

Reorientierung des Drehimpulses von Li_2 -Molekülen beim Stoß mit Edelgasatomen

J. Bormann¹ und D. Poppe²

Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, West Germany

(Z. Naturforsch. 31 a, 739–747 [1976]; eingegangen am 30. April 1976)

Reorientation of the Angular Momentum of Li_2 -Molecules due to Collisions with Noble Gas Atoms

Laser-induced fluorescence has been used to investigate the reorientation of the molecular angular momentum due to inelastic collisions with atoms. We report on experiments for the $\text{Li}_2(\text{I}^{\text{II}}_{\text{u}})$ -rare gas system, where the degree of polarisation of the emitted fluorescence has been measured. Within the framework of a classical theory mean angles for reorientation have been derived. Their dependence on the collision partner and the initial and final angular momentum is discussed.

I. Einleitung

Das Studium der laserinduzierten Fluoreszenz von Molekülen hat sich als ein sehr wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung von molekularen Stoßprozessen erwiesen. Mit Hilfe des monochromatischen Laserlichtes wird ein bestimmtes Schwingungs-Rotationsniveau eines Moleküls in einem elektronisch angeregten Zustand resonant angeregt. Während der natürlichen Lebensdauer τ steht dieses Niveau zu Stößen mit anderen Atomen oder Molekülen zur Verfügung. Inelastische Prozesse, z. B. Vibrations- oder Rotationsanregung führen zu einer Besetzung der Nachbarniveaus, von denen das Molekül unter Abstrahlung einer spektral verschobenen Wellenlänge in den Grundzustand übergeht. Das Spektrum einer solchen laser- und anschließend stoßinduzierten Fluoreszenz hat dann zumindest bei kleinen Drucken, wenn die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen groß ist gegen die Strahlungslifezeit, eine einfache Gestalt: Es besteht aus wenigen Linien oder Linienpaaren einer v'' -Progression, ausgehend von dem Niveau, das der Laser besetzt. Ihre Intensität ist nahezu druckunabhängig. Außerdem gibt es eine Fülle von schwächeren Linien, deren Intensität proportional zum Druck ist. Sie lassen sich inelastischen Stoßprozessen zuordnen. Aus der relativen Intensität dieser Linien werden die Geschwindigkeitskonstanten für die stattgefundenen inelastischen Prozesse bestimmt. Solche Untersuchungen sind an einer Reihe von Molekülen wie H_2 ¹, Na_2 ², I_2 ³ und Li_2 ⁴

mit den Edelgasen als Stoßpartner durchgeführt worden und haben wesentliche Informationen über den Mechanismus der Energieübertragung und damit über die Wechselwirkung zwischen den stoßenden Teilchen geliefert.

Erzeugt man die Fluoreszenz mit linear polarisiertem Licht, so ist das reemittierte Licht partiell polarisiert. Der Polarisationsgrad gibt Aufschluß darüber, wie stark das elektronische Dipolübergangsmoment beim Stoß gekippt wurde. Dies macht man sich an den zwei möglichen Grenzfällen plausibel: Angenommen die räumliche Lage des Übergangsmomentes ändert sich zwischen Absorption und Emission nicht. Die so gemäß der Dipolanzugscharakteristik ($\sim \cos^2$) räumlich anisotrop verteilten Strahler emittieren stark polarisiertes Licht. Ist dagegen die Wechselwirkung beim Stoß so groß, daß die Verteilung der Übergangsmomente nach dem Stoß praktisch isotrop ist, so erwartet man nahezu unpolarisiertes Licht.

Da das Dipolübergangsmoment eine bekannte feste Lage relativ zum Drehimpuls des Moleküls einnimmt, kann man durch Polarisationsmessungen an Fluoreszenzlicht Aussagen über die stoßinduzierte Reorientierung des Drehimpulses gewinnen.

Der folgende Teil II referiert die klassische Theorie der molekularen Reorientierung nach Gordon⁵ und vergleicht sie mit ihrem quantenmechanischen Analogon. Es zeigt sich, daß für den vorliegenden Fall großer Moleküldrehimpulse ($J > 10$) beide Theorien nahezu identische Ergebnisse liefern. Im Teil III soll über Experimente an elektronisch angeregtem $\text{Li}_2(\text{B}^1 \text{II}_{\text{u}})$ berichtet werden, in denen die stoßinduzierte Depolarisation von Fluoreszenzlicht untersucht wurde. Für Rotationsanregung im Stoß mit Edelgasatomen werden mittlere Reorientierungs-

¹ Gegenwärtige Adresse: Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3.

² Gegenwärtige Adresse: Iwan-N.-Stranski-Institut der Technischen Universität Berlin, Ernst-Reuter-Platz 7, D-1000 Berlin 10. — Sonderdruckanforderungen können an diese Adresse gerichtet werden.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

winkel des Moleküldrehimpulses in Abhängigkeit vom übertragenen Drehimpuls ΔJ und dem Initialdrehimpuls J angegeben. Die Ergebnisse werden diskutiert und mit einfachen Modellvorstellungen verglichen.

II. Theorie

1. Klassische Behandlung

Die Intensität einer stoßinduzierten Fluoreszenz nach laserinduzierter Anregung ist durch drei Faktoren gegeben: Anregungswahrscheinlichkeit durch Absorption von Licht, Stoßübergangswahrscheinlichkeit und Abstrahlungswahrscheinlichkeit in den Grundzustand.

Die klassische Behandlung ist 1966 von Gordon⁵ gegeben worden. Sie soll hier in einer etwas abgewandelten Form beschrieben werden. Sei ϵ_a ein Einheitsvektor in Richtung des Vektors des elektrischen Feldes des angeregten Lichtes. ϵ_e sei ein Einheitsvektor in Richtung des Vektors des elektrischen Feldes des nachgewiesenen Lichtes. Der Einheitsvektor in Richtung des Dipolübergangmomentvektors ist durch $\mathbf{u}(t_0)$ bei Absorption zur Zeit t_0 und durch $\mathbf{u}(t-t_0)$ bei Emission zur Zeit t gegeben. Die Anregungs- und Abstrahlungswahrscheinlichkeit W_\uparrow bzw. W_\downarrow ist dann gemäß der \cos^2 -Anregungscharakteristik des Dipols beschrieben durch

$$W_\uparrow \sim [\epsilon_a \cdot \mathbf{u}(t_0)]^2, \quad W_\downarrow \sim [\epsilon_e \cdot \mathbf{u}(t-t_0)]^2.$$

Die Intensität des Fluoreszenzlichtes zur Zeit t von einem Dipol, der zur Zeit t_0 angeregt wurde, ist dann

$$I \sim [\epsilon_a \cdot \mathbf{u}(t_0)]^2 [\epsilon_e \cdot \mathbf{u}(t-t_0)]^2 \exp\{- (t-t_0)/\tau\}.$$

Die von einem Ensemble von Dipolen zur Zeit t ausgestrahlte Intensität bestimmt man dann durch räumliche Mittelung über alle Orientierungen und Integration über alle Anregungszeiten t_0 .

$$I \sim \int_{-\infty}^{t/\tau} d\left(\frac{t_0}{\tau}\right) \langle [\epsilon_a \cdot \mathbf{u}(t_0)]^2 [\epsilon_e \cdot \mathbf{u}(t-t_0)]^2 \rangle \exp\{- (t-t_0)/\tau\}.$$

Die räumliche Mittelung ist durch spitze Klammern gekennzeichnet.

Hieraus lassen sich die Intensitäten I^\parallel und I^\perp des parallel bzw. senkrecht zu ϵ_a polarisierten Fluoreszenzlichtes bestimmen. Der Polarisationsindex r , definiert durch

$$r = (I^\parallel - I^\perp) / (I^\parallel + 2I^\perp)$$

ergibt sich als die Laplace-Transformierte der zeitlichen Korrelationsfunktion der Dipolorientierung

$$r = \frac{2}{5} \cdot \int_{-\infty}^{t/\tau} d\left(\frac{t_0}{\tau}\right) \langle P_2[\mathbf{u}(t_0) \cdot \mathbf{u}(t-t_0)] \rangle \cdot \exp\{- (t-t_0)/\tau\} \quad (1)$$

$$\text{mit } P_2(x) = 1/2 (3x^2 - 1).$$

Wir wollen nun die allgemein gültige Formel auf die stoßinduzierte Reorientierung von elektronisch angeregtem Li₂(¹ Π_u) anwenden. Da die Lebensdauer τ ($\approx 10^{-8}$ sec) groß ist gegen die Stoßzeit und die Rotationsperiode ($\approx 10^{-12}$ sec), lässt sich Gl. (1) vereinfachen zu

$$r = \frac{2}{5} \langle P_2(\cos \omega) \rangle$$

$$\text{oder } r = \frac{2}{5} \int_0^\pi P_2(\cos \omega) G(\omega) \sin \omega d\omega, \quad (2)$$

wobei $G(\omega)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte für Reorientierung des Übergangsmomentes um den Winkel ω ist.

Der Zusammenhang zwischen $G(\omega)$ und der Reorientierungswahrscheinlichkeit des Drehimpulses $g(\cos \alpha)$ um den Winkel α ergibt sich aus den Auswahlregeln bei Dipolanregung⁶ für den ¹ $\Sigma^+ \Pi^-$ -Übergang. Bei Q-Anregung und -Emission steht das Übergangsmoment senkrecht zur Moleküalachse praktisch raumfest in Richtung des Moleküldrehimpulses*. Im Falle der P- und R-Anregung und -Strahlung liegt das Übergangsmoment senkrecht zu Drehimpuls und Achse und rotiert mit der Rotationsfrequenz. Wir haben also vier Fälle zu unterscheiden: Q- oder PR-Anregung (\uparrow) mit Q- oder PR-Emission (\downarrow), für die die Relationen zwischen $G(\omega)$ und $g(\cos \alpha)$ in Tab. 1 gegeben sind.

Tab. 1. Klassischer Polarisationsindex r_0 für fehlende Reorientierung durch Stoß. Die letzte Spalte gibt den Zusammenhang zwischen $G(\omega)$ und $g(\cos \alpha)$.

		r_0	$G(\omega)$
Q \uparrow	Q \downarrow	2/5	$g(\cos \omega)$
Q \uparrow	PR \downarrow	-1/5	$(2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} g(\sin \omega \sin \chi) d\chi$
PR \uparrow	Q \downarrow		
PR \uparrow	PR \downarrow	1/10	$(2\pi)^{-2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} g(\cos \chi \cos \varphi + \sin \chi \sin \varphi \cos \omega) d\chi d\varphi$

* Dies gilt in guter Näherung für große Drehimpulse J . Streng gilt: Der Drehimpuls im Π -Zustand hat eine nicht verschwindende Projektion auf die Moleküalachse und steht deshalb nicht senkrecht auf ihr. Das Übergangsmoment präzidiert also auf einem Kegelmantel mit dem halben Öffnungswinkel $1/J$ um den Drehimpuls mit der Rotationsfrequenz.

Wir wenden diese Ausdrücke an und finden die Abhängigkeit des Polarisationsindex von der Reorientierung des Drehimpulses

$$r = r_0 \int_0^\pi P_2(\cos \alpha) g(\cos \alpha) \sin \alpha d\alpha. \quad (3)$$

Die Größe r_0 ist der in allen Fällen unterschiedliche Polarisationsindex bei fehlender Reorientierung und ist in Tab. 1 angegeben.

Um eine anschauliche Vorstellung von den zugehörigen mittleren Kippwinkeln zu geben, wurde für einige Verteilungsdichten der Polarisationsindex bestimmt:

a) fehlende Reorientierung

$$g(\cos \alpha) = \delta(1 - \cos \alpha), \quad r/r_0 = 1; \quad (4)$$

b) vollständige Reorientierung

$$g(\cos \alpha) = 1/2, \quad r/r_0 = 0;$$

c) Kippung um den mittleren Winkel α_0 (s. Abb. 2)

$$g(\cos \alpha) \sim \exp\{-\alpha/\alpha_0\},$$

$$r/r_0 = 1 - 9\alpha_0^2/(1 + 9\alpha_0^2).$$

2. Quantenmechanische Behandlung

Die Reorientierung des Drehimpulses wird hier durch die Änderung der Projektionsquantenzahl M beim Stoß beschrieben. Die Anregungs- und Emissionswahrscheinlichkeit ergibt sich als Betragsquadrat des Dipolmatrixelements und hängt damit von den Eigenfunktionen des angeregten Moleküls ab. Wir beschränken uns deshalb auf die Untersuchung des ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ -Übergangs, wie er im untersuchten Li₂ vorliegt.

In der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich die Molekülwellenfunktion als Produkt einer Elektronenwellenfunktion und einer Kernwellenfunktion schreiben. Den elektronischen Anteil brauchen wir hier nicht näher zu betrachten, da er bei der Berechnung von relativen Lichtintensitäten nicht eingeht. Die Bewegung der Kerne lässt sich in guter Näherung in Vibration und Rotation separieren. Damit ist die Kernwellenfunktion ein Produkt eines Schwingungsanteils, der in den Franck-Condon-Faktor eingeht, und eines Rotationsanteils, der allein die hier wesentliche Abhängigkeit von der Quantenzahl M trägt.

Im ${}^1\Sigma$ -Grundzustand ist die Rotationsfunktion Eigenfunktion vom Rotator $|J''M''\rangle$. Im angeregten ${}^1\Pi$ -Zustand wird die Drehung der Kerne durch sym-

metrische und antisymmetrische Linearkombinationen ($\varepsilon = \pm 1$) der Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels beschrieben.

$$|JM\varepsilon\rangle = (2)^{-1/2} [|JM\Lambda\rangle + \varepsilon |JM-\Lambda\rangle]. \quad (5)$$

Die zusätzliche Quantenzahl Λ ist die Projektion des Drehimpulses J auf die Kernverbindungsline. Für ${}^1\Pi$ -Zustände gilt $\Lambda = 1$.

Die Anregungswahrscheinlichkeit W_\uparrow von $|J''M''\rangle$ nach $|JM\varepsilon\rangle$ ist gegeben durch

$$W_\uparrow \sim |\langle J''M'' | \boldsymbol{\varepsilon}_a \cdot \mathbf{u} | JM\varepsilon \rangle|^2 C^2({}^1\Sigma_g \rightarrow {}^1\Pi_u) F.$$

\mathbf{u} ist jetzt ein Einheitsvektor in Richtung des Erwartungswertes des elektronischen Dipolübergangsmomentvektors $C({}^1\Sigma_g \rightarrow {}^1\Pi_u)$ und F der Franck-Condon-Faktor. Mit der Wahrscheinlichkeit

$$W_{\text{stoß}}(JM\varepsilon \rightarrow J_s M_s \varepsilon_s)$$

erfolgt ein Stoß von $|JM\varepsilon\rangle$ nach $|J_s M_s \varepsilon_s\rangle$. Die Emissionswahrscheinlichkeit von $|J_s M_s \varepsilon_s\rangle$ nach $|J''M''\rangle$ ist

$$W_\downarrow \sim |\langle J_s M_s \varepsilon_s | \boldsymbol{\varepsilon}_e \cdot \mathbf{u} | J''M'' \rangle|^2 C^2({}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g) F.$$

Beachten wir wieder, daß die elektronische Lebensdauer groß ist gegen die Stoßdauer und die Rotationsperiode, dann erhalten wir für die Fluoreszenzintensität

$$I \sim \sum_{M'' M M_s M_1''} W_\uparrow W_{\text{stoß}}(JM\varepsilon \rightarrow J_s M_s \varepsilon_s) W_\downarrow.$$

Tab. 2 M -Auswahlregeln für Dipolstrahlung.

Auswahlregeln		
Anregung	$M_s = M''$	
Fluoreszenz	$M_1'' = M_s$ $M_1'' = M_s \pm 1$	trägt nur bei zu I^{\parallel} trägt nur bei zu I^{\perp}

Die Auswertung dieser Ausdrücke ist nicht schwierig bei Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems. Außer den bekannten Auswahlregeln für den Drehimpuls ⁶ ergeben sich die in diesem Zusammenhang wichtigen Regeln für die Projektion M (Tabelle 2). Die Gesamtintensität

$$I_g = I^{\parallel} + 2I^{\perp}$$

lässt sich aus Gl. (5), die nach Anwendung der M -Auswahlregeln nur noch eine zweifache Summe enthält, bestimmen

$$I_g \sim (2J_1'' + 1)(2J + 1) \begin{pmatrix} J_s & 1 & J_1'' \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J & 1 & J'' \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}^2 \cdot \frac{1}{3} P(J\varepsilon \rightarrow J_s \varepsilon_s). \quad (6)$$

Die zweireihigen Klammerausdrücke in Gl. (6) bedeuten Wigner-Symbole und P eine M_s -summierte Stoßwahrscheinlichkeit,

$$P(J \varepsilon \rightarrow J_s \varepsilon_s) = \sum_{M_s} W_{\text{stoß}}(JM \varepsilon \rightarrow J_s M_s \varepsilon_s)$$

die aus physikalischen Gründen natürlich unabhängig von M ist. Für I^{\parallel} findet man in ähnlicher Weise

$$I^{\parallel} = I_g (2J_s + 1) \sum_{M'' M_s} \begin{pmatrix} J & 1 & J'' \\ -M'' & 0 & M'' \end{pmatrix}^2 \quad (7)$$

$$\cdot \begin{pmatrix} J_s & 1 & J_1'' \\ -M_s & 0 & M_s \end{pmatrix}^2 3 \cdot \frac{W_{\text{stoß}}(JM \varepsilon \rightarrow J_s M_s \varepsilon_s)}{P(J \varepsilon \rightarrow J_s \varepsilon_s)} .$$

Der Polarisationsindex r ergibt sich hieraus mit der einfachen Beziehung

$$r = \frac{3}{2} \frac{I^{\parallel}}{I_g} - \frac{1}{2} .$$

3. Vergleich

Im Grenzfall großer Drehimpulse müssen die quantenmechanischen Formeln in ihre klassischen Analoga übergehen. Dies lässt sich am besten für den Polarisationsindex bei fehlender Reorientierung r_0 zeigen, da dann Gl. (7) geschlossen auswertbar ist. Zur klassischen Wahrscheinlichkeitsdichte Gl. (4) korrespondiert

$$W_{\text{stoß}}(JM \varepsilon \rightarrow J_s M_s \varepsilon_s) = (2J+1)^{-1} \delta_{MM_s} \delta_{JJ_s} \delta_{\varepsilon\varepsilon_s} .$$

Die Ergebnisse sind für Q-Anregung in Tab. 3 dargestellt. Ähnliche Resultate erhält man für R- und P-Anregung. Tatsächlich konvergieren die quantenmechanischen Polarisationsindizes rasch gegen ihren klassischen Grenzwert mit wachsendem Drehimpuls. für $J'' = 20$ ist bei Q-Abstrahlung dieser Wert nahezu erreicht. Quantenkorrekturen haben wir bei P-

Tab. 3. Vergleich der klassischen und quantenmechanischen Polarisationsindizes am Beispiel der Q-Anregung. * Mittelwert über $Q \uparrow R \downarrow$ und $Q \uparrow P \downarrow$.

	$r_0^{\text{qu}}(J'')$	$r_0^{\text{qu}}(20) / r_0^{\text{kl}}$
$Q \uparrow Q \downarrow$	$\frac{2}{5} - \frac{3}{10} \frac{1}{J''(J+1)}$	0,998
$Q \uparrow R \downarrow$	$-\frac{1}{2} + \frac{3}{10} \frac{J''-1}{J''}$	1,07
$Q \uparrow P \downarrow$	$-\frac{1}{2} + \frac{3}{10} \frac{J''+2}{J''+2}$	0,93
* $Q \uparrow PR \downarrow$	$-\frac{1}{5} - \frac{3}{20} \frac{1}{J''(J+1)}$	1,002

und R-Emission zu berücksichtigen. Diese haben ihre Ursachen in den M -Auswahlregeln (Tabelle 2). So können z. B. die Niveaus $M = \pm J$ bei R-Strahlung ($J'' = J-1$) nur zur Intensität I^{\perp} beitragen, da $\Delta M = \mp 1$ sein muß. Nur deshalb ist die R-Linie stärker negativ polarisiert als die P-Linie desselben Dubletts. Dieser Quanteneffekt verschwindet fast völlig für den mittleren Index des Dubletts.

Wegen dieser guten Übereinstimmung wurde die Interpretation der Meßergebnisse mit der einfacher zu handhabenden klassischen Theorie durchgeführt.

III. Experimente

1. Apparatur

Zur Messung wurde dieselbe Apparatur verwendet, mit der auch die integralen inelastischen Querschnitte gemessen wurden⁴. Es sind lediglich den Polarisationszustand des anregenden Lichtes und des Fluoreszenzlichtes präparierende bzw. analysierende Filter in den Strahlengang eingeordnet worden. Die Geometrie ist in Abb. 1 veranschaulicht.

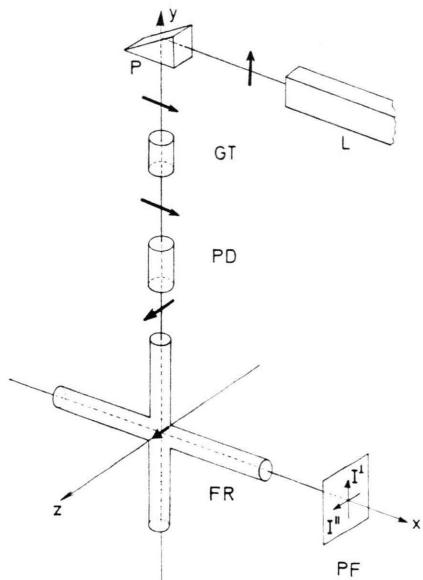


Abb. 1. Geometrie der Polarisationsmessung. Die Richtung des E -Vektors des elektrischen Feldes ist durch starke Pfeile angegeben. Das Licht des Lasers (L) fällt über das Prisma (P) durch ein Glan-Thomson-Prisma (GT) und durch einen Polarisationsdreher (PD) in die Fluoreszenzröhre (FR), in deren Mitte die Fluoreszenz erzeugt wird. Sie wird in x -Richtung durch einen Polarisationsfilter (PF) analysiert und nach spektraler Zerlegung in einem Gitterspektrometer mit einem Photomultiplier nachgewiesen.

Das Licht des Ar⁺-Lasers CR-2 der Firma Coherent Radiation ist auf Grund der Brewster-Anordnung seiner Fenster linear polarisiert. Nach Ablenkung durch ein Prisma (P) fällt der Strahl durch ein Glan-Thompson-Prisma, das die Polarisationsebene parallel zur x -Achse definiert und unpolarisierte Anteile des Laserlichtes unterdrückt. Der Polarisationsdreher (PD) der Firma Spectra-Physics erlaubt verlustfreie Drehung der Polarisationsebene und wurde in der 0°- und der 90°-Stellung verwendet. In der 90°-Stellung liegt der E-Vektor am Orte der Fluoreszenz in der z -Achse. In dieser Stellung wird das Verhältnis $(I^\perp/I^\parallel)_m$ gemessen. Es ist erheblich verfälscht durch optische Inhomogenitäten im Austrittsfenster der Fluoreszenzröhre (FR) und durch polarisationsabhängige Nachweisempfindlichkeit von Spektrometer und Multiplier. Die notwendige Korrektur unter möglichst gleichen geometrischen Bedingungen wird durch Messung von $(I^\perp/I^\parallel)_{\text{Korr}}$ nach Drehung des PD auf die 0°-Stellung gewonnen. Das Fluoreszenzlicht ist aus Symmetriegründen unpolarisiert mit $I^\parallel = I^\perp$. Das Verhältnis $(I^\perp/I^\parallel)_{\text{Korr}}$ liefert also genau die Polarisationsempfindlichkeit des Nachweises, die bis zu 40% betragen kann. Der größte Teil ist auf die unterschiedliche Transmission des verwendeten Gitterspektrometers zurückzuführen. Auf diese Weise ist es gelungen, die theoretisch erwarteten Polarisationsindices für Resonanzfluoreszenz für Q↑Q↓ und für PR↑PR↓ bis auf 1% zu bestätigen.

2. Ergebnisse

Untersucht wurde die Depolarisation der Fluoreszenz von Li₂($^1\Pi_u$) durch rotationsinelastischen Stoß mit Edelgasatomen. Die Anregung erfolgte in drei verschiedene Molekül niveaus

v	J	isotope Spezies	Anregung
0	45	$^6\text{Li}^7\text{Li}$	Q
2	31	$^7\text{Li}_2$	R
4	24	$^7\text{Li}_2$	Q

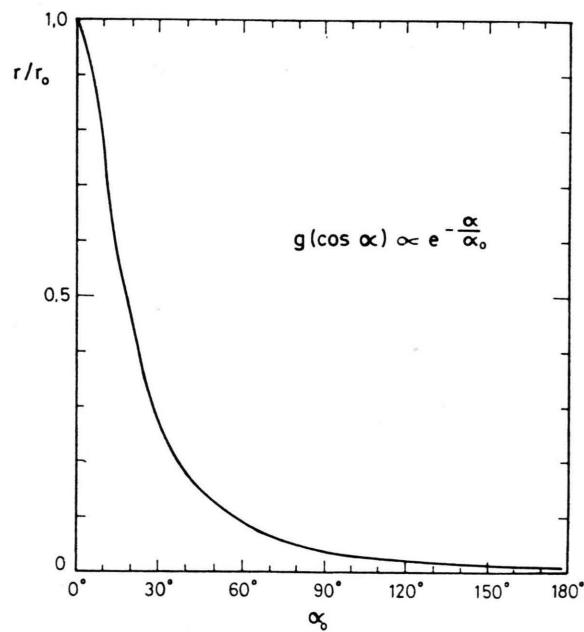


Abb. 2. r/r_0 als Funktion des mittleren Kippwinkels α_0 für die Reorientierungswahrscheinlichkeit

$$g(\cos \alpha) \sim \exp\{-\alpha/\alpha_0\}.$$

In Abb. 3 sind die relativen Polarisationsindizes r/r_0 von stoßinduzierten Linien als Funktion des stattgefundenen Rotationsübergangs ΔJ für alle Edelgasstoßparameter angegeben. Die eingetragenen Punkte entsprechen den Messungen. Sie wurden unter Einzelstoßbedingungen bei Drucken unterhalb 3 Torr ausgeführt. Die Anregung des heteronuklearen Moleküls ist optisch gepumpt, so daß für $\Delta J = 0$ der Polarisationsindex r_0 nicht erreicht wurde. Mit Hilfe eines einfachen Ansatzes, der das Pumpen berücksichtigt⁸, wurde dies korrigiert. Die durchgezogenen Kurven stellen eine Mittelung über die experimentellen Daten dar. Die Fehler setzen sich hauptsächlich aus statistischen Schwankungen der Fluoreszenzintensität und systematischer Verfälschung durch spektral nicht aufgelöste anders polarisierte Störlinien zusammen. Je kleiner r/r_0 ist, desto stärker ist die Reorientierung des Drehimpulses beim Stoß.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich in den folgenden Punkten zusammenfassen:

- Der Reorientierungswinkel nimmt ab mit wachsendem J .
- Die Reorientierung nimmt zu mit wachsender Masse des Stoßpartners.
- Der Kippwinkel ist um so größer, je größer der übertragene Drehimpuls ist.
- Ungeradzahlige ΔJ -Übergänge haben größere Reorientierungswinkel als die geradzahligen Übergänge.
- Bei Anregung des heteronuklearen Moleküls hat man zu unterscheiden zwischen Übergängen, die auch bei homonuklearem Molekül erlaubt sind (Abb. 3 c) und zusätzlichen Prozessen, die auf

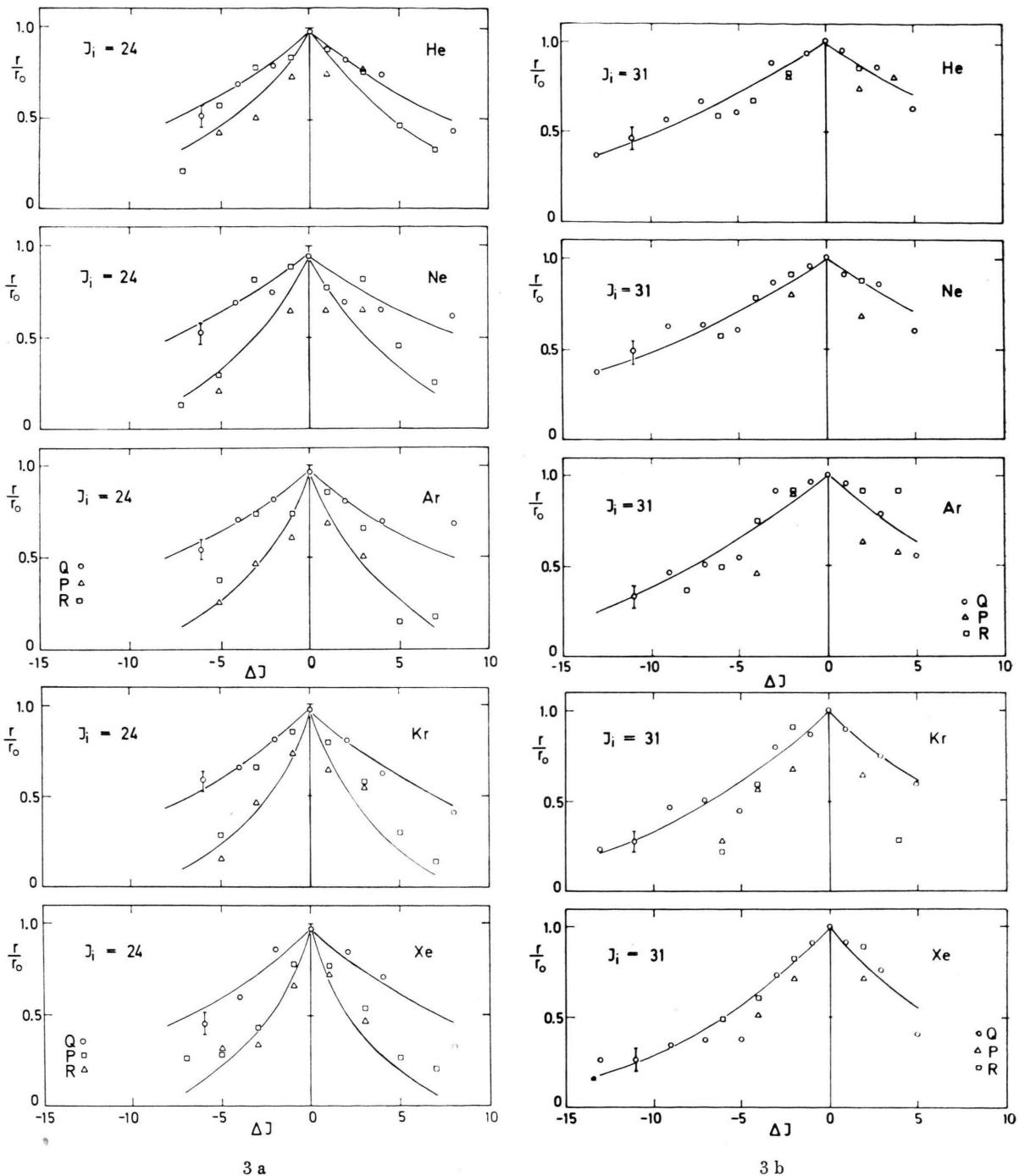
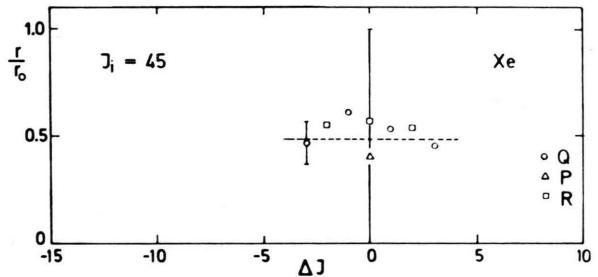
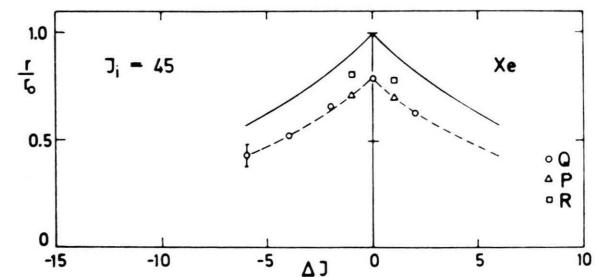
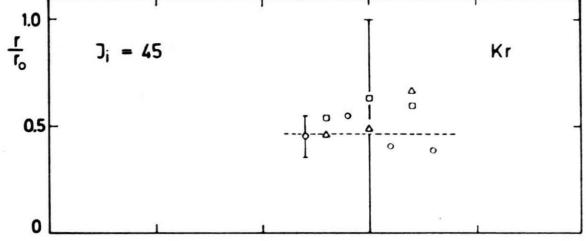
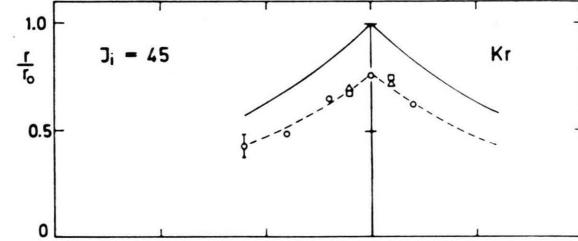
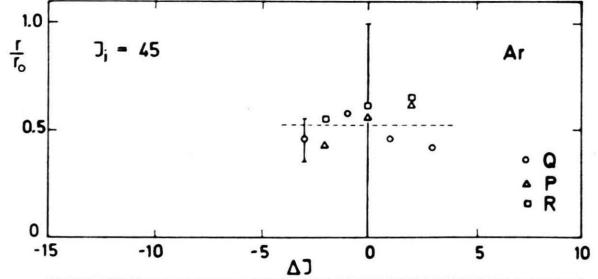
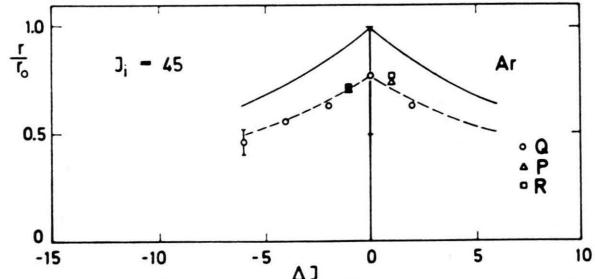
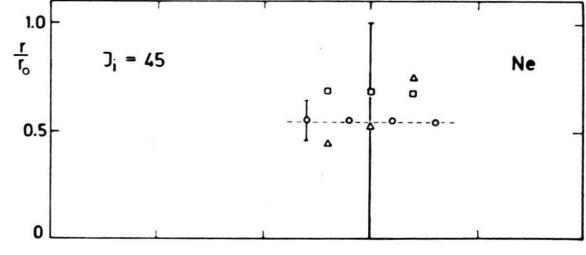
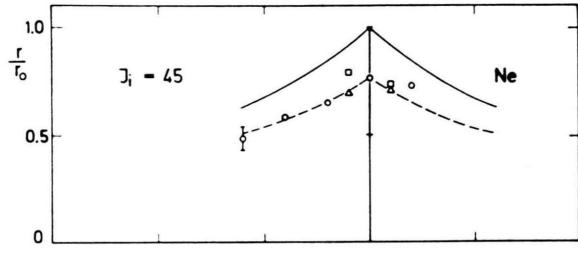
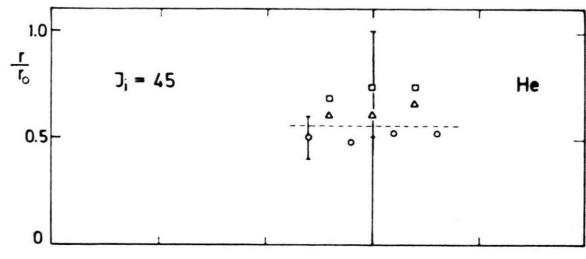
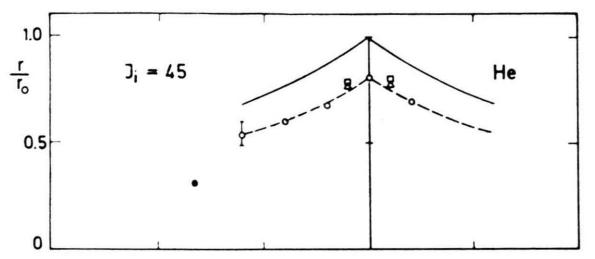


Abb. 3. Polarisationsindex r/r_0 als Funktion des übertragenen Drehimpulses ΔJ und des Drehimpulses vor dem Stoß J_i für die Edelgasstoßpartner He, Ne, Ar, Kr und Xe.

(a) $J_i = 24$, (b) $J_i = 31$, (c) $J_i = 45$, (d) $J_i = 45$.

Beim heteronuklearen Molekül unterscheidet man Übergänge, die aufgrund der für den Stoß geltenden Auswahlregeln auch beim homonuklearen Molekül vorkommen (c) und solchen, die nur beim heteronuklearen Molekül erlaubt sind (d).



3 c

3 d

Grund der für den Stoß geltenden Auswahlregeln nur beim heteronuklearen Molekül vorkommen. Die letzteren zeigen eine stärkere Depolarisation, die fast unabhängig von ΔJ ist.

Die Punkte a) und b) lassen sich bereits aus der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses verstehen. Wenn wir annehmen, daß es für jeden Rotationsanregungsprozeß mit dem Querschnitt $\sigma(J \varepsilon \rightarrow J_s \varepsilon_s)$ einen größten Stoßparameter und damit Bahndrehimpuls $l_{\max}(J \varepsilon \rightarrow J_s \varepsilon_s)$ gibt, der noch zu Querschnitt beiträgt, dann gilt

$$l_{\max}(J \varepsilon \rightarrow J_s \varepsilon_s) \gtrsim \sqrt{\frac{\sigma(J \varepsilon \rightarrow J_s \varepsilon_s) 2 \mu E}{\pi} \frac{1}{\hbar}},$$

wobei E die kinetische Energie des Atoms und μ die reduzierte Masse ist. Der Einfluß der Drehimpulserhaltung ist in Abb. 4 erläutert. In einer Kugel mit

dem Radius l_{\max} um die Spitze des Drehimpulses vor dem Stoß J liegen alle möglichen Gesamtdrehimpulse. Die zulässigen Drehimpulse J_s sind dann in einer Kugel mit dem Radius $2l_{\max}$ um denselben Mittelpunkt enthalten. Sie liegen auf Ausschnitten von Kugelschalen mit dem Radius J_s um den Ursprung. Eine einfache Rechnung ergibt für den maximalen Kippwinkel $\alpha_{\max}(J \varepsilon \rightarrow J_s \varepsilon_s)$

$$\cos \alpha_{\max} = \begin{cases} \text{verletzt den} & |J - J_s| > 2l_{\max}, \\ \text{Drehimpulssatz} & J + J_s < 2l_{\max}, \\ \frac{\pi}{J^2 + J_s^2 - 4l_{\max}^2} & \text{sonst.} \end{cases}$$

Die maximal mögliche Reorientierung nimmt zu mit wachsendem l_{\max} , also mit der Masse des Stoßpartners. Sie wird kleiner für größere J . Auch die praktisch symmetrische Abhängigkeit für positives

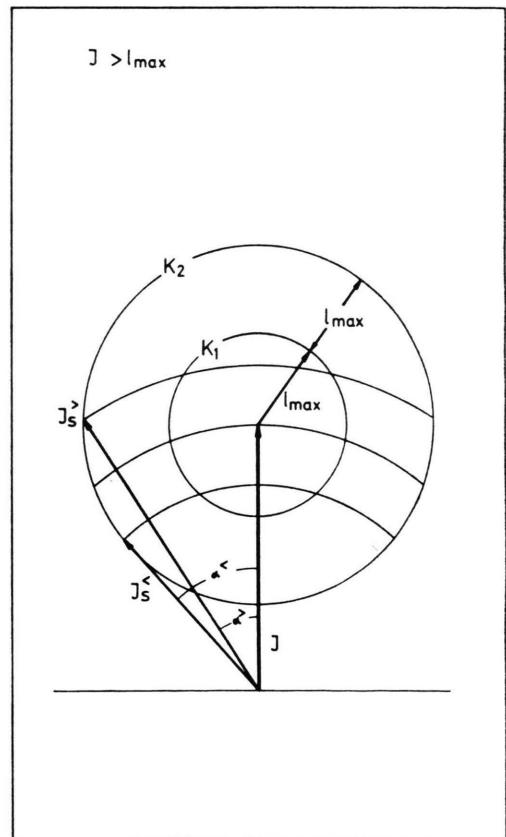
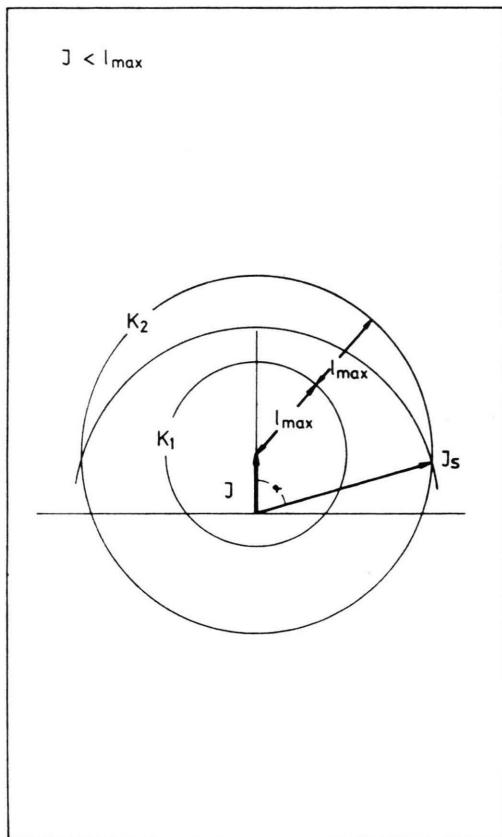


Abb. 4. Veranschaulichung des Drehimpulssatzes für den inelastischen Stoß. In der Kugel K_1 liegen alle möglichen Gesamtdrehimpulse. Die erlaubten Moleküldrehimpulse nach dem Stoß liegen in der Kugel K_2 . Maximale Kippwinkel ergeben sich, wenn die jeweiligen J_s auf dem Rand von K_2 sich befinden. Nahezu gleiche maximale Reorientierungswinkel

$$\text{haben } J_s^{\geq} = J \pm \Delta J.$$

und negatives ΔJ sind abzulesen (wenn $J \gg \Delta J$). Über Größe und Verteilung der Kippwinkel gibt dieses Bild natürlich keine Auskunft. Es kann auch nichts zu Punkt c) bis e) beitragen, da diese Tatsachen wesentlich von der Dynamik des Stoßes abhängen.

Verschiedene Reorientierung bei geradzahligen gegenüber benachbarten ungeradzahligen ΔJ -Übergängen ist zu erwarten, da in beiden Fällen unterschiedliche Mechanismen vorliegen⁹. Die letzteren sind begleitet von einem Wechsel in der Elektronenkonfiguration, wobei anschaulich gesprochen die

π -Elektronenwolke ihre Ausrichtung relativ zum Moleküldrehimpuls ändert. Bei geradzahligen ΔJ ist dies nicht der Fall. Es ist plausibel, daß der elektronische Übergang eine stärkere Kippung des Drehimpulses induziert.

Eine detaillierte Untersuchung mit Hilfe einer klassischen Trajektorienrechnung ist in Vorbereitung.

Einer der Autoren (D. P.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

¹ E. H. Fink, D. L. Akins u. C. B. Moore, Chem. Phys. Lett. **4**, 283 [1969]. — E. H. Fink, D. L. Akins u. C. B. Moore, J. Chem. Phys. **56**, 900 [1972].

² K. Bergmann u. W. Demtröder, J. Phys. B: Atom. molec. Phys. **5**, 2098 [1972]. — K. Bergmann, Dissertation Freiburg 1971.

³ R. B. Kurzel, J. I. Steinfeld, D. A. Hatzenbuhler u. G. E. Leroi, J. Chem. Phys. **55**, 4822 [1971].

⁴ Ch. Ottinger u. D. Poppe, Chem. Phys. Lett. **8**, 513 [1971].

⁵ R. G. Gordon, J. Chem. Phys. **45**, 1643 [1966].

⁶ G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Co., Princeton N. J. 1950.

⁷ R. G. Gordon, J. Chem. Phys. **44**, 228 [1966].

⁸ R. E. Drullinger u. R. N. Zare, J. Chem. Phys. **51**, 5532 [1969].

⁹ D. Poppe, Chem. Phys. Lett. **19**, 63 [1973].