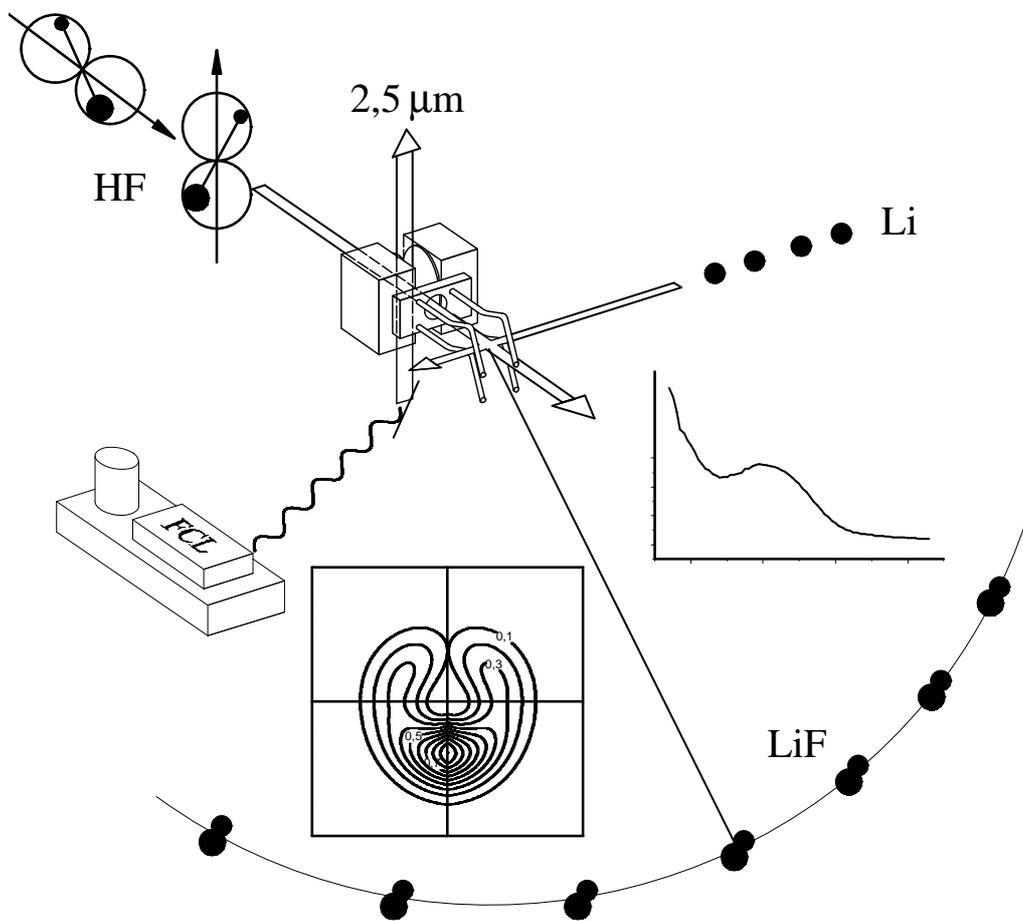
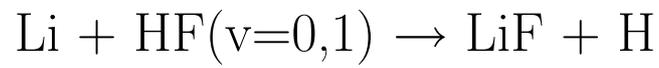


Reaktive Streuung an Molekülen mit
ausgerichteter und isotroper Achsenverteilung:

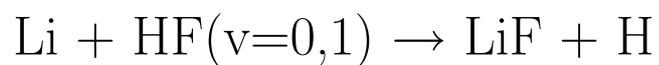


Olaf Höbel, Universität Bielefeld

Die Kontrolle durch das Experiment ist natürlich die triviale Voraussetzung für die Richtigkeit einer Theorie. Aber man kann ja nie alles nachprüfen.

Albert Einstein

Reaktive Streuung an Molekülen mit
ausgerichteter und isotroper Achsenverteilung:



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik
der Universität Bielefeld

Olaf Höbel
aus Bielefeld

August 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Experimenteller Aufbau	7
2.1	Die Molekularstrahlapparatur	7
2.2	Der Lithiumstrahl	9
2.3	Der Fluorwasserstoffstrahl	10
2.4	Präparation des HF-Strahls	10
2.4.1	Die Infrarot Anregung	10
2.4.2	Ausrichtung der molekularen Achse	13
2.5	Das Detektorsystem	16
2.6	Der pseudostatistische Chopper	19
3	Theoretische Grundlagen	23
3.1	Streukinematik	23
3.2	Differentielle Reaktionsquerschnitte	25
3.3	Integrale Reaktionsquerschnitte	29
3.4	Bestimmung differentieller Querschnitte	30
3.5	Potentialenergieflächen	31
4	Streuung von Li an HF($v=0$)	35
4.1	Winkel- und Flugzeitverteilungen	35

4.2	Konturkarten	50
4.3	CM-Winkelverteilungen und Energiebilanzen	55
4.4	Diskussion	57
5	Anregungsfunktion für Li + HF	63
5.1	Einleitung	63
5.2	Messung der Anregungsfunktion	63
5.3	Ergebnisse und Diskussion	66
6	Streuung von Li an HF($v=1$)	75
6.1	Winkelverteilungen	76
6.2	Konturkarten	77
6.3	CM-Winkelverteilungen und Energiebilanzen	82
6.4	Integrale Querschnitte	83
6.5	Diskussion	84
7	Der feldabhängige Streuquerschnitt	89
7.1	Simulationsansatz	89
7.2	Differentielle und integrale Querschnitte	91
7.3	Simulation der LAB-Winkelverteilungen	93
7.4	CM-Winkelverteilungen und Energiebilanzen	95
7.5	Interpretation der feldabhängigen Querschnitte	97
7.6	Bestimmung und Interpretation der Momente	98
8	Zusammenfassung	105
	Literaturverzeichnis	107

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung schneller und leistungsfähiger Computer und die Fortschritte in der Theorie der molekularen Prozesse haben es in den letzten Jahren ermöglicht, Potentialenergieflächen (PES - potential energy surface) auch für Systeme mit mehreren Elektronen und schwereren Massen als in der vollständig untersuchten Wasserstoffaustauschreaktion $\text{H} + \text{H}_2$ zu entwickeln. Dabei begrenzt insbesondere die noch immer zeitaufwendige Bestimmung der Elektronenkorrelationsenergie die Genauigkeit der Flächen. Ein geradezu idealer Testfall für den aktuellen Stand der Theorie ist die Reaktion $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ als Prototyp einer „heavy-heavy-light“ (HHL) Reaktion, in der die Massen der drei unterschiedlichen Atome und die Anzahl der Elektronen relativ klein sind. *Aoiz* spricht sogar von einem „benchmark of theoretical calculations in the field of molecular reaction dynamics“ [1]. Zusätzlich bietet diese Reaktion einen gewinkelten Übergangszustand, der die Reaktionsdynamik besonders interessant werden läßt. So ist bekannt, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit neben energetischen Verhältnissen auch von der Reaktionsgeometrie abhängig ist [2].

Experimentelle Studien der Reaktion $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ sind bisher selten. In den frühen 80er Jahren wurde die Reaktion von *Becker et al.* [3] in einem Molekularstrahlexperiment untersucht. Aus der Messung von Produktwinkel- und Geschwindigkeitsverteilungen wurden unter Verwendung eines faktorisierten Ansatzes differentielle Streuquerschnitte für zwei Stoßenergien bestimmt. Neuere Messungen zu diesem System hat Anfang der 90er Jahre *Stienkemeier* [4, 5] vorgestellt. Bis zum heutigen Zeitpunkt ist dies die einzige Untersuchung der Einflüsse einer räumlichen Ausrichtung der Reaktanden auf den Stoßprozeß. Bei dieser Präparation der molekularen Achse des HF-Moleküls ist der beobachtbare,

feldabhängige Querschnitt durch vier unabhängige Entwicklungsmomente vom Rang 2 festgelegt. Drei dieser Momente wurden von *Stienkemeier* gemessen und ergaben ausgeprägte Effekte der Stoßgeometrie auf den differentiellen und den integralen Reaktionsquerschnitt. Die Messung des vierten Moments erforderte eine andere experimentelle Voraussetzung und ist u.a. Gegenstand dieser Arbeit.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, charakteristische Größen der Reaktion $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ möglichst vollständig zu messen, um durch den Vergleich mit entsprechenden numerisch bestimmten Größen Rückschlüsse über die Zuverlässigkeit der theoretischen Näherungen zu ziehen und neue Einblicke in die komplexe Dynamik dieses fundamentalen reaktiven Stoßprozesses zu gewinnen.

Im Einzelnen konnten mit dieser Arbeit folgende Ergebnisse **erstmalig** erzielt werden:

- Winkel- und Flugzeitverteilungen der Reaktionsprodukte LiF wurden über einen großen Stoßenergiebereich gemessen. Daraus konnte die in der Literatur kontrovers diskutierte Energieabhängigkeit des differentiellen Querschnitts **modellunabhängig** bestimmt werden (Kapitel 4).
- Durch die Messung von Winkelverteilungen des LiF-Moleküls zu 20 Stoßenergien wurde die Energieabhängigkeit des integralen Querschnitts (Anregungsfunktion) **experimentell** bestimmt und mit theoretischen Vorhersagen verglichen (Kapitel 5).
- Die Ausrichtung der molekularen Achse im Raum bei gleichzeitiger Messung von Winkel- und Flugzeitverteilungen der Produkte LiF ermöglichte die **modellunabhängige** Bestimmung des feldabhängigen Streuquerschnitts für eine spezielle Reaktionsgeometrie und für die isotrope Verteilung der molekularen Achse (Kapitel 6).
- Die Messung von Winkelverteilungen der Produkte bei vier verschiedenen Ausrichtungen der HF-Molekülachse bezüglich der Relativgeschwindigkeit gestattete die **vollständige** Bestimmung des feldabhängigen differentiellen Streuquerschnitts für die hier präparierte Achsenverteilung (Kapitel 7).

Im Folgenden wird nach der Beschreibung des experimentellen Aufbaus die Theorie des Stoßprozesses dargelegt. Im Anschluß an die experimentellen Ergebnisse zur reaktiven Streuung von Li an $\text{HF}(v=0)$ wird die Anregungsfunktion vorgestellt. Die nächsten zwei Kapitel behandeln den reaktiven Stoß mit $\text{HF}(v=1)$ und

die Bestimmung der vier Momente des feldabhängigen Streuquerschnitts. Die Zusammenfassung gibt einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse. Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht:

1. O. Höbel and H.J. Loesch, Faraday Discuss. Chem. Soc. **113**, 241 (1999)
2. O. Höbel, M. Menéndez and H.J. Loesch, European Conference on Dynamics of Molecular Collisions, book of abstracts **13**, 32 (2000)
3. O. Höbel, M. Menéndez and H.J. Loesch, Stereodynamics of Chemical Reactions, book of abstracts, El Escorial (2000)
4. O. Höbel, M. Menéndez and H.J. Loesch
Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, 3633-3637 (2001)

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Teile des experimentellen Aufbaus dargestellt. Nach der Vorstellung der Molekularstrahlapparatur folgt die Beschreibung der Reaktandenstrahlen. Das Kapitel über den Fluorwasserstoffstrahl beinhaltet die Erläuterung der Infrarotanregung der HF-Moleküle sowie die Ausrichtung der molekularen Achse. Anschließend wird das Detektorsystem zur Analyse der Produktmoleküle LiF erläutert. Den Abschluß bildet ein Kapitel über die pseudostatistische Choppermethode, die zum geschwindigkeitsselektiven Nachweis der Produktmoleküle aus der Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(v=1)$ verwendet wurde.

2.1 Die Molekularstrahlapparatur

Die in dieser Arbeit verwendete Molekularstrahlapparatur wurde gegenüber früheren Experimenten [4, 6, 7] konzeptionell nicht verändert. Im Folgenden wird daher nur ein kurzer Überblick über die wesentlichen Komponenten der Apparatur gegeben. Die vorhandenen Analyseeinheiten wurden um eine variable Flugzeitanordnung erweitert, die zwei Aufgaben erfüllte: Erstens diente sie zur Messung der Flugzeitverteilung der Produktmoleküle LiF; zweitens wurde sie benutzt, um Geschwindigkeitsverteilungen der Reaktandenstrahlen zu verschiedenen langen Flugstrecken zu ermitteln. Abbildung 2.1 zeigt einen schematischen Aufbau der Apparatur. In zwei getrennt gepumpten Ofenkammern wurden kontinuierliche Fluorwasserstoff- bzw. Lithium-Strahlen erzeugt, die sich in der Streukammer unter Einzelstoßbedingungen senkrecht kreuzten.

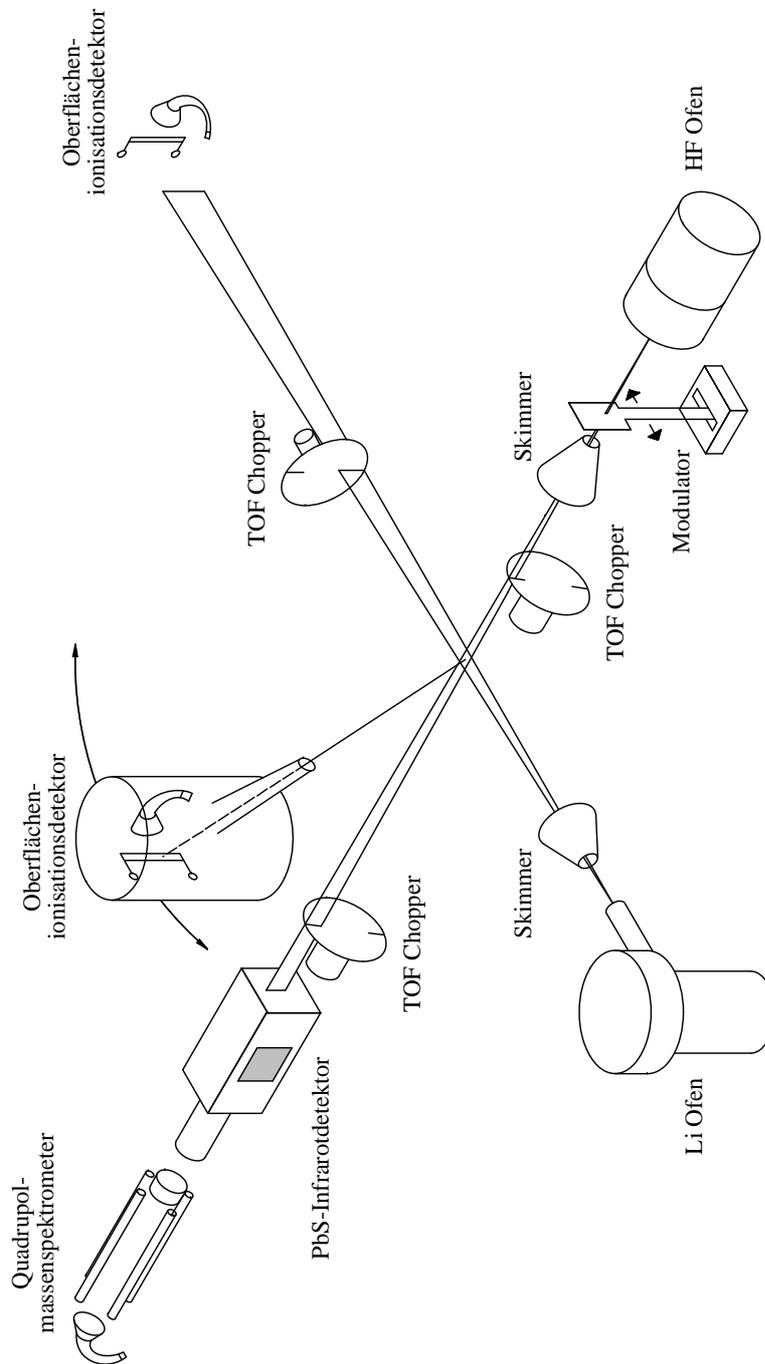


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur.

2.2 Der Lithiumstrahl

Der Lithium-Primärstrahl wurde als Überschalldüsenstrahl realisiert. Der dazu verwendete Düsenofen ist ausführlich in [4] beschrieben. Dieser befand sich in einer separat gepumpten Kammer (Ofenkammer, $p \leq 10^{-5}$ mbar), die durch einen Skimmer von der Streukammer ($p \leq 10^{-6}$ mbar) getrennt war.

Zur Erzeugung des Li-Strahls wurde dem sich aus einer Materialkammertemperatur von ca. 1000 K ergebendem Lithiumpartialdruck von 0,5 mbar Heliumgas (Trägergas) mit ca. 800 mbar überlagert. Dieses Gemisch expandierte aus einer Düse der Temperatur 1400 K. Nachdem das Gas durch einen konischen Skimmer in die Streukammer gelangte, traf es auf eine strahlformende Blende. Durch Beimischung der Edelgase Ne oder Ar in veränderlichen Anteilen konnte die Geschwindigkeit des Li-Strahls in einem großen Bereich beliebig variiert werden.

Zur Geschwindigkeitsanalyse stand eine „time-of-flight“ (TOF) Anordnung zur Verfügung. Diese bestand aus einem feststehendem und einem beweglichen Chopper sowie einem Oberflächenionisationsdetektor (*Langmuir-Taylor*, LT-Detektor) mit Re-Faden und Channeltron. Mit Hilfe der zwei (prinzipiell gleichen) Choppern konnten Flugzeitanalysen zu verschiedenen langen Flugstrecken durchgeführt werden und so der Einfluß des Detektors auf die Geschwindigkeitsbestimmung ausgeschaltet werden. Die ungenaue Kenntnis des durch die Lichtschranke bestimmten Zeitpunktes der Freigabe der Flugstrecke wurde durch Rechts-Linkslauf des Choppers mit anschließender Mittelung eliminiert. Die Flugzeitsignale wurden von einem im Hause entwickelten Vielkanalanalysator (VKA) aufaddiert und dem Laborrechner zugeführt. Nach Faltung mit der Öffnungsfunktion des Choppers erfolgte die Anpassung an folgende, parametrisierte Flußgeschwindigkeitsverteilung [2, 8]:

$$n_F(v) \propto v^3 e^{-\left(\frac{v-u}{\alpha}\right)^2}. \quad (2.1)$$

Aus den Anpassungsparametern u und α (siehe Tabelle 2.1) errechnet sich die wahrscheinlichste Geschwindigkeit

$$v_w = \frac{u}{2} + \sqrt{\frac{u^2}{4} + \alpha^2} \quad (2.2)$$

und für $\alpha \ll u$ ergibt sich

$$v_w \simeq u \left(1 + \frac{\alpha^2}{u^2}\right) = \bar{v}. \quad (2.3)$$

Die so errechneten mittleren Geschwindigkeiten \bar{v} lagen dabei mit einem Fehler von unter 1 % zwischen 800 m/s und 4000 m/s.

2.3 *Der Fluorwasserstoffstrahl*

Der Fluorwasserstoffstrahl (Sekundärstrahl) wurde prinzipiell auf gleiche Art und Weise erzeugt, allerdings ohne die Beimischung von Edelgasen. Das HF-Gas expandierte mit einem Stagnationsdruck von 250 mbar durch eine Ofendüse, gelangte durch einen beheizten Skimmer der Temperatur 500 K und passierte danach zur Strahlformung eine Blende.

Zur Geschwindigkeitsanalyse kam wiederum eine TOF Anordnung zum Einsatz, wobei der Detektor aus einem Quadrupolmassenspektrometer mit CuBe-Sekundärelektronenvervielfacher bestand. Die Aufnahme der Flugzeitsignale erfolgte analog der des Li-Strahls und die Anpassung an die Dichtegeschwindigkeitsverteilung

$$n_D(v) \propto v^2 e^{-\left(\frac{v-u}{\alpha}\right)^2} \quad (2.4)$$

lieferte die mittleren Strahlgeschwindigkeiten \bar{v} . Um den durch die unzureichend bekannte Ionenflugzeit im Massenfilter hervorgerufenen Fehler bei der Geschwindigkeitsbestimmung möglichst klein zu halten, wurde ein Massenspektrometer mit kurzer Ionenflugstrecke und eine so groß wie möglich eingestellte Ionenbeschleunigungsspannung verwendet. Die Einflüsse des Detektorsystems und des Lichtschrankensignals wurden wie im Fall des Li-Strahls ausgeschaltet. Durch diese Maßnahmen konnten die Unsicherheiten der Geschwindigkeitsbestimmung auf unter 1 % gesenkt werden.

2.4 *Präparation des HF-Strahls*

Ein Hauptziel der Messungen mit angeregten HF-Molekülen war die Bestimmung von sterischen Effekten, d.h. die Untersuchung des Reaktionsablaufs in Abhängigkeit von verschiedenen Stoßgeometrien. In den folgenden zwei Kapiteln werden die experimentellen Voraussetzungen für eine Anregung und für die Ausrichtung der molekularen Achse des HF-Moleküls beschrieben.

2.4.1 *Die Infrarotanregung*

Die Abbildung 2.2 zeigt einen schematischen Überblick des experimentellen Aufbaus für die Infrarotanregung. Eine detailliertere Beschreibung findet sich bei [6, 9], so daß an dieser Stelle ledeiglich eine kurze Übersicht gegeben wird.

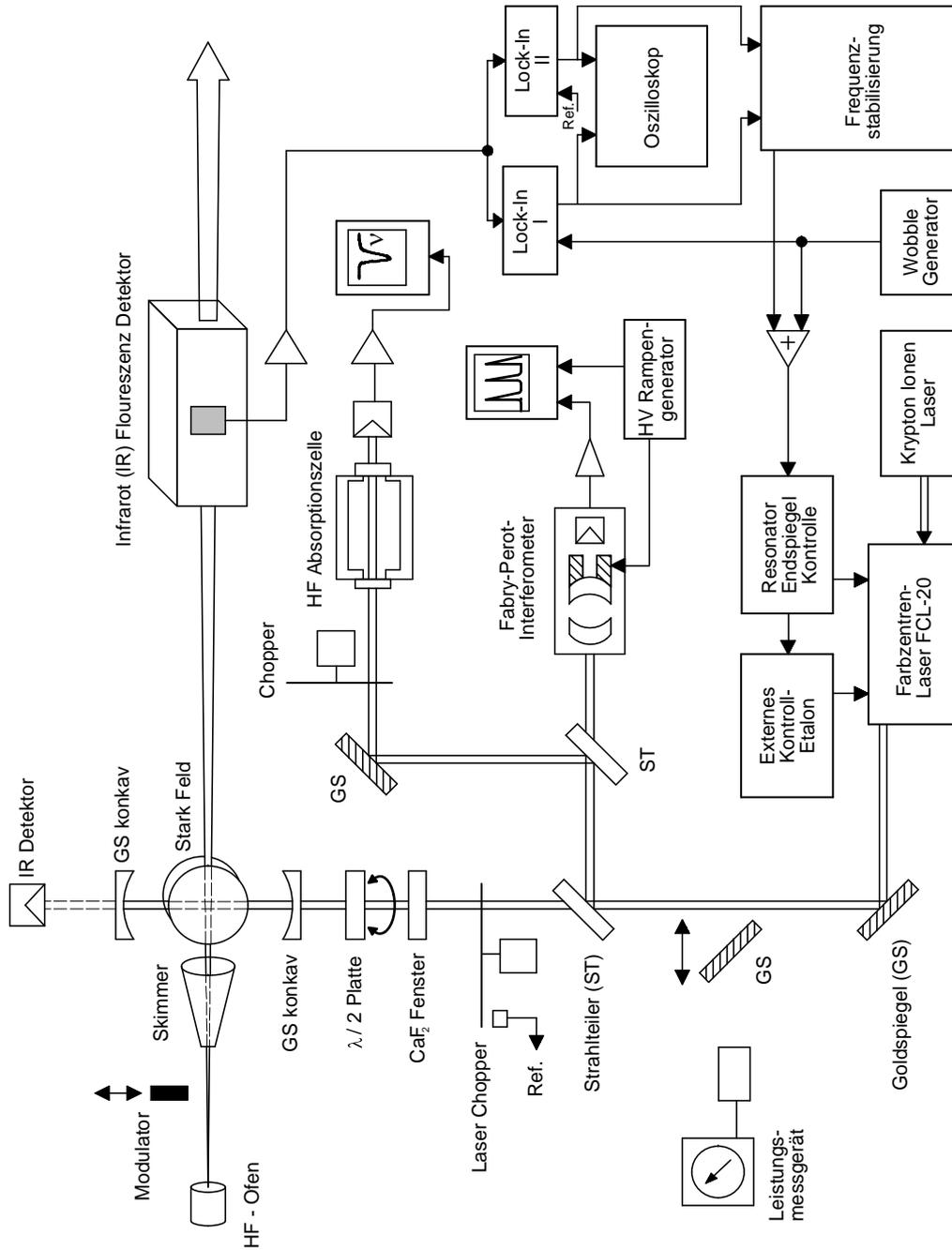


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Anordnung zur Infrarotanregung.

Kernstück der Anregung bildet ein single-mode Farbzentrenlaser FCL-20 der Firma *Burleigh Instruments* [10]. Dieser, mit einem Krypton-Ionen-Laser (*Spectra Physics*, Modell 171-01) gepumpte Laser, lieferte linear polarisierte Strahlung (Polarisationsgrad $> 99,95\%$ [6]) im Bereich um $2,5\ \mu\text{m}$ mit einer typischen Leistung von 30 mW bei einer Linienbreite von 1 MHz [9, 10]. Aus Stabilitätsgründen wurde jedoch während der Messungen mit einer etwas geringeren Leistung von etwa 25 mW gearbeitet. Über einen Strahlteiler wurde diese Leistung im Verhältnis 9:1 dem Experiment bzw. einem *Fabry-Pérot-Interferometer* und einer HF-Absorptionszelle zur Analyse zugeführt. Mit Hilfe der Zelle gelang eine schnelle Abstimmung der Laserfrequenz auf den hier verwendeten $R_1(0)$ -Vibrationsübergang (vom $v=0, j=0$ Zustand in den $v=1, j=1$ Zustand) des HF-Moleküls (eine ausführliche Darstellung des HF-Molekülspektrums findet sich z.B. bei [6, 9]). Die für die Anregung bestimmte Leistung wurde über mehrere Goldspiegel (GS) und ein CaF_2 -Fenster in die Streukammer geführt. Dort gelangte die Strahlung in eine Mehrfachreflektionsanordnung, die dazu diente, die Anregungsrate der HF-Moleküle zu erhöhen [11]. Diese Anordnung bestand aus zwei konkaven Spiegeln, die im Abstand ihrer Brennweiten (250 mm) fixiert waren. Nach sechs Reflexionen zwischen den Spiegeln verließ die Strahlung die Anordnung wieder durch das Loch ($\varnothing 0,5\ \text{mm}$) im unteren Spiegel. Die Anregungsrate konnte durch diese Mehrfachreflektionszelle von ursprünglich 1% um den Faktor 5 gesteigert werden [5, 11].

Bei exakter Ausrichtung dieser Spiegelanordnung kam es zu einer Rückkopplung in den FCL-Resonator, die die Modenstruktur und die Stabilität des Lasers negativ beeinflusste. Zur Vermeidung dieser Rückkopplung wurden die Spiegel unter Verzicht auf die maximal mögliche Anregungsrate ein wenig dejustiert. Am Ort der Anregung im HF-Strahl summierten sich schließlich die Verluste der Laserleistung auf ca. 25%. Im Anregungszentrum wurde damit bei einem Strahldurchmesser von 1,5 mm eine Leistungsdichte von etwa $1,16\ \text{W}/\text{cm}^2$ erreicht. Die Kontrolle der Anregung erfolgte mit einem ungekühltem PbS-Detektor, der die spontane Fluoreszenzstrahlung der HF-Moleküle (mittlere Lebensdauer $\simeq 5\ \text{ms}$ [9]) in Form der Änderung seines elektrischen Widerstandes bei Bestrahlung mit Infrarotlicht erfaßte. Zur Messung von laserkorrelierten Signalen befand sich im Laserstrahlengang vor dem Eintritt in die Streukammer ein Chopper. Dieses Modulationssignal diente gleichzeitig als Referenz für eine aktive Frequenzstabilisierung auf die Mitte der Absorptionslinie, für die die volle Halbwertsbreite zu $7\pm 2\ \text{MHz}$ bestimmt wurde [9]. Damit konnte die Drift des Lasers von 1 MHz/h [10] ausgeglichen werden.

Spontane Modensprünge des Lasers ließen sich durch eine geringe Reduzierung der Pumpleistung des Ionenlasers weitgehend unterdrücken. Langzeiteffekte (z.B.

Temperaturschwankungen im Labor) oder plötzliche Erschütterungen im Gebäude konnten dennoch zu Instabilitäten des empfindlichen Lasersystems führen. In der Regel konnte für mindestens fünf Stunden eine konstante Anregung der HF-Moleküle erreicht werden, was aufgrund der zeitaufwendigen Messungen (insgesamt ca. 20 bis 24 Stunden pro Meßreihe) eine notwendige Voraussetzung für die Durchführbarkeit des Experiments darstellte.

2.4.2 Ausrichtung der molekularen Achse

Zur Präparation von unterschiedlichen Ausrichtungen der molekularen Achse \hat{a} im Raum wurden die HF-Moleküle dem linear polarisierten Laserfeld \vec{E}_L ausgesetzt (siehe Abbildung 2.3 und 2.4).

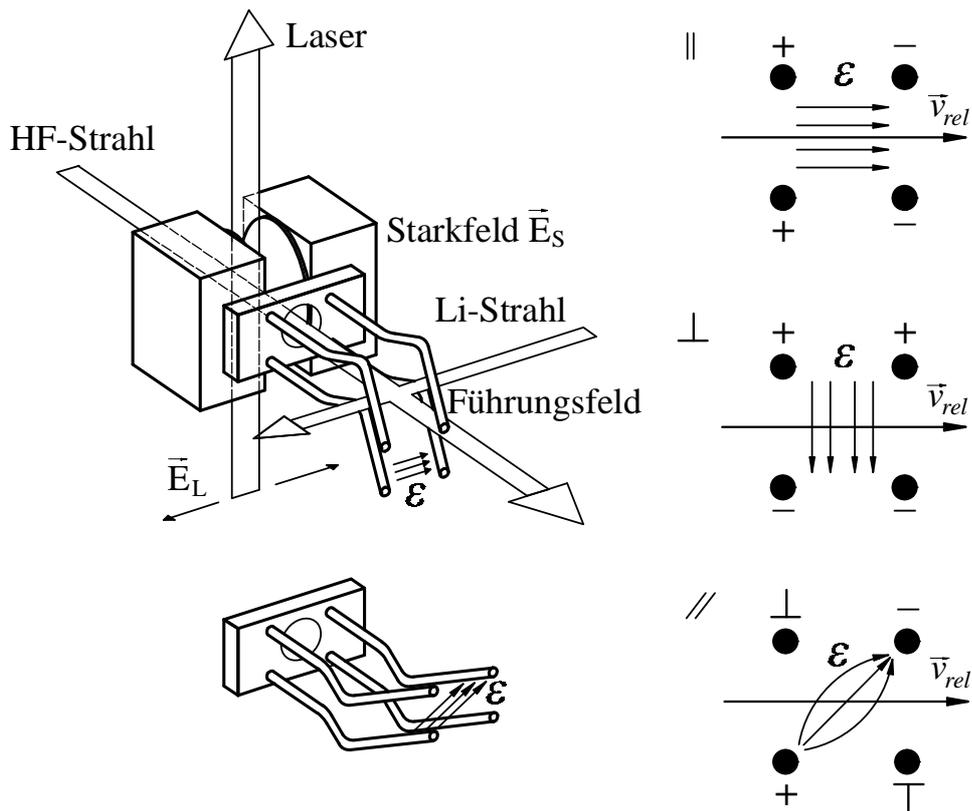


Abbildung 2.3: Komponenten zur Erzeugung von Stark- und Führungsfeld mit Illustration der Feldrichtungen. Der untere Teil zeigt die neu konstruierten Feldelektroden.

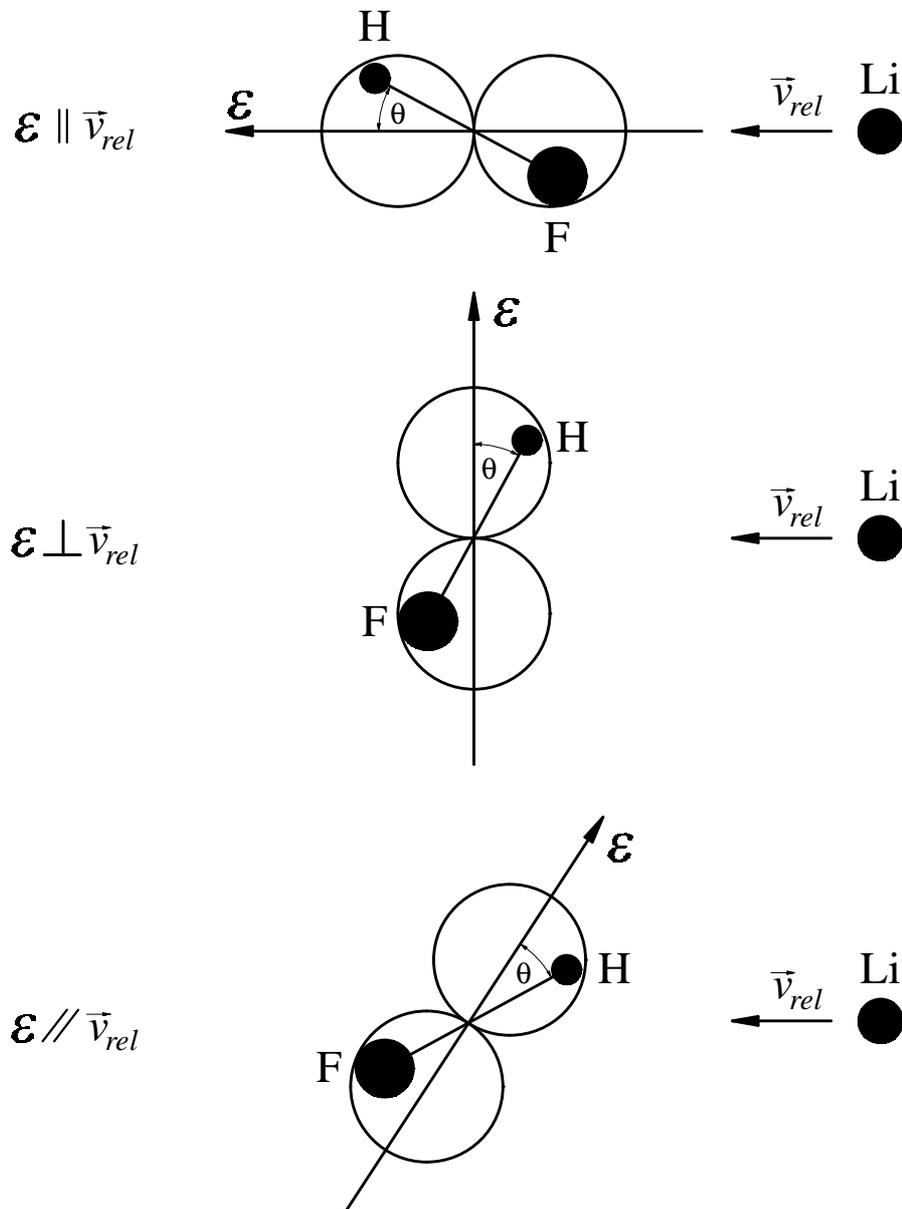


Abbildung 2.4: Veranschaulichung der Annäherungsgeometrien, die durch die Wahl des Führungsfeldes \mathcal{E} erreicht wurden. Der untere Teil zeigt die Situation zur Messung des vierten Moments.

Mit einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte konnte die Polarisationsrichtung des Laserfeldes parallel zur Richtung des Starkfeldes eingestellt werden, so daß aufgrund der Übergangsauswahlregel $\Delta m = 0$ für elektrische Dipolübergänge ausschließlich der gewünschte $v=1, j=1, m=0$ Zustand des HF-Moleküls bevölkert wurde. Gleichzeitig wurde die Richtung des elektrischen Feldes lokale Quantisierungsachse. Die Wahrscheinlichkeitsdichte \mathcal{A} , die Molekülachse dieses bevölkerten Zustandes in einem festen Raumwinkelement $d\Omega = d \cos \theta d\varphi$ zu finden, ist ohne Berücksichtigung von Hyperfeinstrukturen durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion des starren Rotators gegeben:

$$\mathcal{A}_{\mathcal{E}}(\cos \theta) \equiv |Y_{j=1, m=0}(\cos \theta)|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta \quad (2.5)$$

mit

$$\int_{4\pi} \mathcal{A}_{\mathcal{E}}(\cos \theta) d\Omega = 1, \quad (2.6)$$

wobei θ den Winkel zwischen der lokalen Quantisierungsachse und der molekularen Achse \hat{a} darstellt (vergl. auch Abbildung 3.1). Durch die Kopplung der unpolarisierten Kernspins des H- und F-Atoms an die Molekülrotation vermindert sich jedoch der Grad der präparierten Achsenausrichtung („Hyperfein-Depolarisation“ [12]). Dieser Effekt konnte durch ein Starkfeld der Stärke $\vec{E}_S \simeq 24 \text{ kV/cm}$ im Anregungszentrum vermieden werden. Auf dem Weg von der Anregung zum Streuzentrum wurde der HF-Strahl von einem Führungsfeld $\mathcal{E} = \hat{e}|\mathcal{E}|$ begleitet, welches zwei Aufgaben erfüllte. Zum einen konnte die Entkopplung der Kernspins von der Molekülrotation aufrechterhalten werden, zum anderen diente das Feld \mathcal{E} als lokale Quantisierungsachse, der der präparierte Zustand auf dem Weg zum Streuzentrum adiabatisch folgte. Somit ist im Reaktionsvolumen immer der Zustand $m=0$ bezüglich der Quantisierungsachse präpariert und die Achsenverteilung gemäß Gleichung 2.5 behielt weiterhin Gültigkeit. Durch die Wahl des Feldes \mathcal{E} konnten verschiedene Ausrichtungen der molekularen Achse in Bezug auf die Relativgeschwindigkeit eingestellt werden. Dabei waren die Feldelektroden so beschaffen, daß sie zunächst im Streuzentrum ein Feld erzeugten, welches parallel zu \vec{v}_{rel} ausgerichtet war. Durch Umpolen zweier diagonal gegenüberliegender Feldstäbe wurde eine Feldrichtung senkrecht zu \vec{v}_{rel} eingestellt (vergl. Abbildung 2.3). Die Messung des bereits erwähnten vierten Moments erforderte eine Feldrichtung, die von den parallelen oder senkrechten Richtungen von \mathcal{E} bezüglich der Relativgeschwindigkeit abweicht. Dazu wurden, ausgehend von der vorherigen Situation, die Feldelektroden um eine Normale zur Streuebene um 34° gedreht und

die Polarität der Feldelektroden wie in Abbildung 2.3 gezeigt eingestellt. Daraus ergab sich ein Winkel von 54° zwischen der Relativgeschwindigkeit und der Richtung des elektrischen Feldes (magischer Winkel). Die dazu neu konstruierten Feldelektroden sind im unteren Teil der Abbildung 2.3 gezeigt. Damit konnte die geforderte Winkelkonstellation ($\mathcal{E}/\vec{v}_{rel}$) eingestellt werden. Abbildung 2.4 verdeutlicht schematisch die drei verschiedenen Annäherungsgeometrien durch die Darstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Molekülachse in Form von Polardiagrammen.

2.5 Das Detektorsystem

Kernstück des Nachweises der Produktmoleküle (Produkte) bildete ein LT-Detektor mit Channeltron zum Einzelionennachweis. Diese Anordnung befand sich in einer separaten Kammer (Hauptdetektorkammer, $p \leq 10^{-8}$ mbar), die durch eine verschließbare Öffnung mit der Streukammer verbunden war und durch eine Ionengetterpumpe ölfrei gepumpt werden konnte. Für die Messungen mit HF($v=0$) und HF($v=1$) wurden dabei jeweils verschiedene Verfahren zum Nachweis angewandt.

Für die Streuung mit HF im **Grundzustand** wurde das zu messende Signal folgendermaßen erhalten: Durch die Modulation des HF-Strahls mit einem Schwinggabelchopper (Modulationsfrequenz 20 Hz) ergaben sich zwei Zählraten. Bei geöffnetem Strahl zählte ein Zweikanalzähler die Summe aus Streusignal und Untergrund in Kanal A, bei ausgeblendetem Strahl wurde nur der Untergrund in Kanal B gezählt. Die relevante Signalzählrate ergab sich nun durch die Differenz beider Kanalinhalt. Durch die Drehung des Hauptdetektors in der Streuebene wurden auf diese Art Winkelverteilungen der Produkte aufgenommen. Zur Messung von Produktflugzeitverteilungen wurde ein konventioneller Chopper in den Strahlenverlauf des HF-Strahls hineingefahren (vergl. Abbildung 2.1). Die Drehung des Detektors erlaubte dabei die Aufnahme von Flugzeitverteilungen zu verschiedenen Winkeln.

Für die Streuung mit **angeregtem** HF wurde nicht der HF-Strahl, sondern der Laserstrahl moduliert. Das Differenzsignal des Zählers ist dabei proportional zur Differenz der Streuintensität von HF($v=1, j=1$) und HF($v=0, j$). Aufgrund der großen Vibrationsbeschleunigung (mindestens Faktor 20 [4]) ist die Streuintensität von HF($v=0, j$) vernachlässigbar, so daß das Differenzsignal allein der Li + HF($v=1, j=1$) Reaktion zuzuordnen ist. Wie oben beschrieben wurden auch

hier Winkelverteilungen der Produkte aufgenommen. Zur Messung von Flugzeitverteilungen wurde ein pseudostatistischer Flugzeitmesser (siehe Kapitel 2.6) in den Strahlenverlauf des Lasers plaziert, wodurch nur der relevante Produktfluß aus der Reaktion mit HF($v=1$) moduliert wurde. Die Modulation des HF-Strahls mit dem Schwinggabelchopper diente nun als Referenz für die notwendige Laserstabilisierung.

Eine Zusammenstellung der Meßreihen findet sich in Tabelle 2.1; wichtige Apparaturdaten sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Stoßenergie	Li-Strahl			HF(v)-Strahl		
E_{tr} [meV]	u [m/s]	α [m/s]	Trägergase	u [m/s]	α [m/s]	v
88,3	1198	312	Ar	1200	200	0
119	1630	270	Ne	1200	200	0
170,7	2115	330	He/Ne	1200	200	0
225,2	2471	475	He/Ar	1200	200	0
283,4	2912	400	He/Ne	1200	200	0
367,2	3410	385	He	1230	210	0
378	3468	388	He	1200	200	0
384	3500	380	He	1200	200	1
386	3500	380	He	1230	210	0

Tabelle 2.1: Charakterisierung der Meßreihen für $Li + HF(v) \rightarrow LiF + H$. Der Vibrationszustand v des ungetragenen HF-Strahls ist mit angegeben. Die Stoßenergie wurde aus den mittleren Geschwindigkeiten \bar{v} berechnet.

Apparaturdaten		
	Primärstrahl	Sekundärstrahl
Düsendurchmesser [mm]	0,14	0,12
Skimmerdurchmesser [mm]	1,04	0,5
Blendendurchmesser [mm]	3,0	3,0
Strahldivergenz	2,7°	2,0°
<i>TOF Chopper:</i>		
Durchmesser [mm]	70	70
Anzahl Schlitze	2	2
Schlitzbreite [mm]	0,5	1,0
Frequenz [Hz]	232	232
<i>Abstände [mm]:</i>		
Düse - Skimmer	22	14
Skimmer - Streuzentrum	92	81
TOF Chopper ¹ - Detektor	640	983
TOF Chopper ² - Detektor	1190	1584
<i>Hauptdetektor:</i>		
In-plane-Winkelauflösung		0,2°
Out-of-plane-Winkelauflösung		2,5°
Flugstrecke [mm]		264
<i>TOF Chopper:</i>		
Durchmesser [mm]		100
Anzahl Schlitze		8
Schlitzbreite [mm]		2
Frequenz [Hz]		230

¹ kurze Flugstrecke² lange Flugstrecke**Tabelle 2.2:** Zusammenstellung wichtiger Apparaturdaten und Abmessungen.

2.6 *Der pseudostatistische Chopper*

Ein Nachteil der konventionellen Chopperscheiben zur Messung von Flugzeitverteilungen ist deren geringe Transmission, die bei den hier verwendeten Scheiben zwischen ein und drei Prozent lag. Dies hatte zur Folge, daß bei geringen Signalintensitäten lange Meßzeiten erforderlich waren. So dauerte die Aufnahme einer Produktflugzeitverteilung aus der Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(v=0)$ bei den hier vorliegenden Verhältnissen ca. eine Stunde. Bei den Messungen mit angeregten HF-Molekülen waren die Produktintensitäten unter sonst gleichen Bedingungen aufgrund der kleinen Anregungsrate von etwa 5% deutlich geringer. Eine Verringerung des Signals um den Faktor 20 hat aber eine 20^2 -fache Meßzeit (für ein gleiches Signal-zu-Rausch Verhältnis) zur Folge, so daß keine Möglichkeit bestand, Flugzeitverteilungen der Produktmoleküle aus der Reaktion mit $\text{HF}(v=1)$ mit der konventionellen Choppermethode aufzunehmen. Einen Ausweg boten pseudostatistische Chopperscheiben, die eine Transmission von ca. 50% aufweisen und damit den Verlust an Signalintensität ausgleichen konnten.

Die grundlegende Idee des pseudostatistischen Choppers besteht in der Anwendung von Korrelationsmechanismen [13, 14, 15]. Dabei wird das Flugzeitspektrum $F(I)$ aus einer Verteilung $D(K)$ abgeleitet, die beobachtet wird, wenn der Teilchenfluß durch eine periodische, binäre Sequenz $S(K)$ moduliert ist. Die Flugzeitverteilung ergibt sich durch die Faltung der gemessenen Verteilung mit der eingegebenen Sequenz.

Die pseudostatistische Sequenz besitzt eine endliche Anzahl von Elementen, die der Bedingung $N = 2^n - 1$ (n ganzzahlig) genügen muß. Dabei nehmen die Elemente entweder die Werte $+1$ oder 0 an. Für diese Arbeit wurde die Sequenz mit 127 Elementen (63 Elementarschlitze und 64 Elementarstege) gewählt (siehe Tabelle 2.3). Diese hat eine Autokorrelationsfunktion mit einer Breite von drei Elementarelementen. Die Sequenz wurde durch die Firma *Metafot* (Wuppertal) nach eigener Vorlage (siehe Abbildung 2.5) viermal hintereinander auf den äußeren Rand einer Chopperscheibe (\varnothing 100 mm) geätzt. Zusätzlich war am Chopper zur Strahlformung eine feststehende Blende (\varnothing 1 mm) angebracht.

Die aufsummierten Signale im K -ten Kanal des Vielkanalanalysators ergeben sich zu:

$$D(K) = \sum_{I=0}^{N-1} \{S(K-I) \cdot F(I)\} + B/N, \quad (2.7)$$

wobei B/N das unkorrelierte Untergrundsignal pro VKA-Kanal darstellt. Die Ent-

faltung liefert nun die relevanten Elemente des Flugzeitspektrums $F(I)$:

$$F(I) = \sum_{K=0}^{N-1} D(K+I) \cdot S(K). \quad (2.8)$$

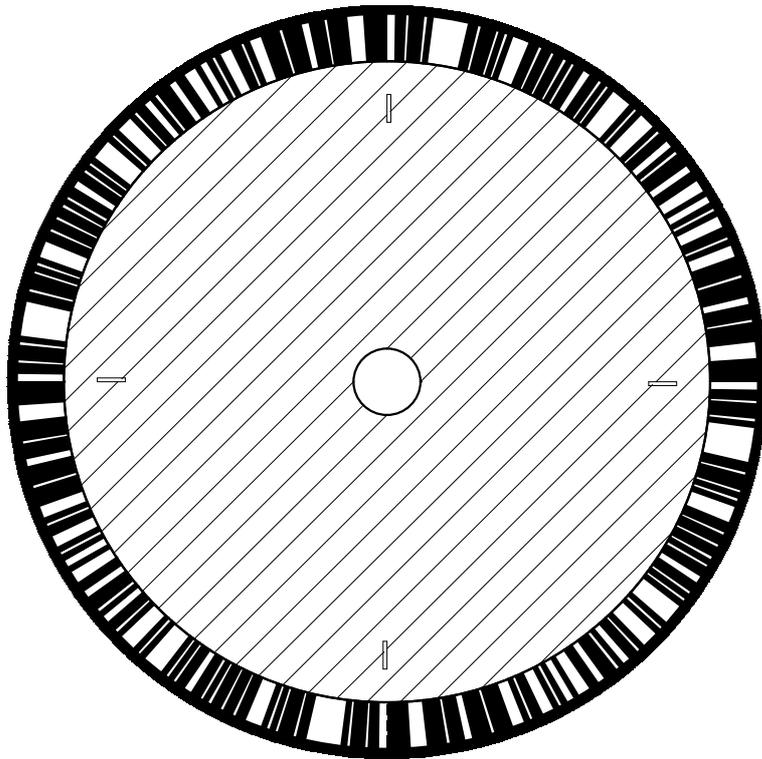


Abbildung 2.5: Die pseudostatistische Chopperscheibe bestehend aus vier identischen Sequenzen mit je 127 Elementen.

Die pseudostatistische Chopperscheibe wurde in den Strahlenverlauf des FCL-Lasers ca. 300 mm vor dem Streuzentrum plaziert. Aufgrund der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Licht wurde eine zeitgleiche Anregung der HF-Moleküle erreicht. Die Kombination von Schlitzbreite und Blendenbreite verursachte eine Änderung der Originalform der pseudostatistischen Sequenz. Diese konnte allerdings durch die Faltung von Elementarschlitzbreite (0,58 mm) und Blenden-

breite (1 mm) berechnet werden (siehe Tabelle 2.4). Abbildung 2.6 zeigt eine typische Flugzeitverteilung aufgenommen mit dem pseudostatistischen Chopper (schwarz), das Ergebnis nach Entfaltung mit der hier verwendeten Sequenz (rot) und die dazugehörige Autokorrelationsfunktion (grün), die das zeitliche Auflösungsvermögen der Anordnung charakterisiert.

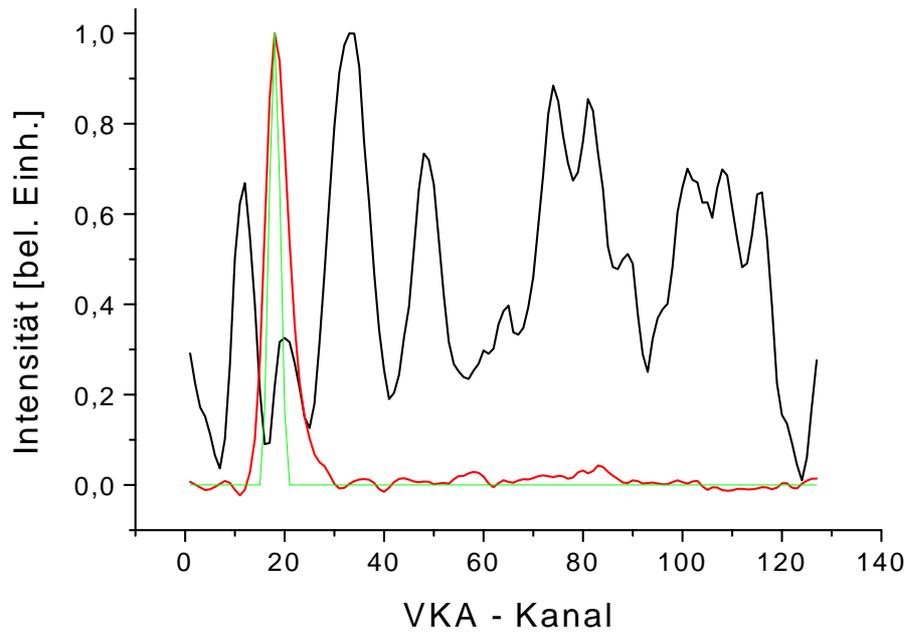


Abbildung 2.6: Pseudostatistische Flugzeitverteilung (schwarz) und die mit der aktuellen Sequenz entfaltete Verteilung (rot). Zusätzlich eingezeichnet ist die Autokorrelationsfunktion der Sequenz (grün).

0	0	0	0	0	1	1	1	1	0
0	0	0	1	0	0	0	1	1	0
0	0	0	1	0	0	0	0	1	1
1	0	1	0	0	1	1	1	0	1
0	1	1	0	1	1	1	0	0	1
1	0	0	0	1	0	1	1	0	0
1	0	1	1	1	1	0	1	0	1
1	1	1	1	0	1	0	1	0	0
1	1	0	0	1	0	1	0	0	1
0	0	1	0	0	1	1	1	1	0
1	0	1	0	0	0	1	0	0	1
1	1	1	1	1	1	1	0	1	0
0	0	1	0	0	1	1			

Tabelle 2.3: Die pseudostatistische Originalsequenz aus [13] mit 127 Elementen.

0.25	0.00	0.00	0.00	0.25	0.75	1.00	1.00	0.75	0.25
0.00	0.00	0.25	0.50	0.25	0.00	0.25	0.75	0.75	0.25
0.00	0.00	0.25	0.50	0.25	0.00	0.00	0.25	0.75	1.00
0.75	0.50	0.50	0.25	0.25	0.75	1.00	0.75	0.50	0.50
0.50	0.75	0.75	0.50	0.75	1.00	0.75	0.25	0.25	0.75
0.75	0.25	0.00	0.25	0.50	0.50	0.75	0.75	0.25	0.25
0.50	0.50	0.75	1.00	1.00	0.75	0.50	0.50	0.50	0.75
1.00	1.00	1.00	0.75	0.50	0.50	0.50	0.50	0.25	0.25
0.75	0.75	0.25	0.25	0.50	0.50	0.50	0.25	0.25	0.50
0.25	0.25	0.50	0.25	0.25	0.75	1.00	1.00	0.75	0.50
0.50	0.50	0.50	0.25	0.00	0.25	0.50	0.25	0.25	0.75
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.75	0.50	0.50	0.25
0.00	0.25	0.50	0.25	0.25	0.75	0.75			

Tabelle 2.4: Die hier verwendete Sequenz, die sich aus der Faltung von Elementarschlitzbreite (0,58 mm) und Blendenbreite (1 mm) ergibt.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

Nach der Vorstellung der kinematischen Verhältnisse wird das Konzept der differentiellen Streuquerschnitte, mit denen die Messungen mit HF($v=0$) analysiert werden, erläutert. Für die HF($v=1$) Messungen wird davon ausgehend der orientierungsabhängige Streuquerschnitt eingeführt, der die Effekte der Ausrichtung der molekularen Achse auf den Stoß beschreibt. Dazu werden die Achsenverteilung des HF-Moleküls und der Streuquerschnitt in Legendrepolynome bzw. in reelle Kugelflächenfunktionen entwickelt und der Zusammenhang zwischen den Entwicklungskoeffizienten (Momenten) und den Meßgrößen herausgestellt. Das nachfolgende Kapitel zeigt die rechnerischen Schritte zur Ermittlung der Querschnitte aus den gemessenen Daten. Abschließend wird kurz auf die Theorie des Stoßprozesses eingegangen.

3.1 Streukinematik

Zur Interpretation und zu Vergleichen mit der Theorie der reaktiven Streuung werden die im Laborsystem (LAB-System) gemessenen Daten ins physikalisch relevante Schwerpunktsystem (CMS, center-of-mass system) transformiert.

Das Vektordiagramm der Geschwindigkeiten (Newtondiagramm, siehe Abbildung 3.1) dient der graphischen Darstellung des Zusammenhangs zwischen LAB- und CM-Größen. Dargestellt ist der Geschwindigkeitsvektor der Produkte im LAB-System \vec{v} mit dem Ablenkwinkel Θ und die entsprechenden Größen im CMS-System \vec{u} und ϑ . Ungestrichene Größen kennzeichnen Variablen vor dem Stoß, gestrichene beziehen sich auf solche nach dem Stoß. Der Ursprung des CMS

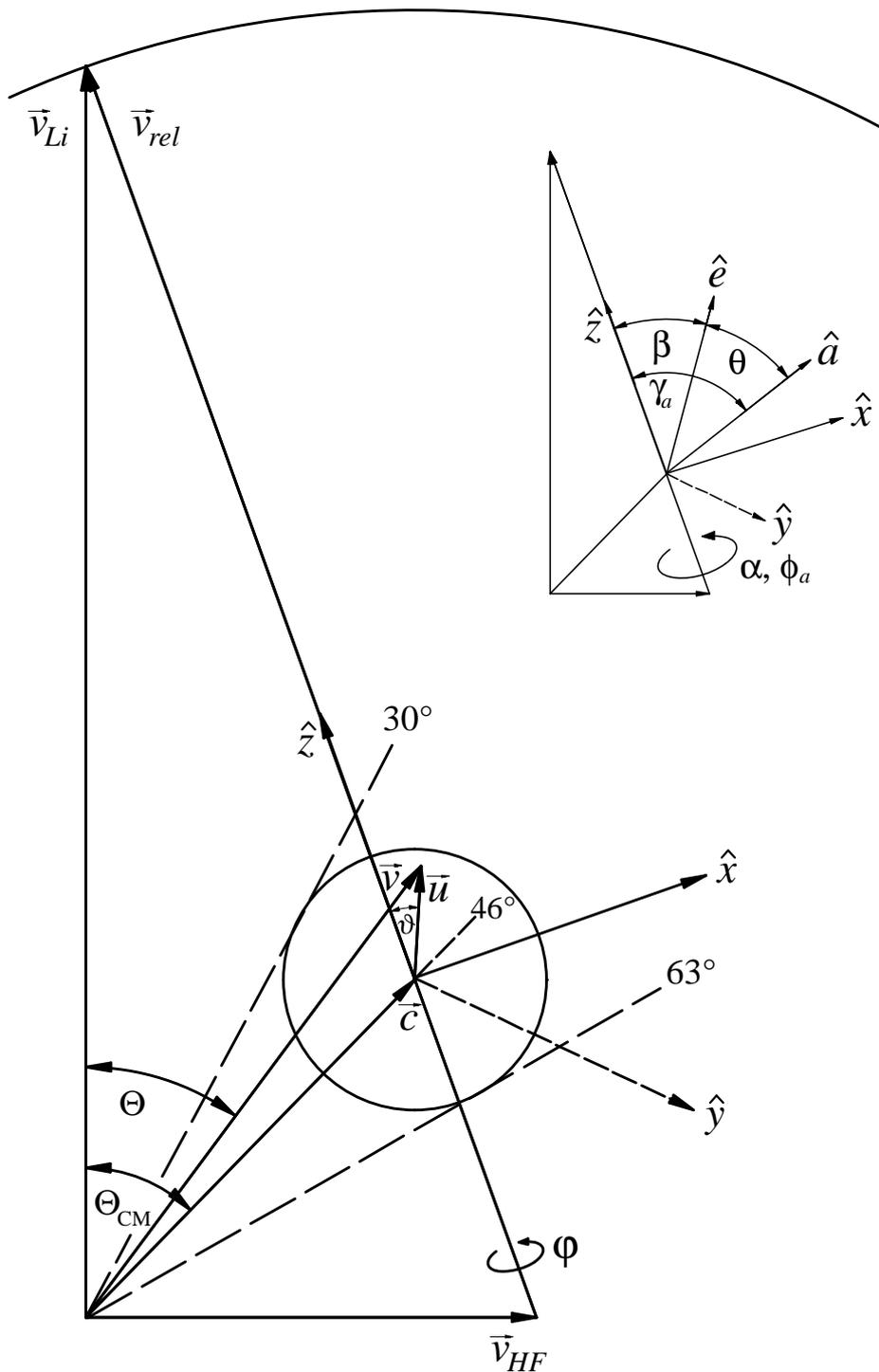


Abbildung 3.1: Newtondiagramm für die Streuung von Li an HF gezeichnet für die mittleren Strahlgeschwindigkeiten. Die Kugel mit den energetisch möglichen Produktgeschwindigkeiten im CMS erscheint in der Streuebene unter den Grenzwinkeln 30° und 63° . Oben rechts die Definition der Polarwinkel des Führungsfeldes $\hat{e}(\alpha, \beta)$ und der molekularen Achse $\hat{a}(\gamma_a, \phi_a)$.

bewegt sich im LAB-System unter dem Winkel Θ_{CM} relativ zur Richtung des Lithiumstrahls mit der Geschwindigkeit

$$\vec{c} = \frac{m_{Li}\vec{v}_{Li} + m_{HF}\vec{v}_{HF}}{m_{Li} + m_{HF}} . \quad (3.1)$$

Die Orientierung der kartesischen Achsen $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ des CM-Systems bezüglich der Laborkoordinaten wurde so gewählt, daß die \hat{z} -Achse auf die mittlere Relativgeschwindigkeit $\vec{v}_{rel} = \vec{v}_{Li} - \vec{v}_{HF}$ fällt und die \hat{x} -Achse parallel zur LAB $\hat{X}\hat{Z}$ -Ebene liegt. Für die Gesamtenergie des Systems gilt:

$$E_{ges} = E'_{int} + E'_{tr} = E_{int} + E_{tr} - \Delta D_0^0 . \quad (3.2)$$

Dabei ist E_{tr} die Translationsenergie (Stoßenergie) des Systems, E_{int} die innere Energie der Moleküle und $-\Delta D_0^0 = 0,14$ eV [16] die Reaktionsenthalpie bei T=0 K.

3.2 Differentielle Reaktionsquerschnitte

Ausgangspunkt der Analyse bei **fehlender** Achsenpräparation (Messungen mit HF im Grundzustand) ist der klassische geschwindigkeits- und winkeldifferentielle Streuquerschnitt im Schwerpunktsystem [17, 18]:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial u \partial \omega} = J(u, \vartheta) . \quad (3.3)$$

Der im Laborsystem unter einem Winkel Θ und mit der Geschwindigkeit v gemessene Produktfluß ist damit durch

$$I_{LAB}(v, \Theta) = \int r(v; \Omega) d\vec{v} d^3\mathcal{V} \int n(\vec{v}_{Li}) n(\vec{v}_{HF}) |\vec{v}_{rel}| \frac{v^2}{u^2} J(u, \vartheta) d\vec{v}_{Li} d\vec{v}_{HF} \quad (3.4)$$

gegeben. Dabei bezeichnet $r(v; \Omega)$ das Geschwindigkeits- und Winkelauflosungsvermögen des LT-Hauptdetektors und $n(\vec{v}_{Li})$ bzw. $n(\vec{v}_{HF})$ die Dichtegeschwindigkeitsverteilungen der Reaktandenstrahlen.

Abkürzend wird im Folgenden der durch die Gleichung 3.4 beschriebene Zusammenhang zwischen dem differentiellen Streuquerschnitt und der Meßgröße als

$$I_{LAB}(v, \Theta) = \langle\langle J(u, \vartheta) \rangle\rangle , \quad (3.5)$$

bzw. bei nicht geschwindigkeitsaufgelösten Laborwinkelverteilungen als

$$I_{LAB}(\Theta) = \int_0^{\infty} I_{LAB}(v, \Theta) dv = \langle\langle\langle J(u, \vartheta) \rangle\rangle\rangle \quad (3.6)$$

definiert.

Im Falle einer **Präparation** (Ausrichtung) der molekularen Achse (Messungen mit angeregtem HF) wird der orientierungsabhängige doppelt differentielle Streuquerschnitt

$$\frac{\partial^2 \sigma(\hat{a})}{\partial u \partial \omega} = I(\gamma_a, \phi_a; u, \vartheta, \varphi) \quad (3.7)$$

benutzt. Dieser beschreibt die reaktive Streuung bei einer fest vorgegebenen Achse $\hat{a}(\gamma_a, \phi_a)$ des HF-Moleküls im Schwerpunktsystem.

Im Experiment wurde durch das Starkfeld für den hier präparierten Zustand des HF-Moleküls ($v=1$) eine Ausrichtung der molekularen Achse \hat{a} im Führungsfeld $\mathcal{E} = \hat{e} |\mathcal{E}|$ gemäß Gleichung 2.5 erreicht. Diese Verteilung beschreibt aufgrund der Invarianz gegenüber einer Inversion von \hat{a} - im Gegensatz zu einer Orientierung - eine **Ausrichtung** der molekularen Achse. Damit kann zwischen (echt) parallelen und antiparallelen Konstellationen von \mathcal{E} und \hat{a} **nicht** unterschieden werden. Ausgedrückt in den Polarwinkeln (γ_a, ϕ_a) ergibt sich für die Richtungsverteilung der Achse \hat{a} :

$$\mathcal{A}_{\mathcal{E}}(\cos \gamma_a, \phi_a) = \mathcal{A}_{\mathcal{E}}(\cos \theta) \quad (3.8)$$

mit

$$\cos \theta \equiv \cos \gamma_a \cos \beta + \sin \gamma_a \sin \beta \cos(\phi_a - \alpha) . \quad (3.9)$$

Experimentell beobachtbar ist jedoch nur der über diese Achsenverteilung gemittelte, orientierungsabhängige doppelt differentielle Streuquerschnitt. Gemessen wurde daher folgender **feldabhängige** Querschnitt:

$$J_{\mathcal{E}}(u, \vartheta) = \int_{4\pi} \mathcal{A}_{\mathcal{E}}(\cos \gamma_a, \phi_a) I(\gamma_a, \phi_a; u, \vartheta, \varphi) d \cos \gamma_a d \phi_a . \quad (3.10)$$

Für die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Werte der Winkel α und β des Führungsfeldes \mathcal{E} ergeben sich daraus die feldabhängigen Querschnitte der Gleichungen 3.11 bis 3.14.

Führungsfeld	α [Grad]	β [Grad]	Querschnitt	Symbol
$\mathcal{E} \parallel \hat{z}$	0	0	J_z	\parallel
$\mathcal{E} \parallel \hat{y}$	90	90	J_y	\perp
$\mathcal{E} \parallel \hat{x}$	0	90	J_x	\perp
$\mathcal{E} // \hat{z}$	61	54,74	J_{xy}	// (magisch)

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der verschiedenen Führungsfeldorientierungen mit den feldabhängigen Querschnitten.

$$J_0(u, \vartheta) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I(\gamma_a, \phi_a; u, \vartheta, \varphi) d \cos \gamma_a d\phi_a \quad (3.11)$$

$$J_z(u, \vartheta) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \cos^2 \gamma_a I(\gamma_a, \phi_a; u, \vartheta, \varphi) d \cos \gamma_a d\phi_a \quad (3.12)$$

$$J_y(u, \vartheta) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \sin^2 \gamma_a \sin^2 \phi_a I(\gamma_a, \phi_a; u, \vartheta, \varphi) d \cos \gamma_a d\phi_a \quad (3.13)$$

$$J_{xy}(u, \vartheta) = \frac{3}{4\pi} \int_{4\pi} [0, 58 \cos \gamma_a + 0, 82 \sin \gamma_a \cos(\phi_a - 0, 34\pi)]^2 \cdot I(\gamma_a, \phi_a; u, \vartheta, \varphi) d \cos \gamma_a d\phi_a . \quad (3.14)$$

Diese Querschnitte sind mit den gemessenen Laborwinkel- bzw. Flugzeitverteilungen über die Gleichungen 3.5 und 3.6 verknüpft, wobei $J(u, \vartheta)$ durch $J_{\mathcal{E}}(u, \vartheta)$ zu ersetzen ist. Im Experiment wurden die Querschnitte für die Fälle isotrop ($\mathcal{E} = 0$), parallel ($\mathcal{E} \parallel \hat{z}$), senkrecht ($\mathcal{E} \parallel \hat{y}$) und magisch ($\mathcal{E} // \hat{z}$) bestimmt. Die Situation $\mathcal{E} \parallel \hat{x}$ wurde nicht realisiert und ist nur aus Gründen der Vollständigkeit mit aufgeführt.

Mit der Mittelung über die Achse \hat{a} geht ein Verlust an Informationen über die Richtungsabhängigkeit des Querschnitts einher, der im Falle der isotropen Ver-

teilung vollständig ist. Zur quantitativen Erfassung der noch verbleibenden Informationen wird die Achsenverteilung nach Legendrepolyomen und der doppelt differentielle Streuquerschnitt nach reellen Kugelflächenfunktionen wie folgt entwickelt [17]:

$$\mathcal{A}_{\mathcal{E}}(\cos \theta) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{l_{max}} c_l P_l(\cos \theta) \quad (3.15)$$

und

$$I(\gamma_a, \phi_a; u, \vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l J_{lm}(u, \vartheta) P_l^m(\cos \gamma_a) \cos(m(\varphi - \phi_a)) . \quad (3.16)$$

Für die hier durchgeführte Präparation gilt [17]:

$$\mathcal{A}_{\mathcal{E}}(\cos \theta) = \frac{1}{4\pi} (1 + 2 P_2(\cos \theta)) . \quad (3.17)$$

Einsetzen der beiden Entwicklungen 3.17 und 3.16 in Gleichung 3.10 liefert unter Beachtung der Orthogonalitätsbeziehungen der Kugelflächenfunktionen für den feldabhängigen Querschnitt:

$$J_{\mathcal{E}}(u, \vartheta, \varphi) = J_{00}(u, \vartheta) + \frac{2}{5} \sum_{m=0}^2 J_{2m}(u, \vartheta) P_2^m(\cos \beta) \cos(m(\varphi - \alpha)) . \quad (3.18)$$

Von der unendlich großen Anzahl von Entwicklungsmomenten $J_{lm}(u, \vartheta)$ in Gleichung 3.16, die den Querschnitt $I(\gamma_a, \phi_a; u, \vartheta, \varphi)$ vollständig beschreiben, sind demnach nur **vier** bestimmbar. Diese beschreiben die Feldabhängigkeit des differentiellen Querschnitts für jede beliebige Richtung der Quantisierungsachse. Zur Bestimmung der vier Momente werden daher vier Messungen zu unterschiedlichen Achsenpräparationen benötigt. Aus Gleichung 3.18 ergibt sich für die isotrope und für die drei präparierten Verteilungen:

$$\mathcal{E} = 0 : \quad J_0(u, \vartheta) = J_{00}(u, \vartheta) \quad (3.19)$$

$$\mathcal{E} \parallel \hat{z} : \quad J_z(u, \vartheta) = J_{00}(u, \vartheta) + \frac{2}{5} J_{20}(u, \vartheta) \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E} \parallel \hat{y} : \quad J_y(u, \vartheta, \varphi) &= J_{00}(u, \vartheta) - \frac{1}{5} J_{20}(u, \vartheta) \\ &\quad - \frac{6}{5} J_{22}(u, \vartheta) \cos(2\varphi) \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E} // \hat{z} : \quad J_{xy}(u, \vartheta, \varphi) &= J_{00}(u, \vartheta) + \frac{2}{5} [\sqrt{2} J_{21}(u, \vartheta) \cos(\varphi - 0, 34\pi) \\ &\quad + 2 J_{22}(u, \vartheta) \cos(2\varphi - 0, 68\pi)] . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Auflösen dieser Gleichungen nach den zu bestimmenden Momenten ergibt folgende Linearkombinationen:

$$J_{00}(u, \vartheta) = J_0(u, \vartheta) \quad (3.23)$$

$$J_{20}(u, \vartheta) = \frac{5}{2} [J_z(u, \vartheta) - J_0(u, \vartheta)] \quad (3.24)$$

$$J_{22}(u, \vartheta) = \frac{5}{12} [3J_0(u, \vartheta) - J_z(u, \vartheta) - 2J_y(u, \vartheta, \varphi = 0)] \quad (3.25)$$

$$J_{21}(u, \vartheta) = 1,55 \cdot J_{22}(u, \vartheta) + 3,65 \cdot [J_{xy}(u, \vartheta, \varphi = 0) - J_0(u, \vartheta)] , \quad (3.26)$$

wobei für das Moment $J_{21}(u, \vartheta)$ die Identität von $J_{22}(u, \vartheta)$ anstatt der drei Momente J_0, J_z und J_y verwendet wurde.

Die Bestimmung der Momente J_{00}, J_{20} und J_{22} kann daher mit den Situationen $\mathcal{E} = 0$ und $\mathcal{E} \parallel \hat{y}, \hat{z}$ erfolgen. Die Bestimmung des vierten Moments J_{21} erforderte dagegen eine (beliebige) Feldrichtung, die von den Achsen des $\hat{x}\hat{y}\hat{z}$ Koordinatensystems abweicht. Experimentell realisiert wurde $\beta = 54,74^\circ$ (der Nullstelle von P_2^0 , daher die Bezeichnung „magischer“ Winkel) und $\alpha = 61^\circ$. Aus diesen vier Momenten kann der feldabhängige Querschnitt zu jeder **beliebigen** Richtung des elektrischen Feldes nach Gleichung 3.18 berechnet werden.

3.3 Integrale Reaktionsquerschnitte

Integrale Reaktionsquerschnitte $\sigma_{\mathcal{E}}$ für die verschiedenen Richtungen der Quantisierungsachse ergeben sich durch Integration der feldabhängigen Querschnitte über die Geschwindigkeiten und Winkel [5]:

$$\sigma_{\mathcal{E}} = \int_0^{u_{max}} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} J_{\mathcal{E}}(u, \vartheta, \varphi) du d \cos \vartheta d\varphi , \quad (3.27)$$

wobei für $J_{\mathcal{E}}$ jeweils die Querschnitte J_x, J_y und J_z einzusetzen sind. Unter Berücksichtigung von

$$J_x + J_y + J_z = 3 J_{00} \quad (3.28)$$

ergibt sich

$$\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z = 2\sigma_y + \sigma_z = 3\sigma_0, \quad (3.29)$$

da die Querschnitte senkrecht zur Streuebene (σ_x und σ_y) äquivalent sind.

3.4 Bestimmung differentieller Querschnitte

Zur Bestimmung der differentiellen Reaktionsquerschnitte $J(u, \vartheta)$ und $J_{\mathcal{E}}(u, \vartheta, \varphi)$ bei Messungen mit HF(v=0) bzw. HF(v=1) aus den gemessenen Produktwinkel- und ggf. auch aus den Produktflugzeitverteilungen $I_{LAB}(\Theta)$ und $I_{LAB}(v, \Theta)$ wurden zwei Verfahren benutzt:

1. Eine häufig verwendete Methode ist der FVA-Ansatz (Fixed Velocity Approximation [18, 19]). Dabei wird angenommen, daß die Reaktandenstrahlverteilungen fest und gleich den wahrscheinlichsten Werten sind und die Öffnungsfunktion des Choppers sich durch die δ -Funktion darstellen läßt. Damit ist das Faltungsintegral in Gleichung 3.5 zu vernachlässigen und der Querschnitt ergibt sich direkt zu:

$$J(u, \vartheta) \approx const \cdot u^2 \cdot t^4 \cdot I_{LAB}(t, \Theta). \quad (3.30)$$

Da dieses Verfahren die gemessenen Daten direkt ins CM-System transformiert, können modellunabhängige Aussagen über den reaktiven Stoßprozeß getroffen werden. Bei Messungen mit Produktwinkel- und Produktflugzeitverteilungen wurde deshalb dieser Ansatz zur Bestimmung der Querschnitte verwendet. Dieses betrifft alle Messungen mit HF(v=0) und zwei der vier Messungen mit HF(v=1). Durch Rückrechnung (numerische Integration) der Labordaten gemäß Gleichung 3.4 aus den simulierten Querschnitten wurde deren Güte durch Vergleich überprüft. Dabei zeigte sich für alle vorgestellten Messungen eine hohe Übereinstimmung.

2. Bei fehlenden Produktflugzeitverteilungen ist die Bestimmung der Querschnitte allein aus den Produktwinkelverteilungen prinzipiell nicht möglich. In diesen Fällen wird für den Querschnitt ein parametrisierter Ansatz vorgegeben und durch numerische Integration der Gleichungen 3.4 und 3.6 eine minimale quadratische Abweichung der simulierten von der gemessenen Winkelverteilung verfolgt. Dieses ist zwar ein praktikables Verfahren zur Bestimmung von CM-Querschnitten, es ist aber aufgrund der Freiheit in

der Wahl des parametrisierten Ansatzes - im Gegensatz zum FVA-Ansatz - nicht eindeutig. Dieses Verfahren wurde bei allen vier Messungen mit HF($v=1$) verwendet.

3.5 Potentialenergieflächen

Die theoretische Behandlung des Streuproblems (der Kernbewegung) beruht auf der *Born-Oppenheimer-Näherung* [20]. Sie zeigt, daß dieses Problem in guter Näherung in zwei Schritten gelöst werden kann.

Im **ersten** Schritt wird die potentielle Energie, unter deren Einfluß sich die Kerne bewegen, bestimmt. Sie ergibt sich als Summe der elektronischen Energie und der elektrostatischen Kernabstoßung. Diese Summe wird als Potentialenergiefunktion bzw. als Potentialenergiefläche (PES) bezeichnet und für alle relevanten Kernabstände punktweise berechnet. Verschiedene theoretische Arbeiten der letzten 20 Jahre über das System $\text{Li} + \text{HF}(v, j) \rightarrow \text{LiF}(v', j') + \text{H}$ sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Potentialenergieflächen PES						
PES	Autoren	Jahr	V_b	V_{min}	E_{th}^0	E_{th}^{QCT}
BKY	Balint-Kurti, Yardley [21]	1977	924	80	761	670
CS	Chen, Schaefer III [22]	1980	434	200	276	180
VM	Carter, Murell [23]	1980	338	200	183	84
LP	Palmierie, Lagana [24]	1995	182	302	24	0
AP2	Aguado, Paniagua [25]	1997	233	279	68	0

Tabelle 3.2: Verschiedene Potentialenergieflächen mit charakteristischen Merkmalen. Es bedeuten V_b die Sattelpunktenergie, V_{min} die Energie des Potentialtopfes und E_{th}^0 sowie E_{th}^{QCT} die quantenmechanische bzw. quasiklassische Reaktionsschwelle. Alle Energien sind in meV angegeben.

Einen schematischen Überblick über die energetischen Verhältnisse entlang des Reaktionsweges am Beispiel der AP2 PES zeigt Abbildung 3.2, wobei der Reakti-

onsweg als der Weg minimaler Energie definiert ist, der vom Tal der Reaktanden in das Tal der Produkte führt.

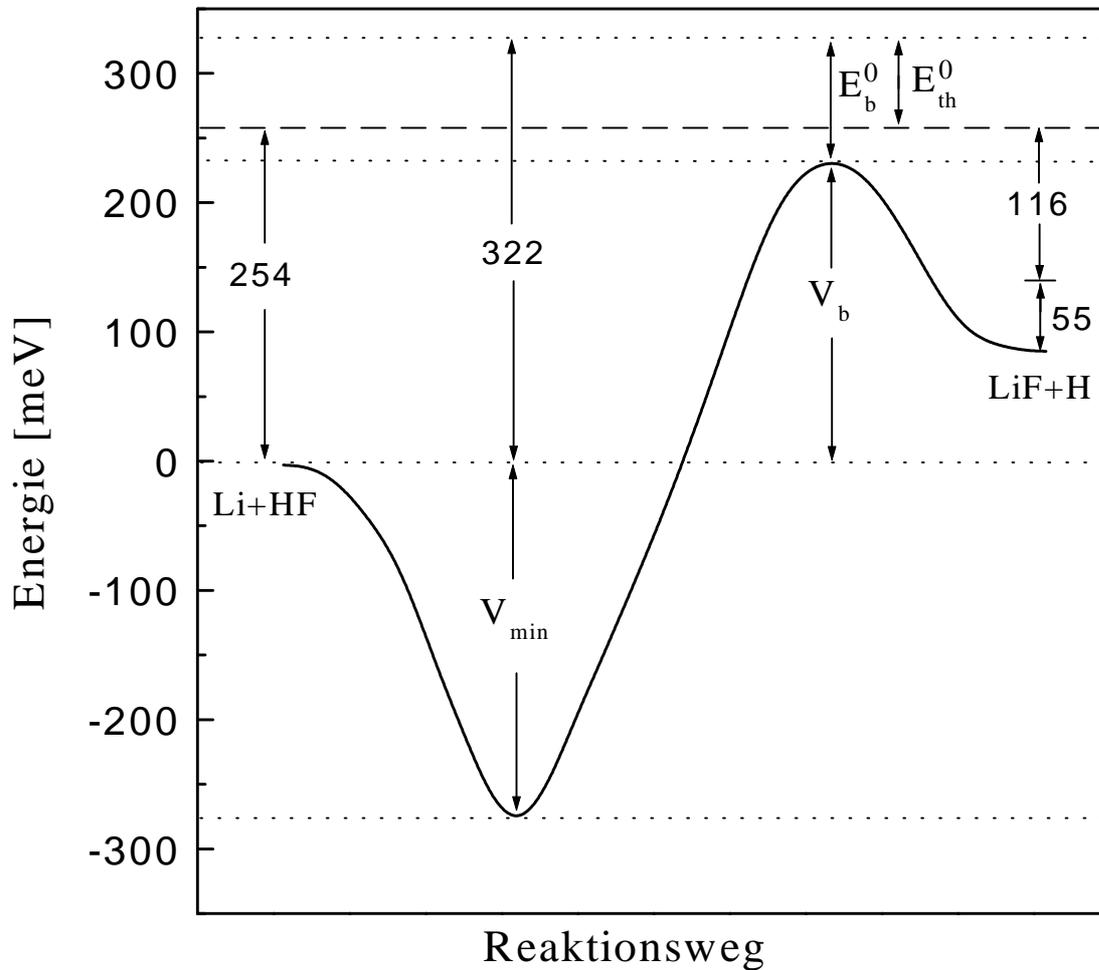


Abbildung 3.2: Potentialprofil entlang der Reaktionskoordinate für gewinkeltes LiHF basierend auf der AP2 PES. Die Nullpunktsenergie an der Barriere (Übergangszustand) beträgt $E_b^0 = 89 \text{ meV}$, diejenigen von HF und LiF betragen 254 bzw. 55 meV. Die Exoergizität des Systems beträgt 116 meV. Weitere Details sind bei [25, 26] zu finden.

Deutlich zu erkennen ist der tiefe Potentialtopf V_{min} im Eingangstal der PES, gefolgt von der Barriere am Sattelpunkt im Ausgangstal („late barrier“).

Im **zweiten** Schritt wird die Dynamik des Systems untersucht, indem die Bewe-

gung der Kerne unter dem Einfluß des Potentials berechnet wird. Zur Bestimmung von Streuquerschnitten kommen dabei folgende Näherungen zum Einsatz, wobei je nach Betrachtung große Unterschiede auftreten:

- klassisch
Bei dieser Betrachtung des reaktiven Stoßprozesses wird die Bewegung der Kerne mit klassischen Methoden (Trajektorien) behandelt. Dabei werden quantenmechanische Effekte wie Nullpunktsenergien und Interferenzen vernachlässigt. Die Reaktionsschwelle wird durch die minimale Energie, die zur Überwindung der Barriere benötigt wird, bestimmt.
- quasiklassisch
Die quasiklassische Behandlung der Streuung erfolgt wie bei der klassischen Betrachtung, wobei zusätzlich die Energiequantelungen der Reaktanden und der Produkte berücksichtigt werden. Insbesondere betrifft dies die hohe Nullpunktsenergie des HF-Moleküls (254 meV), die bei aktuellen PES größer als die Sattelpunktsenergie ist. Damit verschwindet die Reaktionsschwelle auf diesen PES ($E_{th}^{QCT} = 0$). Auf der AP2 PES z.B. ist der Reaktionsablauf mit 116 meV ein leicht exothermer Prozeß (vergl. Abbildung 3.2). Es fehlt bei dieser Betrachtung indes weiterhin die Einbeziehung der Nullpunktsenergie des Übergangskomplexes, wodurch Berechnungen in der Nähe der Schwelle unrealistisch werden.
- quantenmechanisch
In quantenmechanischen Berechnungen wird die Bewegung der Kerne durch zeitabhängige und auch zeitunabhängige Wellenfunktionen beschrieben, so daß automatisch alle Nullpunktsenergien, wie auch die des Übergangszustandes („transition state“) berücksichtigt werden. Reaktionsabläufe für $E > E_{th}^0$ sind klassisch erlaubt, während Reaktionen für $E < E_{th}^0$ nur durch Tunneleffekte stattfinden können. Die nicht verschwindene Reaktionsschwelle E_{th}^0 der AP2 PES beträgt z.B. 68 meV.

Kapitel 4

Streuung von Li an HF($v=0$)

Ziel der durchgeführten Messungen ist die Bestimmung differentieller Reaktionsquerschnitte im Schwerpunktsystem. Über den FVA-Ansatz ist es möglich, modellunabhängige Aussagen zu treffen. Daher wurden neben Laborwinkelverteilungen auch Flugzeitverteilungen der Reaktionsprodukte bei verschiedenen Laborwinkeln über einen weiten Energiebereich (88 bis 386 meV) aufgenommen. Im folgenden Kapitel wird zunächst dargelegt, wie die Meßdaten aufbereitet wurden, um differentielle Querschnitte bestimmen zu können. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden anschließend in Form von Konturkarten vorgestellt und diskutiert.

4.1 Winkel- und Flugzeitverteilungen

Die gemessenen Laborwinkelverteilungen stellen sich als Summe von Reaktionsprodukten LiF und nichtreaktiv gestreuten Li-Atomen dar, da der LT-Hauptdetektor beide Komponenten mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit nachweist. Zur eindeutigen Trennung der beiden Anteile dienen die bei verschiedenen Winkeln gemessenen Flugzeitverteilungen. Die daraus gewonnenen reinen Produktwinkelverteilungen werden dann verwendet, um die Flugzeitverteilungen mit dem FVA-Ansatz in das Schwerpunktsystem zu transformieren.

Abbildung 4.1 zeigt die auf Eins normierten Winkelverteilungen $I_{LAB}(\Theta)$ aller gestreuten Teilchen (Li und LiF) bei verschiedenen Stoßenergien. Der steile Intensitätsabfall der Kurven bei kleinen Winkeln ist auf die nichtreaktive Streuung zurückzuführen, die mit steigenden Laborwinkeln stetig schwächer wird. Diesen Signalintensitäten ist die reaktive Streuung überlagert, die jedoch aus kinemati-

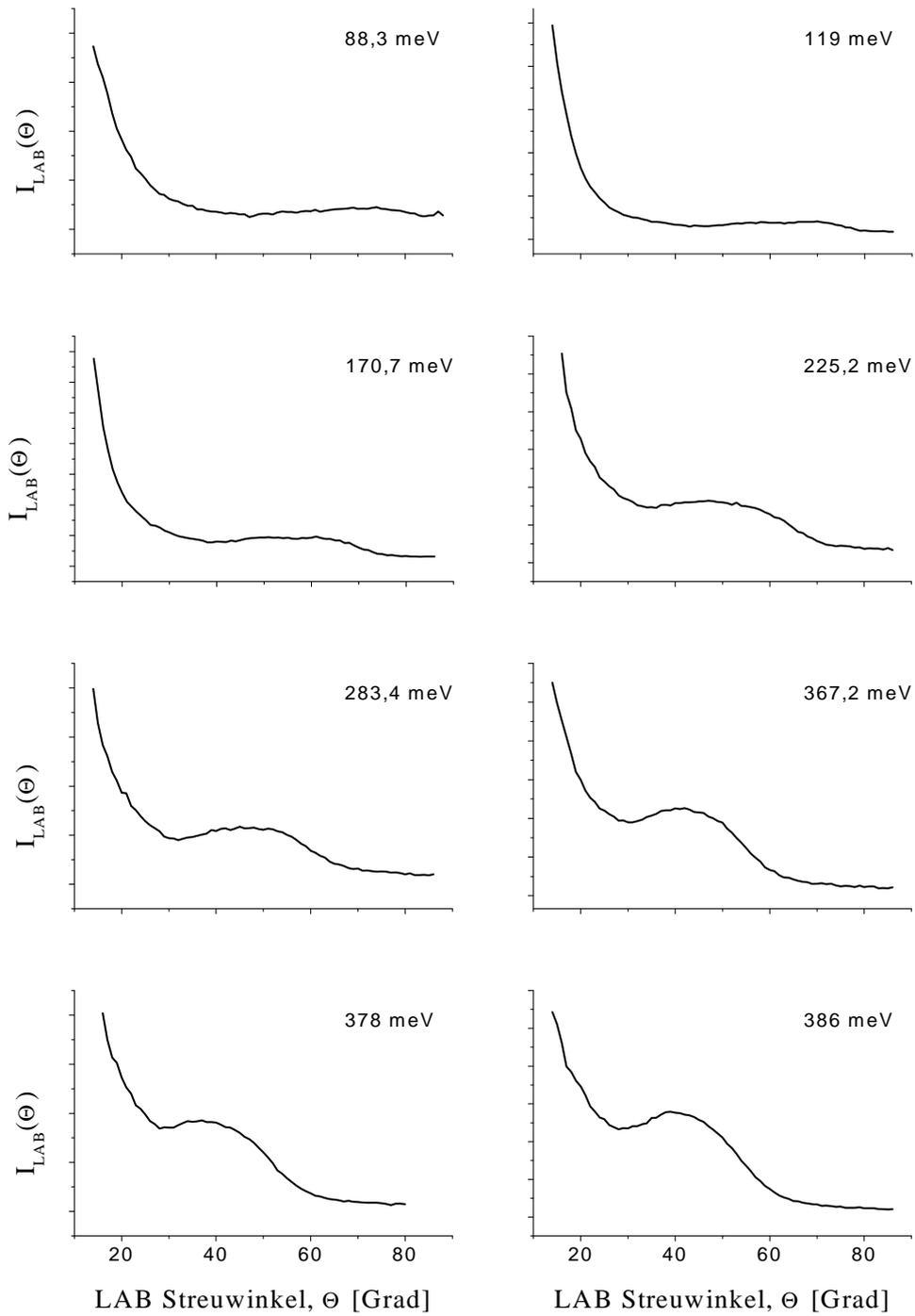


Abbildung 4.1: Gemessene Laborwinkelverteilungen von LiF und Li bei verschiedenen Stoßenergien.

schen Gründen auf einen festgelegten Winkelbereich beschränkt ist (vergl. Newtondiagramm 3.1). Bei kleinen Stoßenergien ist dieser Bereich durch schwache Maxima zwischen $50^\circ \leq \Theta \leq 80^\circ$ charakterisiert. Mit steigender Stoßenergie gewinnt die reaktive Streuung zunehmend an Bedeutung und der Bereich der beobachtbaren Reaktionsprodukte verschiebt sich zu kleineren Winkeln auf $30^\circ \leq \Theta \leq 60^\circ$.

Ohne zusätzliche Informationen ist es nicht möglich, die reaktiven Anteile der Streuung von denen der nichtreaktiven zu trennen. Alle Versuche, die bisher von verschiedenen Gruppen dazu unternommen worden sind, beruhen auf Modellaussagen oder Spekulationen [4]. Die Bestimmung der Winkelverteilung der elastisch gestreuten Li-Atome war damit stets eine Quelle großer Unsicherheit. Diese hatte direkte Auswirkungen auf die berechneten reaktiven Querschnitte. In dieser Arbeit ist es nun erstmals gelungen, diese Unsicherheiten auszuschließen und die Winkelverteilungen der elastischen und der reaktiven Streuung allein aus experimentellen Daten herzuleiten.

Dieses Verfahren wird im Folgenden am Beispiel der Messung bei einer Stoßenergie von 378 meV erläutert. Dazu zeigt Abbildung 4.2 die auf Eins normierten Flugzeitverteilungen $I_{LAB}(\Theta, t)$ (schwarz). Deutlich getrennt zu erkennen sind zwei Maxima: Das erste Maximum bei kleineren Flugzeiten (ca. 75 μ s), welches mit höheren Geschwindigkeiten korrespondiert, ist aus kinematischen Gründen auf die nichtreaktive Streuung zurückzuführen. Das zweite Maximum bei höheren Flugzeiten (ca. 180 μ s) wird von den Reaktionsprodukten LiF gebildet. Die eindeutige Auflösung beider Maxima ermöglichte die Anpassung der zwei Teilkurven mit analytischen Funktionen (grün). Das Verhältnis der Flächen unter den zwei Funktionsgraphen ergab das Verhältnis von reaktiver zu nichtreaktiver Streuung bei den entsprechenden Laborwinkeln. In Teil (a) der Abbildung 4.3 sind die so erhaltenen Verhältnisse als Stützstellen (blaue Quadrate) in die Winkelverteilung eingezeichnet. Durch den Anteil der elastischen Streuung außerhalb des relevanten Winkelbereichs (schwarze Quadrate) und durch die Stützstellen konnte dann eine konvexe Funktion (rot) angepaßt werden. Die Subtraktion dieser Funktion von der gemessenen Winkelverteilung (schwarz) lieferte anschließend die Winkelverteilung der Reaktionsprodukte LiF (schwarze Quadrate in Teil (b)).

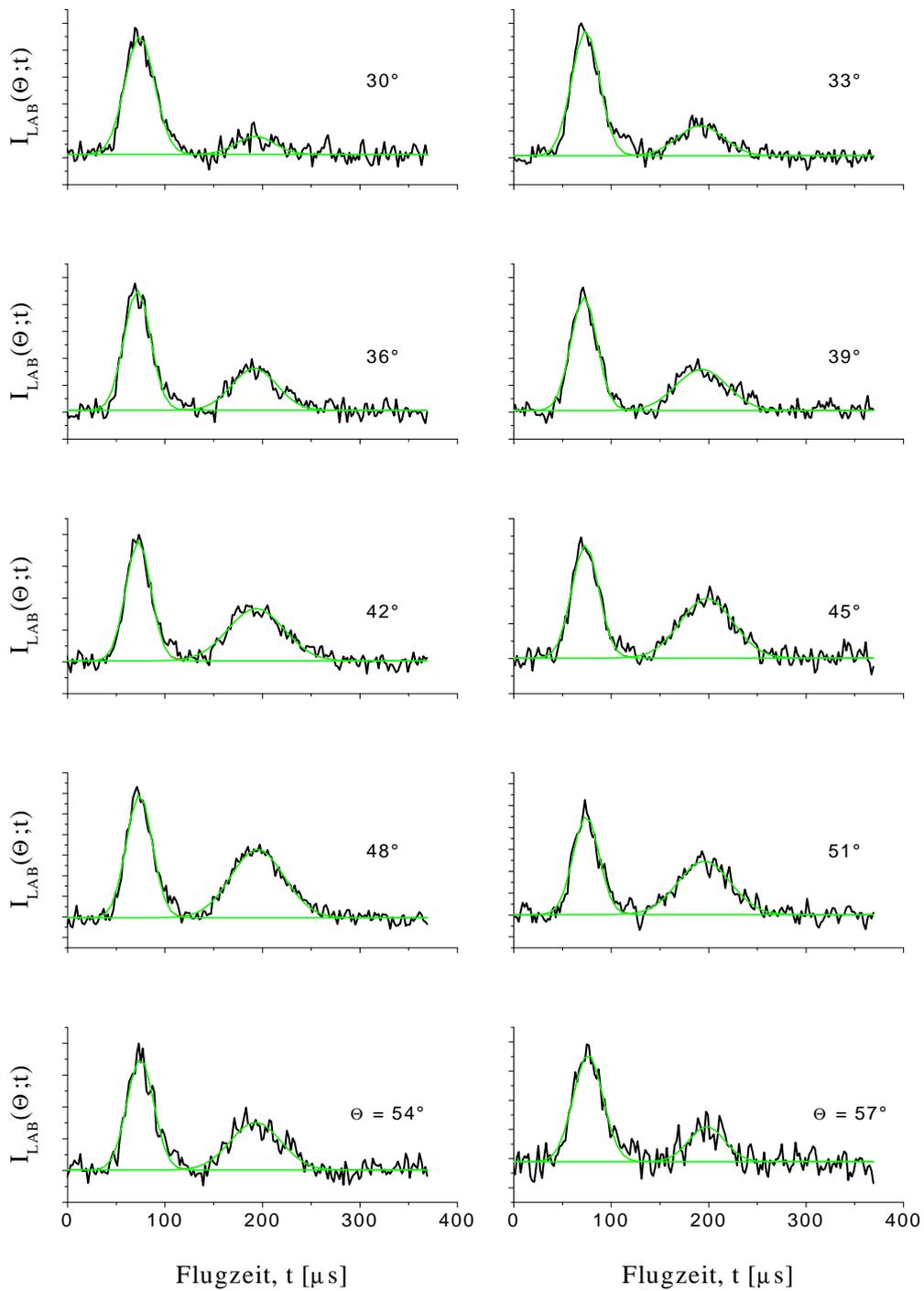


Abbildung 4.2: Gemessene Flugzeitverteilungen (schwarz) bei $E_{tr} = 378 \text{ meV}$ und Anpassungen des elastischen und reaktiven Anteils durch analytische Funktionen (grün).

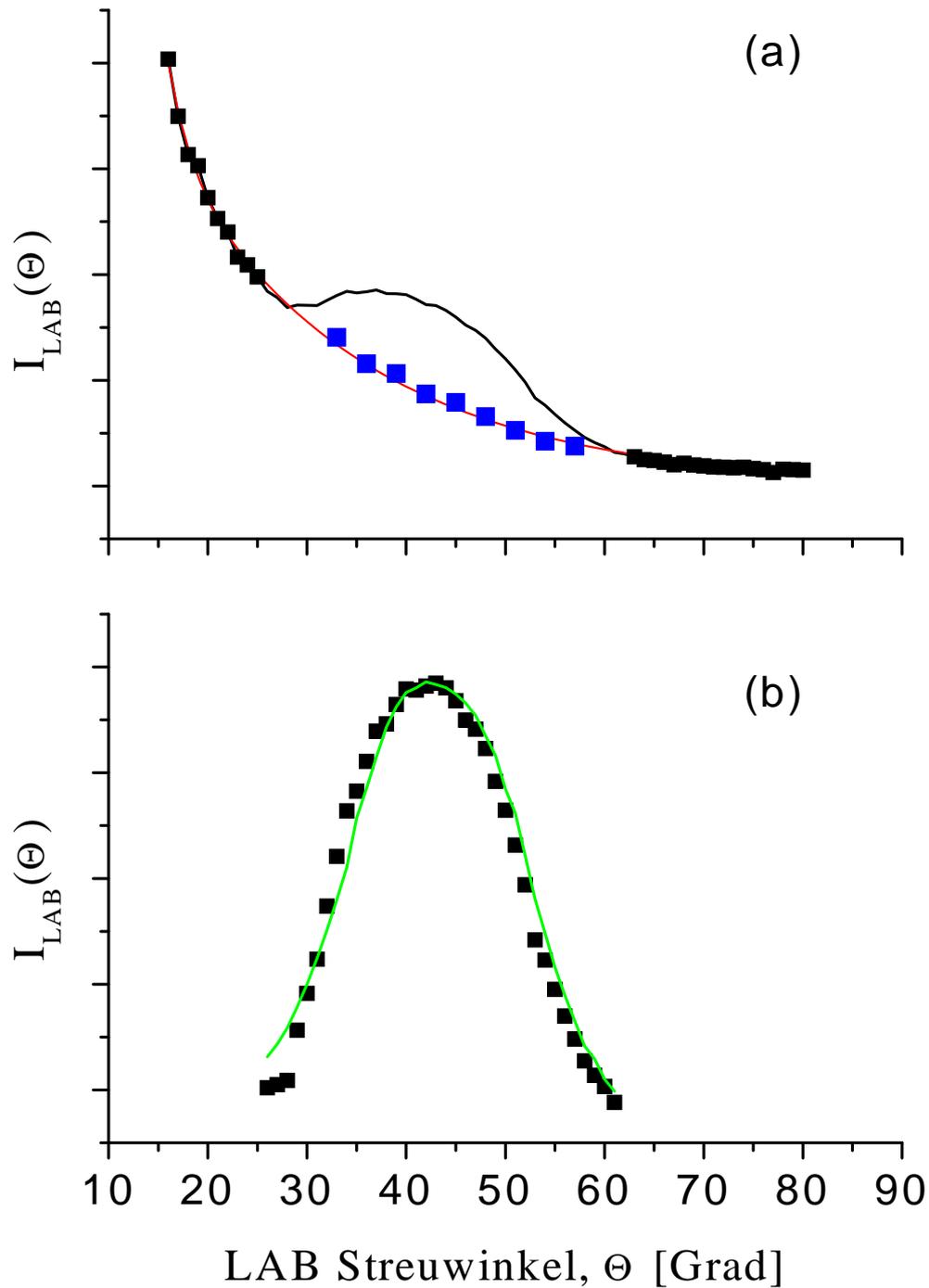


Abbildung 4.3: Gemessene Laborwinkelverteilung (a) bei $E_{tr} = 378 \text{ meV}$ (schwarze Linie) und aus dem TOF-Spektrum ermittelte Stützstellen (blaue Quadrate) mit angepaßter Kurve der elastischen Streuung (rote Kurve). In (b) ist die durch Differenzbildung erhaltene Kurve der reinen reaktiven Streuung (schwarze Quadrate) zusammen mit der Simulation des FVA-Ansatzes (grüne Kurve) gezeigt.

Die Winkelverteilung der Reaktionsprodukte wurde für jede Meßreihe jeweils wie oben beschrieben extrahiert. Die angepaßten Winkelverteilungen der elastischen Streuung sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Zu erkennen ist bei kleinen Energien ein steiler Abfall, der in ein flaches Auslaufen der elastischen Streuung zu größeren Winkeln übergeht. Mit zunehmender Translationsenergie findet dieser Übergang mit einer abnehmenden konvexen Krümmung statt. Dieses Verhalten könnte die Folge einer (nicht aufgelösten) Regenbogenstreuung am tiefen Potentialtopf (vergl. Kapitel 3.5) sein. Bei einer Energie von etwa 378 meV und einer Topftiefe von 300 meV [4] werden gerade in diesem Übergangsbereich bei $\Theta \simeq 25^\circ$ Regenbögen erwartet [2].

In Abbildung 4.5 sind die durch den Prozeß der Differenzbildung erhaltenen reinen Produktwinkelverteilungen gezeigt (schwarze Quadrate). Diese zeigen in ihrem Verlauf eine eindeutige Stoßenergieabhängigkeit. Bei kleinen Energien sind zunächst zwei nicht aufgelöste Maxima zu erkennen. Mit steigender Stoßenergie wandelt sich diese Struktur zu einem symmetrischen Maximum.

Die Abbildungen 4.6 bis 4.13 zeigen die auf Eins normierten Flugzeitverteilungen $I_{LAB}(\Theta, t)$ (schwarz) zusammen mit den Ergebnissen der FVA-Simulation (grün) aller Messungen. Je nach experimentellen Gegebenheiten wurden sechs bis zehn Verteilungen aufgenommen, um einen genügend dichten Satz von Flugzeitverteilungen zu erhalten, die eine Transformation mit dem FVA-Ansatz ermöglichen. Dabei zeigte sich, daß die anfangs klein gewählte Kanalbreite des VKA ($2 \mu\text{s}$) ohne Verluste in der zeitlichen Auflösung zur Reduzierung der Meßdauer größer gewählt werden konnte (bis zu $6 \mu\text{s}$).

Der Fehler, der bei dieser Prozedur gemacht wird, wurde durch eine multiple Alternativrechnung in der Form der *Drei-Punkt-Methode* berücksichtigt. Da die Anpassung der Flugzeitverteilungen mit Fehlern behaftet ist, wurden zusätzlich Kurven mit variierender Form (z.B. Gauß oder Lorentz Profile) und unterschiedlicher Nulllinie angenommen. Durch die Kombination der Ausprägungen der Einflußparameter Form und Nulllinie ergeben sich unterschiedliche Werte für die Stützstellen. Deren Wertebereich ist in Abbildung 4.3 durch die Größe der blauen Quadrate gekennzeichnet. Tendenziell sind diese Abweichungen bei kleineren Stoßenergien aufgrund des ungünstigeren Signal-zu-Rausch Verhältnisses der Flugzeitverteilungen größer als bei den höheren Stoßenergien. Dadurch wird i.A. lediglich die Höhe der Produktwinkelverteilungen marginal beeinflusst, in Einzelfällen kann es aber auch zu einer Veränderung der Form der Verteilungen kommen.

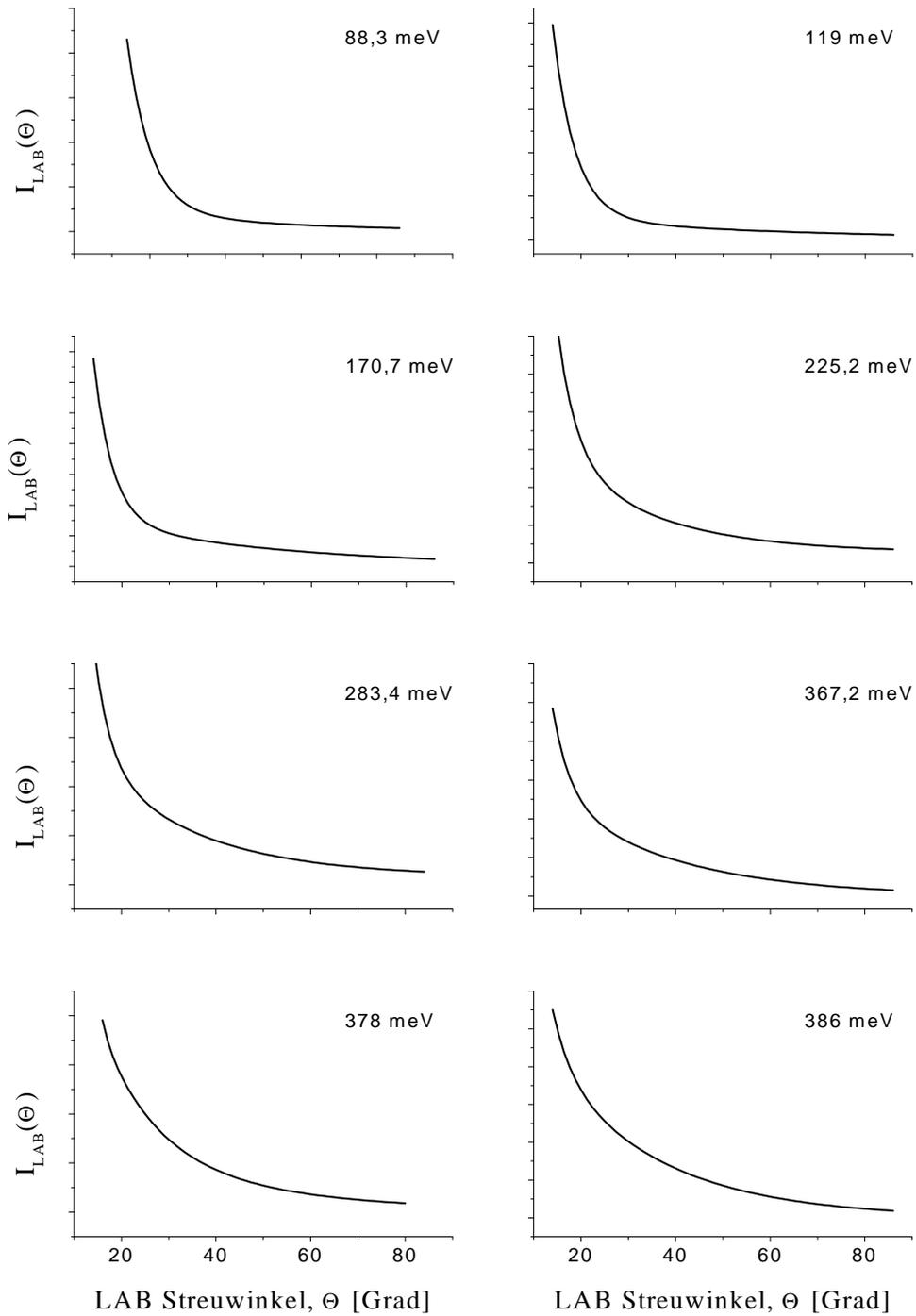


Abbildung 4.4: Angepaßte Winkelverteilungen der elastisch gestreuten Li-Atome bei verschiedenen Stoßenergien.

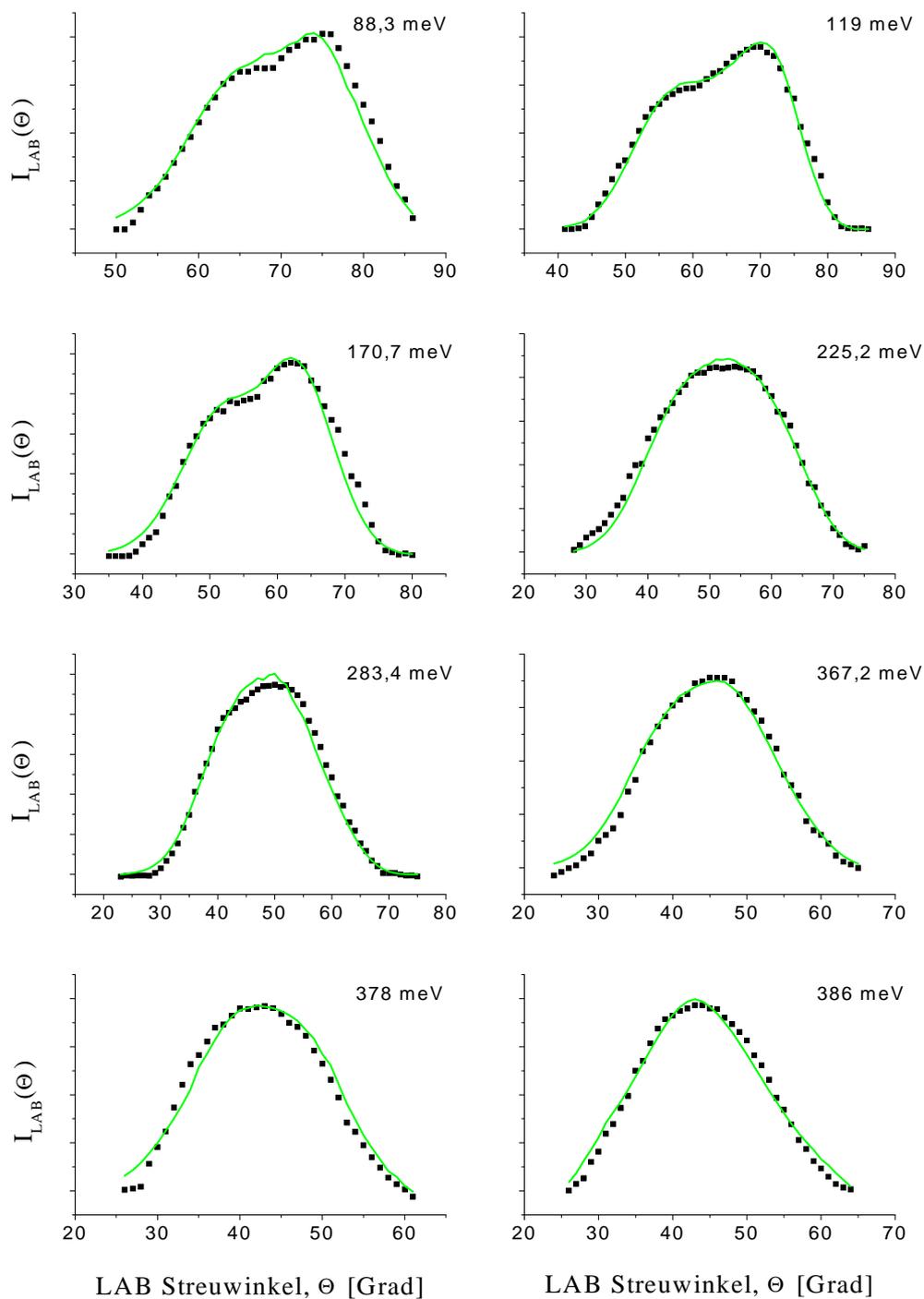


Abbildung 4.5: Winkelverteilungen der Reaktionsprodukte LiF bei verschiedenen Stoßenergien.

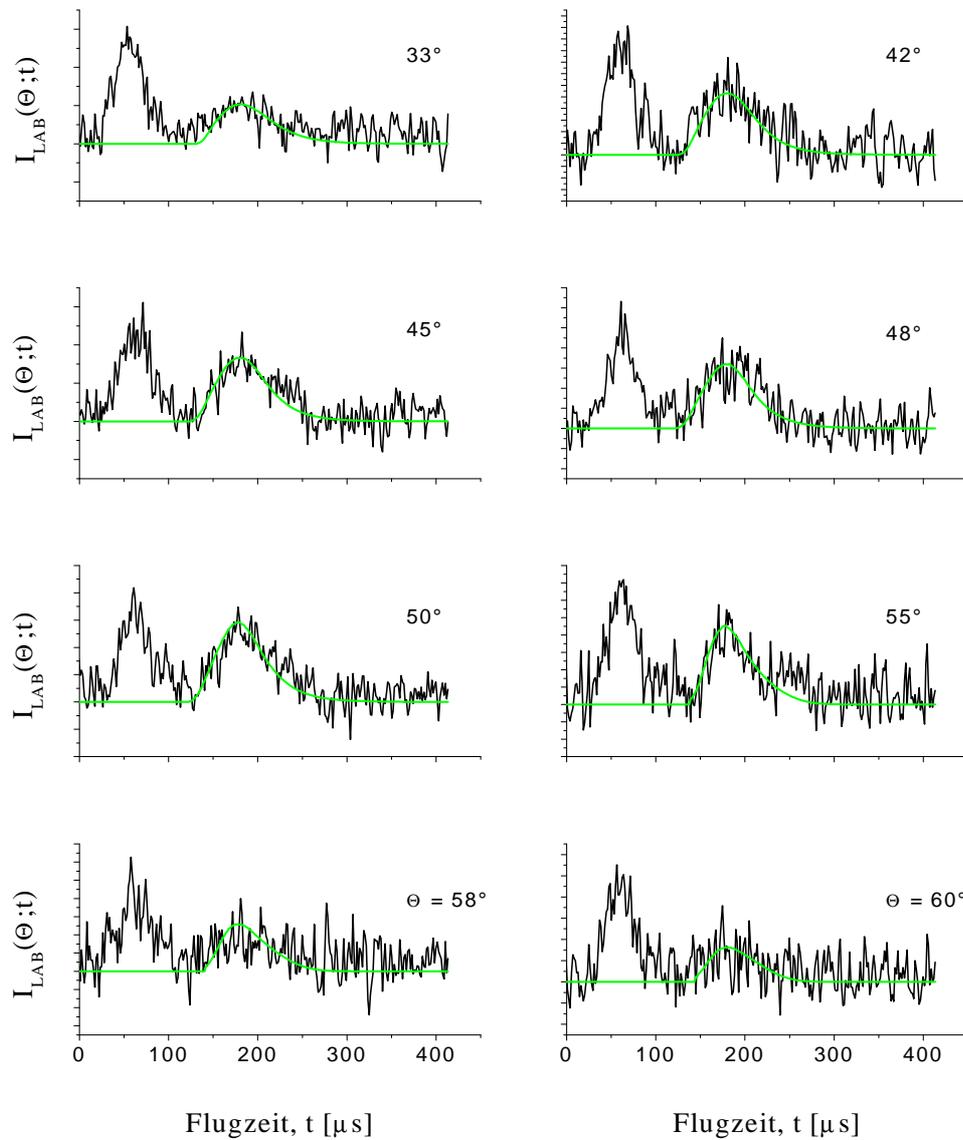


Abbildung 4.6: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bzw. Li bei einer Stoßenergie von 386 meV.

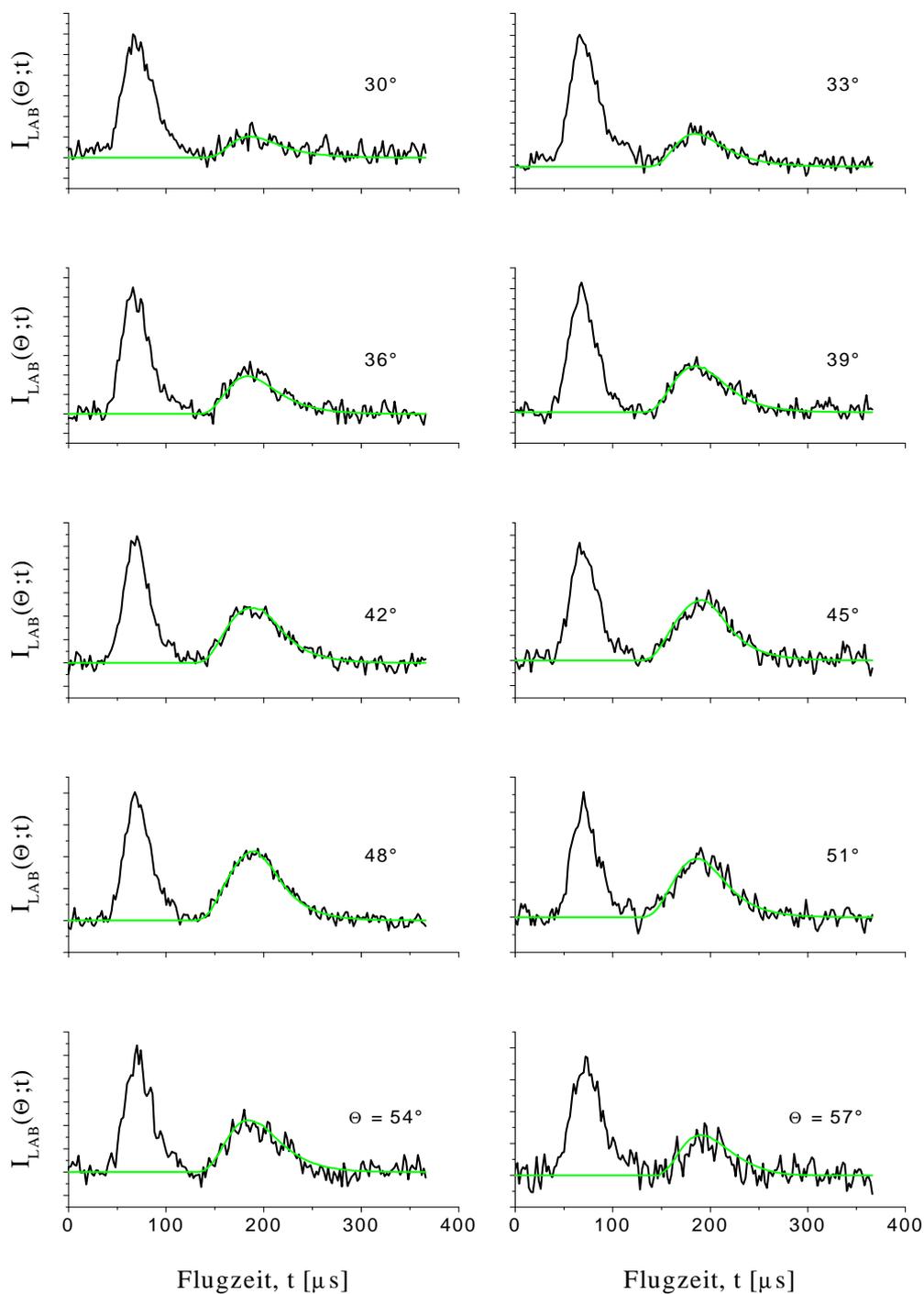


Abbildung 4.7: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bzw. Li bei einer Stoßenergie von 378 meV.

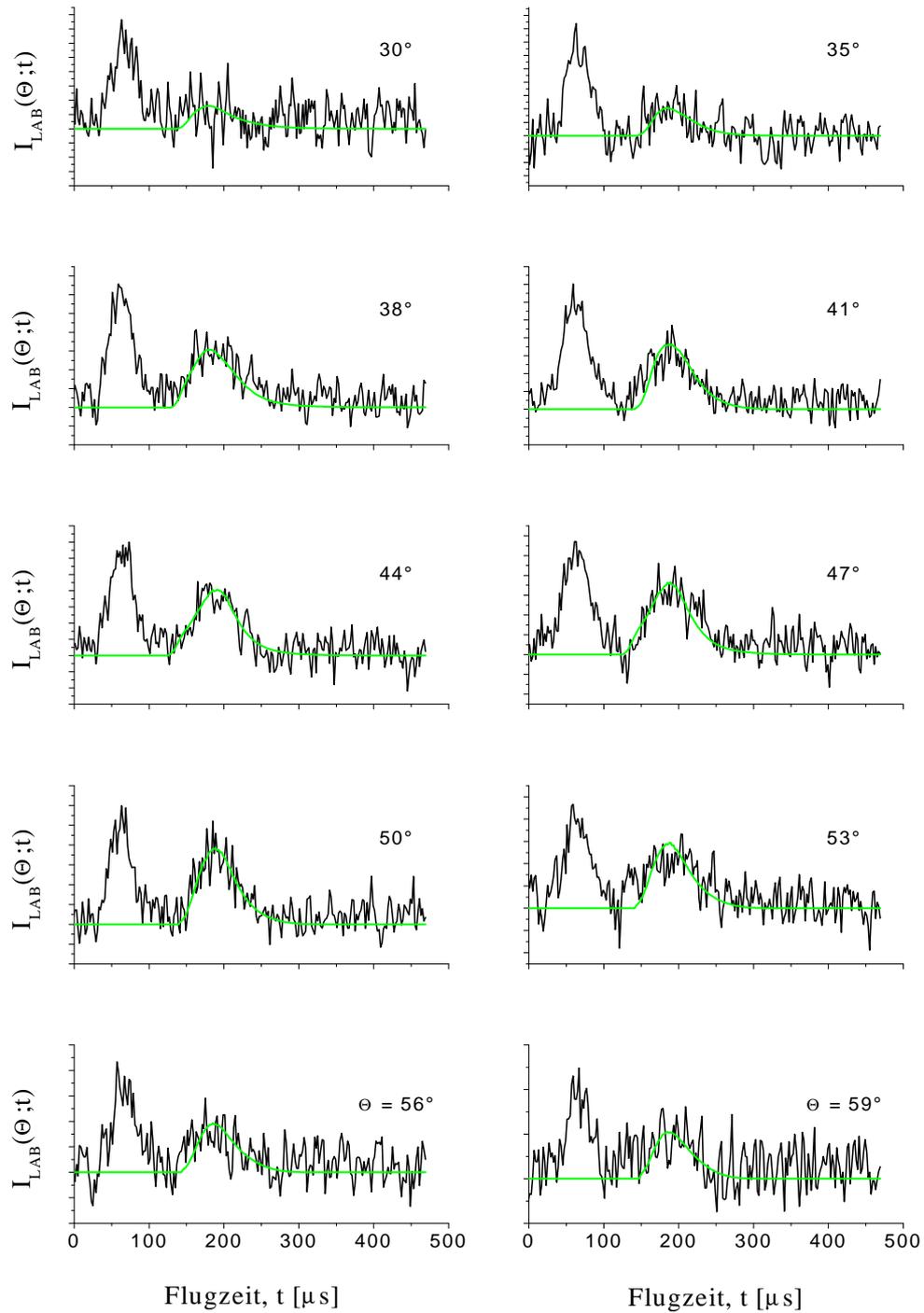


Abbildung 4.8: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bzw. Li bei einer Stoßenergie von 367,2 meV.

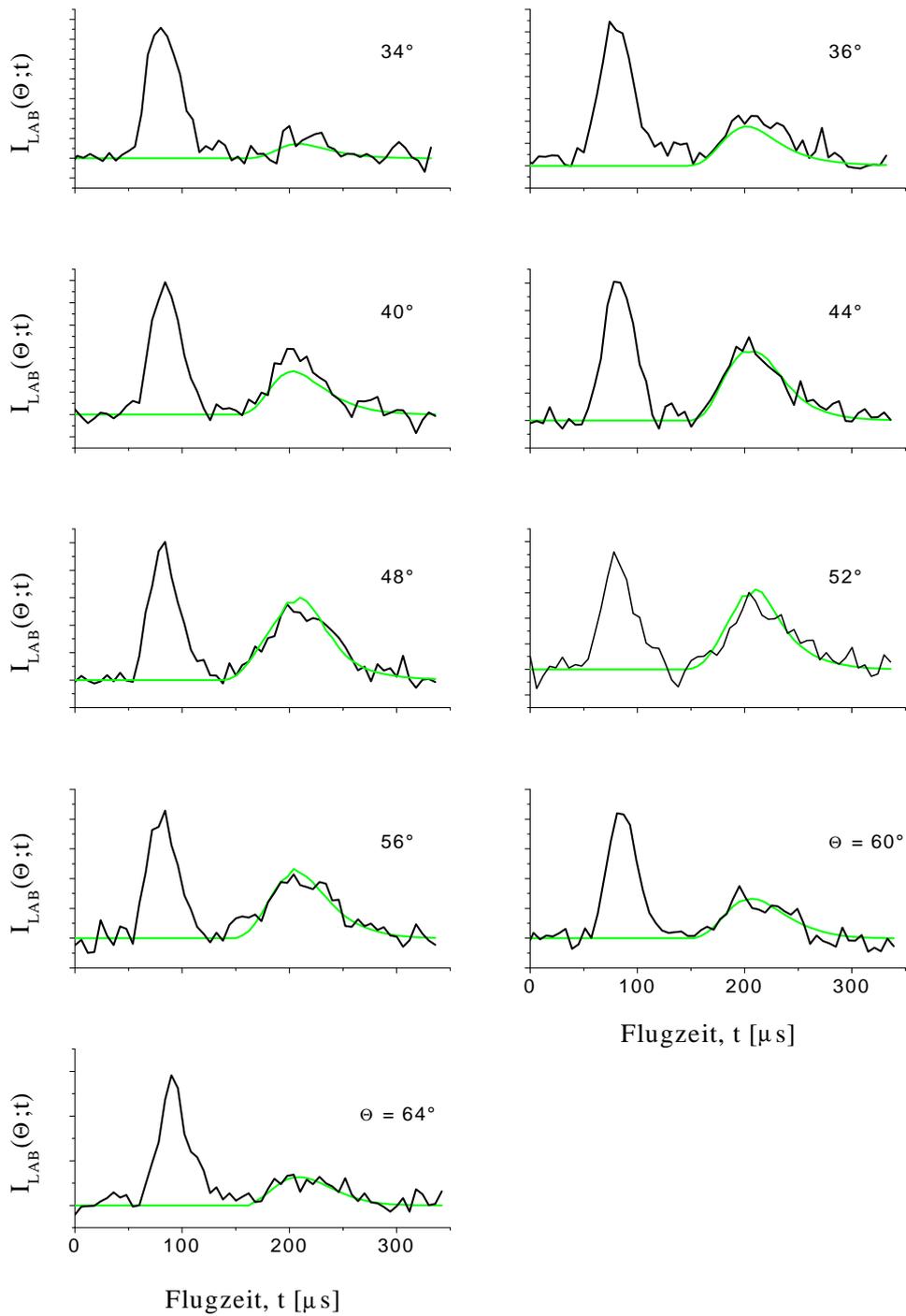


Abbildung 4.9: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bzw. Li bei einer Stoßenergie von 283,4 meV.

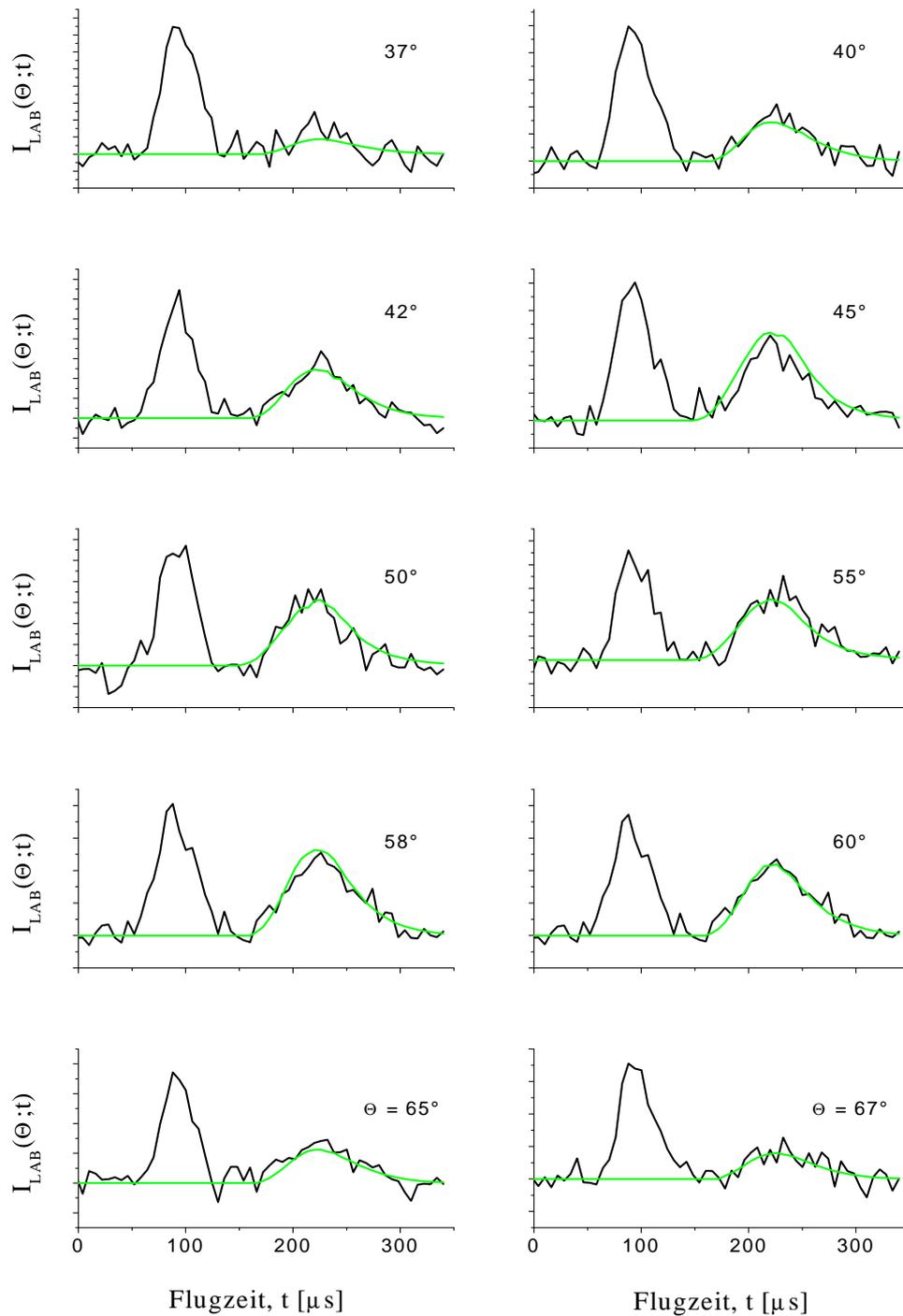


Abbildung 4.10: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bzw. Li bei einer Stoßenergie von 225,2 meV.

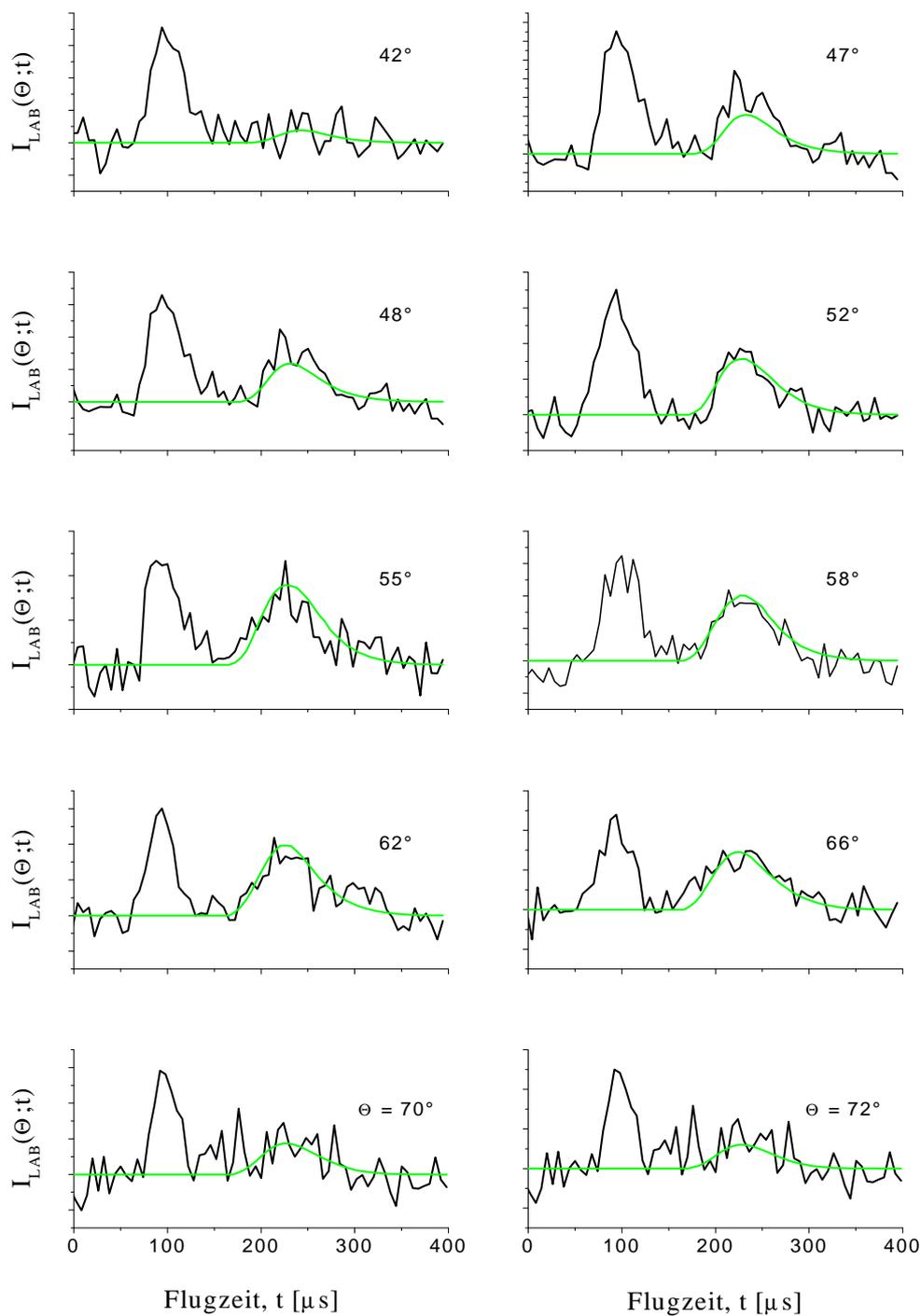


Abbildung 4.11: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bzw. Li bei einer Stoßenergie von 170,7 meV.

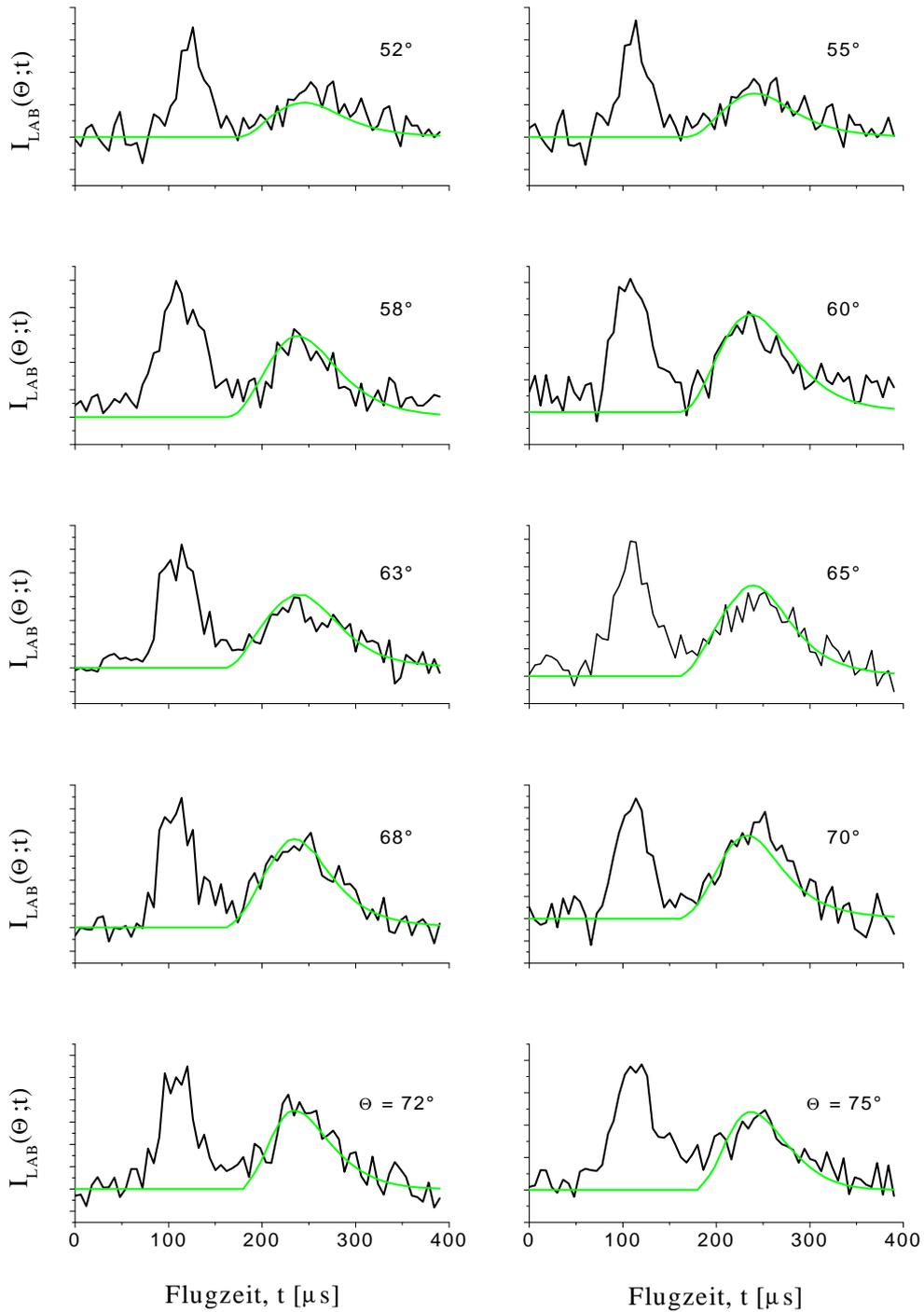


Abbildung 4.12: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bzw. Li bei einer Stoßenergie von 119 meV.

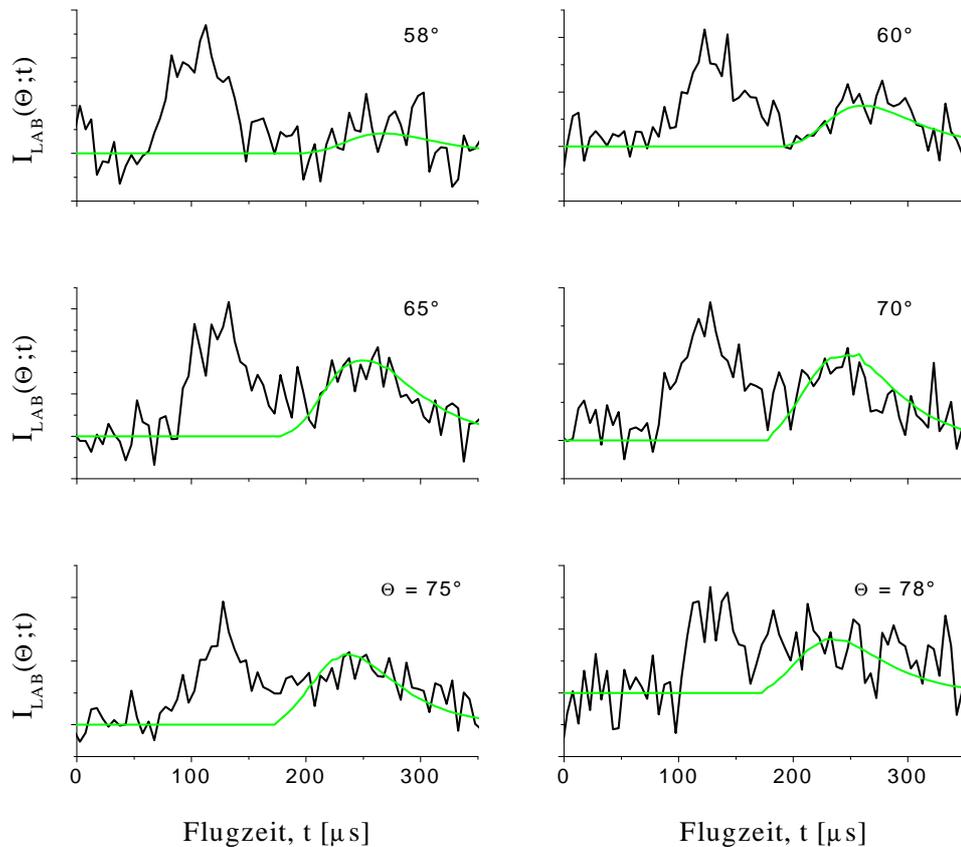


Abbildung 4.13: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bzw. Li bei einer Stoßenergie von 88,3 meV.

4.2 Konturkarten

Die Flugzeitverteilungen wurden zur Auswertung mit Hilfe des FVA-Ansatzes nach Normierung auf die entsprechende Winkelverteilung in das CM-System transformiert. Die Ergebnisse dieser Transformationen sind doppelt differentielle Reaktionsquerschnitte $J(u, \vartheta)$, die als Matrix vorliegen und in Form von Konturkarten dargestellt werden. Sie zeigen als Funktionen der Schwerpunktschwindigkeitskomponenten u_x und u_z (vergl. Abbildung 3.1) den Produktfluß als Höhenlinien gleicher Intensität. Jeder Punkt (u_x, u_z) der Matrix entspricht dabei eindeutig einem Punkt (u, ϑ) des differentiellen Querschnitts (siehe Abbildung 4.14). Die Simulationen der Flugzeit- und Winkelverteilungen zeigen gute

Übereinstimmungen mit den Meßwerten, was den Approximationsansatz und die damit verbundenen Annahmen vernachlässigbarer Geschwindigkeitsbreiten und Strahldivergenzen, insbesondere bei den höheren Stoßenergien, rechtfertigt. Damit konnten erstmals Reaktionsquerschnitte für dieses System über einen großen Energiebereich modellunabhängig ermittelt werden.

Die Abbildungen 4.14 bis 4.18 zeigen die Konturkarten für verschiedene Energien von 88,3 bis 386 meV in einer Falschfarbendarstellung von Blau (Intensität $< 10\%$) bis Rot (Intensität $> 90\%$). Allen gemeinsam ist eine betonte Vorwärtsstreuung der Produkte, erkennbar an den Intensitätsmaxima bei $\vartheta = 0^\circ$ bezüglich der Richtung des Li-Strahles. In der Seit- und Rückwärtsrichtung erscheinen bei den hohen Energien über 300 meV Intensitäten um 30%. Bei Energien unter 300 meV bildet sich mit abnehmender Energie ein deutliches Rückwärtsmaximum heraus, während die Seitwärtsstreuung konstant bleibt oder leicht abnimmt. Bei den Energien 88,3 und 119 meV findet sich schließlich eine fast symmetrische Intensitätsverteilung bezüglich $\vartheta = 90^\circ$.

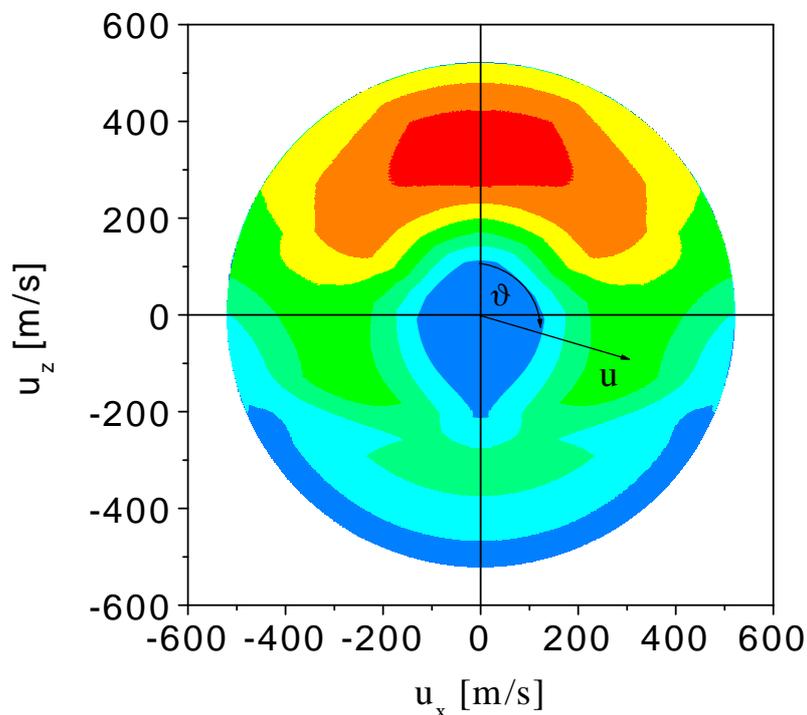


Abbildung 4.14: Konturkarte des doppelt differentiellen Streuquerschnitts im Schwerpunktsystem bei der Stoßenergie $E_{tr} = 386$ meV. Normierung auf Eins im Maximum (rot) in acht Abstufungen.

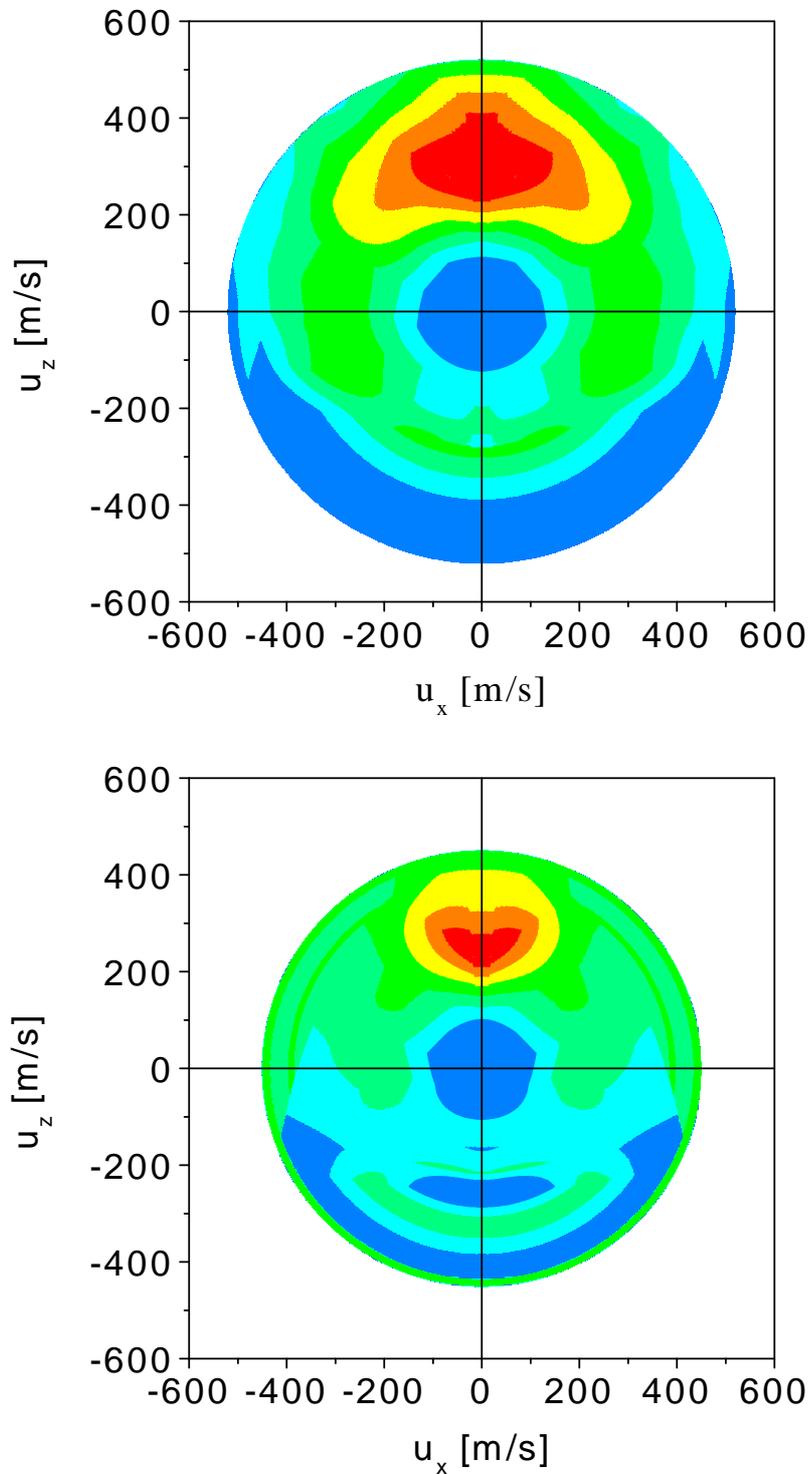


Abbildung 4.15: Konturkarten des doppelt differentiellen Streuquerschnitts im Schwerpunktsystem bei den Stoßenergien $E_{tr} = 378$ meV (oben) und $E_{tr} = 367,2$ meV (unten). Normierung auf Eins im Maximum (rot) in acht Abstufungen.

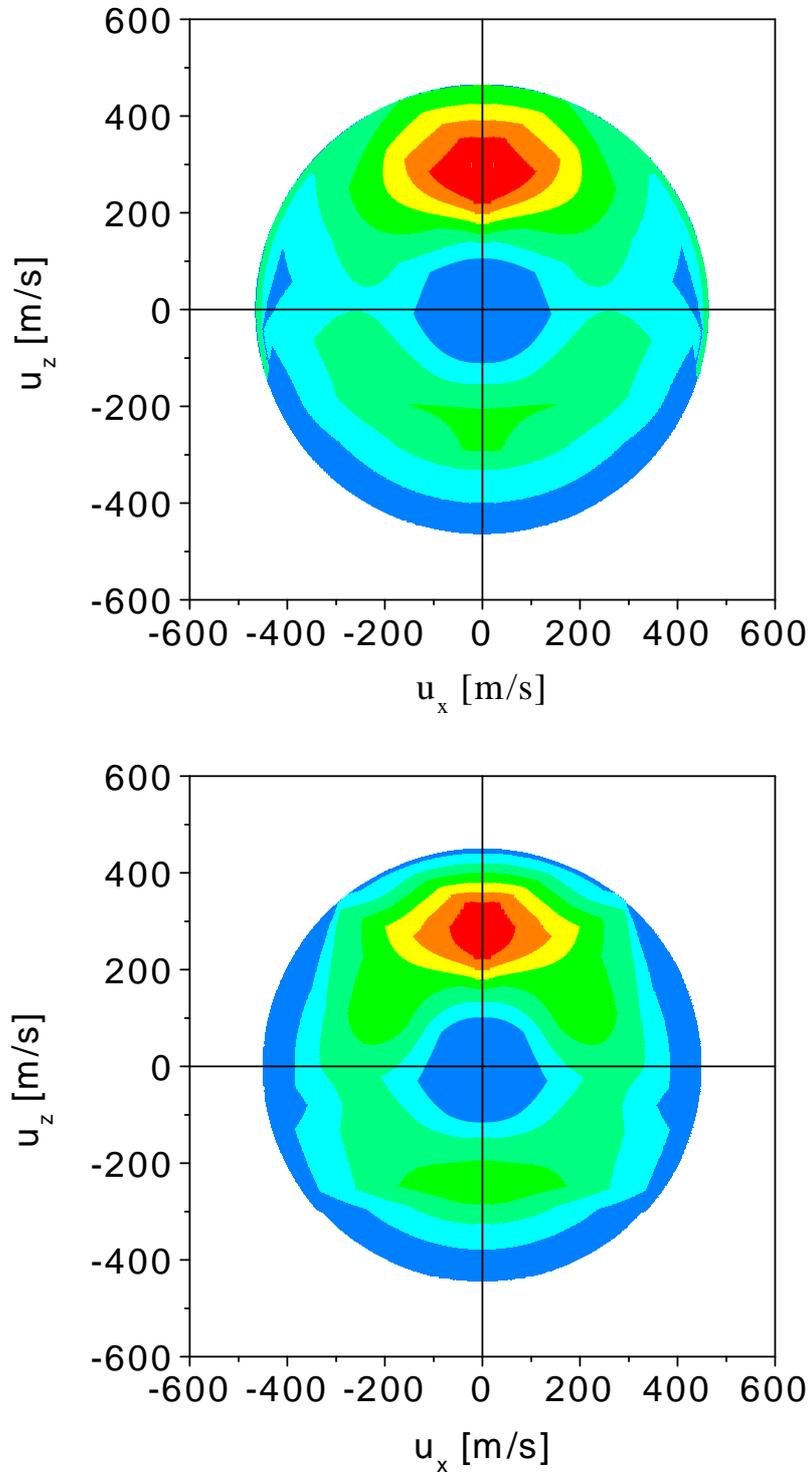


Abbildung 4.16: Konturkarten des doppelt differentiellen Streuquerschnitts im Schwerpunktsystem bei den Stoßenergien $E_{tr} = 283,4 \text{ meV}$ (oben) und $E_{tr} = 225,2 \text{ meV}$ (unten). Normierung auf Eins im Maximum (rot) in acht Abstufungen.

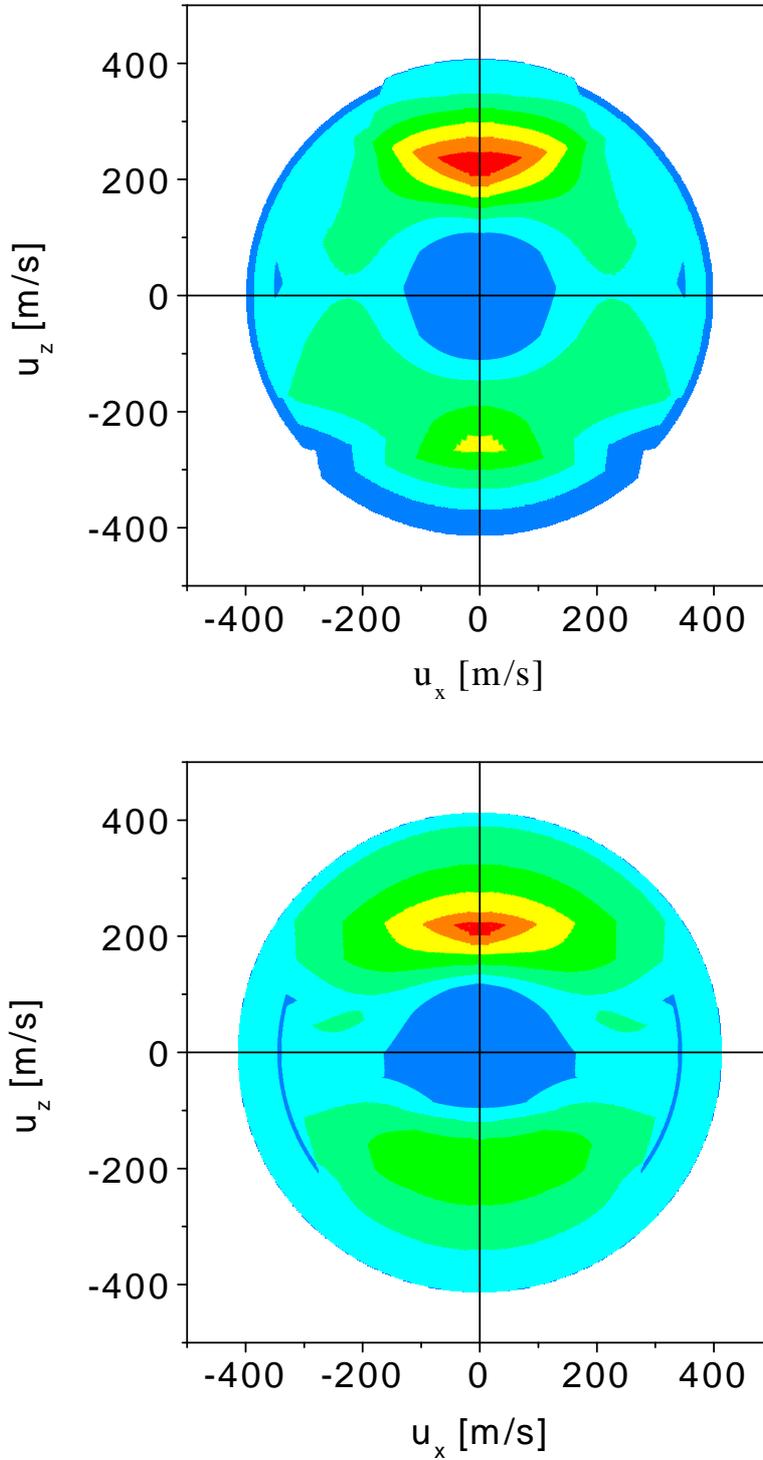


Abbildung 4.17: Konturkarten des doppelt differentiellen Streuquerschnitts im Schwerpunktsystem bei den Stoßenergien $E_{tr} = 170,7 \text{ meV}$ (oben) und $E_{tr} = 119 \text{ meV}$ (unten). Normierung auf Eins im Maximum (rot) in acht Abstufungen.

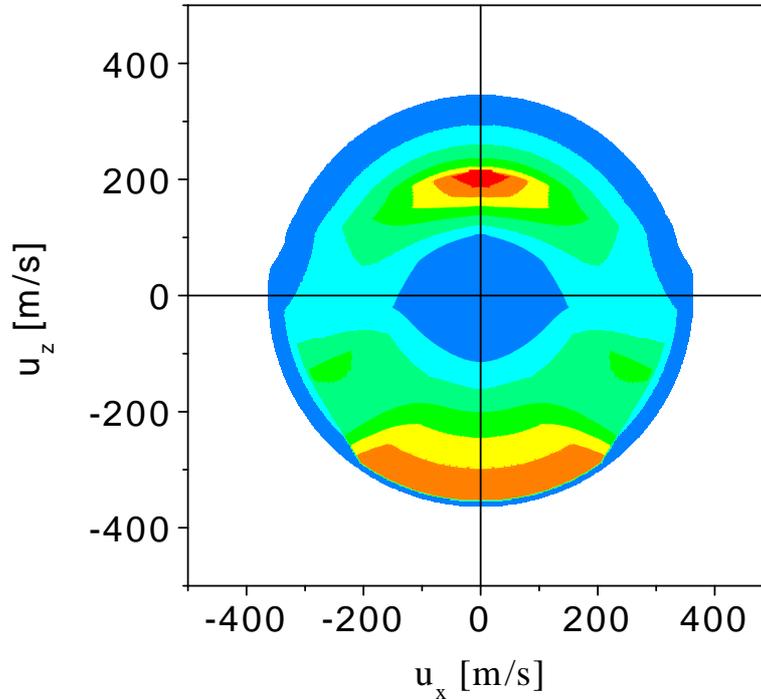


Abbildung 4.18: Konturkarte des doppelt differentiellen Streuquerschnitts im Schwerpunktsystem bei der Stoßenergie $E_{tr} = 88,3 \text{ meV}$. Normierung auf Eins im Maximum (rot) in acht Abstufungen.

4.3 CM-Winkelverteilungen und Energiebilanzen

Aus den Querschnitten $J(u, \vartheta)$ werden bei einer festen Energie E_{tr} durch Integration über die Geschwindigkeiten Winkelverteilungen im CM-System $I_{CM}(\vartheta)$ gewonnen. Die Integration über die Winkel liefert Geschwindigkeitsverteilungen, aus denen Mittelwerte der Produkttranslationsenergie berechnet werden.

Den unterschiedlichen Charakter der Winkelverteilungen bei hohen (rot) und niedrigen (schwarz) Stoßenergien verdeutlicht Abbildung 4.19. Die rote Kurve (378 meV) weist ein Maximum in Vorwärtsrichtung, d.h. bei $\vartheta = 0^\circ$, auf. Die Intensität nimmt mit zunehmendem Streuwinkel ab und erreicht in Rückwärtsrichtung (180°) ein Minimum mit etwa 40 % des anfänglichen Wertes. Dieses Verhalten kann nur durch einen direkten Reaktionsablauf hervorgerufen werden [1, 2].

Dabei erfolgt die Produktmolekülbildung innerhalb einer sehr kurzen Zeit (ca. 0,5 ps), bevor das Gesamtsystem eine oder mehrere Rotationen ausgeführt hat. Mit abnehmender Stoßenergie zeichnet sich immer deutlicher ein zusätzliches Maximum der Streuintensität in Rückwärtsrichtung ab (vergl. Abbildung 4.14 bis 4.18), bis schließlich eine symmetrische Verteilung bezüglich $\vartheta = 90^\circ$ entstanden ist (schwarze Kurve). Dieses Verhalten ist eine notwendige Voraussetzung für die Bildung eines Stoßkomplexes, jedoch kann auch ein direkter Reaktionsablauf nicht ausgeschlossen werden.

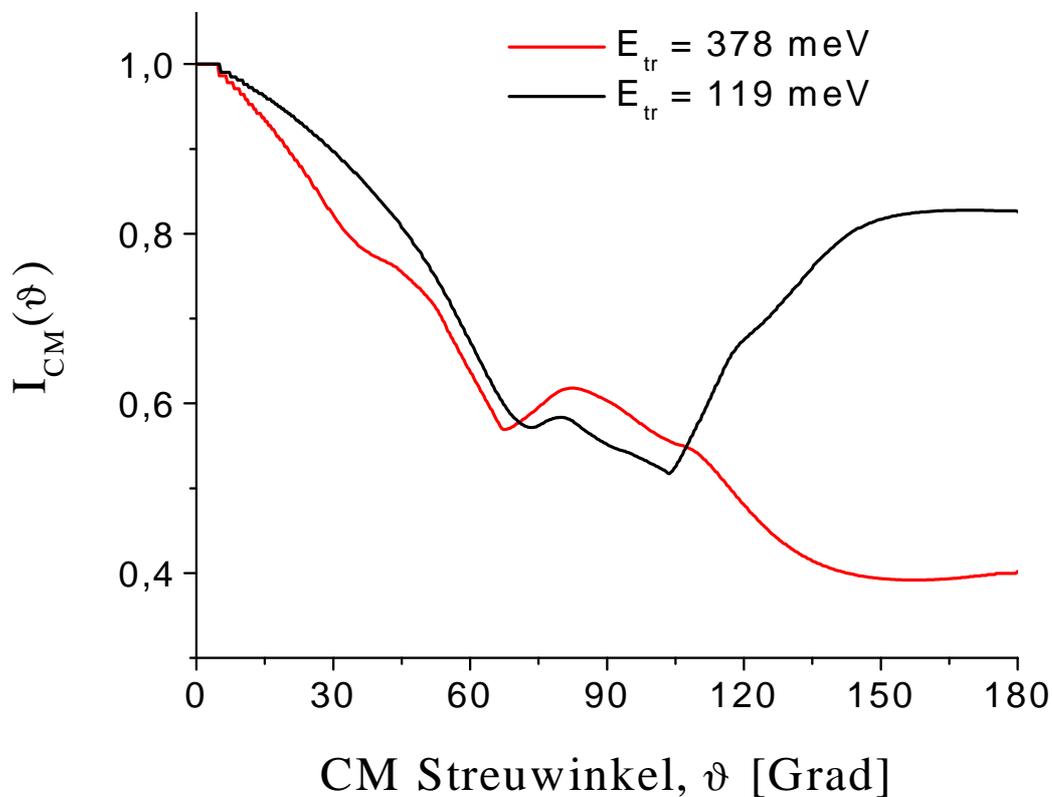


Abbildung 4.19: CM-Winkelverteilungen von LiF bei $E_{tr} = 119$ meV (schwarz) und $E_{tr} = 378$ meV (rot).

Den Energiehaushalt der Querschnitte zeigt Tabelle 4.1. Aufgelistet sind zu jeder Stoßenergie E_{tr} die Gesamtenergie E_{ges} sowie die Translationsenergie der Produkte E'_{tr} bzw. deren innere Energie E'_{int} . Das Verhältnis E'_{tr}/E_{ges} gibt den Anteil der Gesamtenergie an, der beim Stoß in Translationsenergie umgewandelt worden ist.

Li + HF(v=0) → LiF(v',j') + H									
E_{tr} [meV]	88,2	119	170,7	225,2	283,4	367,2	378	386	
$-\Delta D_0^0$ [meV]	140	140	140	140	140	140	140	140	
E_{ges} [meV]	228,2	259	310,7	365,2	423,4	507,2	518	526	
E'_{tr} [meV]	117	135	152	168	198	242	250	254	
E'_{int} [meV]	111,2	124	158,7	197,2	225,4	265,2	268	272	
E'_{tr}/E_{ges}	0,51	0,52	0,49	0,46	0,47	0,48	0,48	0,48	

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der mittleren Energien zur Streuung an HF(v=0). Die Produktenergien wurden durch Integration des FVA-Ansatzes im CMS bestimmt.

Es zeigt sich, daß das Verhältnis der Rückstoßenergie zur Gesamtenergie E'_{tr}/E_{ges} für alle Querschnitte konstant ist und etwa 50% beträgt. Damit erscheinen die maximalen Produktintensitäten weit unterhalb der energetisch zulässigen Grenzgeschwindigkeit u_{max} . Der verbleibende Anteil der Gesamtenergie ist in Vibrations- und Rotationsenergie der Produktmoleküle transferiert worden. Einzelne Zustände LiF(v',j') werden dabei aufgrund ihrer energetisch geringen Abstände in den Querschnitten $J(u, \vartheta)$ nicht aufgelöst und erscheinen in den Konturkarten als Kontinuum.

4.4 Diskussion

Die Verfügbarkeit von verschiedenen semi-empirischen und ab initio Potentialenergieflächen für das System Li + HF(v=0) hat eine Reihe von dynamischen Streurechnungen sowohl quasiklassisch [1, 5, 27, 28, 29] als auch quantenmechanisch (zeitunabhängig [24, 25, 30, 31] und zeitabhängig [26, 32, 33, 34, 35]), ermöglicht. Aktuelle QCT Berechnungen differentieller Querschnitte $J(u, \vartheta)$ zeigen Abbildung 4.20 für die AP2 PES und Abbildung 4.21 für die LP PES. Dabei wurde über die thermische j-Verteilung der HF-Moleküle, wie sie in den hier realisierten Molekularstrahlen auftritt, gemittelt (siehe dazu Kapitel 5.3).

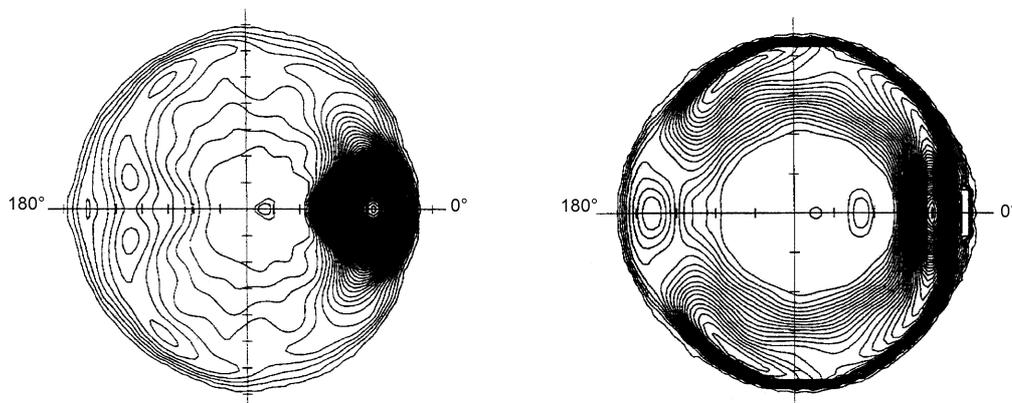


Abbildung 4.20: Konturkarten berechnet auf der AP2 PES für $E_{tr} = 377$ meV (links) und $E_{tr} = 130$ meV (rechts) aus [1]. Jedes Inkrement entspricht 50 m/s.

Auf der AP2 PES wird der Reaktionsablauf bei der hohen Stoßenergie ($E_{tr} = 377$ meV) übereinstimmend mit den experimentellen Befunden (vergl. Abbildung 4.15) durch eine breites Maximum in Vorwärtsrichtung charakterisiert. Das Zentrum dieser Verteilung liegt bei Geschwindigkeiten um $u \simeq 250$ m/s, also etwa 50 m/s niedriger als der beobachtete Wert. Auffallend ist weiterhin der steile Abfall des Intensitätsmaximums zur Grenzggeschwindigkeit $u_{max} \simeq 350$ m/s, während die experimentellen Ergebnisse noch höhere Werte von u ergeben. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Reaktionsexoergizität des Systems unterschätzt worden ist ($\Delta D_0^0 = -116$ meV auf der AP2 PES). In der Seit- und Rückwärtsstreuung liegen die QCT berechneten Streuintensitäten konstant auf niedrigem Niveau. Der beobachtete, weniger starke Abfall wird damit nicht korrekt wiedergegeben. Der Querschnitt zur Stoßenergie $E_{tr} = 130$ meV weist bei maximaler Produktgeschwindigkeit einen schmalen Kranz hoher Intensität auf, die in Vorwärtsrichtung ein Doppelmaximum und in Rückwärtsrichtung ein Minimum annimmt. Die Zentren des Maximums erscheinen bei Geschwindigkeiten von 100 und 200 m/s, wobei letzteres in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht (vergl. Abbildung 4.17). Das zweite Intensitätsmaximum bei kleineren Produktgeschwindigkeiten wurde dagegen nicht beobachtet. Die Symmetrie des experimentellen Querschnitts bezüglich $\vartheta = 90^\circ$ wird von dieser QCT Berechnung nicht reproduziert. Für die maximal möglichen Produktgeschwindigkeiten gelten analoge Aussagen wie im Fall der hohen Stoßenergie. Die Exoergizität scheint unterschätzt worden zu sein, so daß die Produktintensitäten bei u_{max} abrupt verschwinden.

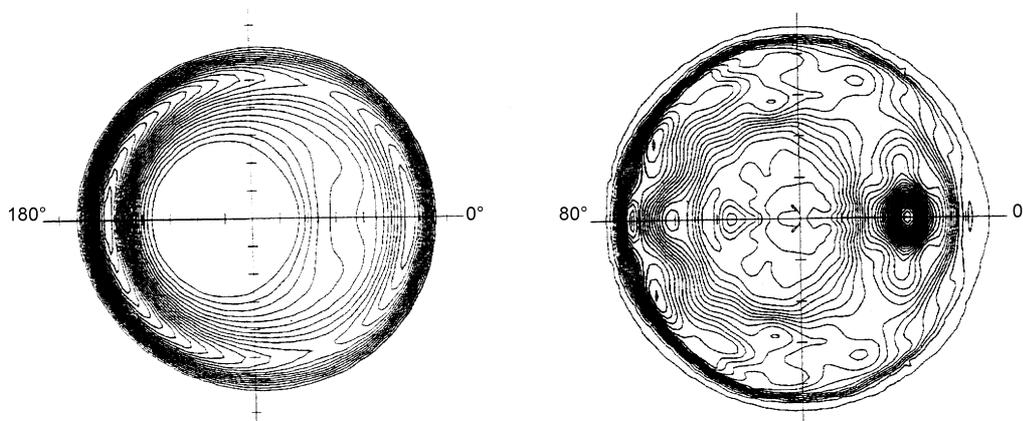


Abbildung 4.21: Konturkarten berechnet auf der LP PES für $E_{tr} = 377 \text{ meV}$ (links) und $E_{tr} = 130 \text{ meV}$ (rechts) aus [1]. Jedes Inkrement entspricht 50 m/s .

Die QCT Berechnungen auf der LP PES ergeben ein gänzlich anderes Bild. Der Querschnitt der hohen Stoßenergie zeigt ein rundes Intensitätsband mit Radius u_{max} und eine zweite schmale Struktur in Rückwärtsrichtung bei $u \simeq 230 \text{ m/s}$. Dieses Erscheinungsbild widerspricht völlig den experimentellen Befunden. Dennoch, integriert über alle Winkel, ergibt dieser Querschnitt für das Verhältnis E'_{tr}/E_{ges} einen Wert von $\simeq 0,47$ [36] - der experimentell erhaltene Wert liegt bei 0,48. Der Querschnitt zur kleineren Stoßenergie reproduziert die beobachtete Symmetrie qualitativ recht gut, obwohl die Vorwärtsstreuung bei zu kleinen Geschwindigkeiten erscheint. Die Intensitäten in Rückwärtsrichtung werden ansatzweise korrekt wiedergegeben, allerdings finden sich auch hier schmale Intensitätsbänder bei maximalen Produktgeschwindigkeiten. Überraschend gut fällt wieder der Vergleich der Verhältnisse E'_{tr}/E_{ges} aus: Einem theoretischen Wert von $\simeq 0,51$ steht ein experimenteller Wert von 0,52 gegenüber.

Eine Erklärung für die beobachtete Symmetrie der Konturkarten, bzw. der Winkelverteilungen, bezüglich $\vartheta = 90^\circ$ liefert ein klassisches Modell. Dabei erfolgt der Stoß in einer Ebene senkrecht zu dem Vektor des erhaltenen Bahndrehimpulses \vec{L} . Während der Annäherung der Reaktanden wird die anfängliche Stoßenergie der Relativbewegung in Rotationsenergie des sich bildenden Zwischenkomplexes umgewandelt. Dieser dissoziiert nach einigen Rotationen entlang seiner Achse in das Produktmolekül und in das Wasserstoffatom, wobei alle Richtungen der Relativgeschwindigkeit nach dem Stoß gleich wahrscheinlich sind. Jedoch tragen in der Nähe der Pole des Geschwindigkeitsraums ($\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$) mehr Stoßebenen zur beobachteten Intensität bei, als dies am Äquator der Fall ist, und

es entstehen die symmetrischen Strukturen in den Winkelverteilungen bezüglich $\vartheta = \pi/2$ (vergl. dazu Abbildung 4.22).

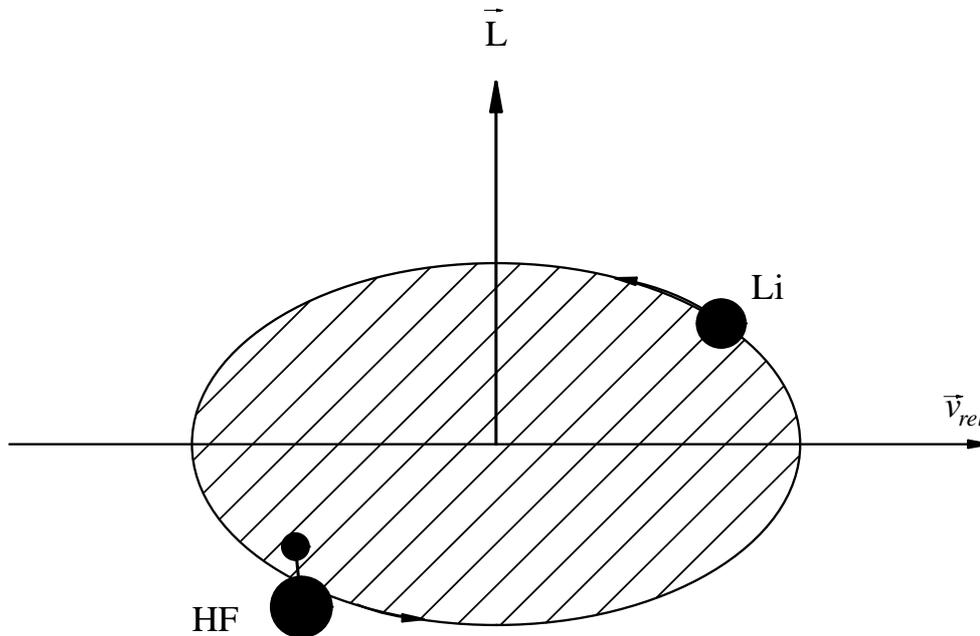


Abbildung 4.22: Komplexbildung in einer Stoßebene senkrecht zum Bahndrehimpuls \vec{L} .

Für solche Winkelverteilungen gilt die Abhängigkeit

$$I(\vartheta) \propto \frac{1}{\sin \vartheta}, \quad (4.1)$$

wobei die Divergenz bei $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$ durch die Quantenmechanik aufgehoben wird [2]. Voraussetzung einer Komplexbildung ist ein relativ tiefer Potentialtopf im Eingangskanal der PES, dessen Existenz auch theoretisch untermauert wird (vergl. Tabelle 3.2).

Neben der klassischen Komplexbildung liefert die Theorie andere Erklärungsansätze für symmetrische Querschnitte. In quasiklassischen und quantenmechanischen Berechnungen auf verschiedenen PES [1, 24] zeigen sich starke Abhängigkeiten der Reaktionsquerschnitte vom Rotationszustand des HF-Moleküls. Von dieser Rotationsverteilung werden neben der Intensität auch die Form der differentiellen Verteilungen beeinflusst. Symmetrische Querschnitte sind z.B. auf der LP PES das Ergebnis von $\text{Li} + \text{HF}(v=0, j=3)$ sowohl für hohe als auch für kleine

Stoßenergien. Wie bereits erwähnt, sind die experimentell erhaltenen Querschnitte über die j -Verteilung des HF-Strahls (siehe Kapitel 5.3) gemittelt - die beobachteten symmetrischen Verteilungen könnten auch zufällig Folge einer speziellen j -Verteilung sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(v=0) \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ bei Stoßenergien über 300 meV durch einen direkten Reaktionsablauf gekennzeichnet ist. Bei kleinen Stoßenergien um 100 meV deutet die Symmetrie der Querschnitte auf eine Komplexbildung hin, obwohl auch ein direkter Stoßprozeß nicht endgültig ausgeschlossen werden kann. Aktuelle QCT Rechnungen geben die experimentellen Ergebnisse auf keiner der beiden betrachteten PES zufriedenstellend wieder. Während die reaktive Streuung bei großen Stoßenergien tendenziell von der AP2 PES richtig beschrieben wird, ist dies für die kleine Stoßenergie bei der LP PES der Fall.

Kapitel 5

Anregungsfunktion für $\text{Li} + \text{HF}$

5.1 Einleitung

Die Messung der Energieabhängigkeit des integralen Reaktionsquerschnitts (Anregungsfunktion) ist aus folgenden Gründen besonders interessant:

Quantenmechanisch berechnete Reaktionswahrscheinlichkeiten weisen häufig Interferenzstrukturen in Form von oszillierenden Energieabhängigkeiten auf. Jedoch verschwinden diese Strukturen in der Regel beim Übergang zu Reaktionsquerschnitten, d.h. bei der Mittelung über den Gesamtdrehimpuls des Komplexes. Eine Ausnahme ist möglicherweise der Prozeß $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$. Neuere Berechnungen auf der AP2 PES ergaben auch nach Mittelung über die Rotationszustände des HF-Moleküls Oszillationen in der Anregungsfunktion [25]. Diese Strukturen sind in ihrer Amplitude noch hinreichend groß, um experimentell - falls vorhanden - nachgewiesen werden zu können. Außerdem enthalten Anregungsfunktionen detaillierte Informationen über Existenz und Betrag der Reaktionsschwelle. Dabei unterscheiden sich QM und QCT berechnete Querschnitte erheblich nahe der Schwelle, da die QCT Querschnitte die Reaktionsschwelle unterschätzen.

5.2 Messung der Anregungsfunktion

Der integrale Reaktionsquerschnitt σ_r ist proportional zur Gesamtzahl \dot{N}_{tot} aller Produktmoleküle, die pro Zeiteinheit in alle Winkel gestreut werden:

$$\dot{N}_{tot} = n_{Li} n_{HF} v_{rel} \mathcal{V} \sigma_r = \frac{I_{Li}}{v_{Li}} n_{HF} v_{rel} \mathcal{V} \sigma_r . \quad (5.1)$$

Dabei sind n_{Li} bzw. n_{HF} die Anzahldichten der Reaktanden (Teilchen pro Volumen), v_{rel} die mittlere Relativgeschwindigkeit, v_{Li} die wahrscheinlichste Li-Strahlgeschwindigkeit, $I_{Li} = n_{Li} v_{Li}$ die Li-Strahlintensität (Fluß der Li-Atome pro Flächeneinheit und Zeiteinheit) und \mathcal{V} das Streuvolumen. Im Experiment wird indessen nur der Bruchteil

$$\dot{N}_{part} = \int I_{LAB}(\Theta) d\Theta \quad (5.2)$$

davon in der Streuebene gemessen¹. Der Gesamtfluß kann jedoch durch Integration der doppelt differentiellen Streuquerschnitte aus Kapitel 4 experimentell bestimmt werden, indem das Verhältnis

$$\frac{\dot{N}_{tot}}{\dot{N}_{part}} = \frac{\langle \langle \int J(u, \vartheta) du d\omega \rangle \rangle}{\int I_{LAB}(\Theta) d\Theta} \equiv K(E_{tr}) \quad (5.3)$$

berechnet wird (vergl. Gleichung 3.5). Die Korrekturfunktion $K(E_{tr})$ als Ergebnis dieser Rechnung ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Aufgrund von Toleranzen bei der Normierung der simulierten Winkelverteilungen und der Integration der Konturkarten kann der Fehler auf weniger als 5% abgeschätzt werden, so daß sich eine Korrekturfunktion von $K(E_{tr}) = 1 \pm 0,05$ ergibt. Unter Verwendung dieser Korrektur ergibt sich schließlich der zu bestimmende integrale Reaktionsquerschnitt zu

$$\sigma_r(E_{tr}) = \frac{\dot{N}_{part} K}{\frac{I_{Li}}{v_{Li}} n_{HF} v_{rel} \mathcal{V}} \propto \frac{\dot{N}_{part}}{I_{Li}} \cdot \frac{v_{Li}}{v_{rel}}, \quad (5.4)$$

der damit nur noch experimentell ermittelte Daten enthält. Dabei wurden das Streuvolumen \mathcal{V} und die HF-Dichte n_{HF} während der Messung konstant gehalten. Die Produktwinkelverteilungen befinden sich am Ende des Kapitels in Abbildung 5.5 zusammen mit den Li-Strahlparametern in Tabelle 5.2.

¹Die Abspaltung der elastischen Streuung erfolgte durch Extrapolation der in Kapitel 4.1 erhaltenen Li-Winkelverteilungen.

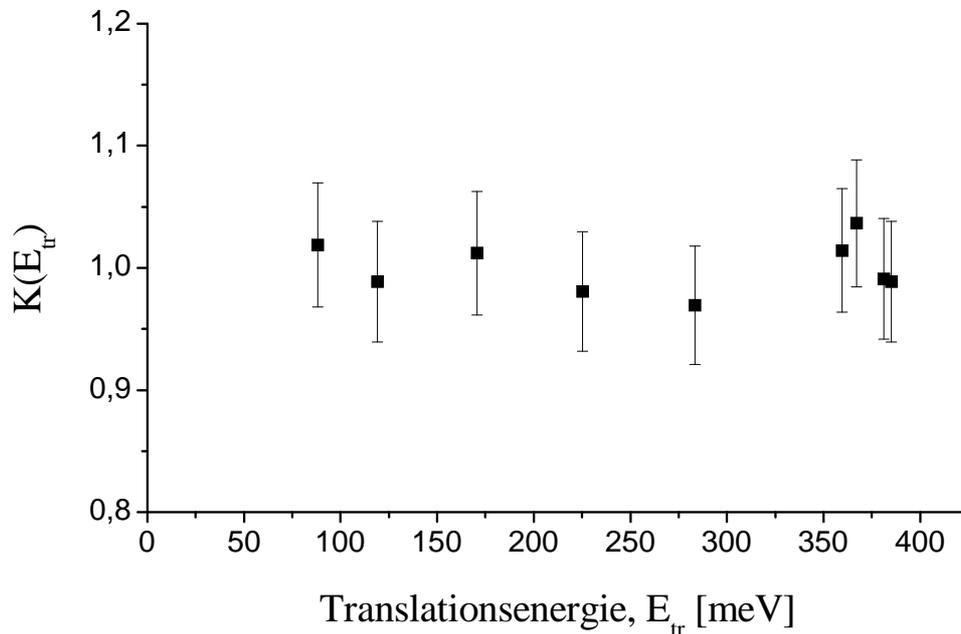


Abbildung 5.1: Korrekturfunktion nach Gleichung 5.3.

Die Bestimmung dieser Anregungsfunktion stellte besonders hohe Anforderungen an die Durchführung des Experiments. Um die prognostizierten Oszillationen - insbesondere im unteren Stoßenergiebereich - hinreichend genau messen zu können, waren Messungen von Winkelverteilungen in kurzen Energieabständen nötig. Dieses wurde durch Variation der Li-Strahlgeschwindigkeit erreicht. Bei einer Dauer von 45 Minuten für jede Messung pro Energie und einem Abstand von 15 bis 20 meV über ein Intervall von 300 meV beträgt die Gesamtdauer des Experiments incl. Vorbereitungen 12 bis 16 Stunden. Während dieser Dauer mußte unbedingt darauf geachtet werden, daß die HF-Strahldichte konstant blieb. Bei jeder Energie wurden mehrere Li-Flugzeitverteilungen unter jeweils unveränderten Detektorparametern aufgenommen.

Die Anregungsfunktion als Ergebnis dieser Messungen und Berechnungen ist in Abbildung 5.2 und in Abbildung 5.3 jeweils durch Quadrate (■) dargestellt. Mit eingezeichnet sind theoretische Anregungsfunktionen aus QCT bzw. QM Berechnungen.

Die Fehler der Anregungsfunktion, die durch die Bestimmung der reinen Produktwinkelverteilungen (vergl. Kapitel 4.1) entstehen, können auf maximal 15 %

bestimmt werden. Da in diesem Experiment keine absoluten Querschnitte gemessen worden sind, ist die Anregungsfunktion zum Vergleich mit der Theorie frei skalierbar.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Anregungsfunktionen sind seit vielen Jahren Grundlage quasiklassischer und quantenmechanischer Streurechnungen. Dabei zeigte sich, daß deren Form stark vom Rotationszustand j der HF-Reaktanden abhängt, so daß bei theoretischen Vorhersagen der Anregungsfunktion die experimentelle Kenntnis der j -Verteilung nötig ist. Für einen typischen Überschalldüsenstrahl, wie er in dieser Arbeit realisiert wurde, gilt die in Tabelle 5.1 aufgelistete Verteilung.

j	Anteil
0	0.27
1	0.40
2	0.22
3	0.11

Tabelle 5.1: Experimentelle j -Verteilung im HF-Strahl aus [37].

Das markanteste Merkmal der experimentellen Anregungsfunktion (siehe Abbildung 5.2) ist der starke Anstieg zu kleinen Stoßenergien. Unterhalb des Maximums (~ 100 meV) könnte der Reaktionsquerschnitt weiter ansteigen, wie es für Reaktionen ohne Schwelle zu erwarten ist. Möglicherweise passiert die Kurve aber auch ein Maximum, wie es durch einige Meßpunkte angedeutet wird, um danach aufgrund einer Reaktionsschwelle zu Null hin abzufallen. Falls indes eine Schwelle existiert, sollte sie auf jeden Fall deutlich unter 82 meV liegen².

Die Existenz einer energetischen Schwelle deutet i.A. auf eine Barriere in der Potentialfläche hin, die die Reaktanden von den Produkten trennt. Diese können nur

²In früheren Experimenten wurden LiF-Produkte schon bei 64 meV nachgewiesen [4].

durch Tunneln durch die Barriere oder durch Überwinden der Barriere gebildet werden. Für ein System im Grundzustand bedeutet letzteres, daß die Summe der Translationsenergie E_{tr} und der Nullpunktenergie des Moleküls E_{vib}^0 die Summe der Potentialenergie V_b und der Nullpunktenergie des dreiatomigen Komplexes am Übergangszustand E_b^0 übersteigt. Bei Vernachlässigung der Beiträge des Tunneleffektes beträgt die theoretische Schwellenenergie $E_{th}^0 = V_b + E_b^0 - E_{vib}^0$. Alle Potentialflächen für $Li + HF$ weisen solch eine Barriere auf (vergl. Tabelle 3.2). Dabei zeigt sich, daß nur die LP und die AP2 Fläche eine Schwelle aufweisen, die mit dem vorliegenden Wert von $E_{th}^0 < 82 \text{ meV}$ verträglich sind. Darüberhinaus beinhalten diese Streurechnungen die Mittelung über die Rotationverteilung des HF-Strahls nach Tabelle 5.1.

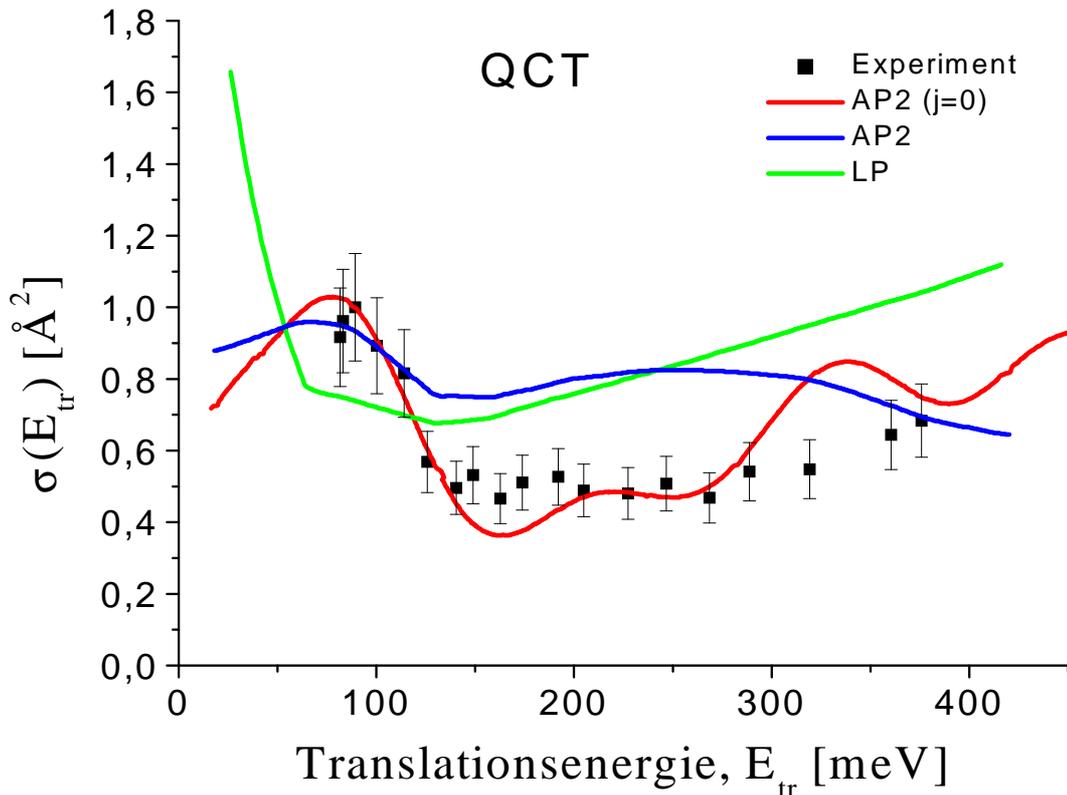


Abbildung 5.2: Anregungsfunktionen für $Li + HF(v=0) \rightarrow LiF + H$. Die QCT Kurven sind aus [1], die experimentellen Daten sind auf Eins normiert.

In der Nähe der Schwelle zeigen die QCT berechneten Querschnitte der LP (grün) und der AP2 PES (blau) ein unrealistisches Verhalten, da sowohl die Amplitude

als auch die Form der Anregungsfunktion von den nur teilweise berücksichtigten Nullpunktsenergien stark beeinflusst werden. Zwar wird die Vibrationsnullpunktenergie des HF-Moleküls in den Rechnungen mit einbezogen, die Nullpunktenergie am Übergangszustand wird hingegen ignoriert. Im mittleren und oberen Energiebereich verlieren die unterschätzte Schwelle und andere Quanteneffekte an Bedeutung und die QCT Berechnungen konvergieren zu der tatsächlichen Anregungsfunktion. In diesem Bereich weist die grüne Kurve (LP) übereinstimmend mit den Experimenten mit zunehmender Energie einen sachten Anstieg auf. Die blaue Kurve (AP2) ist durch eine flaches Maximum charakterisiert und weist mit zunehmender Energie einen leichten Abfall auf, der im klaren Widerspruch zu den Experimenten steht. Überraschend ist die zufällige Übereinstimmung mit der Anregungsfunktion, die auf der AP2 PES für $j=0$ (rot) berechnet ist. Sowohl der Bereich der kleinen Energien, als auch der der großen wird sehr gut wiedergegeben.

Quantenmechanische Berechnungen berücksichtigen natürlich alle Nullpunktsenergien automatisch. Die Güte der numerischen Rechnungen ist dabei je nach Wahl der Methode sehr unterschiedlich und überdies schwer abzuschätzen. Einige QM Berechnungen sind im Vergleich mit der experimentellen Anregungsfunktion in Abbildung 5.3 dargestellt.

Aguado et al. benutzen in einer zeitabhängigen Berechnung die CSA Näherung (centrifugal sudden approximation) für einen Gesamtdrehimpuls von $J=5$. Die daraus erhaltenen Kurven für $j=0$ (rot) und j -gemittelt (blau) auf der AP2 PES tendieren aufgrund der Reaktionsschwelle ($E_{th}^0 = 68 \text{ meV}$) im unteren Energiebereich schnell zu Null, während mit steigender Energie ihr Verhalten den QCT Berechnungen ähnelt. Gut zu erkennen sind in der roten Kurve die Oszillationen, bestehend aus drei klar aufgelösten lokalen Maxima zwischen 50 und 250 meV. Die Position des ersten Maximums fällt dabei mit dem beobachtetem exakt zusammen. Die gemittelte Anregungsfunktion (blau) weist zwar immer noch gut zu erkennende Oszillationen auf, wobei deren Amplituden aber abgenommen haben. Diese qualitative Übereinstimmung gibt daher Anlaß zu der Interpretation, daß das beobachtete Maximum das Resultat von Interferenzen zwischen verschiedenen Streukanälen sein könnte [38]. Die unterschiedlichen Intensitäten der Maxima sind dann Folge einer unzureichenden Beschreibung der PES in dieser Region.

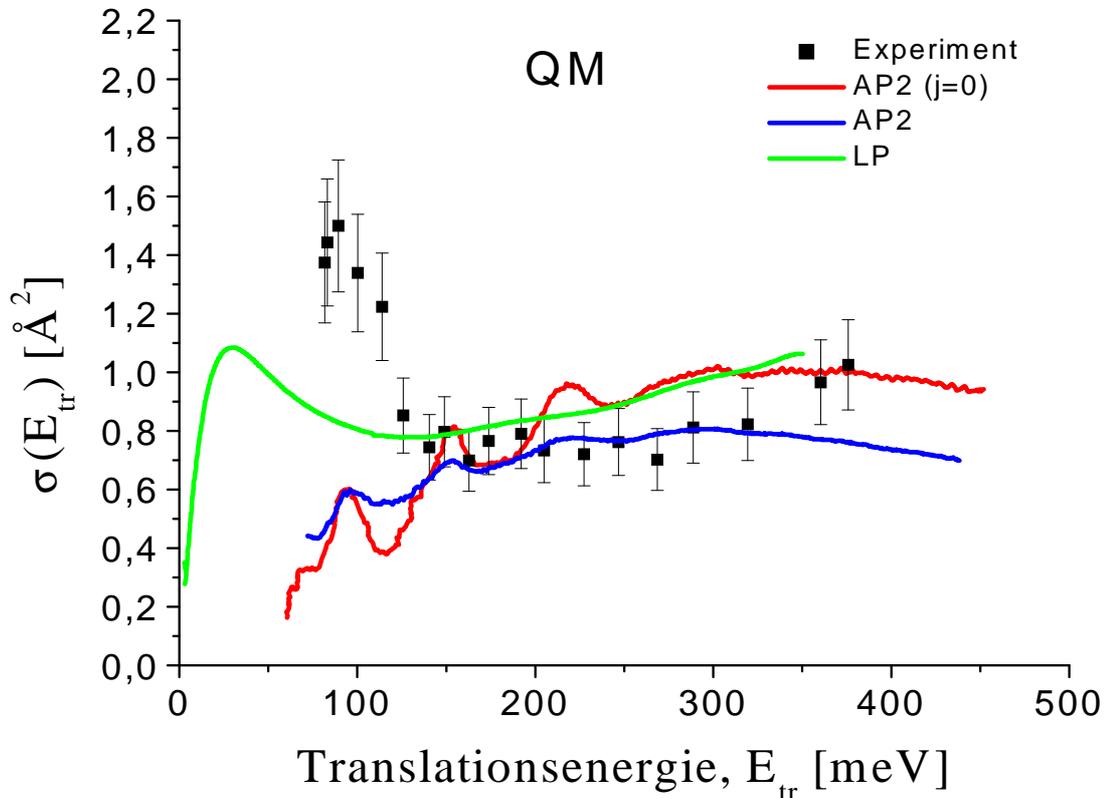


Abbildung 5.3: Anregungsfunktion für $\text{Li} + \text{HF}(v=0) \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$. Die QM Kurven sind aus [25] (rot), [38] (blau) und [39] (grün). Die experimentellen Daten sind frei hineinskaliert.

Lagana et al. benutzen für ihre Berechnungen eine exakte hypersphärische Koordinaten-Näherung. Bis zum heutigen Zeitpunkt stellten die Autoren Ergebnisse für die Gesamtdrehimpulse $J=0,1$ und 2 vor [24, 40]. Mit der „J shifting“ Technik wurden von diesen Daten ausgehend Berechnungen für größere Werte bis $J=50$ vorgenommen. Das Resultat dieser Kalkulationen auf der LP PES zeigt die grüne Kurve [39]. Auch sie stellt ein deutliches Maximum heraus, welches jedoch bei kleineren Energien erscheint und eine zu geringe Amplitude aufweist, um mit den experimentellen Ergebnissen übereinzustimmen. Diese Diskrepanzen könnten durch die Berücksichtigung einer größeren Anzahl von exakten Berechnungen für J verschwinden. Das Verhalten der Anregungsfunktion bei größeren Energien steht wieder in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Eine weitere quantenmechanische Berechnung der Anregungsfunktion auf der LP PES existiert von *Baer et al.* [30]. Die Autoren benutzten für die numerische Behandlung des Problems die „inelastic coupled state technique together with negative imaginary potentials“. Die daraus resultierende Anregungsfunktion (grüne Kurve) in Abbildung 5.4 weist ein Maximum auf, welches in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten steht.

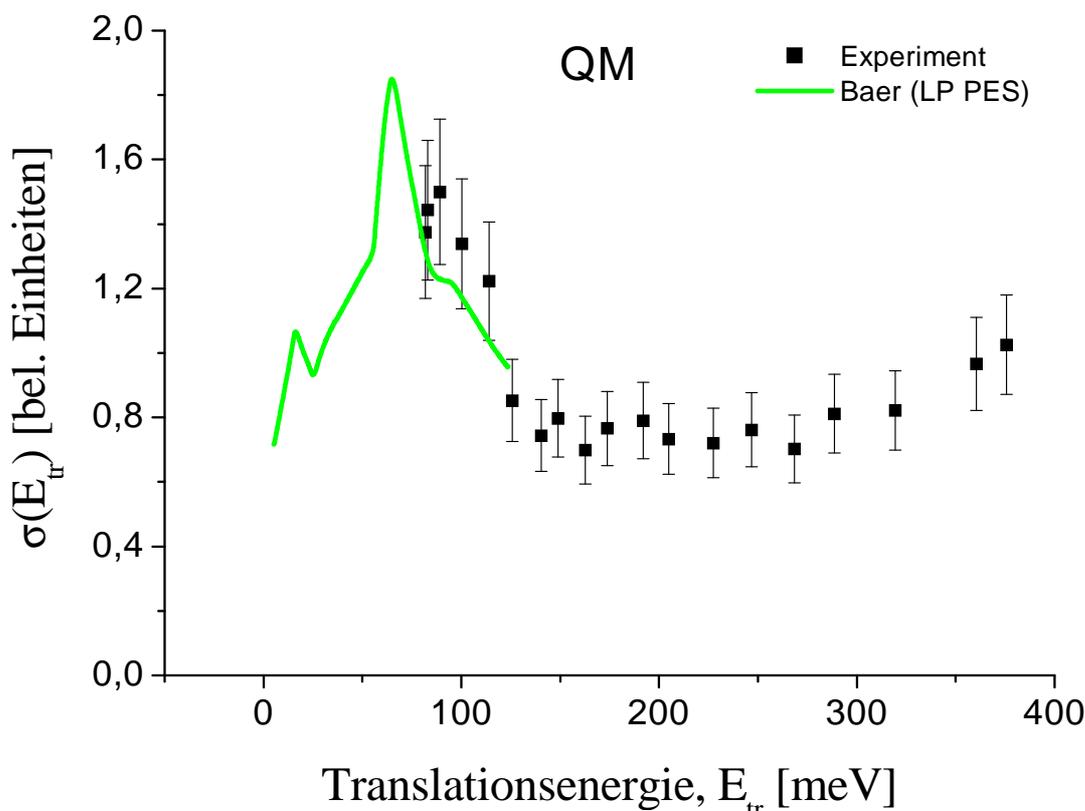


Abbildung 5.4: Anregungsfunktionen für $Li + HF(v=0) \rightarrow LiF + H$. Die QM Kurve (grün) ist aus [30]. Die experimentellen Daten sind frei hineinskaliert.

Baer et al. assoziieren damit Interferenzstrukturen, die von der Fraunhofer Beugung hervorgerufen werden. Die Höhe des Maximums unterscheidet sich dabei deutlich von der von *Lagana et al.* berechneten Kurve (grüne Kurve in Abbildung 5.3). Ein offensichtlicher Grund dafür ist, daß unter den j -spezifischen Anregungsfunktionen von *Lagana et al.* nur diejenige für $j=0$ Oszillationen aufweist, während alle Funktionen von *Baer et al.* bis auf diejenige für $j=1$ ein scharfes Ma-

ximum herausbilden. Die Mittelung über j dämpft im ersten Fall beträchtlich die Amplitude, wohingegen die Amplituden im zweiten Fall die Mittelung überstehen.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß keine der hier betrachteten theoretischen Berechnungen die experimentell erhaltene Anregungsfunktion über den gesamten Energiebereich zufriedenstellend wiedergibt. Im mittleren und oberen Energiebereich stehen indessen sowohl QCT als auch QM Berechnungen auf der AP2 und LP PES in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, während in der Nähe der Schwelle große Diskrepanzen auftreten. Diese sind bei den QCT Rechnungen z.T. Folge der unzureichenden Berücksichtigung von Nullpunktsenergien. Die prognostizierten Oszillationen konnten in ihrer Vielzahl nicht nachgewiesen werden. Das beobachtete Maximum in der Schwellenregion könnte allerdings ein Hinweis auf quantenmechanische Effekte sein.

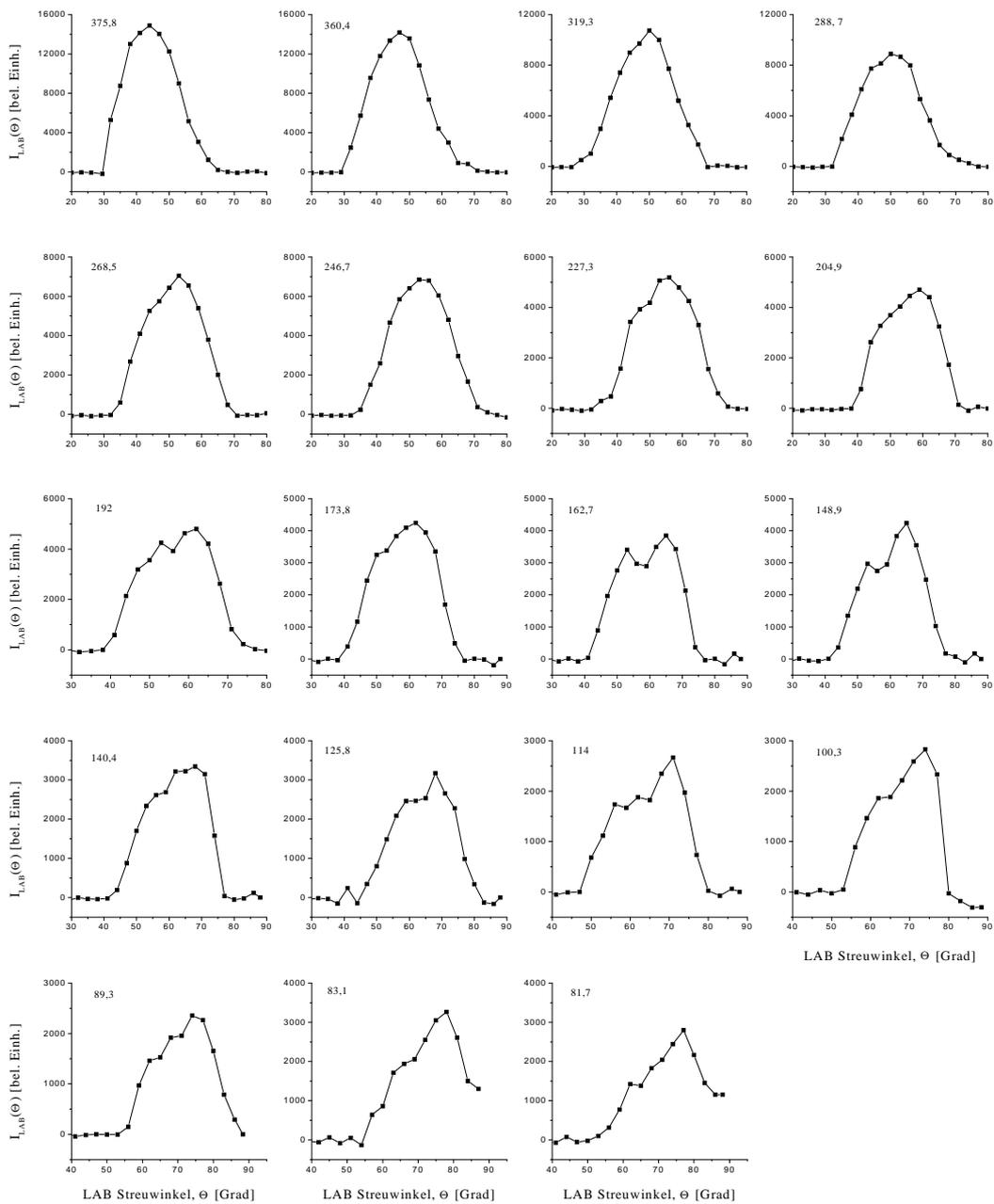


Abbildung 5.5: LAB-Winkelverteilungen bei 19 verschiedenen Stoßenergien zur Bestimmung der Anregungsfunktion.

Experimentelle Daten der Anregungsfunktion					
E_{tr} [meV]	u_{Li} [m/s]	α_{Li} [m/s]	v_{rel}/v_{Li}	\dot{N}_{part} [bel. Einh.]	I_{Li} [bel. Einh.]
81,7	1175	210	1,440	0,17715	0,09468
83,1	1220	160	1,420	0,19035	0,09844
89,3	1275	240	1,380	0,16646	0,08522
100,3	1396	294	1,325	0,15029	0,08978
114,0	1540	300	1,273	0,16121	0,10969
125,8	1700	300	1,234	0,20818	0,20969
140,4	1840	325	1,205	0,24466	0,28916
148,9	1910	336	1,191	0,27502	0,30682
162,7	2040	350	1,171	0,27692	0,35864
173,8	2152	350	1,155	0,31665	0,37928
192,0	2297	350	1,138	0,34603	0,40776
204,9	2380	380	1,131	0,327	0,41779
227,3	2547	386	1,116	0,38414	0,50609
246,7	2680	398	1,106	0,50609	0,63635
268,5	2817	420	1,097	0,49357	0,67879
288,7	2943	430	1,090	0,65612	0,78592
319,3	3210	455	1,081	0,74307	0,88583
360,4	3350	470	1,072	0,97728	1,0
375,8	3435	470	1,068	1,0	0,96743

Tabelle 5.2: Kinematische Daten des Li-Strahls und Ergebnisse der Auswertung der Winkelverteilungen aus Abbildung 5.5. Die Anpassungsparameter des HF-Strahls betragen konstant $u_{HF} = 1200 \text{ m/s}$ und $\alpha_{HF} = 190 \text{ m/s}$.

Kapitel 6

Streuung von Li an HF($v=1$)

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen sind die früher von *Stienkemeier* [4, 5] durchgeführten Messungen. Dort wurde ein erheblicher Einfluß der Stoßgeometrie (sterische Effekte) auf differentielle und integrale Reaktionsquerschnitte festgestellt. In allen drei behandelten Fällen der Annäherungsgeometrie (isotrop, senkrecht und kollinear) wurden bevorzugte Rückwärtsstreuungen der Produktmoleküle festgestellt. Die Analyse dieser Daten erlaubte die Bestimmung von drei der insgesamt vier Momente des orientierungsabhängigen Querschnitts vom Rang 2 (siehe Gleichung 3.23 bis 3.26) und ergab eine Präferenz der seitlichen Annäherung des Li-Atoms an das vibratorisch angeregte HF-Molekül zur Produktmolekülbildung.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch eine zusätzliche Führungsfeldanordnung die Richtung des Feldes unter dem magischen Winkel eingestellt. Damit konnte der Querschnitt J_{xy} gemessen und der vollständige Satz von Momenten bestimmt werden. Aufgrund der geringen Produktintensitäten bei diesen HF-Molekülpräparationen wurden Flugzeitverteilungen mit der pseudostatistischen Methode aufgenommen. So ist es unter großem experimentellen Aufwand (dazu zählt z.B. die Maximierung der Laserleistung bei gleichzeitiger Stabilität des Lasers über 24 Stunden hinweg) gelungen, zwei vollständige Sätze von Flugzeitverteilungen mit akzeptablem Signal-zu-Rausch Verhältnis für die intensitätsstärksten Winkelverteilungen (isotrop und parallel) aufzunehmen. In diesem Kapitel werden zunächst die experimentellen Daten und die Ergebnisse der „fixed-velocity“-Transformation für die zwei o.g. Messungen vorgestellt. Die Bestimmung des vollständigen Satzes der vier Momente des orientierungsabhängigen Streuquerschnitts erfolgt in Kapitel 7, wobei die aus dem FVA-Ansatz gewonnenen Querschnitte als Referenz

benutzt werden, um die Ergebnisse einer parametrisierten Querschnittsbestimmung für alle vier Messungen zu überprüfen.

6.1 Winkelverteilungen

Die für die vier verschiedenen präparierten Achsenverteilungen aufgenommenen Laborwinkelverteilungen bei einer Energie von $E_{tr} = 384$ meV sind in Abbildung 6.1 zusammengestellt.

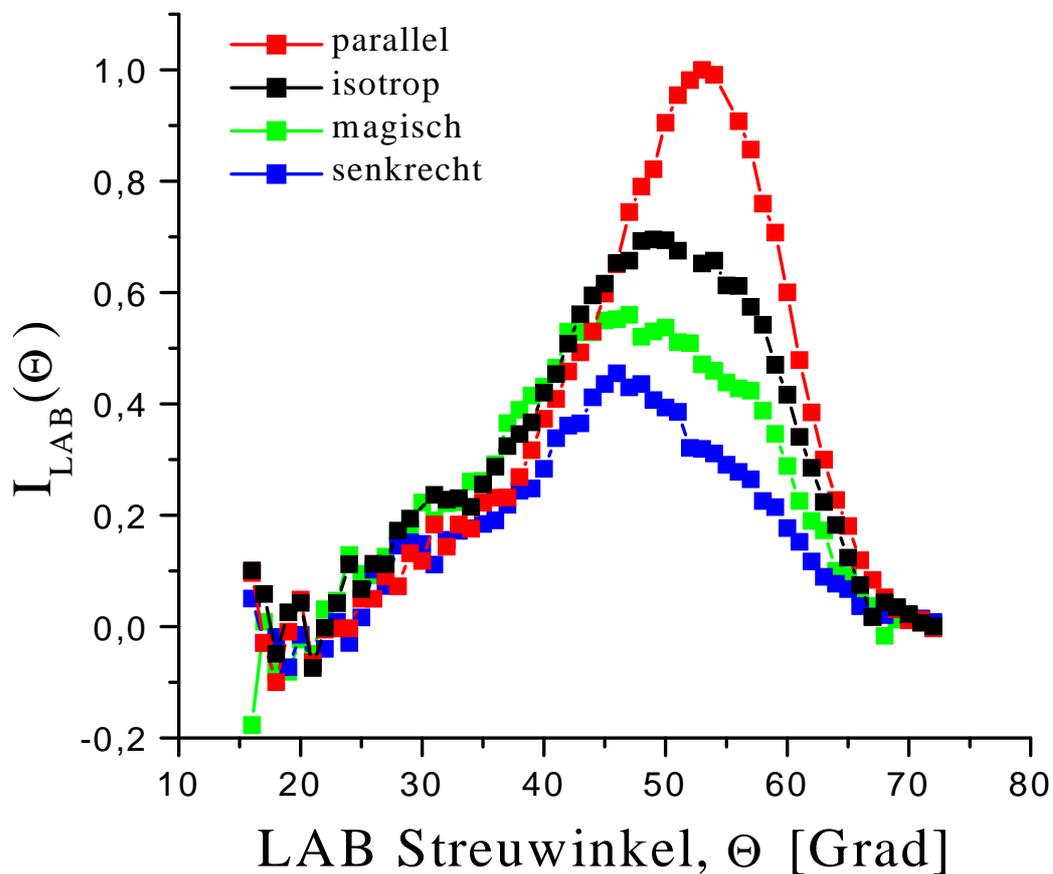


Abbildung 6.1: Winkelverteilungen der Produkte aus der Reaktion $Li + HF(v=1) \rightarrow LiF + H$ für isotrope Verteilung der molekularen Achse (schwarz), Achse bevorzugt parallel zur Relativgeschwindigkeit (rot), senkrecht zur Streuebene (blau) und unter dem magischen Winkel (grün) bei einer Stoßenergie von $E_{tr} = 384$ meV.

Die Flugzeitverteilungen (vergl. Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5) zeigen, daß das gemessene Signal nur aus einer Komponente besteht, die aufgrund der Flugzeiten von $\approx 200 \mu\text{s}$ den Reaktionsprodukten zuzuordnen ist. Damit entfällt die Abtrennung von nichtreaktiven Komponenten.

Eindrucksvoll zu erkennen ist der Einfluß der Stoßgeometrie auf die Reaktion, wie sie schon früher von *Stienkemeier* festgestellt worden war. Allerdings ergibt sich hier die größte Intensität im Falle der parallelen Annäherung und nicht bei der isotropen Verteilung. Die geringste Intensität ist bei der senkrechten Verteilung zu finden, die etwa bei 40 % der parallelen Intensität skaliert. Dazwischen liegen die Intensitäten der isotropen und der magischen Annäherungsgeometrien. Zu erkennen ist auch ein sterischer Effekt in der Form der Verteilungen, der sich in der unterschiedlichen Lage der Maxima widerspiegelt. Großen Wert wurde bei der Aufnahme der Verteilungen auf die genaue Kenntnis der **relativen** Intensitäten gelegt, da diese eine notwendige Voraussetzung bei der Ermittlung der Momente darstellen. Die Einhaltung dieser Bedingung wurde durch ein mehrmaliges, schnelles Messen der Verteilungen nacheinander erreicht, so daß die Auswirkungen möglicher Schwankungen in den Strahlintensitäten minimiert wurden. Zusätzlich wurden diese Meßreihen mehrfach an verschiedenen Tagen wiederholt.

6.2 Konturkarten

Für die Situationen der isotropen und parallelen Achsenverteilung konnten neben Winkelverteilungen auch Flugzeitverteilungen aufgenommen werden. Diese wurden nach Normierung auf die entsprechenden Winkelverteilungen mit dem FVA-Ansatz (siehe Kapitel 3.4) in das Schwerpunktsystem transformiert. Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis in Form von Konturkarten für die isotrope Achsenverteilung (oben) und für die parallele Achsenverteilung (unten). Deutlich zu erkennen ist in beiden Darstellungen eine ausgeprägte Rückwärtsstreuung der Produkte, die sich im Falle der isotropen Verteilung noch etwas in den Seitwärtsbereich erstreckt.

Der Fehler in den Konturkarten beträgt $\pm 10\%$ (vergl. Kapitel 4.1). Diese Unsicherheiten resultieren aus der Anpassung der (pseudostatistischen) Flugzeitverteilungen und der im Vergleich zur konventionellen Choppermethode schlechteren zeitlichen Auflösung [13]. Die charakteristischen Merkmale der Konturkarten bleiben in jedem Fall erhalten.

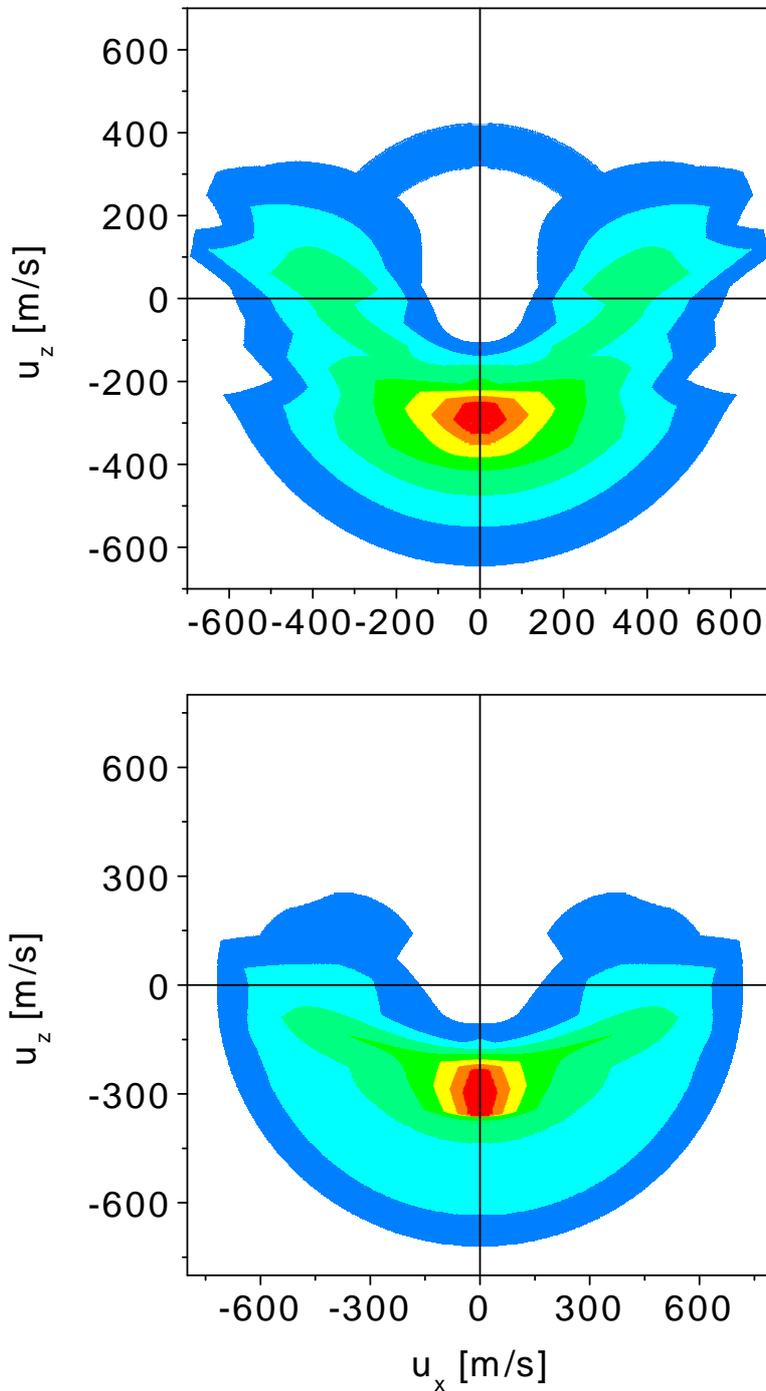


Abbildung 6.2: Mit dem FVA-Ansatz berechnete Konturkarten des doppelt differentiellen Streuquerschnitts im Schwerpunktsystem bei der Stoßenergie $E_{tr} = 384 \text{ meV}$: isotrope Achsenverteilung (oben) und molekulare Achse parallel zur Relativgeschwindigkeit (unten).

Ein Maß für die Güte der angegebenen Verteilungen liefert die numerische Rückrechnung der Laborwinkelverteilungen. Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt Abbildung 6.3.

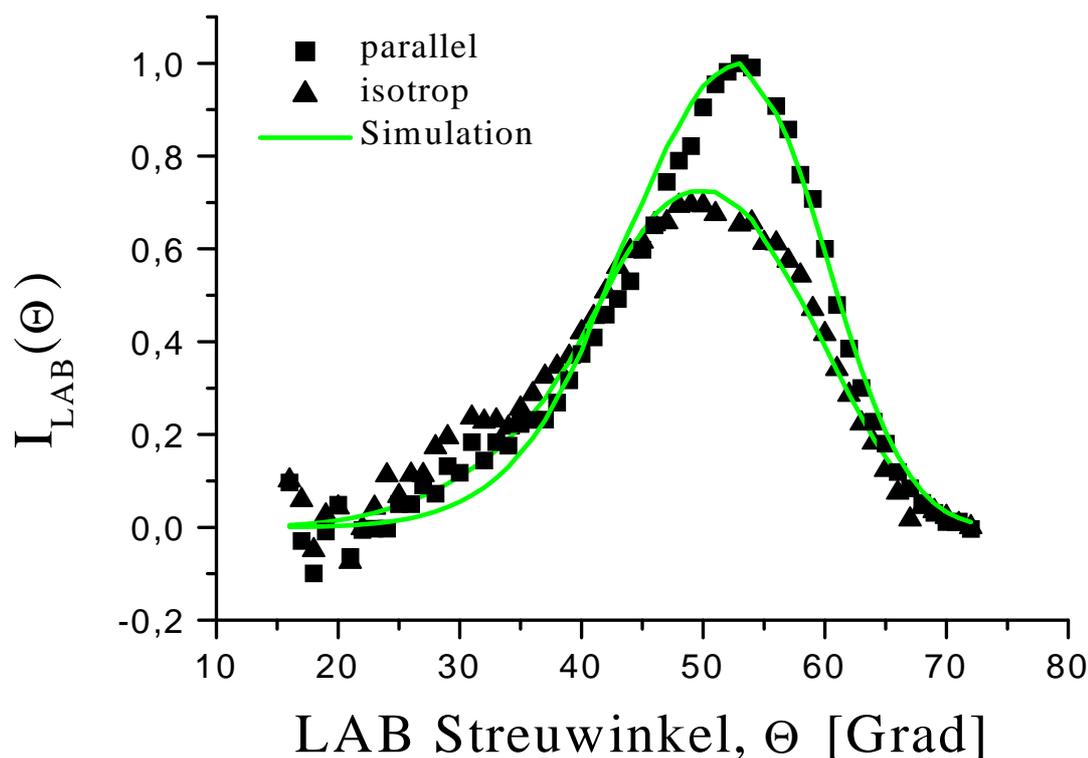


Abbildung 6.3: Winkelverteilung der Produkte aus der Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(v=1) \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ für isotrope Verteilung der molekularen Achse (schwarze Dreiecke), Achse bevorzugt parallel zur Relativgeschwindigkeit (schwarze Quadrate) und Simulationen des FVA-Ansatzes (grün) bei $E_{tr} = 384 \text{ meV}$.

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen (schwarz) und simulierten (grün) Winkelverteilungen ist ausgesprochen gut. Geringe Abweichungen zeigen sich lediglich im Anstieg der Verteilungen zwischen $\Theta = 20^\circ$ und $\Theta = 35^\circ$. Der Grund dafür ist nicht bekannt. Möglicherweise beinhaltet die Winkelverteilung bei diesen kleinen Winkeln noch Anteile inelastischer Streuung, die von der Simulation nicht berücksichtigt wurden. Etwas weniger gut präsentieren sich die Simulationen der Laborflugzeitverteilungen in Abbildung 6.4 (isotrope Verteilung) und Abbildung 6.5 (parallele Verteilung). Während die Amplituden der simulierten Flugzeiten (grün) in allen Fällen richtig wiedergegeben werden, zeigen sich aufgrund des gegebenen Signal-zu-Rausch Verhältnisses in der Breite und ggf. auch in der Lage der Verteilungen Abweichungen von bis zu 15 %.

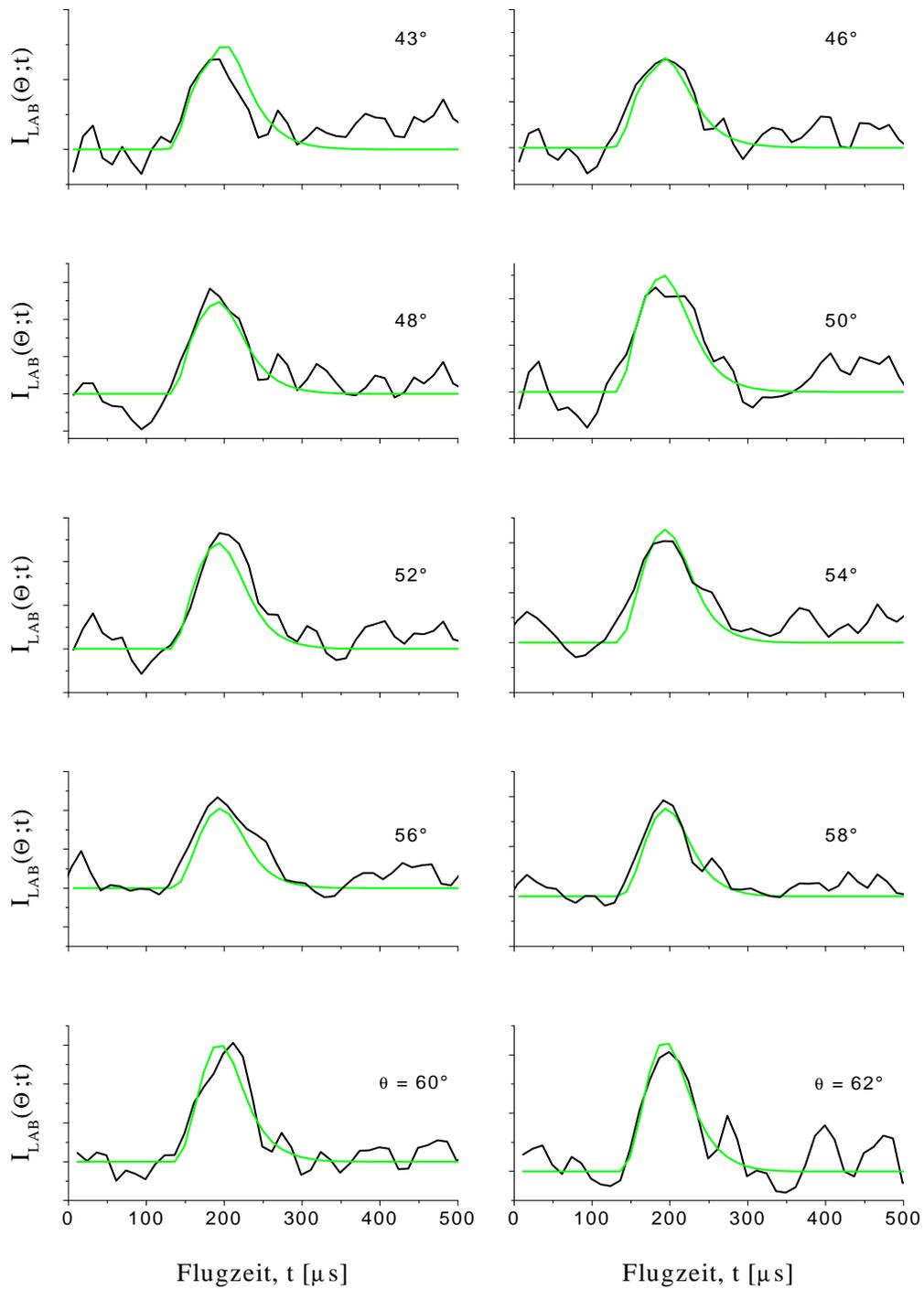


Abbildung 6.4: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bei einer Stoßenergie von $E_{tr} = 384 \text{ meV}$ für die isotrope Achsenkonfiguration.

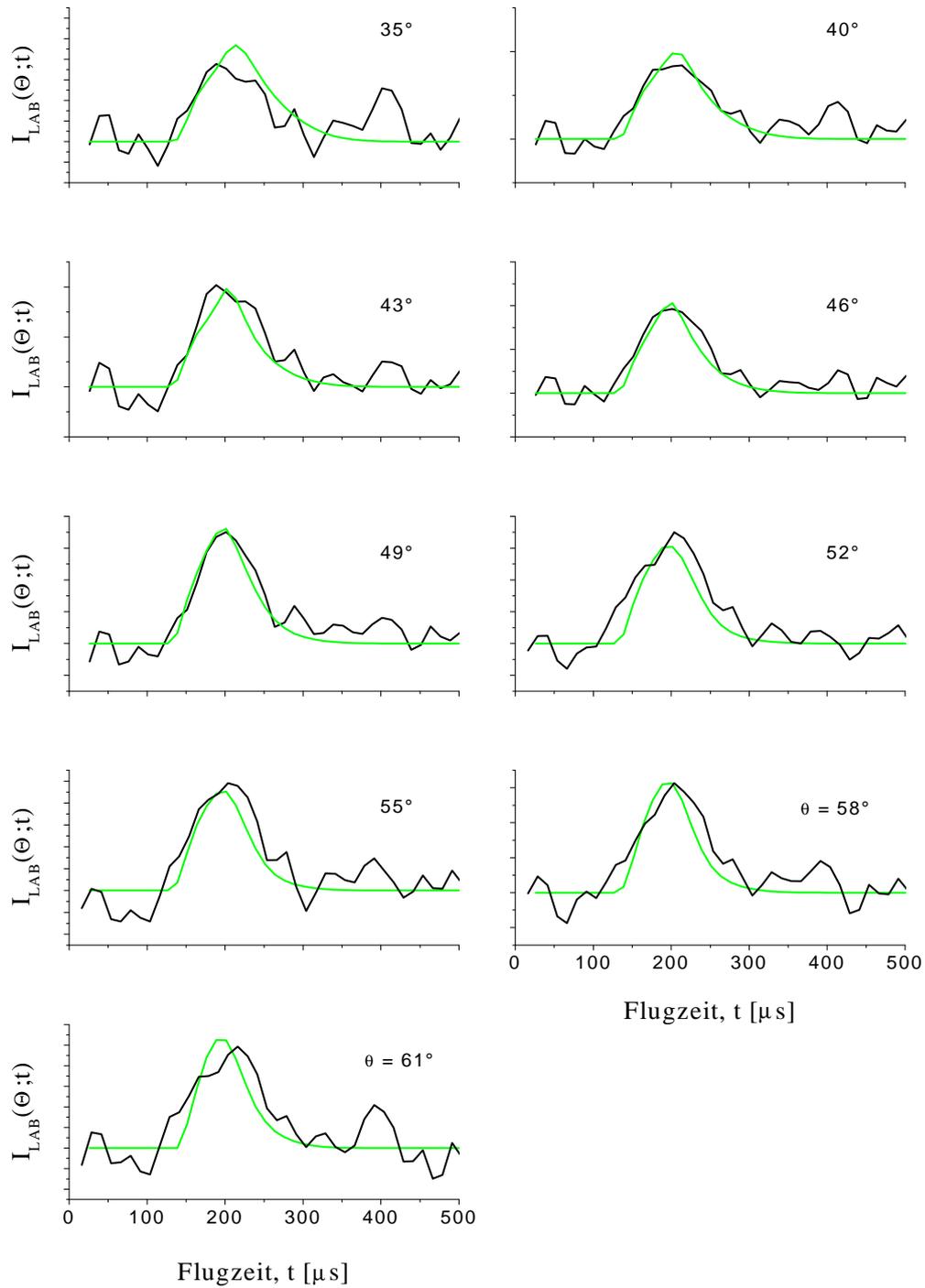


Abbildung 6.5: Gemessene (schwarz) und mit dem FVA-Ansatz simulierte (grün) Flugzeitverteilungen von LiF bei einer Stoßenergie von $E_{tr} = 384 \text{ meV}$ für die parallele Achsenkonfiguration.

6.3 CM-Winkelverteilungen und Energiebilanzen

Die Integration der Konturkarten über die Geschwindigkeiten liefert Produktwinkelverteilungen im Schwerpunktsystem. Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt Abbildung 6.6

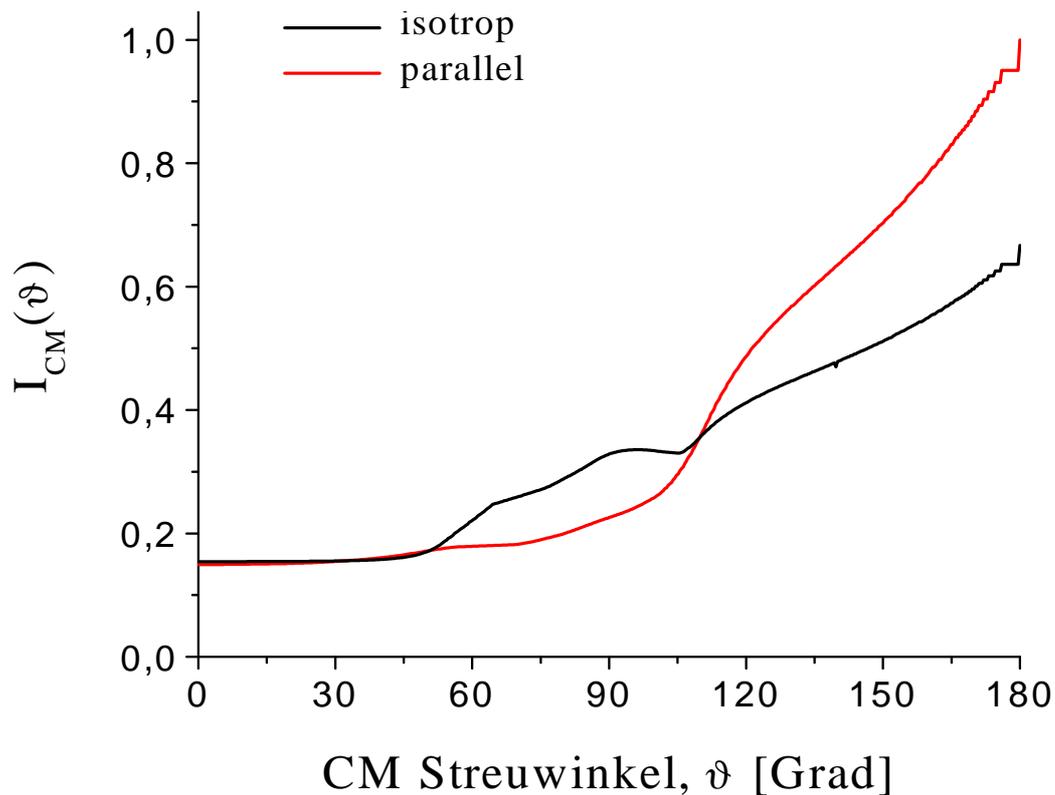


Abbildung 6.6: CM-Winkelverteilungen von LiF bei $E_{tr} = 384 \text{ meV}$ für isotrope (schwarz) und parallele (rot) Achsenkonfiguration.

Beide Verteilungen zeigen einen starken Anstieg der Intensität in Rückwärtsrichtung, wobei die Kurve der parallelen Achsenkonfiguration die der isotropen mit zunehmendem Winkel übertrifft. Bei $\vartheta = 180^\circ$ erreicht letztere etwa das Vierfache der anfänglichen Intensität in Vorwärtsrichtung, während die rote Kurve (parallel) ihren Anfangswert um mehr als das Sechsfache übersteigt.

Die Untersuchung des Energiehaushalts der Reaktion bei den unterschiedlichen Stoßgeometrien isotrop und parallel (siehe Tabelle 6.1) zeigt einen marginalen

Unterschied in der Verteilung der Translationsenergie der Produkte, der jedoch mit ca. 0,5 % innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Bezogen auf die Gesamtenergie ergibt sich für beide Querschnitte ein Anteil von 40 %.

Li + HF(v=1, j=1) → LiF(v', j') + H				
		Exp. isotrop	Exp. parallel	QCT isotrop
E_{tr}	[meV]	384	384	416
$-\Delta D_0^0$	[meV]	140	140	116
E_{int}	[meV]	510	510	510
E_{ges}	[meV]	1034	1034	1042
E'_{tr}	[meV]	412	414	460
E'_{int}	[meV]	622	620	582
E'_{tr}/E_{ges}		0,40	0,40	0,44

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der mittleren Energien zur Streuung an HF(v=1, j=1). Die experimentellen Produktenergien wurden durch Integration des FVA-Ansatzes im CMS bestimmt, die Werte der QCT Rechnungen sind aus [41].

6.4 Integrale Querschnitte

Aus den Konturkarten der isotropen und parallelen Verteilungen läßt sich unter Verwendung der Gleichungen 3.27 und 3.29 das Verhältnis des integralen Reaktionsquerschnitts bei senkrechter Annäherung im Vergleich zur kollinearen Reaktionsgeometrie wie folgt berechnen:

$$\frac{\sigma_y}{\sigma_z} = \frac{1}{2} \cdot \left(3 \frac{\sigma_0}{\sigma_z} - 1 \right). \quad (6.1)$$

Bei der vorliegenden Stoßenergie $E_{tr} = 384 \text{ meV}$ ergibt sich daraus ein Verhältnis von

$$\sigma_y/\sigma_z = 0,93 \pm 0,1. \quad (6.2)$$

Damit werden Produktmoleküle bevorzugt gebildet, wenn sich das Li-Atom dem HF-Molekül den Enden (H, F) nähert. Aufgrund der Ausrichtung der HF-Moleküle ist allerdings keine Unterscheidung zwischen Stößen mit der Wasserstoffseite oder der Fluorseite möglich.

6.5 Diskussion

Im Gegensatz zur Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(v=0) \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ verläuft der Prozeß $\text{Li} + \text{HF}(v=1, j=1) \rightarrow \text{LiF}(v', j') + \text{H}$ aufgrund der zusätzlichen Vibrationsenergie des HF (ca. 0,51 eV) stark exotherm. Den Reaktanden steht damit genügend Energie zur Verfügung, um die Reaktionsschwellen überwinden zu können (vergl. Kapitel 3.5). Der Vergleich der isotropen Konturkarten für die Reaktion mit HF($v=0$) mit denen der Reaktion mit HF($v=1$) belegt eindrucksvoll den Einfluß der Vibrationsenergie: Die bevorzugte Vorwärtsstreuung ist fast vollkommen unterdrückt, stattdessen erscheinen die Reaktionsprodukte mit vergleichbarer Translationsenergie in die rückwärtige Hemisphäre gestreut.

Theoretische Studien der Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(v=1)$ sind im Gegensatz zur Reaktion mit HF($v=0$) selten (vergl. Kapitel 4.4). *Lara et al.* [38] haben die Energieabhängigkeit des integralen Querschnitts (Anregungsfunktion) für $\text{Li} + \text{HF}(v=1, j=0,1)$ auf der AP2 PES bestimmt. Jedoch wurden aufgrund der enormen Schwierigkeiten der quantenmechanischen Behandlung dieses Streuproblems keine differentiellen Querschnitte bestimmt. *Aoiz et al.* stellten eine QCT-Studie ebenfalls auf der AP2 PES vor, die u.a. differentielle Querschnitte für zwei Energien ($E_{tr} = 231$ und 416 meV) beinhaltet [41]. Experimentelle Untersuchungen dieser Reaktion existieren, wie schon mehrfach erwähnt, von *Stienkemeier* [4].

Das markante Merkmal der isotropen Konturkarte 6.2, die ausgeprägte Rückwärtsstreuung, wird von den QCT Berechnungen qualitativ korrekt wiedergegeben. Abbildung 6.7 zeigt diesen Querschnitt bei einer geringfügig höheren Energie von $E_{tr} = 416 \text{ meV}$.

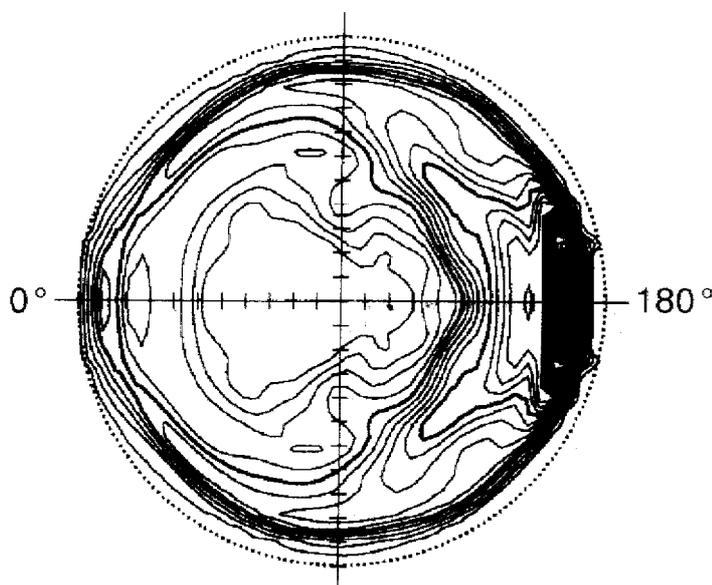


Abbildung 6.7: Konturkarte berechnet auf der AP2 PES für $\text{Li} + \text{HF}(v=1, j=1) \rightarrow \text{LiF}(v', j') + \text{H}$ bei $E_{tr} = 416 \text{ meV}$ aus [41]. Jedes Inkrement entspricht 50 m/s .

Im Gegensatz zu den experimentell erhaltenen Konturkarten erscheint die Rückwärtsstreuung auf der AP2 PES bei etwas höheren Rückstoßgeschwindigkeiten ($u/u_{max} \simeq 0,85$ vs. $u/u_{max} \simeq 0,60$); sie erreichen also nicht - wie im Fall der $\text{HF}(v=0)$ -Streuung - die energetisch maximal möglichen Geschwindigkeiten.

Nach Berechnungen des Autors beträgt der Anteil der Gesamtenergie, der in die Translation der Produkte umgewandelt wird, in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenem Wert 44 % (siehe Tabelle 6.1). Insgesamt fallen diese Werte ein wenig kleiner aus, als im Fall der Reaktion mit $\text{HF}(v=0)$; dort waren es 48 %. Von der verbleibenden Energie wird über 35 % in Rotationsenergie gewandelt. Dabei zeigte sich, daß fast ausschließlich die Streuung in den Zustand $\text{LiF}(v'=0, 1)$ die Rückwärtsstreuung der Produkte verursacht. Dieses Verhalten kann hier nicht bestätigt werden. Zwar werden einzelne Vibrationsniveaus des LiF-Moleküls aufgrund der relativ kleinen Vibrationskonstante ($\omega_e \simeq 910 \text{ cm}^{-1} \simeq 110 \text{ meV}$) in den Konturkarten nicht aufgelöst, ein Wert von $v' = 5 \pm 2$ erscheint hingegen als wahrscheinlich. Dieser korrespondiert mit Rückstoßgeschwindigkeiten von $\simeq 300 \text{ m/s}$ im beobachteten Intensitätsmaximum der Rückwärtsstreuung.

Mit der Theorie einfacher zu vergleichen als Konturkarten sind CM-Winkelver-

teilungen, die sich aus der Integration der Querschnitte $J(u, \vartheta)$ über die Geschwindigkeiten u ergeben. Dazu zeigt Abbildung 6.8 die Gegenüberstellung der (isotropen) Winkelverteilung (schwarz) mit QCT Rechnungen auf der AP2 PES (grün) und QCT Berechnungen von *Wessling* [42] auf der LP PES (rot).

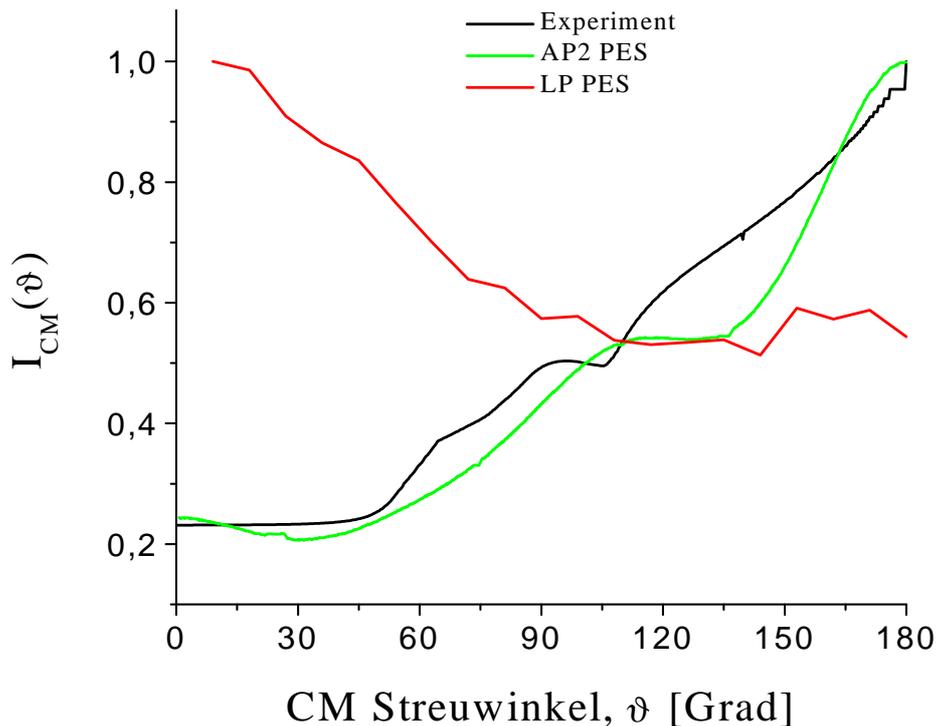


Abbildung 6.8: Experimentelle CM-Winkelverteilung von LiF bei $E_{tr} = 384 \text{ meV}$ (schwarz) und QCT Berechnungen bei $E_{tr} = 416 \text{ meV}$ auf der AP2 PES (grün) [41] und auf der LP PES (rot) [42].

Die niedrigen Intensitäten der experimentell erhaltenen Kurve (schwarz) bei kleinen Winkeln ϑ bestätigen die schon festgestellte Unterdrückung der Vorwärtsstreuung. Mit zunehmenden Winkeln gewinnt die Verteilung an Intensität und erreicht bei $\vartheta = 180^\circ$ mit einem fünffach größeren Wert als zu Beginn das Maximum in der Rückwärtsrichtung. Festzustellen ist eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Aoiz et al.* (grün). Die QCT Berechnung auf der LP PES (rot) dagegen widerspricht dem experimentellen Befund deutlich. Statt einer dominanten Rückwärtsstreuung produziert diese Fläche eine Vorwärtsstreuung, wie sie bei der Streuung an HF im Grundzustand ($v=0$) zu finden ist.

Die beobachtete Rückwärtsstreuung ist (klassisch) charakteristisch für direkte Reaktionen bei kleinen Stoßparametern, d.h. für zentrale Stöße, bei denen die Reaktanden in den Einfluß der kurzreichweitigen Kräfte gelangen [2]. Überraschenderweise stellten jedoch *Aoiz et al.* [41] bei ihren QCT Berechnungen auf der AP2 PES fest, daß zwischen dem Stoßparameter (maximaler Wert $2,8 \text{ \AA}$) und dem Streuwinkel ϑ keine Korrelation besteht und damit alle Werte des Stoßparameters an der Rückwärtsstreuung beteiligt sind. Die Klärung der Ursache dieser Rückwärtsstreuung bleibt damit weiterhin offen.

Die vorliegenden Messungen ergaben keine ausgeprägten Abhängigkeiten der integralen Querschnitte von der präparierten Achsenverteilung, insbesondere konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen den Situationen „frontal“ und „seitlich“ ermittelt werden. Zusammen mit den Ergebnissen der quantenmechanischen Rechnungen von *Lara et al.*, die ebenfalls keine Abhängigkeiten ergaben, kann der frühere experimentelle Befund einer Präferenz der seitlichen Annäherungsgeometrie nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Zusammenfassend ergibt sich für die Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(v=1, j=1) \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ bei der behandelten Stoßenergie von 384 meV eine starke Rückwärtsstreuung der Produkte LiF. Dieser Befund wird durch QCT Rechnungen auf der AP2 PES sehr gut bestätigt, während QCT Berechnungen der LP PES im Widerspruch mit den experimentellen Ergebnissen stehen. Sterische Effekte konnten in den Laborwinkelverteilungen festgestellt werden, während das Verhältnis der integralen Querschnitte keinen bedeutenden Einfluß der Stoßgeometrie auf den Reaktionsablauf erkennen läßt. Auch diese Ergebnisse werden von QCT Berechnungen richtig wiedergegeben.

Kapitel 7

Der feldabhängige Streuquerschnitt

In diesem Kapitel werden die feldabhängigen Querschnitte bestimmt. Aufgrund der fehlenden Produktflugzeitverteilungen für zwei der vier Messungen kann die Berechnung der Querschnitte nicht mit dem FVA-Ansatz erfolgen. Stattdessen wird für alle ein faktorisierte Ansatz verwendet, wobei die Güte dieses Ansatzes für die Situation „isotrop“ und „parallel“ mit den FVA-Ergebnissen aus Kapitel 6 durch Vergleich überprüft wird. Abschließend werden die vier Momente des orientierungsabhängigen Streuquerschnitts vom Rang 2 ermittelt, die eine andere Perspektive auf den Einfluß der Achsenausrichtung auf den Reaktionsablauf bieten. Darüberhinaus ermöglicht der komplette Satz von Momenten die Berechnung von feldabhängigen Querschnitten zu jeder **beliebigen** Ausrichtung der Quantisierungsachse.

Die spanische Gruppe um *Aoiz* hat die Differenzen zwischen den Aussagen früherer Experimente [5] und den hier vorgestellten zum Anlaß genommen, erneut QCT Berechnungen durchzuführen [43]. Ziel dieser theoretischen Arbeit war die Simulation der Labordaten, um die Gültigkeit der AP2 PES zu überprüfen und Aussagen über sterische Effekte dieser Reaktion treffen zu können. Die entsprechenden Ergebnisse werden, soweit vorhanden, im Folgenden jeweils den Messungen gegenübergestellt.

7.1 Simulationsansatz

Der feldabhängige Streuquerschnitt der Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(v=1) \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ bei einer Stoßenergie von $E_{tr} = 384 \text{ meV}$ wurde wie folgt faktorisiert:

$$J_{\mathcal{E}}(u, \vartheta; E_{tr}) = f(u) \cdot g(\vartheta) . \quad (7.1)$$

Die Annahme der Unabhängigkeit der Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen für dieses System wurde in vielen Fällen [3, 44, 45] erfolgreich verwendet. Dabei sind die parametrisierten Funktionen frei bestimmbar. Für die Geschwindigkeitsverteilung hat sich während der Simulationen folgender Ansatz bewährt:

$$f(u) = u^2 \cdot e^{-\left(\frac{u-c_0}{c_1}\right)^2} . \quad (7.2)$$

Die Wahl der winkelabhängigen Funktion $g(\vartheta)$ indes erwies sich als schwieriger. Funktionen, die aus Glockenkurven oder Kombinationen derselben bestanden, stellen sich als zu unflexibel heraus, um die LAB-Winkelverteilungen zufriedenstellend zu reproduzieren. Um differenziertere Strukturen in den $g(\vartheta)$ zu ermöglichen, wurde - angeregt durch die Arbeiten von *Aoiz et al.* [41] - ein Ansatz aus Legendrefunktionen P_l^m [46] gewählt:

$$g(\vartheta) = 1 + c_2 \cdot P_1^0 + c_3 \cdot P_1^1 + c_4 \cdot P_2^0 + c_5 \cdot P_2^1 + c_6 \cdot P_2^2 . \quad (7.3)$$

Durch die Variation der insgesamt sieben Anpassungsparameter c_0 bis c_6 wurde versucht, eine Übereinstimmung der simulierten mit den gemessenen Verteilungen zu erreichen. Als zusätzliches Kriterium dienten die beiden durch den FVA-Ansatz bestimmten Konturkarten: Die durch den parametrisierten Ansatz simulierten Querschnitte sollten natürlich nicht signifikant von diesen abweichen. So stellte sich heraus, daß bei bestimmten Parameterkombinationen die Winkelverteilungen zwar gut wiedergegeben wurden, die differentiellen Querschnitte jedoch erheblich von denen des FVA-Ansatzes abwichen. Zur Vermeidung dieser Fehlsimulationen war deshalb ein Vergleich mit den modellunabhängig ermittelten Konturkarten unerlässlich. Die endgültigen Simulationsparameter, die verträgliche Querschnitte produzierten, sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Simulationsparameter								
Querschnitt	$f(u)$		$g(\vartheta)$					Norm
$J_{\mathcal{E}}(u, \vartheta)$	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	
J_0	117.39	237.55	-47.63	-20.45	56.89	16.14	27.18	1.44
J_z	160.42	218.03	-47.50	-15.98	49.87	12.99	17.07	2.51
J_y	115.11	211.78	-9.29	-23.46	13.46	3.845	12.51	40.0
J_{xy}	57.17	253.73	-31.06	-23.02	36.43	14.89	18.42	2.88

Tabelle 7.1: Simulationsparameter und relative Normierungen der faktorisierten Streuquerschnitte $J_{\mathcal{E}}(u, \vartheta)$ bei einer Stoßenergie von $E_{tr} = 384 \text{ meV}$.

7.2 Differentielle und integrale Querschnitte

In Abbildung 7.1 sind die Ergebnisse der Simulationen der Querschnitte für die isotrope (links) und für die parallele (rechts) Achsenverteilung in Form von Konturkarten dargestellt.

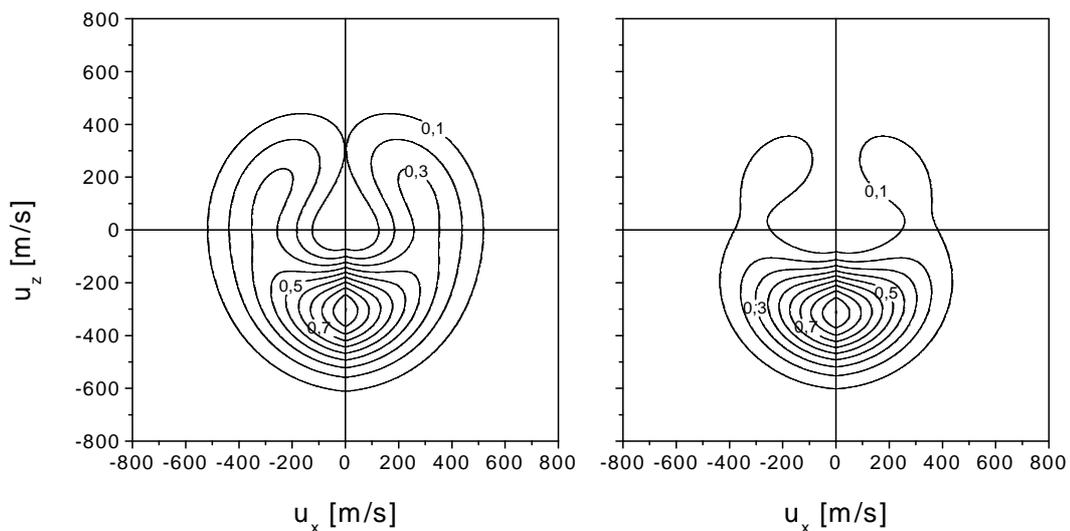


Abbildung 7.1: Konturkarten für isotrope (links) und parallele (rechts) Achsenverteilung berechnet mit dem Simulationsansatz. Normierung jeweils auf Eins im Maximum.

Die Höhenlinien sind jeweils auf Eins im Maximum normiert und in 10 % Schritten abgestuft. Übereinstimmend mit den Ergebnissen des FVA-Ansatzes

- weisen beide Verteilungen hohe Produktintensitäten in Rückwärtsrichtung bei $u \simeq 300 \text{ m/s}$ auf,
- ist die Seitwärtsstreuung für die isotrope Verteilung um ca. 20 % stärker ausgeprägt.

Damit konnten die experimentellen Ergebnisse (vergl. Abbildung 6.2) durch die Simulation innerhalb der Fehlergrenzen reproduziert werden. Mit dieser Berechtigung für die Wahl des Ansatzes konnten nun auch die beiden Querschnitte, für die keine FVA Vergleiche existieren, berechnet werden. Abbildung 7.2 zeigt die Ergebnisse der Simulation für die senkrechte (links) und magische (rechts) Annäherungsgeometrie.

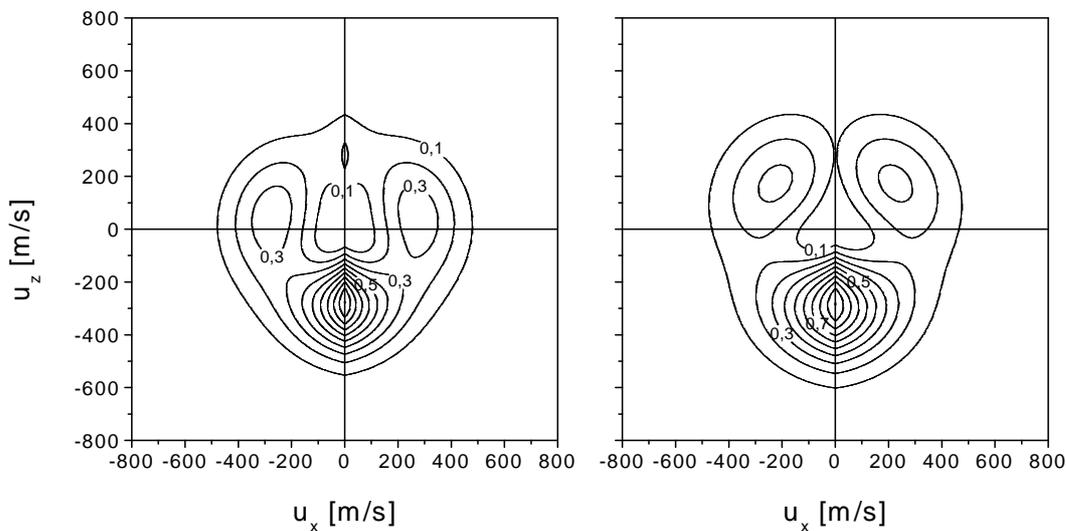


Abbildung 7.2: Konturkarten für senkrechte (links) und magische (rechts) Achsenverteilung berechnet mit dem Simulationsansatz. Normierung jeweils auf Eins im Maximum.

Die Normierung erfolgte wie in den vorherigen Konturkarten. Zu erkennen ist wieder eine betonte Rückwärtsstreuung bei Geschwindigkeiten um $300 \pm 50 \text{ m/s}$. Darüberhinaus gewinnt die Seitwärtsstreuung bei diesen Verteilungen stärker an

Gewicht: In beiden Querschnitten haben sich kleine Nebenmaxima mit einer relativen Intensität von 0,3 herausgebildet, die im Fall der magischen Verteilung etwas mehr in Vorwärtsrichtung verschoben sind. Zu beachten ist bei beiden Diagrammen, daß sie aufgrund der fehlenden Rotationssymmetrie um die Relativgeschwindigkeit nur Intensitäten in der Streuebene widerspiegeln.

Entsprechend der Gleichung 6.1 kann der sterische Effekt im integralen Querschnitt berechnet werden. Es ergibt sich ein Verhältnis von

$$\sigma_y/\sigma_z = 0,93 \pm 0,1 .$$

Dieser Wert stimmt hervorragend mit dem aus den Konturkarten gewonnenen überein. Damit wird das dortige Ergebnis bestätigt: Reaktionsprodukte werden durch eine parallele Annäherung der Reaktanden bevorzugt gebildet. Diese Übereinstimmung liefert eine weitere Rechtfertigung für den getroffenen Simulationsansatz.

7.3 *Simulation der LAB-Winkelverteilungen*

Den Vergleich der Form der simulierten LAB-Winkelverteilungen (grün) mit den gemessenen (schwarz) zeigt die Abbildung 7.3. Zusätzlich eingezeichnet sind die QCT Simulationen (blau), wobei im Fall „magisch“ allerdings von der Theorie ein anderer Azimutwinkel ($\alpha_{th} = 45^\circ$ statt $\alpha = 61^\circ$) verwendet wurde. Beide Simulationen reproduzieren die Labordaten der verschiedenen Achsenverteilungen in guter Übereinstimmung. Die Lage der Maxima und ihre Abhängigkeit von der Stoßgeometrie werden qualitativ richtig wiedergegeben. Lediglich die intensitätsschwächste Verteilung, die der senkrechten Annäherungsgeometrie, wird von den Berechnungen unterschiedlich simuliert. Während der parametrisierte Ansatz (grün) einen flachen Anstieg der Verteilung ergibt, zeigt die QCT Berechnung (blau) eine Verteilung, die insgesamt ein wenig breiter als die experimentelle Kurve ausfällt.

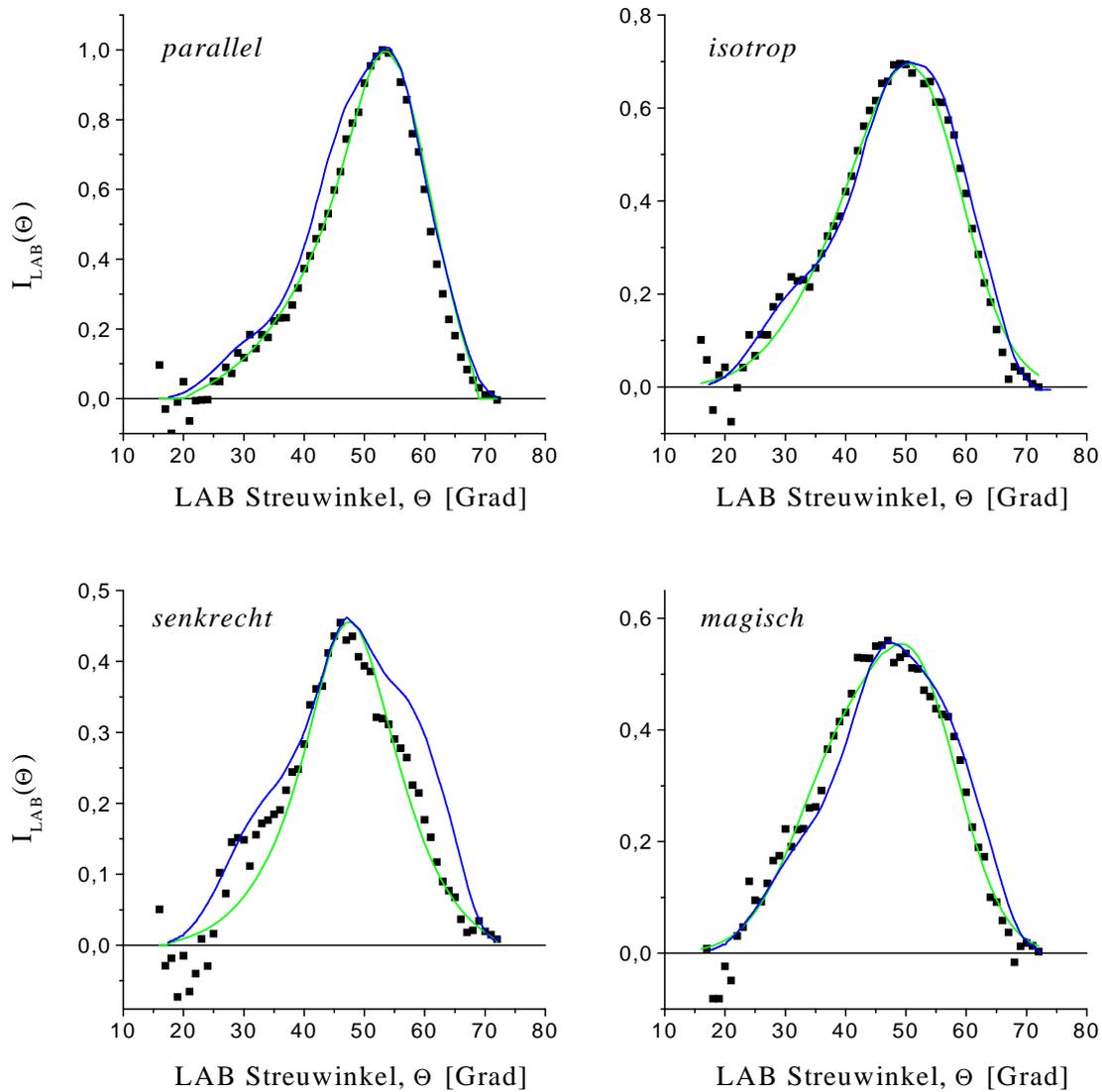


Abbildung 7.3: Laborwinkelverteilungen der verschiedenen Achsenverteilungen (schwarze Quadrate) zusammen mit den simulierten Verteilungen des parametrisierten Ansatzes (grün) und Ergebnissen aus QCT Berechnungen (blau) [43].

Den Vergleich der relativen Intensitäten der Laborwinkelverteilungen zeigt Abbildung 7.4. Die gemessenen Werte sind durch Quadrate und die Ergebnisse der QCT Berechnungen mittels durchgezogener Linien dargestellt. Die Abnahme der maximalen Intensität beim Übergang von der parallelen zur senkrechten Stoßgeometrie wird durch die QCT Simulation qualitativ gut wiedergegeben. Weniger gut

fällt der quantitative Vergleich aus. Während die relativen Höhen für die senkrechte und magische Annäherungsgeometrie etwas zu groß ausfallen, wird die Intensität der parallelen Winkelverteilung unterschätzt.

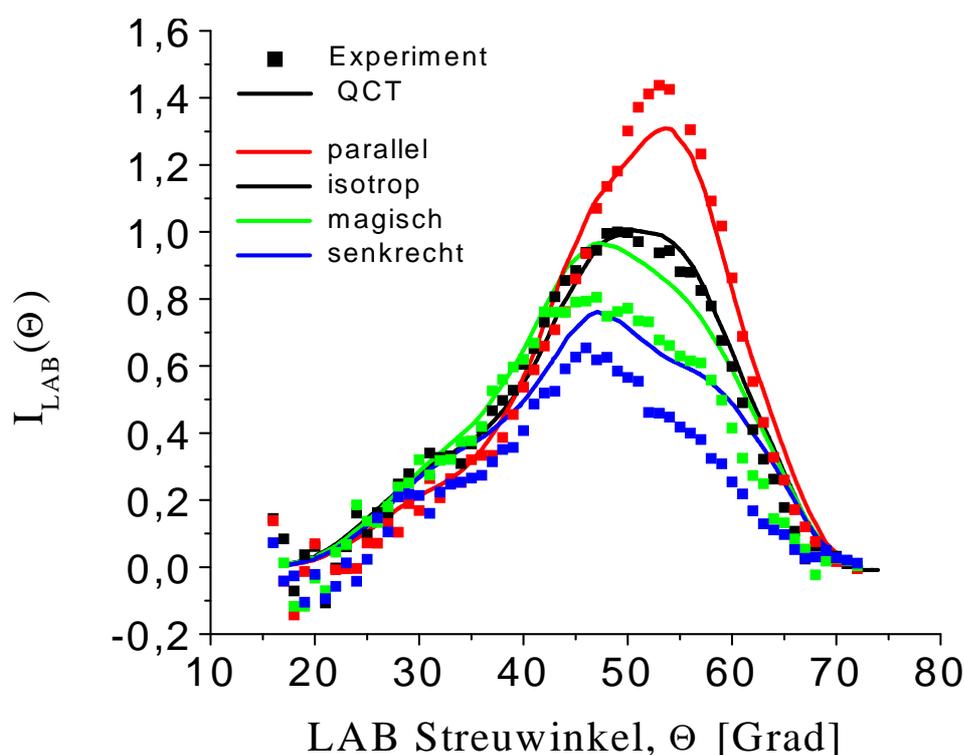


Abbildung 7.4: Gemessene Laborwinkelverteilungen (Quadrate) im Vergleich mit QCT Simulationen (Linien [43]). Normierung jeweils auf Eins für die isotrope Verteilung.

7.4 CM-Winkelverteilungen und Energiebilanzen

Abbildung 7.5 zeigt die CM-Winkelverteilungen $g(\vartheta)$ der vier Achsenausrichtungen. Der Effekt der Ausrichtung der molekularen Achse auf die Reaktion ist in diesen Funktionen stark ausgeprägt. Die Reaktion produziert vermehrt Rückwärtsstreuung, wenn das Führungsfeld parallel zur Relativgeschwindigkeit zeigt, während die Vorwärtsstreuung stark unterdrückt wird. Im Fall der isotropen Verteilung der molekularen Achse sind die Verhältnisse ähnlich: Der Hauptanteil der Intensität wird in die Rückwärtsrichtung gestreut. In der entgegengesetzten

Richtung zeigt sich etwas mehr Intensität als bei der parallelen Konfiguration, wobei die Differenz immerhin klein ausfällt. Die beiden anderen Verteilungen spiegeln nur die Verhältnisse in der Streuebene wieder. In beiden Fällen findet sich aber auch wieder der größte Anteil der Intensität in Rückwärtsrichtung und nur ein kleiner Anteil in Vorwärtsrichtung. Gut zu erkennen ist der erhöhte Seitwärtsanteil der senkrechten Verteilung zwischen $\vartheta = 75^\circ$ und $\vartheta = 90^\circ$ und der der magischen Verteilung um $\vartheta = 50^\circ$. Bei Testsimulationen stellte sich heraus, daß bei einer Variation der Parameter um $\pm 10\%$ noch tolerierbare Laborwinkelverteilungen reproduziert wurden, die in der Intensität um weniger als $7,5\%$ und in der Lage, respektive Breite, um $\pm 2^\circ$ Abweichungen aufwiesen. Der Effekt dieser Parametervariation auf die Winkelverteilungen ist am Beispiel der isotropen Verteilung verdeutlicht (gestrichelte Linien).

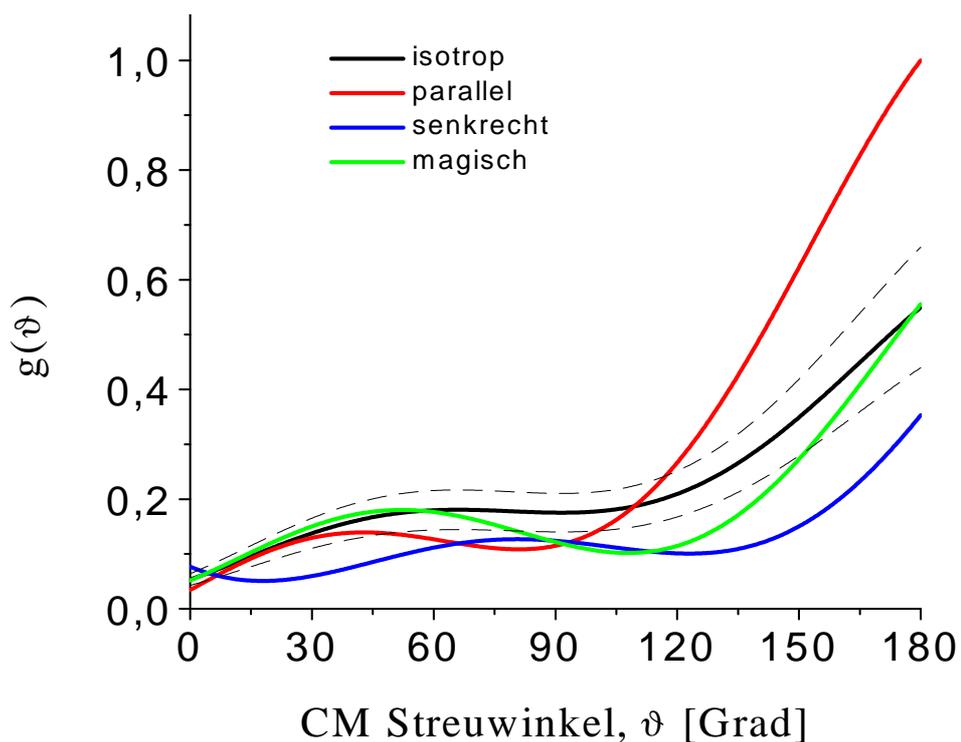


Abbildung 7.5: CM-Winkelverteilungen der verschiedenen Achsenausrichtungen: isotrop (schwarz), parallel (rot), senkrecht (blau) und magisch (grün). Die gestrichelten Linien repräsentieren die Fehlergrenzen der Simulation beispielhaft für die isotrope Verteilung.

In den Verteilungen der Produkttranslationsenergien der vier Querschnitte sind keine Unterschiede festzustellen: Der Anteil an der Gesamtenergie liegt zwischen 0,35 (magische Konfiguration) und 0,39 (parallele Konfiguration). Dies zeigt, daß die Reaktion unabhängig von der präparierten Anfangsgeometrie stets gleiche Endzustände $\text{LiF}(v', j')$ produziert. Eine Zusammenfassung der energetischen Daten ist in der nachfolgenden Tabelle 7.2 zu finden.

Li + HF(v=1, j=1) → LiF(v', j') + H					
		J_0	J_z	J_y	J_{xy}
E_{tr}	[meV]	384	384	384	384
$-\Delta D_0^0$	[meV]	140	140	140	140
E_{int}	[meV]	510	510	510	510
E_{ges}	[meV]	1034	1034	1034	1034
E'_{tr}	[meV]	391	403	357	365
E'_{int}	[meV]	643	631	677	669
E'_{tr}/E_{ges}		0,38	0,39	0,36	0,35

Tabelle 7.2: Energetische Daten der Querschnitte $J_{\mathcal{E}}(u, \vartheta)$. Die mittleren Produktenergien wurden durch Integration des parametrisierten Ansatzes nach Gleichung 7.1 bestimmt.

7.5 Interpretation der feldabhängigen Querschnitte

Der drastische Einfluß der Ausrichtungen der molekularen Achse auf die Winkelverteilungen der parallelen und der senkrechten Annäherungskonfiguration zeigt eindeutig, daß die anfangs präparierte Achsenverteilung während der Reaktion weitgehend erhalten bleibt und **nicht** reorientiert wird. Damit besteht eine enge Korrelation zwischen der Produktgeschwindigkeit \vec{u} und der Achsausrichtung \hat{a} . Eine Erklärung dieses Ergebnisses liefert das „DIPR-Modell“ (Direct Interaction with Product Repulsion), welches schon in früheren Arbeiten erfolg-

reich zur Erläuterung von sterischen Effekten benutzt wurde [5, 18]. In seiner einfachsten Version liegen dem Modell folgende zwei Annahmen zu Grunde [5]:

1. Die molekulare Achse \hat{a} wird während der Annäherung nicht reorientiert, d.h. es wirken keine Drehmomente zwischen den Reaktanden.
2. Beim Einsetzen der Reaktion dissoziiert (explodiert) das Molekül entlang seiner Achse und die Produkte LiF und H trennen sich ohne Wechselwirkung.

Für die hier vorliegenden Massenverhältnisse bedeutet dies, daß die Geschwindigkeit \vec{u} des LiF-Moleküls parallel zu dessen Achse \hat{a} weist. Allerdings würde bei diesen strengen Annahmen keine Intensität für die senkrechte Annäherungsgeometrie zu erwarten sein, da die molekulare Achse senkrecht zur Streuebene zeigt und die Produkte aus dieser herausfliegen, ehe sie den Detektor erreichen. Die entsprechende Winkelverteilung zeigt insbesondere in Rückwärtsrichtung zwar schwache, aber dennoch beobachtbare Intensitäten. Die zweite Modellannahme muß daher ein wenig abgewandelt werden: Es wird zugelassen, daß Produkte auch in einer von der ursprünglichen Richtung abweichenden Richtung der molekularen Achse emittiert werden, d.h. \vec{u} ist in einem Konus um \hat{a} mit definiertem Öffnungswinkel verteilt. Die isotrope Winkelverteilung $g_0(\vartheta)$ entspricht dann in diesem Modell dem orientierungsabhängigen integralen Querschnitt [5]: $g_0(\vartheta = \gamma_a) = \sigma_0(\gamma_a)$. Aus der starken Rückwärtsstreuung im Vergleich zur Vorwärtsstreuung folgt weiterhin, daß lediglich eine der zwei möglichen Orientierungen der Molekülachse in Bezug auf die Relativgeschwindigkeit (parallel oder antiparallel) bevorzugt zur Reaktion beiträgt. Der chemischen Intuition folgend, ist dies die Konfiguration, in der sich das HF-Molekül mit der Fluorseite dem Li-Atom nähert. Eine gesicherte Aussage darüber kann allerdings nur mit einem Orientierungsexperiment getroffen werden.

7.6 Bestimmung und Interpretation der Momente

Obwohl die Momente $J_{lm}(u, \vartheta)$ der Gleichungen 3.23 bis 3.26 die Orientierungsabhängigkeit des Streuquerschnitts für die hier präparierte Ausrichtung vollständig beschreiben, sind sie einer physikalischen Interpretation zunächst schwer zugänglich. Ein mehr intuitives Bild über den Einfluß der Ausrichtung der molekularen Achse des HF-Moleküls auf die Reaktion bieten die winkelabhängigen

Momente

$$g_{lm}(\vartheta) = \int J_{lm}(u, \vartheta) du, \quad (7.4)$$

mit

$$g_{00}(\vartheta) = g_0(\vartheta) \quad (7.5)$$

$$g_{20}(\vartheta) = \frac{5}{2} [g_z(\vartheta) - g_0(\vartheta)] \quad (7.6)$$

$$g_{22}(\vartheta) = \frac{5}{12} [3 \cdot g_0(\vartheta) - g_z(\vartheta) - 2 \cdot g_y(\vartheta, \varphi = 0)] \quad (7.7)$$

$$g_{21}(\vartheta) = 1,55 \cdot g_{22}(\vartheta) - 3,65 \cdot [g_{xy}(\vartheta) - g_0(\vartheta)]. \quad (7.8)$$

Die Ergebnisse dieser Linearkombinationen sind in Abbildung 7.6 dargestellt.

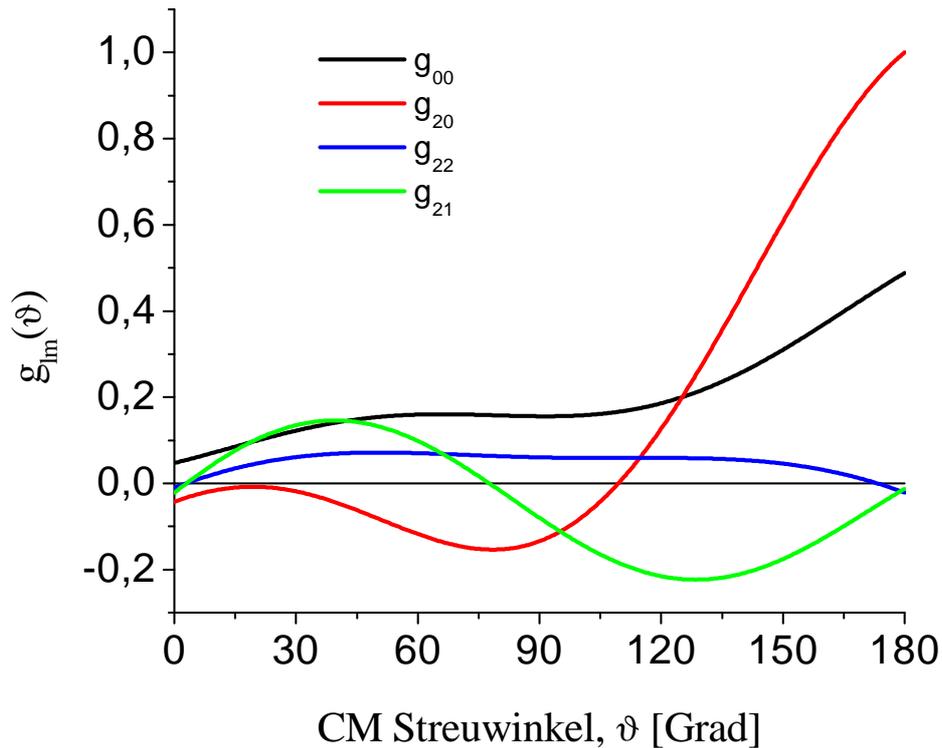


Abbildung 7.6: Geschwindigkeitsintegrierte Momente $g_{lm}(\vartheta)$ des orientierungsabhängigen Streuquerschnitts bei $E_{tr} = 384$ meV. Zur Interpretation siehe Tabelle 7.3.

Das Moment g_{00} repräsentiert die Winkelverteilung der isotropen Annäherungsgeometrie. Die geometrische Bedeutung der anderen drei Momente ($2; m$) ergibt sich aus Gleichung 3.16, die unter Beachtung der Orthogonalität der Basisfunktionen als

$$J_{lm}(u, \vartheta) \cos(m\varphi) \propto \int_{4\pi} I(\gamma_a, \phi_a; u, \vartheta, \varphi) P_l^m(\cos \gamma_a) \cos(m\phi_a) d\cos \gamma_a d\phi_a \quad (7.9)$$

geschrieben werden kann. Die J_{lm} stellen sich damit als ein mit der entsprechenden reellen Kugelflächenfunktion $P_l^m \cos(m\phi_a)$ gewichtetes Mittel des Reaktionsquerschnitts dar. Abbildung 7.7 zeigt die Projektion der Polardiagramme dieser Gewichtsfunktionen in die xz - bzw. xy -Ebene. Mit angegeben sind jeweils die Vorzeichen der Funktionen.

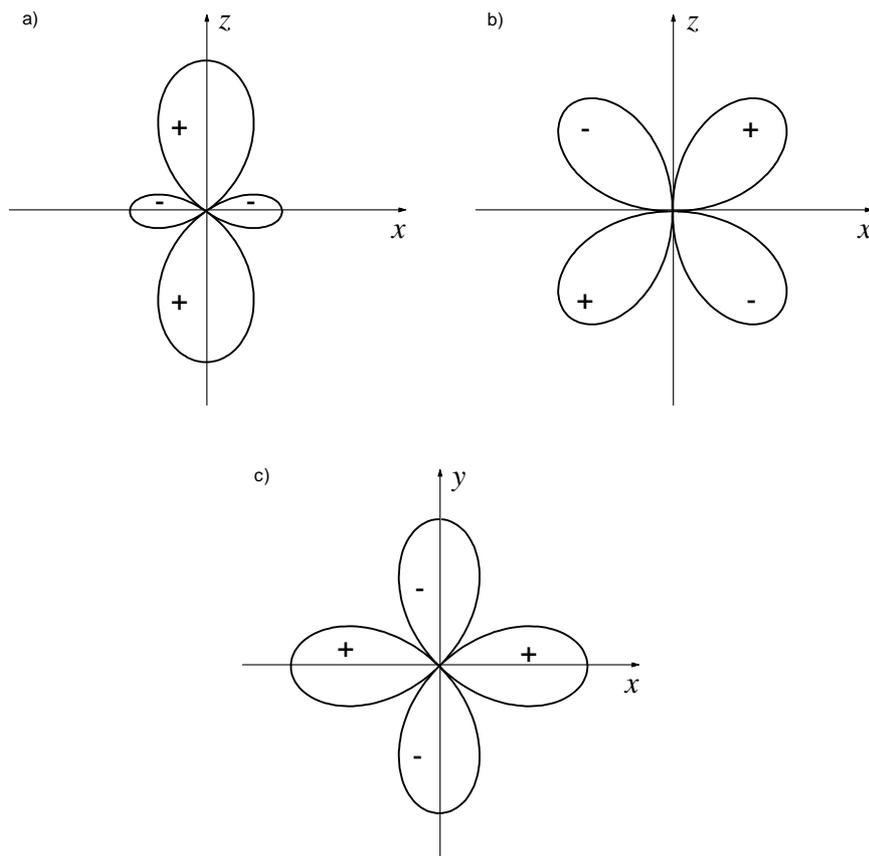


Abbildung 7.7: Polardiagramme von a) P_2^0 und b) P_2^1 in der xz -Ebene (Streu-ebene) und von c) P_2^2 in der xy -Ebene.

Für eine einfache Interpretation der Momente wird angenommen, daß die molekulare Achse jeweils im wesentlichen in die wahrscheinlichste Richtung der Gewichtsfunktionen weist. Beiträge mit geringerem Gewicht werden dabei ignoriert. Damit gilt für alle Momente J_{2m} , daß sie aus einer Summe von vier orientierungsabhängigen, differentiellen Reaktionsquerschnitten bestehen. Zwei davon gehören jeweils zu einer parallelen und antiparallelen Richtung, wobei das Vorzeichen durch die Kugelflächenfunktion bestimmt ist. Eine Zusammenstellung der wahrscheinlichsten Ausrichtungen der Achse zeigt Tabelle 7.3 (vergl. dazu auch [47, 48, 49]).

Moment ($l; m$)	Bevorzugte Ausrichtung der HF-Molekülachse	
	positiv	negativ
(2;0)	Ausrichtung entlang \hat{z}	schwache Ausrichtung entlang \hat{x}
(2;1)	Ausrichtung entlang $\hat{x} + \hat{z}$	Ausrichtung entlang $\hat{x} - \hat{z}$
(2;2)	Ausrichtung entlang \hat{x}	Ausrichtung entlang \hat{y}

Tabelle 7.3: Bevorzugte Ausrichtung der HF-Molekülachse für eine präparierte Achsenausrichtung $\propto \cos^2 \vartheta$.

Das Moment **(2;0)** repräsentiert im wesentlichen die Summe des orientierungsabhängigen, differentiellen Reaktionsquerschnitts für die molekulare Achse vorzugsweise parallel und antiparallel zur Relativgeschwindigkeit (**positives** Vorzeichen). Die Li-Atome treffen frontal auf das Molekül („end-on“). Die entsprechende Winkelverteilung in Abbildung 7.6 (rote Kurve) zeigt, daß die Produkte mit größter Wahrscheinlichkeit in die $\vartheta = 180^\circ$ Richtung gestreut werden, d.h. parallel oder antiparallel zur präparierten Achse. Die Richtung $\vartheta = 0^\circ$ ist nahezu vollständig unterdrückt. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem DIPR Modell: Produktmoleküle werden hauptsächlich dann gebildet, wenn Stöße mit nur einem Ende des HF-Moleküls zur Reaktion beitragen (andernfalls wäre die Winkelverteilung symmetrisch zu $\vartheta = 90^\circ$). Die gebildeten Produkte LiF werden dabei entlang der präparierten Achse dem Li-Atom entgegen emittiert (Rückwärtsrichtung). In einem erheblich geringerem Ausmaß ist diesem Moment noch die Summe der Querschnitte für die Achse senkrecht zur Relativgeschwindigkeit, aber in der Streuebene liegend, mit **negativem** Vorzeichen überlagert („side-on“). Das intensitätsschwächere Maximum der Winkelverteilung bei $\vartheta \simeq 80^\circ$ zeigt, daß die Produkte wieder entlang der Achse gestreut werden.

Auch dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit dem DIPR Modell.

Das Moment **(2;1)** besteht in der Hauptsache aus der Summe von vier orientierungsabhängigen, differentiellen Reaktionsquerschnitten. Die bevorzugten Richtungen der Achsen liegen in der Streuebene, wobei sie die Relativgeschwindigkeit unter einem Winkel von $\pm 45^\circ$ schneiden. Der **positive** Beitrag stammt von der im ersten und dritten Quadranten verlaufenden Achse, der **negative** Beitrag wird von der im zweiten und vierten Quadranten verlaufenden Achse gestellt. Die Winkelverteilung dieses Moments in Abbildung 7.6 (grüne Kurve) weist ein negatives Intensitätsmaximum bei $\vartheta = 135^\circ$ und ein positives Maximum bei $\vartheta \simeq 45^\circ$ auf. Damit finden auch Reaktionen statt, bei denen die Achse \hat{a} um $\pm 45^\circ$ gegen die Relativgeschwindigkeit geneigt ist und die Produkte werden erneut in Richtung der Achse gestreut. Auch hier zeigt sich nochmals eine gute Übereinstimmung mit dem DIPR Modell.

Das Moment **(2;2)** besteht aus differentiellen Querschnitten mit molekularer Achse senkrecht zur Streuebene (**negatives** Vorzeichen) und mit molekularer Achse senkrecht zur Relativgeschwindigkeit (**positives** Vorzeichen), die allerdings in der Streuebene liegen („azimutaler sterischer Effekt“). Die Winkelverteilung dieses Moments in Abbildung 7.6 (blaue Kurve) zeigt ein breites Maximum um $\vartheta = 90^\circ$. Damit werden erneut Reaktionsprodukte bei „side-on“ Stößen gebildet und entlang der Achse gestreut. Der geringe Betrag dieses Moments ist dadurch zu erklären, daß die Anteile der Querschnitte mit Achse senkrecht zur Streuebene keinen Beitrag zum Moment liefern. Dieses Verhalten entspricht ebenfalls dem DIPR Modell.

Zum Vergleich mit QCT Berechnungen zeigt Abbildung 7.8 die entsprechenden Momente $g_{lm}(\vartheta)$ von *Aoiz et al.*

Das Moment $g_{00}(\vartheta)$ repräsentiert wieder die Winkelverteilung aus der Reaktion mit isotroper Achsenverteilung des HF-Moleküls. Die übrigen Momente zeigen ein gleiches qualitatives Verhalten wie die experimentell erhaltenen Momente (Abbildung 7.6). Trotz der Unterschiede in der relativen Skalierung der Winkelverteilungen, aus denen durch Linearkombinationen die Momente gewonnen wurden, geben die QCT Berechnungen die wesentlichen Merkmale richtig wieder. Das Moment (2;2) ist über den gesamten Winkelbereich positiv. Durch überwiegend negative Werte ist das Moment (2;1) gekennzeichnet, so daß der positive Beitrag zwischen $0^\circ \leq \vartheta \leq 90^\circ$ im Vergleich zum Experiment etwas zu klein ausfällt. Die anfangs negativen Werte des Moments (2;0) werden von positiven Werten beim Übergang von der Vorwärtsstreuung zur Rückwärtsstreuung wie beobachtet abgelöst.

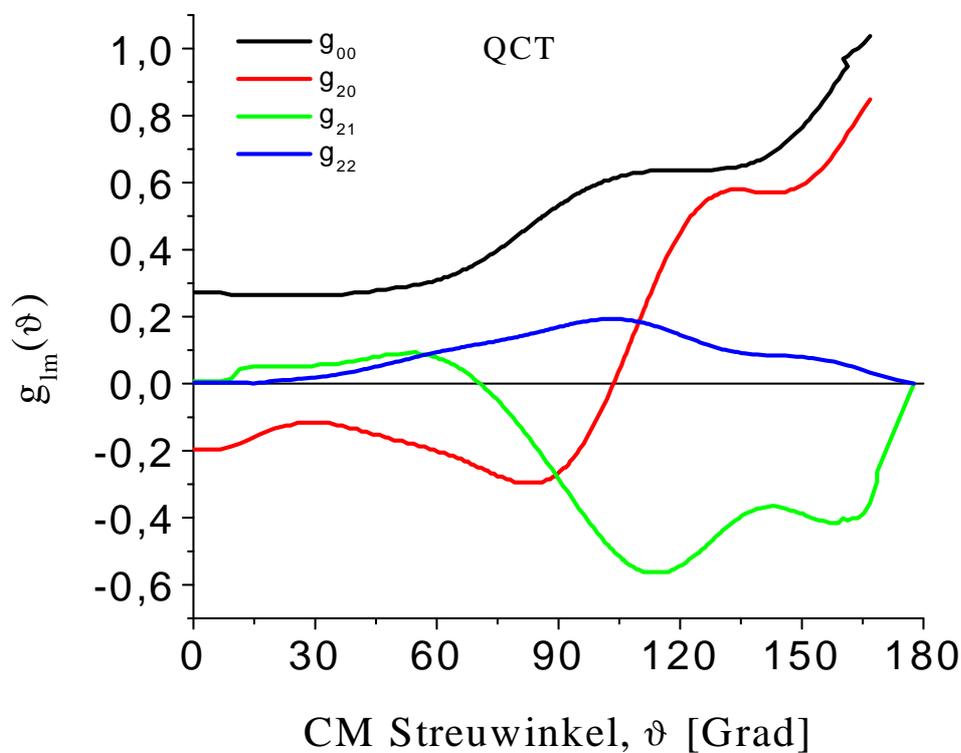


Abbildung 7.8: Momente $g_{lm}(\vartheta)$ des orientierungsabhängigen Streuquerschnitts aus QCT Berechnungen [43].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es in der vorliegenden Arbeit **erstmalig** gelungen ist, für das System $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ einen vollständigen Satz von Momenten des orientierungsabhängigen Streuquerschnitts vom Rang 2 zu bestimmen. Daraus kann der feldabhängige differentielle Reaktionsquerschnitt für jede **beliebige** Richtung der Quantisierungsachse berechnet werden. Aus der Analyse dieser Momente ergaben sich zwei wesentliche Folgerungen:

1. Die Reaktionsprodukte werden hauptsächlich entlang der präparierten Achse gestreut.
2. Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist abhängig vom Orientierungswinkel γ_a .

Diese Feststellungen stehen dabei in Übereinstimmung mit den Annahmen des erweiterten DIPR Modells und werden von aktuellen QCT Berechnungen auf

der AP2 PES qualitativ gut reproduziert. Aus der Analyse der doppelt differentiellen Querschnitte wurde weiterhin der sterische Effekt im integralen Querschnitt als Verhältnis σ_y/σ_z zu 0,93 berechnet. Dieser fällt in Übereinstimmung mit QCT Berechnungen (0,94) jedoch deutlich kleiner aus als in früheren Untersuchungen (1,76) und ergibt eine leichte Reaktionspräferenz für die parallele Annäherungsgeometrie.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen wurde die reaktive Streuung von Li an HF($v=0$) und an HF($v=1$) untersucht. Für Energien zwischen 82 und 386 meV wurde die Intensität (Winkelverteilungen) und die Verteilung der Translationsenergie (Flugzeitverteilungen) des Reaktionsproduktes LiF in Abhängigkeit vom Streuwinkel gemessen. Aus diesen Daten konnte entweder mit Hilfe der „fixed-velocity-approximation“ (FVA-Ansatz) oder mittels eines Simulationsansatzes der doppelt differentielle Streuquerschnitt im Schwerpunktsystem abgeleitet werden.

Die mit dem FVA-Ansatz modellunabhängig erzielten differentiellen Streuquerschnitte der Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(v=0) \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ zeigen, daß die Produkte bei niedrigen Stoßenergien mit etwa gleicher Intensität in Richtung des einfallenden Li-Atoms (Vorwärtsrichtung) und in die Gegenrichtung (Rückwärtsstreuung) gestreut werden. Mit zunehmender Energie verändert sich dieses symmetrische Verhältnis zu Gunsten der Vorwärtsstreuung. Diese Abhängigkeit der Querschnitte vom Streuwinkel ist charakteristisch für die Ausbildung eines Übergangskomplexes, dessen Lebensdauer für Stoßenergien kleiner als 119 meV mindestens eine Rotationsperiode des Komplexes beträgt. Die Abnahme der Rückwärtsintensität mit zunehmender Stoßenergie weist auf die Abnahme der Lebensdauer hin; sie liegt bei der Energie 378 meV deutlich unter einer Rotationsperiode. Die Komplexbildung ist Folge eines relativ tiefen Potentialtopfes auf der Reaktandenseite der Potentialenergiefläche, dessen Existenz auch theoretisch bestätigt wird. *Aoiz et al.* haben nach der quasiklassischen Methode für zwei Potentialflächen (LP und AP2) differentielle Querschnitte bei 130 und 377 meV berechnet. Keines dieser Ergebnisse stimmt quantitativ mit den experimentellen Befunden überein, einige qualitative, strukturelle Übereinstimmungen sind immerhin erkennbar.

Die Messung der Energieabhängigkeit des integralen Querschnitts (Anregungsfunktion) zwischen 82 und 376 meV ergab ein flaches Intensitätsminimum im mittleren Energiebereich, einen starken Anstieg mit abnehmender Energie im Bereich der Schwelle und eine leichte Zunahme der Intensität im oberen Energiebereich. Die obere Grenze der energetischen Schwellenenergie wurde bei 82 meV gefunden. Nur zwei der aktuellen Potentialflächen (LP und AP2) stehen in Übereinstimmung mit diesen experimentellen Befunden. Sowohl quasiklassische, als auch quantenmechanische Berechnungen der LP PES zeigen im hohen Energiebereich ein gleiches Verhalten wie das experimentelle Ergebnis. Die quasiklassische Methode ist jedoch in der Schwellenregion nicht anwendbar, da sie die Nullpunktsenergie des Übergangskomplexes nicht berücksichtigt. Quantenmechanische Berechnungen prognostizieren in dieser Region ein Maximum oder eine noch differenziertere Struktur, die durch Interferenzeffekte verursacht werden könnte. Die experimentellen Daten zeigen zwar kein *eindeutiges* Maximum, aber der starke Anstieg mit abnehmender Energie ist ein Indiz für einen solchen Hochpunkt, der unterhalb der hier experimentell zugänglichen Stoßenergie liegt.

Die experimentellen Untersuchungen der Reaktion $\text{Li} + \text{HF}(\mathbf{v}=1, \mathbf{j}=1) \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ erlaubten die Ausrichtung der molekularen Achse bezüglich einer Quantisierungsachse im Raum. Bei einer Stoßenergie von 384 meV wurde die Intensität der Produkte in Abhängigkeit vom Streuwinkel bei drei unterschiedlichen Ausrichtungen und bei der isotropen Verteilung der Achse gemessen. Dabei zeigten sich deutliche sterische Effekte in der Form und Höhe der Winkelverteilungen. Die Auswertung der Daten ergab, daß die Vibrationsanregung zu einer Inversion der bevorzugten Streurichtung der Produkte führt, sie also in die rückwärtige Hemisphäre gestreut werden. Die integralen sterischen Effekte sind relativ klein bei dieser Stoßenergie. Übereinstimmend mit der Theorie wurde eine leichte Bevorzugung der molekularen Achse parallel zur Li-Strahlrichtung bei der Produktbildung festgestellt. Aus der Simulation der doppelt differentiellen Querschnitte zu den verschiedenen Achsenverteilungen konnten vier Entwicklungsmomente des orientierungsabhängigen Streuquerschnitts vom Rang 2 bestimmt werden. Mit diesem vollständigen Satz von Momenten ist es möglich, feldabhängige Streuquerschnitte zu **beliebigen** Richtungen der Quantisierungsachse zu errechnen. Die Analyse der Momente ergab erstens eine bevorzugte Streuung der Reaktionsprodukte entlang der präparierten Achse und zweitens eine Streuung der Reaktionsmoleküle in die Rückwärtsrichtung, d.h. in eine Richtung, die dem Li-Atom entgegengerichtet ist. Quasiklassische Berechnungen auf der AP2 Potentialfläche stehen dabei wiederum in guter quantitativer Übereinstimmung mit den hier getroffenen Aussagen.

Literaturverzeichnis

- [1] F.J. Aoiz, M.T. Martinez, M. Menéndez, V.S. Rábanos and E. Verdasco
Chem. Phys. Lett., **299**, 25-34 (1999)
- [2] R.D. Levine und R.B. Bernstein
Molekulare Reaktionsdynamik
Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart (1991)
- [3] C.H. Becker, P. Casavecchia, P.W. Tiedemann, J.J. Valentini and Y.T.Lee
J. Chem. Phys., **73** (6), 2833-2850 (1980)
- [4] F. Stienkemeier
Dissertation, Universität Bielefeld (1993)
- [5] H.J. Loesch and F. Stienkemeier
J. Chem. Phys., **98** (12), 9570-9585 (1993)
- [6] M. Hoffmeister
Dissertation, Universität Bielefeld (1988)
- [7] B. Wüstenbecker
Dissertation, Universität Bielefeld (1996)
- [8] D.J. Auerbach
Atomic and Molecular Beam Methods
Oxford University Press, New York, Oxford (1988)
- [9] D. Schuhmacher
Diplomarbeit, Universität Bielefeld (1995)
- [10] Burleigh Instruments, Inc.
Instruction Manual FCL #324, Revision B (1994)
- [11] E.A. Stenzel
Diplomarbeit, Universität Bielefeld (1991)

-
- [12] R. Altkorn, R.N. Zare and C.H. Greene
Molecular Physics, **55** (1), (1985)
- [13] M. Velegrakis
Dissertation, Universität Bielefeld (1987)
- [14] K. Sköld
Nuclear Instruments and Methods, **63**, 114-116 (1968)
- [15] R. Düren, W. Gröger and R. Liedtke
Rev. Sci. Instrum., **56** (3), 377-381 (1985)
- [16] J.A. Kerr
CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000
D.R. Lide, (ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, USA 79th edition (1998)
- [17] H.J. Loesch
Annu. Rev. Phys. Chem., **46**, 555-594 (1995)
- [18] J. Möller
Dissertation, Universität Bielefeld (1997)
- [19] H.J. Loesch and J. Möller
J. Chem. Phys., **97** (12), 9016-9030 (1992)
- [20] D.M. Hirst
Potential Energy Surfaces, Taylor and Francis, London (1985)
- [21] G.G. Balint-Kurti and R.N. Yardley
Faraday Discuss. Chem. Soc. **62**, 77 (1977)
- [22] M.M. Chen and H.F. Schaefer III
J. Chem. Phys., **72**, 4376 (1980)
- [23] S. Carter and J.N. Murrell
Mol. Phys., **41**, 567 (1980)
- [24] G.A. Parker, A. Lagana, S. Crocchianti and R.T. Pack
J. Chem. Phys., **102** (3), 1238-1250 (1995)
- [25] A. Aguado, M. Paniagua, M. Lara and O. Roncero
J. Chem. Phys., **107** (23), 10085-10095 (1997)
- [26] A. Aguado, M. Paniagua, M. Lara and O. Roncero
J. Chem. Phys., **106** (3), 1013-1025 (1997)

- [27] R.B. Walker, Y. Zeiri and M. Shapiro
J. Chem. Phys., **74**, 1763 (1981)
- [28] J.M. Alvariño, M.L. Hernández, E. García and A. Lagana
J. Chem. Phys., **84**, 3059 (1986)
- [29] A. Lagana, X. Giménez and O. Gervasi
Chem. Phys. Lett., **176**, 280 (1991)
- [30] M. Baer, I. Last and H.J. Loesch
J. Chem. Phys., **101** (11), 9648-9662 (1994)
- [31] A. Lagana, O. Gervasi and E. García
Chem. Phys. Lett., **143**, 174 (1988)
- [32] F. Göğtas, G.G. Balint-Kurti and A.R. Offer
J. Chem. Phys., **104**, 7927 (1996)
- [33] W. Zhu, D. Wang and J.Z.H. Zhang
Theor. Chem. Acc., **96**, 31 (1997)
- [34] J.L. Alvariño, V. Aquilanti, S. Cavalli, S. Crocchianti, A. Lagana and M.T. Martinez
J. Phys. Chem. A, **102**, 9638 (1998)
- [35] M.P. Miranda, S. Crocchianti and A. Lagana
J. Phys. Chem. A, **103**, 10776 (1999)
- [36] F.J. Aoiz, M.T. Martinez, M. Menéndez, V.S. Rábanos and E. Verdasco
unveröffentlichte Ergebnisse (July 1997)
- [37] M. Brinkhoff
Diplomarbeit, Universität Bielefeld (1986)
- [38] M. Lara, A. Aguado, O. Roncero and M. Paniagua
J. Chem. Phys., **109** (21), 9391 (1998)
- [39] A. Lagana, A. Bollani and S. Crocchianti
Chem. Phys. Lett., **324**, 466 (2000)
- [40] A. Lagana, A. Bollani and S. Crocchianti
Phys. Chem. Chem. Phys., **2**, 535-540 (2000)

- [41] F.J. Aoiz, E. Verdasco, V.S. Rábanos, H.J. Loesch, M. Menéndez and F. Stienkemeier
Phys. Chem. Chem. Phys., **2**, 541-548 (2000)
- [42] G. Weßling
Diplomarbeit, Universität Bielefeld (1995)
- [43] F.J. Aoiz, M.T. Martinez and V.S. Rábanos
J. Chem. Phys., **114**, 8880-8896 (2001)
- [44] W. Grote
Dissertation, Universität Bielefeld (1987)
- [45] T.T. Warnock and R.B. Bernstein
J. Chem. Phys., **49**, 1878 (1968)
- [46] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew
Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main (1991)
- [47] A. Busalla, K. Blum, T. Beyer and B.M. Nestmann
J. Phys. B, **32**, 791-814 (1999)
- [48] M.P. Miranda, F.J. Aoiz, L. Bañares and V.S. Rábanos
J. Chem. Phys., **111**, 5368 (1999)
- [49] A. Busalla and K. Blum
„Novel Aspects of Electron-Molecule Scattering“ ed K.H. Becker
New York: World Scientific Publishing
- [50] P. Palmieri and A. Lagana
J. Chem. Phys., **91**, 7303-7305 (1989)

Lebenslauf

- Name : Olaf Höbel
- Geburtsdatum : 19. Februar 1967
- Geburtsort : Gadderbaum / Bielefeld
- Schulbesuch : 1977-1987 Gymnasium Vlotho
- Wehrdienst : 1987-1988 HFLGWAS Bückeberg
- Studium : 1988-1994 Studium der Physik an der Universität Bielefeld
Diplomarbeit in der Experimentalphysik
Thema: „Reaktive Streuung bei hohen Stoßenergien:
 $K + I_2 \rightarrow KI + I$ “
- 1994-1998 Zusatzstudiengang für
Ingenieure und Naturwissenschaftler
im Fachbereich Wirtschaftswissenschaften
an der Fern-Universität Hagen mit Abschluß als
Diplom-Wirtschaftsphysiker
Thema: „Das Auftreten lokaler Anzeigenblätter:
Eine populationsökologische Erklärung“
- Promotion : 1995-2001 Promotion in der Experimentalphysik
Dissertation: „Reaktive Streuung an Molekülen
mit ausgerichteter und isotroper Achsenverteilung:
 $Li + HF(v=0,1) \rightarrow LiF + H$ “

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch ihre Mitarbeit, Förderung und Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. H.J. Loesch für die finanzielle Ausstattung des Experiments und die Unterstützung bei der Auswertung der Ergebnisse.
- Dr. J. Möller, der sich in allen Fragen sowohl theoretischer als auch experimenteller Herkunft stets als kompetenter Ansprechpartner erwies.
- B. Dickinson für die professionelle Hilfe zu allen Arbeiten mit dem FCL-Laser.
- den Mitarbeitern der Etage für konstruktive Zusammenarbeit in freundschaftlicher Atmosphäre.
- den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt.