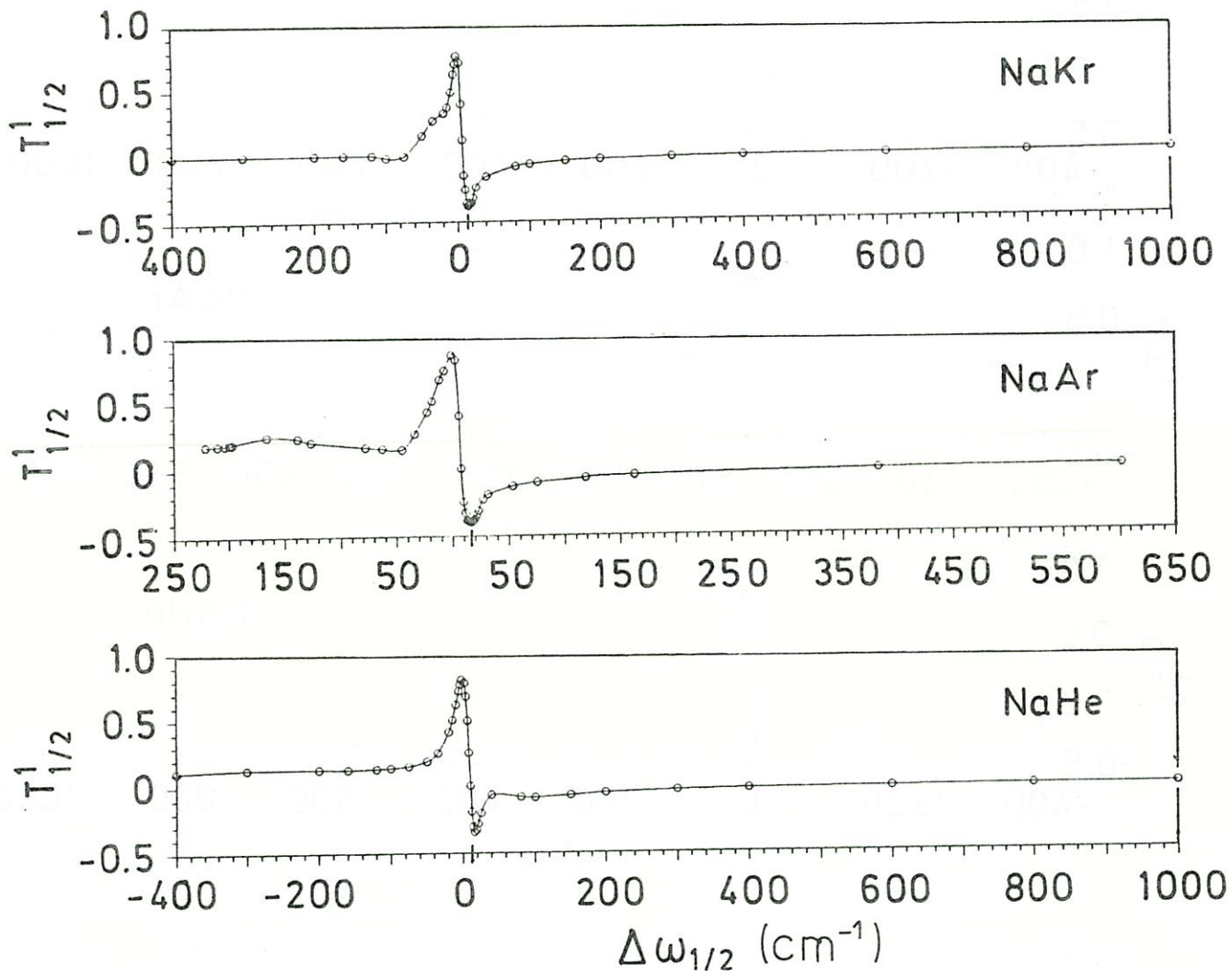


Abb.19: Die Orientierung der Natrium-Edelgassysteme im $^2P_{1/2}$ -Zustand

In diesen Systemen spielt, wie bereits erwähnt, die Polarisierbarkeit der Edelgase eine Rolle, die sich mit wachsender Ordnungszahl der Edelgasatome vor allem in einem zunehmend tieferen Potentialminimum des $^2\Pi$ -Terms bemerkbar macht.

Diese Serie zeigt - ebenso wie die Alkali-Heliumsysteme - im blauen Flügel sowohl für die Orientierung des $^2P_{1/2}$ - (Abb.19) als auch für die des $^2P_{3/2}$ -Zustandes (Abb.20) den Grenzwert Null, also vollständige Depolarisation.

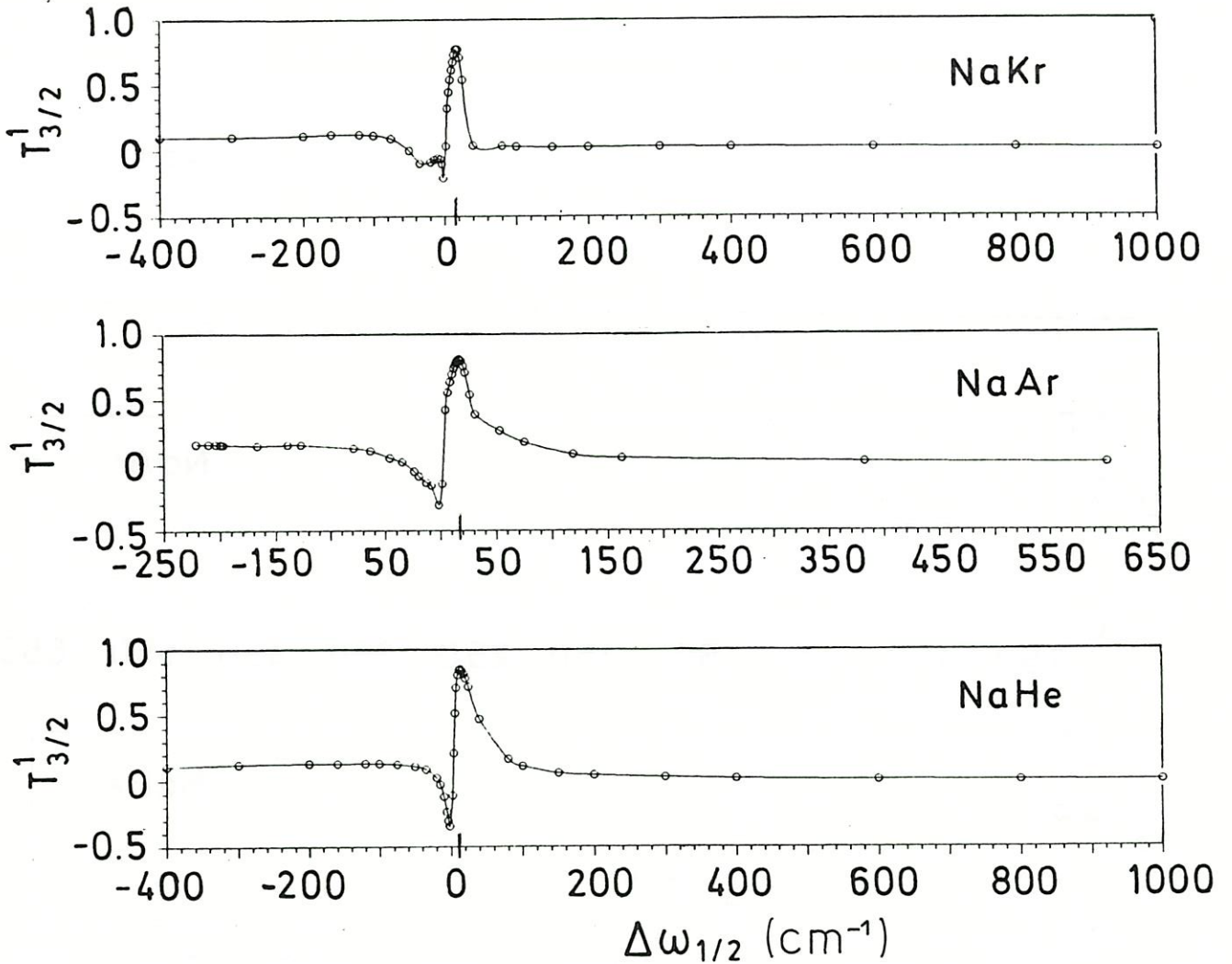


Abb.20: Die Orientierung der Natrium-Edelgassysteme im $^2P_{3/2}$ -Zustand

Das NaKr-System hat in dieser Serie das tiefste Potentialminimum. Um den Bahndrehimpuls von der rotierenden Molekülachse zu entkoppeln, benötigt man z.B. bei der Anregung höhere Energien. Bei den hier untersuchten Energien bleibt der Bahndrehimpuls während des Stoßes weitgehend an die Achse gekoppelt, das System wird vollständig depolarisiert. Dementsprechend ist die Orientierung des $^2P_{1/2}$ -Zustandes von NaKr im roten Flügel gleich Null.

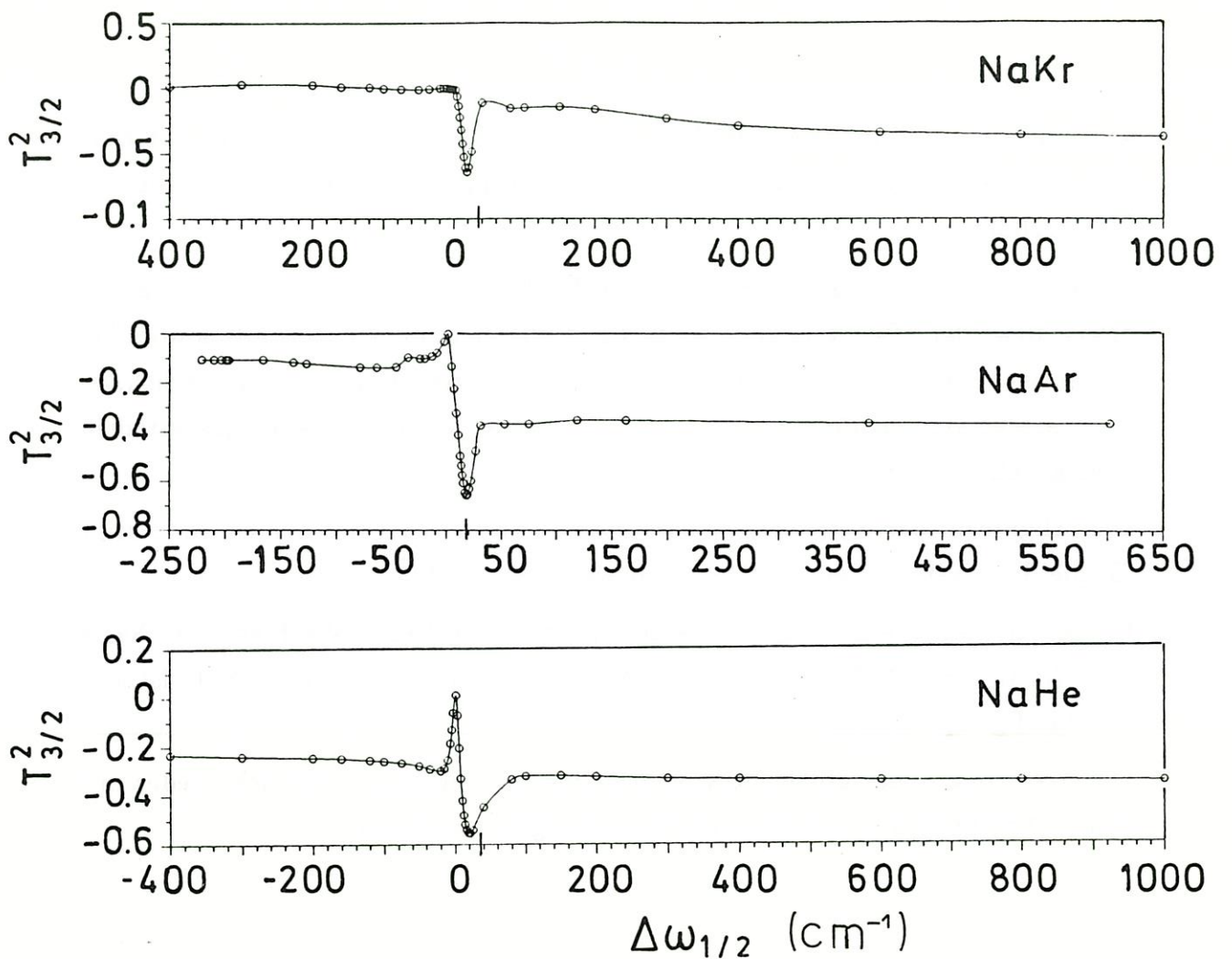


Abb.21: Das Alignment der Natrium-Edelgassysteme im ${}^2P_{3/2}$ -Zustand

In NaAr ist im roten Flügel des ${}^2P_{1/2}$ -Zustandes ein unregelmäßiger Verlauf zu sehen, der mit der starken Drehung der Molekülachse infolge der attraktiven Potentiale zusammenhängt.

Der Grenzwert der Orientierung des ${}^2P_{3/2}$ -Zustandes auf der roten Seite des Spektrums entspricht für NaHe und NaAr dem des ${}^2P_{1/2}$ -Zustandes. Bei NaKr findet sich demgegenüber noch eine geringe Restpolarisation.

Im Bereich vor der D_1 -Resonanz ist in NaAr für $\Delta\omega_{1/2} \approx -10$ bis -40 cm^{-1} andeutungsweise und in NaKr für $\Delta\omega_{1/2} \approx -20$ bis -60 cm^{-1} ganz klar der Einfluß eines Satelliten zu sehen, der die Orientierung sowohl in $^2P_{1/2}$ als auch in $^2P_{3/2}$ erhöht.

Es zeigt sich, daß in allen drei Natrium-Edelgassystemen die Orientierung der $^2P_{1/2}$ - bzw. der $^2P_{3/2}$ -Zustände weitgehend übereinstimmen. Das gilt sowohl für die fernen Flügel als auch für die Resonanzen. Letzteres ist nicht verwunderlich, da die Transferraten für Besetzung und Polarisation in den Natrium-Edelgassystemen etwa gleich groß sind.

Das Alignment der Natrium-Edelgassysteme (Abb.21) auf der blauen Seite zeigt für die drei Systeme den gleichen Grenzwert von $\approx -1/3$.

Große Unterschiede im Alignment sind im roten Flügel zu beobachten. Von NaHe über NaAr bis zu NaKr nimmt es ab. NaKr hat auch hier den Wert Null, ist also vollständig depolarisiert.

Die Erklärung dieser großen Restpolarisation im Alignment läßt sich wieder mit den in Abschnitt 5.3. entwickelten Vorstellungen vornehmen.

5.3 TRAJEKTORIENMODELL FÜR DIE DEPOLARISATION

Die Drehung der Molekülachse nach der Absorption eines Photons im optischen Stoß spielt eine entscheidende Rolle für die Depolarisation. Im 'Quasimolekül' ist der Bahndrehimpuls zunächst an die Achse gekoppelt bis (im Laufe der Dissoziation) an einem kritischen Radius R_{DC} die Corioliskopplung die Größenordnung der axialen Kopplung erreicht und der Bahndrehimpuls sich von der Achse löst. Der Entkopplungsradius R_{DC} läßt sich definieren /34/ durch die Relativgeschwindigkeit v und den Impaktparameter b . Hierbei ist

$$V_{\Sigma}(R_{DC}) - V_{\Pi}(R_{DC}) \approx \frac{hv}{b} .$$

Abb.22 zeigt die typische Situation für Depolarisation in einem optischen Stoß nach

dem Lewis-Modell. Im Punkt R_C absorbiert das 'Quasimolekül' ein Photon. Die Orientierung der Kernverbindungsachse wird durch den Winkel t_c in der Stoßebene beschrieben.

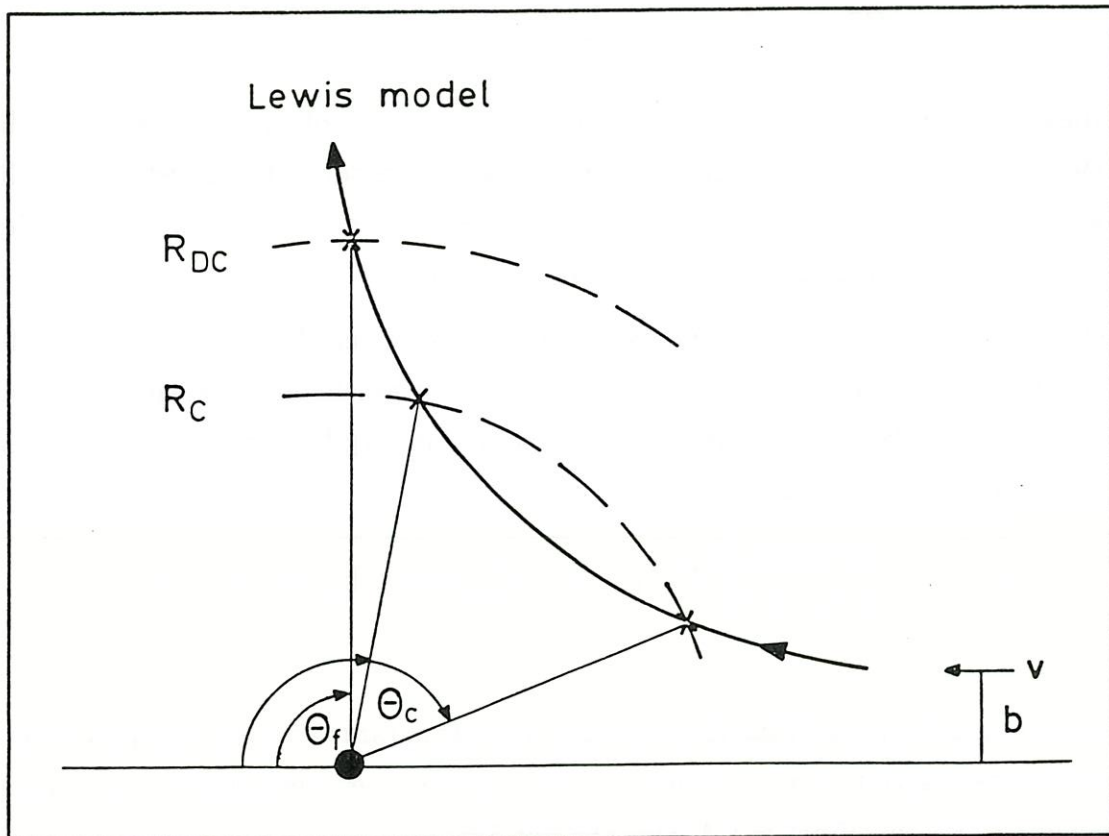


Abb.22: Das Lewis-Modell zur Depolarisation durch Stöße

b : Impaktparameter; v : Relativgeschwindigkeit

R_C : Radius, an dem der optische Übergang stattfindet

R_{DC} : Radius, an dem der Bahndrehimpuls von der Achse koppelt

θ_c : Orientierung der Kernverbindungsachse zum Stoßsystem im Punkt R_C

θ_f : Orientierung der Kernverbindungsachse zum Stoßsystem im Punkt R_{DC}

Das 'Quasimolekül' sieht bei seiner Anregung ein elektrisches Feld entlang der rotierenden Molekülachse, das in Tensorkomponenten T_r^1 durch die folgende Relation gegeben ist

$$E_\sigma = \epsilon T_\sigma^1 = \sum_q \sum_r D_{\sigma,q}^1(\alpha\beta\gamma)^* d_{q,r}^1(\theta_c) T_r^1$$

In dieser Gleichung wird das Koordinatensystem des Stoßpaares, das durch die Stoßebene xz und dem in z -Richtung zeigenden k -Vektor definiert ist, durch die Eulerwinkel α, β, γ in das raumfeste Koordinatensystem transformiert. Der Index r ist durch die Bedingung $r = \pm(\Omega_{ex} - \Omega_{gs})$ bestimmt.

Nach der Anregung rotiert das 'Quasimolekül' bis zu einem Winkel θ_f , wo jetzt die Entkopplung des Bahndrehimpulses von der Achse geschieht. Die anschließende Projektion auf das raumfeste Koordinatensystem ergibt für die Wellenfunktion eines atomaren Zustandes $|jm\rangle$

$$\phi_{j,m} \sim \sum_q \sum_r \sum_s \sum_t D_{\sigma,q}^1(\alpha\beta\gamma)^* D_{t,m}^j(\alpha\beta\gamma) d_{q,r}^1(\theta_c) d_{s,t}^j(-\theta_f)$$

Die Mittelung über die Stöße (Stoßenergie, Impaktparameter) und eine gewichtete Wechselwirkungszeit $1/v_r$, wobei v_r die radiale Geschwindigkeit am Anregungspunkt R_C ist, führt auf Ausdrücke der Form

$$\langle d_{q,r}^k(\theta_c) d_{s,t}^k(-\theta_f) \rangle$$

für die Multipole der atomaren Zustände.

Ein Grenzfall ist die vollständige adiabatische Reorientierung, $R_{DC} = \infty$. Der Bahndrehimpuls bleibt dabei an die Achse gekoppelt. Nimmt man ferner geradlinige Trajektorien an

$$\sin \theta_c = \frac{b}{R_C} \qquad \theta_f = 0$$

so kann man explizite Ausdrücke für die Multipole bekommen /19/.

Allerdings wird in den meisten Fällen eine vollständige Depolarisation der atomaren Zustände vorausgesagt, genauer des Diagonanteils der entsprechenden

Dichtematrix $\hat{\rho}$. Ein Sonderfall ist $\Omega = 1/2$, da hier Polarisation in den Nichtdiagonalelementen der Dichtematrix auftritt.

Speziell für einen Übergang $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 1$ können beide Π -Komponenten $m = \pm 1$ kohärent angeregt werden (Zeemankohärenz). Diese Kohärenz bleibt auch während des Stoßes bestehen, da die Phase nicht gestört wird.

Ähnlich erwartet man Kohärenzen bei dicht benachbarten Zuständen ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ d.h. unter der Voraussetzung, daß die Feinstrukturaufspaltung klein ist. In beiden Fällen ist eine nichtverschwindende Polarisation (im Diagonaleil von $\hat{\rho}$) unter der Annahme geradliniger Trajektorien möglich.

Eine Erweiterung des Modells geht davon aus, daß Spin S und Bahndrehimpuls L während der Rotation der Molekülachse entkoppelt sind. In der obigen Ableitung kann j dann durch L ersetzt werden. Nach Ende des Stoßes wird die relevante Wellenfunktion $\phi_{m_L m_S}$ auf die ϕ_{jm} Komponenten projiziert.

Zur Berechnung der obigen Erwartungswerte ermittelt man die Winkel θ_c und θ_f entlang numerisch bestimmter Trajektorien. Im allgemeinen werden jeweils zwei Trajektorien bei gegebenem $\Delta\omega$, b und ϵ betrachtet, entsprechend den beiden Punkten R_C , an denen sich der Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand vollzieht.

Charakteristisch für die Ergebnisse, die sich hier auf das Alignment beschränken, sind zwei Befunde, die das Verhalten in den fernen Flügeln verständlich machen.

Im blauen Flügel (Abb.23) läßt sich für das gefundene große Alignment bei Wahl realistischer Trajektorien und einen Wert von R_{DC} eine gute Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Daten erzielen. Dies zeigt, daß das Lewis-Modell eine physikalisch richtige Beschreibung der Depolarisation im optischen Stoß liefert. Ebenso sieht man, daß bereits die Annahme einer vollständig adiabatischen Umorientierung ($R_{DC} = \infty$) zu wesentlich stärkerer Depolarisation führt. Völlig unrealistisch ist jedoch der Wert Null, der sich bei Annahme einer geradlinigen Trajektorie ergibt. Der Grund hierfür ist unschwer in dem stark repulsiven angeregten ${}^2\Sigma^+$ -Term zu sehen, der zu starker Abweichung von der geradlinigen Bewegung führt.

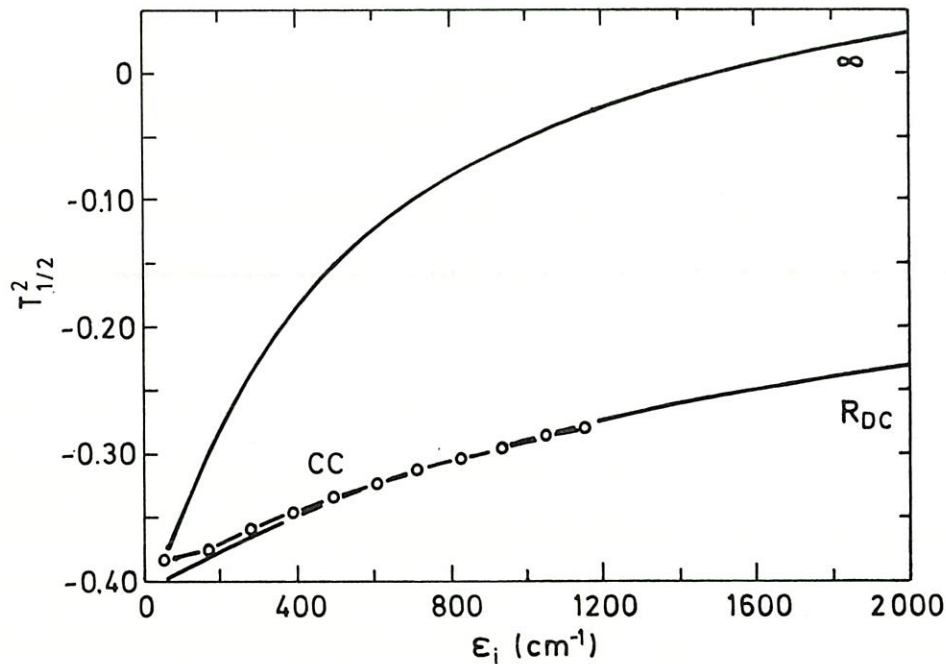


Abb.23: Das Alignment im blauen Flügel nach dem Lewis-Modell
im Vergleich zu den quantenmechanischen Ergebnissen (CC)
 R_{DC} : R_{DC} mit endlichem Wert; ∞ : $R_{DC} = \infty$

Im roten Flügel ist dagegen die Beschreibung des Lewis-Modell unzureichend, solange die adiabatischen ${}^2\Pi_{1/2}$ - und ${}^2\Pi_{3/2}$ -Terme separat behandelt werden. Qualitative Übereinstimmung erhält man bei kohärenter Anregung beider Terme (Abb.24), was insbesondere der Fall ist, wenn man den Spin während des Stoßes als abgekoppelt ansieht.

Der Vergleich mit den quantenmechanischen Daten zeigt also, daß die Annahme der vollständigen adiabatischen Reorientierung und geradlinige Trajektorien völlig falsche Voraussagen für das Alignment sowohl im roten als auch im blauen Flügel macht. Andererseits können aber die gefundenen beträchtlichen Restpolarisationen im Alignment mit Charakteristiken der beteiligten Potentiale in Verbindung gebracht werden.

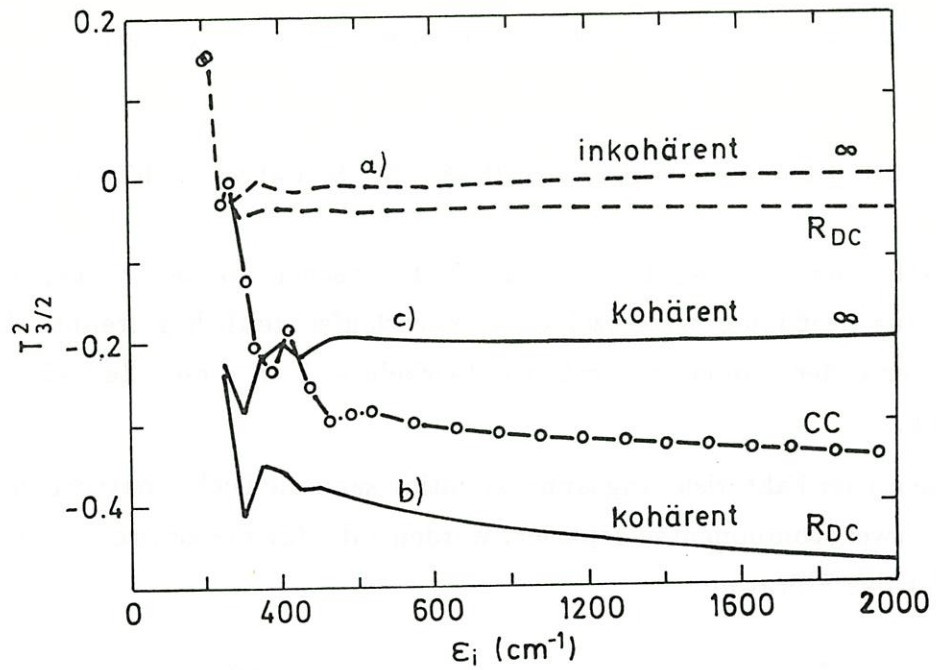


Abb.24: Das Alignment im roten Flügel nach dem Lewis-Modell im Vergleich zu den quantenmechanischen Ergebnissen (CC)

- a) inkohärente Anregung
- b) kohärente Anregung mit endlichem R_{DC}
- c) kohärente Anregung mit $R_{DC} = \infty$

6 ANALYSE DER OPTISCHEN STÖSSE BEI RESONANTER ANREGUNG

6.1 THEORIE DER SPEKTRALEN LINIENFORM IM IMPAKTBEREICH

Im Impaktbereich, $\Delta\omega \ll 1/\tau_c$, ist die Zeit zwischen starken Stößen lang im Vergleich zur Stoßdauer τ_c ; einzelne Stöße verlaufen zeitlich getrennt. Die Erwartungswerte der atomaren Größen entwickeln sich in dieser Zeitskala τ_c nur geringfügig.

Entsprechend der Faktorisierungsapproximation kann die Dichtematrix $\hat{\rho}$ in diesem Bereich in zwei Komponenten separiert werden - die für das optisch-aktive Atom und die für das Störatom

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_{Atom} \otimes \hat{\rho}_{St\ddot{a}ratom} \simeq \hat{\rho}_{Atom} \otimes \hat{\rho}_{St\ddot{a}ratom}^{eq}$$

Beide Ensembles sind statistisch unabhängig voneinander. Korrelationen der beiden Systeme, die während des Stoßes aufgebaut werden, beeinflussen die Zustände der Störatome nicht wesentlich. Sie sind im Gleichgewicht. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird die Dichtematrix des aktiven Atoms $\hat{\rho}_{Atom}$ mit $\hat{\rho}$ bezeichnet.

Die zeitliche Entwicklung der atomaren Dichtematrix ist durch die Liouville-Gleichung gegeben

$$\dot{\hat{\rho}} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] - \hat{\Gamma} \hat{\rho}$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} des Systems setzt sich zusammen

- aus dem diagonalen Hamiltonoperator des ungestörten Systems \hat{H}^0 , der Eigenwerte E_j hat,
- dem elektrischen Dipoloperator \hat{H}^{em} , der den Grundzustand mit den angeregten Zuständen koppelt, also nichtdiagonal ist

$$\hat{H}^{em} = \hat{\mu} \mathbf{E}_\sigma(t) = \mu_\sigma E_0 \cos \omega t ,$$

- dem ebenfalls diagonalen Störoperator $\hat{V}(t)$, der zunächst nur elastische Stöße beinhalten soll.

Die Matrix $\hat{\Gamma}$ beschreibt die spontane Emission.

In einem Drei-Niveau-System, wie es im Alkaliatom (ohne Berücksichtigung der magnetischen Quantenzahl m_j) vorliegt, erhält man sechs miteinander gekoppelte Gleichungen

$$\dot{\rho}_{11} = -\frac{2i}{\hbar} \Im \left\{ \sum_j \hat{H}_{1j}^{em} \rho_{j1} \right\} + \sum_{j \neq 1} \Gamma_j \rho_{jj}$$

$$\dot{\rho}_{jj} = \frac{2i}{\hbar} \Im \{ \hat{H}_{1j}^{em} \rho_{j1} \} - \Gamma_j \rho_{jj}$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{1j} = & -\frac{i}{\hbar} \{ E_1 - E_j \} \rho_{1j} - \frac{i}{\hbar} \{ V_1(t) - V_j(t) \} \rho_{1j} \\ & + \frac{i}{\hbar} \{ \hat{H}_{1j}^{em} (\rho_{11} - \rho_{jj}) - \hat{H}_{1j}^{em} \rho_{j'j} \} - \frac{1}{2} \Gamma_j \rho_{1j} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{jj'} = & -\frac{i}{\hbar} \{ E_j - E_{j'} \} \rho_{jj'} - \frac{i}{\hbar} \{ V_j(t) - V_{j'}(t) \} \rho_{jj'} \\ & + \frac{i}{\hbar} \{ \hat{H}_{1j'}^{em} \rho_{j1} - \hat{H}_{j'1}^{em} \rho_{1j'} \} - \frac{1}{2} \{ \Gamma_j + \Gamma_{j'} \} \rho_{jj'} \end{aligned}$$

Das Matrixelement ρ_{23} kommt - über das Nichtdiagonalelement ρ_{1j} - in den Diagonalelementen in zweiter Ordnung im elektrischen Feld vor. Bei den hier betrachteten schwachen Feldern ist es für ρ_{1j} nur nötig, Terme bis zur ersten Ordnung zu berücksichtigen, ρ_{23} kann in den Nichtdiagonalelementen vernachlässigt werden. Induzierte Emission ist ebenfalls ohne Bedeutung. Im Nichtdiagonalelement gilt dann $\rho_{11} - \rho_{jj} \approx \rho_{11}$.

Um die zeitliche Änderung von ρ durch elastische Stöße zu berechnen, kann man in dem Ausdruck ($\hbar\omega_j = E_j - E_1$)

$$\rho_{1j}(t) = \rho_{1j}(0) e^{i\omega_j t - i \int^t \Delta V_{1j}(\tau) d\tau / \hbar - \frac{1}{2} \Gamma_j t}$$

eine Mittelung über alle Störgasatome vornehmen und erhält dann

$$\rho_{1j}(t) = \rho_{1j}(0) e^{i\omega_j t + i\phi_{1j}^c t - \frac{1}{2} \Gamma_j t},$$

wobei $\phi_{1j}^c = \delta_j^c + i\gamma_j^c/2$ die Linienverschiebung δ_j^c und -verbreiterung γ_j^c beschreibt. Hierbei ist γ_j^c als FWHM definiert.

In der rotating-wave-approximation

$$\hat{H}^{em} = \frac{1}{2} \mu E_0 e^{i\omega t}$$

ergibt sich dann für die so gemittelten ρ ($\Delta\omega_j = \omega_j - \omega$)

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{jj} &= \frac{i}{\hbar} \Im \{ \mu E_0 \rho_{j1} \} - \{ \Gamma_j + \gamma_j \} \rho_{jj} + \gamma_{j' \rightarrow j} \rho_{j'j'} \\ \dot{\rho}_{1j} &= \frac{i}{2\hbar} \mu E_0 \rho_{11} - \frac{1}{2} \{ \Gamma_j + \gamma_j^c \} \rho_{1j} + i \{ \Delta\omega_j + \delta_j^c \} \rho_{1j} + \gamma_{j' \rightarrow j}^c \rho_{1j'} \end{aligned}$$

In der letzten Gleichung wurden auch inelastische Stöße berücksichtigt, die bei den hier untersuchten Prozessen eine entscheidende Rolle spielen. Da die Diagonalelemente der Dichtematrix die Besetzung der Zustände repräsentieren, beschreiben Relaxationsraten γ_j , bzw. Transferraten $\gamma_{j' \rightarrow j}$ die Entvölkerung der Niveaus bzw. den Übertrag an Besetzung. Die Nichtdiagonalelemente werden durch die - auf Grund der inelastischen Stöße - veränderte Lebensdauer des angeregten Zustandes ebenfalls beeinflusst. Der Zusammenhang der Relaxationsmatrix $\hat{\gamma}$ mit der Streumatrix \hat{S} ist durch folgende Gleichung gegeben

$$-\hat{\gamma}\hat{\rho} = 2\pi n \int_0^\infty b db \langle v \hat{S} \hat{\rho} \hat{S}^\dagger - \hat{\rho} \rangle_{av}$$

$\langle \dots \rangle_{av}$: Summation über alle Partialwellen und relativen Geschwindigkeiten v ;
Mittelung über die Orientierung

In ähnlicher Weise läßt sich auch die Linienverschiebung δ verallgemeinern. Auf Grund der Isotropie der Stöße (keine bevorzugte Stoßebene) ist die Relaxationsmatrix $\hat{\gamma}$ rotationsinvariant. Die stationäre Lösung der Gleichung für ρ_{1j} zeigt, daß die Anregung der oberen Niveaus nur in der Nähe der Resonanz von Bedeutung ist

$$\rho_{1j} = -\frac{1}{2\hbar} \frac{\mu_{1j} E_0}{\Delta\omega_j + \delta_j^c + \frac{i}{2}(\gamma_j^c + \Gamma_j)} \rho_{11} .$$

Das bedeutet, bei Anregung des ersten Niveaus wird das zweite kaum bevölkert (und umgekehrt), wenn die beiden Linien deutlich getrennt sind. In der Gleichung für die Nichtdiagonalelemente braucht der letzte Term $\gamma_{j' \rightarrow j}^c \rho_{1j'}$ bei großen Werten $\Delta\omega_{j'}$ nicht berücksichtigt werden. Ebenso gilt für das Diagonalelement, daß der Transfer $\gamma_{j' \rightarrow j} \rho_{j'j'}$ auf Grund verschwindender Besetzung des mit j' gekennzeichneten Niveaus ohne Bedeutung ist. Ferner ist in den hier interessierenden Untersuchungen das Detuning sehr viel größer als die Linienverschiebung, δ wird im Folgenden vernachlässigt.

Die Gleichungen für Diagonal- und Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix, können nunmehr verallgemeinert werden auf den, in den Alkaliatomen vorliegenden Fall der $(2j + 1)$ -fachen Entartung der Niveaus

$$\rho_{11} \rightarrow \rho_{j_0 m_0, j_0 m_0} \quad \rho_{1j} \rightarrow \rho_{j_0 m_0, jm} \quad \rho_{jj} \rightarrow \rho_{jm, jm}$$

Stoßinduzierte Relaxations- und Transferraten γ_j , $\gamma_{j \rightarrow j'}$ werden jetzt durch Elemente der Relaxationsmatrix $\hat{\gamma}$ repräsentiert, die sowohl elastische wie auch inelastische Stöße beschreiben /33/

$$\gamma_j \rightarrow \sum_{j'm'} \gamma_{jm, jm}^{j'm', j'm'} \equiv \gamma_{jm} \quad \gamma_{j \rightarrow j'} \rightarrow \gamma_{jm, jm}^{j'm', j'm'} \equiv \gamma_{jm \rightarrow j'm'}$$

Der Einfluß der elastischen und inelastischen Stöße auf $\rho_{j_0 m_0, jm}$, d.h. auf die Kopplung zwischen Grund- und angeregtem Zustand, wird jetzt durch Quench- und Transfer-Raten beschrieben

$$\gamma_{j_0 m_0, jm} \quad , \quad \gamma_{j_0 m_0, jm}^{j'_0 m'_0, j'_0 m'_0}$$

Die Matrixelemente des elektrischen Dipoloperators bestimmen die Anregungswahrscheinlichkeiten der oberen Zustände in Abhängigkeit von der Polarisation σ des Lichtes

$$\mu_{j_0 m_0 \rightarrow jm} = \langle jm | \mu_{\sigma}^1 | j_0 m_0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \mu_{0 \rightarrow 1} (-1)^{j-1-j_0} C(j_0 1 j; m_0 \sigma m)$$

wobei $\mu_{0 \rightarrow 1}$ das Matrixelement für den $S \rightarrow P$ -Übergang ist.

Man erhält damit folgende Gleichungen

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{jm,jm} &= \frac{i}{\hbar} \mathfrak{S} \left\{ E_0 \langle jm | \mu_\sigma^1 | j_0 m_0 \rangle \rho_{j_0 m_0, jm} - \Gamma_j \rho_{jm,jm} \right\} \\ &\quad - \gamma_j \rho_{jm,jm} + \sum_{j'm'} \gamma_{j'm' \rightarrow jm} \rho_{j'm', j'm'} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{j_0 m_0, jm} &= \frac{i}{2\hbar} E_0 \langle jm | \mu_\sigma^1 | j_0 m_0 \rangle \rho_{j_0 m_0, j_0 m_0} + i\Delta\omega_j \rho_{j_0 m_0, jm} \\ &\quad - \frac{1}{2} \left\{ \Gamma_j + \gamma_{j_0 m_0, jm}^c \right\} \rho_{j_0 m_0, jm} + \sum_{j'm'm'_0} \gamma_{j_0 m'_0 j'm'}^{j_0 m_0 jm} \rho_{j_0 m'_0, j'm'} \end{aligned}$$

Diese Gleichungen können entsprechend den folgenden Beziehungen in Multipolkomponenten entwickelt werden

$$\rho_{jm, j'm'} = \sum_{kq} (-1)^{k-j'-m} C(jj'k; -mm'q) \rho_{jj'}^{kq}$$

Spontane Emission mit der Rate Γ_j betrifft alle Multipole gleich. Da außerdem die Relaxationsmatrix $\hat{\gamma}$ rotationsinvariant ist, ändern sich alle Multipole unabhängig voneinander. Die zu den Diagonaltermen gehörenden Multipolkomponenten $\rho_{jj}^{k0} \rightarrow \rho_j^k$ ändern sich mit Relaxationsraten γ_j^k und Transferraten $\gamma_{j \rightarrow j'}^k$

$$\gamma_{j \rightarrow j'}^k = \sum_{mm'} (-1)^{j-j'} C(jjk; -mm0) C(j'j'k; -m'm'0) \gamma_{jm \rightarrow j'm'}$$

$$\gamma_j^k = \sum_{j'} \gamma_{j \rightarrow j'}^k$$

während im Nichtdiagonalterm

$$\gamma^k \begin{pmatrix} j'_0 & j' \\ j_0 & j \end{pmatrix} = \sum_{\text{alle } m} (-1)^{j-j'} C(j_0 j k; -m_0 m q) C(j'_0 j' k; -m'_0 m' q) \gamma_{j_0 m_0, j' m'}$$

vorkommt. Aus den Relaxationsraten γ^k ergeben sich die Transferraten γ^k durch ein zusätzliches Vorzeichen.

Die angegebenen Raten lassen sich aus den feldfreien Streumatrizen für Übergänge zwischen den Zeemanniveaus bestimmen, die bei der Berechnung der Feinstrukturübergänge ermittelt werden.

Experimentell bestimmte Transferraten $\gamma_{j \rightarrow j'}$ beziehen sich häufig auf die Besetzungszahlen der Zustände. Sie sind mit denen in der Multipoldarstellung äquivalenten $\gamma_{j \rightarrow j'}^0$ korreliert durch

$$\gamma_{j \rightarrow j'} = \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \gamma_{j \rightarrow j'}^0.$$

Damit ergibt sich für die zeitliche Entwicklung der Multipolkomponenten folgende Gleichung

$$\dot{\rho}_{j_0 j}^{kq} = s_{j_0 j}^{kq} + i\Delta\omega_j \rho_{j_0 j}^{kq} - \frac{1}{2} [\Gamma_j + \gamma_{j_0 j}^{k,c}] \rho_{j_0 j}^{kq} + \sum_{j' \neq j} \gamma^{kq,c} \begin{pmatrix} j_0 & j \\ j_0 & j' \end{pmatrix} \rho_{j_0 j'}^{kq}$$

$$\dot{\rho}_j^k = s_j^k (\Delta\omega_j) - \Gamma_j \rho_j^k - \gamma_j^k \rho_j^k + \sum_{j' \neq j} \gamma_{j'}^k \rho_{j'}^k$$

Auf Grund des Erzeugungsterms und des als unpolarisiert angenommenen Grundzustandes ist $\rho_{j_0 j}^{kq}$ aber nur von Null verschieden für $k = 1$ und $q = \sigma$ entsprechend der Polarisation des Lichtes. Für die Multipolkomponenten ρ_j^k ergibt sich allgemein $k \leq 2$ (d.h. Orientierung und Alignment), jedoch für $j = 1/2$ nur $k \leq 1$.

Die Produktionsterme $s_{j_0 j}^{1\sigma}$ und s_j^k beschreiben die Anregung des Multipole $\rho_{j_0 j}^{1\sigma}$ und ρ_j^k durch den optischen Stoß

$$s_{j_0 j}^{1\sigma} = \frac{i}{6\hbar} \mu_{0 \rightarrow 1} E_0 (-1)^{1-j-j_0} \sqrt{\frac{2j+1}{2}} \rho_{j_0}^0$$

$$s_j^k (\Delta\omega_j) = \frac{i}{\hbar} \mu_{0 \rightarrow 1} E_0 (-1)^{j-1-j_0} \sqrt{\frac{1}{2j+1}}$$

$$\times \sum_m (-1)^{k-j-m} C(jjk; -mm0) [C(j_0 1 j; m_0 \sigma m)]^2 \mathfrak{S} \rho_{j_0 j}^{1\sigma}$$

Die folgende Betrachtung gilt für den Grenzfall der optischen Anregung unter Einzelstoßbedingung, also für verschwindende Dichten der Störatome $\rho_s \rightarrow 0$. Das bedeutet, daß Elemente der Dichtematrix, die durch einen Stoß zur zeitlichen Entwicklung beitragen

$$\gamma_{j_0 m_0, j m}^{j_0 m'_0, j' m'} \rho_{j_0 m_0, j m} \quad \gamma_{j_0 m'_0, j m'}^{j_0 m_0, j m} \rho_{j_0 m'_0, j m'} \quad \gamma_{j m} \rho_{j m, j m} \quad \gamma_{j m' \rightarrow j m} \rho_{j m', j m'}$$

in einer stoßfreien Näherung berechnet werden können. In diesem Fall vereinfachen sich die Gleichungen zu

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{j_0 j}^{1\sigma} &= s_{j_0 j}^{1\sigma} - \left[\frac{1}{2} \Gamma_j - i \Delta \omega_j \right] \tilde{\rho}_{j_0 j}^{1\sigma} \\ \dot{\rho}_j^k &= s_j^k(\Delta \omega_j) - \Gamma_j \tilde{\rho}_j^k \end{aligned}$$

Mit der stationären Lösung der letzten Gleichung kann die ursprüngliche ebenfalls leicht für den stationären Fall gelöst werden. Das Ergebnis lautet in der Multipoldarstellung

$$\Re \rho_{j_0 j}^{1\sigma} = \frac{s_{j_0 j}^{1\sigma}}{\frac{1}{4} \Gamma_j^2 + \Delta \omega_j^2} g(\Delta \omega_j)$$

mit

$$\begin{aligned} g(\Delta \omega_j) &= \frac{1}{2} \Gamma_j - \frac{1}{2} \frac{\frac{1}{4} \Gamma_j^2 - \Delta \omega_j^2}{\frac{1}{4} \Gamma_j^2 + \Delta \omega_j^2} \sum_{j'} \gamma_{j_0 j}^{1c} \\ &+ \sum_{j' \neq j} \frac{\frac{1}{4} \Gamma_j \Gamma_{j'} - \Delta \omega_j \Delta \omega_{j'}}{\frac{1}{4} \Gamma_{j'}^2 + \Delta \omega_{j'}^2} (-1)^{j-j'} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \gamma^{1\sigma, c} \begin{pmatrix} j_0 & j \\ j_0 & j' \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Der Produktionsterm für die Diagonalelemente reduziert sich mit dieser Lösung

$$s_j^k(\Delta \omega_j) = \frac{(\mu_{0 \rightarrow 1} E_0)^2}{6 \hbar^2} \frac{g(\Delta \omega_j)}{\frac{1}{4} \Gamma_j^2 + \Delta \omega_j^2} S_j^k \rho_{j_0}^0$$

$$S_j^k = \sqrt{\frac{1}{2}} \sum_m (-1)^{k-j-m} C(j j k; -m m 0) [C(j_0 1 j; m_0 \sigma m)]^2$$

Damit wurden die Diagonalelemente der Dichtematrix analog zu den Nichtdiagonalelementen bestimmt. In der Multipoldarstellung erhält man dann im stationären Fall - unter der Annahme, daß nur ein einziger Stoß stattfindet - das Ergebnis

$$\rho_j^k = \frac{\mu_{0 \rightarrow 1}^2 E_0^2}{6\hbar^2} \frac{\rho_{j_0}^0}{\Gamma_j} \frac{1}{\frac{1}{4}\Gamma_j^2 + \Delta\omega_j^2} \times \left[S_j^k g(\Delta\omega_j) - \frac{1}{2} S_j^k \gamma_j^k + \frac{1}{2} \sum_{j' \neq j} S_{j'}^k \gamma_{j' \rightarrow j}^k \frac{\frac{1}{4}\Gamma_j^2 + \Delta\omega_j^2}{\frac{1}{4}\Gamma_{j'}^2 + \Delta\omega_{j'}^2} \right]$$

In Tabelle 8 sind die Werte für die S_j^k , die von der Polarisation abhängen, aufgelistet

	+1	0	-1
$S_{1/2}^0$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
$S_{1/2}^1$	$\frac{1}{3}$	0	$-\frac{1}{3}$
$S_{3/2}^0$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$
$S_{3/2}^1$	$\frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{2}}$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{2}}$
$S_{3/2}^2$	$\frac{1}{3\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{1}{3\sqrt{2}}$

Tab.8: Die Anregungswahrscheinlichkeiten S_j^k

Hiermit wird in den folgenden Abschnitten die relative Fluoreszenzintensität und die Depolarisation der Alkali-Edelgassysteme - nach einem Stoß - in den Resonanzen berechnet.

6.2 RELATIVE FLUORESZENZINTENSITÄTEN $D_1/(D_1 + D_2)$

Der vorherige Abschnitt präsentiert eine Lösung der Dichtematrix im Impaktbereich unter der Voraussetzung, daß die optische Anregung durch einen einzigen Stoß beeinflußt wird. Man kann damit jetzt Voraussagen über die Umverteilung der absorbierten Strahlung nach Anregung der Resonanzen machen. Die relativen Fluoreszenzintensitäten in den Resonanzlinien werden mit denen, aus den optischen Stößen berechneten, verglichen. Zunächst erfolgt eine Transformation der Multipolkomponente ρ_j^0 zur Besetzungszahl n_j

$$n_j = \sqrt{2j+1} \rho_j^0 .$$

Für das $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis erhält man dann - unter der Voraussetzung, daß die natürliche Linienbreite sehr viel kleiner als das Detuning ist ($|\Delta\omega| \gg \Gamma_j$)

$$\frac{D_1}{D_1 + D_2} = \frac{n_{1/2}}{n_{1/2} + n_{3/2}} = \frac{\gamma_{1/2}^c - \gamma_{1/2} + \sqrt{2} \left(\frac{\Delta\omega_{1/2}}{\Delta\omega_{3/2}} \right)^2 \gamma_{3/2 \rightarrow 1/2}}{\gamma_{1/2}^c + 2 \left(\frac{\Delta\omega_{1/2}}{\Delta\omega_{3/2}} \right)^2 \gamma_{3/2}^c}$$

Diese Gleichung reduziert sich bei Anregung einer definierten Resonanz zu

$$\Delta\omega_{1/2} = 0 \quad \frac{D_1}{D_1 + D_2} = \frac{\gamma_{1/2}^c - \gamma_{1/2}}{\gamma_{1/2}^c}$$

$$\Delta\omega_{3/2} = 0 \quad \frac{D_1}{D_1 + D_2} = \frac{\gamma_{3/2 \rightarrow 1/2}}{\gamma_{3/2}^c}$$

Mit diesen Formeln lassen sich also die relativen Fluoreszenzintensitäten der getrennten Resonanzen abschätzen und mit den Ergebnissen aus den CC-Rechnungen vergleichen.

6.2.1 ALKALI-HELIUMSYSTEME

Mit den in Tabelle 9 angegebenen Wirkungsquerschnitten für Feinstrukturübergänge und Stoßverbreiterung lassen sich die $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnisse der Resonanzen entsprechend den in Abschnitt 6.1. aufgeführten Gleichungen berechnen. Die Relaxationsrate γ_j kann man in den Alkali-Heliumsystemen näherungsweise durch den Transfer $\gamma_{j \rightarrow j'}$ ersetzen, da inelastische Übergänge zu anderen Zuständen im besonderen Quenching zum Grundzustand hier nur eine geringe Rolle spielen.

	LiHe	NaHe	KHe	RbHe	CsHe
$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$	81.2	96.2	36.8	.0775	.0000769
$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}$	40.6	51.1	22.6	.0908	.0002761
$\sigma_{1/2}^c$	228 ^a	230 ^b	202 ^c	259 ^d	274 ^e
$\sigma_{3/2}^c$	228 ^a	264 ^b	268 ^c	326 ^d	381 ^e

Tab.9: Wirkungsquerschnitte für Feinstrukturübergänge, $\sigma_{j \rightarrow j'}$, und Stoßverbreiterung, σ_j^c , der Alkali-Heliumsysteme in Å^2

$\sigma_{j \rightarrow j'}$: berechnet für T=400 K

σ_j^c : experimentelle Daten: für T=400 K korrigiert

Referenzen: a) /35/; b) /36/; c) /37/; d) /38/; e) /39/

Tabelle 10 zeigt die - mit Hilfe der Faktorisierungsnäherung (FA) bestimmten Werte im Vergleich zu den Ergebnissen aus den CC-Rechnungen.

Beide Methoden liefern Werte, die mit Ausnahme von LiHe, quantitativ übereinstimmen. Da in LiHe die Feinstrukturaufspaltung so gering ist, kann man nicht mehr von einer separaten Anregung des $^2P_{1/2}$ - bzw. des $^2P_{3/2}$ -Niveaus ausgehen. Die Gleichungen sind in diesem System nicht gültig. Hinzu kommt, daß im Falle von LiHe das Netz der Frequenzen um die Resonanzen nicht fein genug ist, um die beiden Linien getrennt zu untersuchen. Die Extrapolation der CC-Rechnungen zu $\Delta\omega_j = 0$ ist mit Fehlern behaftet.

		LiHe	NaHe	KHe	RbHe	CsHe
$\Delta\omega_{1/2} = 0$	CC	.36	.59	.84	1.0	1.0
	FA	.64	.58	.82	1.0	1.0
$\Delta\omega_{3/2} = 0$	CC	.30	.19	.07	0.0	0.0
	FA	.18	.19	.08	0.0	0.0

Tab.10: Relative Fluoreszenzintensitäten der Alkali-Heliumsysteme bei resonanter Anregung
- Vergleich der CC-Rechnungen mit Näherungen im Impaktbereich

6.2.2 NATRIUM-EDELGASSYSTEME

Die Berechnung der relativen Fluoreszenzintensitäten in den Resonanzen der Natrium-Edelgassysteme erfolgt analog. Es gilt wieder annähernd $\gamma_j \approx \gamma_{j \rightarrow j'}$. Tabelle 11 stellt die benötigten Wirkungsquerschnitte für Feinstrukturübergänge und Stoßverbreiterung zusammen. Die Werte von NaAr stammen aus den mit den Düren-Potentialen berechneten Ergebnissen.

Die mit beiden Methoden ermittelten $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnisse der Natrium-Edelgassysteme sind in Tabelle 12 aufgeführt.

In diesen Systemen zeigt sich ebenfalls eine quantitative Übereinstimmung. Insbesondere gilt das für die Werte der D_2 -Resonanz. Die leichte Diskrepanz in der D_1 -Resonanz läßt sich durch die doch relativ unsicheren Stoßverbreiterungsraten γ^c erklären, die aus experimentellen Arbeiten stammen. Zum Vergleich besser geeignete theoretische Werte aus den CC-Rechnungen für die Stoßverbreiterungsraten liegen zur Zeit nicht vor.

Zusammenfassend kann man sagen, daß erwartungsgemäß die Faktorisierungsapproximation im Impaktbereich eine gute Beschreibung der $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnisse für alle Alkali-Edelgassysteme liefert.

	NaHe	NaAr	NaKr
$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$	96.2	103.	86.3
$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}$	51.1	55.	45.9
$\sigma_{1/2}^c$	230 ^a	690 ^a	683 ^b
$\sigma_{3/2}^c$	264 ^a	566 ^a	667 ^b

Tab.11: Wirkungsquerschnitte für Feinstrukturübergänge, $\sigma_{j \rightarrow j'}$, und Stoßverbreiterung, σ_j^c , der Natrium-Edelgassysteme in \AA^2

$\sigma_{j \rightarrow j'}$: berechnet für T=400 K

σ_j^c : experimentelle Daten: für T=400 K korrigiert

Referenzen: a) /36/; b) /40/;

		NaHe	NaAr	NaKr
$\Delta\omega_{1/2} = 0$	CC	.59	.82	.85
	FA	.58	.85	.87
$\Delta\omega_{3/2} = 0$	CC	.19	.11	.07
	FA	.19	.10	.07

Tab.12: Relative Fluoreszenzintensitäten der Natrium-Edelgassysteme bei resonanter Anregung
- Vergleich der CC-Rechnungen mit Näherungen im Impaktbereich

6.3 DEPOLARISATION

Die Absorption polarisierter Strahlung erzeugt im freien Alkaliatom ebenfalls Polarisation. Zirkular polarisiertes Licht führt durch die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ zu einer asymmetrischen Besetzung der angeregten Zeemanniveaus. Es wird ein Dipolmoment im System erzeugt. Linear polarisiertes Licht $\Delta m = 0$ regt in den Alkaliatomen die Zeemanterme mit $m = \pm 1/2$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit an. In diesem Fall wird ein Quadrupolmoment hervorgerufen. Abb.25 zeigt die unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Zeemanniveaus für σ^\pm - und π -polarisiertes Licht.

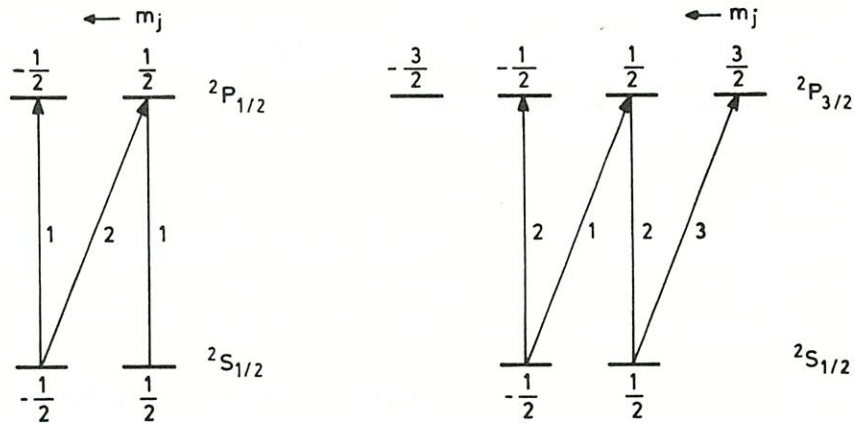


Abb.25: Die Erzeugung von Polarisation in den Alkaliatomen

Mit den folgenden Relationen erhält man die in Tabelle 13 angegebenen Werte für Orientierung und Alignment des freien Alkaliatoms

$$T_{1/2}^1 = 2\langle j_z \rangle \quad T_{3/2}^1 = \frac{2}{\sqrt{5}}\langle j_z \rangle \quad T_{3/2}^2 = \frac{1}{3}\langle 3j_z^2 - \mathbf{j}^2 \rangle .$$

Stöße gleichen die unterschiedliche Besetzung der Zeemanniveaus aus, das Alkaliatom wird depolarisiert. Für die Depolarisation des $2P_{1/2}$ - und des $2P_{3/2}$ -Zustandes sind zwei verschiedene Prozesse verantwortlich [41]. Während des Stoßes teilt sich das ursprüngliche $2P_{3/2}$ -Niveau in zwei molekulare Terme, $2\Sigma^+$ und $2\Pi_{3/2}$, deren

	+1	0	-1
$T_{1/2}^1$	1.00	0	-1.00
$T_{3/2}^1$	1.12	0	-1.12
$T_{3/2}^2$	0.50	-1.00	0.50

Tab.13: Orientierung und Alignment des freien Alkaliatoms

und ${}^2\Pi_{3/2}$, deren Phasen sich unterschiedlich ändern. Das führt im ${}^2P_{3/2}$ -Zustand zu Übergängen zwischen den Zeemanniveaus. Im ${}^2P_{1/2}$ -Zustand ist das jedoch nicht möglich. Eine Mischung des ${}^2\Pi_{1/2}$ - und des ${}^2\Pi_{3/2}$ -Terms durch Corioliskopplung ruft hier unterschiedliche Phasenänderungen hervor und mischt die Zeemanniveaus. Dieser Prozess spielt im ${}^2P_{3/2}$ -Zustand nur eine untergeordnete Rolle.

Die Depolarisation im Resonanzbereich kann ebenfalls anhand der in Abschnitt 6.1. entwickelten Lösung der Dichtematrix untersucht werden. Neben der Bedingung, daß die optische Anregung während eines Einzelstoßes erfolgt, wird weiterhin die Annahme gemacht, daß die Detuning sehr viel größer als die natürliche Linienverbreiterung ist $|\Delta\omega_j| \gg \Gamma_j$. Dann erhält man für Orientierung und Alignment folgende Ausdrücke

$$T_{1/2}^1 = \frac{\gamma_{1/2}^c - \gamma_{1/2}^1 + \sqrt{\frac{5}{2}}(\Delta\omega_{1/2}/\Delta\omega_{3/2})^2 \gamma_{3/2 \rightarrow 1/2}^1}{\gamma_{1/2}^c - \gamma_{1/2}^0 + \sqrt{2}(\Delta\omega_{1/2}/\Delta\omega_{3/2})^2 \gamma_{3/2 \rightarrow 1/2}^0}$$

$$T_{3/2}^1 = \frac{\sqrt{\frac{5}{2}}(\gamma_{3/2}^c - \gamma_{3/2}^1) + (\Delta\omega_{3/2}/\Delta\omega_{1/2})^2 \gamma_{1/2 \rightarrow 3/2}^1}{\sqrt{2}(\gamma_{3/2}^c - \gamma_{3/2}^0) + (\Delta\omega_{3/2}/\Delta\omega_{1/2})^2 \gamma_{1/2 \rightarrow 3/2}^0}$$

$$T_{3/2}^2 = -\frac{\gamma_{3/2}^c - \gamma_{3/2}^2}{\gamma_{3/2}^c - \gamma_{3/2}^0 + \sqrt{\frac{1}{2}}(\Delta\omega_{3/2}/\Delta\omega_{1/2})^2 \gamma_{1/2 \rightarrow 3/2}^0}$$

Diese Gleichungen werden reduziert, wenn man direkt die Resonanzen anregt. Für $\Delta\omega_{1/2} = 0$ ergibt sich

$$T_{1/2}^1 = \frac{\gamma_{1/2}^c - \gamma_{1/2}^1}{\gamma_{1/2}^c - \gamma_{1/2}^0}$$

$$T_{3/2}^1 = \frac{\gamma_{1/2 \rightarrow 3/2}^1}{\gamma_{1/2 \rightarrow 3/2}^0}$$

$$T_{3/2}^2 = 0$$

In der D_2 -Resonanz ($\Delta\omega_{3/2} = 0$) gilt

$$T_{1/2}^1 = \frac{\sqrt{5}}{2} \frac{\gamma_{3/2 \rightarrow 1/2}^1}{\gamma_{3/2 \rightarrow 1/2}^0}$$

$$T_{3/2}^1 = \frac{\sqrt{5}}{2} \frac{\gamma_{3/2}^c - \gamma_{3/2}^1}{\gamma_{3/2}^c - \gamma_{3/2}^0}$$

$$T_{3/2}^2 = -\frac{\gamma_{3/2}^c - \gamma_{3/2}^2}{\gamma_{3/2}^c - \gamma_{3/2}^0}$$

6.3.1 ALKALI-HELIUMSYSTEME

Mit den in Tabelle 14 aufgeführten Wirkungsquerschnitten für Feinstrukturübergänge, Depolarisation und Linienverbreiterung kann man jetzt anhand der im vorherigen Abschnitt präsentierten Gleichungen Orientierung und Alignment in den getrennten Resonanzen bestimmen.

	LiHe	NaHe	KHe	RbHe	CsHe
$\sigma_{1/2}^0$	81.2	96.2	36.8	.0775	.00007695
$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}^0$	57.4	68.0	26.0	.0548	.0000544
$\sigma_{3/2}^0$	40.6	51.1	22.6	.0908	.0002761
$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}^0$	57.4	72.3	32.0	.1284	.0003905
$\sigma_{1/2}^1$	98.8	121.8	98.2	34.1	10.0
$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}^1$	-20.1	-20.7	-4.5	-.0055	-.00000870
$\sigma_{3/2}^1$	75.0	107.9	140.6	141.3	154.4
$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}^1$	-20.1	-22.0	-5.5	-.0129	-.0000636
$\sigma_{3/2}^2$	113.7	151.0	181.3	195.1	212.7
$\sigma_{1/2}^c$	228 ^a	230 ^b	202 ^c	259 ^d	274 ^e
$\sigma_{3/2}^c$	228 ^a	264 ^b	268 ^c	326 ^d	381 ^e

Tab.14: Wirkungsquerschnitte für Relaxation σ_j^k , Transfer $\sigma_{j \rightarrow j'}^k$ und Stoßverbreiterung, σ_j^c , der Alkali-Heliumsysteme in \AA^2
 $\sigma_j^k, \sigma_{j \rightarrow j'}^k$: berechnet für T=400 K
 σ_j^c : experimentelle Daten: für T=400 K korrigiert
Referenzen: a) /30/; b) /31/; c) /32/; d) /33/; e) /34/

Die Raten γ_j^k hängen mit den thermischen Wirkungsquerschnitten durch die Beziehung $\gamma = \sigma \sqrt{8kT/\pi\mu}$ zusammen. Tabelle 15 stellt die Ergebnisse, die mit Hilfe der Faktorisierungsapproximation berechnet wurden (erster Eintrag pro Spalte), zum Vergleich mit den Werten der CC-Rechnungen in den Resonanzen (zweiter Eintrag pro Spalte).

	LiHe	NaHe	KHe	RbHe	CsHe
$\Delta\omega_{1/2} = 0$					
$T_{1/2}^1$.88, .48	.81, .80	.63, .68	.87, .91	.96, .98
$T_{3/2}^1$	-.35, .36	-.30, -.34	-.17, -.18	-.10, .16	-.16, .28
$T_{3/2}^2$	0, 0	0, 0	0, 0	0, 0	0, 0
$\Delta\omega_{3/2} = 0$					
$T_{1/2}^1$	-.39, .29	-.34, -.34	-.19, -.19	-.11, -.11	-.18, -.20
$T_{3/2}^1$.91, .54	.82, .84	.58, .58	.63, .66	.66, .68
$T_{3/2}^2$	-.61, .54	-.53, -.55	-.35, -.49	-.40, -.45	-.44, -.44

Tab.15: Polarisation der Alkali-Heliumsysteme im Impaktbereich

1.Spalte: Vorraussagen mit Hilfe der FA

2.Spalte: Ergebnisse aus den CC-Rechnungen für optische Stöße in den Resonanzen

Es zeigt sich, daß die Vorraussagen laut Faktorisierungsapproximation für die T_j^k - eingeschränkt - quantitativ übereinstimmen mit den Ergebnissen, die aus den frequenzabhängigen Orientierungen und Alignment in den D_1 - bzw. den D_2 -Resonanzen ermittelt wurden. Eine Ausnahme bildet wiederum LiHe. Erstens liegen die Resonanzlinien dicht zusammen, sodaß nicht von einer separaten Anregung gesprochen werden kann, die reduzierten Formeln sind also nicht gültig. Zweitens wurden die CC-Rechnungen in diesem Fall nicht dicht genug an den Resonanzen gemacht, insbesondere liegen keine Punkte zwischen den beiden Linien. Extrapolation führt hier zu großen Fehlern.

Generelle Diskrepanzen treten in $T_{3/2}^1$ in RbHe und CsHe auf. Hier wird sogar ein Wechsel des Vorzeichen beobachtet. In beiden Systemen ist die Feinstrukturaufspaltung relativ groß und dementsprechend sind die Wirkungsquerschnitte für die Übergänge zwischen $^2P_{1/2}$ - und $^2P_{3/2}$ -Termen sehr klein. Die nichtresonante Anregung des freien Atoms mit anschließender stoßinduzierter Mischung der Zustände wird bis zu kleinen Detunings übertroffen von der Absorption des Stoßpaares und dessen Umverteilung der Energie während der Dissoziation (Abb.16). Auch in

diesem Fall liegen die untersuchten Frequenzpunkte nicht dicht genug an der Resonanz.

6.3.2 NATRIUM-EDELGASSYSTEME

In den Natrium-Edelgassystemen erfolgt die Berechnung analog. Tabelle 16 stellt die Wirkungsquerschnitte für Relaxation und Transfer zusammen. Damit sind auch die benötigten Raten bekannt.

	NaHe	NaAr	NaKr
$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$	96.2	103	86.32
$\sigma_{1/2}^0$	96.2	103.	86.3
$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}^0$	68.0	72.8	61.0
$\sigma_{3/2}^0$	51.1	55.0	45.9
$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}^0$	72.3	77.8	64.9
$\sigma_{1/2}^1$	121.8	182.0	220.8
$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}^1$	-20.7	-26.0	-20.3
$\sigma_{3/2}^1$	107.9	231.7
$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}^1$	-22.0	-27.8	-21.6
$\sigma_{3/2}^2$	151.0	229.0	267.0
$\sigma_{1/2}^c$	230 ^a	690 ^b	683 ^c
$\sigma_{3/2}^c$	264 ^a	566 ^b	667 ^c

Tab.16: Wirkungsquerschnitte für Relaxation σ_j^k , Transfer $\sigma_{j \rightarrow j'}^k$ und Stoßverbreiterung, σ_j^c , der Natrium-Edelgassysteme in \AA^2
 $\sigma_{j \rightarrow j'}$: berechnet für T=400 K
 σ_j^c : experimentelle Daten: für T=400 K korrigiert
Referenzen: a) /31/; b) /35/;

Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

	NaHe	NaAr	NaKr
$\Delta\omega_{1/2} = 0$			
$T_{1/2}^1$.81, .80	.87, .86	.77, .75
$T_{3/2}^1$	-.30, -.34	-.36, -.31	-.33, -.21
$T_{3/2}^2$	0, 0	0, 0	0, 0
$\Delta\omega_{3/2} = 0$			
$T_{1/2}^1$	-.34, -.34	-.37, -.39	-.37, -.37
$T_{3/2}^1$.82, .84	.80, .81	.78, .77
$T_{3/2}^2$	-.53, -.55	-.66, -.66	-.64, -.64

Tab.17: Polarisation der Natrium-Edelgassysteme im Impaktbereich

1.Spalte: Vorrassagen mit Hilfe der FA

2.Spalte: Ergebnisse aus den CC-Rechnungen für optische Stöße in den Resonanzen

Beide Methoden führen in den Na-Edelgassystemen zu weitgehend übereinstimmenden Werten. Lediglich die Komponente $T_{3/2}^1$ zeigt große Differenzen. Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, überwiegt in den CC-Rechnungen der Hintergrund, der durch die Absorption des Stoßpaares hervorgerufen wird.

Die Faktorisierungsnäherung bietet eine gute Möglichkeit, die Orientierung und das Alignment der Zustände im Impaktbereich unter Einzelstoßbedingungen zu überprüfen. Prinzipiell erwartet man natürlich Übereinstimmung mit den aus den optischen Stoßquerschnitten extrapolierten Werten. Daher geben eventuelle Abweichungen Hinweise auf etwaige Ungenauigkeiten der verwendeten Querschnitte oder auf andere Ursachen wie etwa nichtresonante Anregung infolge praktisch verschwindender Feinstrukturübergänge.

7 SPEZIELLE UNTERSUCHUNGEN VON QUASIGEBUNDENEN ZUSTÄNDEN AN NAAR

In den Alkali-Edelgassystemen treten im roten Flügel quasigebundene Zustände auf ($\epsilon_f > 0$), die zu großen Wirkungsquerschnitten führen können. Es sind jedoch nur einzelne Partialwellen, die die wesentlichen Beiträge dazu leisten. Diese resonanten Partialwellen entsprechen langlebigen 'orbiting collisions' und werden durch die Zentrifugalbarriere $\ell(\ell + 1)/R^2$ hervorgerufen. Sie erhöhen die Lebensdauer der 'Quasimoleküle' um einige ($10^3 - 10^6$) Größenordnungen.

Der Einfluß der quasigebundenen Zustände auf die Ergebnisse ist besonders deutlich in den thermisch gemittelten Daten der Wirkungsquerschnitte zu sehen. Untersucht man die spektrale Abhängigkeit nicht mit der erforderlichen Auflösung (dichtes Netz von Energien), so werden die Resonanzen in der Mittelung überbewertet und verfälschen die Ergebnisse.

Andererseits zeigen aber auch die D_1/D_2 -Verhältnisse insbesondere bei einzelnen Partialwellen ausgesprochene Resonanzstrukturen. Dies kann zu extrem hohen Werten der D_1/D_2 -Verhältnisse bzw. des Inversen führen. Sicher besteht auch hier ein Zusammenhang mit den quasigebundenen Zuständen. Allerdings ist ein quasigebundener Zustand allein nicht zur Erklärung ausreichend, da - wie in Kapitel 4 diskutiert - das D_1/D_2 -Verhältnis im wesentlichen durch Kopplungen bei großen Abständen bestimmt ist. Es sei aber betont, daß bei entsprechender Mittelung über ein hinreichend enges Netz von Energiewerten Resonanzen in den thermisch gemittelten Spektren der D_1/D_2 -Verhältnisse nicht hervortreten.

Abb.26 zeigt die Situation, die zu quasigebundenen Zuständen ($\epsilon_f > 0$) führt. Die Rotationsbarriere hindert das Teilchen nach der Anregung den Bereich zwischen a und b zu verlassen, solange die kinetische Energie e_f die Barriere nicht überwiegt. In einer endlichen Zeit hat das Teilchen dann die Möglichkeit, die Barriere zu durchtunneln.

Wie aus der Streutheorie bekannt setzt sich die Streuwellenfunktion des Teilchens aus einer einlaufenden ebenen Welle und der in alle Endzustände gestreuten Welle zusammen (2.1.5.). Im eindimensionalen Fall kann man die Wellenfunktion im

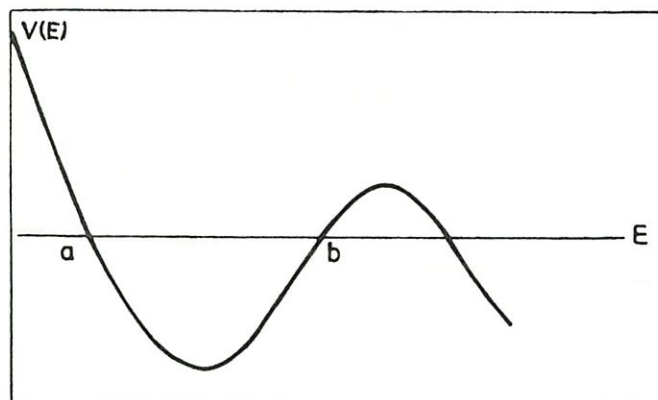


Abb.26: Quasigebundene Zustände durch die Rotationsbarriere

asymptotischen Bereich annähern durch /42/

$$\begin{aligned}
 u(R) \underset{R \rightarrow \infty}{=} & \sin\left(kR - \frac{\ell\pi}{2}\right) + \frac{i}{2} e^{i(kR - \frac{\ell\pi}{2})} T \\
 & = e^{i\eta_\ell} \sin\left(kR - \frac{1}{2}\ell\pi + \eta_\ell\right)
 \end{aligned}$$

Die Phasenverschiebung η_ℓ wird durch den Stoß hervorgerufen und ist mit der Streumatrix korreliert durch die Beziehung $S_\ell(k) = e^{2i\eta_\ell}$.

Eine detaillierte Abhandlung des Problems ist in /42/ zu finden. Hier soll nur die Lösung für den quasigebundenen Zustand angegeben werden. Es zeigt sich, daß der Eigenwert komplex ist (v: Vibrationsquantenzahl)

$$E = E_{v\ell} - i \frac{\Gamma_{v\ell}}{2}.$$

Für die Phasenverschiebung erhält man die Breit-Wigner-Form

$$\eta_\ell = \eta_\ell^0 + \arctan \left[\frac{\Gamma_{v\ell}}{2(E_{v\ell} - E)} \right]$$

Fern von den Resonanzen variiert η^0 nur langsam mit der Energie E. Wenn die Resonanzenergie $E = E_{v\ell}$ durchlaufen wird, wächst die Phasenverschiebung um π an (Abb.27), wobei die Steigung durch die Breite Γ gegeben ist.

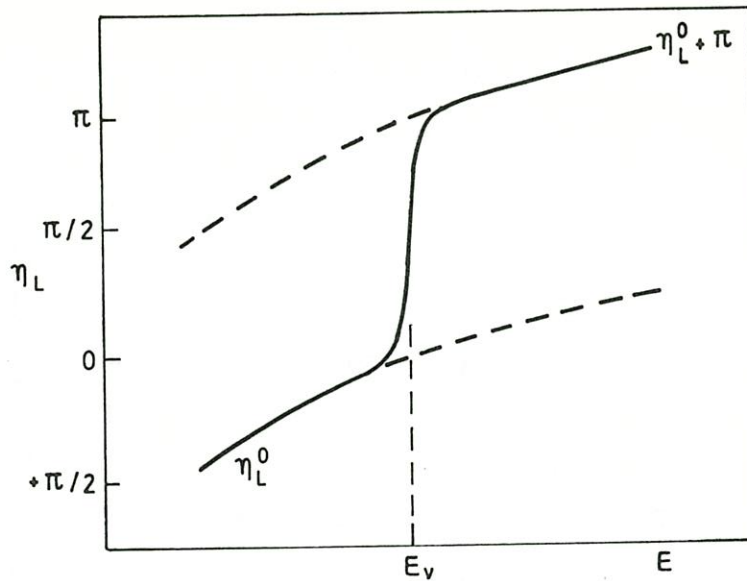


Abb.27: Änderung der Phase in der Resonanz

Dementsprechend zeigen Streuamplitude

$$f_{\ell}(\theta) = \frac{2\ell + 1}{2ik} e^{2i\eta_{\ell}} P_{\ell}(\cos \theta)$$

und damit auch der Wirkungsquerschnitt σ_{ℓ}

$$\begin{aligned} \sigma_{\ell} &= \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \eta_{\ell} \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \left\{ \sin^2 \eta_{\ell}^0 + \frac{\Gamma_{v\ell}^2 \cos 2\eta_{\ell}^0 + 2\Gamma_{v\ell}(E - E_{v\ell}) \sin 2\eta_{\ell}^0}{4(E - E_{v\ell})^2 + \Gamma_{v\ell}^2} \right\} \end{aligned}$$

ein typisches Resonanzverhalten.

Mit der Breite der Resonanz ist auch die Lebensdauer des quasigebundenen Zustandes bestimmt

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma_{v\ell}}$$

Die Resonanzen in NaAr (Düren-Potentiale) wurden für zwei Werte des Gesamtdrehimpulses, $J = 58.5, 59.5$ untersucht. Den Auswahlregeln entsprechend sind folgende Übergänge möglich

J_0	J	ℓ	$ j\rangle$	J_0	J	ℓ	$ j\rangle$
		57	$ \frac{1}{2}\rangle$			57	$ \frac{3}{2}\rangle$
58.5	57.5	57	$ \frac{3}{2}\rangle$	59.5	58.5	59	$ \frac{3}{2}\rangle$
		59	$ \frac{3}{2}\rangle$			59	$ \frac{1}{2}\rangle$
		57	$ \frac{3}{2}\rangle$			59	$ \frac{1}{2}\rangle$
58.5	58.5	59	$ \frac{3}{2}\rangle$	59.5	59.5	59	$ \frac{3}{2}\rangle$
		59	$ \frac{1}{2}\rangle$			61	$ \frac{3}{2}\rangle$
		59	$ \frac{1}{2}\rangle$			59	$ \frac{3}{2}\rangle$
58.5	59.5	59	$ \frac{3}{2}\rangle$	59.5	60.5	61	$ \frac{3}{2}\rangle$
		61	$ \frac{3}{2}\rangle$			61	$ \frac{1}{2}\rangle$

	E CC	J	ℓ	ν	E EC	Γ
$^2\Pi_{1/2}$	74.3	59.5	59	3	74.6	0.00004
	85.0	60.5	61	3	85.2	0.011
	73.3	57.5	57	4	73.3	0.06
	82.3	58.5	59	4	82.1	0.065
	89.4	59.5	59	4	89.9	0.53
	96.7	60.5	61	4	97.3	1.7
$^2\Pi_{3/2}$	79.2	58.5	57	3	79.6	0.00006
	90.3	59.5	59	3	90.2	0.0013
	101.0	60.5	59	3	100.8	0.01
	87.8	57.5	57	4	87.8	0.01
	95.9	58.5	57	4	96.2	0.13
	104.2	59.5	59	4	104.3	1.7

Tab.18: Die quasigebundenen Zustände in NaAr (Düren)
Die Energien sowie die Breiten der Resonanzen sind in cm^{-1} angegeben
CC: Ergebnisse aus den CC-Rechnungen
EC: Ergebnisse aus den Rechnungen mit elastischen Streuphasen

In Tabelle 18 sind die analysierten quasigebundenen Zustände in Spalte 1 zusammengefaßt. Es war möglich, die Resonanzen den molekularen Termen ${}^2\Pi_{1/2}$ bzw. ${}^2\Pi_{3/2}$ zuzuordnen und die Vibrationsquantenzahl der quasigebundenen Zustände zu bestimmen. Ferner zeigte sich, daß die Lage der Resonanzen nur von den Endenergien $\epsilon_f = \epsilon_i + \hbar\Delta\omega_{1/2}$ abhängt, also nicht separat von Stoßenergie oder anregender Laserfrequenz.

Am deutlichsten lassen sich die quasigebundenen Zustände in den Streumatrizen erkennen. In Abb.28 sind die quadrierten Streumatrizen des Überganges $J_0 = 58.5 \rightarrow J = 58.5$ in halblogarithmischer Darstellung für drei Kanäle $|\frac{1}{2}\ell\rangle$, $|\frac{3}{2}\ell\rangle$, $|\frac{3}{2}\ell'\rangle$ gegen die Endenergien aufgetragen.

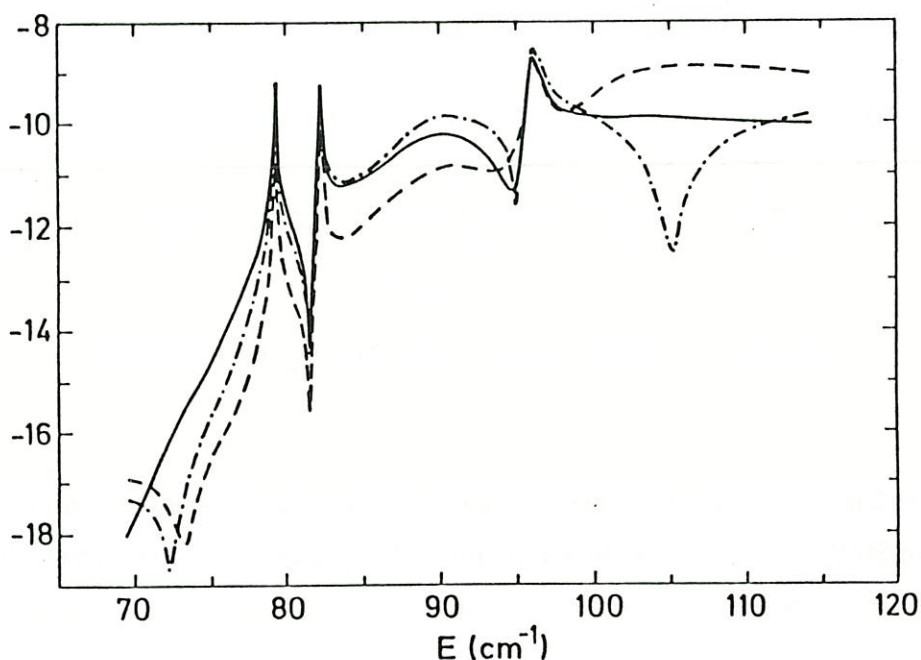


Abb.28: Die Streumatrizen

Es zeigt sich, daß die Resonanzen in allen drei Komponenten - mit im allgemeinen etwas unterschiedlichen Größen - auftauchen. Ebenso macht sich eine destruktive Interferenz der Streuwellenfunktionen benachbarter Resonanzen in diesen Zuständen bemerkbar, allerdings im allgemeinen bei etwas verschiedenen Endenergien. Zunächst überraschend war die Beobachtung, daß die Resonanzen in den Streumatrizen nicht mit denen im Fluoreszenzverhältnis D_1/D_2 bzw. D_2/D_1

übereinstimmen (Abb.29). Es stellt sich heraus, daß gerade die destruktiven Interferenzen für die großen Werte des Fluoreszenzverhältnisse im roten Flügel voll verantwortlich sind.

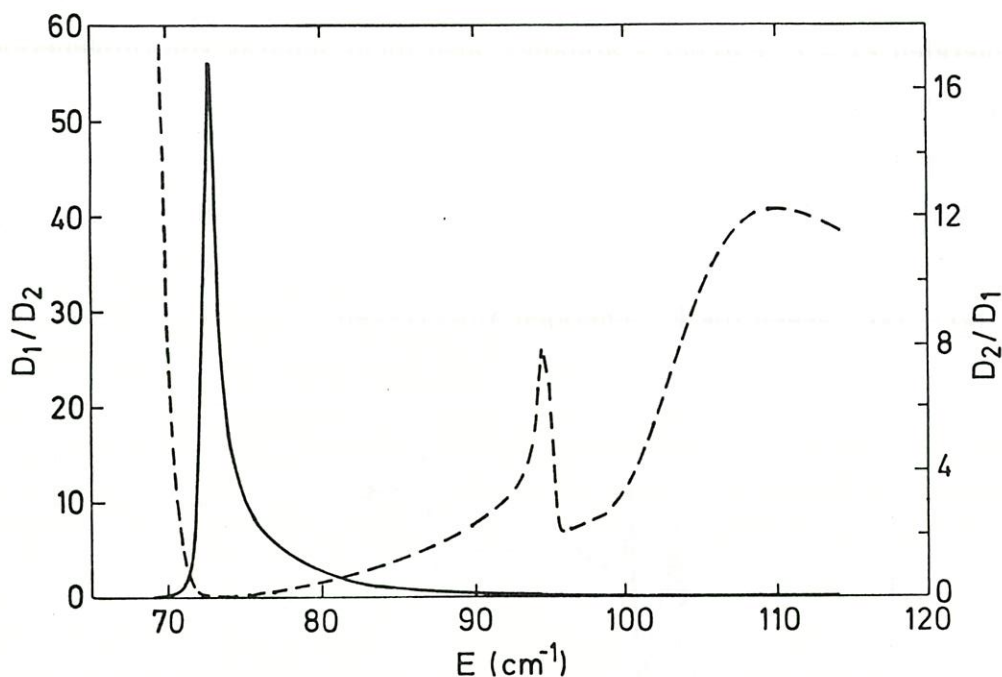


Abb.29: Resonanzen in den D_1/D_2 -Verhältnissen

Zum Vergleich mit den CC-Rechnungen wurden die Phasenverschiebungen für elastische Stöße in den molekularen Termen ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ berechnet. In Abb.30 sind diese Ergebnisse ($\sin^2 \eta_\ell$) aufgetragen.

Da hier der Drehimpuls ℓ des Quasimoleküls und der Rotationszustand J für jeden molekularen Term genau bekannt ist, erlaubt der Vergleich der 'elastischen' Resonanzenergien mit denen aus dem optischen Stoß eine direkte Zuordnung zu den molekularen Termen ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$. Tabelle 18 zeigt neben den Resonanzenergien aus den CC-Rechnungen zusätzlich die aus den elastischen Streuphasen bestimmten zum Vergleich.

Für diese elastischen Resonanzenergien wurden nun die Wellenfunktionen bei bekanntem ℓ berechnet. Die Zahl der Knoten innerhalb des attraktiven Potentials (einschließlich der Rotationsbarriere) gibt die Quantenzahl des Vibrationsniveaus.

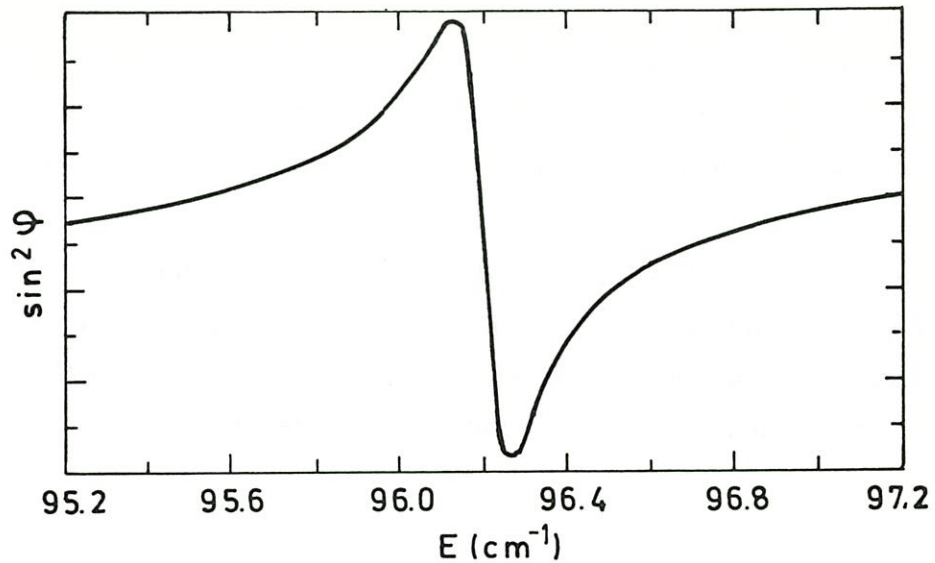


Abb.30: Die elastischen Streuphasen

In Tabelle 18 sind neben den aus den elastischen Streuphasen ermittelten Resonanzenergien auch die Breiten der Resonanzen angegeben, die eine Aussage über die Lebensdauer der quasigebundenen Zustände machen. Mit zunehmender Vibrations- und Rotationsquantenzahl kommt das Teilchen näher an den Rand des Potentialtopfes, der quasigebundene Zustand wird kurzlebiger. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, die Rotationsbarriere zu durchtunneln.

Werden die quasigebundenen Zustände durch einen optischen Stoß erreicht, so ist die Linienbreite der Resonanz größer. Sie hängt direkt von der Steigung der molekularen Terme im Franck-Condon-Gebiet ab. Dementsprechend zeigen die quasigebundenen Zustände in den CC-Rechnungen breitere Resonanzen im Vergleich zu denen aus den elastischen Stößen. Mit Hilfe der Breit-Wigner-Formel, angewandt auf die elastischen Streuphasen, wurde die Lebensdauer der Resonanz, die im ${}^2\Pi_{1/2}$ -Term mit $\ell = 59$, $v = 4$ auftritt, zu $\Gamma_{4,59} = .6 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, was einer Lebensdauer von $\approx 10^{-12} \text{ s}$ entspricht.

Neben destruktiven Interferenzen führt auch die Nähe eines geschlossenen Endkanals im optischen Stoß zu außergewöhnlich großen D_1/D_2 -Verhältnissen. Bei kleinen Kernabständen werden sowohl der ${}^2\Pi_{1/2}$ - als auch der ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand besetzt. Adiabatisch ist der ${}^2\Pi_{3/2}$ -Term mit dem ${}^2P_{3/2}$ -Zustand korreliert. Reicht jetzt die kinetische Energie des Systems nicht mehr dazu aus, dieses atomare Niveau

Niveau zu erreichen, so kann das Stoßpaar - im adiabatische Fall - nur über den $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand dissoziieren. Das bedeutet ebenfalls eine Erhöhung der Lebensdauer des Quasimoleküls, da jetzt erst ein Übergang von $^2\Pi_{3/2}$ nach $^2\Pi_{1/2}$ stattfinden muß.

Die vorangegangene Analyse zeigt, daß destruktive Interferenzen infolge benachbarter quasigebundener Zustände (Resonanzen) zur beträchtlichen Erhöhung des D_1/D_2 -Verhältnisses führen können. Die auftretenden Maxima (Minima) liegen daher nicht bei den Resonanzen, sondern nur in deren Nähe.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ J.Wolfrum and M.Schneider
'Applications of Lasers to Industrial Chemistry'
S.P.I.E.-Journal **458** 46 (1984)
- /2/ M.Braun
Diplomarbeit LMU-München (1982)
- /3/ H.-J.Foth, J.C.Polanyi, and H.H.Telle
J.Chem.Phys. **86** 5027 (1982)
- /4/ D.Imre, J.L.Kinsey, A.Sinha, and J.Krenos
J.Chem.Phys. **88** 3956 (1984)
- /5/ a) R.E.Hedges, D.L.Drummond, and A.Gallagher
Phys.Rev. A **6** 1519 (1972)
b) D.L.Drummond and A.Gallagher
J.Chem.Phys. **60** 3426 (1974)
c) G.York, R.Scheps, and A.Gallagher
J.Chem.Phys. **63** 1052 (1975)
d) R.Scheps, Ch.Ottinger, G.York, and A.Gallagher
J.Chem.Phys. **63** 2581 (1975)
- /6/ a) L.I.Gudzenko and S.I.Yakovlenko
Sov.Phys.-JETP **35** 877 (1972)
b) V.S.Lisitsa and S.I.Yakovlenko
Sov.Phys.-JETP **39** 759 (1974)
c) S.I.Yakovlenko
Sov.J.Quantum Electron. **8** 151 (1987)
- /7/ P.S.Julienne
Phys.Rev. A **26** 3299 (1982)
- /8/ a) K.C.Kulander and F.Rebentrost
Phys.Rev.Lett. **51** 1262 (1983)
b) K.C.Kulander and F.Rebentrost
J.Chem.Phys. **80** 5623 (1984)

- /9/ a) M.D.Havey, S.E.Frolking, and J.J.Wright
Phys.Rev.Lett. **45** 1783 (1980)
b) L.C.Balling, J.J.Wright, and M.D.Havey
Phys.Rev. A **26** 1426 (1982)
- /10/ F.Siegling and K.Niemax
Z.Naturforsch. **39a** 447 (1984)
- /11/ a) V.Kroop, Ch.Kammler, and W.Behmenburg
Z.Physik A **286** 139 (1978)
b) V.Kroop and W.Behmenburg
Z.Physik A **294** 299 (1980)
c) W.Behmenburg and V.Kroop
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **14** 427 (1981)
- /12/ M.D. Havey, G.E.Copeland, and W.J.Wang
Phys.Rev.Lett. **50** 1767 (1983)
- /13/ W.Behmenburg, V.Kroop, and F.Rebentrost
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **18** 2693 (1985)
- /14/ F.Rebentrost
J.Phys.B: At.Mol.Phys. (1986) in print
- /15/ a) J.Pascale
Phys.Rev. A **26** 3709 (1982)
b) J.Pascale
Phys.Rev. A **28** 632 (1983)
- /16/ J.Pascale
private Kommunikation
- /17/ R.Düren and G.Moritz
J.Chem.Phys. **73** 5155 (1980)
- /18/ W.E.Baylis
J.Chem.Phys. **51** 2665 (1969)

- /19/ a) A.Omont, E.W.Smith, and J.Cooper
Astrophys. **175** 185 (1972)
b) G.Nienhuis
Physica C **95** 266 (1978)
c) G.Nienhuis
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **13** 2217 (1980)
d) G.Nienhuis
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **14** 3117 (1981)
e) G.Nienhuis
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **15** 535 (1982)
f) G.Nienhuis
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **16** 1 (1983)
g) K.Burnett
Phys.Rep. **118** 339 (1985)
- /20/ a) A.M.F.Lau and Ch.K.Rhodes
Phys.Rev. A **15** 1570 (1977)
b) A.M.F.Lau
Phys.Rev. A **16** 1535 (1977)
c) A.M.F.Lau and Ch.K.Rhodes
Phys.Rev. A **10** 2392 (1977)
- /21/ a) P.L.DeVries and T.F.George
Mol.Phys. **36** 151 (1978)
b) P.L.DeVries and T.F.George
Mol.Phys. **38** 561 (1978)
- /22/ R.H.G.Reid and A.Dalgarno
Phys.Rev.Lett. **22** 1029 (1969)
- /23/ F.Mies
Phys.Rev. A **7** 942 (1973)
- /24/ A.D.Wilson and Y.Shimoni
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **7** 1543 (1974)

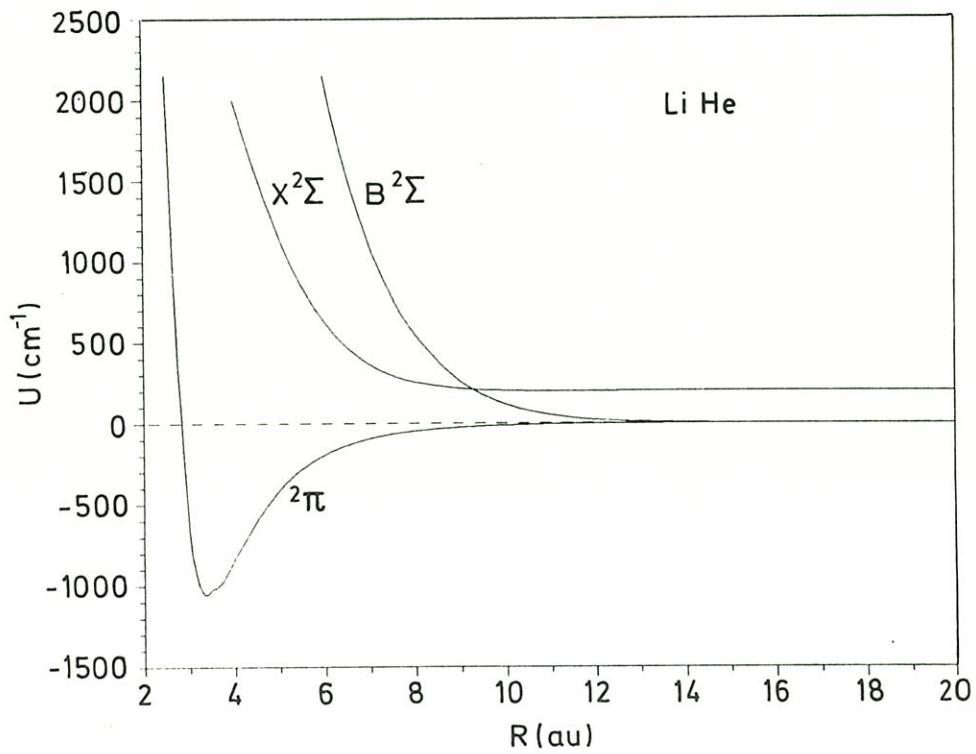
- /25/ D.M.Brink and G.R.Satchler
'Angular Momentum
Oxford University Press, New York and London (1968)
- /26/ F.Rebentrost
Theor.Chem.: Advances and Perspectives **6B** (1981)
- /27/ J.C.Light and R.B.Walker
J.Chem.Phys. **65** 4272 (1976)
- /28/ R.Düren, E.Hasselbrink and G.Moritz
Z.Physik A **307** 1 (1982)
- /29/ B.C.Laskowski, S.R.Langhoff, and J.R.Stallcop
J.Chem.Phys. **75** 815 (1981)
- /30/ R.Düren
private Kommunikation
- /31/ J.Elward-Berry and M.J.Berry
J.Chem.Phys. **72** 4500 (1980)
- /32/ F.Masnou-Seeuws and R.McCaroll
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **7** 2230 (1974)
- /33/ W.E.Baylis
'Collisional Depolarization in the Excited State'
Progress in Atomic Spectroscopy, Part B
Ed. W.Hanle and H.Kleinpoppen
Plenum Press, New York and London (1978)
- /34/ E.L.Lewis, M.Harris, W.J.Alford, J.Cooper, and K.Burnett
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **16** 553 (1983)
- /35/ A.Gallagher
Phys.Rev. A **12** 133 (1975)
- /36/ D.G.McCartan and J.M.Farr
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **9** 985 (1976)

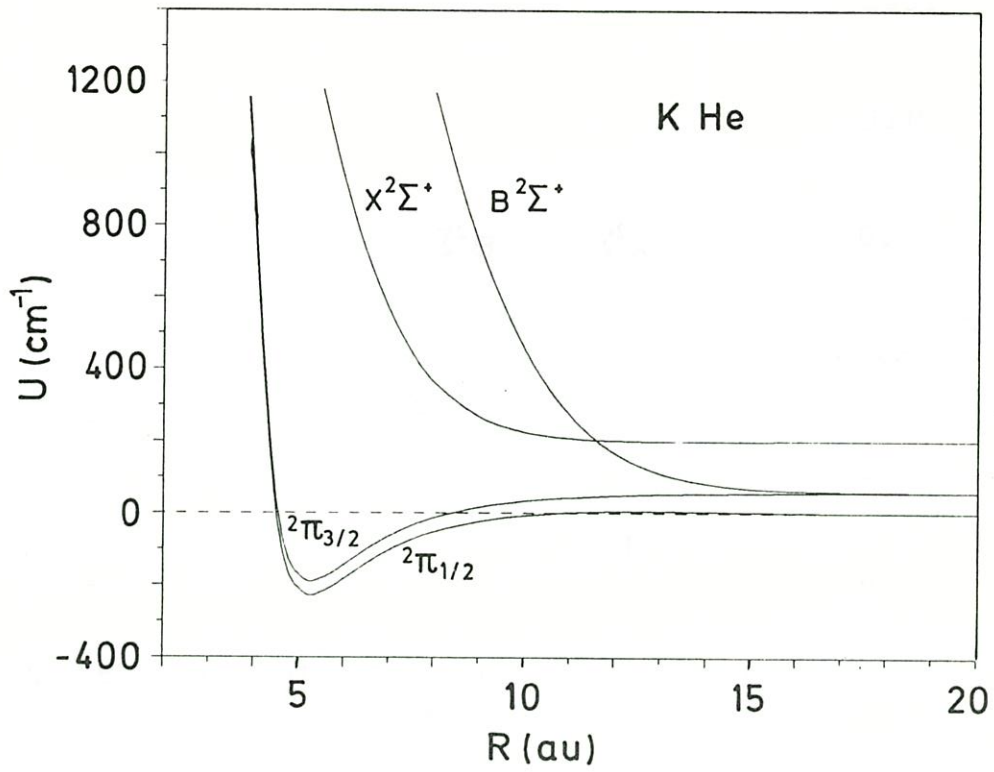
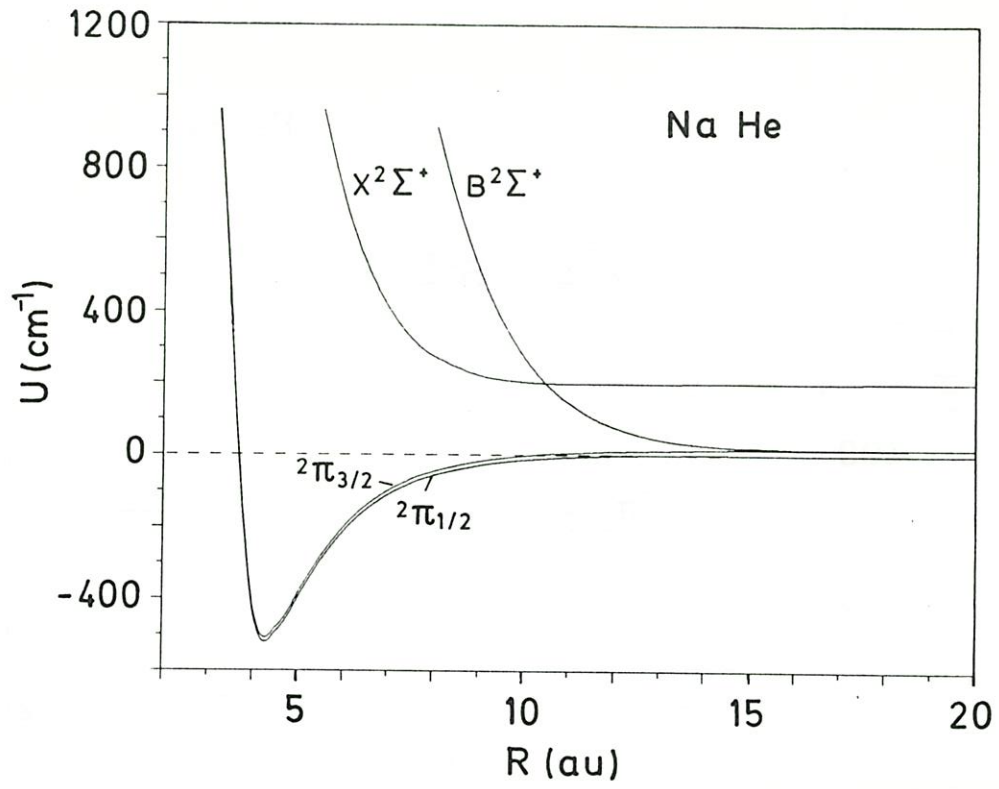
- /37/ N.Lwin and D.G.McCartan
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **11** 3841 (1978)
- /38/ S.Ch'en
Phys.Rev. **58** 1051 (1940)
- /39/ E.Bernabeu and J.M.Alvarez
Phys.Rev. A **22** 2690 (1980)
- /40/ R.H.Chatham, A.Gallagher and E.L.Lewis
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **13** 27 (1980)
- /41/ E.Roueff and A.Suzor
J.Physique **35** 727 (1974)
- /42/ M.S.Child
'Molecular Collision Theory'
Academic Press, London and New York (1974)

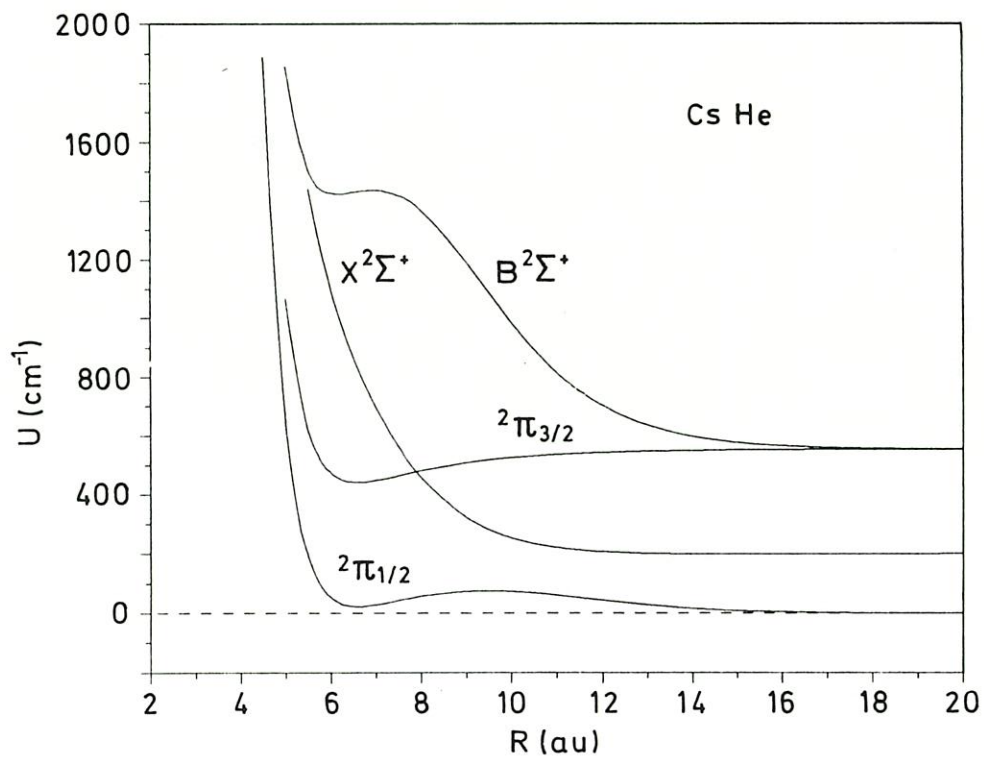
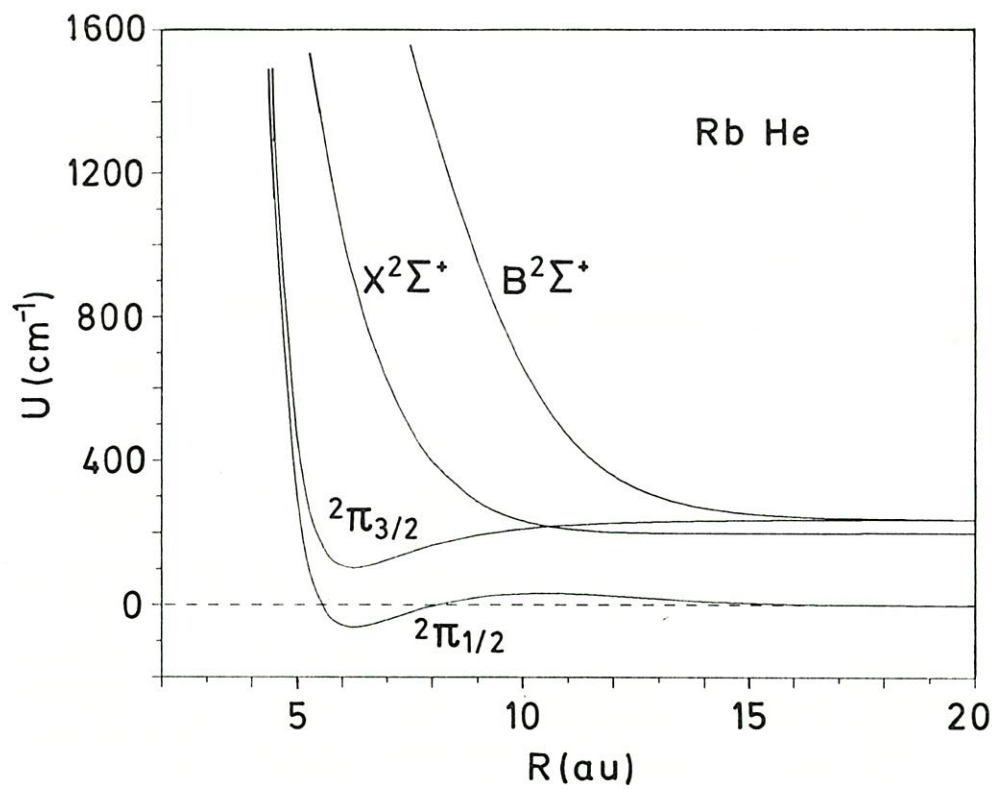
A. Anhang

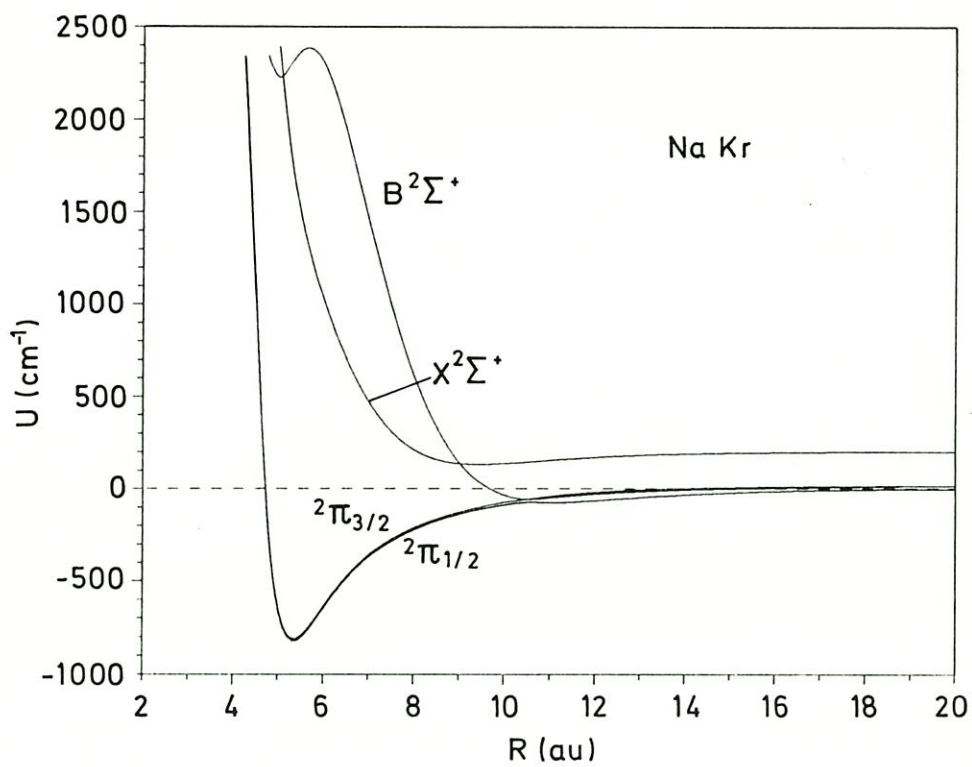
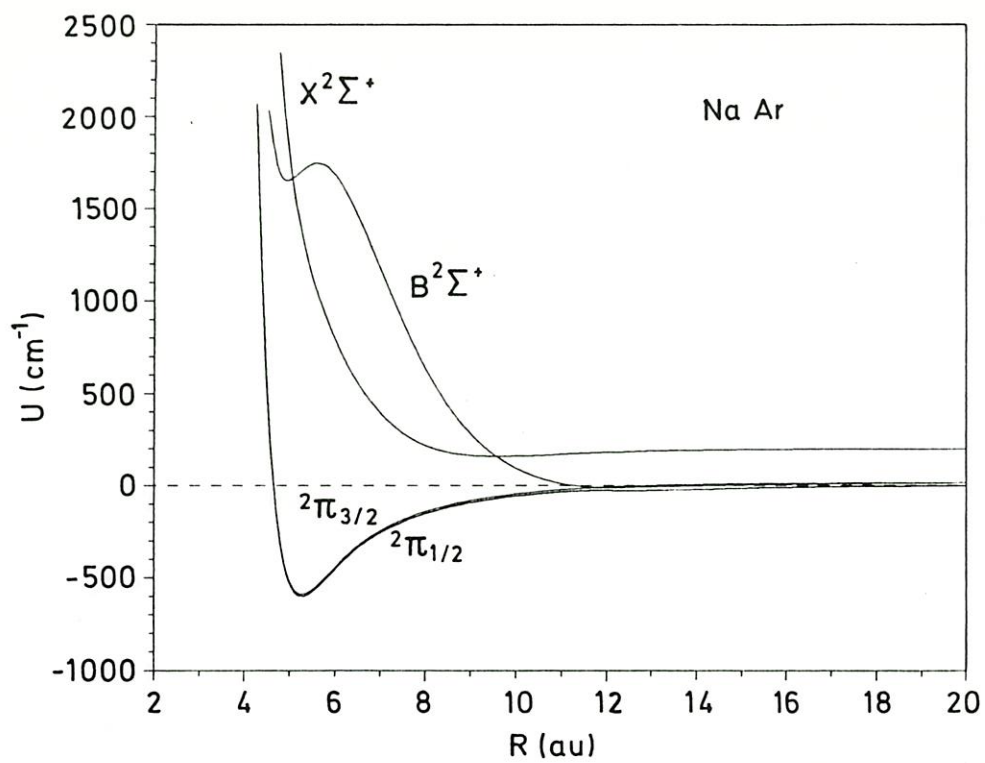
A.1. Potentiale

Dieser Abschnitt zeigt die Alkali-Edelgaspotentiale, unter Berücksichtigung der Feinstrukturaufspaltung. Die Alkali-Heliumsysteme Li-, Na-, K-, Rb- und Cs-He wurden von Pascale /1/ berechnet, NaAr und NaKr stammen von Düren /2/.



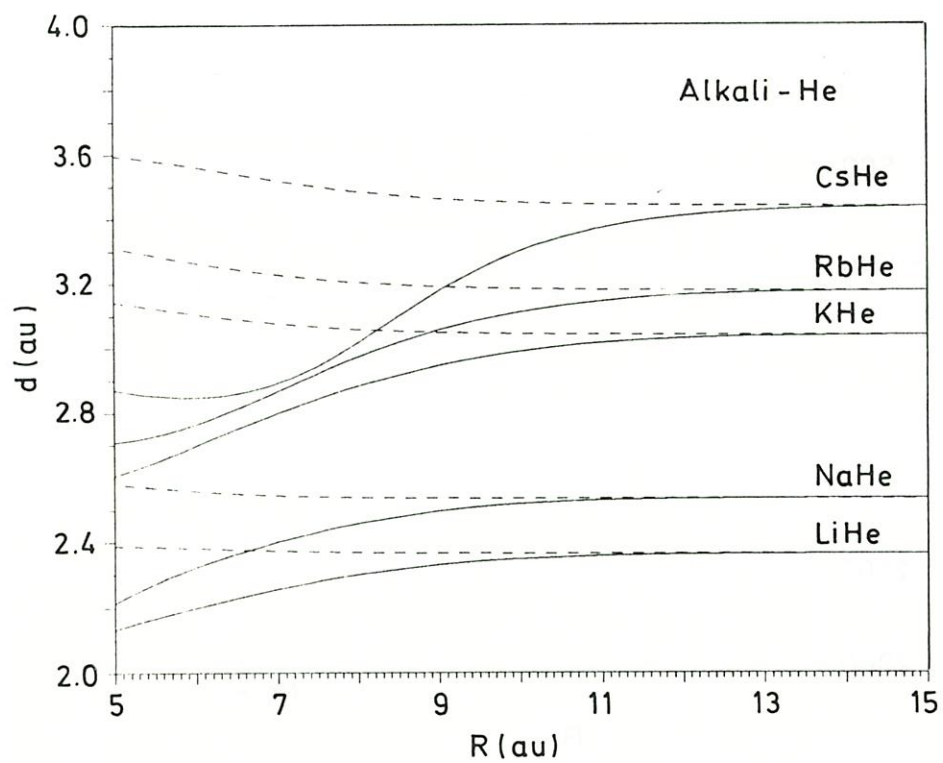






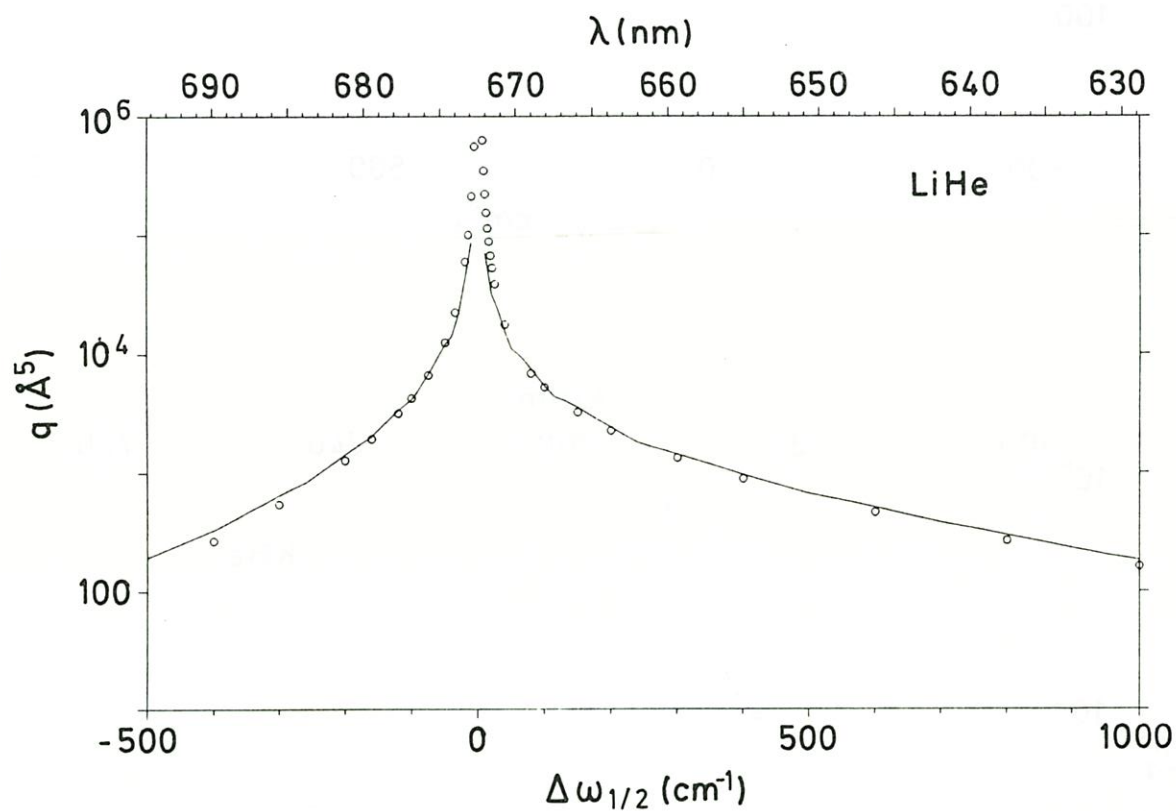
A.2. Die R-abhängigen Dipolübergangsmomente der Alkali-Heliumsystem

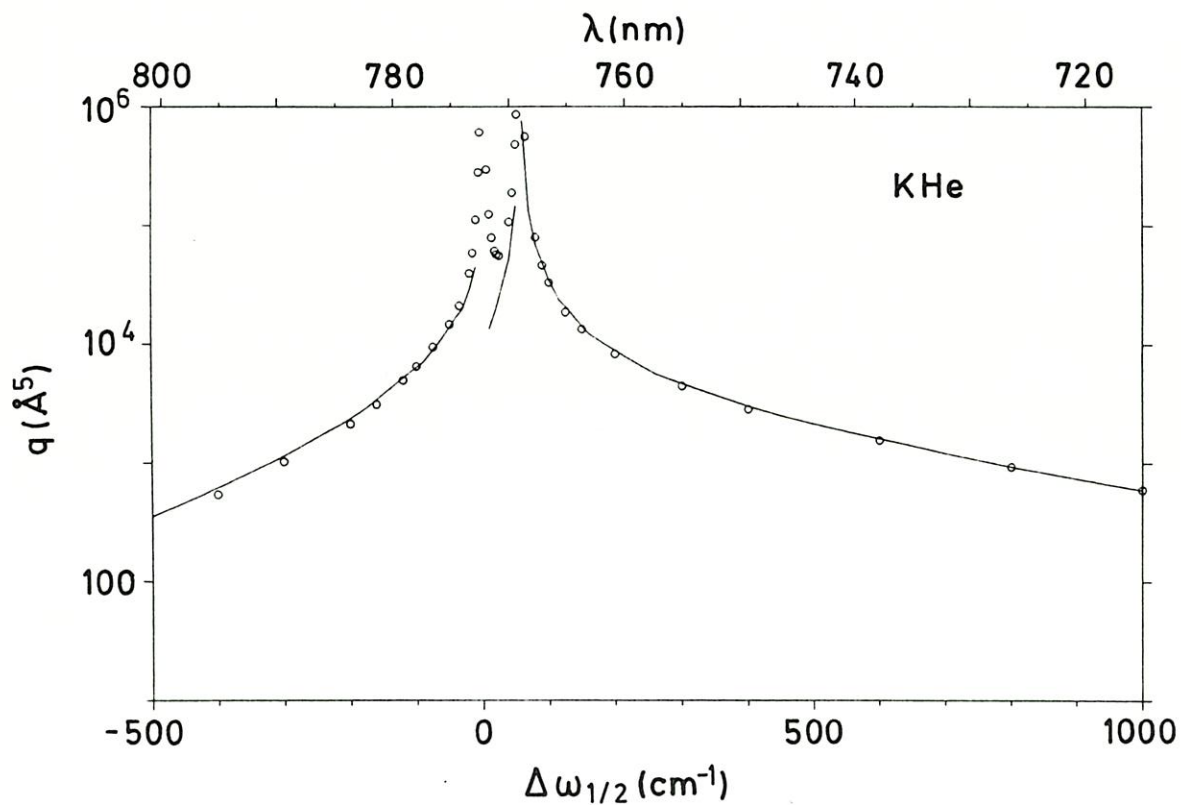
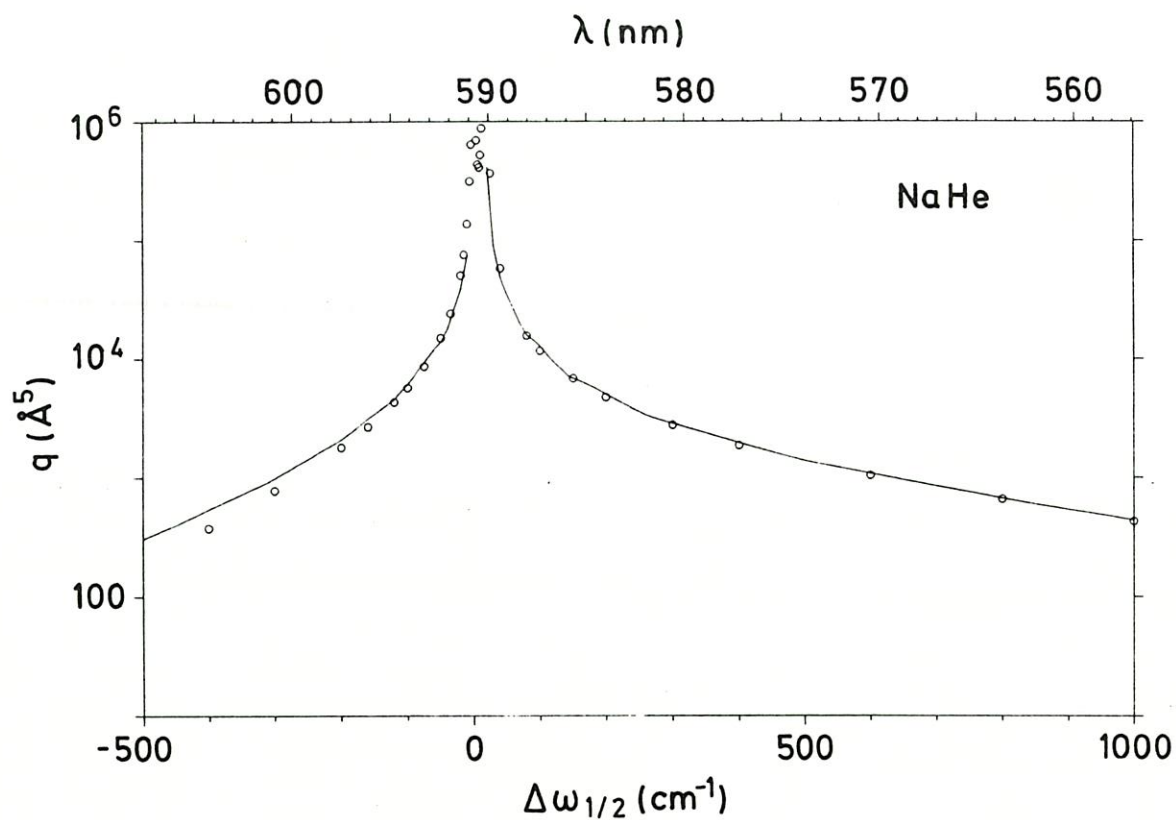
Das folgende Bild zeigt die vom Kernabstand abhängigen Dipolübergangsmomente der Alkali-Heliumsysteme von Pascale /3/.

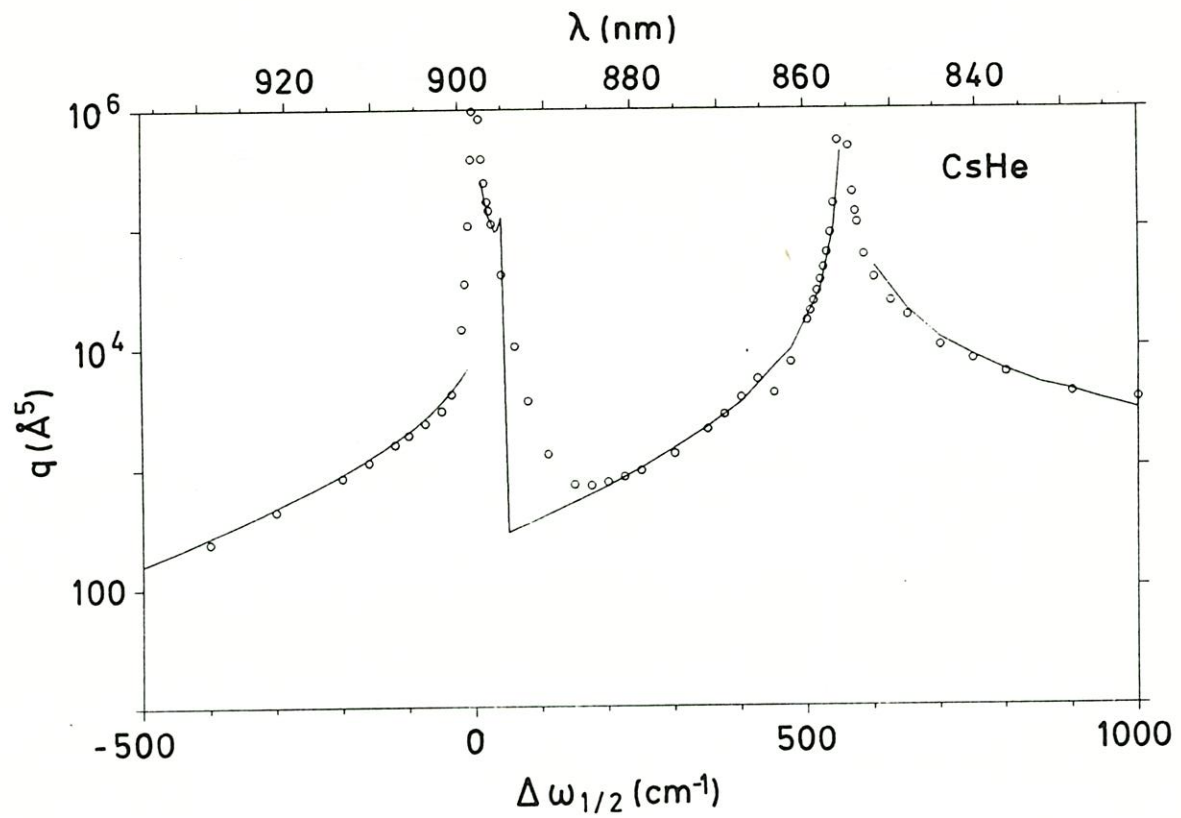
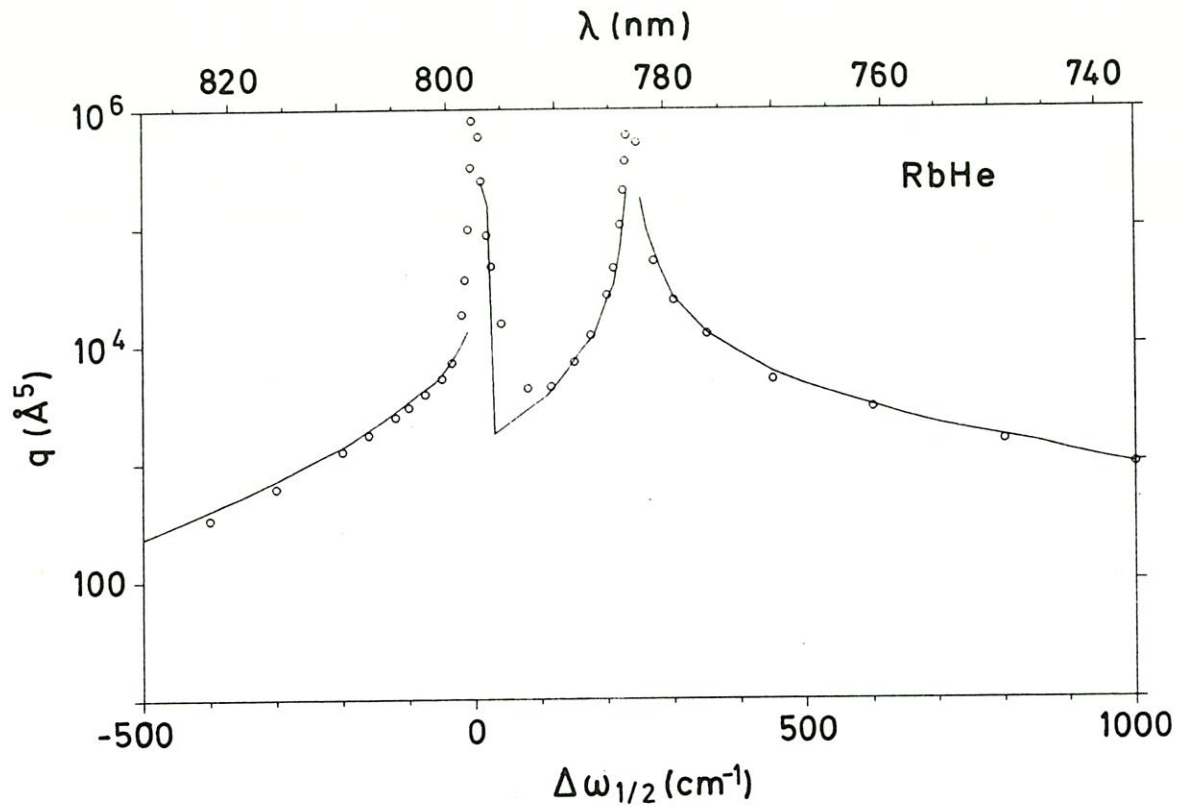


A.3. Die quantenmechanischen und quasistatischen integralen Linienprofile für die Alkali-Heliumsysteme

Die quasistatische Theorie ermöglicht es, die integralen Linienprofile zu berechnen. Nichtadiabatische Kopplungsmechanismen werden jedoch in diesem Fall nicht berücksichtigt. Zum Vergleich zeigt dieser Abschnitt die quantenmechanischen und die quasistatischen integralen Linienprofile der Alkali-Heliumsysteme.



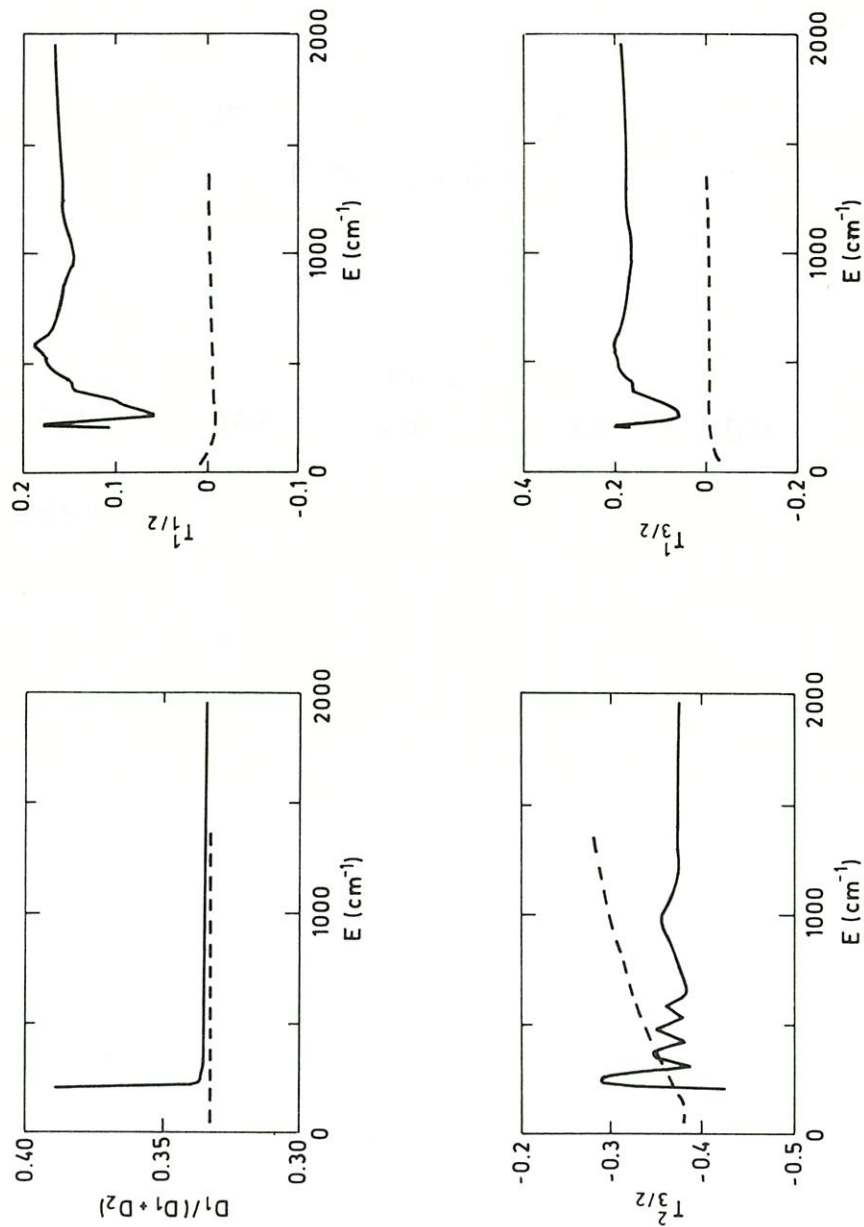




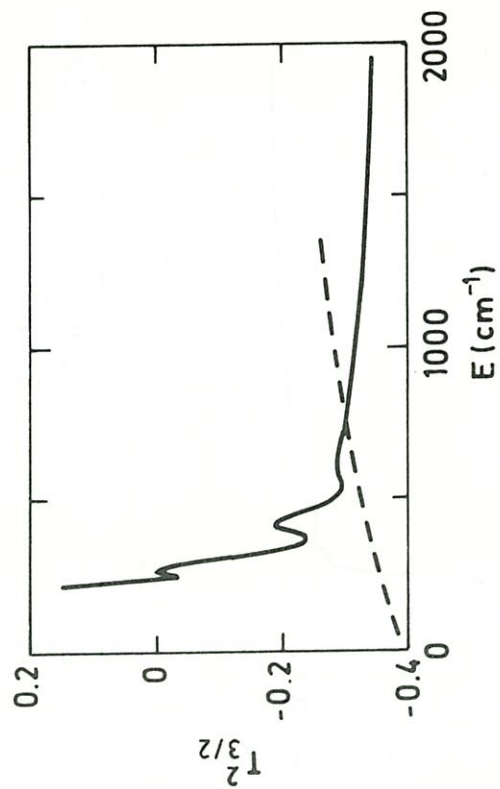
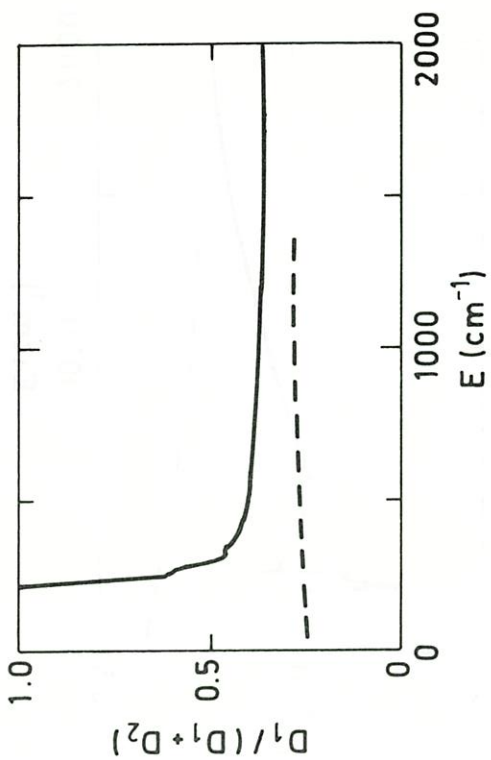
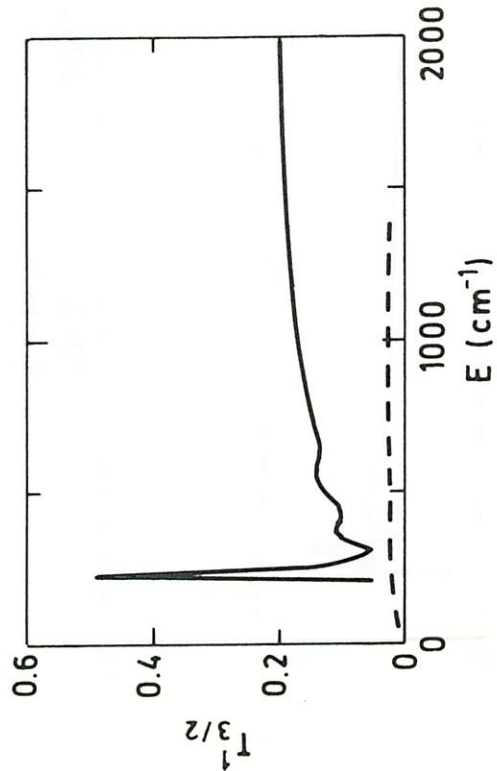
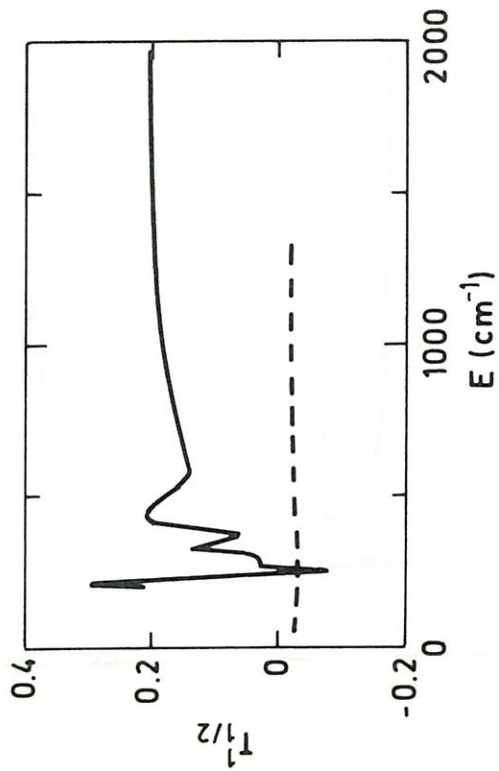
A.4. Energieabhängige Fluoreszenzintensitäten, Orientierung und Alignment der Alkali-Edelgassysteme

In diesem Abschnitt wird das energieabhängige $D_1/(D_1 + D_2)$ -Verhältnis, die Orientierung des $^2P_{1/2}$ - und $^2P_{3/2}$ -Zustandes sowie das Alignment des $^2P_{3/2}$ -Niveaus der untersuchten Alkali-Edelgassysteme für jeweils eine Laserfrequenz im roten ($\Delta\omega_{1/2} = -200 \text{ cm}^{-1}$:—) und im blauen ($\Delta\omega_{3/2} = 400 \text{ cm}^{-1}$:-) Flügel vorgestellt.

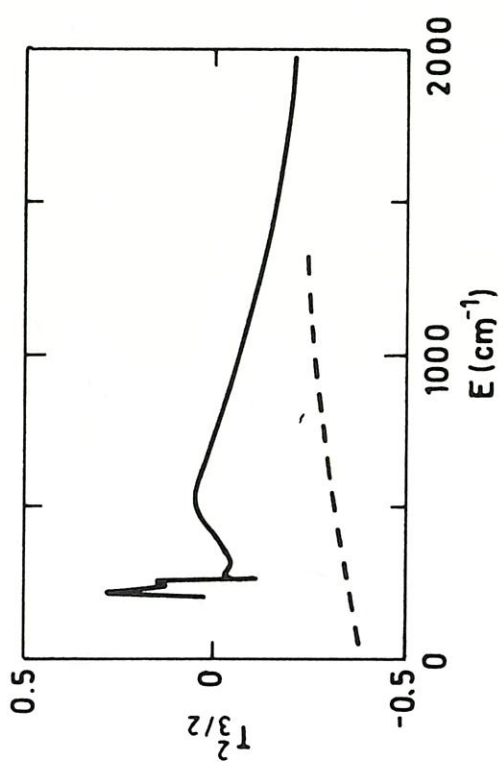
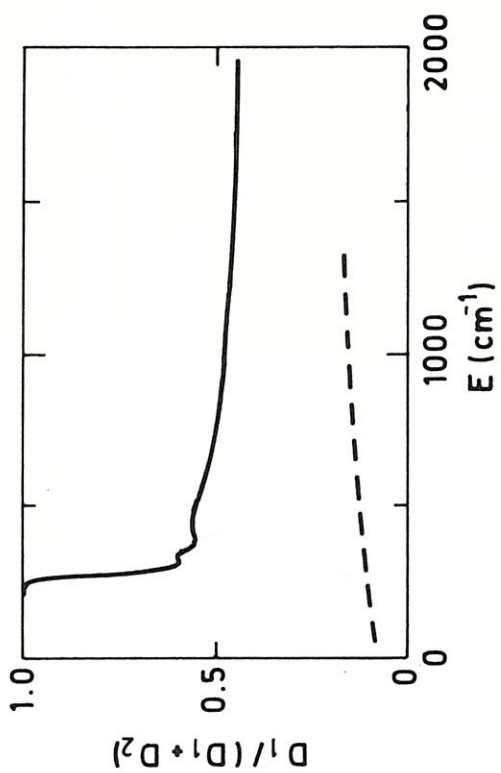
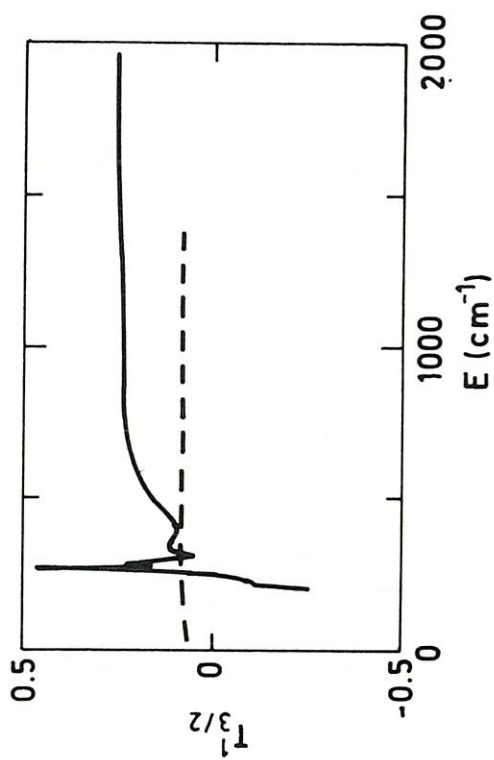
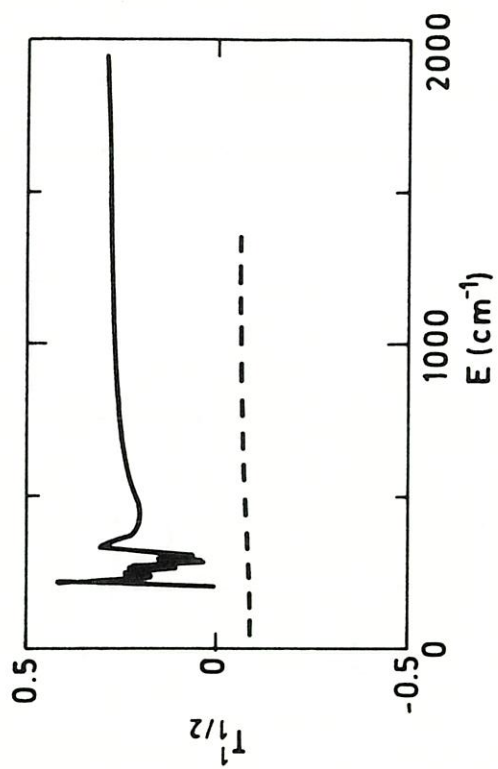
LiHe



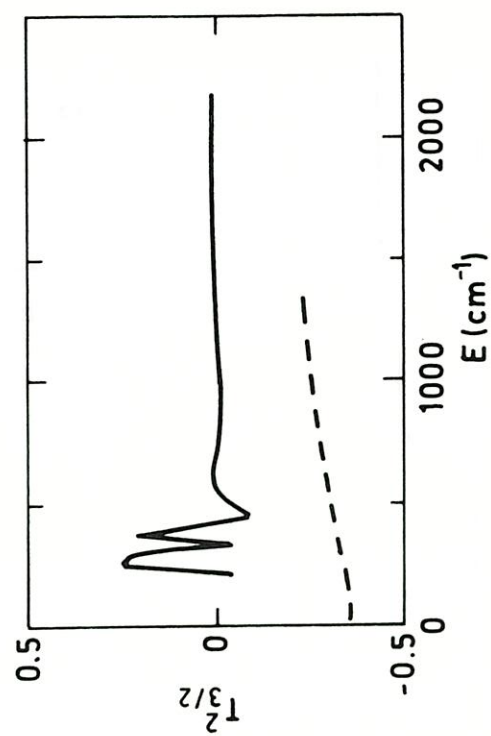
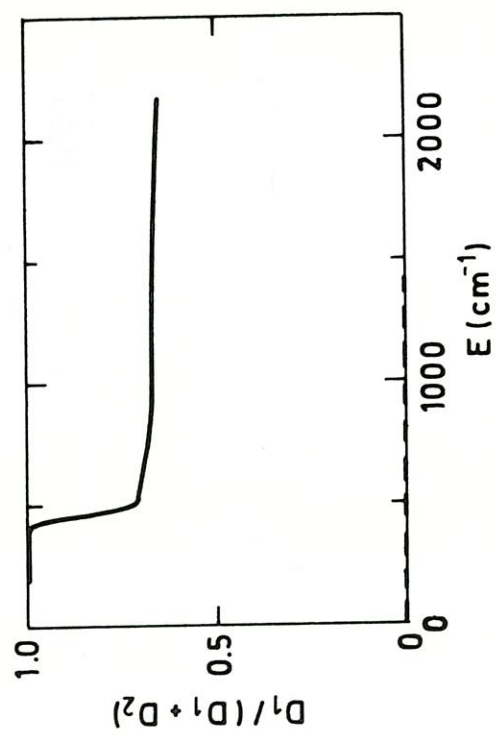
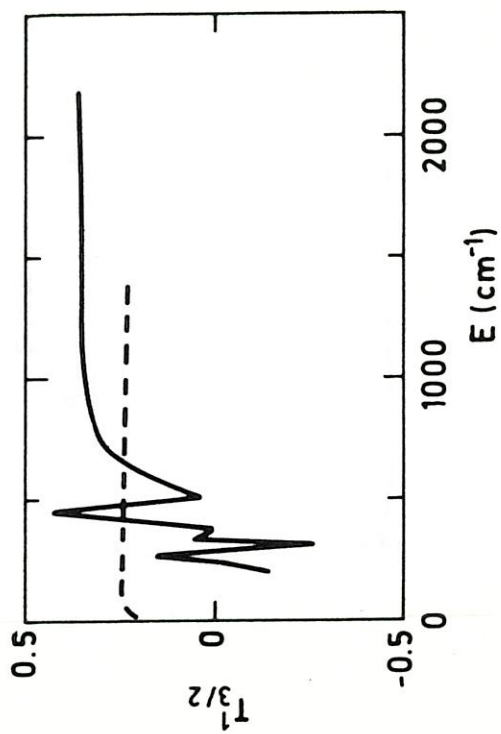
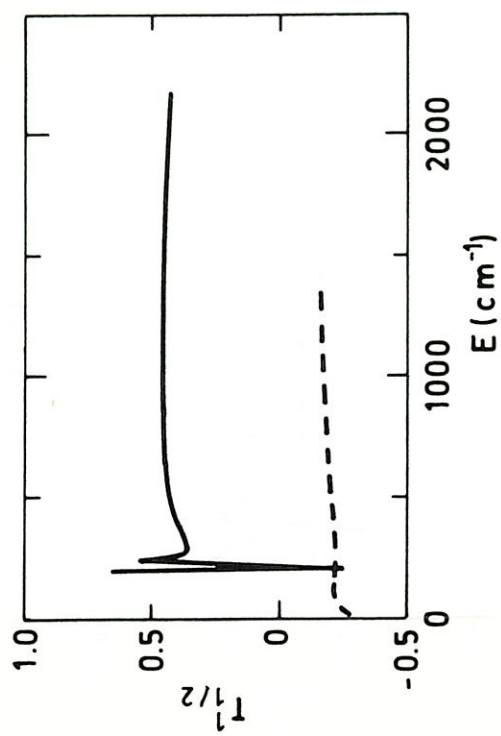
NaHe



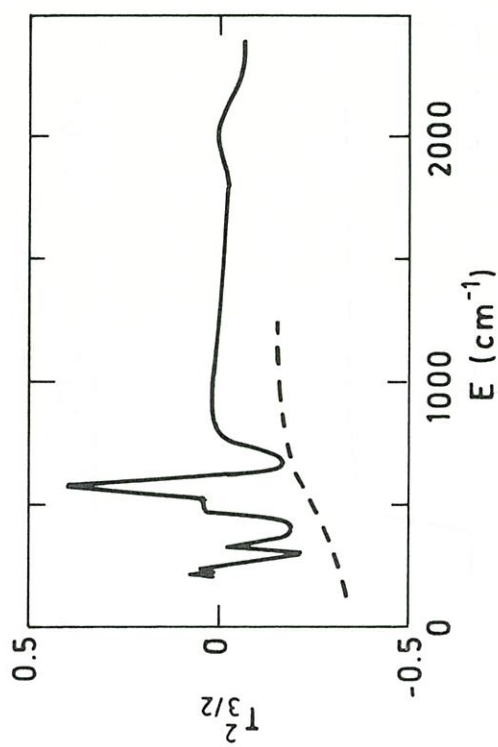
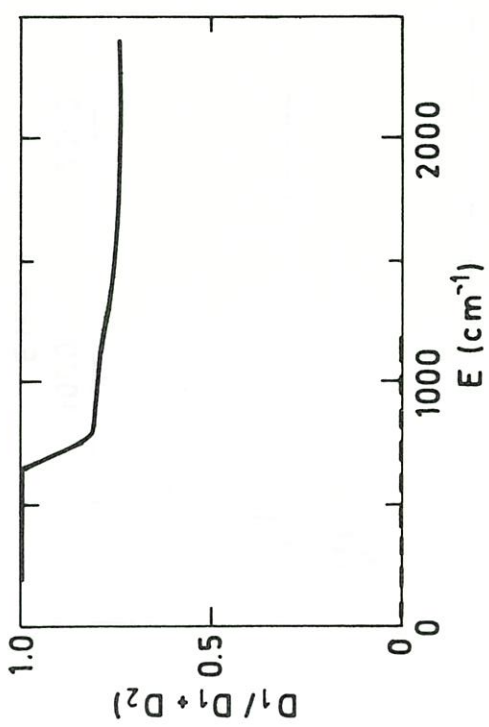
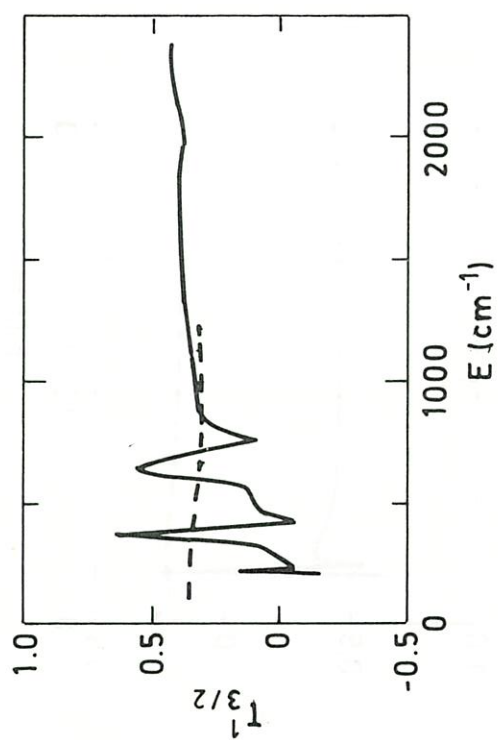
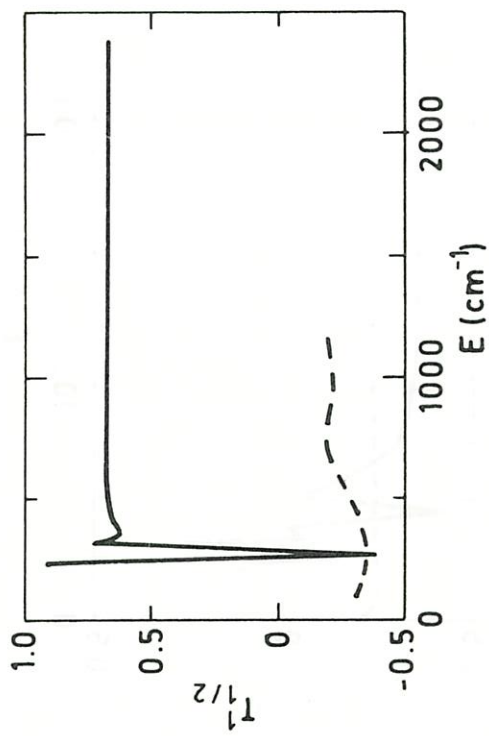
KHe



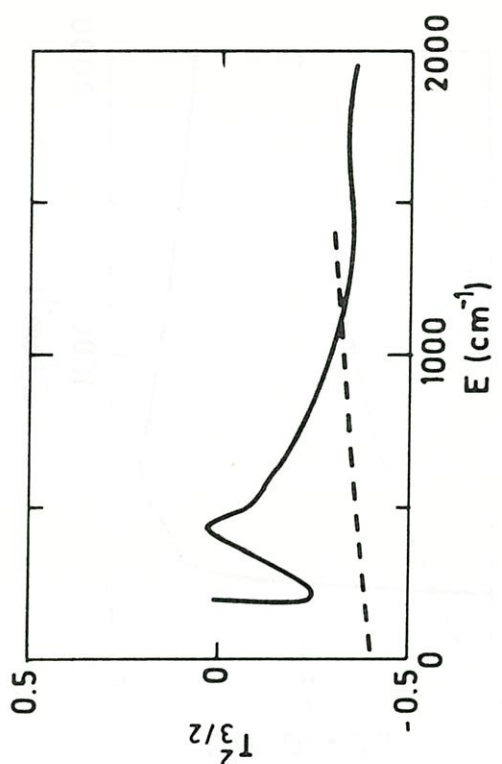
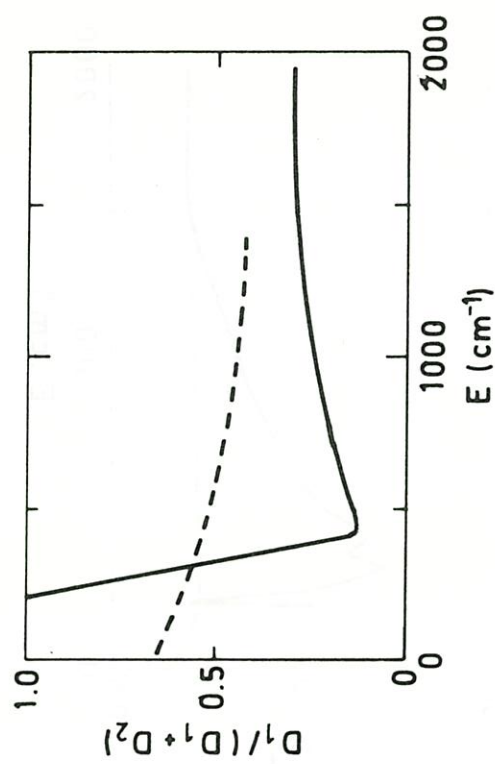
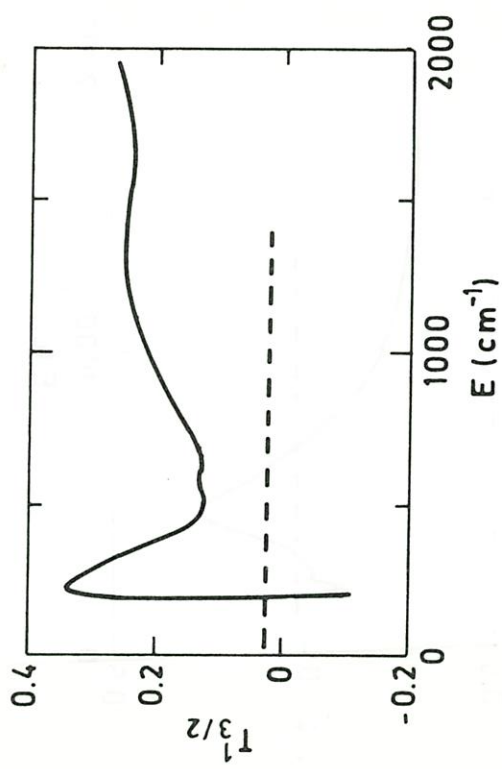
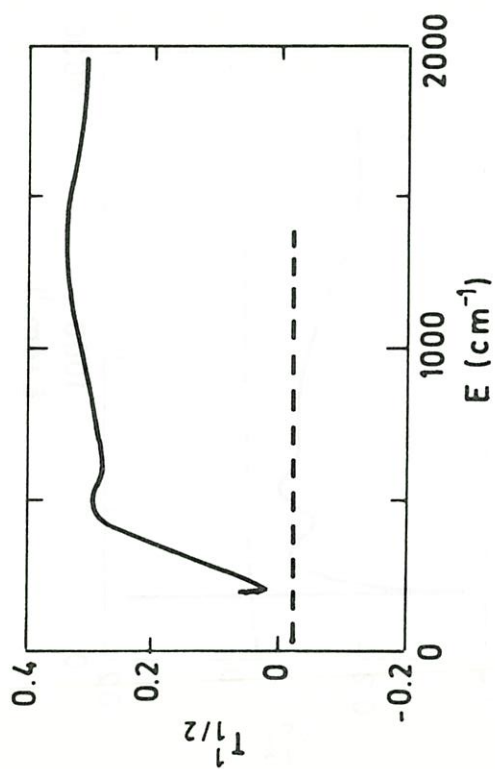
RbHe



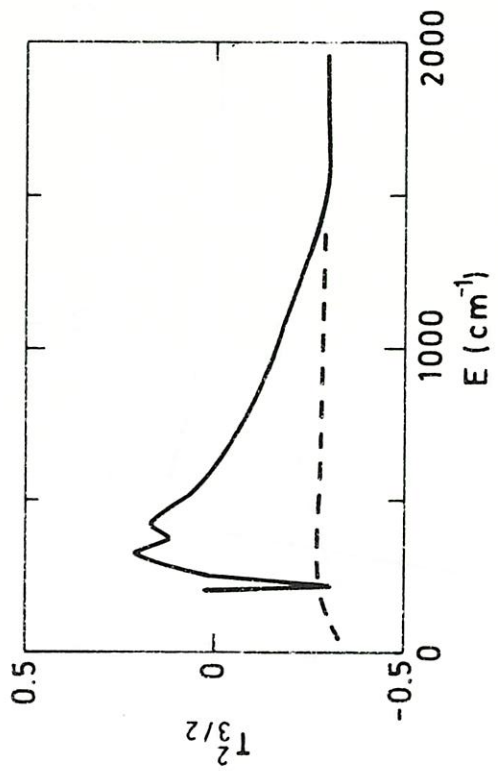
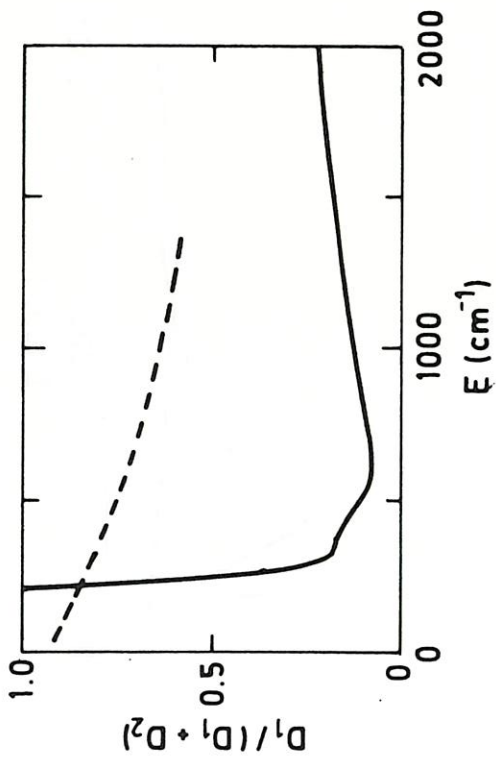
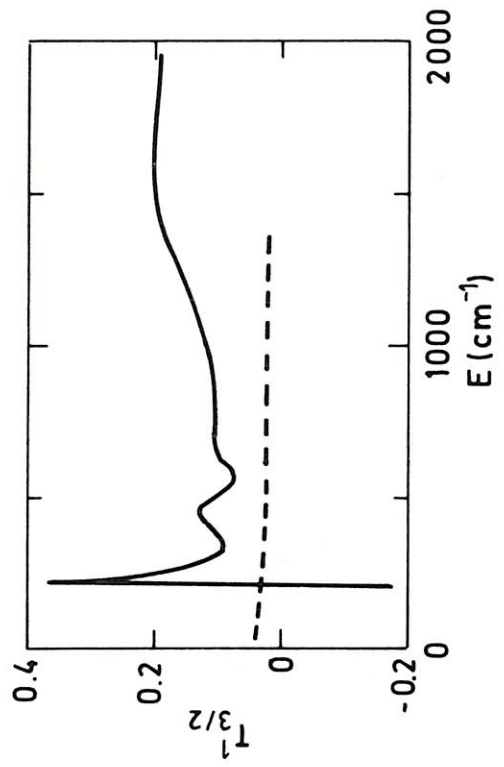
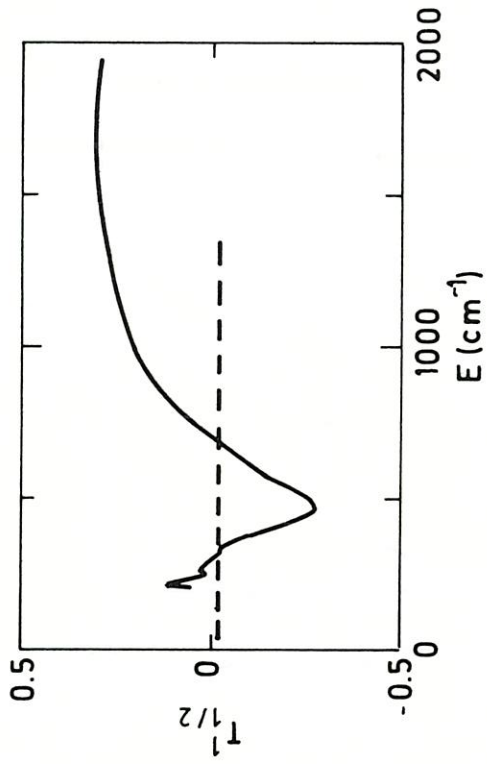
CsHe



NaAr



NaKr



A.5. Ergebnisse aus den Feinstrukturrechnungen

Die Daten ohne Referenzangabe wurden in dieser Arbeit erstellt.

A.5.1. Feinstrukturwirkungsquerschnitte in \AA^2

System	T [K]	$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$	$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}$	Methode	Referenz
Li-He	350	82.3	41.2	th	
	450	80.2	40.1	th	
	555.7	78.5	39.2	th	
	555.7	70.3 ± 2.7	37.3 ± 3.3	exp	/4/
	348	70.7	35.4	th	/5/
Na-He	350	95.9	51.4	th	
	400	96.2	51.1	th	
	450	96.3	50.8	th	
	373	77.0	41.1	exp	/6/
	385	77.7 ± 2.1	46.0 ± 1.1	exp	/4/
	388	89.0 ± 8.9	44.0 ± 4.4	exp	/7/
	397	86.0 ± 4.3	44.8 ± 2.5	exp	/8/
	400		41.1 ± 2.9	exp	/9/
	450	106.3 ± 6.2	51.2 ± 3.3	exp	/10/
	400		35.2 ± 8.4	th	/11/
	400	75		th	/11/
	400	73.3		th	/12/
	400	79	40	th	/13/
	400	90	50	th	/14/
	450	100	50	exp	/15/

System	T [K]	$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$	$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}$	Methode	Referenz
K-He	350	32.3	20.4	th	
	380	35.0	21.8	th	
	400	36.8	22.6	th	
	450	40.8	24.5	th	
	350	52.8 ± 5.8		exp	/9/
	368	59.5 ± 1.5	40.8 ± 2.1	exp	/16/
	380	36.5 ± 9.5	18.7 ± 7.0	exp	/17/
	400	33			/11/
	350	36.2 ± 9.0		th	/9/
	Rb-He	300	3.64×10^{-2}	5.68×10^{-2}	th
350		5.49×10^{-2}	7.27×10^{-2}	th	
400		7.74×10^{-2}	9.08×10^{-2}	th	
373		10.0×10^{-2}	12.0×10^{-2}	exp	/6/
340		7.6×10^{-2}	10.3×10^{-2}	exp	18
400		7.7×10^{-2}		exp	/19/
400		7.2×10^{-2}		th	/11/
Cs-He		300	32.9×10^{-6}	233×10^{-6}	th
	350	51.7×10^{-6}	251×10^{-6}	th	
	400	75.6×10^{-6}	276×10^{-6}	th	
	400	1.0×10^{-4}		exp	/6/
	400	1.3×10^{-4}			/19/

System	T [K]	$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}$	$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}$	Methode	Referenz	
Na-Ar	350	112.8	60.5			
	400	113.6	60.4			
	450	113.9	60.2			
	388	116.0 ± 11.6	61.0 ± 6.1	exp	/7/	
	397	109.9 ± 5.5	55.9	exp	/8/	
	400	124 ± 10		exp	/9/	
	400	129 ± 17	72 ± 9	exp	/20/	
	450	131.6 ± 9.4	62.5 ± 3.4	exp	/10/	
	400	105		th	/11/	
	400	107.5		th	/12/	
	400	107.4		th	/21/	
	Na-Kr	350	82.6	44.3		
		400	86.3	45.9		
450		89.7	47.4			
388		94.0 ± 9.4		exp	/7/	
397		85.0 ± 4.3	43.6	exp	/8/	
400		114 ± 29		exp	/20/	
400			68.2 ± 5.5	exp	/9/	
450		112.3 ± 6.5	56.1 ± 2.7	exp	/10/	
400		130			/11/	
400		123.6		th	/12/	

A.5.2. Depolarisationsquerschnitte in \AA^2

Orientierung

T [K]	$\sigma_{1/2}^1$	$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}^1$	$\sigma_{3/2}^1$	$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}^1$	Referenz
LiHe					
350	99.9	-20.4	76.0	-20.4	
450	97.9	-19.7	74.1	-19.7	
555.7	96.2	-19.2	72.5	-19.2	
350	86.5		65.3		/5/
NaHe					
350	122.2	-20.6	110.1	-22.1	
400	121.8	-20.7	107.9	-22.0	
450	121.4	-20.8	106.0	-21.9	
383	146		128		/22/
388	90.0 ± 27.0	-20.2 ± 2.0	$96. \pm 28.5$	-20.9 ± 2.1	/7/
450	133 ± 7	-23.0 ± 3.3	112 ± 6	-20.6 ± 3.5	/10/
400	99	-22.8	86		/13/
400	129	-18.3	108-109		/15/
400			126		/14/

T [K]	$\sigma_{1/2}^1$	$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}^1$	$\sigma_{3/2}^1$	$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}^1$	Referenz
KHe					
350	96.6	-3.8	142.0	-4.8	
380	97.6	-4.2	141.2	-5.2	
400	98.2	-4.5	140.6	-5.5	
450	99.7	-5.1	139.3	-6.1	
337			104.7 ± 16		/23/
380	81.5 ± 10.7	-5.09	115.7 ± 14.8	-6.11	/17/
336	50.4 ± 2.0		104 ± 2		/24/
RbHe					
300	34.0	-1.5×10^{-3}	145.8	-4.6×10^{-3}	
350	34.0	-3.22×10^{-3}	143.38	-8.53×10^{-3}	
400	34.1	-5.5×10^{-3}	141.3	-12.9×10^{-3}	
290			116 ± 12		/25/
297	33.0				/26/
317	33.1 ± 1.7		126 ± 6.3		/27/
350	24.0				/28/
CsHe					
300	9.9	-5.5×10^{-6}	158.8	-77.6×10^{-6}	
350	10.0	-7.3×10^{-6}	156.4	-70.3×10^{-6}	
400	10.0	-8.7×10^{-6}	154.4	-63.6×10^{-6}	
288	12.5 ± 3.8				(29)
316	$11.8 \pm .5$				(10)
300			100 ± 19		(30)

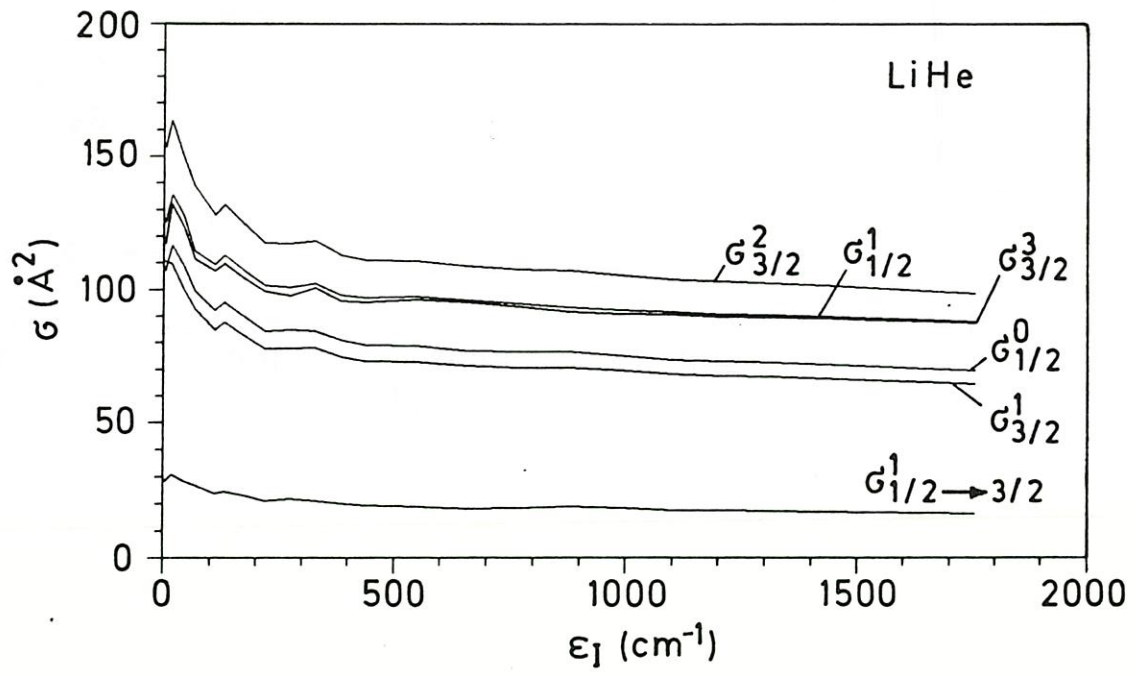
T [K]	$\sigma_{1/2}^1$	$\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}^1$	$\sigma_{3/2}^1$	$\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}^1$	Referenz
NaAr					
350	149.7	-25.5	183.2	-27.3	
400	148.9	-26.0	175.7	-27.6	
450	147.9	-26.3	169.2	-27.8	
400	150 ± 45	-25.5 ± 3.1	157 ± 47	-27.5 ± 3.3	/7/
400 K	191 ± 10	-26.4 ± 4.1	198 ± 8	-25.9 ± 3.4	/10/
NaKr					
350	219.0	-19.1	238.5	-20.5	
400	220.8	-20.3	231.7	-21.6	
450	222.3	-21.3	225.7	-22.5	
400	130 ± 39	-17.6 ± 2.1	194 ± 58	-19.3 ± 2.0	/7/
400 K	244 ± 9	-19.1 ± 2.8	259 ± 10	-20.2 ± 2.9	/10/

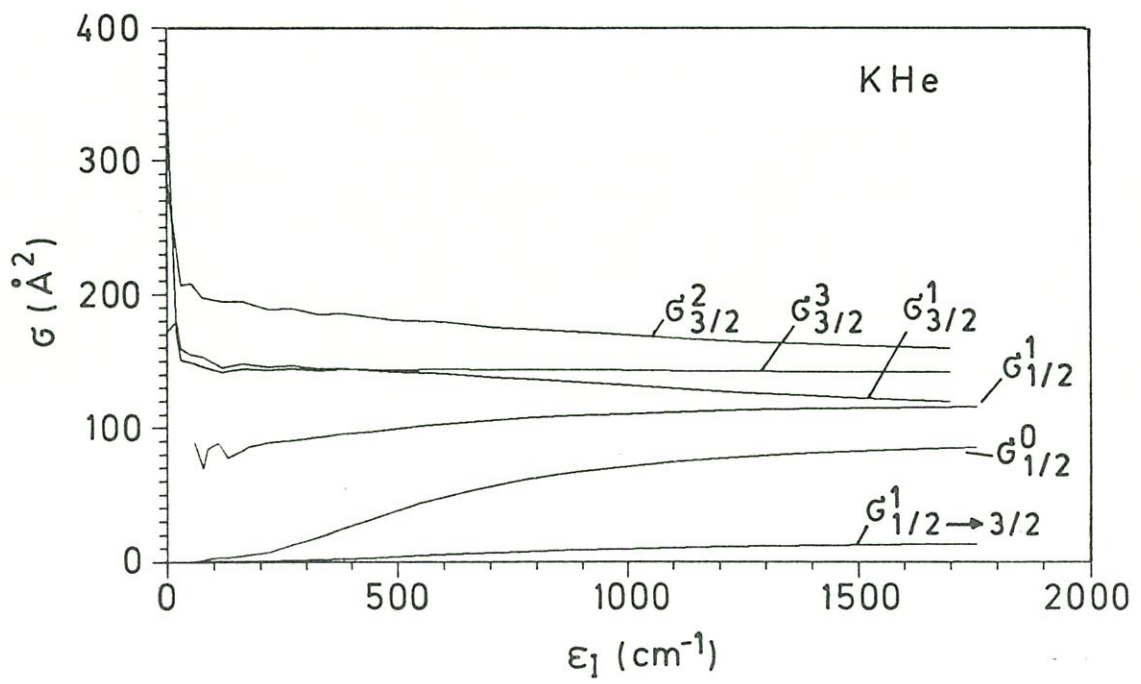
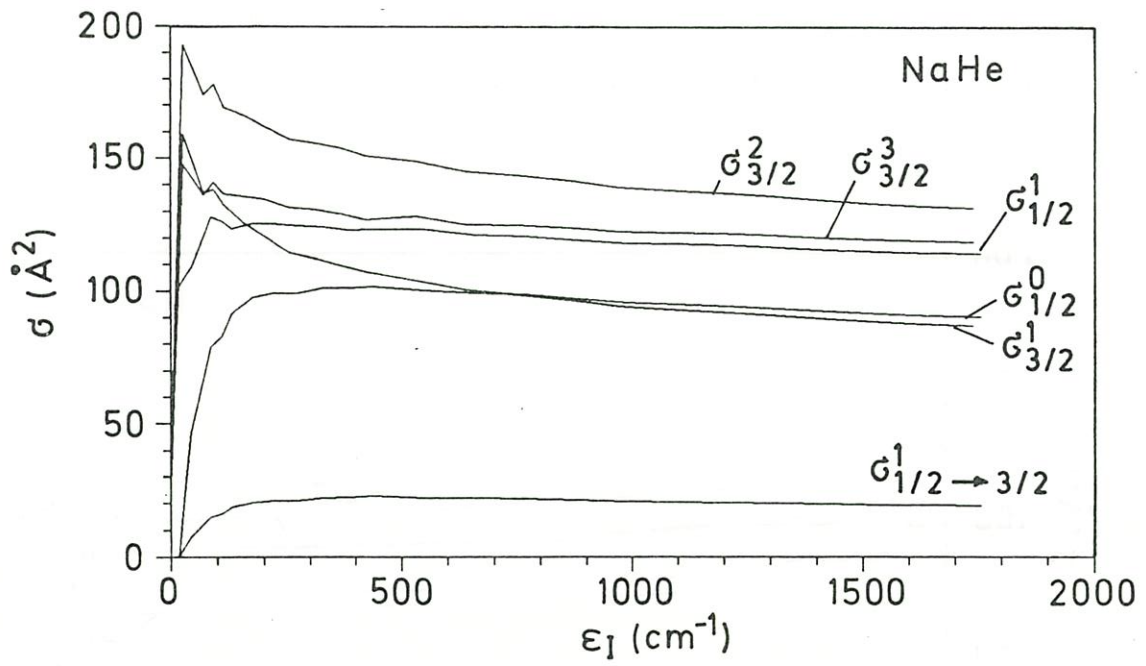
Alignment

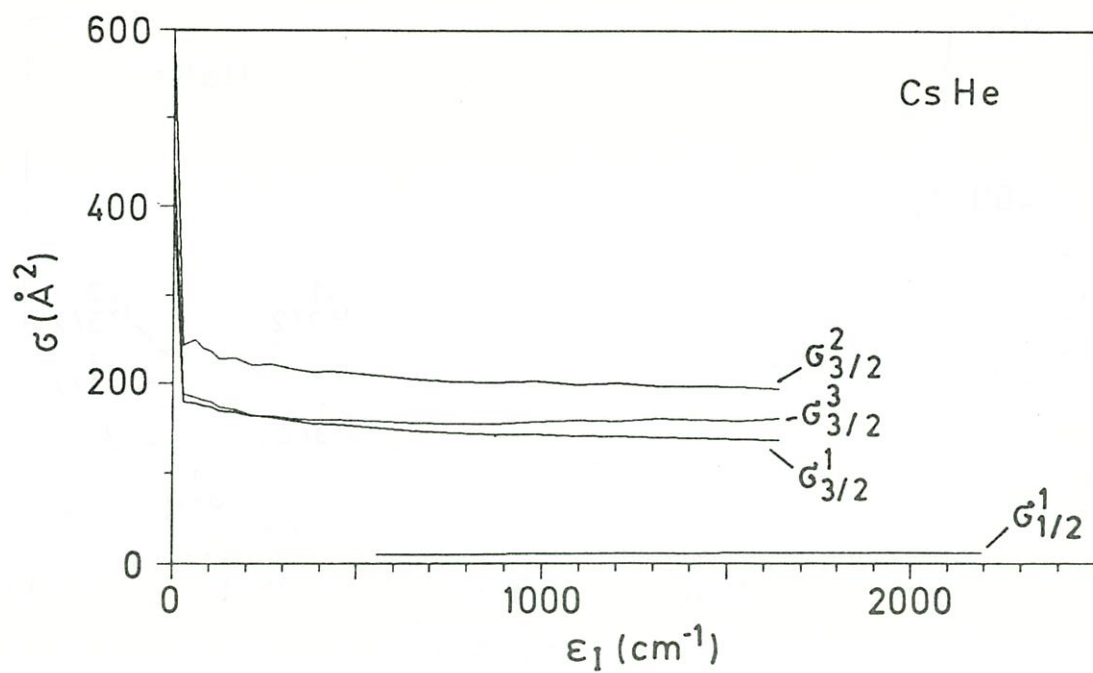
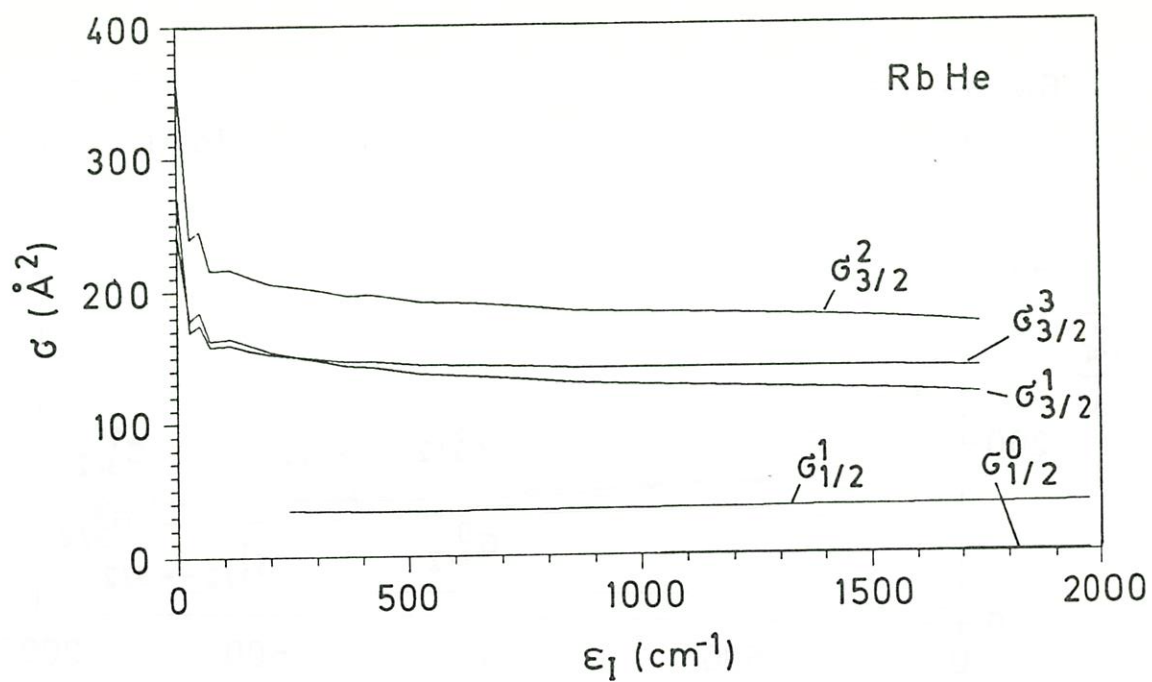
System	T [K]	$\sigma_{3/2}^2$	$\sigma_{3/2}^3$	Referenz
Li He	350	115.1	98.1	
	400	113.7	97.1	
	450	112.4	96.2	
	500	111.2	95.5	
	555.7	110.1	94.8	
	350	99.2	85.0	/5/th
Na He	350	152.94	129.06	
	400	151.0	128.2	
	450	149.4	127.4	
	383	167 ± 17		/31/
	450	154 ± 8		/10/
	400	123		/13/
	400	155		/15/
K He	350	183.09	143.65	
	400	181.3	143.5	
	450	179.7	143.4	
	337	145.7 ± 38		/23/
	380	148.7 ± 18.4	117.7 ± 24	/17/
Rb He	300	199.5	148.6	
	350	197.2	147.4	
	400	195.1	146.4	
	317	157 ± 7.9		/27/

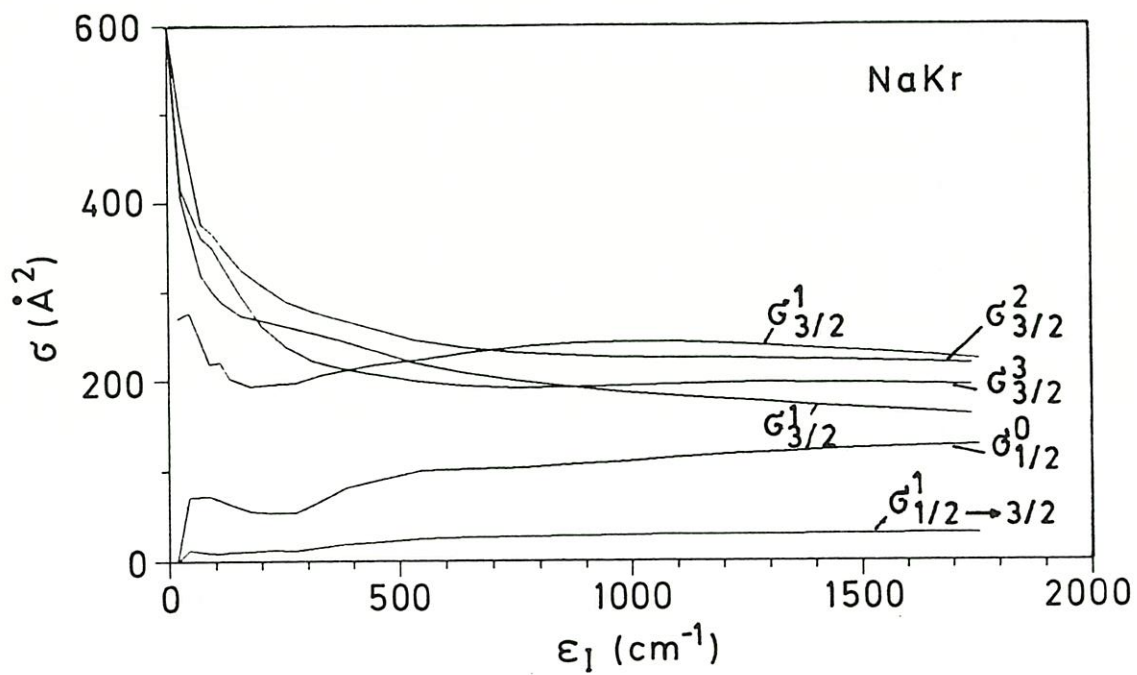
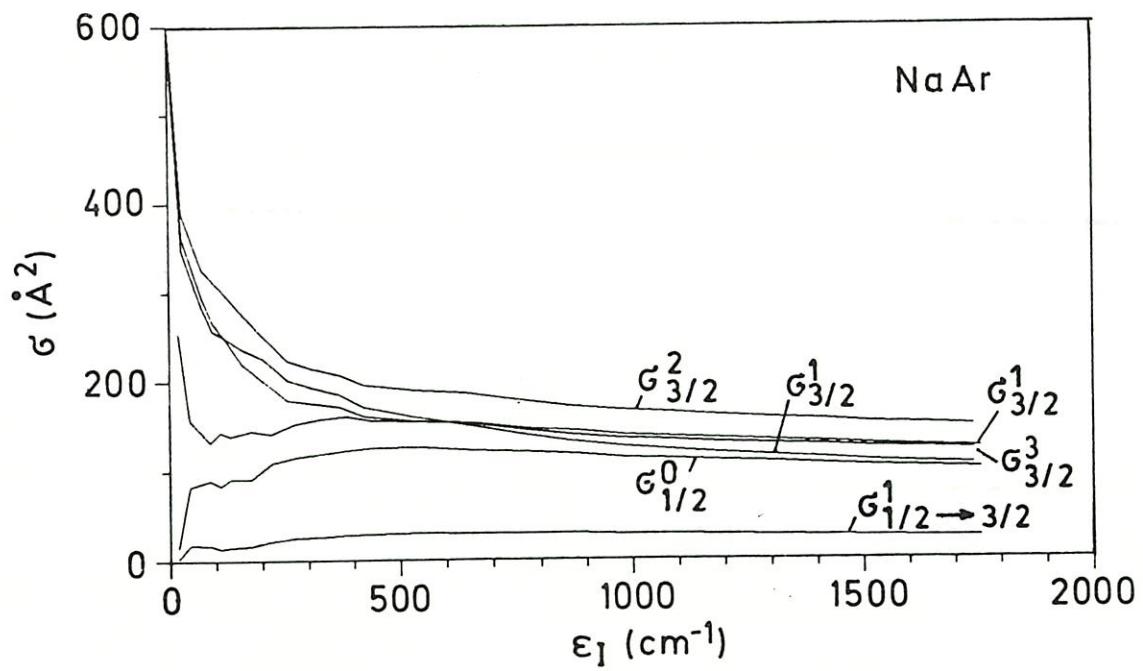
System	$T [K]$	$\sigma_{3/2}^2$	$\sigma_{3/2}^3$	Referenz
Cs He	300	217.0	162.2	
	350	214.7	161.2	
	400	212.7	160.6	
	300	83 ± 21		/32/
Na Ar	350	215.6	177.6	
	400	208.7	171.6	
	450	202.9	166.6	
	450	228 ± 13	186 ± 17	/10/
Na Kr	350	273.8	231.6	
	400	267.0	225.5	
	450	261.4	220.8	
	450	290 ± 15	254 ± 22	/10/

A.5.3. Energieabhängigkeit der Feinstruktur- und Depolarisationsquerschnitte und des Polarisationstransfers









A.6. Literaturverzeichnis

- /1/ a) J.Pascale
Phys.Rev. A **26** 3709 (1982)
b) J.Pascale
Phys.Rev. A **28** 632 (1983)
- /2/ R.Düren and G.Moritz
J.Chem.Phys. **73** 5155 (1980)
- /3/ J.Pascale
private Kommunikation
- /4/ J.Elward-Berry and M.J.Berry
J.Chem.Phys. **78** 4500 (1980)
- /5/ R.H.G.Reid
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **8** 2255 (1975)
- /6/ T.J.Beahn, W.J.Condell, and H.I.Mandelberg
Phys.Rev. **141** 83 (1966)
- /7/ W.Schneider
Z.Physik **248** 387 (1971)
- /8/ J.Pitre and L.Krause
Can.J.Phys. **5** 2671 (1967)
- /9/ J.A.Jordan,Jr. and P A.Franken
Phys.Rev. **142** 20 (1966)
- /10/ J.-C.Gay and W.B.Schneider
Z.Physik A **278** 211 (1976)
- /11/ R.E.Olson
Chem.Phys.Lett. **33** 250 (1975)
- /12/ J.Pascale and R.E.Olson
J.Chem.Phys. **64** 3538 (1976)

- /13/ R.H.G.Reid
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **6** 2018 (1972)
- /14/ E.L.Lewis and L.F.McNamara
Phys.Rev. A **5** 2643 (1972)
- /15/ F.Masnou-Seeuws and E.Roueff
Chem.Phys.Lett. **16** 593 (1972)
- /16/ G.D.Chapman and L.Krause
*Can.J.Phys.***44** 753 (1965)
- /17/ R.Boggy and F.A.Franz
Phys.Rev. **25** 1887 (1982)
- /18/ J.Pitre, A.G.A.Rae, and L.Krause
Can.J.Phys. **44** 731 (1966)
- /19/ A.Gallagher
Phys.Rev. A **172** 88 (1968)
- /20/ J.Apt and D.E.Pritchard
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **12** 83 (1979)
- /21/ R.P.Saxon, R.E.Olson and B.Lin
J.Chem.Phys. **67** 2692 (1977)
- /22/ M.Elbel and W.Schneider
Physica C **68** 146 (1973)
- /23/ W.Berdowski, T.Shiner and L.Krause
Phys.Rev. A **4** 984 (1971)
- /24/ E.L.Lewis, C.S.Wheeler, and A.D.Wilson
J.Phys.B: At.Mol.Phys. **10** 2619 (1977)
- /25/ J.F.Papp and F.A.Franz
Phys.Rev. A **5** 1763 (1974)

Danksagung

Ich möchte allen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere

- Herrn Prof. Dr. K.L. Kompa für die Anregung und die Unterstützung dieser interessanten Arbeit.
- Herrn Dr. F. Rebentrost für sein Engagement und die anregenden Diskussionen.
- Herrn Dr. J. Pascale für seine Berechnung der Dipolübergangsmomenten der Alkali-Heliumsysteme.
- Frau J. Pfister für das sorgfältige Anfertigen der Zeichnungen.
- Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima und die freundliche Unterstützung.

- /26/ B.R.Bulos and W.Happer
Phys.Rev. A **4** 849 (1971)
- /27/ B.Kamke
Z.Physik A **273** 23 (1975)
- /28/ A.Gallagher
Phys.Rev. **157** 68 (1967)
- /29/ F.A.Franz and C.E.Sooriamoorthi
Phys.Rev. A **10** 126 (1974)
- /30/ J.Fricke, J.Haas, E.Lüscher and F.A.Franz
Phys.Rev. **163** 45 (1967)
- /31/ M.Elbel, B.Kamke and W.Schneider
Physica C **77** 137 (1974)
- /32/ J.Guiry and L.Krause
Phys.Rev. A **14** 2034 (1976)