

# Untersuchung der Anisotropie-Parameter Spin-polarisierter Photofragmente bei der Photodissoziation von Natriumjodid

von  
Dipl. Phys. Marcel Dickow  
aus Hamburg

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften -  
- Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik -  
der Technischen Universität Berlin  
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
— Dr. rer. nat. —

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. E. Sedlmayr  
Berichte/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. D. Zimmermann  
Berichte/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. A. Hese

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 4. November 2005

Berlin 2005  
D 83

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
1.1	Photodissoziation	7
1.2	Natriumjodid	7
1.3	Wissenschaftlicher Erkenntnisstand	8
1.3.1	Theoretische Arbeiten zum NaI-Potential	9
1.3.2	Spektroskopische Ergebnisse und Potentiale	10
1.3.3	Der Weg zum Experiment	14
1.4	Prinzip des Experiments	16
<b>2</b>	<b>Theorie der Photodissoziation und ihrer Spin-polarisierten Photofragmente</b>	<b>17</b>
2.1	Die Prädissoziationszustände und Spin-Bahnkopplung	17
2.2	Photodissoziation im molekularen Bezugssystem	18
2.2.1	Elektronische Anregung	19
2.2.2	Transformationen	21
2.3	Anwendung auf Natrium-Photofragmente	23
2.4	Bestimmung der Intensitäten und Phasen	25
2.5	Das Detektions-Schema für Absorption und Dispersion	26
2.5.1	Wechselwirkung von Licht und Photofragmente-Ensemble	27
2.5.2	Geometrie-Anpassung	29
2.5.3	Geschwindigkeitsabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte	31
2.6	Der Einfluss der Hyperfeinstruktur von Na	32
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>34</b>
3.1	Überblick	35
3.2	UV-Dissoziations-Lasersystem	35
3.3	Probe-Lasersystem	37
3.3.1	Referenz-System	38
3.3.2	Strahlführung	38
3.4	Vakuumkammer	38
3.5	Molekülstrahl-Ofen	39
3.6	Wechselwirkungszone und Detektion	40

---

3.7	Messprinzip . . . . .	41
3.8	Messprogramm . . . . .	42
3.8.1	Das LabView-Programm . . . . .	42
3.8.2	Einstellungen und DA/AD-Wandlung . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Messungen, Datenfeld und Datenanalyse</b>	<b>45</b>
4.1	Ablauf der Messungen . . . . .	45
4.1.1	Vorbereitung . . . . .	45
4.1.2	Stabilität . . . . .	46
4.1.3	Messung . . . . .	46
4.2	Datenfeld . . . . .	46
4.3	Datenanalyse . . . . .	47
4.3.1	Verarbeitung und Anpassung der Meßdaten - PEDAP . . . . .	48
4.3.2	Bestimmung der Anisotropie-Parameter . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>55</b>
5.1	Die Anisotropie-Parameter . . . . .	55
5.1.1	Räumliche Anisotropie der Photofragmente - $\beta_0$ . . . . .	56
5.1.2	Spin-Polarisation der Photofragmente - $\alpha_1$ und $\gamma_1$ . . . . .	62
5.1.3	Vergleich der wellenlängenabhängigen Fit-Parameter aus Absorption und Dispersion . . . . .	67
5.2	Identifikation einzelner Prädissoziationszustände . . . . .	69
5.3	Fehlerbetrachtung . . . . .	73
5.3.1	Experimentelle Fehlerquellen . . . . .	73
5.3.2	Fehlerquellen in der Auswertung . . . . .	74
5.4	Vor- und Nachteile der Methode . . . . .	75
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>77</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	77
6.2	Ausblick . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Danksagung</b>	<b>80</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>82</b>
8.1	Anpassung der Absorption . . . . .	82
8.2	Anpassung der Dispersion . . . . .	117
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>158</b>

---



# Untersuchung der Anisotropie-Parameter Spin-polarisierter Photofragmente bei der Photodissoziation von Natriumjodid

Dipl. Phys. Marcel Dickow

## Zusammenfassung:

Die Photodissoziation ist ein relevanter Prozess in der oberen Erdatmosphäre. Neben einer Vielzahl chemischer Reaktionen mit anderen Spezies werden auch aus den Ozeanen aufgewirbelte Salze unter Einwirkung solarer Strahlung in atomare Bestandteile zerlegt. Dynamik und beteiligte Molekülzustände sind Objekte unterschiedlicher wissenschaftlicher Untersuchungen der letzten Jahrzehnte.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist das Verhalten der Anisotropie-Parameter von Natrium-Photofragmenten nach der Photodissoziation von Natriumjodid im Molekülstrahl bei Anregungswellenlängen im ultra-violetten Spektralbereich von 315 bis 370 nm. Dabei kam in einem Pump-Probe-Experiment die Doppler-aufgelöste, paramagnetische Faraday-Technik zum Einsatz, um die räumliche Verteilung und die Spin-Polarisation der Na-Photofragmente zu ermitteln. Der in einem widerstandsbeheizten, effusiven Ofen erzeugte Molekülstrahl wurde unter rechtem Winkel von zwei parallelen Laserstrahlen (Anregungs- und Abfrage-Laser) gekreuzt. Durch zirkularpolarisierte Nanosekunden-Laser-Pulse eines frequenzverdoppelten Farbstoff-Lasers wurden Prädissoziationszustände des Moleküls angeregt. Durch Verstimmen eines linear-polarisierten, kontinuierlichen Farbstoff-Lasers über die Na- $D_1$ -Resonanzlinie wurde das Dopplerprofil der Na-Photofragmente ermittelt. Aus den gemessenen Absorptions- und Dispersionsprofilen konnten die Anisotropie-Parameter  $\beta_0$ ,  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  für 10 Anregungswellenlängen bestimmt werden.

Die Anisotropie-Parameter geben Auskunft über die Art des elektronischen Übergangs in die Prädissoziationszustände (senkrechter oder paralleler Übergang) und die damit verbundene Änderung der magnetische Quantenzahl  $\Omega$  sowie über die Art der Anregung (kohärent, inkohärent) und die Anzahl der daran beteiligten Zustände. Durch Interpretation des Verhaltens der Anisotropie-Parameter in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge werden Aussagen über die am Prozess beteiligten Prädissoziationszustände möglich.

# 1 Einleitung

Die Molekülphysik, welche die Eigenschaften der Bindungen einzelner Atome oder Atomgruppen zu einem Molekül genannten Verbund beschreibt, lebt seit je her von den Möglichkeiten der spektroskopischen Untersuchung, also der Wechselwirkung von Licht mit dem Objekt der Begierde. Im Grenzgebiet zur Atomphysik finden die Experimente statt, deren Ergebnis das Auseinanderbrechen des Untersuchungsobjekts in atomare Fragmente beinhaltet. In aller Regel ist dieses Ergebnis unerwünscht, da alle quantenmechanischen Zustände des Moleküls zerstört werden und sich damit dem spektroskopischen Einblick entziehen. Auf der anderen Seite ist diese etwas brutale Methode oft die einzige Möglichkeit, um eine Wechselwirkung von Licht und Molekül zu erzwingen, weil das Molekül keine oder nur wenige elektronische Anregungszustände unterhalb der Dissoziationsgrenze besitzt. So auch im Falle der anorganischen Alkalihalogenide, der Salze aus Alkalimetallen und Halogenen.

Untersuchungen zur Dissoziation und im speziellen zur Photodissoziation gleichen häufig einer Art Puzzlespiel, gilt es doch aus den Überresten des Moleküls Informationen über ihre Herkunft zu sammeln. Dabei geht es nicht nur um die Flugrichtung und Geschwindigkeit der Fragmente sondern auch um die Struktur ihrer Elektronenhülle, die in Zustand und Ausrichtung quasi eine Art letztes Bild des Moleküls vor dem Auseinanderbrechen erbt. Kann man alle diese Teilbilder wie ein Puzzle zusammensetzen, also alle Informationen retten - physikalisch gesprochen: alle quantenmechanischen Messgrößen der Fragmente ermitteln - dann ergibt sich ein vollständiges Bild der molekularen Bindung vor der Dissoziation.

Das in meiner Dissertation beschriebene Experiment zeigt eine Methode, mit der aus der Messung des elektronischen Zustands eines Fragments nach der Dissoziation Informationen über das Molekül Natriumjodid selbst gesammelt werden können. Da es sich um ein sogenanntes Pump-Probe-Experiment handelt, kommen zwei Lasersysteme zum Einsatz. Durch die Variation der Anregungsenergie, d. h. der Wellenlänge des einen Systems, kann die Struktur mehrerer Prädissoziationszustände des Moleküls und ihre Phasenbeziehung untersucht werden. Dies geschieht zum ersten Mal mit einer Methode, die die Spin-Polarisation der Fragmente nach Dissoziation im **Molekülstrahl** Doppler-aufgelöst ermittelt. Eine einfache Beschreibung ihrer räumlichen Verteilung und der elektronischen Ausrichtung bieten ein Satz von Anisotropie-

Parametern ( $\beta_0$ ,  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$ ), der in meiner Arbeit für 10 Anregungswellenlängen des Moleküls zwischen 315 und 370 nm bestimmt wird.

## 1.1 Photodissoziation

Unter Photodissoziation versteht man das Aufbrechen molekularer Systeme in neutrale oder ionische Fragmente - die gegebenenfalls angeregt sind - unter Lichteinwirkung. Auf der Zeitskala stabiler Moleküle, die bei Normalbedingungen rotieren und vibrieren, findet dieser Prozess schnell, nämlich im Femto-Sekunden-Bereich statt. Oft ist ein metastabiler, so genannter Prädissoziationszustand beteiligt, der Schwingungs- und Rotationszustände des Moleküls beinhalten kann. Aufgrund seines Potentialverlaufs und eventuell vorhandener Kreuzungen mit anderen Potentialkurven werden die Bedingungen und Wahrscheinlichkeiten des Prozesses beeinflusst.

Photodissoziation ist ein wichtiger Prozess in der Biologie (Photosynthese) sowie in der Atmosphäre, wo kurzweilige solare Strahlung jenseits des für das menschliche Auge Sichtbaren absorbiert wird (Ozonschicht). Der Ozon-Kreislauf in der oberen Atmosphäre bildet daher seit Jahrzehnten ein Hauptaugenmerk der wissenschaftlichen Untersuchungen der Dissoziationsprozesse.

## 1.2 Natriumjodid

Natriumjodid ist ein Mitglied der Familie der Alkalihalogenide, stark ionische Verbindungen von Elementen der ersten und siebten Hauptgruppe. Diese anorganischen Salze kommen häufig in der Natur vor, sind von großer Bedeutung für die Stoffwechselprozesse der Organismen dieses Planeten und seit dem 19. Jahrhundert ständiges Untersuchungsobjekt der Naturwissenschaften. Alkalisalze werden vom Menschen in erster Linie durch Tagebau und Meerwasser-Salzgewinnung erschlossen. Im Gegensatz zu Natriumchlorid (Kochsalz) ist Natriumjodid aber nur zu einem sehr geringen Teil im Meerwasser enthalten.

Für den menschlichen Organismus spielt Jod eine wichtige Rolle bei der Bildung zweier Hormone in der Schilddrüse und wird über die Verbindungen Kalium- und Natriumjodid, vor allem durch jodiertes Salz und Fisch aufgenommen. In der Technik dominiert die Anwendung von Natriumjodid als Kristall in Szintillationszählern zur Detektion von  $\gamma$ -Quanten. Natriumjodid kommt außerdem als Spurenelement in der Atmosphäre vor, wo es nach Aufwirbelung von Wassertröpfchen aus den Ozeanen, in gelöster Form oder als Mikro-Kristall nachweisbar ist.

Natriumjodid ist ein wasserlösliches, leicht hygroskopisches Salz mit Schmelz- und Siedetemperaturen von 662°C bzw. 1300°C bei Normalbedingungen. Aufgrund der

großen Differenz in der Elektronegativität beider Bindungspartner ist der Anteil der kovalenten Bindung vernachlässigbar klein.

Seit den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts hat es ausgehend von Deutschland, insbesondere Berlin, spektroskopische Untersuchungen gegeben, deren Ergebnisse auszugsweise in Kapitel 1.3.2 dargestellt sind. Zu Beginn des neuen Jahrtausends sind erstmals detaillierte ab-initio-Rechnungen durchgeführt worden, die in Abschnitt 1.3.1 erwähnt werden.

Der elektronische Grundzustand des Moleküls wird mit  $\Sigma^+$  bezeichnet und folgt ohne Berücksichtigung einer Spin-Bahn-Wechselwirkung der spektroskopischen Notation

$$K^{2S+1}\Lambda^\pm \quad (K = X, A, B, C, \dots) \quad (1.1)$$

wobei K - eine alphabetische Nummerierung (Grundzustand = X) - beginnend mit A die angeregten elektronischen Zustände darstellt, S den Eigenwert des elektronischen Spins und  $\Lambda$  den Betrag des Bahn-Drehimpuls  $\vec{L}$  als Projektion auf die Molekülachse. In Anlehnung an die Notation der Atomphysik werden für  $\Lambda$  große griechische Buchstaben verwendet ( $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ ). Die Symmetrie der Elektronenwellenfunktion wird mit  $\pm$  (nur für  $\Sigma$ -Zustände) angegeben und bezieht sich auf Spiegelungen an Ebenen, die die Molekülachse beinhalten.

Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung (siehe 2.1 auf Seite 17) bleibt lediglich  $\Omega$ , die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Molekülachse, eine gute Quantenzahl und bildet eine zweite Form der Notation. Zustände gleicher Quantenzahl  $\Omega$  und gleicher Symmetrie werden durch römische Ziffern unterschieden, z. B. 1(I) und 1(II) für  $\Omega = 1$ .

### 1.3 Wissenschaftlicher Erkenntnisstand

Das folgende Kapitel versucht eine Ordnung in den Erkenntnisstand über Natriumjodid bis zum Beginn des 21. Jahrhunderts zu bringen. Natürlich können nicht alle wissenschaftlichen Untersuchungen der letzten 100 Jahre Eingang in diese Arbeit finden, mit Hinblick auf die von mir benutzte experimentelle Methode habe ich eine Auswahl getroffen. Im ersten Teil konzentriere ich mich, trotz einer Vielzahl theoretischer Arbeiten, auf eine bedeutende aus dem Jahre 2000 von Alekseyev et al. [1], da sie den momentanen Stand widerspiegelt. Der zweite Teil gibt einen kurzen Abriss der spektroskopischen Experimente, ausgehend von den 1920er Jahren. Der anschließende dritte Teil, der wie der zweite ebenfalls chronologisch geordnet ist, zeigt einige Vorarbeiten auf dem Weg zu der von Vasyutinskii et al. entwickelten Methode der Messung Spin-polarisierter Photofragmente mit Hilfe der Doppler-aufgelösten Faraday-Technik.

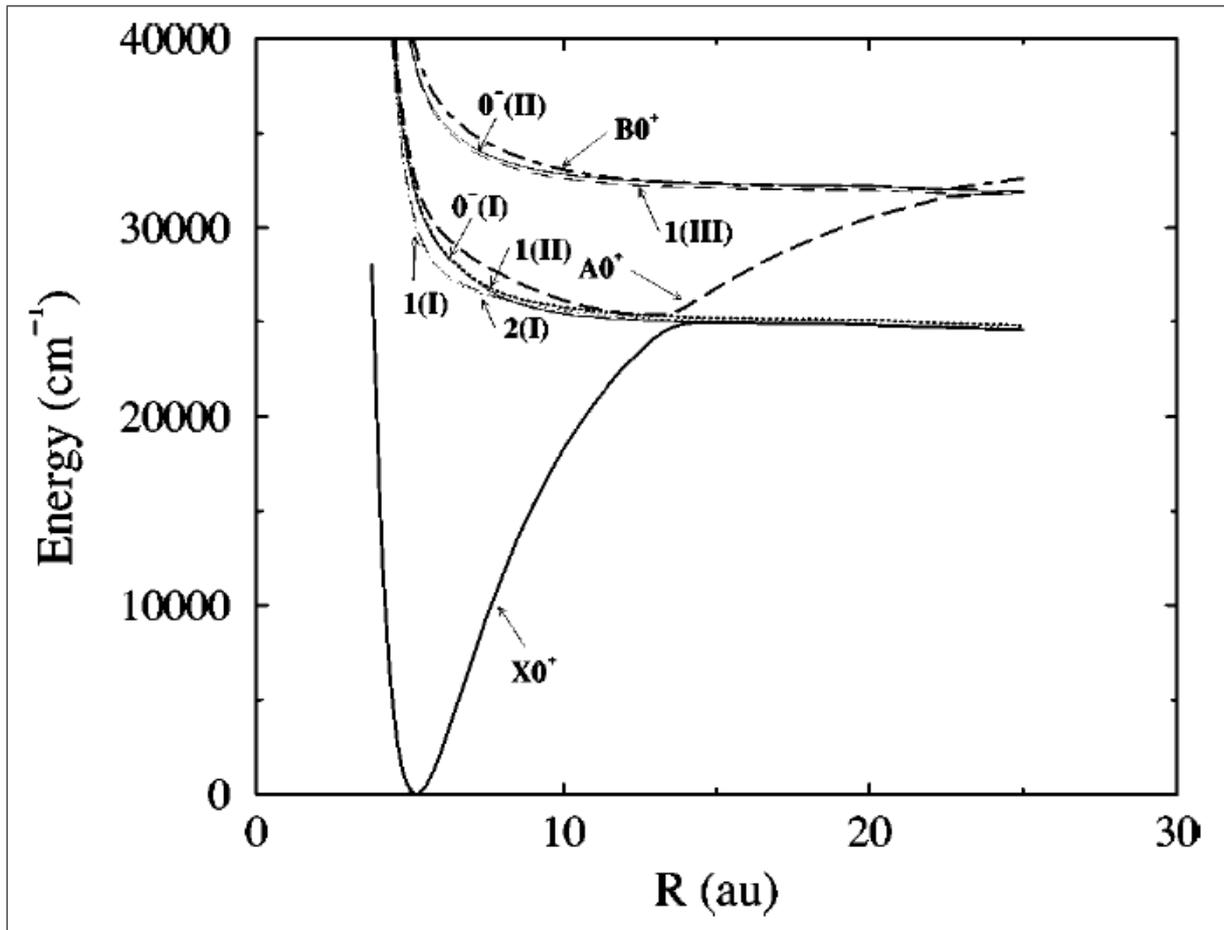


Abbildung 1.1: Berechnete Potentiale von NaI nach [1] unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung

### 1.3.1 Theoretische Arbeiten zum NaI-Potential

Neben den Arbeiten von Child, Engel et al. [2], Choi and Light [3] und Marcus [4] aus den späten 1980er Jahren (siehe Kapitel 1.3.2 ab Seite 10), die sich alle mit der Dynamik des Photodissoziationsprozesses auseinander setzten, gaben Alekseyev et al. [1] im Jahr 2000 den bisher detailliertesten theoretischen Einblick in die Potentialstruktur des  $A0^+$ - und  $B0^+$ -Zustandes von NaI. Durch ab-initio-Berechnungen mit und ohne Berücksichtigung der (bei angeregtem NaI starken) Spin-Bahn-Wechselwirkung konnte nicht nur der Absorptions-Wirkungsquerschnitt von Davidovits [5] mit den charakteristischen Maxima bei 260 und 325 nm reproduziert, sondern auch diskrete Strukturen zwischen 300 und 340 nm berechnet werden (Abb. 1.2). Neben der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, die die Unterstruktur des  $A0^+$ -Zustandes bildet, zeigten Alekseyev et al. auch den Einfluss von  $B0^+$  auf das Absorptionsspektrum im Bereich der  $Na(^2S_{1/2}) + I(^2P_{3/2})$ -Photofragmente. Sie erklär-

ten den kontinuierlichen Verlauf der Absorption um 260 nm durch schnelle Wellenpakete im Potentialwall der Kreuzung  $R_2$  zwischen  $B0^+$  und dem ionischen Potential und zeigten, dass gemessene Halbwertsbreite dieser Absorptionskurve und berechnete Lebensdauer der Wellenpakete in guter Übereinstimmung waren (Abb. 1.2).

In Abbildung 1.1 sind die berechneten Potentiale dargestellt. Neben dem Grundzustand  $X0^+$ , der in erster Näherung keine Spin-Bahn-Kopplung zeigt, erwies sich der energetisch niedrigste  $\Omega = 2$  (2(I)) als reiner  $^3\Pi$ -Zustand. Während sich 1(I) aus einer starken Mischung von  $^3\Pi$  und  $^1\Pi$  zusammensetzt, spielt bei 1(II) noch eine dritte Komponente,  $^3\Sigma^+$ , hinein. Bei  $0^-$  mischen  $^3\Pi$  und  $^1\Sigma^+$ .

$A0^+$ , eigentlich  $0^+(II)$ , stellte sich nach diesen Berechnungen nicht als reiner  $^1\Sigma^+$ -Zustand, sondern als parallele Überlagerung von  $^3\Pi$  (62,6 %) und  $^1\Sigma^+$  (37,4 %) heraus während sich  $B0^+$  durch die selbe allerdings orthogonale Komposition präsentierte. Für optische Übergänge kommen nur  $0^+$  und 1(I,II) in Frage, wobei der  $A0^+ \leftarrow X0^+$ -Übergang mit  $D_{12} = 0,862$  a.u. das größte Dipol-Matrix-Element besitzt, gefolgt von 1(I) (0,265 a.u.) und 1(II) (0,225 a.u.) [1].

### 1.3.2 Spektroskopische Ergebnisse und Potentiale

Die Geschichte der spektroskopischen Untersuchungen von Natriumjodid und ihren Publikationen, soweit ich sie zurückverfolgen konnte, beginnt in den 1920er und frühen 1930er Jahren u. a. in Berlin. Schmidt-Ott [6] und kurz darauf Levy [7] haben die Absorptionsspektren von Alkalihalogenid-Dämpfen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich gemessen. 1956 wurden diese Messungen von Davidovits und Brodhead [5] mit einer Auflösung von 2 nm im Bereich von 200 bis 400 nm wiederholt. Für Natriumjodid zeigten sich drei ausgeprägte Maxima (vgl. Abb. 1.3 auf Seite 12) bei 220 / 255 und 325 nm mit Absorptions-Wirkungsquerschnitten von 7,4 / 3,9 und  $2.2 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>, die zu unterschiedlichen Anregungszuständen der entstandenen Photofragmente führen:

- **Erste angeregte Zustandsgruppe:**  $\text{NaI} + h\nu \rightarrow \text{Na}(^2S_{1/2}) + \text{I}(^2P_{3/2})$
- **Zweite angeregte Zustandsgruppe:**  $\text{NaI} + h\nu \rightarrow \text{Na}(^2S_{1/2}) + \text{I}(^2P_{1/2})$
- **Dritte angeregte Zustandsgruppe:**  $\text{NaI} + h\nu \rightarrow \text{Na}(^2P_{1/2, 3/2}) + \text{I}(^2P_{3/2})$

Davidovits und Brodhead nahmen ein Morse-Potential für den ionischen Grundzustand an und berechneten mit Hilfe des Frank-Condon-Prinzips die in Abbildung 1.4 gezeigten Potentiale. In der Zwischenzeit hatten Berry und Klemperer [8] 1957 die

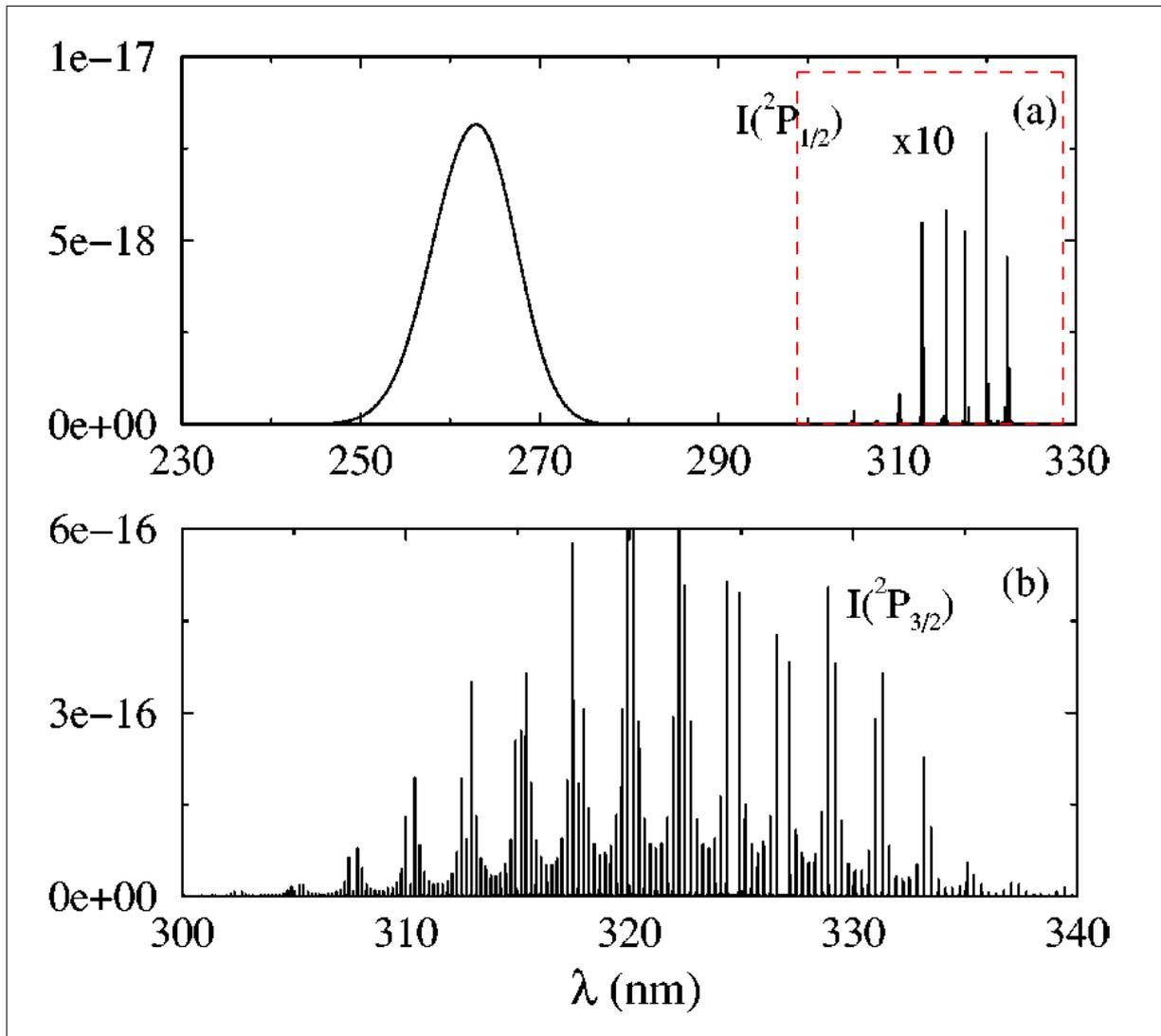


Abbildung 1.2: Berechnete Absorptionsspektren von NaI nach [1] unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Oben (a) für Photofragmente  $\text{Na}(^2S_{1/2}) + \text{I}(^2P_{1/2})$  und  $\text{Na}(^2S_{1/2}) + \text{I}(^2P_{3/2})$ , unten (b)  $\text{Na}(^2S_{1/2}) + \text{I}(^2P_{3/2})$ . Der rechte durch ein rotes Rechteck gekennzeichnete Teil von (a) ist um einem Faktor 10 vergrößert.

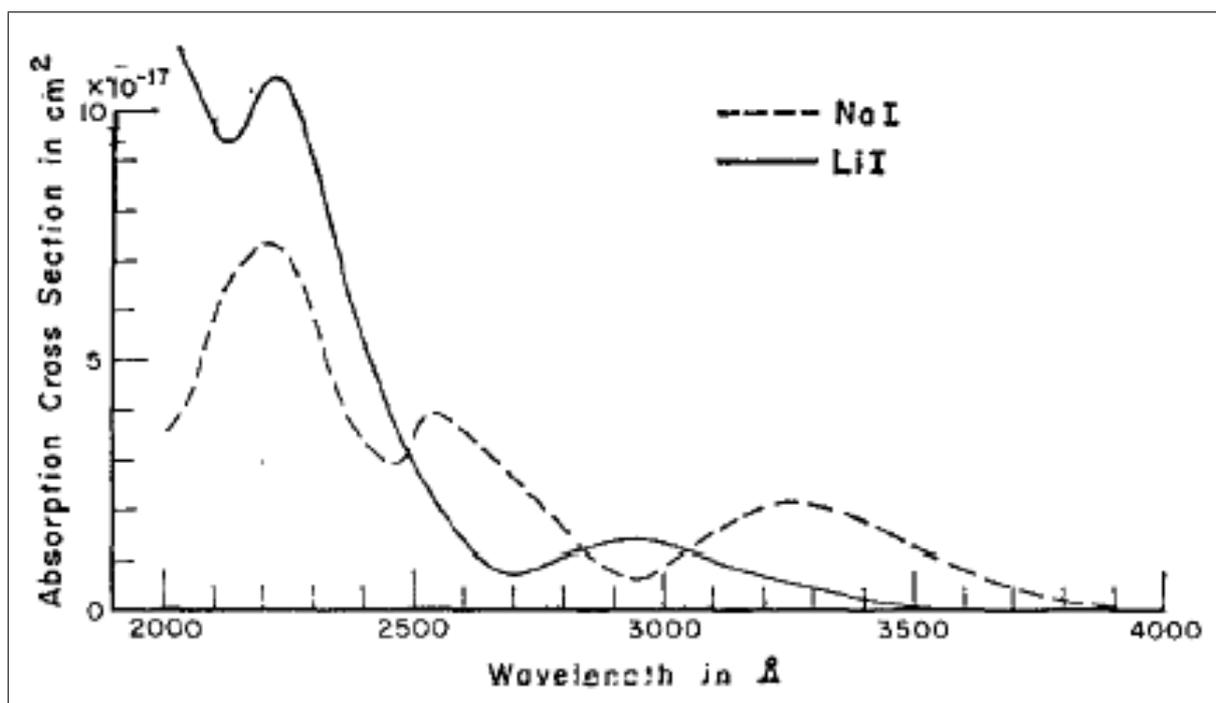


Abbildung 1.3: Absorptions-Wirkungsquerschnitt von NaI und LiI im UV nach [5]

Iodide des Lithiums untersucht und waren auf schwache Bandenstrukturen innerhalb der kontinuierlichen Absorptionskurve gestoßen, die sie auf den Fall einer starken Spin-Bahn-Wechselwirkung (Hund-Fall c) zurückführten. Erst 1984 wurden diese bei Natriumjodid durch Schaefer et al. [9] als P- und R-Zweig beim Übergang  $X0^+ \rightarrow A0^+(\Delta\Omega = 0)$  bei Anregung mit Licht von 300 bis 372 nm nachgewiesen. Für den Bereich oberhalb von  $A0^+$  mit Anregungsenergien zwischen 239 und 256 nm wurden diese Messungen 1990 von Bluhm [10] vervollständigt. Hierbei konnten die beobachteten Vibrationsbanden entsprechenden Zuständen oberhalb des  $A0^+$  und unterhalb der atomaren Asymptoten  $\text{Na}(^2P_{1/2,3/2}) + \text{I}(^2P_{3/2})$  zugeordnet werden. Beide Experimente wurden mit gepulsten Farbstofflaser-Systemen durchgeführt und werteten die Fluoreszenz-Antwort der Moleküle aus. Aus der Fluoreszenz des Prädissociationszustandes wurden die Dunham-Parameter und die Potentialkurve des neuen Zustandes ermittelt.

Zewail et al. [11] gingen Ende der 1980er Jahre einen anderen Weg, indem sie versuchten die Dynamik des Photodissoziationsprozesses zu fotografieren. Die Entwicklung des Femto-Sekunden-Lasers bot erstmals die Möglichkeit, in die Zeitdomäne der Photodissoziation vorzustoßen und die zeitliche Entwicklung eines Wellenpakets im Wall zwischen asymptotisch ionischem und kovalentem Potential der neutralen Photofragmente zu beschreiben. Der Einfluss der Vermiedenen Kreuzung von

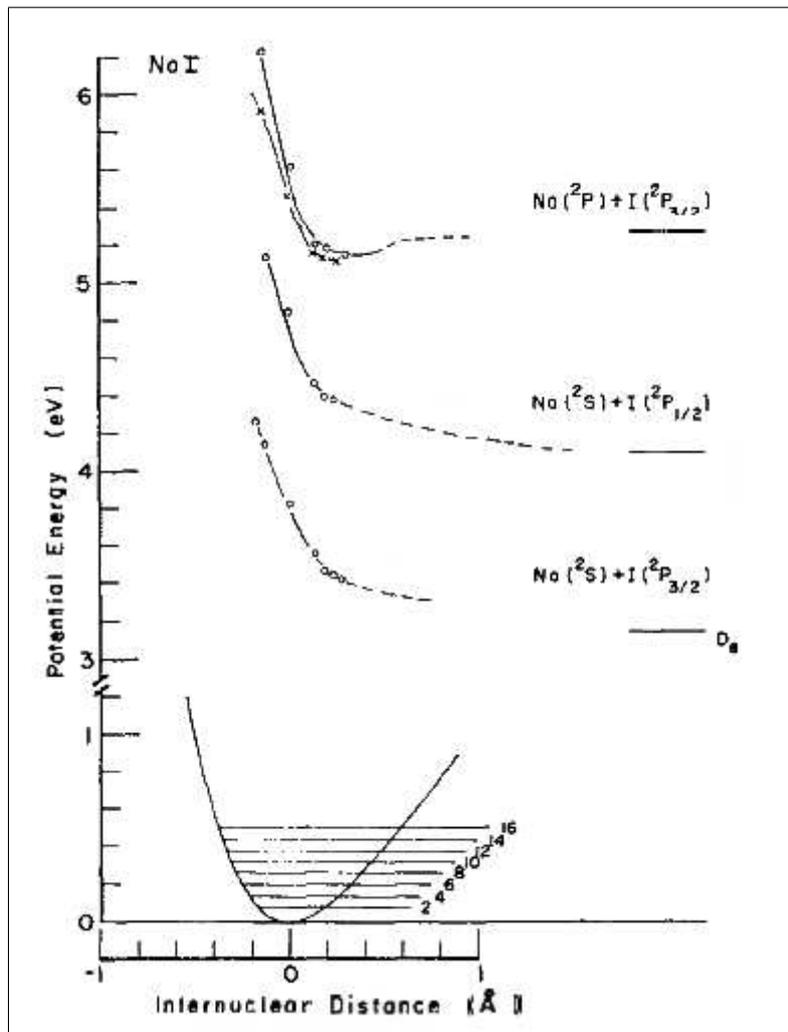


Abbildung 1.4: Potentiale von NaI und Zustände der Photofragmente nach [5]

angeregtem kovalentem und ionischem Grundzustand spiegelt sich im Verhältnis von dia- und adiabatischem Verlauf wider und wird nach der Landau-Zener-Theorie durch den Parameter  $P_{LZ}$ , der die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei adiabatischen Oberflächen kennzeichnet, charakterisiert. Zewail et al. untersuchten die Photodissoziation bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, Pulslängen und Intensitäten mit Pump-Probe-Experimenten vorwiegend an NaI-Dampf in Quarzglaszellen. Das Verhalten des Wellenpakets im Potentialwall fand sich in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen von Child, Engel et al. [2], Choi and Light [3] und Marcus [4], die unterschiedliche quantenmechanische Methoden benutzt hatten.

1994 wurde erstmals die LIF-Technik (Laser-Induzierte-Fluoreszenz) und die Doppelresonanz-Spektroskopie via des kovalenten  $C0^+$ -Zustandes benutzt um den  $A0^+$  in

Richtung des Potentialminimums zu untersuchen. Lindner et al. [12] konzentrierten sich auf die tieferen vibronischen Zustände des  $A_0^+$ , die vorher noch nicht aufgelöst worden waren. Etliche stark variierende theoretische Berechnungen existierten seinerzeit zum Potentialverlauf im Minimum und bedurften einer experimentellen Überprüfung.

Eine weitere Arbeit, veröffentlicht 1999 von Baba und Kato [13], untersuchte in den Rotationszuständen die Linienbreite und damit die Lebensdauern mit Hilfe der Fluoreszenz bei direkter cw-Anregung des  $A_0^+$ -Zustandes.

### 1.3.3 Der Weg zum Experiment

Bereits Ende der 1950er Jahre gerieten die geometrischen Aspekte dissoziativer, molekularer Reaktionen in den Fokus überwiegend chemischer und theoretisch physikalischer Untersuchungen. Welche Mechanismen bestimmen räumliche und energetische Verteilung der entstehenden Photofragmente? Wie erklären sich Anisotropien und welche Rolle spielen dabei die Polarisierung der dissoziierenden elektromagnetischen Strahlung und der Ausgangszustand der Moleküle? 1963 erschien eine erste semi-klassische Abhandlung von Zare und Herschbach [14], die Antworten auf diese Fragestellungen lieferte. Ausgehend von der Ausrichtung des Moleküls (der Molekülachse) bezüglich der Polarisierung und Ausbreitungsrichtung der dissoziierenden Strahlung benutzten sie unter der Franck-Condon-Annahme<sup>1</sup> Euler-Dreh-Matrizen, um die Endzustände, also die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung der Photofragmente (das Doppler-Profil) zu beschreiben.

Über Jahre wurden die Anisotropien verschiedener chemischer Zerfallsreaktionen untersucht, 1981 wurde schließlich auch der  $\beta_0$ -Parameter für die Photodissoziation von Natriumjodid und weiteren Jodiden im effusiven Molekülstrahl bei 347,1 nm durch Anderson et al. [15] zu  $-0,64 \pm 0,18$  (NaI) bestimmt. Ähnlich wie in den hier beschriebenen Messungen nutzten Anderson et al. eine gepulste Laserquelle für die Anregung und bestimmten die Winkelverteilung der Alkali-Photofragmente, allerdings mit Hilfe eines beweglichen Oberflächen-Ionisations-Detektors (SID). Bis zum Beginn meiner Untersuchung war das Ergebnis von Anderson et al. der einzige Literaturwert für den  $\beta_0$ -Parameter der Na-Photofragmente bei NaI.

Schon in den 1970er Jahren hatte sich der Blick neben der räumlichen Anisotropie auch auf die elektronische Ausrichtung, sprich Polarisierung der Photofragmente gerichtet, als Dehmelt et al. die Fragmentierung von  $H_2^+$  untersuchten. Ling et al. [16] übertrugen die Methode auf IBr und diskutierten den vorher von Zare et al. [14] eingeführten Zusammenhang von Dissoziationsprozess und Besetzung der magnetischen

---

<sup>1</sup>Der elektronische Übergang findet deutlich schneller als die Drehung oder Vibration des Molekül statt.

Sublevel der Fragmente. 1982 untersuchten Hemmati et al. [17] die Polarisation der Fluoreszenz der Photofragmente nach Photodissoziation einiger anorganischer Verbindungen einschließlich NaI bei 193 nm. Sie konnten jedoch bei NaI keine signifikante Polarisation feststellen und führten das Ergebnis auf die ähnlichen Übergänge gleicher Symmetrie in den Unterzuständen der Spezies NaI zurück, die in der Summe eine Isotropie erzeugen.

Unterdessen schlugen mit den modernen Methoden der Polarisationsmessungen viele Gruppen die Brücken zum *Vollständigen Experiment* (complete experiment), wie es von Fano 1957 diskutiert wurde. Die Messung von magnetischen Unterzuständen und des Spins eröffnete den Weg, alle Amplituden und relativen Phasen der quantenmechanischen Beschreibung zu bestimmen und so den Prozess der Photodissoziation in seiner Gesamtheit zu studieren und zu verstehen.

Während sich ein Teil der Community, wie oben beschrieben, auf die Dynamik des Prozesses konzentrierte, entwickelten vor allem die Grenzgänger zwischen Chemie und Physik die Theorie von Zare et al., er selbst eingeschlossen [18] [19], in den 1980er und 1990er Jahren weiter. Zu dieser Gruppe gehörten auch Siebbeles, Beswick und Glass-Maujean aus Frankreich, Roncero aus Madrid und Vasyutinskii aus St. Petersburg. 1993 veröffentlichten sie einen Artikel [20], der die theoretischen Grundlagen dieses Experiments detailliert beleuchtet und die Beziehung von räumlicher Anisotropie und Drehimpuls-Polarisation der Photofragmente diskutiert. Auf der experimentellen Seite etablierten sich seit den 1990er Jahren vier Techniken: die Doppler-Spektroskopie der Photofragmente in Absorption, wie sie auch in dieser Arbeit benutzt wurde, oder LIF (laser induced fluorescence), zweitens die Time-of-flight-Messungen der selben, REMPI (resonance-enhanced multi-photon ionization) [21] sowie das Ion-Imaging [22], das durch neue Ionen-Detektor-Generationen möglich wurde. 1997 schlugen Vasyutinskii et al. [23] eine neue Technik vor, die Doppler-aufgelöst den paramagnetischen Faraday-Effekt in Anwesenheit eines magnetischen Feldes nutzt und auf (sättigungsfreie) Dispersion der Fragmente setzt. Der Erfolg der Kombination aus resonanter und nicht-resonanter Doppler-Spektroskopie wurde erstmals an Rubidiumiodid demonstriert, indem bei einer Anregungswellenlänge (266 nm) drei Anisotropie-Parameter ( $\beta_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\gamma_1$ ) gleichzeitig in einem Experiment bestimmt werden konnten. Aus der Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen Vasyutinskii (Ioffe Institut, St. Petersburg) und D. Zimmermann (TU-Berlin) folgten weitere Veröffentlichungen zu RbI [24] [25], während das Experiment dieser Arbeit an der Technischen Universität Berlin unter Leitung von D. Zimmermann für NaI aufgebaut wurde.

### 1.4 Prinzip des Experiments

Um den Dissoziationsprozess mit Hilfe der Photofragmente vollständig zu beschreiben, müssen alle quantenmechanischen Observablen, also alle Endzustände der atomaren Photofragmente bekannt sein oder gemessen werden. Im klassischen Sinn ist dies durch die Kenntnis des Impulses und der Teilchenart erfüllt. Die räumliche Verteilung der Fragmente und ihre Geschwindigkeiten ergeben sich aus der Stellung der Moleküle zur Polarisationsachse der dissoziierenden Strahlung. Die auftretende Anisotropie, repräsentiert durch den Parameter  $\beta_0$ , gibt Aufschluss über die Art der Anregung (Übergang) der Moleküle, man spricht von paralleler ( $\Delta\Omega = 0$ ) oder senkrechter ( $\Delta\Omega = 1$ ) Anregung. Wertet man das Doppler-Profil eines der beiden Fragmente aus, so erschließt sich aus der resonanten Absorption eines Proben-Lasers die räumliche Verteilung und das Verhältnis der Übergangsarten.

Aufgrund der Polarisation des Anregungslichts erben die Photofragmente eine Ausrichtung der magnetischen Momente und des Spins, die sie erst durch Stöße oder spontane Zerfallsprozesse mit der Zeit wieder verlieren. Diese Spin-Polarisation kann durch die doppelbrechende Wirkung des Atom-Ensembles gemessen werden, da der Gesamtdrehimpuls der Atome in Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes um den Vektor des Magnetfeldes präzediert und zu einer zeitlich veränderlichen Drehung der Polarisationsachse einfallender (polarisierter Proben-) Strahlung führt. Für jede Geschwindigkeitsklasse kann also die Spin-Polarisation durch diese paramagnetische Faraday-Technik bestimmt werden. Weil die Dispersion, die wellenlängenabhängige optische Dichte des Ensembles, nicht-resonant gemessen wird, ist diese Methode frei von Sättigungseffekten. Hinter der experimentell ermittelten Dispersionskurve verbergen sich zwei Anregungsvarianten: kohärente und inkohärente, die Auskunft über die Eigenschaften der beteiligten Endzustände im Molekül (Prädissoziationszustände) geben. Ihr Verhältnis wird durch die Parameter  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  definiert.

Durch Variation der Anregungswellenlänge kann die Struktur des Dissoziationsprozesses und der daran beteiligten molekularen Unterzustände nach der Anregung studiert werden.

## 2 Theorie der Photodissoziation und ihrer Spinpolarisierten Photofragmente

Die Photodissoziation zweiatomiger Moleküle bewegt sich im Grenzgebiet zwischen Molekül- und Atomphysik, da Ausgangszustände in die erstere und Endzustände in die letztere Domäne fallen und jeweils so geartete Beschreibungen erfordern. Die Schnittstelle wird nicht selten durch eine geschickt gewählte Transformation von Koordinatensystemen bestimmt, da zwei Ensembles, Moleküle als Edukte wie Atome als Produkte, in ihren Quantenzuständen behandelt werden. Dabei sollte die gewählte Transformation auf experimentell bestimmbare Größen (Observablen) der Endzustände führen, so dass theoretische und gemessene Aussagen vergleichbar sind. Im vorliegenden Fall ist die Behandlung der Moleküle in einem intrinsischen (molekülfesten) System mit anschließender Transformation in das raumfeste Laborsystem des Atom-Ensembles empfehlenswert. Beide Ensembles können, wie im Folgenden ausgeführt wird, mit Hilfe des Dichte-Matrix-Formalismus beschrieben und durch irreduzible Tensor-Operatoren elegant transformiert werden. Dieser Weg ist in [20] aufgezeigt und soll als Leitfaden dieses Kapitels dienen. In [23] haben Vasyutinskii et al. eine besondere Anpassung des Formalismus auf die hier verwendete experimentelle Methode vorgenommen, deren Ergebnisse mit einbezogen werden. Zuerst soll jedoch kurz die starke Spin-Bahn-Kopplung des angeregten Zustands  $A_0^+$  Erwähnung finden, die auch Kopplung nach Hund im Fall (c) genannt wird.

### 2.1 Die Prädissoziationszustände und Spin-Bahnkopplung

Von den fünf so genannten Prädissoziationszuständen des Natriumjodids, die mit Anregungsenergien zwischen 300 und 400 nm zugänglich sind (vgl. Abb. 1.1 auf Seite 9), kommen wegen Auswahl- und Symmetrieregeln nur drei für optische Dipol-Übergänge in Frage. An dieser Stelle sei auf ihre detaillierte Beschreibung in Kapitel 1.3.1 (ab Seite 9) verwiesen. Mit Ausnahme des meta-stabilen  $A_0^+$ -Zustands, sind alle anderen antibindend, d. h. sie besitzen monoton fallende diabatische Potentialkurven. Wegen der Vermiedenen Kreuzung zwischen den Potentialen des ionischen Grundzustandes und des  $A_0^+$  können sich im entstehenden Potentialwall Schwingungs- und

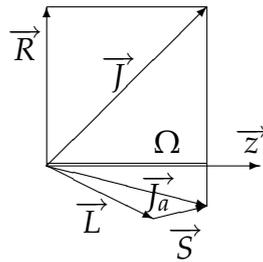


Abbildung 2.1: Vektormodell für Kopplung im Hundsches Fall c

Rotationszustände ausbilden. Das Molekül lebt einige Pico-Sekunden [11], bevor es entweder strahlend in den  $X0^+$  relaxiert oder, bei mittlerem Kernabstand in der Nähe der Kreuzung, in neutrale Fragmente zerfällt. In dieser Zeit variiert der Bindungscharakter je nach Kernabstand zwischen ionisch ( $10^{-10}$  m) und kovalent ( $10^{-9}$  m). Im Bereich grosser und mittlerer Entfernungen der Kerne überwiegt der Anteil der kovalenten Bindung deutlich. Der schwere Iod-Kern führt zu einer vorrangigen Kopplung des Bahndrehimpulses  $L$  an den Hüllen-Spin  $S$ , so dass sich erst dann der Gesamtdrehimpuls  $J$  an der Molekülachse ausrichtet (siehe Abb. 2.1). Diese Art der Drehimpuls-Kopplung in (zweiatomigen) Molekülen wird als Hundsches Fall c bezeichnet [26]. Sowohl  $J$  als auch  $L$  und  $S$  und ihre Projektionen  $\Lambda$  und  $\Sigma$  verlieren ihren Status als gute Quantenzahl, allein die Projektion von  $|J|$  auf die Molekülachse, genannt  $\Omega$  (magnetische Quantenzahl) bleibt eine Konstante der Bewegung.

## 2.2 Photodissoziation im molekularen Bezugssystem

Ziel der Arbeiten von Siebbeles et al. [20] war es, eine quantenmechanische Theorie zu entwickeln, die den Ausgangszustand im angeregten Molekül vollständig in Endzustände der Photofragmente überträgt. So genannte dynamische Funktionen  $f_K(q, q')$  überführen dabei Zustände unterschiedlicher Quantenzahl  $\Omega$  in räumlich und  $m = j_Z$  ausgerichtete Photofragmente, eine Weiterentwicklung der Theorie von Beswick und Glauss-Maujean aus dem Jahre 1989, die „nur die integrierte Drehimpuls-Polarisation der Fragmente berücksichtigte“ [20]. In dieser Arbeit wurde auch der allgemeinere Fall behandelt, dass beide Fragmente einen von Null verschiedenen Drehimpuls besitzen. Dann muss die nachfolgende Betrachtung auch für beide vollzogen und in einer abschließenden Transformation die Winkelkorrelation zwischen ihren Drehimpulsen und dem Gesamtdrehimpuls definiert werden. Für ein phänomenologisches Verständnis reicht aber der bei [20] entwickelte Fall nur eines Drehimpuls-behafteten Fragments.

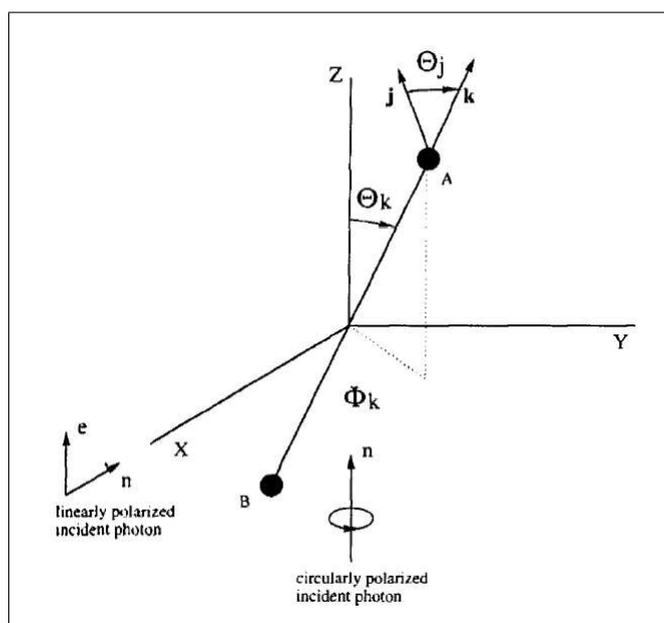


Abbildung 2.2: Raum-fests Bezugssystem wie es in [20] verwendet wurde.

### 2.2.1 Elektronische Anregung

Der Wirkungsquerschnitt der elektrischen Dipol-Anregung eines wahllos orientierten zweiatomigen Moleküls durch polarisierte Strahlung kann in Störungstheorie erster Ordnung wie folgt ausgedrückt werden:

$$\sigma_{m' m}^{(j)}(\Theta_K, \Phi_K) = \frac{4\pi^2\omega}{c} \sum_{M_i} \frac{1}{2J_i + 1} \langle \Psi_{jm'; \mathbf{k}} | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | \Psi_{J_i M_i} \rangle \times \langle \Psi_{J_i M_i} | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e}^* | \Psi_{jm \mathbf{k}} \rangle \quad (2.1)$$

$\omega$  ist die Frequenz des mit Polarisationsvektor  $\mathbf{e}$  einfallenden Lichts,  $\mathbf{d}$  der Dipoloperator,  $\Psi_{J_i M_i}$  definiert den Ausgangszustand des Moleküls mit Gesamtdrehimpuls  $J_i$  und seiner Projektion  $M_i$  auf die Raum-feste Z-Achse. Die Wellenfunktion  $\Psi_{jm'; \mathbf{k}}$  beschreibt die unter den Polar-Winkeln  $\Theta_K$  und  $\Phi_K$  weg fliegenden Fragmente (vgl. Abb. 2.2) der Geschwindigkeit  $\mathbf{k}$ . Mit  $m$  und  $m'$  sind magnetische Unterzustände der Photofragmente bezeichnet.

Der reine Bahndrehimpuls  $l$  der Fragmente bezüglich ihres Massenzentrums beim Auseinanderdriften und seine Projektion  $m_l$  auf die Raum-feste Z-Achse offenbart sich, wenn man die Wellenfunktion  $\Psi_{jm \mathbf{k}}$  nach sphärischen Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$\Psi_{jm \mathbf{k}} = \sum_{lm_l} \Psi_{jm \, lm_l} Y_{lm-l}^*(\Theta_K, \Phi_K) \quad (2.2)$$

Wegen des wohl bekannten Transformationsverhaltens von Multipolmomenten  $T_{KQ}(\Theta_K, \Psi_K)$  bieten sich diese als Beschreibung der Anregungsmatrix  $\sigma_{m' m}^{(j)}(\Theta_K, \Phi_K)$  an:

$$T_{KQ}(\Theta_K, \Phi_K) = \sum_{m' m} (-1)^{j-m} (2K+1)^{1/2} \times \begin{pmatrix} j & K & j \\ -m & Q & m' \end{pmatrix} \sigma_{m' m}(\Theta_K, \Phi_K) \quad (2.3)$$

$$\sigma_{m' m}(\Theta_K, \Phi_K) = \sum_{m' m} (-1)^{j-m} (2K+1)^{1/2} \times \begin{pmatrix} j & K & j \\ -m & Q & m' \end{pmatrix} T_{KQ}(\Theta_K, \Phi_K) \quad (2.4)$$

$T_{00}(\Theta_K, \Phi_K)$ , der differentielle Wirkungsquerschnitt unter den angegebenen Winkeln, und höhere Multipolmomente  $T_{KQ}(\Theta_K, \Phi_K)$  sind nun direkt verfügbar. Die vollständige Dynamik des Prozesses steckt weiterhin in den Wellenfunktionen  $\Psi_{jm \mathbf{k}}$  der Fragmente, die noch im raumfesten System definiert sind. Man kann sie nun in eigenen Funktionen  $f_K(q, q')$  separieren, die nur noch die entscheidende  $\Omega - j$ -Beziehung (und angepasste Dipol-Matrix-Elemente der Anregung  $M_{j\Omega_i\Omega}$ ) beinhalten. Bevor die Funktionen  $f_K(q, q')$  definiert werden, muss allerdings das differentielle Polarisationsmoment der elektronischen Anregung in Form von Multipolmomenten ausgedrückt werden:

$$T_{KQ}(\Theta_K, \Phi_K) = \frac{2\pi^{3/2}\omega}{c} \sum_{qq'} \sum_{PS} (-1)^q (2P+1)^{1/2} (2S+1)^{1/2} \times [Y_S(\mathbf{k}) \otimes E_P(\mathbf{e})]_{KQ} \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ q' & -q & q - q' \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} P & S & K \\ q' - q & 0 & q - q' \end{pmatrix} f_K(q, q') \quad (2.5)$$

Im Tensorprodukt  $[Y_S(\mathbf{k}) \otimes E_P(\mathbf{e})]_{KQ}$  aus sphärisch harmonischen Funktionen  $Y_S(\mathbf{k})$  und Polarisation  $E_P(\mathbf{e})$  findet sich die Winkelabhängigkeit vom Impuls der Fragmenten-

te und Polarisation der dissoziierenden Strahlung. Eine geschickte Wahl des Bezugssystems zur Definition des Polarisationsvektors erleichtert die Darstellung der Multipolmomente im molekülfesten System, wie später noch ausgeführt wird. Die entscheidende Information aber ergibt sich aus den *dynamischen Funktionen*

$$f_K(q, q') = \sum_{\Omega_i} (-1)^{j+\Omega_i-q} \begin{pmatrix} j & j & K \\ -\Omega & \Omega' & q' - q \end{pmatrix} \times M_{j\Omega_i\Omega} (M_{j\Omega\Omega'})^* \quad (2.6)$$

mit  $\Omega = \Omega_i - q$  und  $\Omega' = \Omega_i - q'$  und

$$M_{j\Omega_i\Omega} = \sum_{j'} \int dR \Phi_{\Omega_i}^{(j_i)*}(R) \langle \phi_{\Omega_i} | (\mathbf{d})_q | \phi_{j'\Omega} \rangle \Phi_{j\Omega, j'\Omega}^{(j)}(R) \quad (2.7)$$

$q$  kann nur die Werte 0 und 1 annehmen, Bezug nehmend auf parallele und senkrechte Anregung, also  $\Delta\Omega = 0$  bzw. 1. In der räumlichen Verteilung der Photofragmente ( $K = 0$ ) spielt der Fall  $q \neq q'$  und  $\Omega \neq \Omega'$  keine Rolle. Für gerade  $k$  (Orientierung) und ungerade  $k$  (Ausrichtung), aber immer von Null verschieden, liefert Gleichung (2.6) die wichtigen Beiträge. Zusätzlich gelten für die dynamischen Funktionen die Bedingungen

$$\begin{aligned} f_K(q, q') &= (-1)^K f_K(-q, -q') \\ f_K(q, q') &= (-1)^{q-q'} f_K^*(q, q') \end{aligned} \quad (2.8)$$

die unter anderem  $f_K(0, 0) = 0$  für ungerade  $K$  zur Folge haben.

## 2.2.2 Transformationen

Die raumfesten Multipole können nun mit Wigner-Drehmatrizen  $D_{QQ'}^K$  in das molekülfesteste System transformiert und schließlich zur Transformation der Dipol-Anregungsmatrix (2.4) benutzt werden, die bisher im Molekül-System lebte.

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{KQ}(\Theta_K, \Phi_K) &= \sum_{Q'} D_{QQ'}^K(\Phi_K, \Theta_K, 0) \mathcal{T}_{KQ'}(\Theta_K, \Phi_K) \\ \mathcal{T}_{KQ}(\Theta_K, \Phi_K) &= \sum_{Q'} D_{QQ'}^{K*}(\Phi_K, \Theta_K, 0) \mathcal{T}_{KQ'}(\Theta_K, \Phi_K) \end{aligned} \quad (2.9)$$

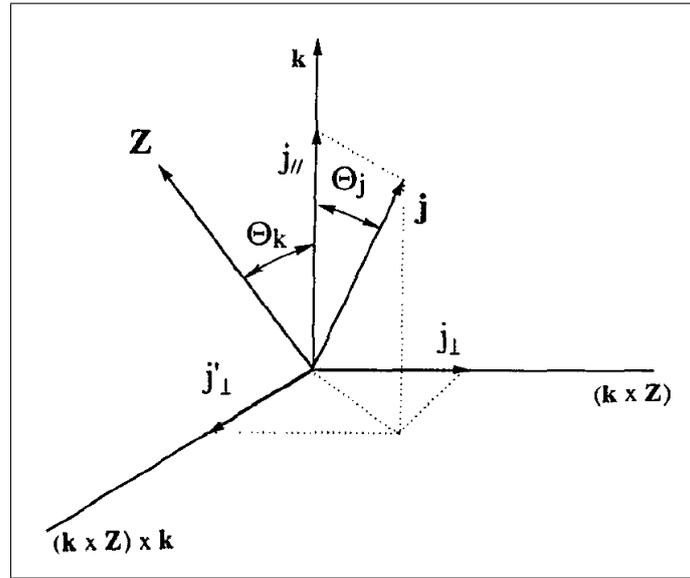


Abbildung 2.3: Definition des Drehimpulses  $j$  und seiner Komponenten im molekülfesten System nach [20].

Dann ergibt sich für die Wirkungsquerschnitte der Anregung, jetzt ins molekülfeste System transformiert:

$$\sigma_{\Omega'\Omega}(\Theta_K, \Phi_K) = \sum_{KQ} (-1)^{j-\Omega} (2K+1)^{1/2} \times \begin{pmatrix} j & K & j \\ -\Omega & Q & \Omega' \end{pmatrix} T_{KQ}(\Theta_K, \Psi_K) \quad (2.10)$$

Wie schon angedeutet kann jetzt die Z-Achse des raumfesten Systems so geschickt gewählt werden (identisch mit dem Polarisationsvektor für linear der Ausbreitungsrichtung für zirkular polarisiertes Licht), dass nur die Diagonal-Matrixelemente der Multipolmomente  $T_{K0}$  nach Integration über alle Winkel von Null verschieden sind. Dies impliziert auch, dass eine Integration über alle  $k$  die Matrix des Wirkungsquerschnitts diagonalisiert.

Einzige Unbekannte bleiben die dynamischen Funktionen  $f_K(q, q')$ , die experimentell durch Bestimmung der Multipolmomente der Photofragmente ermittelt werden können. Geschickterweise normiert man dabei die Anzahl der Atome mit einem bestimmten Multipolmoment  $T_{KQ}$  und dem Drehimpuls  $j$  auf die Gesamtzahl der durch Photodissoziation entstandenen Teilchen, die proportional zum Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_0 = \frac{4\pi^2\omega}{3c} [f_0(0,0) + f_0(1,1) + f_0(-1,-1)] \quad (2.11)$$

ist (vgl. 2.3):

$$\sigma(\Theta_K, \Phi_K) = \sum_m \sigma_{mm}(\Theta_K, \Phi_K) = \sqrt{2j+1} T_{00}(\Theta_L, \Phi_K) \quad (2.12)$$

oder explizit

$$\sigma(\Theta_K, \Phi_K) = \frac{\sigma_0}{4\pi} [1 + \beta_0 P_2(\cos \Theta_K)] \quad (2.13)$$

mit

$$\beta_0 = \frac{2[f_0(0,0) - f_0(1,1)]}{f_0(0,0) + 2f_0(1,1)} \quad (2.14)$$

$$\beta_0 = -\frac{[f_0(0,0) - f_0(1,1)]}{f_0(0,0) + 2f_0(1,1)} \quad (2.15)$$

für linear (2.14) bzw. zirkular polarisiertes und unpolarisiertes (2.15) Licht.

Während die dynamischen Funktionen  $f_0(0,0)$  und  $f_0(1,1)$  nur von  $|M_{j\Omega_i\Omega}|^2$  (vgl. 2.7) abhängen und durch Messung von  $\sigma(\Phi_K, \Theta_K)$  unter den Winkeln  $\Theta_K = 0$  und  $\Theta_K = \pi/2$  bestimmt werden können, sind die relativen Phasen des Matrix-Übergangselements  $M_{j\Omega_i\Omega}$  so nicht zugänglich. Diese Tatsache verhindert allerdings noch nicht ein *Vollständiges Experiment* nach Fano für das in dieser Arbeit beschriebene Messverfahren.

Der Anisotropie-Parameter der räumlichen Verteilung der Photofragmente  $\beta_0$  variiert bei reinen Dipol-Übergängen für linear polarisiertes Licht von 2 bis -1 und für zirkular polarisiertes Licht von -1 bis 1/2, wie bereits aus der klassischen Theorie bekannt.

## 2.3 Anwendung auf Natrium-Photofragmente

Im Fall der Dissoziation von Natriumjodid entstehen bei Anregung im UV oberhalb 300 nm Jod ( $j = 3/2, 1/2$ ) und Natrium ( $j=1/2$ ) Photofragmente von denen in diesem Experiment nur letztere beobachtet wurden. Der Drehimpuls  $j = 1/2$  lässt wegen  $K \leq 2j$  nur Multipolmomente bis  $K = 1$ , also Orientierung der Fragmente, zu. So ergibt sich nach [23] die Dichte-Matrix der Photofragmente der 0. Ordnung zu

$$\rho_{00} = \frac{1}{4\pi} [1 - \frac{1}{2}\beta_0 P_2 \cos \Theta] \quad (2.16)$$

mit  $\beta_0$  wie in 2.15 definiert und

$$\rho_{10}(\Theta_K, \Phi_K) = \frac{3\sqrt{3}\sigma_0}{4\pi} \left[ \alpha_1 \cos^2 \Theta_K + \frac{\gamma_1}{2} \sin^2 \Theta_K \right] \quad (2.17)$$

sowie

$$\rho_{11}(\Theta_K, \Phi_K) = -\frac{3\sqrt{3}}{4\pi\sqrt{2}\sqrt{2J+1}} \sin \Theta_K \cos \Theta_K e^{i\Phi_K} \left[ \alpha_1 - \frac{\gamma_1}{2} - \frac{i\gamma'_1}{2} \right] \quad (2.18)$$

für zirkular polarisiertes Licht.

Neben  $\beta_0$  tauchen 3 Parameter  $\alpha_1, \gamma_1, \gamma'_1$  auf, die als Anisotropie-Parameter der Orientierung bezeichnet werden. Sie stehen wie folgt in Beziehung zu den dynamischen Funktionen  $f_K(q, q')$ :

$$\alpha_1 = \frac{f_1(1, 1)}{2f_0(1, 1) + f_0(0, 0)} \quad (2.19)$$

$$\gamma_1 = \frac{2\text{Re}f_1(1, 0)}{2f_0(1, 1) + f_0(0, 0)} \quad (2.20)$$

$$\gamma'_1 = \frac{2\text{Im}f_1(1, 0)}{2f_0(1, 1) + f_0(0, 0)} \quad (2.21)$$

Die im Labor-System definierten Parameter haben daher eine klare physikalische Bedeutung bezüglich der Dissoziationsmechanismen. Während  $\alpha_1$  Beiträge der inkohärenten senkrechten Anregung charakterisiert, spiegeln  $\gamma_1$  und  $\gamma'_1$  kohärente Überlagerungen von parallelen und senkrechten Übergängen wieder. Allerdings trägt  $\gamma'_1$  nur zu dem Teil der Orientierung bei, der bei Integration über alle Rückstoßwinkel verschwindet. Reine parallele Anregung führt nicht zu einer Orientierung der Photofragmente.

Man kann also mit Hilfe der Anisotropie-Parameter das Verhältnis der parallelen und senkrechten Anteile  $j_{\parallel}$  und  $j_{\perp}$  zum Gesamtdrehimpuls  $j$  im Molekülsystem bezüglich der Rückstoßrichtung ausdrücken:

$$\alpha_1 = \frac{\langle (j_{\parallel})_z \rangle}{\sqrt{j(j+1)}} \quad (2.22)$$

$$\gamma_1 = \frac{\langle (j_{\perp})_z \rangle}{\sqrt{j(j+1)}} \quad (2.23)$$

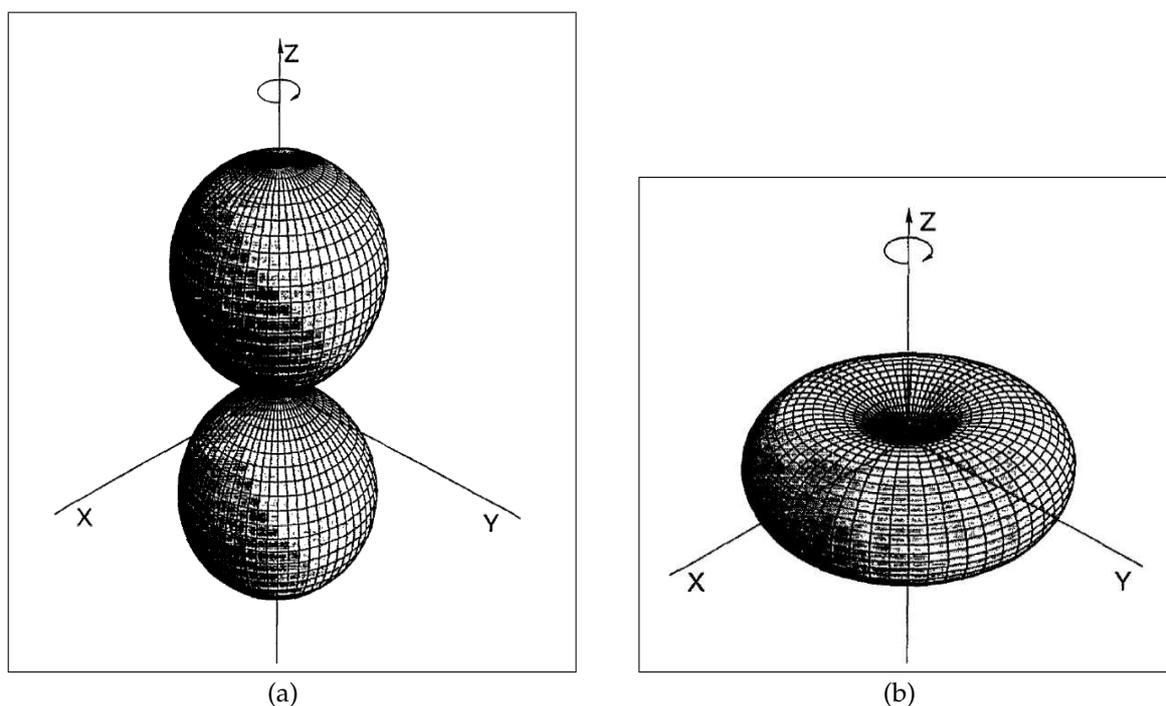


Abbildung 2.4: Winkelabhängigkeit des Erwartungswertes der Projektionen des Drehimpulses auf die Z-Achse für (a) inkohärente senkrechte Übergänge ( $\alpha_1$ ) und (b) einer kohärenten Überlagerung paralleler und senkrechter Übergänge ( $\gamma_1$ ).

## 2.4 Bestimmung der Intensitäten und Phasen

Wie die Gleichungen 2.14 und 2.15 sowie 2.19-2.21 zeigen, sind die praktischen Anisotropie-Parameter normalisierte Kombinationen von dynamischen Funktionen, in denen die gesamte Dynamik des Prozesses in der Photodissoziations-Matrix  $M_{j\Omega_i\omega}$  (Gl. 2.7) enthalten ist (Gl. 2.6). Die Matrixelemente charakterisieren die Anregungen einzelner Molekülzustände und können berechnet werden:

$$\langle \Psi_{n,1}^- | \hat{\mathbf{d}}_q | \Psi_0 \rangle = r_n e^{i\phi_n} \quad (2.24)$$

$r_n$  steht hier für die direkte optische Übergangswahrscheinlichkeit in einen der möglichen angeregten Molekülzustände. Im Fall von NaI sind es die Zustände  $n = A0^+$ ,  $1(I)$  und  $1(II)$ .

Benutzt man die Photodissoziations-Matrix in den dynamischen Funktionen  $f_k$ , so

lassen sich die Anisotropie-Parameter auch auf folgende Weise schreiben:

$$\beta_0 = \frac{2(r_{A0^+}^2 - r_{1(I)}^2 - r_{1(II)}^2)}{r_{A0^+}^2 + 2r_{1(I)}^2 + 2r_{1(II)}^2} \quad (2.25)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r_{1(I)}^2 - r_{1(II)}^2}{r_{A0^+}^2 + 2r_{1(I)}^2 + 2r_{1(II)}^2} \quad (2.26)$$

$$\gamma_1 = -\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{2r_{1(I)}r_{A0^+} \cos(\Delta\phi_{1(I),A0^+})}{r_{A0^+}^2 + 2r_{1(I)}^2 + 2r_{1(II)}^2} \quad (2.27)$$

$$\gamma_1' = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{2r_{1(I)}r_{A0^+} \sin(\Delta\phi_{1(I),A0^+})}{r_{A0^+}^2 + 2r_{1(I)}^2 + 2r_{1(II)}^2}, \quad (2.28)$$

mit der Phasendifferenz  $\Delta\phi_{1(I),A0^+}$  der Zustände 1(I) und  $A0^+$ . Mit der Bestimmung der Anisotropie-Parameter ( $\beta_0, \alpha_1, \gamma_1$ ) erhält man alle Informationen um die drei auftretenden unabhängigen Parameter  $r_{1(I)}/r_{A0^+}$ ,  $r_{1(I)}/r_{1(II)}$  und  $\Delta\phi_{1(I),A0^+}$  vollständig zu ermitteln, die die Dynamik der Photodissoziation beschreiben. Zu einem *Vollständigen Experiment* muss allerdings noch die Phasendifferenz  $\Delta\phi_{1(II),A0^+}$  bestimmt werden.

## 2.5 Das Detektions-Schema für Absorption und Dispersion

Nachdem in den Abschnitten 2.2 und 2.3 gezeigt wurde, wie Photofragmente nach der Dissoziation mit polarisierter Laserstrahlung molekulare Drehimpulszustände erben und u. a. in räumlichem Anisotropie-Verhalten widerspiegeln, soll jetzt darauf eingegangen werden, wie diese Ungleichverteilung methodisch ermittelt und beschrieben werden kann. Neben der direkten Bestimmung von Impulsen und Quantenzuständen von Atomen und Ionen durch Imaging-Verfahren etc. kann die Wechselwirkung mit Licht, insbesondere polarisierter Laserstrahlung genutzt werden. Dabei unterscheidet man zwischen resonanten und nicht-resonanten Techniken, die aber nach einem von Laloë und Cohen-Tannoudji entwickelten Formalismus<sup>1</sup> einheitlich beschrieben werden können.

---

<sup>1</sup>basierend auf dem Dichte-Matrix-Formalismus für dünne optische Schichten

### 2.5.1 Wechselwirkung von Licht und Photofragmente-Ensemble

Der hier nachgezeichnete Weg beginnt mit einem Ensemble von Teilchen - in diesem Fall ein Dampf neutraler Photofragmente - beschrieben durch Zustands-Multipol-Momente, und führt über die Wechselwirkung mit polarisierter, monochromatischer Strahlung, die durch Stokes-Parameter charakterisiert ist, zu Termen für Absorption und Dispersion nach Durchlaufen des optisch aktiven Mediums und eventuell eines Analysators. Alles läuft, wie im Folgenden skizziert wird, auf die Veränderung der Matrix der Licht-Polarisation, nach Passieren des optisch aktiven Mediums hinaus. Doch zuerst muss der Zustand des Ausgangs-Ensembles beschrieben werden, hier für Photofragmente im Grundzustand  $j_g$ :

$$\rho_{KQ}^{j_g} = \text{Tr}[\hat{\rho}^{j_g} \hat{T}_{KQ}(j_g j_g)] \quad (2.29)$$

Die so definierte Spur vernachlässigt die Nicht-Diagonal-Elemente in der Näherung geringer Licht-Intensitäten. Der benutzte Tensor-Operator  $\hat{T}_{KQ}(j_g j_g)$  beinhaltet Clebsch-Gordon-Koeffizienten des Ranges  $K$  und der Projektion  $Q$  auf die Z-Achse. Wegen seiner Irreduzibilität bietet er sich für Beschreibungen in wechselnden Koordinatensystemen an:

$$\hat{T}_{KQ}(j_g j_g) = \sum_{\mu, \mu'} \frac{\Pi_k}{\Pi_{j_g}} C_{j_g \mu K Q}^{j_g \mu'} \quad (2.30)$$

mit

$$\Pi_{XY\dots} = [(2X + 1)(2Y + 1)\dots]^{1/2} \quad (2.31)$$

Wie schon erwähnt, repräsentiert der Rang  $K$  Besetzung, Orientierung und Ausrichtung der magnetischen Sublevel für jeweils  $K = 0, 1, 2$ .

Das entlang der Z-Achse einfallende Licht kann nach der Feld-Theorie von Landau-Lifshitz durch eine 2x2-Matrix seiner Feldstärken  $\epsilon$  in kartesischen Koordinaten ausgedrückt werden:

$$\pi = \begin{pmatrix} \langle \epsilon_X \epsilon_X^* \rangle & \langle \epsilon_X \epsilon_Y^* \rangle \\ \langle \epsilon_Y \epsilon_X^* \rangle & \langle \epsilon_Y \epsilon_Y^* \rangle \end{pmatrix} = \frac{I}{2} \begin{pmatrix} 1 + S_1 & S_2 - iS_3 \\ S_2 + iS_3 & 1 - S_1 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

mit einer in zyklischer Basis definierten Licht-Matrix

$$\pi_{q_1 q_2} = \langle \epsilon_{-q_1} \epsilon_{-q_2}^* \rangle; \quad q_1, q_2 = \pm 1. \quad (2.33)$$

$S_1, S_2$  und  $S_3$  werden Stokes-Parameter genannt. Sie sind beliebt wegen der Einfachheit für die häufigen Fälle linear oder zirkular polarisierter Strahlung und ihrer direk-

ten Messbarkeit im Experiment. Mit ihnen kann die irreduzibele Licht-Matrix

$$\begin{aligned}\Phi_{KQ} &= \frac{1}{I} \sum_{q_1 q_2} (-1)^{1+q_1} C_{1q_1 1q_2}^{KQ} \langle \epsilon_{-q_1} \epsilon_{-q_2}^* \rangle \\ &= \frac{1}{I} \sum_{q_1 q_2} (-1)^{1+K+q_2} C_{1-q_1 1q_2}^{KQ} \langle \epsilon_{-q_1} \epsilon_{-q_2}^* \rangle\end{aligned}\quad (2.34)$$

einfache Formen für  $K = 0, 1, 2$  annehmen:

$$\begin{aligned}\Phi_{00} &= \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad \Phi_{10} = \frac{S_3}{\sqrt{2}}; \quad \Phi_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}}; \\ \Phi_{22} + \Phi_{2-2} &= -S_1; \quad \Phi_{22} - \Phi_{2-2} = -iS_2\end{aligned}\quad (2.35)$$

Wie verändern sich nun die Polarisations-eigenschaften des Lichts beim Durchqueren des optisch aktiven Mediums? Darüber geben die Polarisations-Matrizen von Anfangs- und Endzustand Auskunft:

$$\pi - \pi_I = -[G_A, \pi_1]_+ - i[G_D, \pi_I] \quad (2.36)$$

Im Kommutator [...] bzw. Anti-Kommutator [...] sind Absorption und Dispersion des Mediums durch Funktionen

$$G_A = \frac{1}{2}(G + G^+); \quad G_D = \frac{1}{2}(G - G^+) \quad (2.37)$$

mit

$$G \equiv [G_\omega(t)]_{ij} = \frac{2\pi N \omega l}{\hbar c} \int d^3 \mathbf{v} \frac{\text{Tr}[\rho^{jg}(\mathbf{v}, t), [(\mathbf{e}_i^* \mathbf{d})(\mathbf{e}_j \mathbf{d})]]}{-i(\omega - \omega_0 - \mathbf{k}\mathbf{v}) + \Gamma/2} \quad (2.38)$$

vertreten. Hier treffen die physikalischen Eigenschaften der analysierenden Strahlung (Polarisationsvektor  $\mathbf{e}$ , Frequenz  $\omega$ , Wellenvektor  $\mathbf{k}$ ) auf die Eigenschaften (elektrisches Dipolmoment  $\mathbf{d}$ , relative Rückstoß-Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$ , atomare Resonanzfrequenz  $\omega_0$ , Lebensdauer des angeregten Niveaus  $\Gamma$ ) der zu untersuchenden Teilchen mit der Konzentration  $N$  in der Wechselwirkungszone der Länge  $l$ .

Die Gleichungen 2.36 und 2.37 (Veränderung der Lichteigenschaften im optisch aktiven Dampf) können nun mit Hilfe der Zustands-Multipolmomente für Licht- (2.34) und Photofragmente-Matrix (2.29) in Tensor-Form gebracht werden:

$$I(\omega)\Phi_{KQ} - I_0(\omega)\Phi_{KQ}^0 = (-1)^{j_g + j_e + K} 3I_0 N l \sum_{K_0, k} \Pi_{K_0 k j_g} \times$$

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} k & 1 & 1 \\ j_e & j_g & j_g \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} K_0 & k & K \\ 1 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \\ & [L_A[\Phi_{K_0}^0 \otimes A_k(\omega)]_{KQ} + iL_D[\Phi_{K_0}^0 \otimes D_k(\omega)]_{KQ}] \end{aligned} \quad (2.39)$$

Der Faktor  $L_A = [1 + (-1)^{K+K_0+k}/2]$  ist nur für eine gerade Summe ( $K + K_0 + k$ ) von Null verschieden. Nur dann tritt magnetisch optischer Dichroismus, beschrieben durch das Tensor-Produkt  $[\Phi_{K_0}^0 \otimes A_k(\omega)]_{KQ}$  auf. Umgekehrt ergibt sich nur für ungerade Ergebnisse von ( $K + K_0 + k$ ) optisch magnetische Doppelbrechung der Photofragmente, ausgedrückt durch  $L_D = [1 - (-1)^{K+K_0+k}/2]$  und  $[\Phi_{K_0}^0 \otimes D_k(\omega)]_{KQ}$ . Dabei bildet das erwähnte Tensor-Produkt

$$[\Phi_{K_0}^0 \otimes A_k(\omega)]_{KQ} = \sum_{Q_0, q} C_{K_0 Q_0 k q}^{KQ} \Phi_{K_0 Q_0}^0 A_{kq}(\omega) \quad (2.40)$$

eine Summe von Clebsch-Gordon-Koeffizienten  $C_{K_0 Q_0 k q}^{KQ}$ , Licht-Matrix  $\Phi_{K_0 Q_0}^0$  und irreduziblem Absorptionswirkungsquerschnitt  $A_{kq}(\omega)$ , die über alle Anfangs-Licht-  $Q_0$  und alle Photofragmente-Polarisationen  $q$  läuft.

An dieser Stelle offenbaren sich die entscheidenden Messgrößen eines Experiments, das auf Wechselwirkung von polarisierter Strahlung mit einem optisch aktiven Dampf zur Bestimmung der Photofragmente-Dichtematrix und somit der dynamischen Funktionen setzt. Denn Absorptions- und Dispersions-Wirkungsquerschnitte

$$A_{kq}(\omega) = C \int d^3 \mathbf{v} \frac{\rho_{kq}^{k_g}(\mathbf{v}) \Gamma / 2}{(\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \mathbf{v})^2 + \frac{\Gamma^2}{2}} \quad (2.41)$$

$$D_{kq}(\omega) = C \int d^3 \mathbf{v} \frac{\rho_{kq}^{k_g}(\mathbf{v}) \cdot (\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \mathbf{v})}{(\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \mathbf{v})^2 + \frac{\Gamma^2}{2}} \quad (2.42)$$

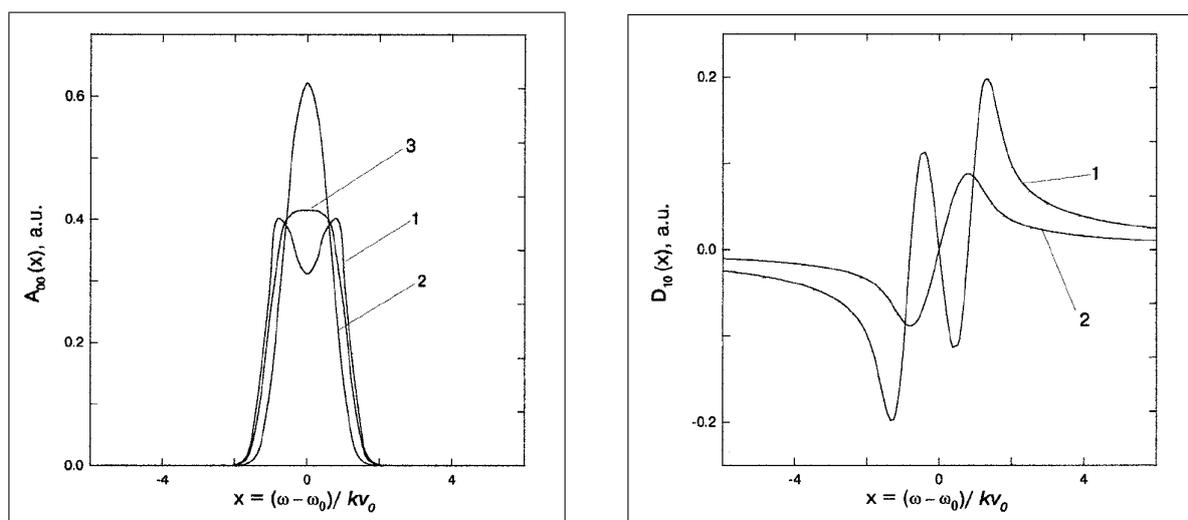
$$C = \frac{4\pi\omega |\langle j_g || d || j_e \rangle|^2}{3\hbar c \Pi_{j_g}}$$

können z. B. aus Doppler-Profil oder optisch magnetischem Dichroismus ( $A_{kq}$ ) und Doppelbrechungs-Effekten ( $D_{kq}$ ) eines darauf ausgerichteten Experiments extrahiert werden.

## 2.5.2 Geometrie-Anpassung

Die resonante Messung von  $A_{10}$  mit Hilfe des optisch magnetischen Dichroismus setzt eine senkrechte Geometrie<sup>2</sup> und einen Zirkular-Analysator vor dem Detektor voraus.

<sup>2</sup>bezieht sich auf die Ausbreitungsrichtungen des dissoziierenden und analysierenden Lasers



(a) Absorptionswirkungsquerschnitt  $A_{00}$  von (1) durch senkrechte Übergänge erzeugte Photofragmente ( $\beta_0 = 1/2$ ), (2) durch parallele Übergänge erzeugte Photofragmente ( $\beta_0 = 1$ ) und bei (3) isotroper Verteilung ( $\beta_0 = 0$ ).

(b) Dispersionswirkungsquerschnitt  $D_{10}$  durch (1) inkohärente Anregung ( $\alpha_1 = 1/(2\sqrt{3})$ ) und (2) kohärente Anregung ( $\gamma_1 = 1/4$ ) erzeugte Photofragmente.

Abbildung 2.5: Absorptionswirkungsquerschnitt  $A_{00}$  (a) und Dispersionswirkungsquerschnitt  $D_{10}$  (b) in Abhängigkeit der relativen Verstimmung des Proben-Lasers zur Resonanz des Na- $D_1$ -Übergangs nach [23]

Im hier beschriebenen Experiment reicht die Bestimmung von  $A_{00}$  durch Analyse des eindimensionalen Doppler-Profiles aus, für die kein Analysator vor dem Detektor nötig ist. Dabei spielt die gewählte Geometrie, d. h. die Ausbreitungsrichtung der Proben-Strahlung bezüglich der durch die dissoziierende Strahlung vorgegebenen Z-Achse, nur eine Rolle für die Extraktion des Anisotropie-Parameters  $\beta_0$ . Die graphische Darstellung von 2.41 für  $A_{00}$  ist in Abbildung 2.5(a) gezeigt. Man erkennt, dass allein aus dem Doppler-Profil der untersuchten Photofragmente eine Unterscheidung der Anregungsarten (parallel oder senkrecht), d. h. der Stellung der Moleküle zur Ausbreitungsrichtung<sup>3</sup> der polarisierten dissoziierenden Strahlung getroffen werden kann.

Für Natrium-Photofragmente mit Drehimpuls  $j = 1/2$  und (zur Y-Achse) parallelen Anregungs- und Abfrage-Lasern kann die Orientierung  $D_{10}$  mit linear polarisiertem nicht-resonantem Licht ermittelt werden, indem in Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes, die zeitliche Variation der Drehung der Polarisationsachse hinter dem optisch aktiven Dampf, also die Dispersion, beobachtet wird. Alle weiteren Beiträge zur Photofragmente-Dichte-Matrix  $\rho_{kq}^{k_g}(\mathbf{v})$  verschwinden. Abbildung 2.5(b) zeigt

<sup>3</sup>nach Konvention bei zirkular polarisiertem Licht. Bei linear polarisiertem Licht ist der Vektor des elektrischen Feldes Bezugsgröße.

die Komposition aus kohärenter und inkohärenter Anregung einzelner Molekülniveaus in der Dispersion der Photofragmente.

### 2.5.3 Geschwindigkeitsabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte

In den Gleichungen 2.41 und 2.42 (Seite 29) ist noch keine Aussage über die Geschwindigkeitsverteilung der Photofragmente  $\mathbf{p}$  aufgrund der Ausgangs-Impulse der Moleküle getroffen worden. Bei einer isotropen Verteilung der Impulse kann die Photofragmente-Dichte-Matrix als

$$\rho_{kq}^j(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^3 f(p) \sigma_{kq}^j(\Phi, \Theta) \quad (2.43)$$

ausgedrückt werden, wobei der differentielle Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{kq}^j(\Phi, \Theta)$  bereits mit dem totalen  $\bar{\sigma}_{00}$  normiert ist. In der Funktion  $f(p)$  ist die Verteilung der Fragmente bezüglich ihrer Rückstoßwinkel nach der Dissoziation angegeben. Die angenommene Isotropie degeneriert  $f(p)$  zu einer einfachen Boltzmann-Verteilung

$$f(p) \approx \frac{1}{p_0^2 \sqrt{2\pi s_0^2}} e^{-(p-p_0)/2s_0^2} \quad (2.44)$$

mit der Halbwertsbreite  $s_0^2$  der Geschwindigkeiten der Ausgangsmoleküle um den mittleren Impuls  $p_0$ .

Diese Annahmen lassen sich aber nur für (im Vergleich zu den kinetischen Energien der Fragmente nach der Photodissoziation) kleine Geschwindigkeiten der Moleküle und bei einer ungerichteten Molekülbewegung rechtfertigen. Beides trifft auf ein Molekülstrahl-Experiment mit Fragment-Geschwindigkeiten, die im Mittel nur um einen Faktor drei größer sind als die Anfangsgeschwindigkeiten der Moleküle, allenfalls in grober Näherung zu. Abhilfe kann ein gerichteter Faktor  $\mathbf{g} = g(\Theta)$  für die Ausgangsgeschwindigkeiten der Moleküle schaffen, der bereits von Korovin et al. [27] benutzt wurde, obwohl dieses Experiment in einer Quarzzelle durchgeführt wurde.

Auch der vergleichsweise langlebige  $A0^+$ -Zustand beeinflusst die Geschwindigkeitsverteilung der Photofragmente zusätzlich, da die Moleküle im Potentialwall zwischen Coulomb-Abstoßung kleiner Kernabstände und ionischer Asymptote eine Lebensdauer im Picosekunden Bereich, ausreichend für Rotationsbewegungen, besitzen [15]. Hierfür zeichnet, wie schon in Kapitel 2.1 erwähnt, die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung im Hundschen Fall c und die daraus resultierende Vermiedene Kreuzung von kovalent asymptotischem Potential und ionischem Grundzustand verantwortlich.

## 2.6 Der Einfluss der Hyperfeinstruktur von Na

Ohne Beachtung blieb auf den zurückliegenden Seiten die Tatsache, dass Natrium-Photofragmente neben dem Hüllen-Drehimpuls  $j = 1/2$  auch einen Kernspin  $I = 3/2$  besitzen. Im vorliegenden Fall der ls-Kopplung ist also eigentlich die Quantenzahl  $F$  des Gesamtdrehimpulses zu betrachten wenn atomare Übergänge benutzt werden, um Quantenzustände der Photofragmente zu proben.

Die in diesem Experiment verwendete Natrium  $D_1$ -Linie zeigt unter dem Einfluss des Kernspins eine Hyperfeinstruktur, die sowohl Grund- ( $^2S_{1/2}$ ) als auch angeregten Zustand ( $^2P_{1/2}$ ) in zwei neue benachbarte  $F = 1, 2$ - Niveaus aufspaltet. Der energetische Abstand der Hyperfeinstrukturkomponenten im Grundzustand beträgt  $17,19610 \pm 0,00007 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Korrektur der vorgestellten theoretischen Betrachtung ist nötig. Sie wurde 2005 von O. Vasyutinskii durchgeführt [28]. An dieser Stelle sollen kurz Annahmen und Weg skizziert und das Ergebnis gezeigt werden.

Ausgangspunkt der Überlegung ist Gleichung 2.29 (Seite 27), die nun um den Gesamtdrehimpuls  $J$  erweitert wird:

$$\rho_{KQ}^{F,F'} = \sum_{K_1, K_2} [(2F+1)(2F'+1)(2K_1+1)(2K_2+1)]^{1/2} \times \left\{ \begin{matrix} J & J & K_1 \\ I & I & K_2 \\ F & F' & K \end{matrix} \right\} [\rho_{K_1}^J \otimes \rho_{K_2}^I]_{KQ} \quad (2.45)$$

mit

$$[\rho_{K_1}^J \otimes \rho_{K_2}^I]_{KQ} = \sum_{q_1, q_2} C_{K_1 q_1 K_2 q_2}^{KQ} \rho_{K_1 q_1}^J \rho_{K_2 q_2}^I \quad (2.46)$$

$C_{K_1 q_1 K_2 q_2}^{KQ}$  sind die bekannten Clebsch-Gordon-Koeffizienten, die Ränge  $K_1$  und  $K_2$  beziehen sich auf Gesamtdrehimpuls  $J$  und Kernspin  $I$ .

Mit Hilfe von Annahmen über das Zeitverhalten der „Instantanen Dissoziation“, und der Hyperfeinstrukturwechselwirkung können Vereinfachungen gemacht werden, die Aussagen über  $J$  und  $I$  zulassen:

- Die „Instantane Dissoziation“ verläuft viel schneller als die  $J$ - $I$ -Wechselwirkung, so dass zwar  $J$ -polarisierte Fragmente entstehen, deren Kernspin aber ungerichtet bleibt.
- Es gibt keine Kohärenz zwischen den einzelnen Hfs-Zuständen: Es kann also  $F = F'$  angenommen werden.

Gleichung 2.45 kann jetzt so formuliert werden:

$$\rho_{KQ}^F = (-1)^{J+F+K+I} \frac{(2F+1)}{(2I+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} J & J & K \\ F & F & I \end{array} \right\} \rho_{KQ}^J \quad (2.47)$$

Die schon beschriebenen Absorptions- (2.41) und Dispersions-Wirkungsquerschnitte (2.42) ergeben sich dann unter den in Kapitel 2.5.2 beschriebenen experimentellen Geometrien zu

$$A_{00}^{F_g}(\omega) = C' \frac{|\langle F_e \parallel d \parallel F_g \rangle|^2}{\sqrt{2F_g+1}} \int d^3\mathbf{v} \frac{\rho_{00}^{F_g}(\mathbf{v}) \Gamma/2}{(\Delta\omega - \mathbf{k}\mathbf{v})^2 + \Gamma^2/4} \quad (2.48)$$

$$D_{10}^{F_g}(\omega) = C' \frac{|\langle F_e \parallel d \parallel F_g \rangle|^2}{\sqrt{2F_g+1}} \int d^3\mathbf{v} \frac{\rho_{10}^{F_g}(\mathbf{v}) (\Delta\omega - \mathbf{k}\mathbf{v})}{(\Delta\omega - \mathbf{k}\mathbf{v})^2 + \Gamma^2/4} \quad (2.49)$$

### 3 Experimenteller Aufbau

In Anlehnung an die experimentellen Arbeiten von Oleg Vasyutinskii et al. am Ioffe Institut der Russischen Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg wurde der Versuchsaufbau am Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik (IAPF) der TU-Berlin möglichst ähnlich gestaltet. Wegen der bereits vorhandenen Erfahrungen im Bereich von Atom- und Molekülstrahlöfen und der Möglichkeit, auf Teile von vorhandenen Farbstoff-Lasersystemen zurückgreifen zu können, fiel die Standortwahl jedoch auf die Berliner Labore. In einigen Punkten wurden wesentliche Veränderungen am Experiment vorgenommen, an erster Stelle die Untersuchung von Natriumjodid anstelle von Rubidiumjodid. Wichtigste methodische Unterschiede sind die Verwendung von abstimmbaren Laser-Systemen sowohl für das Dissoziations- als auch das Proben-Licht, ein effusiver Molekülstrahlöfen und eine veränderte Geometrie in der Wechselwirkungszone.

Obwohl das von O. Vasyutinskii entwickelte Prinzip des Experiments - die Messung Spin-polarisierter Photofragmente mit Hilfe des Faraday-Effekts - unverändert geblieben ist, haben die in diesem Kapitel beschriebenen technischen Neuerungen zu einer zweijährigen Vorbereitungsphase geführt, in der der Versuchsaufbau vollständig neu entwickelt wurde. Neue Erfahrungswerte mussten insbesondere wegen der Umstellung auf eine abstimmbare UV-Licht-Quelle und der Nutzung eines Ofens anstelle einer beheizbaren Quarzglaszelle gewonnen werden. Durch das Fehlen einer ausreichenden finanziellen Ausstattung<sup>1</sup> konnten notwendige Anschaffungen vor allem für das neue UV-Dissoziations-Lasersystem nicht getätigt werden, so dass auf Altgeräte des Fachbereichs/Instituts zurückgegriffen werden musste. Mangelnde Wartung und Pflege dieser Geräte haben die Wiederinbetriebnahme erheblich erschwert, Faktoren wie Alter und Abnutzung verhindern bisher Leistungen im spezifizierten Bereich, vor allem beim verwendeten Excimer-Laser.

In den folgenden Abschnitten wird näher auf die einzelnen Komponenten des Setups und ihre Funktion eingegangen, sowie Grenzen und Verbesserungsmöglichkeiten aufgezeigt.

---

<sup>1</sup>nach der Ablehnung eines von D. Zimmermann und O. Vasyutinskii gestellten Antrags bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) auf Förderung des Projekts im Jahre 2002

## 3.1 Überblick

Der experimentelle Aufbau wurde am IAPF an der Technischen Universität Berlin realisiert. Abbildung 3.1 zeigt einen Überblick der benutzten Komponenten. Diese lassen sich grob unterteilen in ein jeweils abstimmbares Pump- und Probe-Lasersystem, die Vakuumkammer mit Molekülstrahlofen und Detektionseinheit sowie die elektronischen Geräte zur Steuerung des Messablaufs und Aufzeichnung der Daten.

## 3.2 UV-Dissoziations-Lasersystem

Zur Erzeugung der für die Photodissoziation notwendigen Laserpulse der Wellenlängen 240 - 370 nm wird ein Excimer gepumpter abstimmbarer Farbstofflaser der Firma Lambda Physik (Göttingen) mit anschließender Frequenzverdopplung (SHG<sup>2</sup>) benutzt. Der Excimer-Laser (Lambda Physik - LPX 205i) emittiert mit einer Xenonchlorid-Gasfüllung bei 308 nm Pulse mit einer Energie von ca. 250 mJ und 10 ns Dauer bei einer Repetitionsrate von 8 Hz. Das Strahlprofil ist oval bis rechteckig mit einer Fläche von 50 x 20 mm und fast homogener Intensitätsverteilung. Typischerweise schwankt die Pulsenergie um ca. 20 Prozent und nimmt über einen Bereich von mehreren tausend bis einigen zehntausend Pulsen kontinuierlich ab, während sich die Gasmischung verbraucht.

Die UV-Laserpulse des Excimers pumpen einen FL 2002 Farbstofflaser der Firma Lambda Physik, ein abstimmbares zweistufiges System mit Oszillator/Vorverstärker- und Verstärker-Küvette. Je nach gewünschter Wellenlänge sind folgende Farbstoffe zum Einsatz gekommen<sup>3</sup>: Coumarine 307 (500 nm), Rhodamin 6G (580 nm), Rhodamin B (610 nm), DCM (640 nm), Pyridin 1 (712 nm), Pyridin 2 (740 nm). Als Lösungsmittel wird ausschließlich Propylencarbonat (PC) benutzt, das zwar eine größere Viskosität als Methanol aufweist aber weniger giftig und nicht flüchtig ist. Die spezifizierte Effizienz variiert zwischen 12 und 17 Prozent, in der Praxis wurde aber nie mehr als 10 Prozent erreicht. Ein geblatztes Gitter mit 600 Strichen pro mm dient als wellenlängenselektives Element im Resonator zwischen den zwei Durchläufen (Oszillation, Vorverstärkung) durch die vordere Küvette. In Abhängigkeit von der geforderten Wellenlänge wird die vierte oder fünfte Ordnung des Gitters benutzt. Da die Polarisation hinter dem Resonator nur ca. 70 % beträgt, wurde ein Polarisationsfilter vor der Verstärkerküvette installiert. Durch sorgfältige Justage kann bei geringen Leistungsverlusten im einstelligen Prozentbereich eine mindestens 95 prozentige Polarisation

---

<sup>2</sup>Second Harmonic Generation

<sup>3</sup>nach Wellenlängen aufsteigend sortiert, in Klammern die Center-Wellenlänge laut Radiant Dyes: [http://www.radiant-dyes.com/products/Laser\\_Dyes/Dyes/exc\\_dye.jpg](http://www.radiant-dyes.com/products/Laser_Dyes/Dyes/exc_dye.jpg)

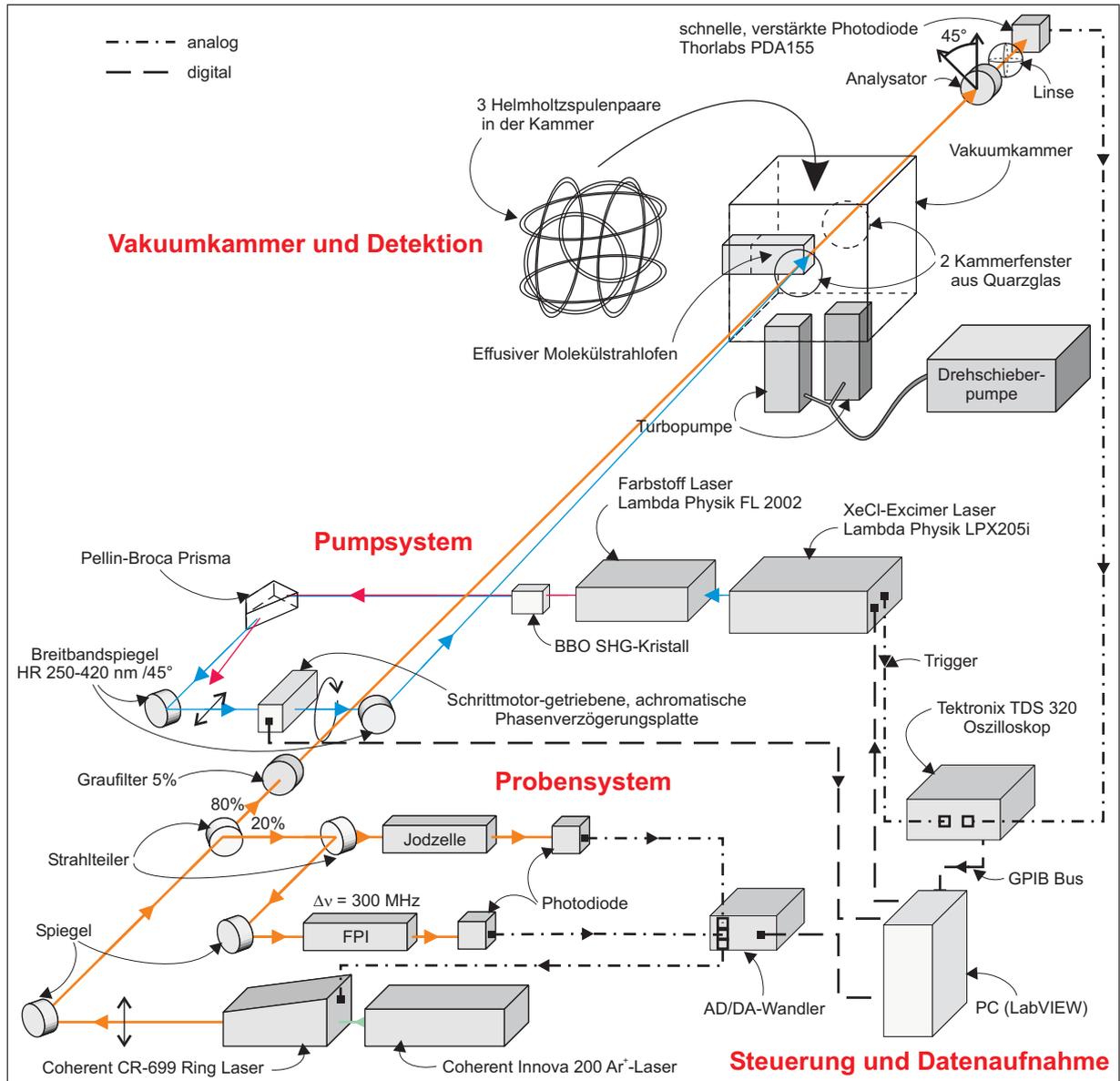


Abbildung 3.1: Überblick über den verwendeten experimentellen Aufbau zur Messung des Doppler-Profiles und der Spin-Polarisation von Na-Photofragmenten nach Photodissoziation von NaI.

am Ausgang des Farbstofflasers erzielt werden. Die Halbwertsbreite der erzeugten Laserpulse liegt unter 0,1 nm, bei einer Pulslänge und Energie von 20 ns bzw. 10 bis 30 mJ. Das Strahlprofil ist rund mit gaussförmiger Intensitätsverteilung und einem Durchmesser von ca. 2 mm.

Die Frequenzverdoppelung wird mit einem unbeschichteten  $\beta$ -Bariumborat CPM Kristall (BBO Typ 1) der Firma Linos durchgeführt. Bei den mit dem Farbstofflaser erzielten relativ hohen Leistungsdichten ist eine Konversionseffizienz von 15 Prozent ohne Schwierigkeiten zu erreichen, die Probleme entstehen allerdings in der nachfolgenden Optik zur Trennung von Grund- und Oberwelle. Als einzig praktikable Möglichkeit hat sich bei Oberwellenlängen im UV und Pulsenergien größer 0,1 mJ die Verwendung eines Quarz-Pellin-Broca-Prismas herausgestellt, wenn eine Trennung zuverlässig und ohne größeren Justage-Aufwand bei unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt werden soll.

Mit Hilfe einer achromatischen  $\lambda/4$ -Platte aus Quarz wird die linear polarisierte Oberwelle in zirkular polarisiertes Licht gewandelt, die Händigkeit kann durch eine Drehung der Platte um 90 Grad getauscht werden. In der Praxis ist die Drehung durch einen Schrittmotor realisiert worden. Zum Einjustieren der  $\lambda/4$ -Platte wird diese mit Hilfe eines Spiegels doppelt durchstrahlt und anschließend nach einem Analysator das Minimum der Intensität gesucht. Dabei wurde eine Auslöschung besser als  $10^{-3}$  erreicht.

### 3.3 Probe-Lasersystem

Die Natrium-D<sub>1</sub>-Linie bei einer Center-Wellenlänge von 589,6 nm ( $16956,17 \text{ cm}^{-1}$ ) ist mit kommerziellen verstimmbaren Diodenlasern zur Zeit noch nicht erreichbar. Wegen ihrer guten Leistungs- und Wellenlängenstabilität wären sie erste Wahl für die Anforderungen dieses Experiments.

An ihrer Stelle wird ein Argon-Ionen-Laser (Innova 200) gepumpter Farbstofflaser (CR-699) der Firma Coherent benutzt. Im single-mode-Betrieb liefert das System betrieben mit dem Farbstoff Rhodamin 6G bei 6 W Pumpleistung (514 nm) einige hundert Milliwatt (typischerweise 500 mW) Ausgangsleistung mit einer Bandbreite von ca 10 MHz. Das angeschlossene elektronische Steuergerät des CR-699 ermöglicht eine Frequenzstabilisierung des Lasers im Bereich von 30 Minuten, danach macht sich die thermische Drift bemerkbar. Einer internen oder externen Spannungsrampe folgend, kann die Einheit die Frequenz des Dye-Lasers (Farbstofflasers) um maximal 30 GHz verstimmen. Center-Frequenz und Größe des Scan-Bereichs sind einstellbar.

#### 3.3.1 Referenz-System

Mit Hilfe eines Strahlteilers werden 20 % der Ausgangsleistung ausgekoppelt und einem Scanning-Fabry-Perot-Interferometer (Scanning-FPI), einem festen FPI (freie Spektralbreite: 300,00 MHz) und einer unbeheizten Jodzelle zugeführt. Die Absorptionssignale von FPI und Jodzelle werden im eigentlichen Messprozess während des Scan-Vorgangs des Farbstoff-Lasers mit Hilfe von Foto-Dioden aufgezeichnet, um später die Qualität des Scannens und den genauen Verstimmungsbereich bestimmen zu können. Modensprünge sowie plötzliche Leistungsveränderungen, die zu einer Verfälschung des Messsignals führen, können so ausgeschlossen werden.

#### 3.3.2 Strahlführung

Der Laserstrahl mit der verbleibenden Gesamtleistung von 80 % wird durch ein System aus drei Spiegeln in die Wechselwirkungszone eingespiegelt. Um Sättigungseffekte zu vermeiden, befindet sich ein Schott-Graufilter mit einer Transmittivität von 5 % im Strahlengang. Mit einem Durchmesser von 7 mm tritt der Strahl durch ein Quarzglas-Fenster in die im folgenden beschriebene Vakuumkammer ein.

### 3.4 Vakuumkammer

Die eigentliche Wechselwirkungszone des Experiments befindet sich in einer kubischen Edelstahl-Vakuumkammer mit Kantenlänge 50 cm. Alle Seiten der Kammer mit Ausnahme der Bodenfläche sind mit zentrischen Anschlussmöglichkeiten für Fenster etc. versehen, der Deckel liegt durch einen Gummiring gedichtet auf der Kammer und ist ebenfalls mit einem Flansch versehen. Zusätzlich werden fünf weitere Flansche für elektrische Durchführungen, Druckmessung und Kühlung benutzt.

Während der Molekülstrahlofen seitlich befestigt ist und in die Kammermitte hineinragt gibt es an Vorder- und Rückseite Quarzglasfenster als Eintritt für die Laserstrahlen, sowie ein Plexiglas-Sichtfenster gegenüber des Ofens. Zwei Turbo-Molekular-Pumpen mit einer Drehschieber-Vorpumpe erzeugen ein Vakuum von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar unter Zuhilfenahme einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfalle.

Im Inneren ist ein Gestell mit drei Helmholtz-Spulen-Paaren mit je 100 Windungen installiert, um das Erdmagnetfeld zu kompensieren und ein definiertes senkrechtes<sup>4</sup> Feld zu erzeugen. Aus Gründen der Geometrie variiert der Durchmesser der Spulen für die x, y und z-Komponente (33, 43 und 38 cm). Bei Strömen von 8, 1117 und 24 mA (x, y, z) werden Magnetfeldstärken von  $3,3 \pm 0,5$ ,  $10,0 \pm 0,5$  und  $467,2 \pm 0,5$  T erreicht.

---

<sup>4</sup>bezüglich des Laborsystems

Im Rahmen der Genauigkeit und Stabilisierung der benutzten Spannungsquellen sind so die x- und z-Komponente des Erdmagnetfeldes zu Null kompensiert, während in y-Richtung ein homogenes Magnetfeld definierter Stärke anliegt. Der räumliche Bereich der messbaren Homogenität erstreckte sich über ein Volumen von ein bis zwei Kubikzentimetern in der geometrischen Mitte der Spulen-Paare. Die Magnetfeldstärken sowie die Homogenität wurden mit einer dreidimensionalen Magnetfeldsonde der Firma Bartington Instruments Ltd. gemessen. Aufgrund der räumlichen Anordnung der Sonden im Messkopf können die drei Komponenten nie am gleichen Ort bestimmt werden sondern sind um jeweils 2 bis 3 cm versetzt. Diese und andere Details zur Bestimmung der Magnetfeld-Stärke sind in [29] beschrieben.

### 3.5 Molekülstrahl-Ofen

Im Bereich maximaler Homogenität des erzeugten Magnetfeldes befindet sich die Austrittsöffnung des Molekülstrahl-Ofens. Die hier verwendete Konstruktion ist ein zweiteiliger, widerstandsbeheizter, effusiver Ofen, der mit einem Keramikrohr von 25 mm Innendurchmesser umgeben ist. Rohr mit innen liegendem Ofen sind auf einer wassergekühlten Basisplatte<sup>5</sup> montiert, die mit Hilfe einer Stahlstange direkt am Flansch befestigt ist.

Der vordere Teil des Ofens besteht aus einem Salz-Reservoir mit einer einkanaligen Düse des Aspektverhältnisses 1/20, in diesem Fall ein 20 mm langer Kanal des Durchmessers ein Millimeter. Laut [30] hängt das Strahlprofil eines effusiven Ofens lediglich von der Anzahl der Kanäle und ihrem Aspektverhältnis ab. Mit zunehmender Kanal-länge bei gleich bleibendem Durchmesser sinkt die Divergenz des Molekülstrahls, eine weitere Verbesserung bringt die Verwendung von vielen Kanälen auf kleiner Oberfläche. Die Experimente mit einem neuen Viel-Kanal-Ofen sind zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen (siehe auch Kapitel 6.2, Seite 78).

Dieser gesamte zylindrische Edelstahl ist mit bifilarem Heizdraht der Firma Thermo-coax gewickelt und weist eine axiale Nut für einen Temperaturfühler auf. Der hintere Teil fungiert als Verschluss und ist durch ein Swagelok<sup>TM</sup>-Endstück realisiert, an dessen Schlüsselfläche ein Edelstahl-Vollrohr angeschweißt ist, um Oberfläche für die Wicklungen eines weiteren Heizdrahtes zu bieten. Eine Bohrung an der Schlüsselfläche ermöglicht den Einsatz eines zweiten Thermoelements zur Kontrolle der Temperatur am Endstück.

Im Betrieb wird das Reservoir mit 2 bis 3 g Salz (Reinheit 99,5 %, Bezug: Neolab<sup>6</sup>

<sup>5</sup>Der Ofen ist ursprünglich als Überschall-Molekülstrahl-Ofen von R. Brühl und D. Schwarzhan aus der Arbeitsgruppe Dieter Zimmermann konstruiert und für dieses Experiment modifiziert worden.

<sup>6</sup>Neolab: <http://www.neolab.de>

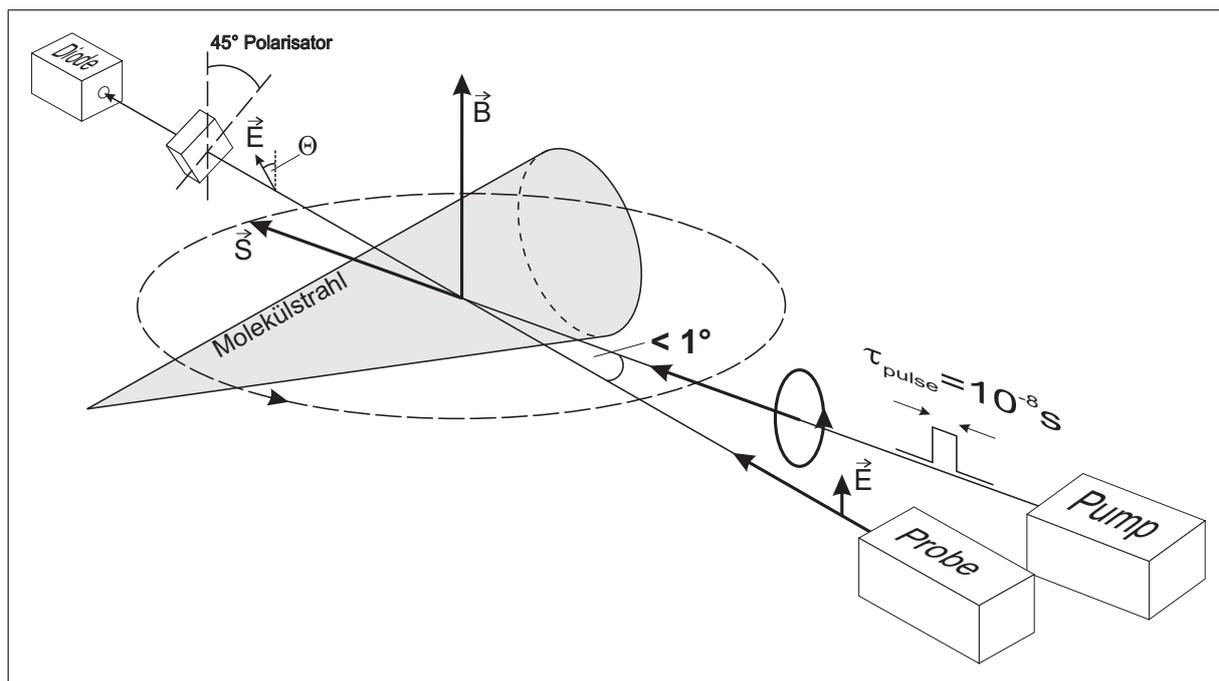


Abbildung 3.2: Die Geometrie in der Wechselwirkungszone

GmbH) befüllt und auf eine Temperatur von ca. 650°C geheizt. Dabei entsteht in Näherung nach [31] ein Dampfdruck von 3 bis 4 mbar im Salz-Vorratsbehälter. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von Natriumjodid muss der Ofen nach dem Befüllen sofort angeflanscht und die Kammer evakuiert werden, ebenso erlaubt die verbleibende Restfeuchtigkeit in der Vakuumkammer und die damit verbundene Bildung von Natriumhydroxid keine weitere Verzögerung vor dem Messprozess.

### 3.6 Wechselwirkungszone und Detektion

Vor dem Ende der einkanaligen Ofen-Düse treffen sich die Strahlen des gepulsten UV-Dissoziations- und des kontinuierlichen Proben-Lasers unter einem Winkel von einem Grad. Senkrecht dazu steht das räumlich homogene Magnetfeld der Helmholtz-Spulen und der Molekülstrahl. Abbildung 3.2 auf Seite 40 erläutert die Geometrie.

Während die UV-Laserpulse hinter dem Austrittsfenster der Kammer geblockt werden, fällt der kontinuierliche Proben-Strahl nacheinander auf einen unter 45° stehenden Analysator (Polarisationsfilter), einen Interferenz-Kammfilter für die Wellenlänge der Natrium-D-Linie und eine Linse, die ihn auf die ein Quadratmillimeter grosse sensitive Fläche einer Si-PIN-Photodiode fokussiert. Zur Verwendung kommt eine kommerzielle Diode der Firma Thorlabs (PDA155) mit einer Bandbreite von 50 MHz

und integriertem Verstärker. Die Intensität des Proben-Lasers erzeugt ein DC-Signal von ein bis zwei Volt am Ausgang der verstärkten Photodiode. Das Absorptionssignal nach einem UV-Puls macht davon 10 bis 20 % aus, das Dispersionssignal liegt bei einigen Prozent.

### 3.7 Messprinzip

Das Prinzip dieses Experiments beruht auf der Untersuchung Spin-polarisierter Photofragmente durch den Faraday-Effekt bei gleichzeitiger Vermessung des Doppler-Profiles zur Bestimmung ihrer räumlichen Verteilung. Im Molekülstrahl wird durch Wechselwirkung mit UV-Laser-Pulsen der zu untersuchende Photodissoziationsprozess ausgelöst, in Zuge dessen neutrale<sup>7</sup> Fragmente hoher kinetischer Energie entstehen. Dabei spielt die Stellung der Molekülachse zur Ausbreitungsrichtung des zirkular polarisierten Dissoziations-Lasers für die Übertragung des Drehimpulses des Photons auf das Target eine entscheidende Rolle.

Durch Verstimmen des kontinuierlichen Proben-Lasers über die Natrium-D<sub>1</sub>-Linie kann in Absorption das Doppler-Geschwindigkeitsprofil und damit die räumliche Verteilung der Natrium-Photofragmente bestimmt werden. Gleichzeitig bewirkt ein von außen angelegtes Magnetfeld eine Präzession des Spins der Natrium Atome. Durch die zeitliche Veränderung der Ausrichtung der Atomhüllen variiert die optische Dichte der Photofragmente bezüglich einer festen Labor-Koordinate. Die doppelbrechende Eigenschaft wird als paramagnetischer Faraday-Effekt bezeichnet und zeigt sich in der Drehung der Polarisationsachse einfallender polarisierter elektromagnetischer Strahlung. Das so genannte Dispersionssignal kann aus der Absorption extrahiert werden, wenn eine Polarisator (Analysator) unter 45° in den Strahlengang des Proben-Lasers gebracht wird. Die Präzession der Spin-polarisierten Photofragmente wird als Intensitätssoszillation im Absorptionssignal sichtbar, ihre Stärke zum Zeitpunkt  $t_0$  (direkt nach der Photodissoziation) ist ein Maß für die Anzahl der so ausgerichteten Atome.

Bei alternierender Händigkeit des zirkular polarisierten UV-Dissoziationslichts wechselt gerade die Richtung der Spins in der Natrium-Atomhülle und damit die Phase der Präzession/Oszillation. Die Subtraktion eines solchen Signalpaares ergibt das reine Oszillationssignal, die Summation das Absorptionssignal. Die Dispersionskurve ergibt sich aus den Anfangsintensitäten der Oszillationen in Abhängigkeit von der Verstimmung des Proben-Lasers. In ihr spiegeln sich sowohl die Anregungsarten als auch die "Geometrie der Übergänge" wie in Kapitel 2.2 ab Seite 18 beschrieben, also

<sup>7</sup>Die verwendeten UV-Laserpulse der Wellenlängen 315 bis 370 nm führen nicht zur Ionisation der Fragmente.

die Struktur des Prädissoziationsprozesses wider.

## 3.8 Messprogramm

### 3.8.1 Das LabView-Programm

Parallel zum Aufbau des Experiments wurde von Waldemar Unrau die Ablaufsteuerung der Messung in LabView™realisiert. Die zentralen Komponenten bilden dabei der Mess-Computer und ein digitales Oszilloskop der Firma Tektronix (TDS320) zur Erfassung des Signals der PIN-Photodiode. Beide Geräte kommunizieren über GPIB (IEEE-488<sup>8</sup>), d. h. es erfolgen sowohl Steuerungskommandos als auch Datenaustausch über diese Schnittstelle. Um alle Funktionen eines Oszilloskops mit LabView™ansprechen zu können, wird ein dezidiertes Schnittstellenprotokoll namens VISA<sup>9</sup> verwendet, das die Anpassung an den Funktionsumfang des benutzten Oszilloskops besorgt.

Das von W. Unrau entwickelte LabView-Programm PEMP<sup>10</sup> ist ein semi-Echtzeit-Skript, d. h. es benutzt den internen PC-Bus-Takt zur Zeitsteuerung und wird durch die CPU des PC ausgeführt, läuft also nicht auf einem speziell von NI vorgesehenen Real-time-Interface. Damit ist eine Echtzeit-Funktionalität nur bei ausreichender Prozessorleistung gegeben und eine vollständige Synchronisation zum Bus-Takt nahezu ausgeschlossen.

PEMP kontrolliert eine Messung durch Ausgabe einer Rampenspannung an die Steuereinheit des Proben-Lasers. Dabei kann der Benutzer die Anzahl der Messpunkte im Scanbereich<sup>11</sup> und die maximal (+5 V) und minimal (-5 V) auszugebene Spannung festlegen. Zusätzlich kann die Schrittweite der Rampenspannung definiert werden, um die Anzahl der Aufnahmepunkte für Jod-Zelle und FPI zwischen zwei Messpunkten zu bestimmen.

An einem Messpunkt kann der im Folgenden beschriebene Vorgang mehrfach durchgeführt werden (Stichwort Daten-Mittelung), diese Option hat sich aber als nicht notwendig erwiesen:

Am Oszilloskop wird die interne Mittelung aktiviert, mögliche Werte sind 2,4,8,...,256. PEMP gibt ein TTL-Trigger-Signal an das Bedien-Interface des Excimer-Lasers ab. Dieser gibt den Laserpuls ab und bestätigt den Vorgang wiederum durch einen TTL-

---

<sup>8</sup>IEEE-488 wurde von National Instruments geschaffen und ist ein bidirektionales paralleles Datenprotokoll auf Controller/Client-Basis. Als Controller dient meist, so auch bei uns, eine PC-Interfacenkarte. Da die graphische Programmiersprache LabView™ebenfalls von NI ist, gibt es eine hervorragende Unterstützung für GPIB-488 durch LabView™.

<sup>9</sup>Virtual Instrument Software Architecture (VISA™): <http://www.ni.com/visa/>

<sup>10</sup>Photodissociation Experiment Measurement Program - siehe Kapitel 4.3

<sup>11</sup>Dieser wird an der Steuereinheit selbst eingestellt.

CR-699-21		TDS320	PEMP				
gewählter Scan-Bereich [GHz]	realer Scan-Bereich [GHz]	Mittelungen	Messpunkte	Scanpunkte	Wiederholrate [Hz]	Mittelung	Rampe
10	10-14	64	40	50	8	1	-5V bis +5V

Tabelle 3.1: Einstellungen in PEMP, am Oszilloskop und Steuereinheit des CR-699-21

Impuls an das Oszilloskop. Mit einer eingestellten Frequenz (typischerweise 8 Hz) wiederholt sich die Prozedur bis das Oszilloskop über GPIB-VISA das Erreichen der eingestellten Mittelungen meldet. Die gespeicherten Daten werden mittels GPIB auf den PC nach PEMP übertragen und die  $\lambda$ /Viertel-Platte um  $90^\circ$  gedreht. Der Vorgang wird erneut durchgeführt und die Daten als zwei Dateien der Namenskonvention *diss%Messpunktnummer%.000* oder *.090* in das gewählte Verzeichnis abgelegt. Danach wird die Rampenspannung des Proben-Lasers bis zum nächsten Messpunkt erhöht und an der eingestellten Zahl von Scan-Punkten Daten der Photodioden von Jod-Zelle und FPI über die AD-Wandler eingelesen. Diese Daten und die vom Benutzer im Programm und am Oszilloskop gewählten Einstellungen werden in zwei separaten Dateien (*scan.dat*, *einstellungen.dat*) im gleichen Verzeichnis abgelegt.

Die gemessenen Daten können in Echtzeit am Oszilloskop und in PEMP betrachtet werden. Außerdem berechnet PEMP das Summen- und Differenz-Signal des Messpaares ( $0$  und  $90^\circ$  Stellung des achromatischen Verzögeres) und stellt dieses da. Die Daten der Absorptionssignale von Jod-Zelle und FPI werden über der Verstimmung (Rampenspannung) des Proben-Lasers aufgetragen gezeigt.

### 3.8.2 Einstellungen und DA/AD-Wandlung

Typische Einstellungen für einen Scan sind in Tabelle 3.1 gezeigt.

Ein Scan ist bei diesen Parametern nach ca. 20 Minuten abgeschlossen. Gewählter und realer Scan-Bereich unterscheiden sich aufgrund der Kalibrierung der Steuereinheit des Proben-Lasers.

Seitdem Messdaten fast ausschließlich elektronisch erfasst werden, spielt die AD- bzw. DA-Wandlung eine wichtige Rolle, bei der Frage nach dem Rauschen des Signals. Deswegen ist in Tabelle 3.2 die Auflösung und Samplingrate der verwendeten Geräte und der darin befindlichen Wandler aufgetragen. Für die eigentlichen Messdaten bildet die 8 bit Auflösung des TDS320 den begrenzende Faktor. Allerdings wird bei jeder gewählten Empfindlichkeit mit 8 bit gesampelt, so dass diese Einschränkung

<b>Gerät</b>	<b>TDS320</b>	<b>PCI 7224 digital IO-Card</b>	<b>Lau-Box</b>
<b>Typ</b>	digitales 2-Kanal-Oszilloskop AD	PCI-Karte mit digitalen IOs	Analog Multi-IO an paralleler Schnittstelle
<b>Messdaten</b>	Absorptionssignal der PIN-Photodiode	Excimer-Laser Trigger Schrittmotor-Steuerung für Drehung des achromatischen Verzögerers	Photodioden Jod-Zelle und FPI
<b>Auflösung</b>	8 bit	TTL	12 bit AD 16 bit DA
<b>Samplingrate</b>	100 MHz 500 MS/s	500 kHz	ca. 100 kHz

Tabelle 3.2: AD/DA-Wandler mit ihren Auflösungen und Samplingraten

relativiert werden kann. Zusätzlich minimiert das Oszilloskop-interne Mittelungsverfahren das Mess- und Digitalrauschen.

## 4 Messungen, Datenfeld und Datenanalyse

### 4.1 Ablauf der Messungen

#### 4.1.1 Vorbereitung

Zum Gelingen des Experiments ist wegen der komplizierten Apparatur mit zwei Lasersystemen, Ofen, Vakuumkammer und Referenzmessung eine längere Vorbereitungszeit erforderlich. Dabei gibt es einige Faktoren, die notwendige Kriterien für eine erfolgreiche Messung darstellen:

**UV-Laser Leistung** Erst ab einer Pulsenergie oberhalb 1 mJ kann genügend große Absorption und ein auswertbares Dispersionssignal beobachtet werden. Erzielt wurden maximal 3 mJ. Einige Farbstoffe weisen eine sehr geringe photochemische Zeitstabilität<sup>1</sup> auf, nach dem Ansetzen bleibt oft nicht mehr als ein Tag bis zum Beginn der Messung, um eine Messzeit von zwei Tagen zu gewährleisten.

**Justage der Laser im Wechselwirkungsvolumen** Nur wenn der Proben-Laser den Bereich der Wechselwirkung von Dissoziations-Laser mit dem Molekülstrahl gut überdeckt, können alle entstehenden Na-Photofragmente im Doppler-Profil detektiert werden. Für die korrekte Justage gibt es nahezu keine geometrischen Anhaltspunkte, anders als in senkrechter Anordnung, so dass das Profil des zeitlichen Absorptionssignales zu rate gezogen werden muss.

**Betrieb des Ofens** Wie schon in 3.5 auf Seite 39 angedeutet, führen die hygroskopischen Eigenschaften von Natriumjodid zur Bildung von NaOH durch Reaktion mit Wasserdampf der Umgebungsluft. Dieser Prozess ist beim Evakuieren und Hochheizen des Ofens nicht reversibel. Zusätzlich kann aus noch bisher ungeklärten Gründen die Ofendüse beim Heizen verstopfen. Es empfiehlt sich nach der Befüllung den Ofen sofort einzubauen, die Kammer abzupumpen, das Beheizen zu starten und die Messungen zu beginnen.

---

<sup>1</sup>DCM (27 Wh), Coumarine 307 (62) und Pyridine 1 (92 Wh) haben laut [32] eine Stabilität unter 100 Wh. Zum Vergleich Rhodamin 6G liegt bei 210 Wh.

### 4.1.2 Stabilität

Während der Messung können zwei Komponenten zu Problemen führen: Die Langzeit-Stabilität des Proben-Lasers bezüglich der Wellenlänge und die Justage des BBO-Verdopplungskristalls im UV-Dissoziations-Lasersystem. Ersteres wird durch die Beobachtung von FPI-Marken und des Jod-Absorptionsspektrum kontrolliert. Letzteres kann im derzeitigen Setup nur zwischen den Messungen überwacht und nachgeregelt werden, da der auf einem dreh- und schwenkbaren Halter montierte Kristall manuell, d. h. mit Mikrometerschraube und Leistungsmessgerät, justiert wird. Ein Leistungsmonitoring mit Rückkoppelung auf den Kristallwinkel im Laserstrahl wäre von großem Vorteil und auch kommerziell erwerbbar, liegt aber außerhalb der finanziellen Mittel der Arbeitsgruppe.

### 4.1.3 Messung

Auf ca. fünf bis sechs Versuche kommt ein Tag, an dem erfolgreich gemessen wurde. Die Ursachen sind weiter oben erwähnt. Zeitlich begrenzt wurden die Messungen durch die Ofenbetriebsdauer, maximal 10 Stunden, die Müdigkeit der Experimentatoren und gegebenenfalls durch die Haltbarkeit des Farbstoffes im FL2002. Mit einem Vorlauf von drei bis vier Stunden vor dem Experiment, endeten die meisten Messungen meist (weit) nach Mitternacht.

Für jede Wellenlänge wurden mindestens drei Scans aufgenommen, spätestens nach zweien wurde der Verdopplungskristall justiert, spätestens nach dreien der Proben-Laser. Der Abstimmbereich des FL2002 im Pump-Laser-System variiert je nach Farbstoff zwischen 20 und 50 nm, also zwischen 10 und 25 nm im UV. Mehr als drei Messpunkte pro eingesetztem Farbstoff konnten im Schnitt nicht erreicht werden. Beim Verändern der Wellenlänge des UV-Pump-Systems muss sowohl der Kristall nachgeführt als auch die Polarisationsoptik neu eingestellt werden, d.h die Kippung der achromatischen Verzögerungsplatte wird verändert. Außerdem verschiebt sich durch die veränderte Kristalllage und Kippung des Verzögerers die Einkopplung in die Wechselwirkungszone, so dass auch hier nachjustiert werden muss.

## 4.2 Datenfeld

In der Zeit von Herbst 2004 bis Mai 2005 wurden Messungen bei folgenden Wellenlängen des UV-Pump-Lasers durchgeführt:

Im Bereich der **zweiten angeregten Zustandsgruppe**  $\text{Na}(^2\text{S}_{1/2}) + \text{I}(^2\text{P}_{1/2})$  (vgl. 1.3.2 auf Seite 10):

245, 248, 250, 254, 260 und 265 nm

und im Bereich der **ersten angeregten Zustandsgruppe**  $\text{Na}(^2\text{S}_{1/2}) + \text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  (vgl. 1.3.2 auf Seite 10):

315, 320, 325, 330, 335, 345, 350, 355, 360, 365 und 370 nm.

Beide Zustände zeigen sich auch im Absorptions-Wirkungsquerschnitt von NaI, wie er in Abbildung 4.1 zusammen mit den verwendeten Farbstoffen für den FL2002 dargestellt ist. Die obere Grenzwellenlänge der zweiten angeregten Zustandsgruppe liegt je nach thermischer Anregung der Ausgangsmoleküle bei etwa 320 nm<sup>2</sup>. Unterhalb davon muss angenommen werden, dass mindestens zwei Zustände beobachtet werden.

Der für die anfängliche Interpretation leichtere Fall ist also die Anregung in die Photo-fragment-Endzustände  $\text{Na}(^2\text{S}_{1/2}) + \text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ . Diese Arbeit betrachtet Messungen bei Pump-Wellenlängen zwischen 315 und 370 nm, jeweils in 5 nm Schritten. Dabei ist hinzuzufügen, dass Ergebnisse bei 345 nm bereits in der Diplomarbeit von Falk Königsmann [29] veröffentlicht wurden und 340 nm in Ermangelung eines geeigneten Farbstoffes für den FL2002 bei 680 nm nicht gemessen werden konnten.

## 4.3 Datenanalyse

Die Verarbeitung der Messdaten ist ein dreistufiger Prozess, der vollständig durch selbst entwickelte Software realisiert wird. Dabei kommen die Sprachen LabView™ und MatLab™ zur Anwendung. Aufgrund der großen Menge an zu verarbeitenden Daten war die Entwicklung auch in den Bereichen der Auswertung nötig, in denen ein manuelles Vorgehen möglich gewesen wäre. Zum besseren Verständnis sind im Folgenden die benutzten Programme mit ihren Abkürzungen genannt und in den nächsten Unterkapiteln erklärt:

**PEMP** Photodissociation Experiment Measurement Program - Labview™

Autor: W. Unrau

**PEDAP** (Ver. 1.05) Photodissociation Experiment Data Analysis Program - Labview™

Autor: W. Unrau

**PEPEP** Photodissociation Experiment Parameter Extraction Program - MatLab™

Autor: K. Korovin

---

<sup>2</sup>Die energetischen Grenzen der angeregten Zustandsgruppen wurden aus den Potentialen nach [5] ermittelt.

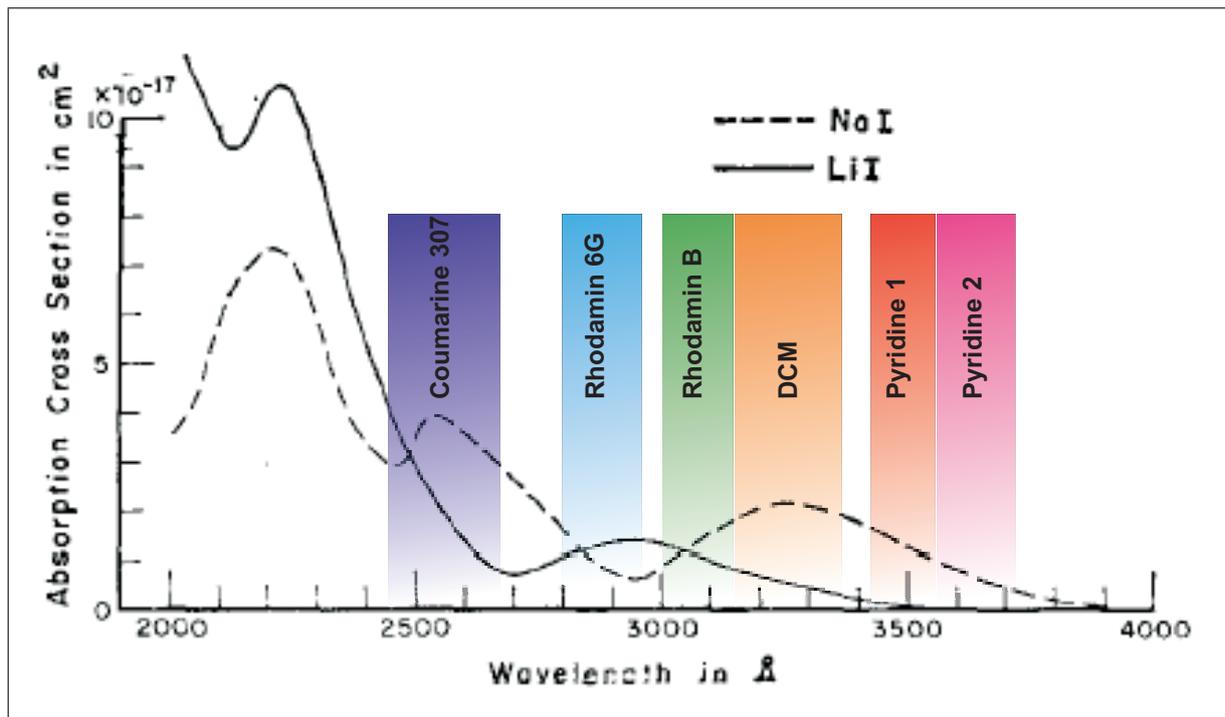


Abbildung 4.1: Absorptionswirkungsquerschnitt von NaI nach [5] mit verwendeten Farbstoffen für FL2002 zur anschließenden Frequenzverdopplung (SHG)

### 4.3.1 Verarbeitung und Anpassung der Meßdaten - PEDAP

Abbildung 4.2 zeigt eine Aneinanderreihung von 40 Messpunkten zu einem Absorptions-Doppler-Profil, wie es für jeden Scan aufgenommen wurde. Im ersten Schritt werden dann Absorptions- und Dispersionssignal aus den Daten für jeden Messpunkt extrahiert. Dies geschieht durch Summation bzw. Subtraktion der jeweils für rechts und links zirkular polarisierten Pump-Lichts aufgenommenen Kurven. Die schon beschriebene Phasendifferenz im Oszillationssignal führt zu einer Auslöschung des Dispersions- bzw. Absorptionssignals. Anschließend werden analytische Funktionen an die gewonnenen Daten angepaßt (Fit), um ihre Anfangsparameter zu bestimmen. Dabei werden zwei unterschiedliche Verfahren für Absorptions- und Dispersionssignal benutzt:

Beim Absorptionssignal (siehe Abb. 4.3) wird lediglich die Tiefe des Peaks bezogen auf eine gemittelte Nulllage des AC-Signals der Photodiode bestimmt. Eine Kurvenanpassung mit Hilfe einer einfachen Exponentialfunktion hat sich als nicht sinnvoll erwiesen. Mehrere Effekte bestimmen hier ein deutlich abweichendes Verhalten, dazu gehören elektrische Effekte aus der Signalverstärkung der Diode, das nicht kugelförmige und sich über das Dopplerprofil verändernde Beobachtungsvolumen und die damit zusammenhängende Variation der Zeitkonstanten sowie der Einfluss der zwei

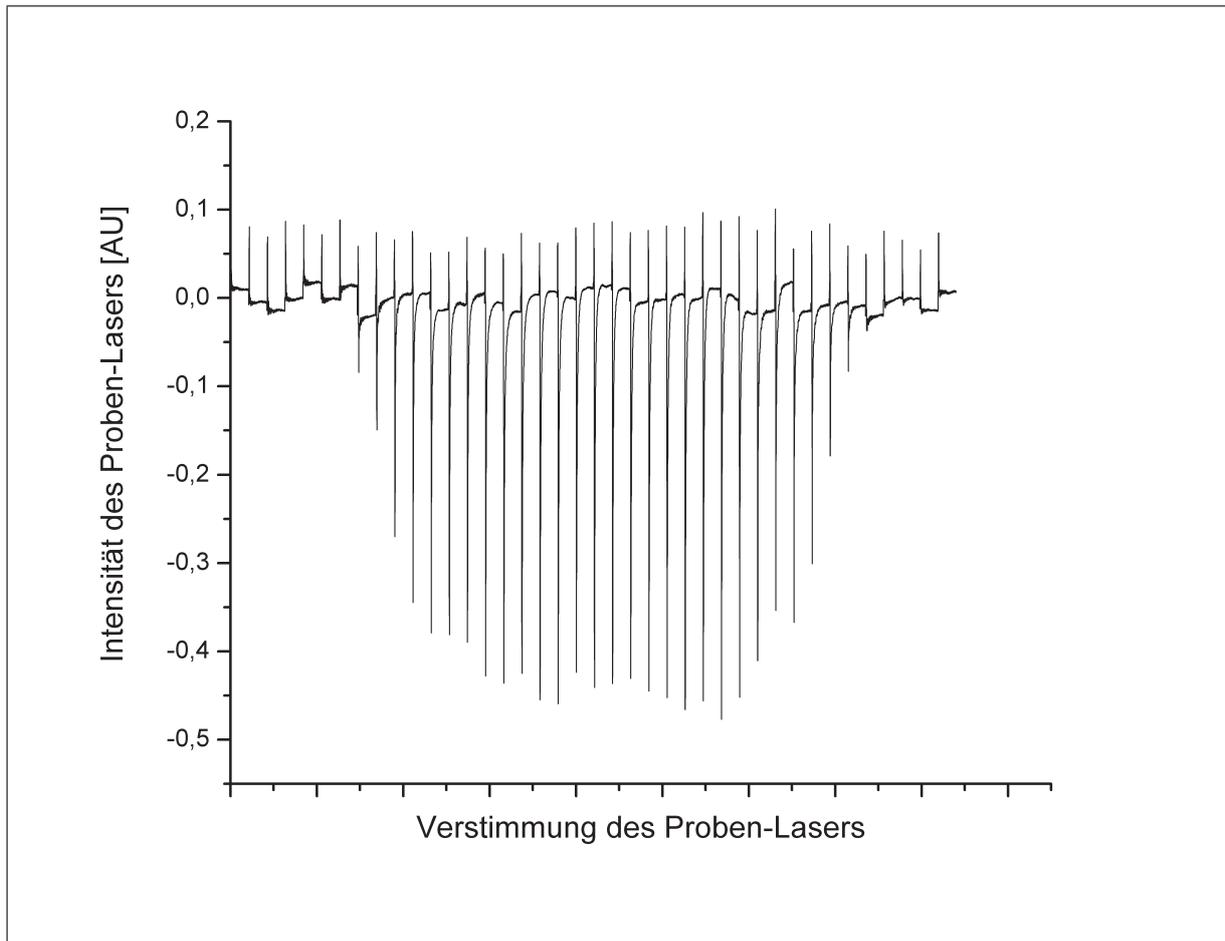


Abbildung 4.2: Dopplerprofil der Absorption von Na-Photofragmenten bei  $\lambda_{UV} = 350$  nm

Hyperfeinstrukturkomponenten.

Das Abklingen des Absorptionssignals ist in erster Näherung durch Herausdriften der Natrium-Atome aus dem Beobachtungsvolumen bestimmt. Je nach Geschwindigkeitsklasse variiert es mit dem Anteil der Geschwindigkeitskomponente parallel zum Proben-Laser. Diese Tatsache trägt zum Großteil zum nicht-exponentiellen Abklingverhalten bei.

Das Dispersionssignal (siehe Abb. 4.4) zeigt eine Sinusschwingung mit exponentiellem Abklingverhalten. Es gilt die Anfangsamplitude der Exponentialfunktion zu bestimmen, die ein Maß für die Anzahl der ausgerichteten Photofragmente ist. Abbildung 4.5 zeigt einen Screenshot während der Fit-Prozedur. Solange die Funktion im Rahmen der vorgegebenen Grenzen und Fehler erfolgreich arbeitet, werden sukzessive alle Messpunkte eines Scans abgearbeitet und die Fitparameter in eine Datei geschrieben. Typischerweise werden die Grenzen bei sehr kleinen Oszillationsam-

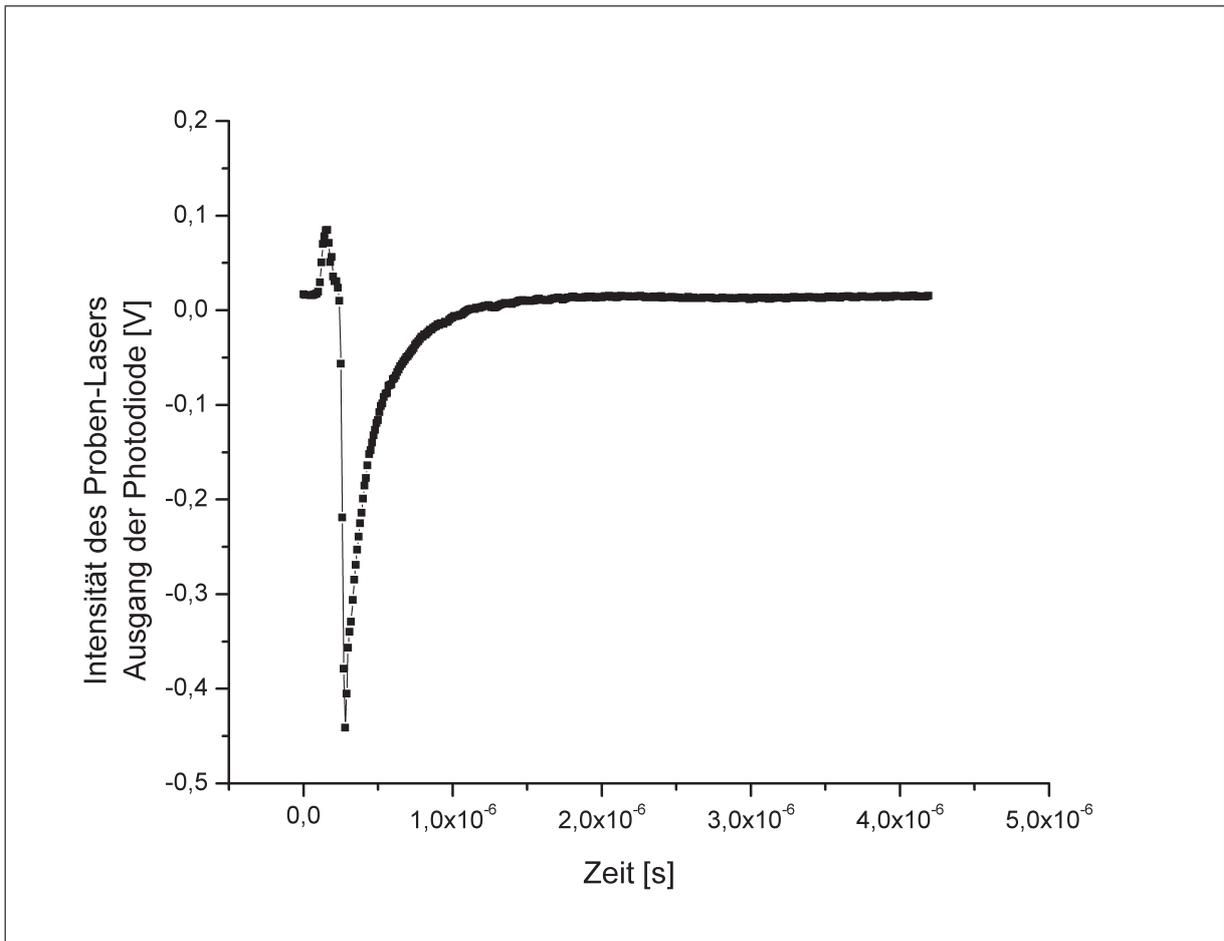


Abbildung 4.3: Beispiel eines Absorptionssignals (Summe) von Na-Photofragmenten bei  $\lambda_{UV} = 350 \text{ nm}$  in der Mitte des Dopplerprofils (Verstimmung 0 GHz)

plituden im Bereich der Nullstellen der Dispersionskurven verletzt. Dabei ist häufig auch eine zweite, oft phasen- und/oder zeitversetzte, Schwingung zu beobachten. In Abbildung 4.6 ist ein solches Verhalten gezeigt. PEDAP bietet in solchen Fällen die Möglichkeit, für diesen Fitvorgang den Anpassungsbereich zu verändern, um nur ganz bestimmte Teile der gemessenen Kurve auszuwählen. Falk Königsmann geht in seiner Diplomarbeit [29] näher auf die bei der Kurvenanpassung auftretenden Effekte ein.

#### Fit-Prozeduren und Formeln

PEDAP passt folgende analytische Funktion zur Bestimmung der Oszillation an die Messkurven an:

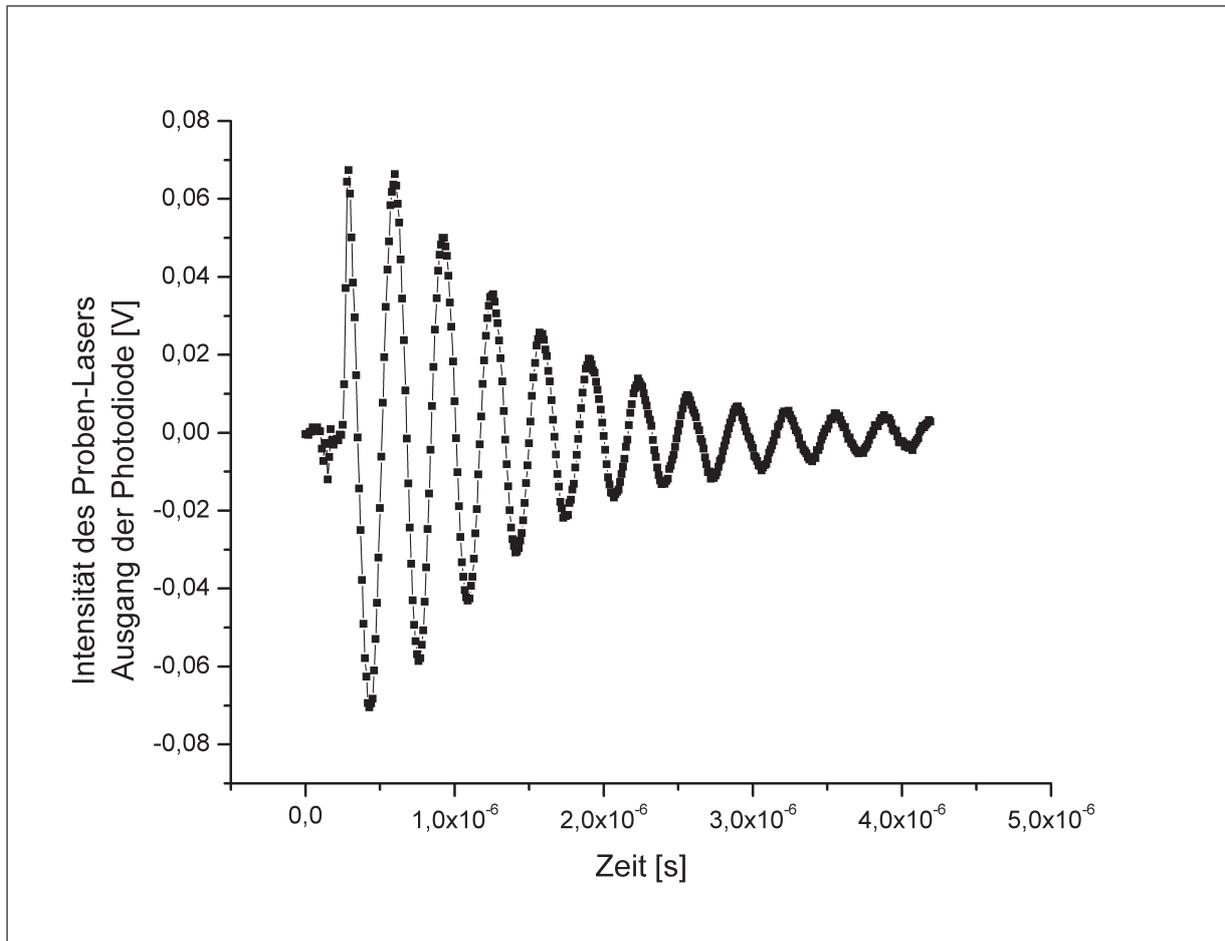


Abbildung 4.4: Beispiel eines Dispersionssignals (Differenz) von Na-Photofragmenten bei  $\lambda_{UV} = 350 \text{ nm}$  und einer Verstimmung von 5 GHz

$$y = y_0 + A_0 \cos((x - x_0)\omega) e^{-(x-x_0)/t_0} \quad (4.1)$$

### 4.3.2 Bestimmung der Anisotropie-Parameter

Im letzten Schritt der Auswertung werden mit Hilfe eines von Konstantin Korovin<sup>3</sup> in MatLab geschriebenen Programms Absorptions- und Dispersionsprofil, aufgetragen über der Verstimmung  $\omega$ , angefitet. Für die Absorption wird zuerst ein Polynom 10. Grades (Bestimmung der Grenzen) und anschließend ein Polynom 6. Grades angenommen, um dann die Fläche unter der Kurve durch Integration zu berechnen. Diese ist proportional zur Gesamtzahl der Photofragmente und dient als Normierung für die Dispersionskurven. Aus dem Verhältnis von Profilen rein paralleler und senk-

<sup>3</sup>Ioffe Institut, St. Petersburg, Russland

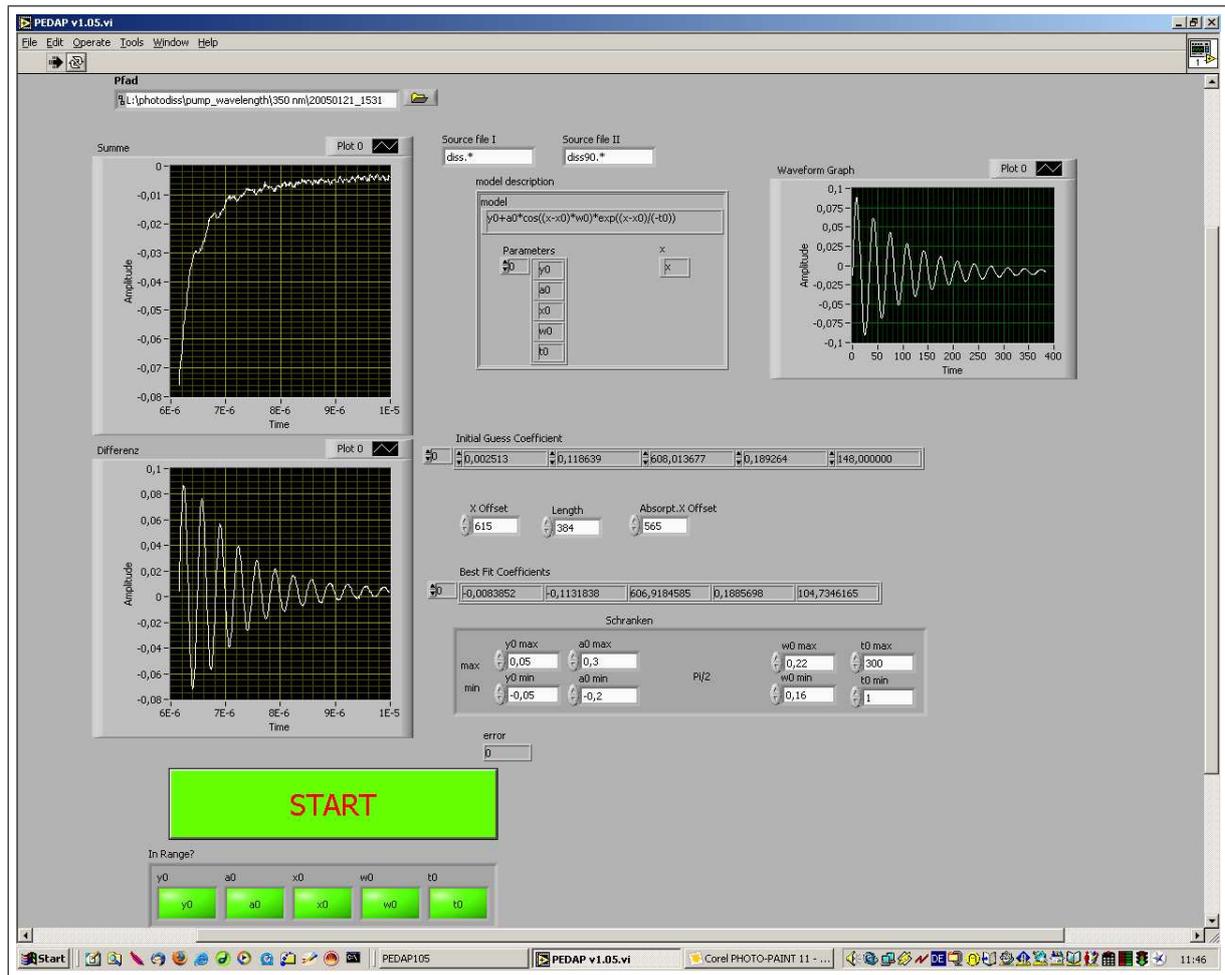


Abbildung 4.5: Screenshot aus PEDAP bei  $\lambda_{UV} = 350$  nm in der Mitte der Na-Resonanzlinie  $D_1$ .

rechter Anregung wird die Anisotropie der Photofragmente bezüglich ihrer räumlichen Verteilung, beschrieben durch den Parameter  $\beta_0$ , ermittelt. In die Anpassung laut Gleichung 2.48<sup>4</sup> gehen die Geschwindigkeitsverteilung der Ausgangsmoleküle, der Abstand und das Verhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten ein. Die relative Lage der Hfs-Komponenten wird bei konstantem vorgegeben Abstand und Intensitätsverhältnis angepasst.

Anschließend wird die Dispersion entsprechend Gleichung 2.49 angefitet. Aus der Dichtematrix  $\rho_{kq}(\mathbf{v})$  können die Anisotropie-Parameter  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  berechnet werden. Auch hier sind die Ausgangsgeschwindigkeit der Moleküle und die relative Verstimmung, sowie Verschiebung auf der Y-Achse freie Parameter. Dabei ist eine geschickte

<sup>4</sup>Das Integral wurde vorher numerisch in MathCad™ gelöst.

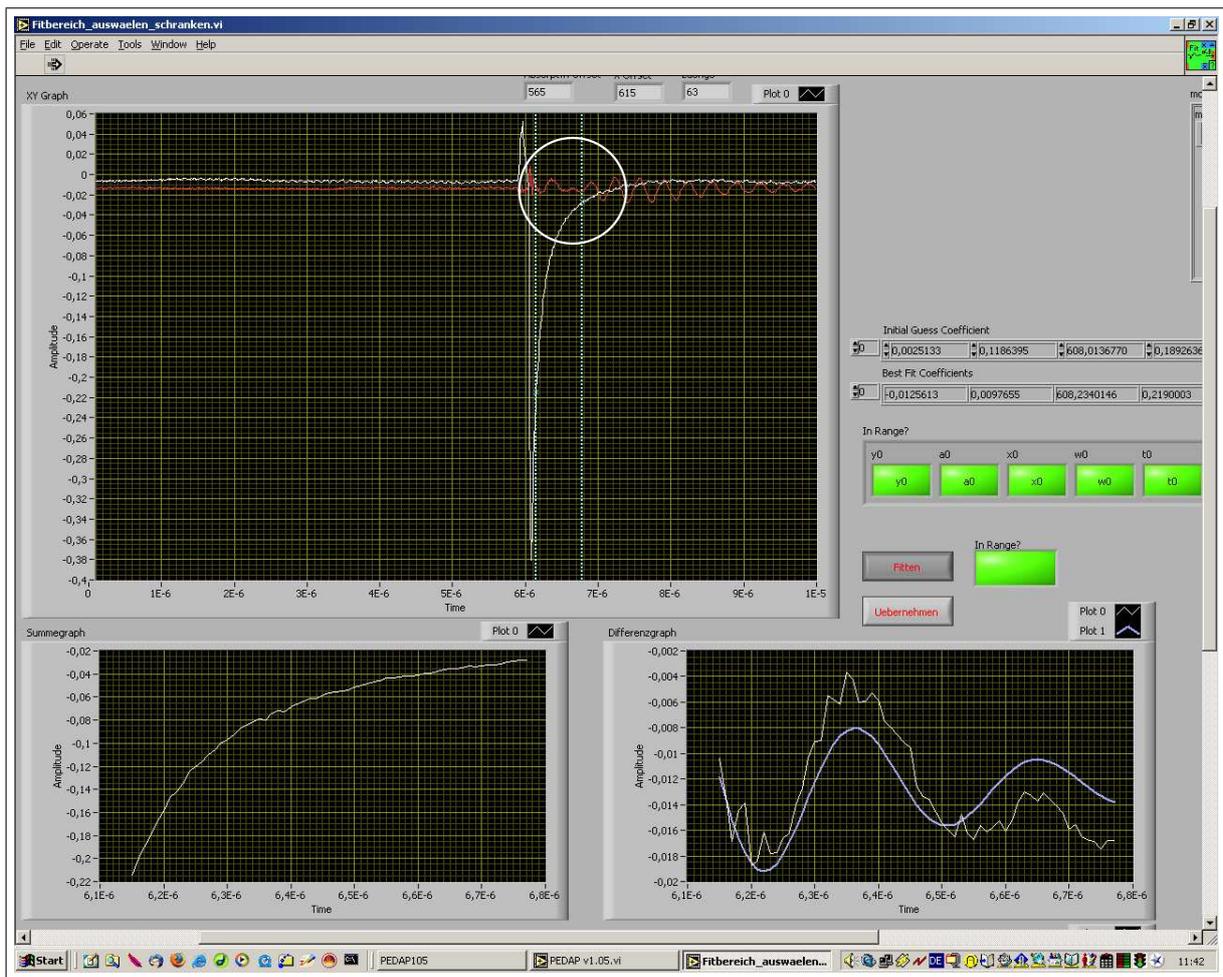


Abbildung 4.6: Screenshot aus PEDAP bei  $\lambda_{UV} = 350$  nm. Abbruch der Fitfunktion wegen Überschreiten der vorgegeben Grenzen. In dem mit einem weißen Kreis gekennzeichneten Bereich sind zwei phasenverkehrte Schwingungen zu erkennen, die zwei Hyperfeinstruktur-Komponentenpaare repräsentieren. Veränderung des Anpassungsbereichs durch Verschieben der vertikalen Linien im oberen Fenster. Rechts unten ist das Differenzsignal im neuen Bereich und die Anpassung durch PEDAP gezeigt.

Wahl der Ausgangs-Geschwindigkeitsverteilung maßgeblich für die Güte der Resultate.

## Fit-Prozeduren und Formeln

Die Integrale der Gleichung 2.48 (Absorptionswirkungsquerschnitt) und 2.49 (Dispersionswirkungsquerschnitt) wurden mit MathCad™ numerisch berechnet. Ihre Lösungen sind die Funktionen  $f(r, x)$  und  $g(r, x)$ . Zur Anpassung im Programm PEPEP wurden anschließend die Formeln 4.3 und 4.5 benutzt.

### Absorption:

$$f(r, x) = \frac{-1 \left[ -12\gamma\beta_0 r + 6\gamma\beta_0 r_0 x \ln \left[ \frac{(xr_0+r)^2 + \gamma^2/4}{(xr_0-3)^2 + \gamma^2/4} \right] + (-8r^2 + 4\beta_0 r^2 - 12r_0^2 \beta_0 x^2 + 3\gamma^2 \beta_0) \left( \arctan \left( 2 \frac{r+xr_0}{\gamma} \right) + \arctan \left( 2 \frac{r-xr_0}{\gamma} \right) \right) \right]}{8r^3} \quad (4.2)$$

$$\text{Abs}_{\text{Na}} = \frac{10^3}{\sqrt{2\pi}\Gamma^2} \int_0^{r_{\max}} \frac{r^2}{r_0^2 + \Gamma^2} e^{-\frac{(r-r_0)^2}{2\Gamma^2}} f(x, r) dr \quad (4.3)$$

### Dispersion:

$$g(r, x) = -\frac{3}{64} \sqrt{3} \frac{\sqrt{2} \left[ 16r_0 x r (\alpha_1 - \beta_0) 8x r_0 \gamma \left[ \arctan \left( 2 \frac{(r-xr_0)}{\gamma} \right) + \arctan \left( 2 \frac{r+xr_0}{\gamma} \right) \right] \right]}{r^3} + \frac{\sqrt{2} \left[ (4r_0^2 x^2 (\alpha_1 - \beta_0) - \gamma^2 (\alpha_1 - \beta_0) + 4\beta_0 r^2) \ln \left[ \frac{(r-r_0 x)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}{(r+r_0 x)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \right] \right]}{r^3} \quad (4.4)$$

$$\text{Dis}_{\text{Na}} = \frac{10^3}{\sqrt{2\pi}\Gamma^2} \int_0^{r_{\max}} \frac{r^2}{r_0^2 + \Gamma^2} e^{-\frac{(r-r_0)^2}{2\Gamma^2}} g(r, x) dr \quad (4.5)$$

## 5 Ergebnisse

Das folgende Kapitel gliedert sich in vier Teile. Während zuerst auf die Anisotropie der Photofragmente und die Wellenlängenabhängigkeit der sie beschreibenden Parameter  $\beta_0$ ,  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  eingegangen werden soll, schließt sich die Diskussion an, ob sich daraus einzelne Prädissoziationszustände identifizieren lassen. Im dritten Teil werden die möglichen experimentellen und weitere Fehlerquellen besprochen um schließlich die Vor- und Nachteile der verwendeten Methoden zu diskutieren.

Aufgrund der großen Datenmenge findet sich nur im Anhang eine vollständige Übersicht der Ergebnisse.

### 5.1 Die Anisotropie-Parameter

In Tabelle 5.1 wird eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Arbeit gegeben. Im Detail werden zuerst die gewonnenen Daten für die Absorption und danach für die Dispersion diskutiert, jeweils mit Augenmerk auf die Anisotropie- und Fit-Parameter. Es werden exemplarisch die Ergebnisse der Anpassung durch PEPEP<sup>1</sup> für zwei Anregungswellenlängen präsentiert und zusätzlich der Einfluss der Hyperfeinstruktur der betrachteten Na-Photofragmente auf die Auswertung der Profile aufgezeigt. Die Analyse der Anisotropie-Parameter in Abhängigkeit der Anregungsenergie kann Anhaltspunkte bezüglich der beteiligten Prädissoziationszustände liefern.

Während im Anhang (Kapitel 8) jeder Scan mit den Ergebnissen der Anpassung durch PEPEP abgebildet ist, unterteilt nach Absorptions- und Dispersionsprofilen und geordnet nach der Anregungswellenlänge, sind die hier präsentierten Daten aus den arithmetischen Mittelungen vergleichbarer Scans je einer Wellenlänge gebildet. Wegen des variierenden Frequenz-Offsets des Proben-Lasers ist zuerst die Anpassung für jeden einzelnen Scan und anschließend die Mittelung der Fit-Parameter erfolgt. Werte in eckigen Klammern bezeichnen die Schwankung innerhalb der genutzten Daten. Bei zum Teil nur zwei auswertbaren Scans ist die mittlere Abweichung allerdings wenig aussagekräftig. Wie noch eingeführt wird, variieren die Ergebnisse der Anpassung zum Teil, trotz unveränderter Mess-Bedingungen deutlich und bilden meist den größten Fehler. Eine genauere Betrachtung dieser und anderer Fehlerquellen folgt in Kapitel 5.3.

---

<sup>1</sup>siehe Kapitel 4.3

Wellenlänge [nm]	Scans	$\beta_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
315	3	<b>-0.26</b> [0.15]	<b>0.15</b> [0.01]	<b>-0.060</b> [0.004]
320	2	<b>-0.21</b> [0.02]	<b>0.09</b> [0.01]	<b>-0.019</b> [0.004]
325	3	<b>-0.27</b> [0.14]	<b>0.029</b> [0.005]	<b>0.017</b> [0.003]
335	3	<b>-0.43</b> [0.03]	<b>0.047</b> [0.001]	<b>0.006</b> [0.001]
345	2	<b>-0.31</b> [0.02]	<b>0.129</b> [0.0003]	<b>0.003</b> [0.0006]
350	3	<b>-0.46</b> [0.04]	<b>0.19</b> [0.01]	<b>0.009</b> [0.003]
355	3	<b>-0.46</b> [0.17]	<b>0.041</b> [0.002]	<b>0.004</b> [0.0002]
360	5	<b>-0.27</b> [0.06]	<b>0.064</b> [0.002]	<b>0.011</b> [0.003]
365	5	<b>-0.38</b> [0.15]	<b>0.08</b> [0.008]	<b>0.010</b> [0.001]
370	5	<b>-0.43</b> [0.11]	<b>0.13</b> [0.006]	<b>0.026</b> [0.008]

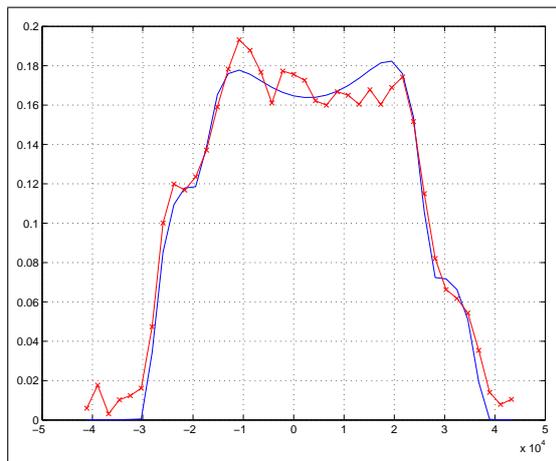
Tabelle 5.1: Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung (Fit-Parameter) der Absorption und Dispersion im Bereich 315 - 370 nm. Die Standardabweichung aller ausgewerteten Scans ist in eckigen Klammern [] angegeben.

Insgesamt wurden Messungen bei 11 Anregungsenergien durchgeführt. Aus Gründen der statistischen Fehlerbetrachtung sollten mindestens drei vollständige, auswertbare Scans für jede Wellenlänge erzielt werden, bei einer 64-fachen Mittelung jedes Datenpunktes innerhalb eines Scans also 192 Messwerte insgesamt. Dieser Anspruch konnte lediglich für zwei Anregungswellenlängen (320 und 345 nm), bei denen nur zwei auswertbare Scans verfügbar sind, nicht realisiert werden. Im Prozess der Auswertung hat sich außerdem gezeigt, dass Absorptions- und Dispersionsprofile bei  $\lambda_{UV} = 330$  nm mit PEPEP nicht zufriedenstellend angepasst werden können. Die Gründe hierfür liegen in den schlechten Absorptions- und Oszillations-Signalen der Rohdaten, bedingt durch zu kleine Leistung des dissoziierenden Lasers.

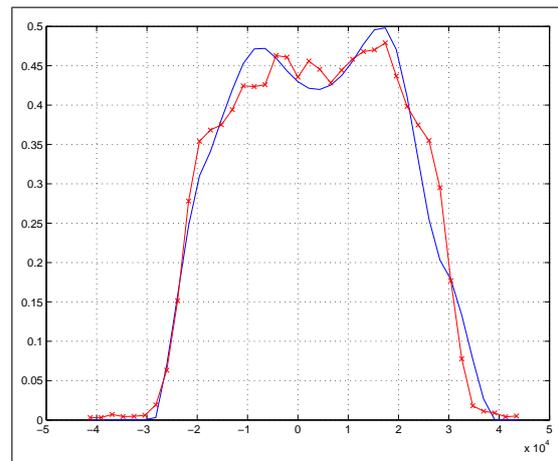
Es verbleiben also Ergebnisse bei 10 Anregungsenergien zwischen 315 und 370 nm.

### 5.1.1 Räumliche Anisotropie der Photofragmente - $\beta_0$

Je nachdem wie das Ausgangsmolekül räumlich im dissoziierenden Laserstrahl positioniert ist, ändert sich durch Drehimpulsübertrag die magnetische Quantenzahl  $\Omega$  um 0 oder 1. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben spricht man von parallelem oder senkrechtem Übergang, der sich in der räumlichen Verteilung der Photofragmente nach der Photodissoziation widerspiegelt (vgl. Abb. 2.5(a)). Der gemessene Anisotropieparameter  $\beta_0$  mit Grenzwerten von i. A. -1 und 2 ([33]) führt nach Gl. 2.25 auf die Komposition von parallelen und senkrechten Anteilen. Für zirkular polarisiertes, dissozi-



(a) Absorptionsprofil bei  $\lambda_{UV}$  320 nm:  $\beta_0 = -0,226$  (20050118 17:03 s. Abb. 8.4)



(b) Absorptionsprofil bei  $\lambda_{UV}$  350 nm:  $\beta_0 = -0,433$  (20050121 15:31 s. Abb. 8.14)

Abbildung 5.1: Absorptionsprofile (rot) und ihre Anpassung (blau) durch PEPEP bei 320 und 350 nm. Gemessene minimale Intensität (Absorptions-Peak) in mV aufgetragen über der Verstimmung des Proben-Lasers in MHz.

ierendes Licht mit Ausbreitungsrichtung entlang der Z-Achse (des Labor-Systems) ist der Anisotropie-Parameter auf  $\beta_0 = -1$  (reiner paralleler Übergang) bis  $\beta_0 = 1/2$  (reiner senkrechter Übergang) eingeschränkt [23]. Da im Natriumjodid-Molekül zwei angeregte Zustände mit  $\Omega = 1 - 1(I)$  und  $1(II)$  - existieren, kann an dieser Stelle noch keine detaillierte Aussage über die am Photodissoziationsprozess beteiligten Prädissoziationszustände getroffen werden.

### Anpassung der Profile

Die Abbildungen 5.1(a) und 5.1(b) zeigen zwei ausgesuchte Absorptionsprofile bei 320 und 350 nm Anregungswellenlänge und die durch das Programm PEPEP erfolgte Anpassung zur Bestimmung des Anisotropie-Parameters  $\beta_0$ . Während die Anpassung bei 320 nm im Bereich der Flanken mit ihren Hyperfeinstruktur-bedingten Schultern überzeugende Ergebnisse liefert, kann sie der starken Fluktuation im Maximum nicht folgen. Diese Schwankungen sind charakteristisch für den Großteil der Absorptionsprofile und haben keine physikalische sondern eine messtechnische Ursache:

Das gemessene Absorptionssignal (siehe Abb. 4.3 aus Seite 50) weist eine steile Flanke von 10 bis 20 % der Gesamtintensität auf einer Nanosekunden-Zeitskala auf. Die Photodiode, die das Signal aufzeichnete, und ihr integrierter Verstärker besitzen eine Anstiegszeit von ca. 20 ns, bei kleinen Signalveränderungen. Elektrische Effekte, insbesondere durch den nachgeschalteten Verstärker, wie Phasenverschiebungen und

Resonanzschwingungen bei höheren Harmonischen sind die Folge und führen zu einem Rauschen von ca. 10 bis 15 % im Maximum der zeitlich kurzen Intensitätsveränderung (Absorptions-Peak).

Dieses bekannte Problem kann im Normalfall umgangen werden, wenn der Peak nicht direkt vermessen sondern durch Anfitten des exponentiellen Abklingverhaltens bestimmt wird. Dabei gehen einige Dutzend Messpunkte ein und minimieren somit den Fehler. Korovin et al. [27] haben dieses Verfahren erfolgreich bei Rubidiumiodid angewandt.

Allerdings konnten sie dabei von einer kugelförmigen Wechselwirkungszone in einer geheizten Quarzglaszelle ausgehen und sahen keine überlagerten Hyperfeinstruktureffekte<sup>2</sup>, so dass eine einfache Exponentialfunktion eine gute Anpassung erzielte. Falk Königsmann hat in seiner Diplomarbeit [29] dieses Verhalten im Molekülstrahl-Experiment untersucht und nur mit Hilfe einer Summe aus zwei exponentiellen Abklingverhalten gute Übereinstimmung erreicht. Die resultierende Lösung ist aber für den Peak der Absorption nicht eindeutig sondern vielmehr durch eine Schar von Linearkombinationen gegeben, so dass dieses Prozedere untauglich für das hier beschriebene Experiment ist.

Für die Bestimmung des  $\beta_0$ -Parameters ist das unsaubere Verstärkungsverhalten der Diode im Maximum des Absorptionsprofils kritisch und bildet eine der Hauptfehlerquellen. Das in Abbildung 5.1(b) gezeigte Absorptionsprofil bei 350 nm ist beispielhaft für eine unvollständige Anpassung durch PEPEP, da auch die Flanken nicht korrekt wiedergegeben werden. Anhaltspunkte hierfür finden sich auch in den nachfolgend besprochenen weiteren Fit-Parametern (siehe Kapitel 5.1.1).

### Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge

In Abbildung 5.2 sind die über alle Scans einer Anregungswellenlänge gemittelten Ergebnisse für  $\beta_0$  über der Anregungswellenlänge gezeigt. Der Anisotropie-Parameter variiert zwischen -0,21 (320 nm) und -0,46 (350 und 355 nm) mit Fehlern zwischen 0,02 und 0,17. Die größten Anteile senkrechter Übergänge finden sich bei 320, 345 und 360 nm während sie bei 335, 350 und 370 nm Minima aufweisen. Die Fehlerbalken verdeutlichen allerdings, dass signifikante Aussagen über die Variation von  $\beta_0$  mit der Wellenlänge nicht möglich sind. Der einzige Literaturwert für diesen Anisotropie-Parameter bei Natriumjodid wurde von Anderson [15] bei 347,1 nm ( $\beta_0 = -0,64 [0,18]$ ) bestimmt. Er findet sich im Rahmen der angegebenen Fehler knapp in Übereinstimmung

---

<sup>2</sup>Sowohl das Isotop <sup>87</sup>Rb als auch <sup>85</sup>Rb besitzen eine größere Hyperfeinstrukturaufspaltung als Na.

Wellenlänge [nm]	Scans	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
315	3	35362 [2371]	5318 [1135]	-0.26 [0.15]
320	2	34961 [494]	5473 [1209]	-0.21 [0.02]
325	3	32691 [2625]	7392 [1453]	-0.27 [0.14]
335	3	26333 [337]	8081 [421]	-0.43 [0.03]
345	2	22938 [308]	3413 [163]	-0.31 [0.02]
350	3	21919 [365]	4075 [272]	-0.46 [0.04]
355	3	19747 [331]	3396 [322]	-0.46 [0.17]
360	5	18903 [290]	2830 [166]	-0.27 [0.06]
365	5	17879 [136]	3181 [420]	-0.38 [0.15]
370	5	16002 [659]	3760 [217]	-0.43 [0.11]

Tabelle 5.2: Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung (Fit-Parameter) der Absorption im Bereich 315 - 370 nm. Die Standardabweichung aller ausgewerteten Scans ist in [] angegeben.

mit dem hier ermittelten Verlauf. Für eine Überprüfung der Ergebnisse von Anderson wurden im August 2005 Messungen von Tobias Liebig und mir sowohl in paralleler als auch senkrechter Laserstrahl-Geometrie bei  $\lambda_{UV} = 347,1$  nm durchgeführt, deren Resultate aber zu einem späteren Zeitpunkt in der Diplomarbeit von Tobias Liebig veröffentlicht werden.

Tabelle 5.2 listet alle Fit-Parameter der Anpassung des Absorptionsprofile in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge auf. Aufgeführt sind auch die Parameter, die die kinetischen Eigenschaften von Ausgangsmolekülen und Photofragmenten beschreiben. Ihr wellenlängenabhängiges Verhalten wird im Folgenden diskutiert.

### Abhängigkeit der übrigen Fit-Parameter von der Anregungswellenlänge

Das Programm PEPEP nutzt neben festen Parametern (z. B.  $\Delta\omega_{Hfs}$ ) zwei weitere freie Parameter zur Anpassung der Absorptions- und Dispersionsprofile: die mittlere Geschwindigkeit  $r_0$  der Photofragmente nach der Dissoziation und die mittlere Halbwertsbreite der Boltzmann-Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle  $s_0$ . In Abbildung 5.3 ist ihr Verhalten in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge dargestellt. Die Geschwindigkeit der Photofragmente  $r_0$  fällt mit steigender Wellenlänge, also kleinerer Anregungsenergie, monoton und mit nahezu gleich bleibender Steigung. Dieser Verlauf entspricht dem einleuchtenden Modell, in dem die Photofragmente den Energieüberschuss  $E_{kin} = E_{Photon} - E_{Diss}$  in Form von kinetischer Energie wegtragen. Diese

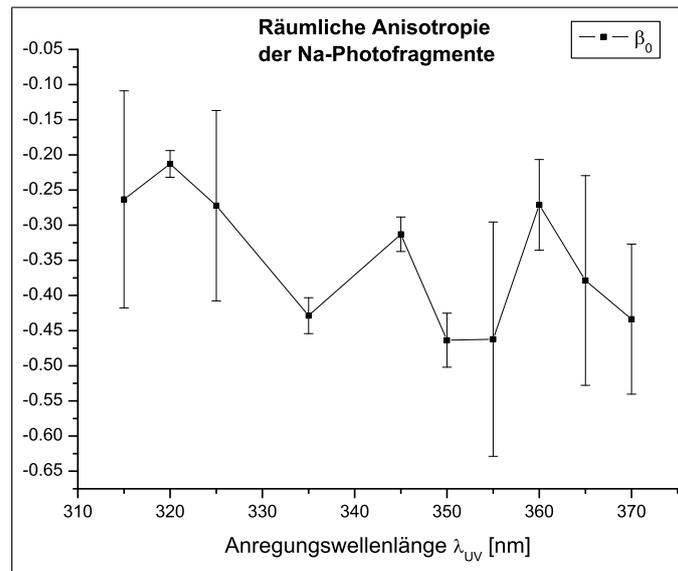


Abbildung 5.2: Wellenlängenabhängigkeit des Anisotropie-Parameters  $\beta_0$  der Na-Photofragmente bei Anregungswellenlängen des Ausgangsmoleküls im Bereich von 315 - 370 nm. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.

verteilt sich, gewichtet durch die Massen der Atome Natrium und Jod, mit konstantem Verhältnis auf beide Fragmente. Kleinere Abweichungen vom linearen Verlauf können aber durch die Beteiligung unterschiedlicher Prädissoziationsniveaus mit ungleichen Potentialkurven entstehen.

Unter der Annahme, dass die Temperatur des Ofens und damit der Dampfdruck zeitlich konstant und auch an unterschiedlichen Messtagen reproduzierbar ist, kann von einer gleichartigen Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle ausgegangen werden. Der Parameter  $s_0$  dürfte also kein wellenlängenabhängiges Verhalten zeigen, denn hier gehen nur Größen ein, die nicht mit dem Prozess der Photodissoziation korreliert sind. In Abbildung 5.3 zeigt sich ein anderer Verlauf, der nur durch Sekundäreffekte genähert werden kann. In einem anschaulichen Modell bestimmen drei Faktoren den Parameter  $s_0$ :

- die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Ofen bei vorgegebener Temperatur,
- die statistische Besetzung der Schwingungs und Rotations-Niveaus der Moleküle vorwiegend im Grundzustand und
- die Geometrie des effusiv aus dem Ofen austretenden Molekülstrahls.

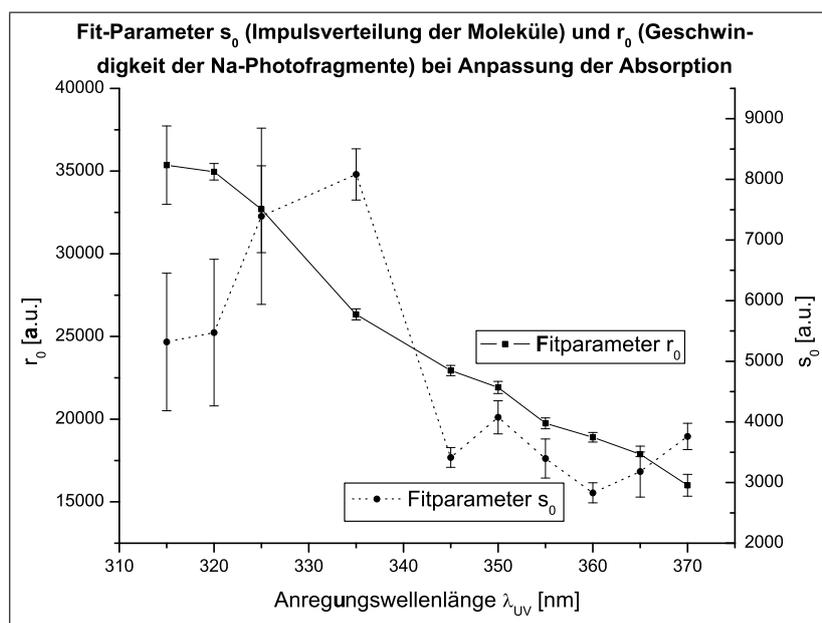


Abbildung 5.3: Fit-Parameter  $r_0$  (Geschwindigkeit der Na-Photofragmente) und  $s_0$  (Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle) bei Anpassung der Absorption. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.

Kleine Werte von  $s_0$  führen zu scharfen Absorptionsprofilen mit eventuell aufgelösten Hyperfeinstrukturkomponenten. Größere Werte verteilen durch oben beschriebene Faktoren Moleküle an sich gleicher Geschwindigkeitsklassen zum Teil auf die benachbarten Klassen. Es ist einleuchtend, dass  $s_0$  bei einem stark divergenten Molekülstrahl leicht auf veränderte Geometrien von dissoziierendem und Proben-Laser reagiert, weil eine Verschiebung der beobachteten Geschwindigkeitsklassen erfolgt. Insbesondere ergeben sich Abweichungen, falls die Geschwindigkeitsverteilung abhängig vom Austrittswinkel des Strahls ist. Obwohl es dafür keinen experimentellen Beweis gibt, deuten jedoch die Erfahrungen bei der Justage der Laserstrahlen darauf hin.

Für genügend große Leistung des dissoziierenden Lasers, also vielen Molekülen aus der dichten Strahlmitte, und kleineren Photofragmente-Geschwindigkeiten, wie bei Wellenlängen zwischen 345 und 370 nm mit den effizienten Farbstoffen Pyridine 1 und 2 verschwinden die Sekundäreffekte, und im Rahmen des Fehlers bleibt  $s_0$  konstant. Im Bereich von 315 bis 335 nm treten jedoch große Abweichungen auf, die sich auch in der deutlich erhöhten Schwankungsbreite der einzelnen Anpassungen widerspiegeln.

### 5.1.2 Spin-Polarisation der Photofragmente - $\alpha_1$ und $\gamma_1$

Die Spin-Polarisation der Na-Photofragmente, also die Besetzung von magnetischen Unterzuständen  $m_j$  in der Atomhülle, charakterisiert eine Eigenschaft, die das Atom vom Prädissoziationszustand des Ausgangsmoleküls und seiner magnetische Quantenzahl  $\Omega$  erbt. Sie wird durch die anschaulichen Anisotropie-Parameter  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  beschrieben, in denen sich die Art des Übergangs (parallel/senkrecht) und die Komposition der Anregung (kohärent/inkohärent) widerspiegeln (siehe Kapitel 2.2). Die Anisotropie-Parameter lassen sich nach Gleichung 2.26 bis 2.28 (Seite 26) berechnen. Ihre Maximalwerte hängen nur von  $j$  und, wegen der vorgegebenen räumlichen Verteilung, von  $\beta_0$  ab und ergeben sich durch

$$\alpha_{1\max} = \pm \frac{2 - \beta_0}{6} \sqrt{\frac{j}{j+1}} \quad (5.1)$$

$$\gamma_{1\max} = \pm \frac{\sqrt{2(1 + \beta_0)(2 - \beta_0)}}{3} \sqrt{\frac{j}{j+1}} \quad (5.2)$$

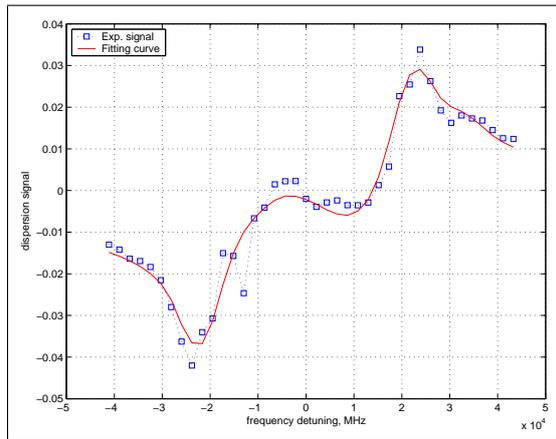
[33]. Durch die Bestimmung von  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  lassen sich nicht nur Aussagen über das Verhältnis von optischen Übergangswahrscheinlichkeiten der beteiligten Molekülzustände sondern auch über die damit einhergehende Phasendifferenz der Prädissoziationszustände treffen.

#### Anpassung der Profile

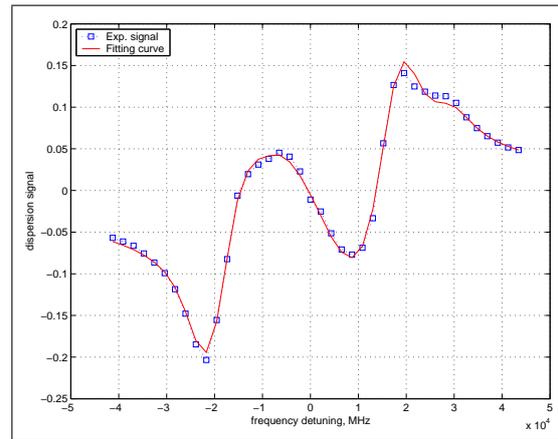
In Abbildung 5.4(a) und 5.4(b) sind die Anpassungen zweier Dispersions-Profile durch das Programm PEPEP für die Anregungswellenlängen 325 und 350 nm gezeigt. Augenfällig ist die gegenüber den Absorptionsprofilen gute Übereinstimmung von Messdaten und Fitkurve. Besonders bei 350 nm kann das Verhalten der gemessenen Dispersionskurve vollständig reproduziert werden. Abweichungen zeigen sich am Beispiel von 325 nm:

Im Bereich schwacher Oszillationen, in der Nähe der Nullstellen, kann die Anpassung der gemessenen Dispersionskurve nicht folgen. Hier zeigt sich die Wirkung der Hyperfeinstrukturkomponenten, wenn sich kohärenter und inkohärenter Anteil der Anregung der Dispersionskurve bei Verstimmungen nahe der Resonanz kompensieren und beide Komponentenpaare unterschiedliche Vorzeichen besitzen.

In diesem Fall ist bereits das Bestimmen der Anfangsamplitude der Larmor-Oszillation mit Schwierigkeiten behaftet, weil bei kleinen Oszillationsamplituden zwei Schwingungen mit Phasenverschiebungen von  $\pi/2$



(a) Dispersionsprofil bei  $\lambda_{UV}$  325 nm:  $\alpha_1 = 0,031$  /  $\gamma_1 = 0,018$  (20050119 21:17 s. Abb. 8.41)



(b) Dispersionsprofil bei  $\lambda_{UV}$  350 nm:  $\alpha_1 = 0,20$  /  $\gamma_1 = 0,010$  (20050121 15:31 s. Abb. 8.48)

Abbildung 5.4: Dispersionsprofile und ihre Anpassung durch PEPEP bei 325 (a) und 350 (b) nm. Durch PEDAP ermittelte Anfangsintensität der Lamor-Oszillation der Na-Photofragmente in mV aufgetragen über der Verstimmung des Proben-Lasers in MHz.

im Absorptionssignal erkennbar sind. Ein Screenshot aus PEDAP in Abbildung 4.5 (Seite 52) zeigt ein solches Verhalten. Man erkennt im linken oberen Fenster eine schnell abklingende erste Schwingung, zeitlich gefolgt von einer langsam abklingenden zweiten. Zum Verständnis dieses Phänomens muss man sowohl den Einfluss der Hyperfeinstruktur auf die Dispersionskurve als auch die Geometrie des Wechselwirkungsvolumens des Experiments zu Rate ziehen. Das gemessene Dispersionsprofil wird aus der gewichteten Summe der einzelnen Profile jeder Hyperfeinstrukturkomponenten des Natrium-Grundzustandes  $^2S_{1/2}$  gebildet. Das bedeutet, dass ihre Nullstellen nicht bei den selben Verstimmungen zu finden sind, sondern sich um  $\Delta\omega_{Hfs_G}$  unterscheiden. Liegt die Verstimmung des Proben-Lasers irgendwo zwischen den beiden (virtuellen) Nulldurchgängen, so besitzen die Komponenten unterschiedliche Vorzeichen und die entsprechenden Lamor-Präzessionen haben entgegengesetzte Ausrichtung. Eine Kompensation im Dispersionssignal wäre die Folge wenn das Beobachtungsvolumen unabhängig von der Verstimmung des Abfrage-Lasers ist, also bei einem Beobachtungsraum mit dem Mindestradius

$$r_{min} = \frac{\bar{\tau}_{Depol}}{\bar{v}_{Frag}} , \quad (5.3)$$

wobei  $\bar{\tau}_{Depol}$  die mittlere Depolarisationszeit und  $\bar{v}_{Frag}$  der mittlere Ge-

Wellenlänge [nm]	Scans	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
315	3	27715 [351]	2560 [195]	<b>0.15</b> [0.01]	<b>-0.060</b> [0.004]
320	2	25150 [142]	3480 [101]	<b>0.09</b> [0.01]	<b>-0.019</b> [0.004]
325	3	20444 [142]	3592 [55]	<b>0.029</b> [0.005]	<b>0.017</b> [0.003]
335	3	22424 [754]	3551 [34]	<b>0.047</b> [0.001]	<b>0.006</b> [0.001]
345	2	20007 [56]	3373 [11]	<b>0.129</b> [0.0003]	<b>0.003</b> [0.0006]
350	3	18846 [150]	3023 [20]	<b>0.19</b> [0.01]	<b>0.009</b> [0.003]
355	3	17639 [381]	3136 [31]	<b>0.041</b> [0.002]	<b>0.004</b> [0.0002]
360	5	17918 [567]	3143 [172]	<b>0.064</b> [0.002]	<b>0.011</b> [0.003]
365	5	16457 [194]	3013 [6]	<b>0.08</b> [0.008]	<b>0.010</b> [0.001]
370	5	16592 [341]	2967 [72]	<b>0.13</b> [0.006]	<b>0.026</b> [0.008]

Tabelle 5.3: Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung (Fit-Parameter) der Dispersion im Bereich 315 - 370 nm. Die Standardabweichung aller ausgewerteten Scans ist in [] angegeben.

schwindigkeitsbetrag der Fragmente ist. Wenn also die Fragmente bis zur Depolarisation beobachtet werden.

Unter den Bedingungen dieses Experiments verlassen aber, wegen des geringen Proben-Laser-Durchmessers von ca. 3 mm, Photofragmente mit großen Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zum Laser schneller das Volumen als solche mit größerem parallelem Anteil. In der zeitlichen Entwicklung des Absorptionssignals setzt sich immer eine der beiden Schwingungen durch, wenn sie entgegengesetzte Vorzeichen, d. h. entgegengesetzte Phasen besitzen.

Eine weiterer, bei dieser Anregungswellenlänge reproduzierbarer Effekt zeigt sich bei einer Verstimmung  $\Delta\omega = -1,3$  MHz (siehe Abb. 5.4(a) und 8.40 bis 8.42 im Anhang), bei der ein vom Fit deutlich abweichender Messpunkt in der Dispersionskurve auftritt. Die Ursache hierfür ist noch nicht bekannt.

Geringe Abweichungen zeigen sich auch bei der Anpassung der Minima und Maxima der Messdaten. Bei einer erhöhten Anzahl von Messpunkten in diesem Bereich würde vermutlich auch die Qualität der Anpassung steigen.

### Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge

In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der Anpassung für alle 10 Anregungswellenlängen aufgeführt. Die Abhängigkeit der Anisotropie-Parameter  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  von der Anre-

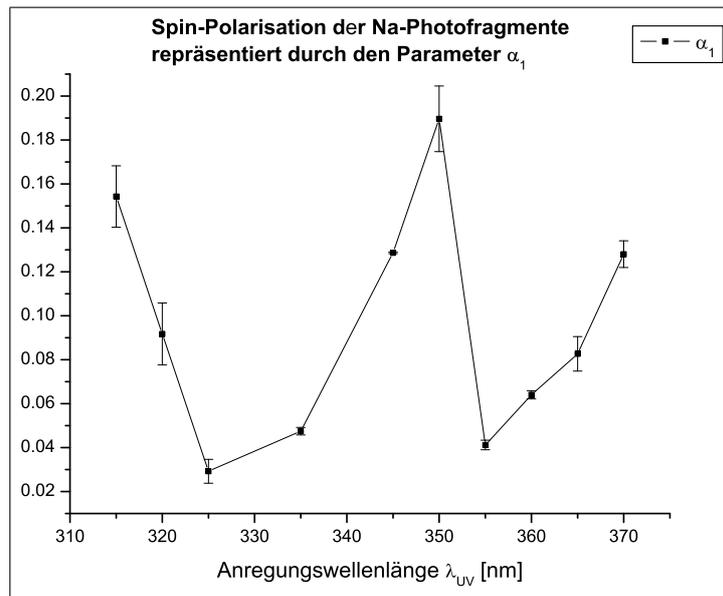


Abbildung 5.5: Wellenlängenabhängigkeit des Anisotropie-Parameters  $\alpha_1$  der Na-Photofragmente bei Anregungswellenlängen des Ausgangsmoleküls im Bereich von 315 - 370 nm.  $\alpha_1$  repräsentiert die inkohärente Anregung von Prädissoziationszuständen durch senkrechte Übergänge ( $\Delta\Omega = \pm 1$ ). Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.

gungswellenlänge wird in den Abbildungen 5.5 und 5.6 grafisch dargestellt. Während  $\gamma_1$  nur sehr wenig von Null abweichende Werte aufweist, lässt  $\alpha_1$  starke Fluktuationen bis dicht an die in Tabelle 5.4 präsentierten Maximalwerte erkennen. Im Detail:  $\alpha_1$  zeigt ein Maximum bei 350 nm (0,19) und Anstiege an den Enden des gemessenen Wellenlängenbereichs bei 315 (0,15) und 370 (0,13) nm. Hier dominiert der senkrechte Übergang mit inkohärenter Anregung in einen der beiden mögliche Prädissoziationszustand mit  $\Omega = 1$  während in den Minima bei 325 (0,029) und 355 (0,041) nm der zweite ( $\Omega = 1$ -Zustand) bevorzugt wird. Näheres dazu wird in Kapitel 5.2 erläutert. Die Schwankungsbreite der Scans gleicher Anregungswellenlänge liegt bei 10 % oder darunter, so dass die ausgeprägten Maxima und Minima signifikante Aussagekraft besitzen.

$\gamma_1$  weist nur geringe Abweichungen von Null auf, die allerdings innerhalb der Fehler nicht verschwinden können. Auffällig ist ein Vorzeichenwechsel zwischen 320 und 325 nm. Der Anteil kohärenter Anregung von Zuständen mit  $\Omega = 0$  und 1 ist also vernachlässigbar gering. Ein Blick auf Gleichung 2.27 zeigt, dass es eine Phasendifferenz der beteiligten Zustände nahe  $\pi/2$  geben muss, da der Ausdruck  $\cos(\Delta\phi_{1(I),A0+})$  den Zähler klein macht.

Der Vorzeichenwechsel von  $\gamma_1$  um 325 nm korrespondiert mit dem Minimum von  $\alpha_1$ ,

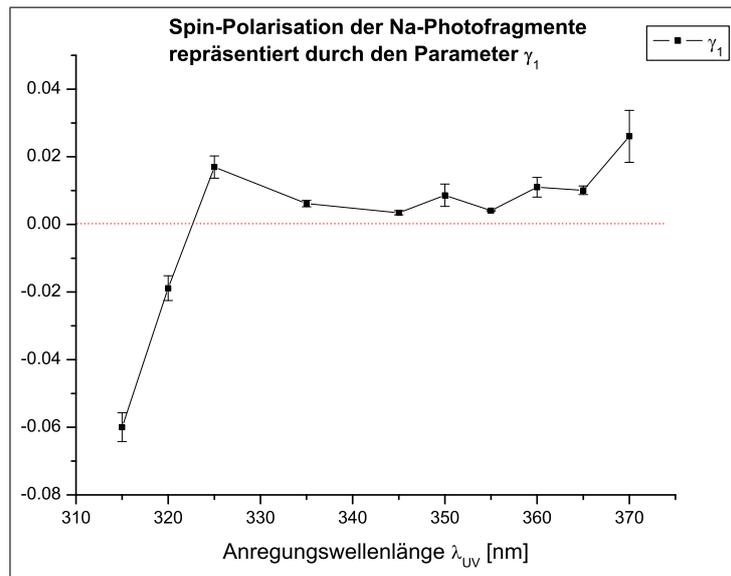


Abbildung 5.6: Wellenlängenabhängigkeit des Anisotropie-Parameters  $\gamma_1$  der Na-Photofragmente bei Anregungswellenlängen des Ausgangsmoleküls im Bereich von 315 - 370 nm.  $\gamma_1$  repräsentiert die kohärente Anregung von Prädissoziationszuständen durch parallele und senkrechte Übergänge ( $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ ). Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.

allerdings nicht beim zweiten Minimum von  $\alpha_1$  bei 360 nm. Für eine Klärung dieses Verhaltens bedarf es genauerer theoretischer Berechnungen der Photodissoziationsdynamik, die noch ausstehen.

### Abhängigkeit der übrigen Fit-Parameter von der Anregungswellenlänge

Ein Blick auf die übrigen im Programm PEPEP genutzten Parameter klärt weitere Fragen bezüglich der Qualität der Anpassung und dem wellenlängenabhängigen Verhalten von  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$ :

Abbildung 5.7 zeigt die bereits in Kapitel 5.1.1 eingeführten Parameter  $r_0$  und  $s_0$  in ihrer Abhängigkeit von  $\lambda_{UV}$ . Die mittlere Geschwindigkeit der Na-Photofragmente  $r_0$  offenbart wie schon in der Anpassung der Absorption einen linearen Zusammenhang mit der Anregungsenergie. Eine Ausnahme bilden die Fit-Ergebnisse bei 325 nm. Diese Anpassung wurde bereits im Abschnitt 5.1.2 besprochen, da die Kompensation von kohärentem und inkohärentem Teil der Anregung sowie der Einfluss der Hyperfeinstruktur zu Abweichungen im Fit führen. Dieses spiegelt sich auch in  $r_0$  bei 325 nm wider.

Die Halbwertsbreite der Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle, beschrieben durch

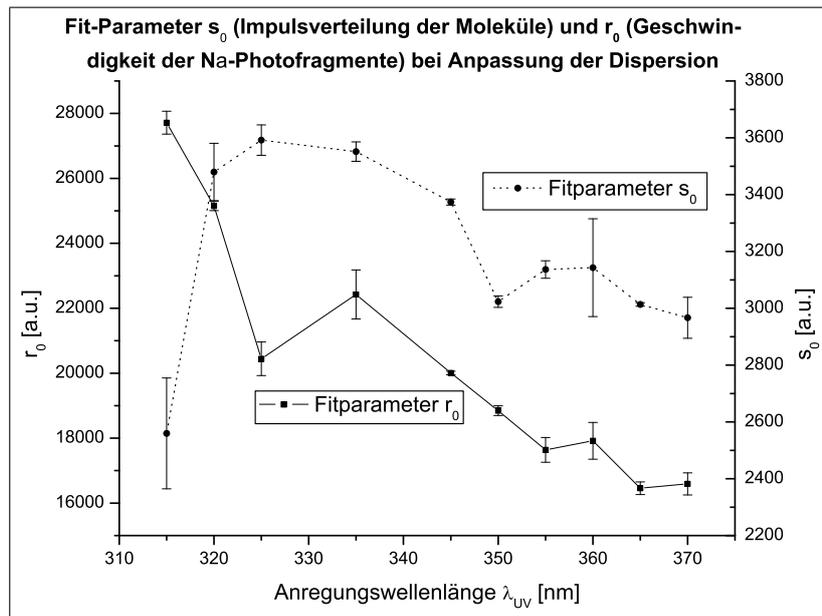


Abbildung 5.7: Fit-Parameters  $r_0$  (Geschwindigkeit der Na-Photofragmente) und  $s_0$  (Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle) bei Anpassung der Dispersion. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.

$s_0$  variiert im Bereich von 320 bis 370 nm zwischen 3000 und 3600 (in willkürlichen Einheiten: a.u.), dies ist eine Schwankung von 5 %. Die Abweichung innerhalb einzelner Scans gleicher Wellenlänge ist mindestens um einen Faktor drei geringer. Der Wert von  $s_0$  bei 315 nm weicht deutlich vom Trend der übrigen Anregungswellenlängen ab und ist auch innerhalb der untersuchten Scans mit relativ großer Schwankung behaftet.  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  zeigen dieses Verhalten bei 315 nm nicht, so dass eine Interpretation für  $s_0$  reine Spekulation wäre. Allerdings weisen die Maxima der Dispersionskurve sowie ihre Anpassung ein gegenüber anderen Anregungswellenlängen verändertes Bild auf, indem die von PEPEP berechnete Funktion betragsmäßig größere Werte annimmt als die gemessene Dispersion (vgl. Abbildungen 8.35 - 8.37 im Anhang).

### 5.1.3 Vergleich der wellenlängenabhängigen Fit-Parameter aus Absorption und Dispersion

Zum Schluss der Diskussion soll ein Vergleich der Anpassungen von Absorption und Dispersion anhand der in beiden Prozessen verwendeten Parameter  $r_0$  und  $s_0$  gezogen werden. Unter idealisierten experimentellen Bedingungen müssen ihre Werte bei beiden Anpassungen identisch sein, da Absorption und Dispersion instantan gemessen und theoretisch einheitlich beschrieben werden können (siehe Kapitel 2.5). Der

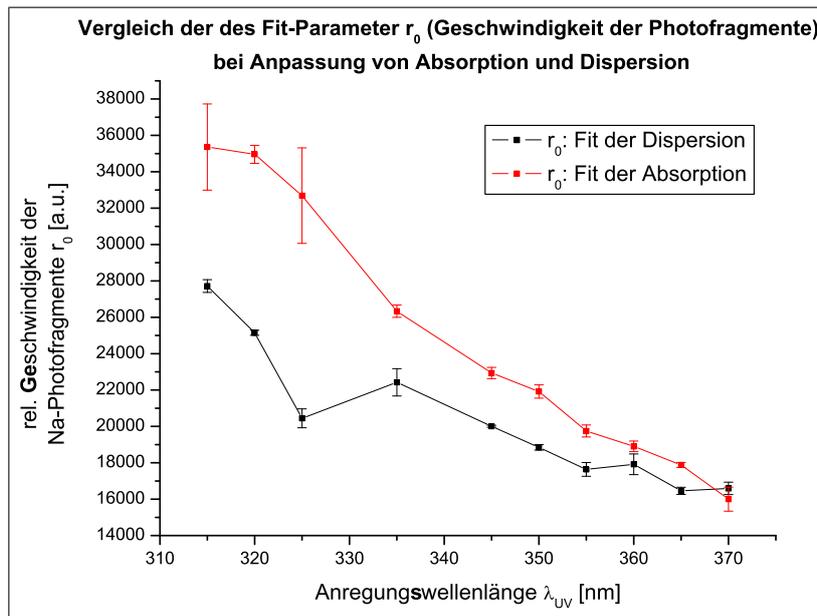


Abbildung 5.8: Vergleich des Fit-Parameters  $r_0$  (Geschwindigkeit der Na-Photofragmente) bei Anpassung der Absorption und Dispersion. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.

Einfluss der Hyperfeinstruktur ist in beiden Fällen im Formalismus integriert und kann also nur unter realen experimentellen Bedingungen und bei der Auswertung der - naturgemäß verrauschten - Signale eine Rolle spielen. Allein der Effekt der Sättigung eines optischen Übergangs bei großen Laser-Leistungsdichten kann signifikante Unterschiede hervorrufen, da er zwar die Absorption nicht aber die Dispersion beeinflusst. Diesbezügliche Messungen haben aber eine Sättigung der Natrium  $D_1$ -Linie durch den Proben-Laser unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ausgeschlossen.

Die experimentellen Ergebnisse mit den nachfolgenden Anpassungen zeichnen insbesondere für den Parameter  $s_0$  ein anderes Bild als die idealisierten Überlegungen: Während die Photofragmente-Geschwindigkeit in Abbildung 5.8 noch einer ähnlichen linearen Abhängigkeit von der Anregungsenergie folgt - wenn auch mit leicht abweichender Steigung - so zeigt der Vergleich der Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle in Abbildung 5.9 zwei gänzlich verschiedene Muster. Im Bereich von 345 bis 370 nm stimmen die Größenordnungen von  $s_0$  bei Absorption und Dispersion. Die teilweise schlechte Anpassung der Absorptionsprofile im kurzwelligen Anregungsbereich (315 - 335 nm) setzt sich für die Dispersion nicht fort, so dass der Parameter  $s_0$  hier konstant bleibt und nur in der Absorption, wie schon in Kapitel 5.1.1 beschrieben, einen drastisch abweichenden Verlauf zeichnet. Beiden ist aber ein Maximum zwischen 345 und 335 nm und ein anschließender Abfall ab 325 nm zu eigen.

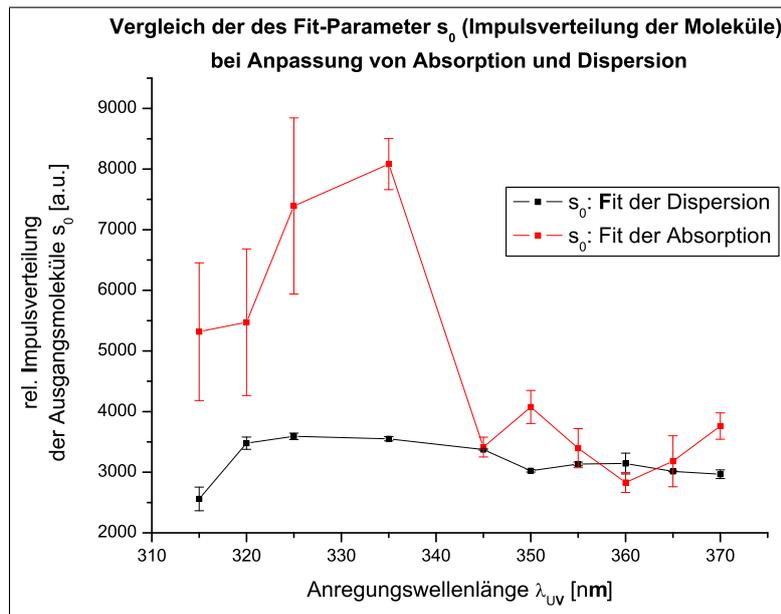


Abbildung 5.9: Vergleich des Fit-Parameters  $s_0$  (Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle) bei Anpassung der Absorption und Dispersion. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.

Höchstwahrscheinlich spielen experimentelle Ursachen eine Rolle, so dass die oben aufgestellten Annahmen zwar nicht grundsätzlich widerlegt werden, aber eben auch nur eingeschränkt auf die Laborbedingungen zutreffen.

## 5.2 Identifikation einzelner Prädissoziationszustände

Welche Aussagen können nun durch Interpretation der Anisotropie-Parameter über die beteiligten Prädissoziationszustände gemacht werden? Es ist nützlich, einige Fragen, die bereits in der Einleitung (ab Kapitel 1.3) angeklungen sind, zu konkretisieren:

1. Werden die Zustände 1(I) und 1(II) abhängig von der Wellenlänge unterschiedlich angeregt oder bilden sie eine spektroskopisch nicht auflösbare Einheit?
2. Welchen Einfluss besitzt die nicht-adiabatische Potentialkurve des  $A0^+$  und die dadurch bedingte längere Lebensdauer auf die Anisotropie der Photofragmente?
3. Mit welcher Energieauflösung muss gearbeitet werden, um Unterscheidung zwischen den Zuständen treffen zu können?

Anhand der grafischen Darstellungen der Anisotropie-Parameter in Abbildung 5.10(a) und 5.10(b) sollen Antworten auf die formulierten Fragen gegeben werden:

Wellenlänge [nm]	Scans	$\alpha_1/\gamma_1$	$\alpha_{1\max}$	$\gamma_{1\max}$
315	3	<b>-2.57</b>	0.218	0.351
320	2	<b>-4.87</b>	0.213	0.359
325	3	<b>1.72</b>	0.219	0.35
335	3	<b>7.73</b>	0.234	0.321
345	2	<b>37.45</b>	0.223	0.343
350	3	<b>22.00</b>	0.237	0.313
355	3	<b>10.14</b>	0.237	0.313
360	5	<b>5.83</b>	0.219	0.35
365	5	<b>8.19</b>	0.229	0.331
370	5	<b>4.92</b>	0.234	0.32

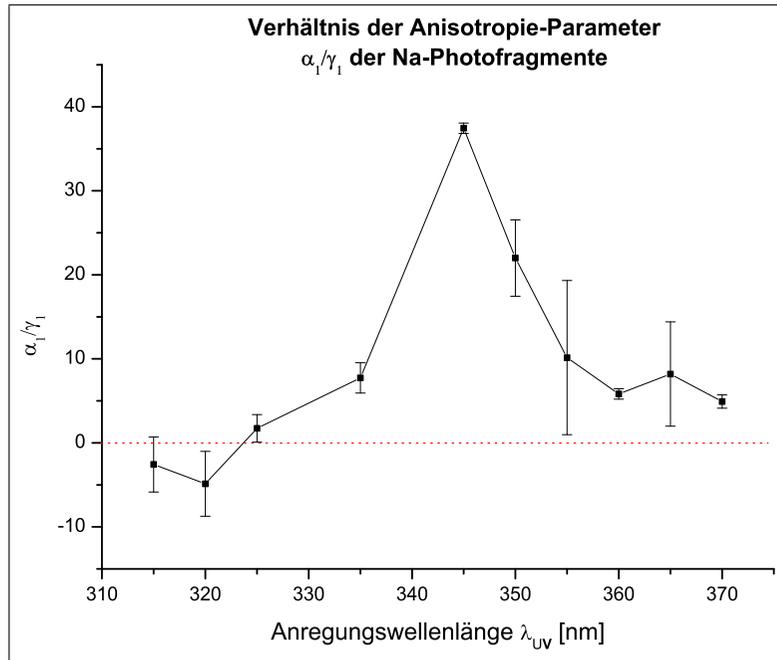
Tabelle 5.4: Übersicht über das Verhältnis der Anisotropie-Parameter  $\alpha_1/\gamma_1$  und den Maxima für  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  nach Gl. 5.1 und 5.2 im Bereich von  $\lambda_{UV} = 315 - 370$  nm. Grafische Darstellung von  $\alpha_1/\gamma_1$  in Abb. 5.10(a) auf Seite 72. Die Werte zur Berechnung von  $\alpha_1/\gamma_1$  sind den ungerundeten Mittelungen einzelner Scans einer Wellenlänge  $\lambda_{UV}$  entnommen. Die gerundeten Werte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Ein über alle Anregungswellenlängen nur kaum von Null verschiedener Anisotropie-Parameter  $\gamma_1$  deutet darauf hin, dass die beteiligten kohärent angeregten Zustände eine im Mittel verschwindend geringe Übergangswahrscheinlichkeit aufgrund ihrer Phasendifferenz besitzen. Wegen der deutlich größeren Lebensdauer des  $A0^+$ -Zustandes, aufgrund der Vermiedenen Kreuzung von ionischem  $X0^+$ - und kovalentem  $0^+$ -Zustand, wird nur der  $A0^+$  optisch angeregt.

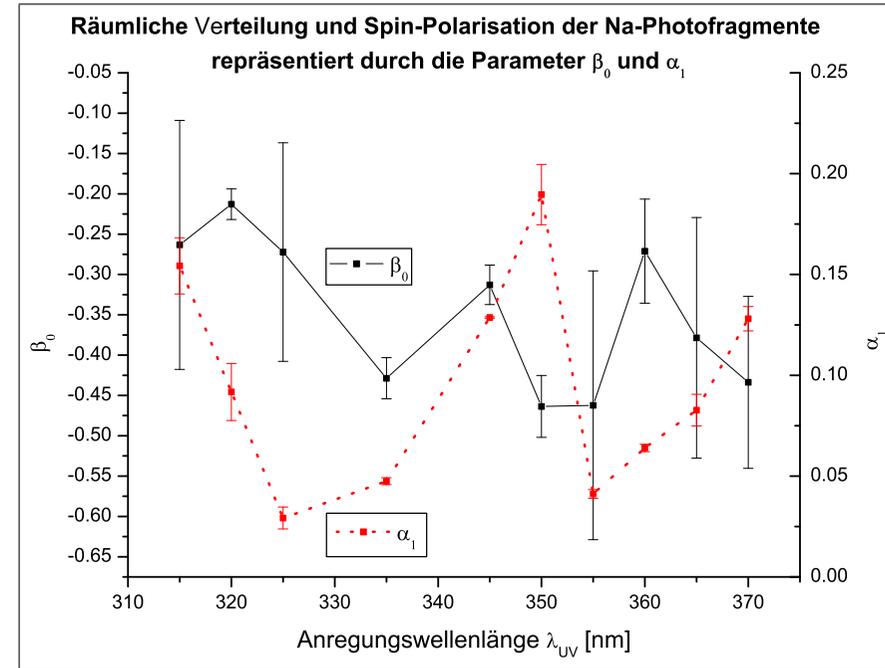
Die ausgeprägte Variation von  $\alpha_1$  mit der Anregungswellenlänge spricht für konkurrierende Zustände 1(I) und 1(II), die sich bei gleicher magnetischer Quantenzahl im Molekül nur in der Richtung der Polarisation der Natrium Fragmente bezüglich der Z-Achse des Laborsystems unterscheiden. Dabei verändert sich nicht nur die Komposition dieser beiden dramatisch mit kleinen Veränderungen der Wellenlänge, sondern auch das Verhältnis zwischen parallelem und senkrechtem Übergang ( $\alpha_1/\gamma_1$ ), wie Abbildung 5.10(a) zeigt. Während bei 350 nm sowohl die Konkurrenz von 1(I) und 1(II) deutlich zugunsten eines der beiden entschieden ist,  $\alpha_1$  ist nahe an seinem in Tabelle 5.4 gegebenen Maximum, erreicht auch  $\alpha_1/\gamma_1$  einen größeren Wert, der für einen erhöhten senkrechten Anteil im Übergang spricht (siehe  $\beta_0$  in Abbildung 5.10(b)). Für die Maxima der inkohärenten Anregung durch senkrechte Übergänge ( $\alpha_1$ ) an den Enden des untersuchten Wellenlängenbereichs liegt das Verhältnis von  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  wegen

des Anstiegs von  $|\gamma_1|$  nahe bei Null. Mit leichtem Zugewinn an kohärenter Anregung ( $|\gamma_1|$ ) steigt aber zumindestens im kurzwelligen Bereich der senkrechte Anteil, wie man aus dem Verlauf von  $\beta_0$  ablesen kann.

Angesichts der Dynamik bei  $\alpha_1$  über das gezeigte Anregungsgebiet wäre eine größere Anzahl von Messpunkten gerade um 350 nm wünschenswert. Ein vollständiges Verständnis der wellenlängenabhängigen Anisotropie-Parameter und der variierenden Anteile der einzelnen Prädissoziationszustände kann ohnehin nur mit einhergehenden Berechnungen der Moleküldynamik erreicht werden.



(a) Wellenlängenabhängigkeit des Verhältnisses der Anisotropie-Parameters  $\alpha_1/\gamma_1$  der Na-Photofragmente bei Anregungswellenlängen des Ausgangsmoleküls im Bereich von 315 - 370 nm. Diese Darstellung verdeutlicht die Zusammensetzung des Dissoziationsprozesses aus inkohärenter, senkrechter Anregung ( $\alpha_1$ ) auf der einen Seite bzw. kohärenter Anregung durch parallele und senkrechte Übergänge ( $\gamma_1$ ) auf der anderen Seite.



(b) Vergleich der Anisotropie-Parameter  $\beta_0$  und  $\alpha_1$ , die beide das Verhältnis von Anregung mit parallelem oder senkrechtem Übergang beschreiben, bei Anregungswellenlängen von 315 - 370 nm. Kleine Werte von  $\beta_0$  repräsentieren Übergänge mit großem parallelem Anteil. Von Null verschiedene Werte von  $\alpha_1$  deuten auf Übergänge in nur einen der beiden Zustände mit  $\Omega = 1$ .

Abbildung 5.10: Überlegungen zum Verständnis der Zusammensetzung der Anregung von Prädissoziationsniveaus durch parallele bzw. senkrechte Übergänge ( $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ ). Im Fehlerbalken ist das Verhältnis der Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.

## 5.3 Fehlerbetrachtung

In den vorangegangenen Kapiteln sind bereits mögliche Fehlerquellen sowohl auf der experimentellen Seite als auch im Auswertungsprozess angedeutet und zum Teil bewertet worden. Im Folgenden soll dazu eine systematische Übersicht geschaffen werden um qualitative Aussagen treffen zu können. Eine explizit quantitative Betrachtung ist aufgrund experimenteller Vorgaben und der verwendeten numerischen Fit-Funktionen nur mit großem Aufwand erzielbar.

### 5.3.1 Experimentelle Fehlerquellen

- **Frequenzstabilität des Proben-Lasers:** Die Stabilisierung des Ring-Dye-Lasers CR-699 arbeitet im MHz-Bereich. Thermische Drift findet erst im zweistelligen Minuten-Bereich statt und erreicht einige MHz pro Stunde. Modensprünge können bei einem freien Spektralbereich des benutzten FPI von ca. 300 MHz und typischerweise 50 Datenpunkten theoretisch ab 6 MHz aufgelöst werden. Relative Verschiebungen des Abstimmbereichs werden über das Absorptionssignal einer Jodzelle und bei der Anpassung der Profile korrigiert.
- **Leistungsstabilität des Proben-Lasers:** Der Ring-Dye-Lasers CR-699 besitzt keine Stabilisierung der Ausgangsleistung. Leistungsschwankungen treten bis in den MHz-Bereich auf und bewegen sich um 10 % der Gesamtleistung. Der niederfrequente Teil ab einigen hundert KHz wird durch das AC-Coupling des Oszilloskops gefiltert. Der hochfrequente Teil verwascht das Absorptionssignal, wird aber durch eine bei der Berechnung der Nulllage angewandte Mittelung teilweise kompensiert. Das Dispersionssignal wird nur mittelbar beeinflusst. Der hier entstehende Fehler rangiert unter 10 %.
- **Leistungsstabilität des dissoziierenden Lasers:** Die Puls-zu-Puls Energieschwankung des frequenzverdoppelten Farbstofflasers FL2002 stammt zum überwiegenden Teil aus dem Excimer-Pump-Laser LPX 205i und liegt bei 20 %. Die Mittelung über 64 Laserpulse reduziert den Fehler auf ca. 5 %. Die mittlere Pulsenergie nimmt innerhalb von einigen 10.000 Schüssen um ca. 50 % ab, da sich sowohl Gasmischung des Excimers als auch Farbstoff des Dye-Lasers verbrauchen.
- **Elektrische Effekte bei der Detektion:** Resonanz- und Phasenverhalten des in die Photodiode integrierten Verstärkers führt zu einem Fehler von 10 bis 20 % bei schnellen Absorptions-Peaks. **Dieser Effekt ist maßgeblich für den Gesamtfehler des Absorptionsprofils.**

- **Geometrie-Effekte des Wechselwirkungsvolumens durch Laser- und Molekülstrahl(en):** bilden ein k.o.-Kriterium mit geringer Toleranz. Sorgfältige Justage der beiden Laserstrahlen auf den Molekülstrahl lässt sich durch die Form des Absorptions-Peaks kontrollieren. Kleinere Abweichungen zeigen sich hauptsächlich im Parameter  $s_0$  der Anpassung der Absorptionskurve.
- **Divergenz des Molekülstrahls:** spielt aller Wahrscheinlichkeit nach eine herausragende Rolle bei der Anpassung der Profile. Experimente mit einem Vielkanal-Ofen geringerer Divergenz sind noch nicht abgeschlossen.
- **Polarisation des dissoziierenden Lasers:** erreicht ca. 80 % für zirkuläre Polarisation. Unpolarisierte Strahlung liefert wegen der Summation von rechts und links zirkular polarisierter Pulse einen isotropen Untergrund auf das Absorptionsprofil während es sich im Dispersionssignal herausmittelt. Der Einfluss ist aber gering.
- **Depolarisation der Photofragmente durch Stöße:** spielt erst bei größeren Teilchendichten oder ausgedehnterem Beobachtungsvolumen eine Rolle. Vernachlässigbar kleine Effekte auf die Spin-Polarisation der Photofragmente.
- **Thermische Dissoziation der NaI-Moleküle:** hat einen Anteil unter 10 % bei den in diesem Experiment erzielten Ofentemperaturen. Die kritische Temperatur liegt bei ca. 680 - 700°C. Thermische Dissoziation erzeugt einen Untergrund von neutralen, isotrop spin-ausgerichteten aber flug-gerichteten Atomen geringer Fluggeschwindigkeit mit einer dem Molekülstrahl vergleichbaren Divergenz. Sie zeigen sich allerdings nur im Absorptionssignal (siehe: *Polarisation des dissoziierenden Lasers*).

### 5.3.2 Fehlerquellen in der Auswertung

- **Bestimmung der Absorptionsprofile (PEDAP):** Da die Routine absolute Werte bestimmt und dafür eine gemittelte Nulllage berechnet, werden an dieser Stelle nur Fehler aus dem Experiment weitergegeben.
- **Bestimmung der Dispersionsprofile (PEDAP):** Im Bereich ausgeprägter Oszillationen, abseits der Nullstellen der Dispersionskurve, ist der Fehler der Fit-Routine kleiner 5 %. Im Bereich der Nullstellen kann der Fehler 50 % erreichen. Dieser Fehler pflanzt sich jedoch im nachfolgenden Prozess der Anpassung durch PEPEP nicht linear fort, sondern verschwindet nahezu vollständig, wenn es keine Kompensation von kohärenter und inkohärenter Anregung bei kleinen Verstimmungen gibt (siehe Kapitel 5.1.2).

- **Anpassung der Absorptionsprofile (PEPEP):** Unvollständige Anpassung kann zu Fehlern in der Größenordnung 30 % bei der Berechnung des  $\beta_0$ -Parameters führen. **Dieser Effekt ist maßgeblich für den Gesamtfehler des Anisotropie-Parameters  $\beta_0$  und der Maximalwerte für  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$ . Die Schwankungsbreite der einzelnen Anpassungen spiegelt diesen Fehler wider.**
- **Anpassung der Dispersionsprofile (PEPEP):** Unvollständige Anpassung kann zu Fehlern in der Größenordnung 20 % bei der Berechnung der Parameter  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  führen. **Dieser Effekt ist maßgeblich für den Gesamtfehler der Anisotropie-Parameters  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$ . Die Schwankungsbreite der einzelnen Anpassungen spiegelt diesen Fehler wider.**

## 5.4 Vor- und Nachteile der Methode

Am Ende dieses Kapitels sollen noch einmal die Vor- und Nachteile der experimentellen Methode und des Auswertverfahrens stichpunktartig zusammengestellt werden:

### Vorteile:

- Der Einsatz eines effusiven Molekülstrahlofens erlaubt die Untersuchung vieler Salze ohne prinzipielle Veränderungen.
- Die Verwendung eines abstimmbaren gepulsten Lasersystems eröffnet neue Einblicke bezüglich der an der Dissoziation beteiligten angeregten Molekülzustände.
- Es können bis zu vier Anisotropie-Parameter gleichzeitig in einem Experiment ermittelt werden.
- Nicht-resonante Techniken sind sättigungsfrei und durch Ausnutzung des Faraday-Effekts Spin-sensitiv.
- Unter geeignet gewählten Bedingung ist ein *Vollständiges Experiment* realisierbar.

### Nachteile:

- Effusiver Molekülstrahlofen besitzt starke Divergenz mit noch nicht ausreichend verstandenen Folgen für die Anisotropie-Parameter.
- Bestimmung des  $\beta_0$ -Parameters ist ungenauer als die der anderen Anisotropie-Parameter.

- Die Verwendung eines Dye-Lasers anstelle einer Laserdiode zum Proben der Photofragmente führt zu Leistungsschwankungen, die allerdings mit einigem Aufwand experimentell beherrschbar sind.
- Starke, schwer kontrollierbare Abhängigkeit der Ergebnisse von der Justage der Laserstrahlen in der Wechselwirkungszone.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Anisotropie-Parameter Spin-polarisierter Natrium Photofragmente nach Photodissoziation von Natriumjodid mit ultra-violetten Laserpulsen zwischen 315 und 370 nm untersucht. Es ist dabei gelungen, eine von O. Vasyutinskii entwickelte Methode zum ersten Mal für ein Molekülstrahl-Experiment zu nutzen, um bei 10 Anregungswellenlängen die Anisotropie-Parameter  $\beta_0$ ,  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  zu ermitteln.

Sowohl Untersuchungen am Salz Natriumjodid als auch die Methode der Photodissoziation besitzen eine lange Tradition auf den Gebieten der Physik und Chemie. Im Kapitel Einleitung wurde diese Geschichte in Auszügen dargestellt, die Fakten zu Natriumjodid präsentiert und eine Motivation für die Messungen gegeben. Anschließend wurde gezeigt, wie ausgerichtete und/oder orientierte Photofragmente in ihrer räumlichen Verteilung die Quantenzustände der beteiligten Prädissoziationszustände beerben und dass der Dichtematrix-Formalismus diesen Prozess vollständig beschreiben kann. Zusätzlich wurden die theoretischen Hintergründe einer resonanten und nicht-resonanten Nachweismethode der quantenmechanischen Zustände der Photofragmente eingeführt. Dabei ist die Wechselwirkung des Proben-Lichts mit dem Teilchen-Ensemble durch Polarisationsmatrizen und Stokes-Parameter beschrieben worden. Der experimentelle Teil dieser Untersuchung wurde im dritten und vierten Kapitel in Aufbau, Ablauf der Messungen, Datenfeld und Auswertverfahren geschildert. Schließlich findet sich im fünften Kapitel eine Darstellung und Interpretation der erzielten Ergebnisse, eine Fehlerbetrachtung sowie eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der experimentellen Methode.

Es konnte zum ersten Mal demonstriert werden, dass die räumliche und elektronische Ausrichtung von neutralen Photofragmenten nach der Dissoziation auch im Molekülstrahl, d. h. bei nicht isotrop verteilten Impulsen der Ausgangsmoleküle gemessen werden kann. Dabei wurden die Unterschiede zu Experimenten mit Ausgangsmolekülen in einer geheizten Quarzzone insbesondere in der Auswertung aufgezeigt und Grenzen benutzter Näherungen sowie mögliche Fehlerquellen benannt. Die angewandte Methode der Doppler-aufgelösten paramagnetischen Faraday-Technik, die sowohl Absorption als auch auf Doppelbrechung beruhende Dispersion nutzt, zeigt

sich als ein mächtiges Instrument auf dem Weg zur Realisierung eines *Vollständigen Experiments*. Die gleichzeitige Messung von drei unterschiedlichen Anisotropie-Parametern ist dabei eine herausragende Eigenschaft. Kombiniert mit der Variation der Anregungswellenlänge durch die Verwendung eines gepulsten Farbstoff-Laser-Systems mit anschließender Frequenzverdopplung schafft die Methode die Voraussetzungen, um im Ausgangsmolekül Potentialverläufe und beteiligte Zustände gleicher oder unterschiedlicher Quantenzahlen zu studieren.

Trotz der stark fehlerbehafteten Ergebnisse konnte eine Abhängigkeit des Anisotropie-Parameters  $\beta_0$  von der Anregungswellenlänge gezeigt werden, die auf eine Verschiebung der Verhältnisse von parallelem und senkrechtem Übergang und damit auf eine variiierende Beteiligung einzelner Prädissoziationszustände hindeutet. Die Anisotropie-Parameter der magnetischen Ausrichtung  $\alpha_1$  und  $\gamma_1$  zeigen deutlich kleinere Schwankungen innerhalb vergleichbarer Messungen. Ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge ist ein starkes Indiz für die Identifikation einzelner Molekülzustände mit gleicher magnetischer Quantenzahl  $\Omega = 1$ . Während der Parameter  $\alpha_1$  stark mit der Anregungsenergie variiert, ist der Parameter  $\gamma_1$  kaum von Null verschieden. Dies kann als gute Kompensation der Phasenbeziehung der Prädissoziationszustände der Quantenzahl  $\Omega$  gleich 1(I) und 1(II) bei einer teilweise winkelintegrierten Messung gewertet werden.

Meine Arbeit bietet einen ersten Überblick hinsichtlich der Wellenlängenabhängigkeit der Anisotropie-Parameter der Photofragmente nach der Dissoziation. Es zeigt sich, dass Untersuchungen mit größerer Auflösung der Anregungswellenlänge auf der einen Seite und detaillierte Berechnung der Dissoziationsdynamik auf der anderen Seite erforderlich sind um die Phänomenologie des Prozesses zu erklären und quantitative Aussagen über Molekülpotentiale zu machen. Nach wie vor ist der genaue Einfluss einiger experimenteller Bedingungen nicht ausreichend bekannt. Dazu zählen die Geometrie des Molekülstrahls und der Wechselwirkungszone. Trotz dieser Einschränkungen konnten die Vorteile und Möglichkeiten der Methode demonstriert und aussagekräftige Ergebnisse erzielt werden.

## 6.2 Ausblick

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen eröffnen neue Fragestellungen an Experiment und theoretische Beschreibung, die kurz skizziert werden sollen:

- Genauere Studie der Wellenlängenabhängigkeit des Parameters  $\alpha_1$  um Anregungswellenlängen von 350 nm.
- Weitere Untersuchungen am Rande des in meiner Arbeit behandelten Bereichs

der Anregungswellenlänge von 315 bis 370 nm: Wie verhält sich der Parameter  $\alpha_1$ ?

- Experimente mit höherer Genauigkeit bei der Bestimmung des Parameters  $\beta_0$  sind für die Darstellung der übrigen Anisotropie-Parameter erforderlich.
- Die Verwendung eines Viel-Kanal-Ofens kann zur Verringerung der Divergenz des Molekülstrahls beitragen und damit den Einfluss von Geometrieeffekten reduzieren.
- Modifikationen am gepulsten Lasersystem, wie eine Erhöhung der Pulsenergie und eine Stabilisierung der Frequenzverdopplung werden zu einem signifikant verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis führen. Eine Unterdrückung der Leistungsschwankungen des Proben-Lasers durch geeignete Referenzmessungen könnte vergleichbare Auswirkungen haben.
- Die Beschreibung der Anisotropie-Parameter der Orientierung und Ausrichtung gelten nur in der Näherung der Integration über alle Rückstoßwinkel der Photofragmente und bei instantaner Dissoziation. Hier sind weitere theoretische Modelle insbesondere in Hinsicht auf die Identifizierung von Molekülzuständen gleicher magnetischer Quantenzahl  $\Omega$  nötig.
- Bisher sind die Spin-Bahn aufgelösten Berechnungen des Moleküls NaI von Buenker et al. [1] die einzigen ihrer Art. Wegen der geringeren Anzahl von Elektronen können die Potentiale von Lithiumfluorid leichter und mit größerer Genauigkeit berechnet werden. Diesbezügliche Untersuchungen können hilfreich sein, um aussagekräftige Vergleiche von Theorie und Experiment durchzuführen.

Obwohl das Experiment im Detail optimiert werden kann und insbesondere auch bei Natriumjodid viele interessante Fragestellungen verbleiben, ist der Blick jenseits dieser Spezies wegen der einfacheren Berechnung und der damit einhergehenden besseren Vergleichbarkeit von Theorie und Experiment abzuwägen.

## 7 Danksagung

**Ohne die Hilfe und moralische und/oder tatkräftige Unterstützung einiger Menschen in den letzten vier Jahren wäre diese Arbeit nie möglich gewesen. Ihnen gilt mein aufrichtiger Dank:**

Prof. Dieter Zimmermann, für die stets sorgende und aufmerksame Betreuung, die hilfreichen Gespräche und das in mich gesetzte Vertrauen, dieses neue Projekt zu verwirklichen.

Prof. Oleg Vasyutinskii, für die anregenden Diskussionen und die stets neue Motivation, die ich danach bekam. Insbesondere auch für den Blick auf das Ganze, der die kleinen alltäglichen Probleme relativiert und mich aus so mancher Verzweiflung geholt hat.

Prof. Sophie Kröger, für die wunderbaren gemeinsamen Stunden im Institut, die Hilfe im Labor beim Dye-Laser und die guten Tips. Ich habe die Zusammenarbeit mit Dir immer genossen.

Falk Königsmann, für Deinen unerschütterlichen Glauben in die Theorie und die daraus resultierenden kritischen Fragen, die die Diskussionen manchmal anstrengend aber immer aufregend gemacht haben. Außerdem für Deine Hilfe beim Basteln, Messen und das angenehme Arbeiten mit guter Musik im Labor...

Konstantin Korovin, für die schöne gemeinsame Zeit in St. Petersburg und Berlin und für die Möglichkeit, Deine Fit-Programme für die Auswertung meiner Ergebnisse benutzen zu können.

Waldemar Unrau, für all die ungezählten Stunden kreativer Programmierarbeit für PEMP und PEDAP. Ohne diese Programme wäre das Messen nur schwer möglich und die Auswertung noch viel zeitaufwändiger gewesen, als ohnehin schon.

Tobias Liebig, für Deine Hilfe in den letzten Monaten beim Messen und die netten Gespräche jenseits der Physik (ich sage nur 24).

---

Elke Heinecke, für die unermüdliche Bereitschaft, den Dye-Laser zu justieren oder zu pflegen, für die vielen guten Tips und die immer vorhandene Umsicht bei der Arbeit mit Lasern.

Rüdiger Schmidt, für die Rundum-Computerbetreuung, die auch immer ein angenehmes Zusammenarbeiten mit Dir war.

Ralf Müller und Robert Jung für die Hilfe mit dem FL2002 sowie Prof. Peter Zimmermann für die hilfreichen Ratschläge.

Julia Lehmann, für die gemeinsame Zeit in der ich mich unterstützt, getragen und geliebt fühlen durfte. Ganz besonders danke ich Dir für den Abend des 7. Oktober 2003.

Meiner Band Broken Dream (Steffi, Micha, Detlef und Thomas), für die phantastische Zeit beim Musikmachen, Komponieren und einfach nur gemeinsam Spaß haben. Was wäre mein Leben ohne euch...

Thekla Schönfeld, René Blaut und Andrea Lopp, für eure Freundschaft, das aufmerksame Korrekturlesen und das stetige Interesse an meiner so realitätsfernen Arbeit.

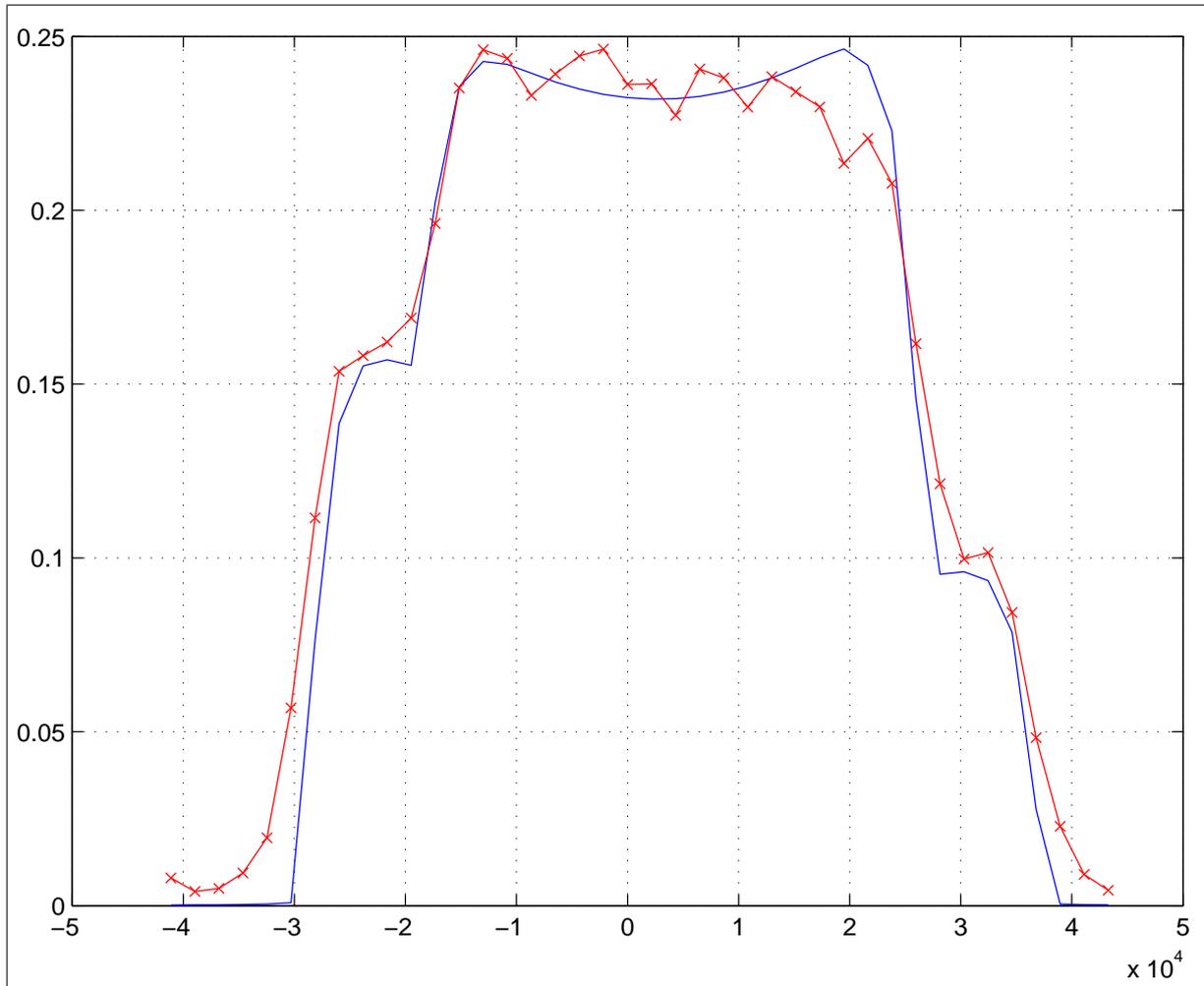
Und zu guterletzt meiner Familie in Berlin und Hamburg, insbesondere Barbara, Ansgar und Gisela für die Möglichkeiten, die ich ohne eure Liebe und Unterstützung nie gehabt hätte.

## 8 Anhang

### 8.1 Anpassung der Absorption

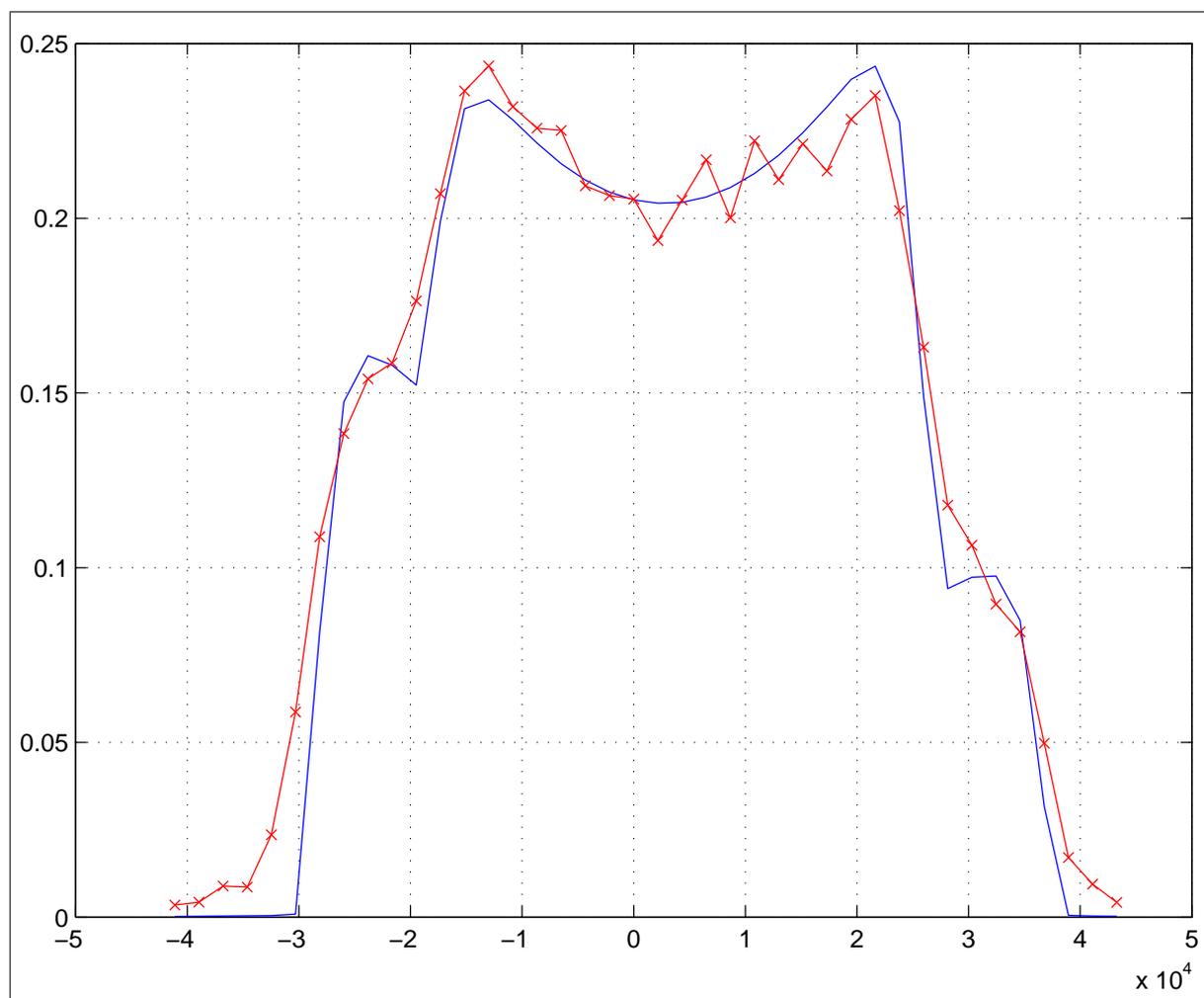
Im folgenden sind alle für die Auswertung benutzten Scans, sortiert nach Anregungs-Wellenlängen und Datum/Uhrzeit, und ihre Fit-Parameter aufgeführt. Über der Proben-Laser-Verstimmung  $\Delta\omega$  ist die gemessene maximale Tiefe des Absorptionssignals (Summe aus rechts und links zirkular polarisiertem Anregungslicht) aufgetragen.

Anregungswellenlänge: 315 nm



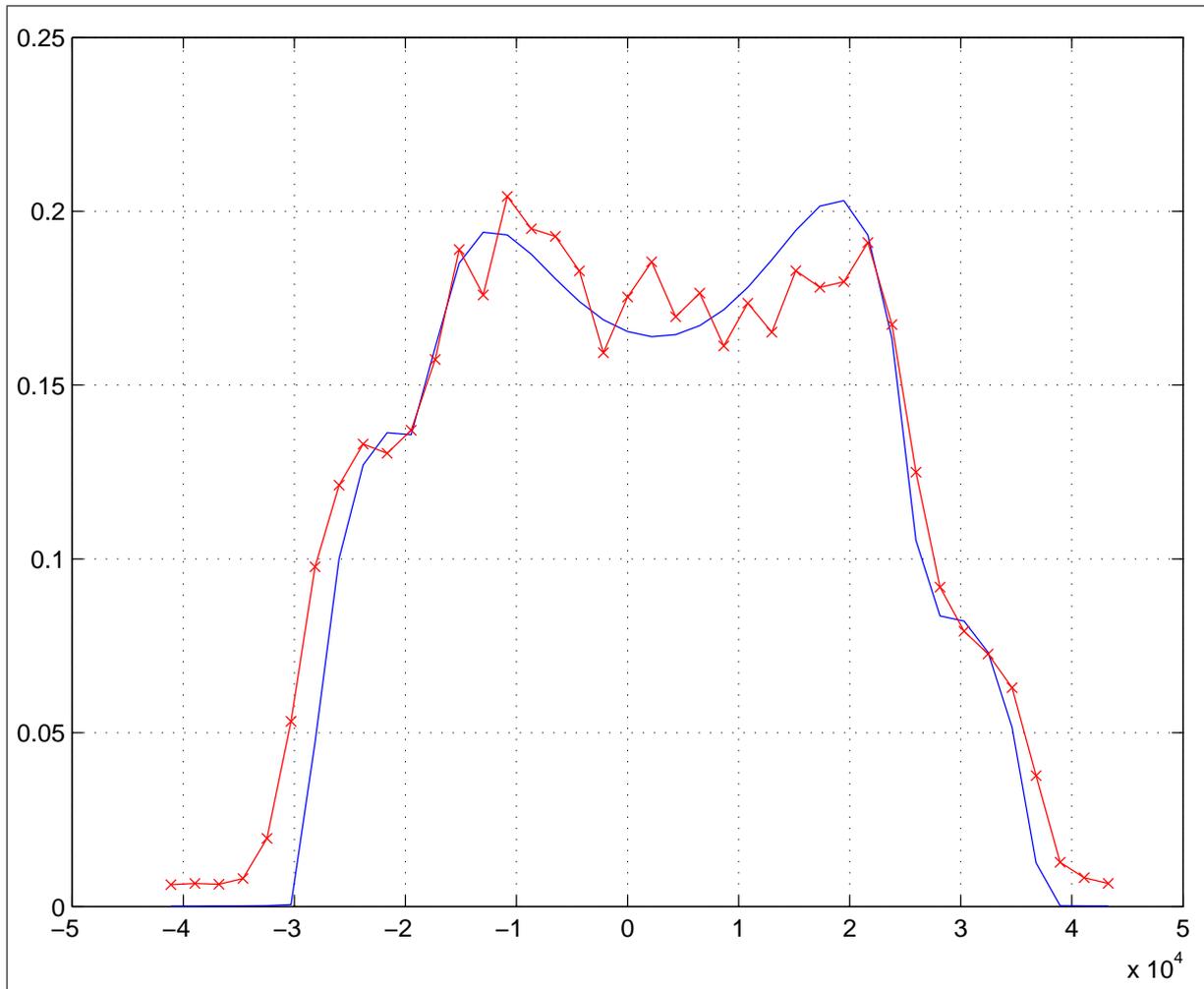
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
315	20050119/22:10	2.329e-001	3.777e+004	5.00e+003	-1.093e-001

Abbildung 8.1: Gefittetes Absorptionsprofil bei 315 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
315	20050119/2226	2.064e-001	3.52837e+004	4.3739e+003	-2.62e-001

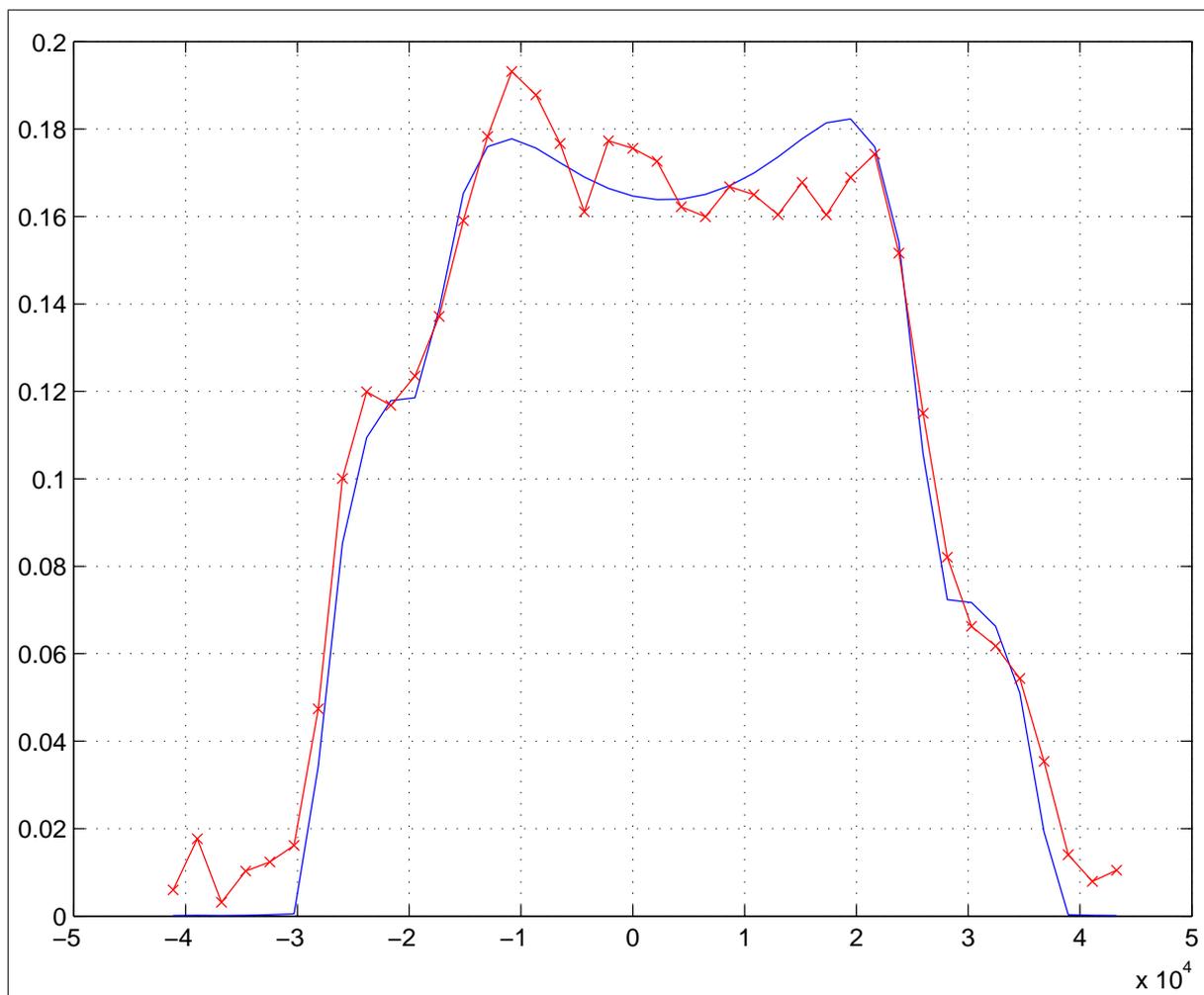
Abbildung 8.2: Gefittetes Absorptionsprofil bei 315 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
315	20050119/2244	1.674e-001	3.30307e+004	6.577e+003	-4.18e-001

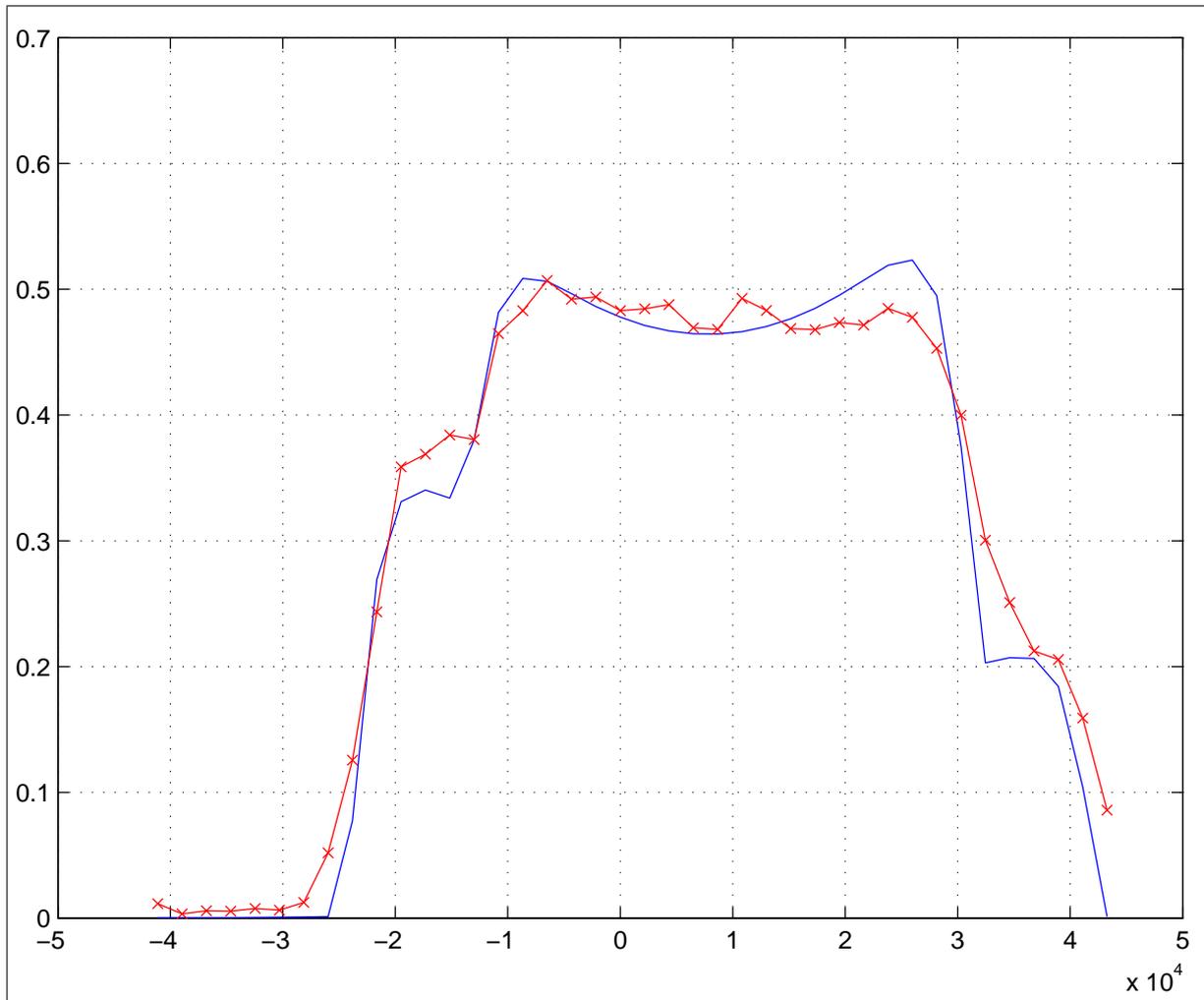
Abbildung 8.3: Gefittetes Absorptionsprofil bei 315 nm.

## Anregungswellenlänge: 320 nm



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
320	20050118/1703	1.654e-001	3.531e+004	6.328e+003	-2.26e-001

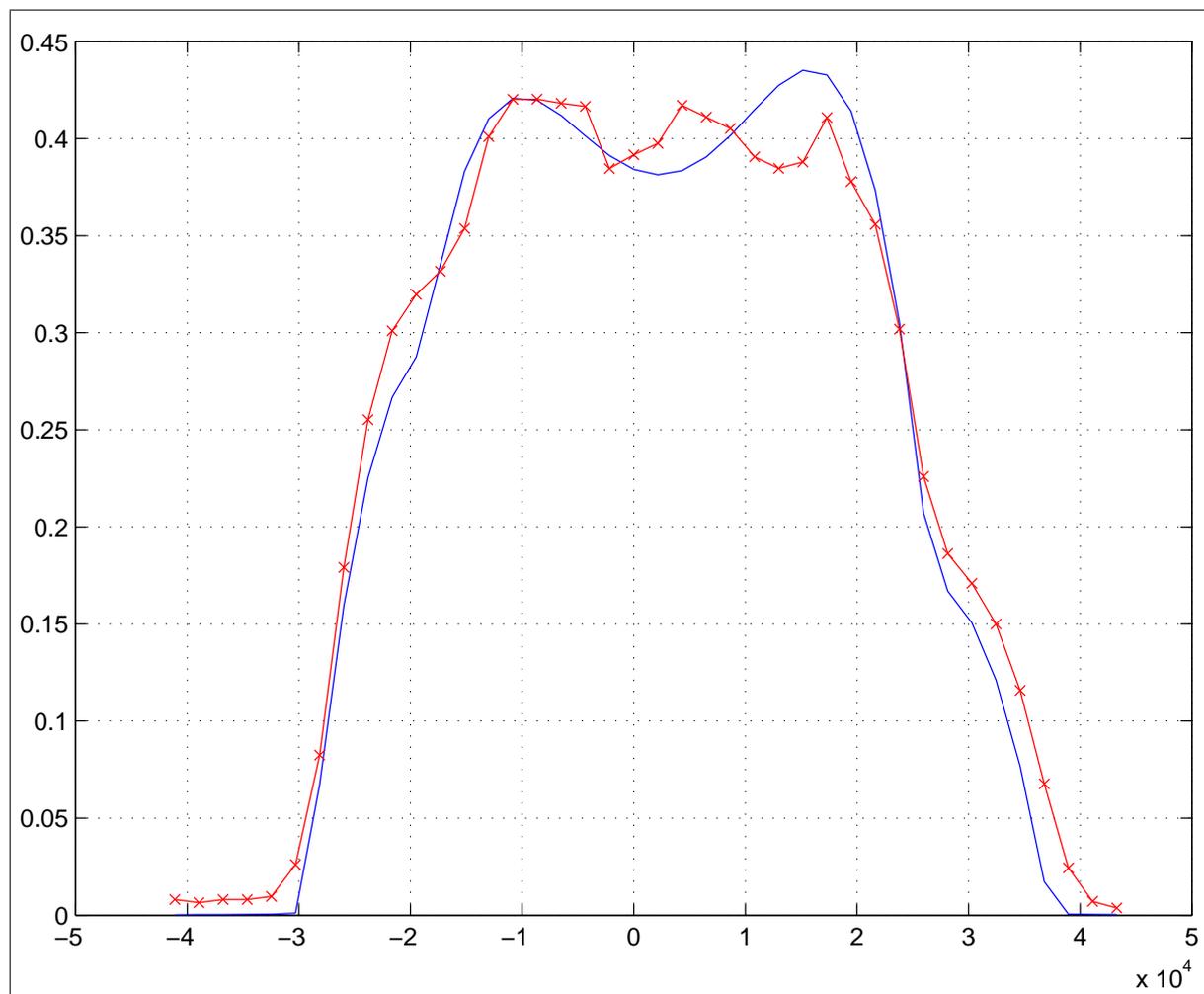
Abbildung 8.4: Gefittetes Absorptionsprofil bei 320 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
320	20050119/1620	4.678e-001	3.461e+004	4.618e+003	-1.99e-001

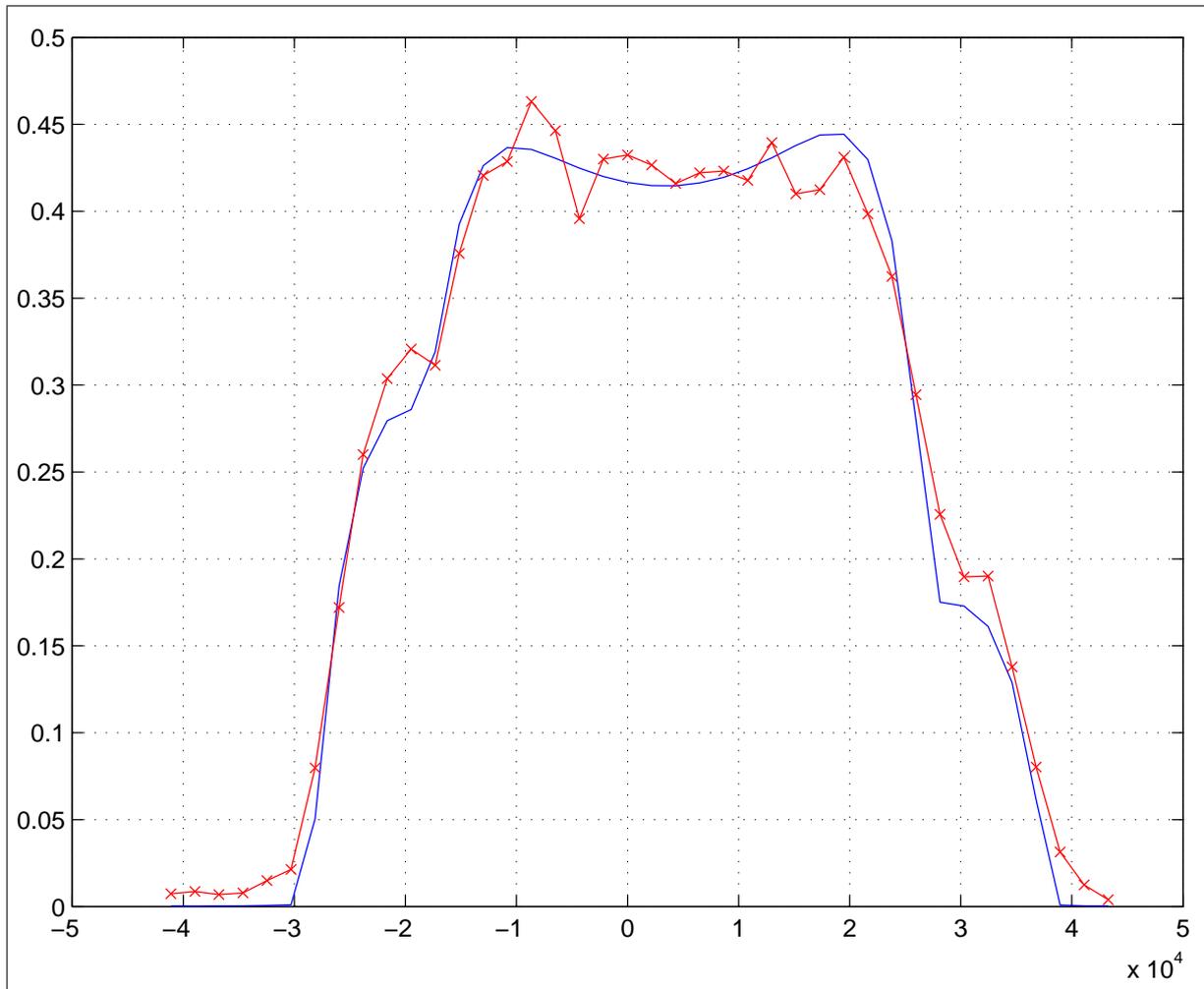
Abbildung 8.5: Gefittetes Absorptionsprofil bei 320 nm.

## Anregungswellenlänge: 325 nm



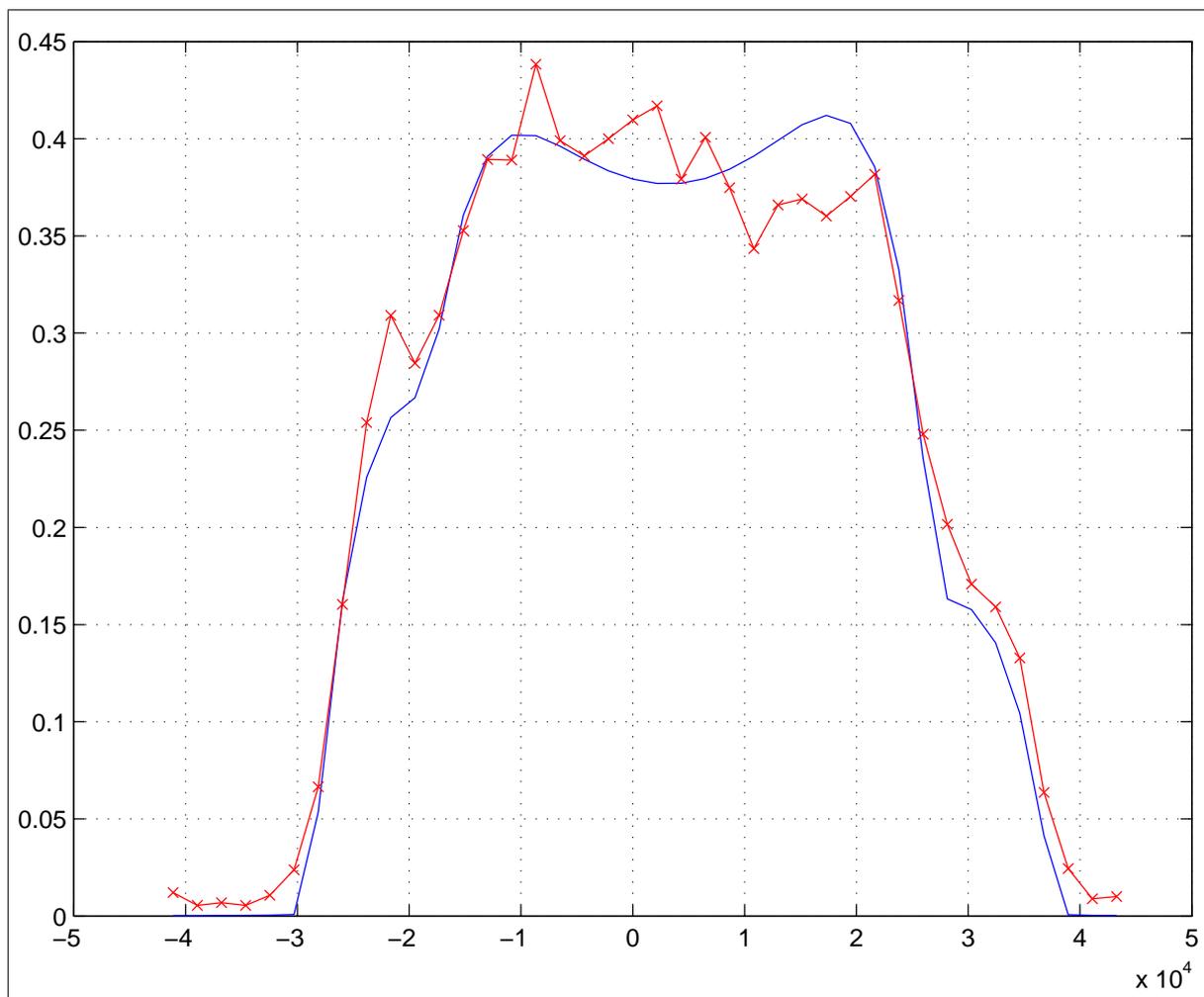
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
325	20050119/2017	3.8838e-001	2.9768e+004	9.014e+003	-4.24e-001

Abbildung 8.6: Gefittetes Absorptionsprofil bei 325 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
325	20050119/2117	4.17e-001	3.4847e+004	6.209e+003	-1.65e-001

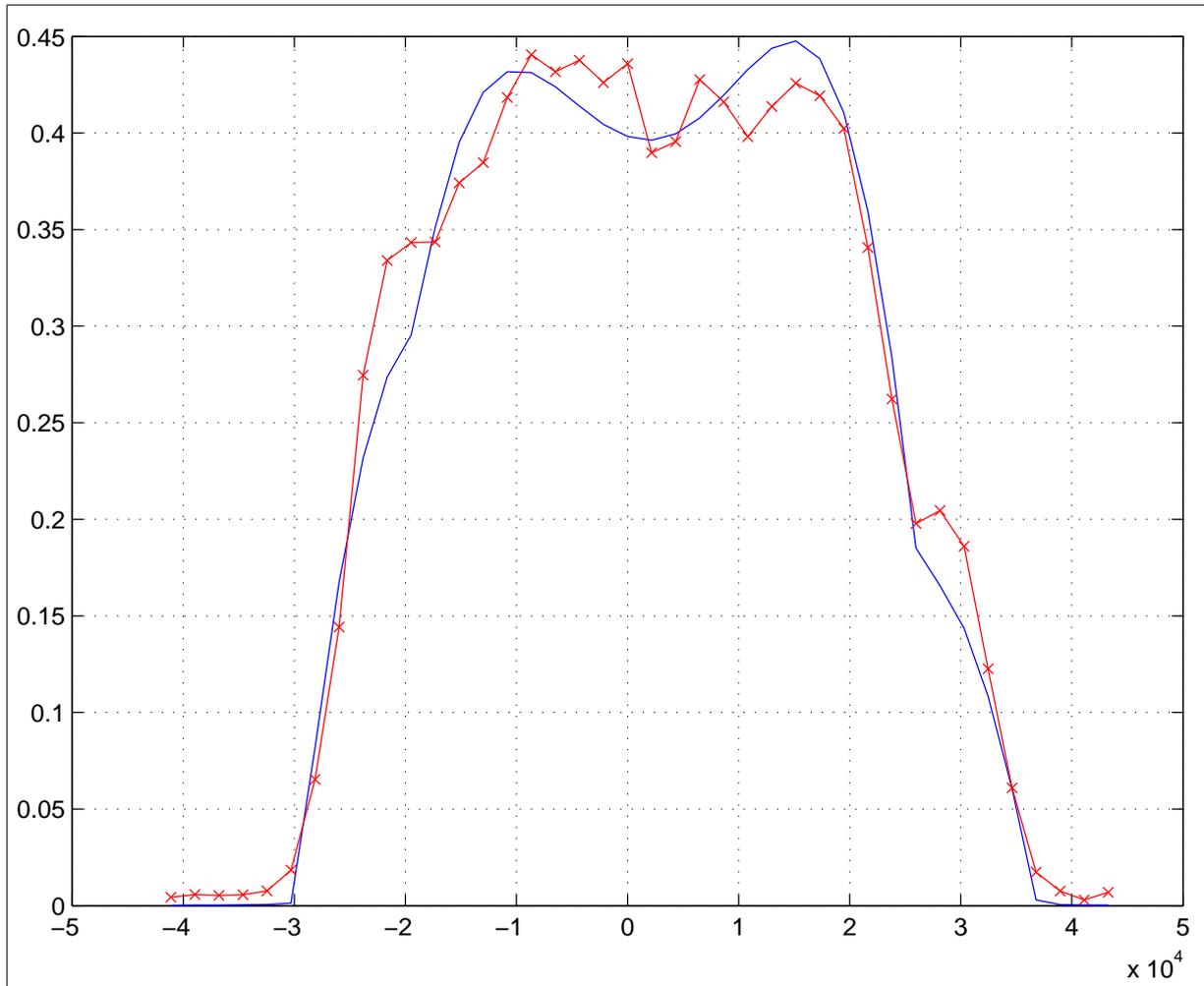
Abbildung 8.7: Gefittetes Absorptionsprofil bei 325 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
<b>325</b>	<b>20050119/2134</b>	3.808e-001	3.3459e+004	6.953e+003	<b>-2.28e-001</b>

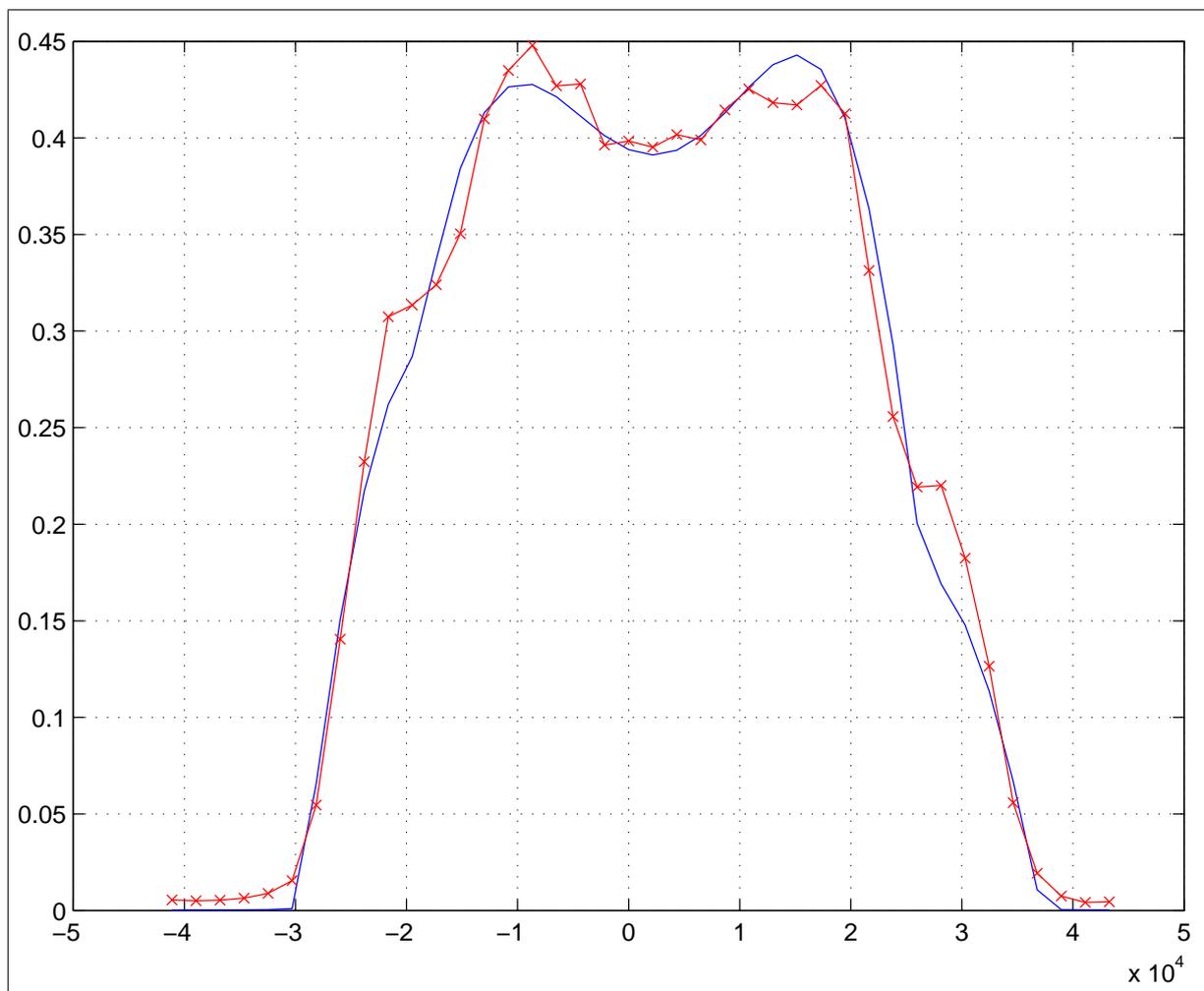
Abbildung 8.8: Gefittetes Absorptionsprofil bei 325 nm.

Anregungswellenlänge: 335 nm



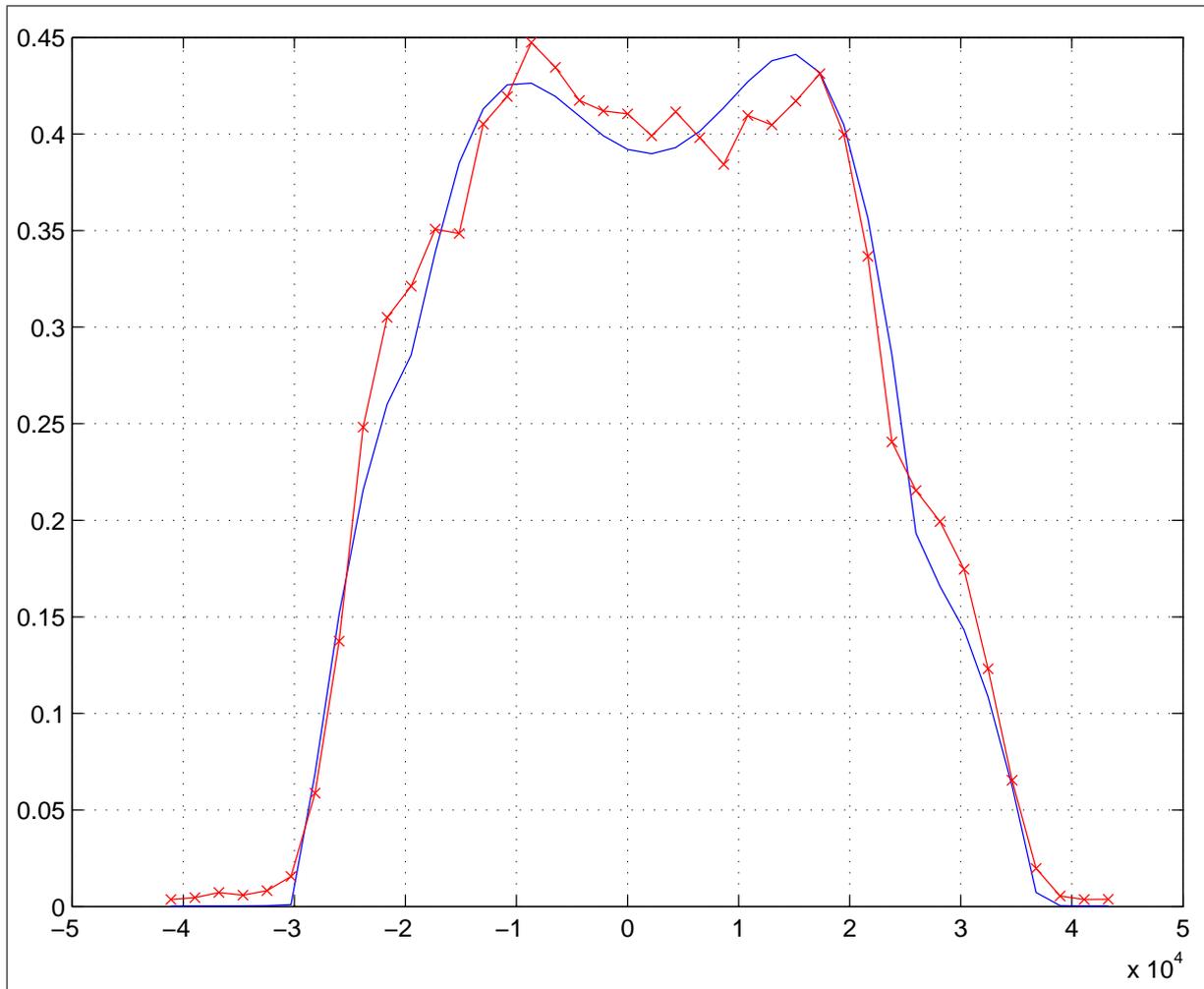
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
335	20050119/1856	4.03e-001	2.671e+004	7.8416e+003	-4.066e-001

Abbildung 8.9: Gefittetes Absorptionsprofil bei 335 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
335	20050119/1915	3.9888e-001	2.62126e+004	7.8349e+003	-4.23e-001

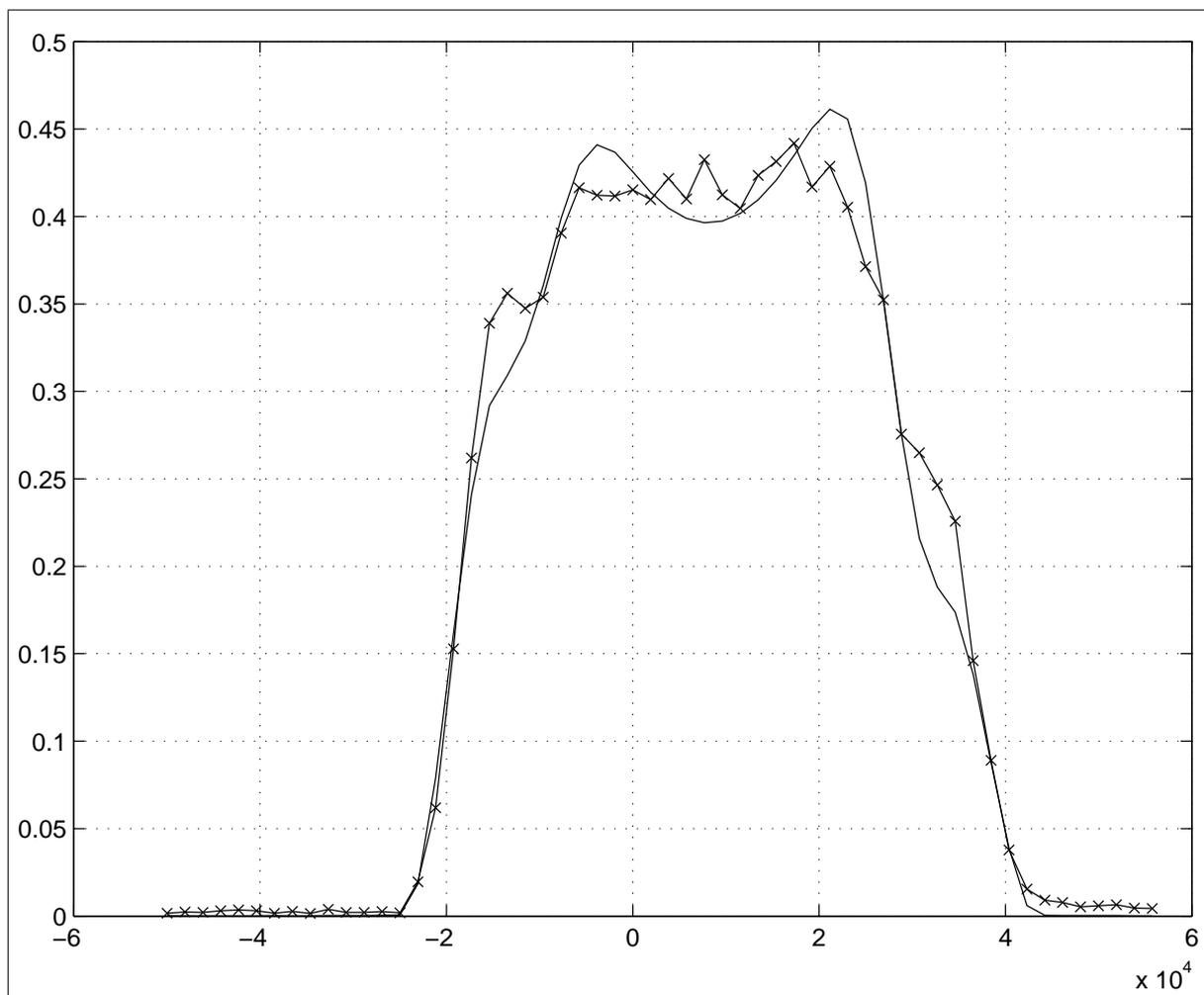
Abbildung 8.10: Gefittetes Absorptionsprofil bei 335 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
335	20050119/1932	3.97e-001	2.6073e+004	8.5684e+003	-4.57e-001

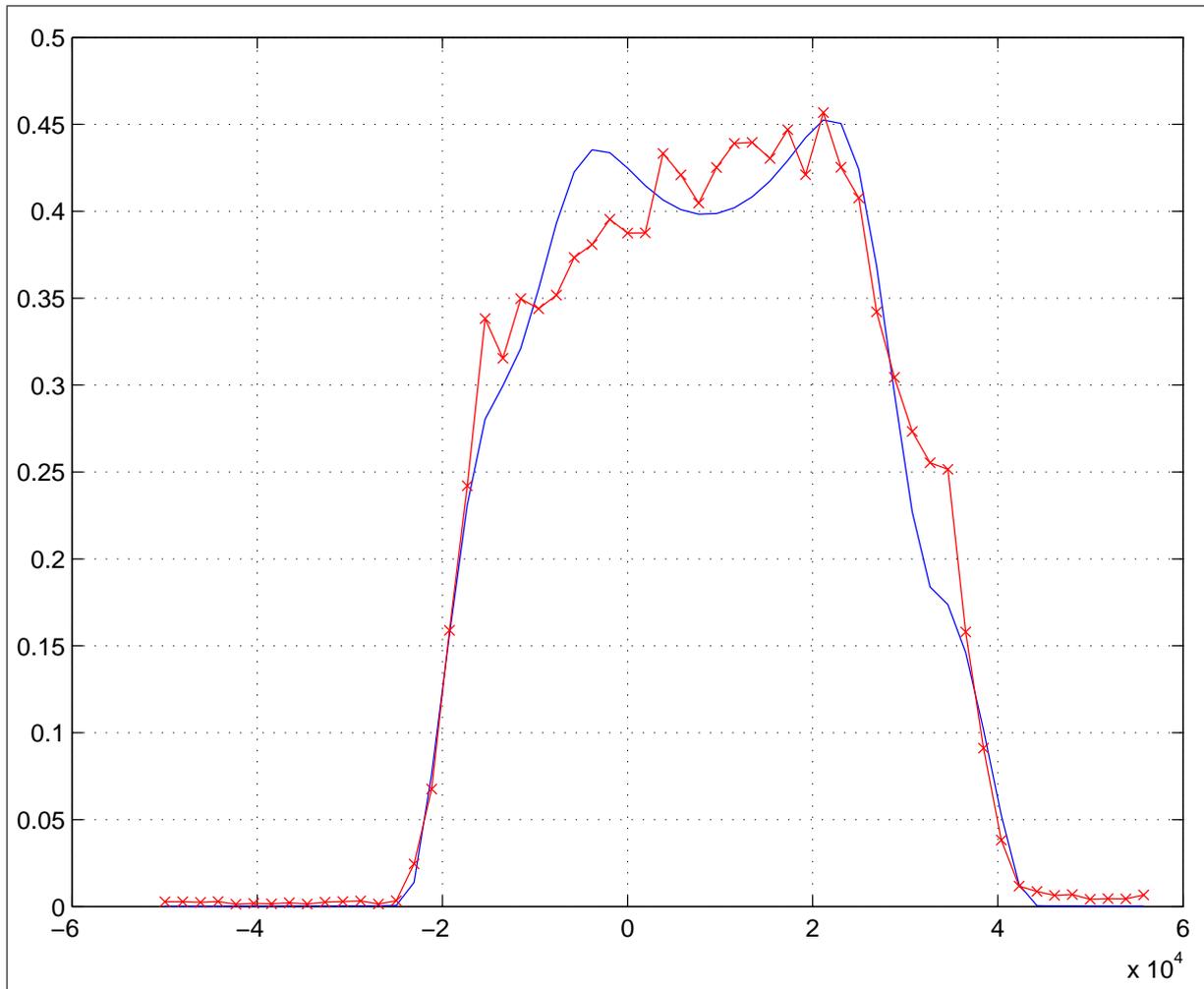
Abbildung 8.11: Gefittetes Absorptionsprofil bei 335 nm.

## Anregungswellenlänge: 345 nm



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
345	20050301/1726	4.0397e-001	2.2721e+004	3.2983e+003	-3.30e-001

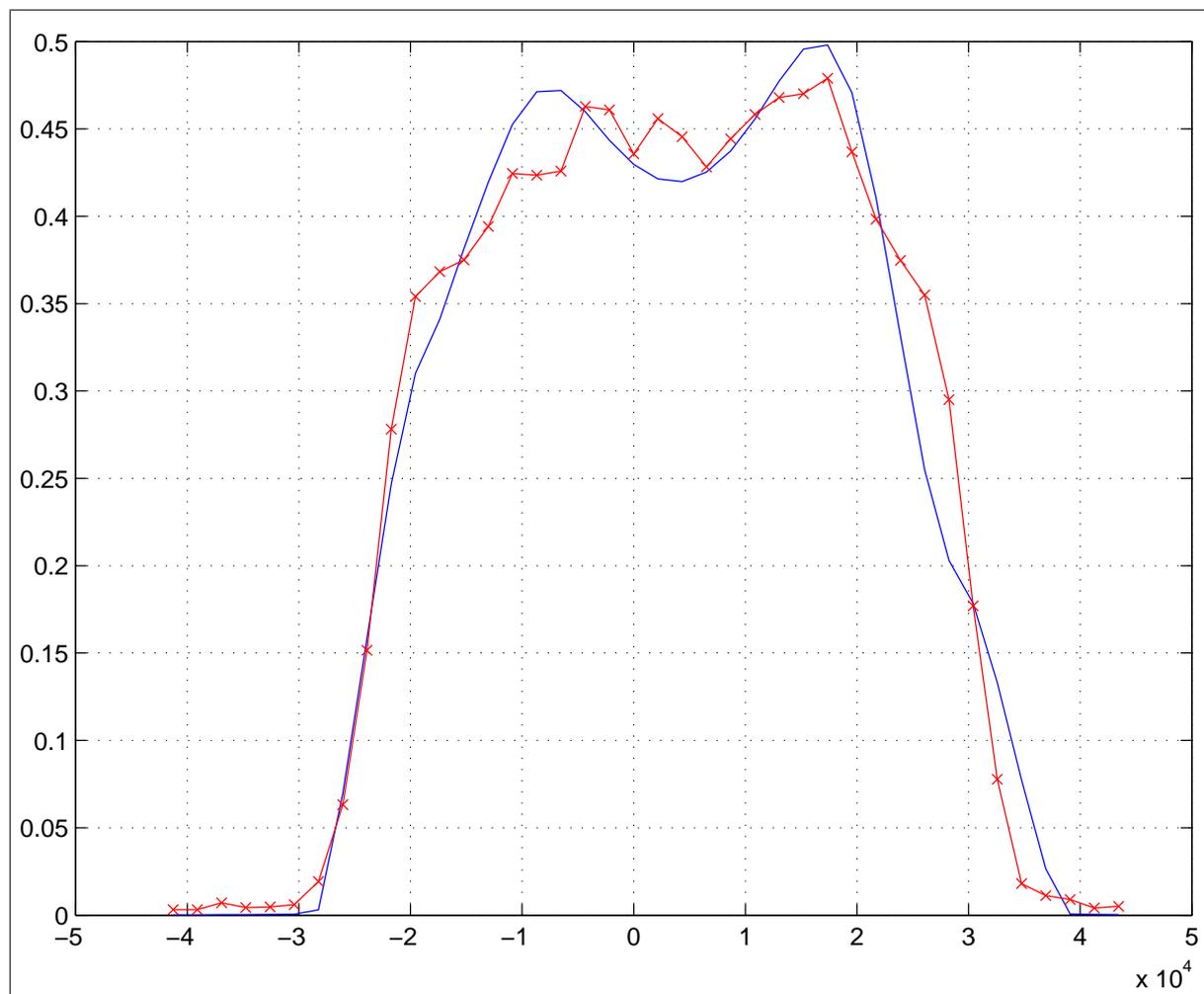
Abbildung 8.12: Gefittetes Absorptionsprofil bei 345 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
345	20050301/1756	4.04681e-001	2.31568e+004	3.529e+003	<b>-2.96e-001</b>

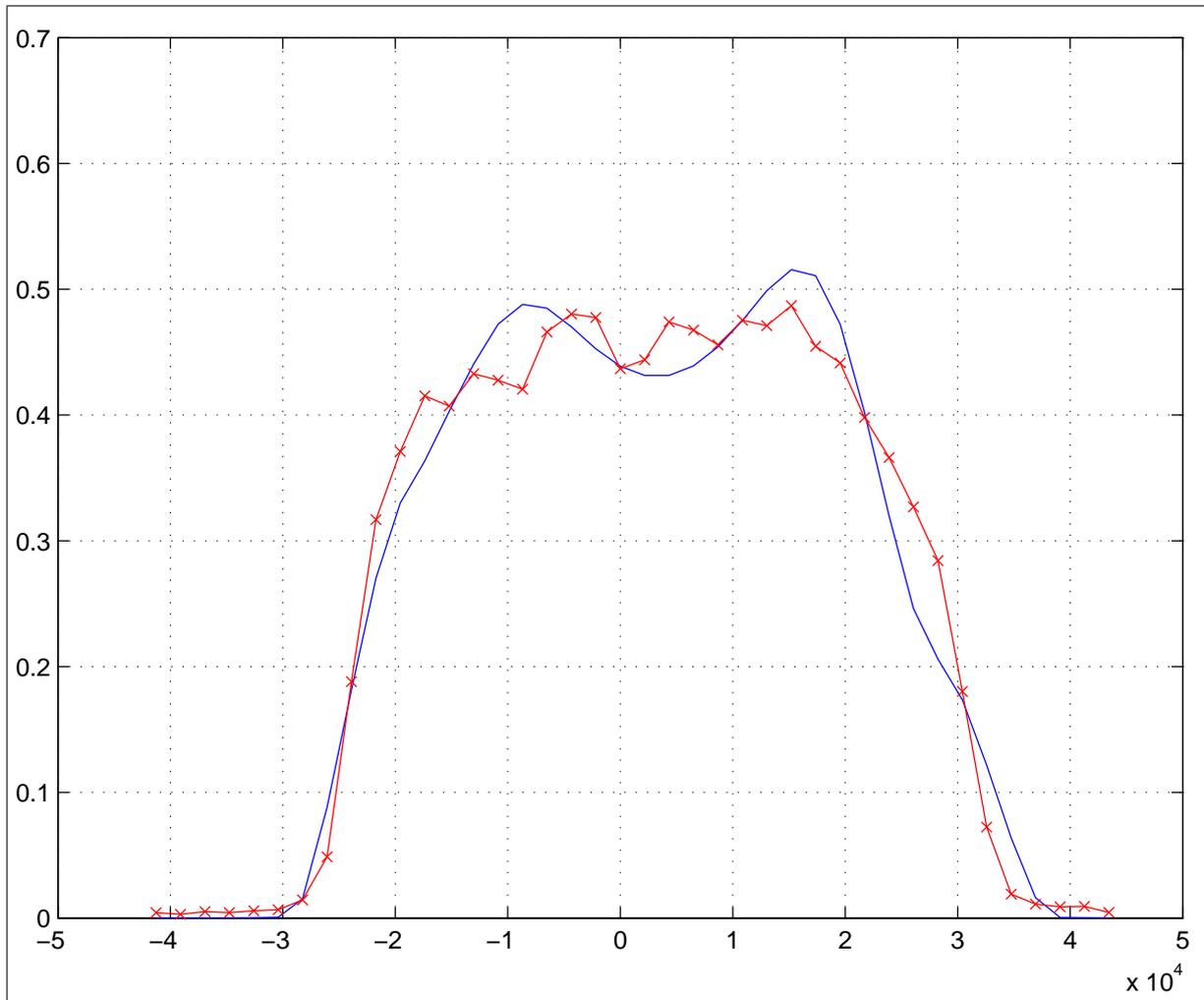
Abbildung 8.13: Gefittetes Absorptionsprofil bei 345 nm.

## Anregungswellenlänge: 350 nm



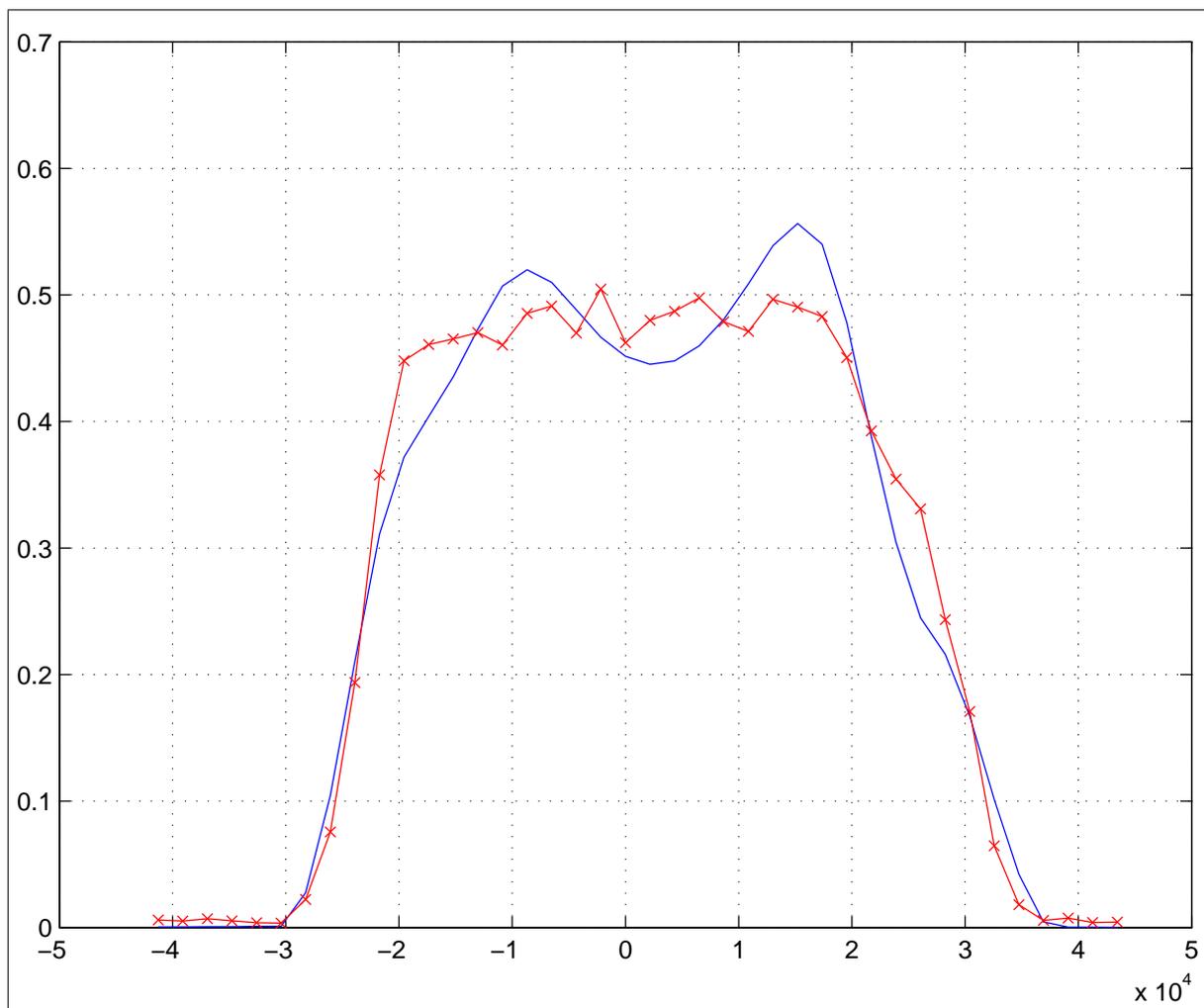
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
350	20050121/1531	4.31e-001	2.2230e+004	4.2498e+003	-4.33e-001

Abbildung 8.14: Gefittetes Absorptionsprofil bei 350 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
350	20050121/1549	4.43e-001	2.2013e+004	4.216e+003	-4.51e-001

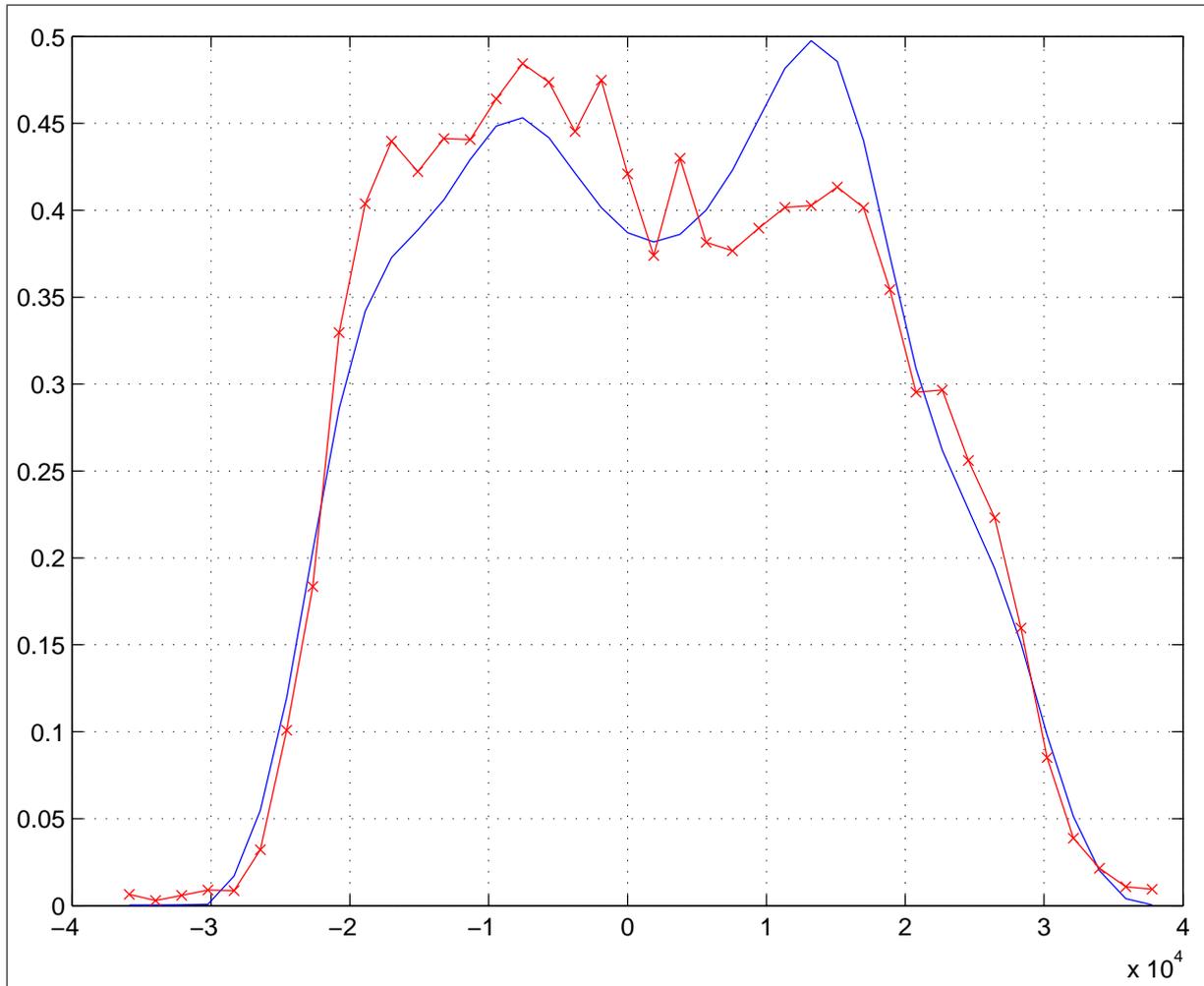
Abbildung 8.15: Gefittetes Absorptionsprofil bei 350 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
350	20050121/1625	4.606e-001	2.1516e+004	3.7618e+003	-5.067e-001

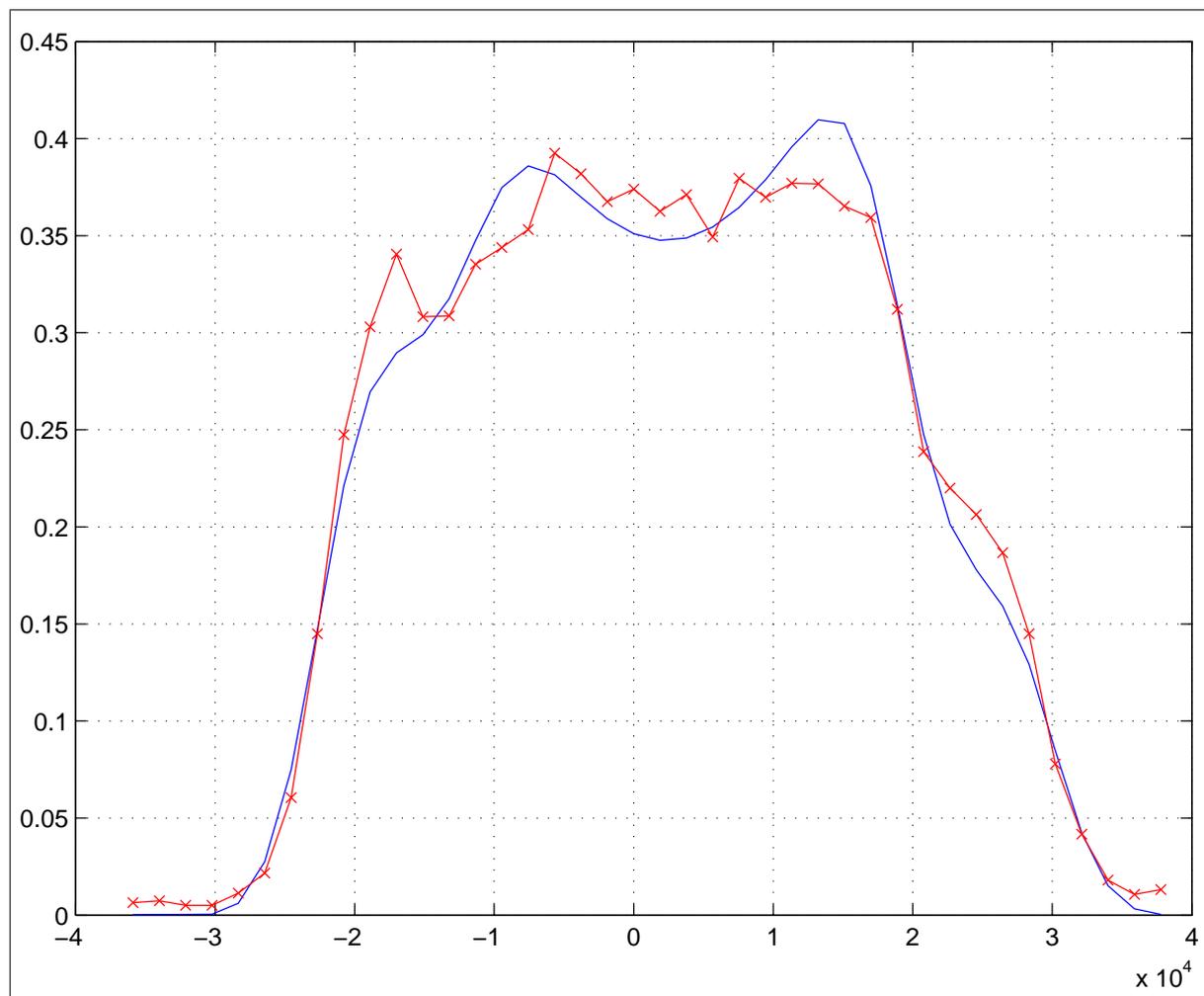
Abbildung 8.16: Gefittetes Absorptionsprofil bei 350 nm.

Anregungswellenlänge: 355 nm



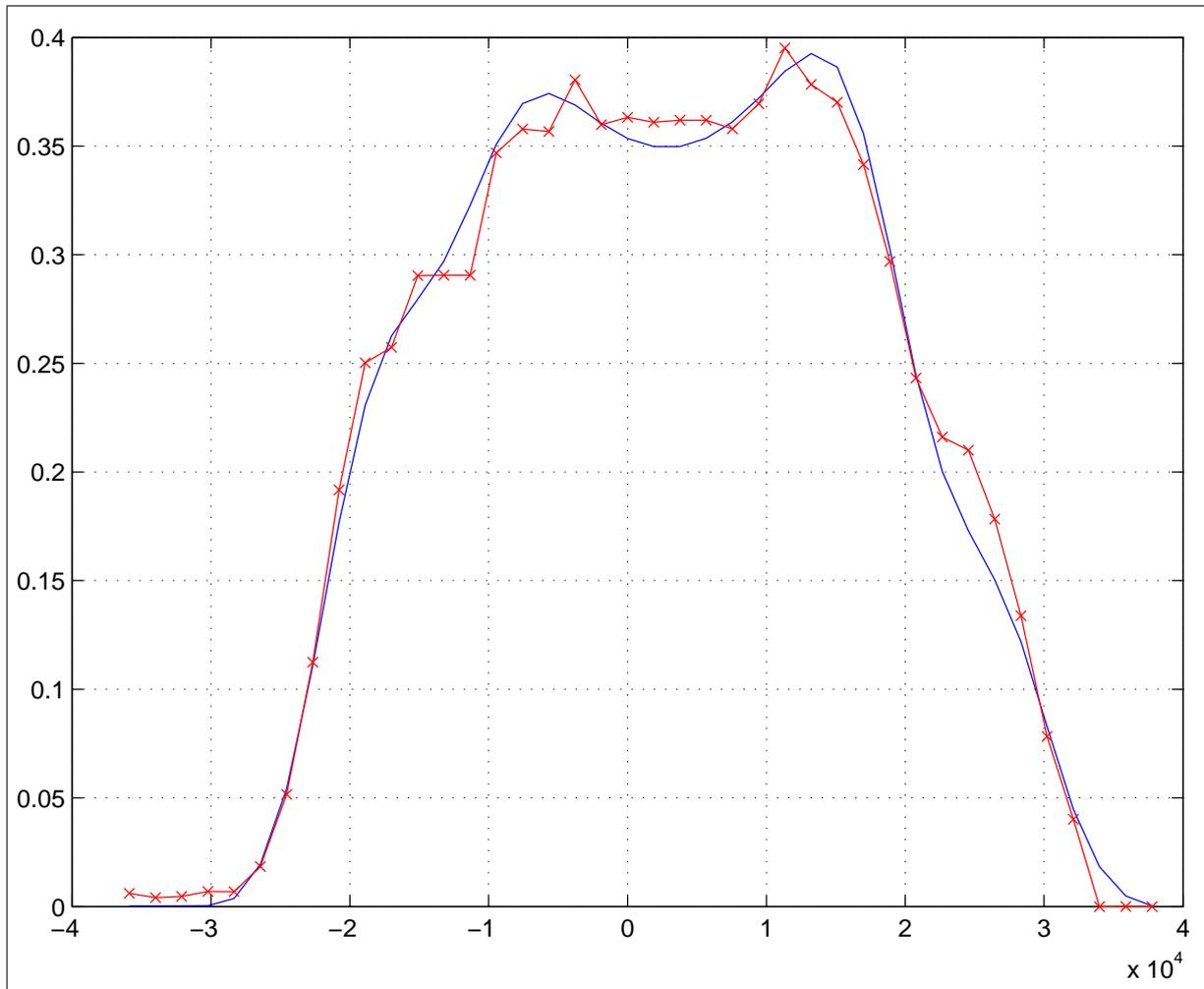
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
355	20050124/1827	4.027e-001	1.945e+004	3.736e+003	-6.51e-001

Abbildung 8.17: Gefittetes Absorptionsprofil bei 355 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
355	20050124/1844	3.57e-001	2.0106e+004	3.093e+003	-4.01e-001

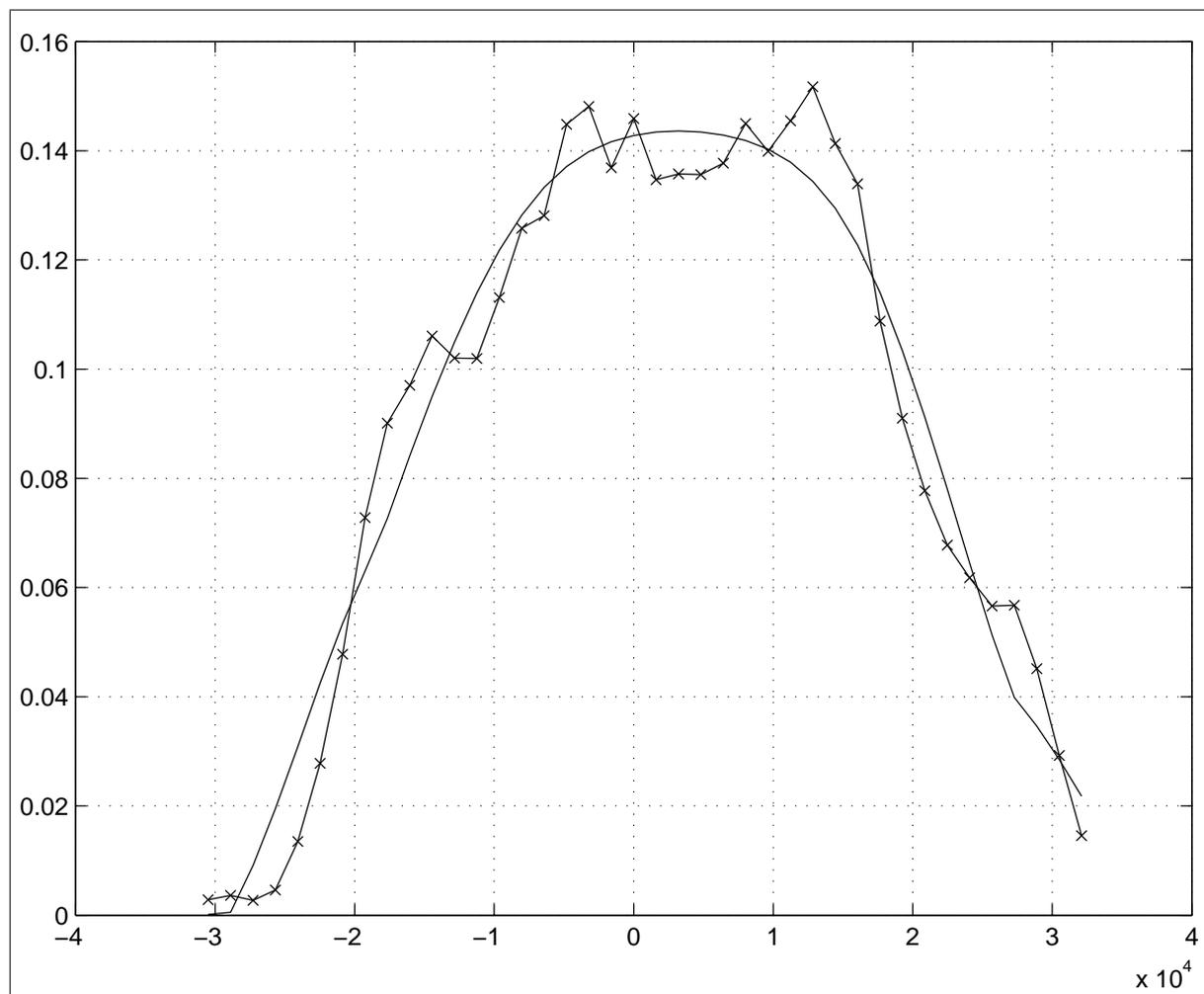
Abbildung 8.18: Gefittetes Absorptionsprofil bei 355 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
355	20050124/1901	3.577e-001	1.9687e+004	3.362e+003	-3.34e-001

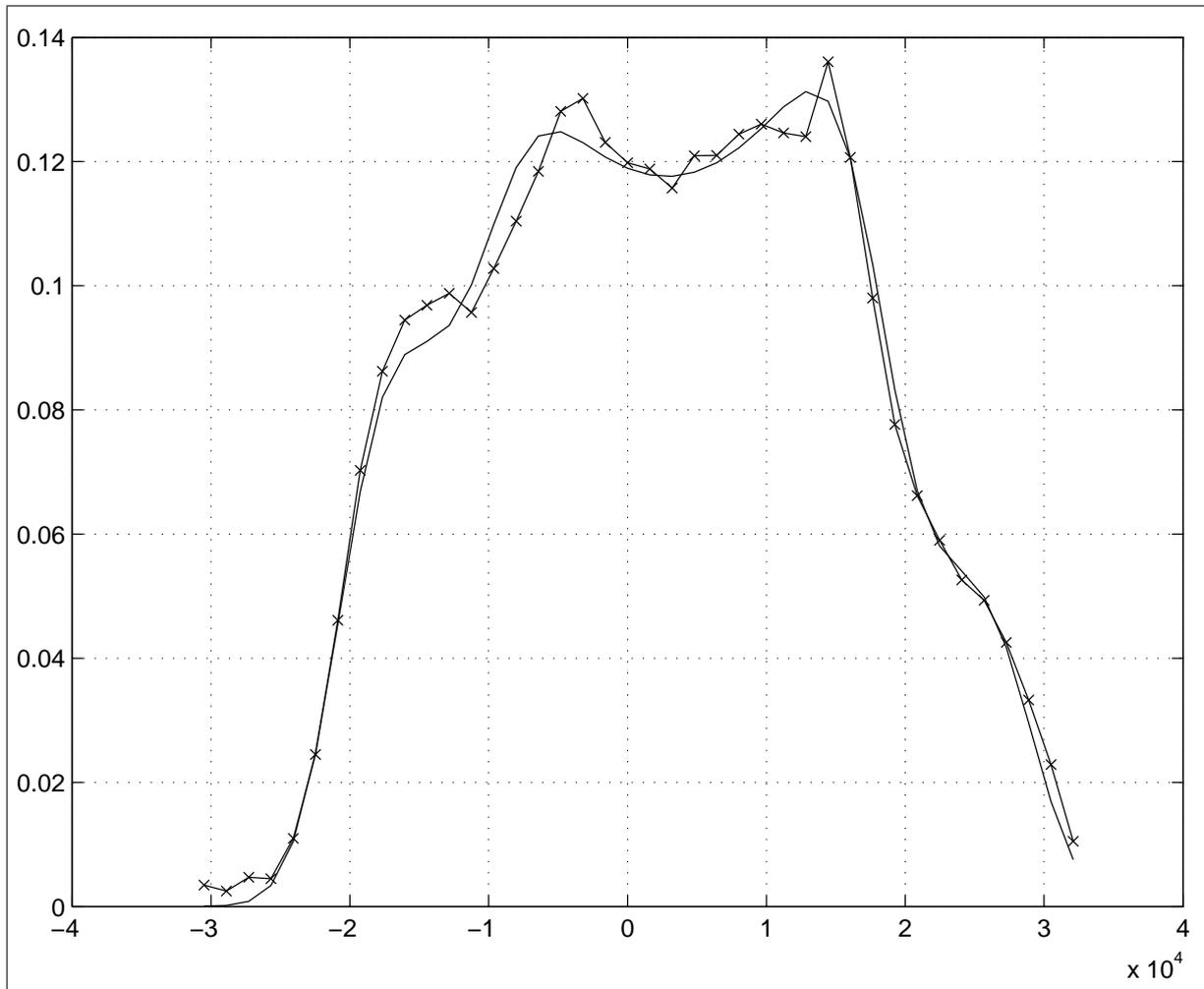
Abbildung 8.19: Gefittetes Absorptionsprofil bei 355 nm.

## Anregungswellenlänge: 360 nm



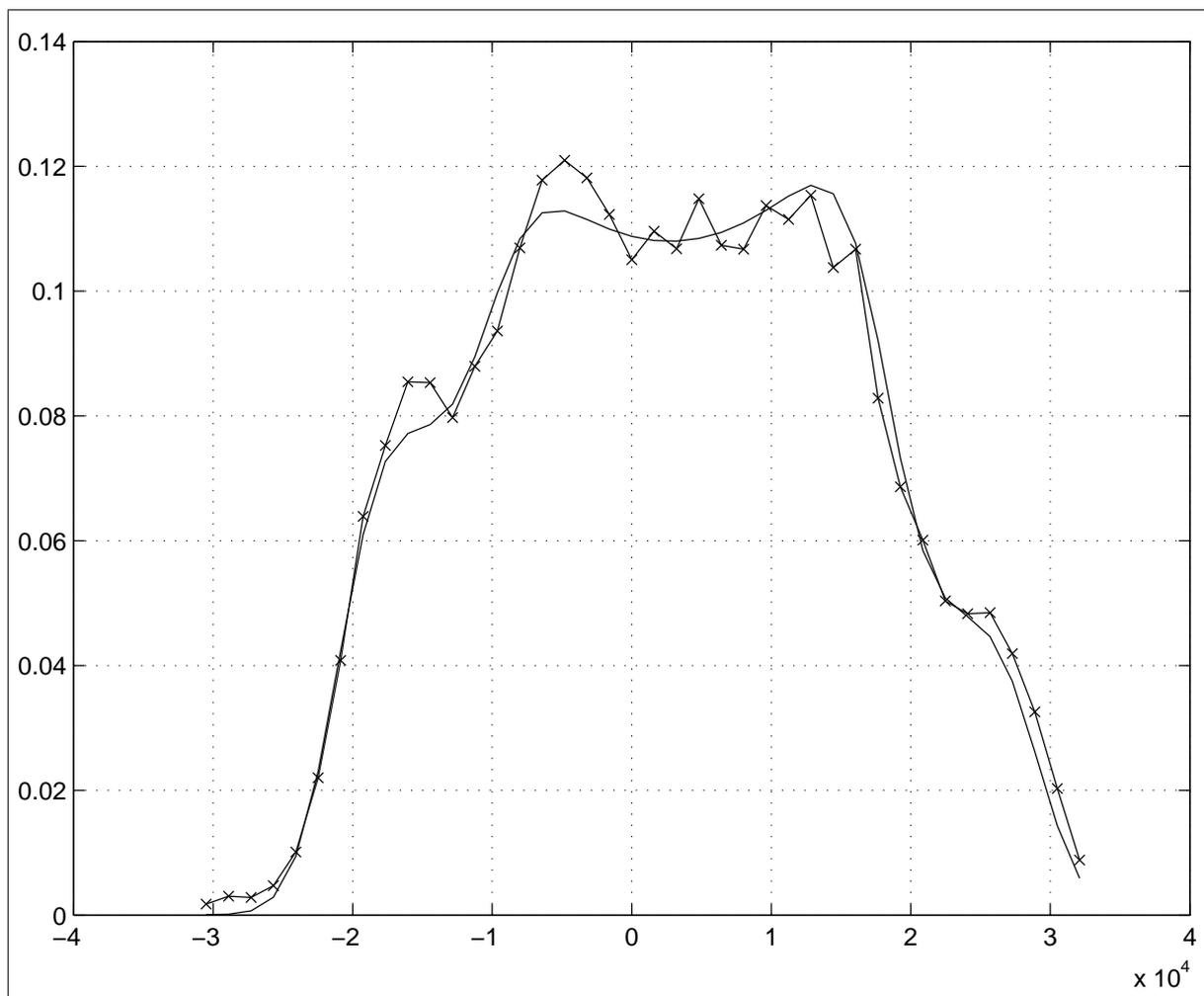
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
<b>360</b>	<b>20050513/1904</b>	1.38e-001	1.8935e+004	2.941e+003	<b>-2.30e-001</b>

Abbildung 8.20: Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm.



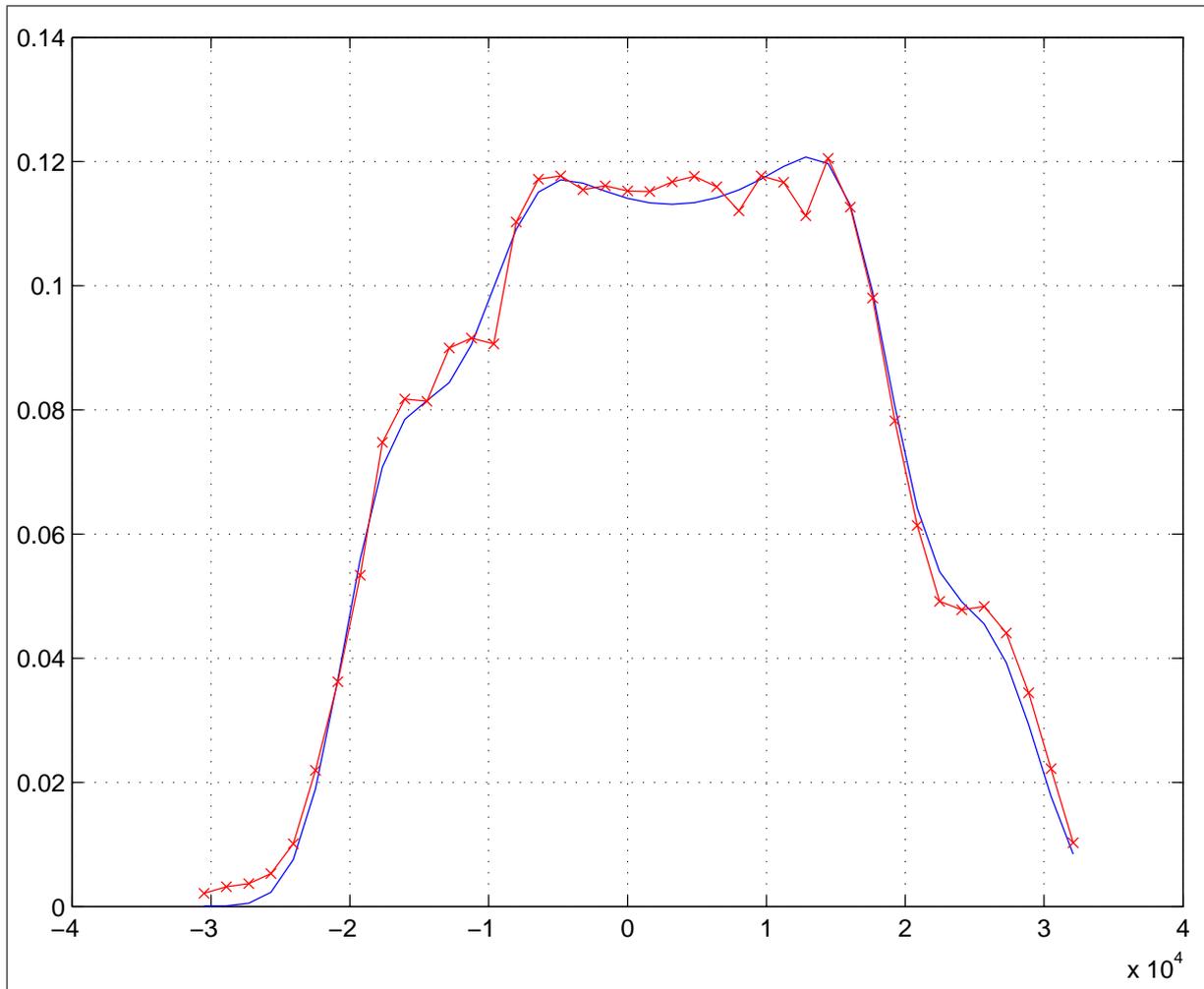
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
360	20050513/1923	1.20e-001	1.8905e+004	2.8039e+003	-2.96e-001

Abbildung 8.21: Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm.



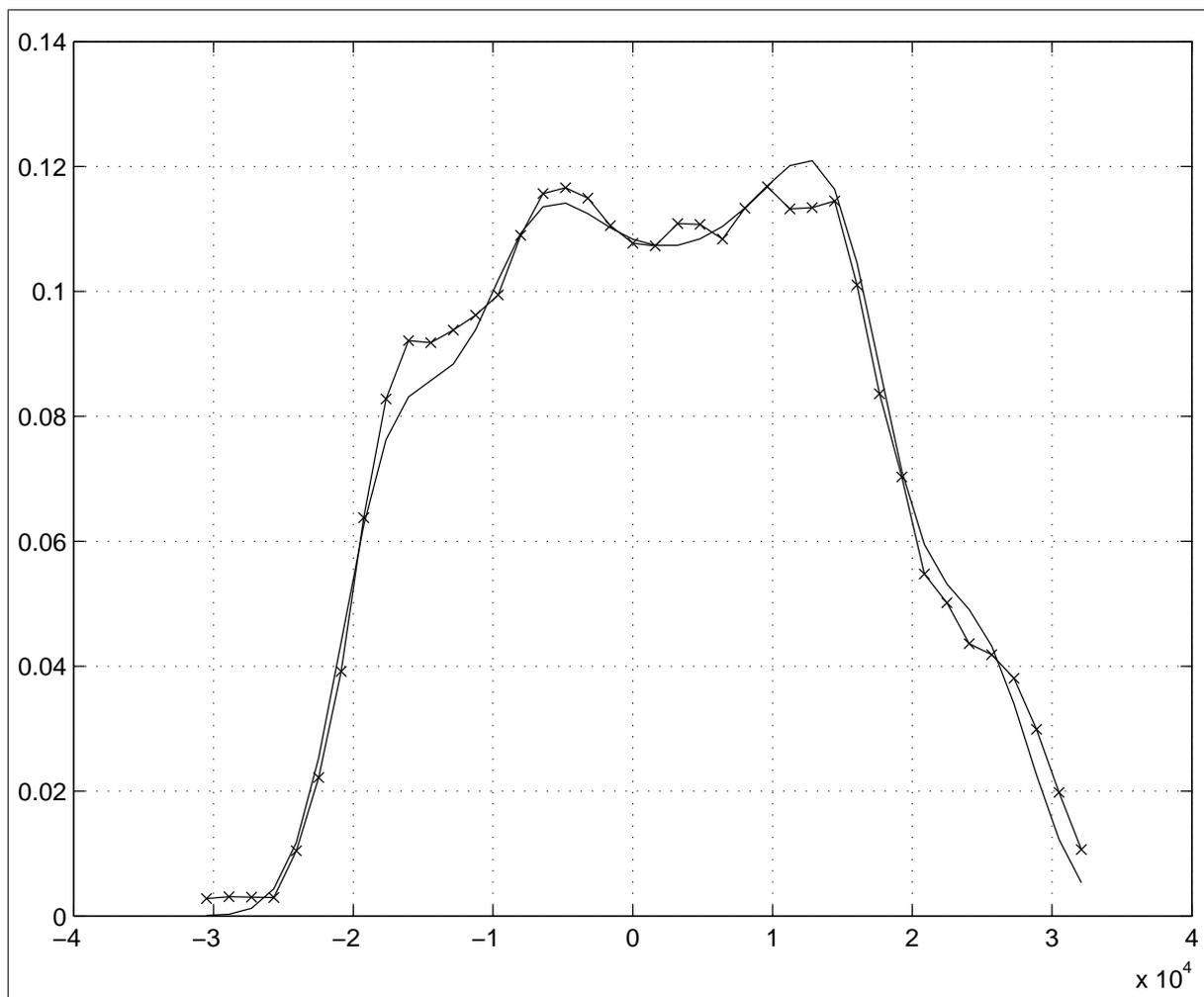
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
360	20050513/1940	1.097e-001	1.918e+004	2.606e+003	-2.16e-001

Abbildung 8.22: Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
360	20050513/1959	1.15e-001	1.9068e+004	2.765e+003	-1.93e-001

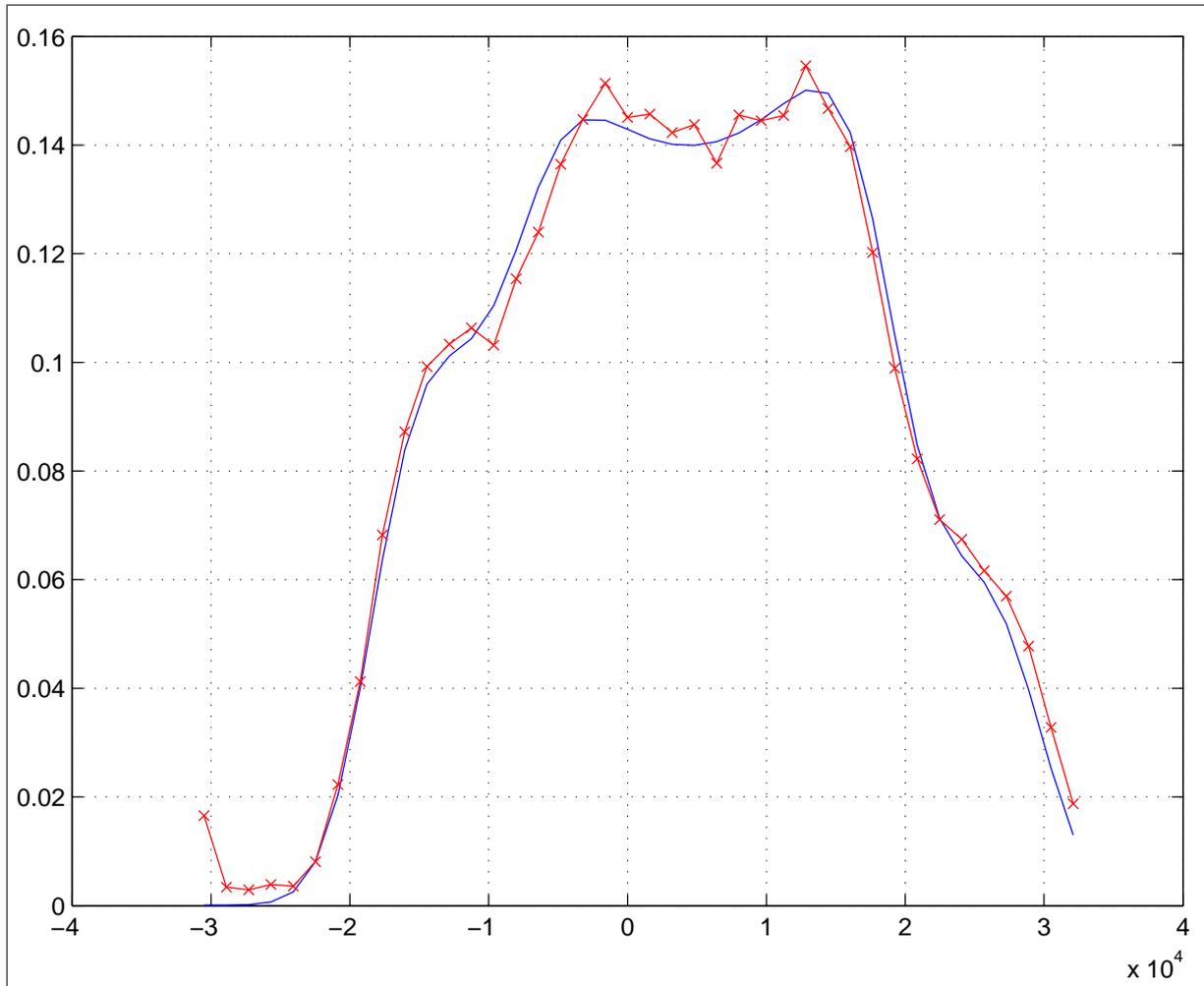
Abbildung 8.23: Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
360	20050513/2017	1.10e-001	1.8424e+004	3.036e+003	-3.50e-001

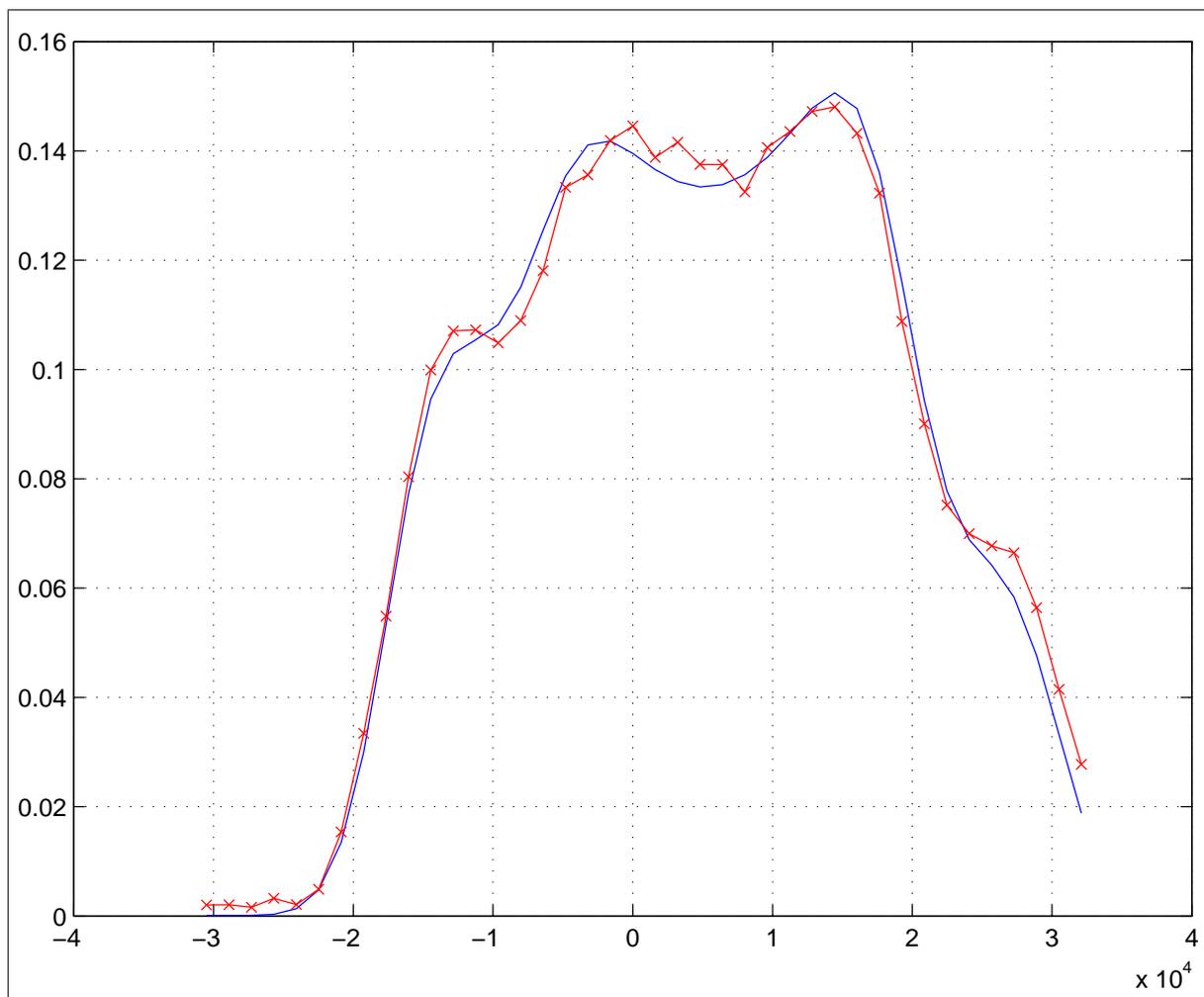
Abbildung 8.24: Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm.

Anregungswellenlänge: 365 nm



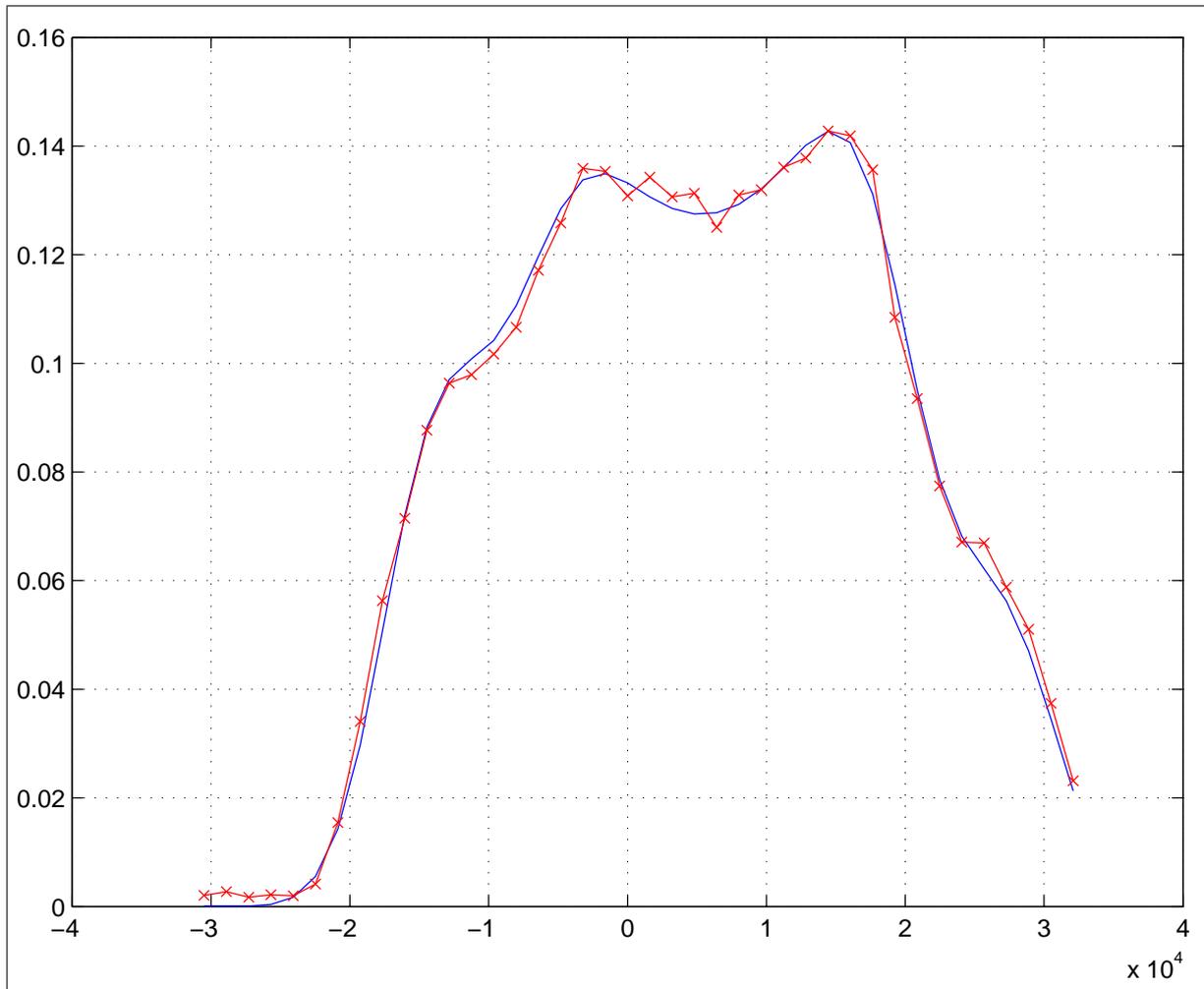
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
365	20050513/1415	1.43e-001	1.8027e+004	2.911e+003	-2.43e-001

Abbildung 8.25: Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm.



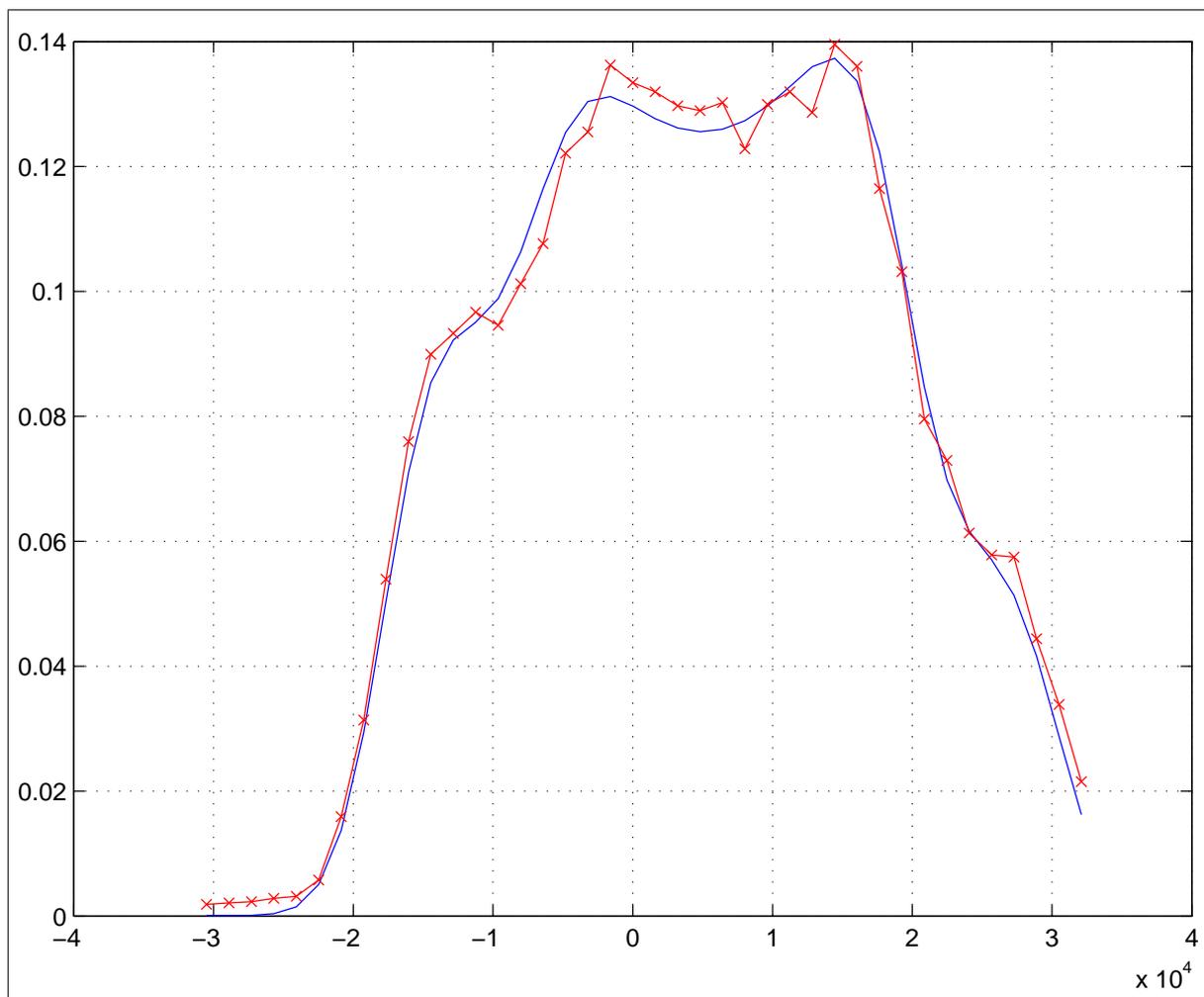
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
365	20050513/1458	1.37e-001	1.7820e+004	2.961e+003	-3.68e-001

Abbildung 8.26: Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm.



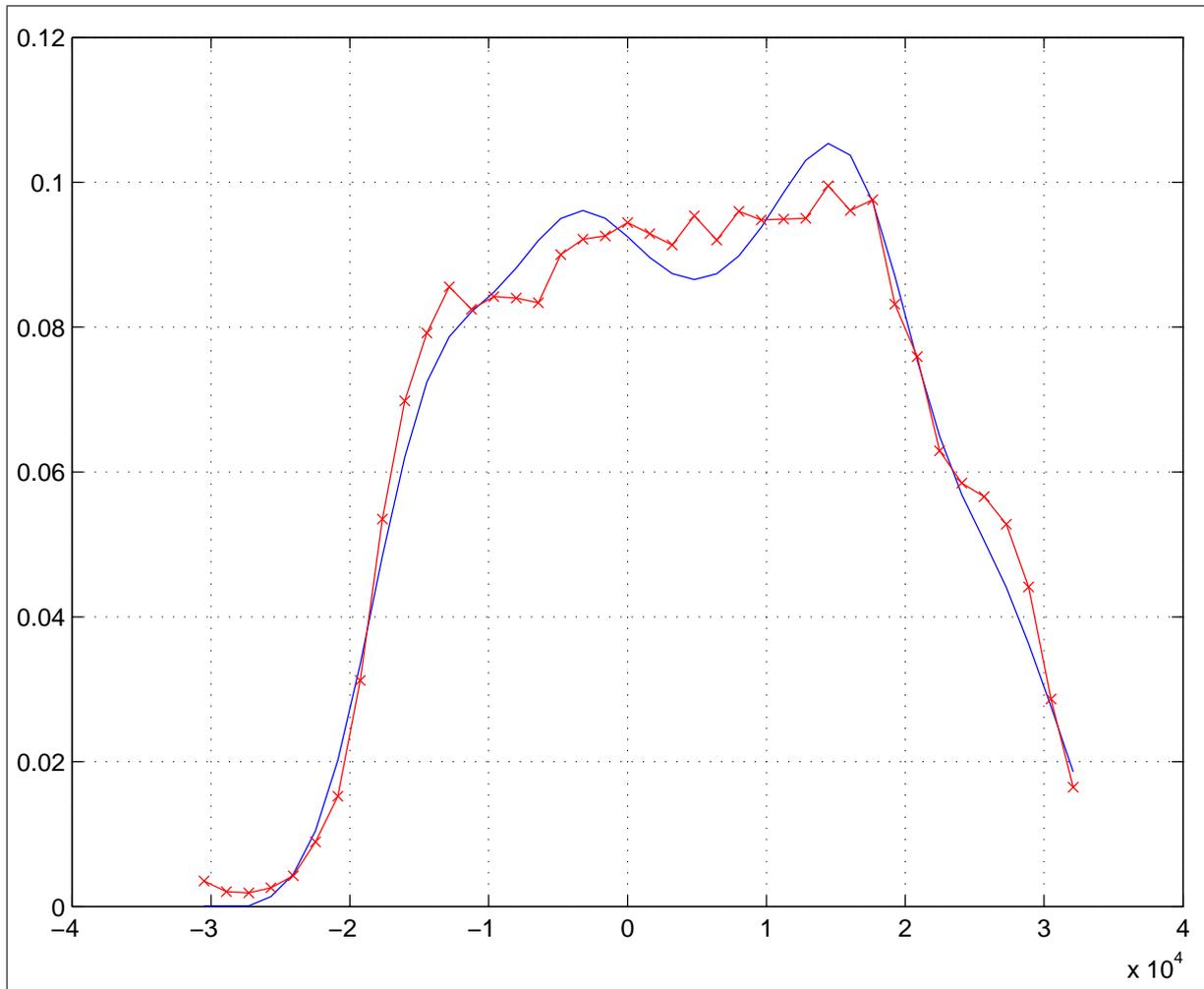
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
365	20050513/1517	1.31e-001	1.7913e+004	3.161e+003	-3.64e-001

Abbildung 8.27: Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
365	20050513/1535	1.28e-001	1.7958e+004	2.960e+003	-2.90e-001

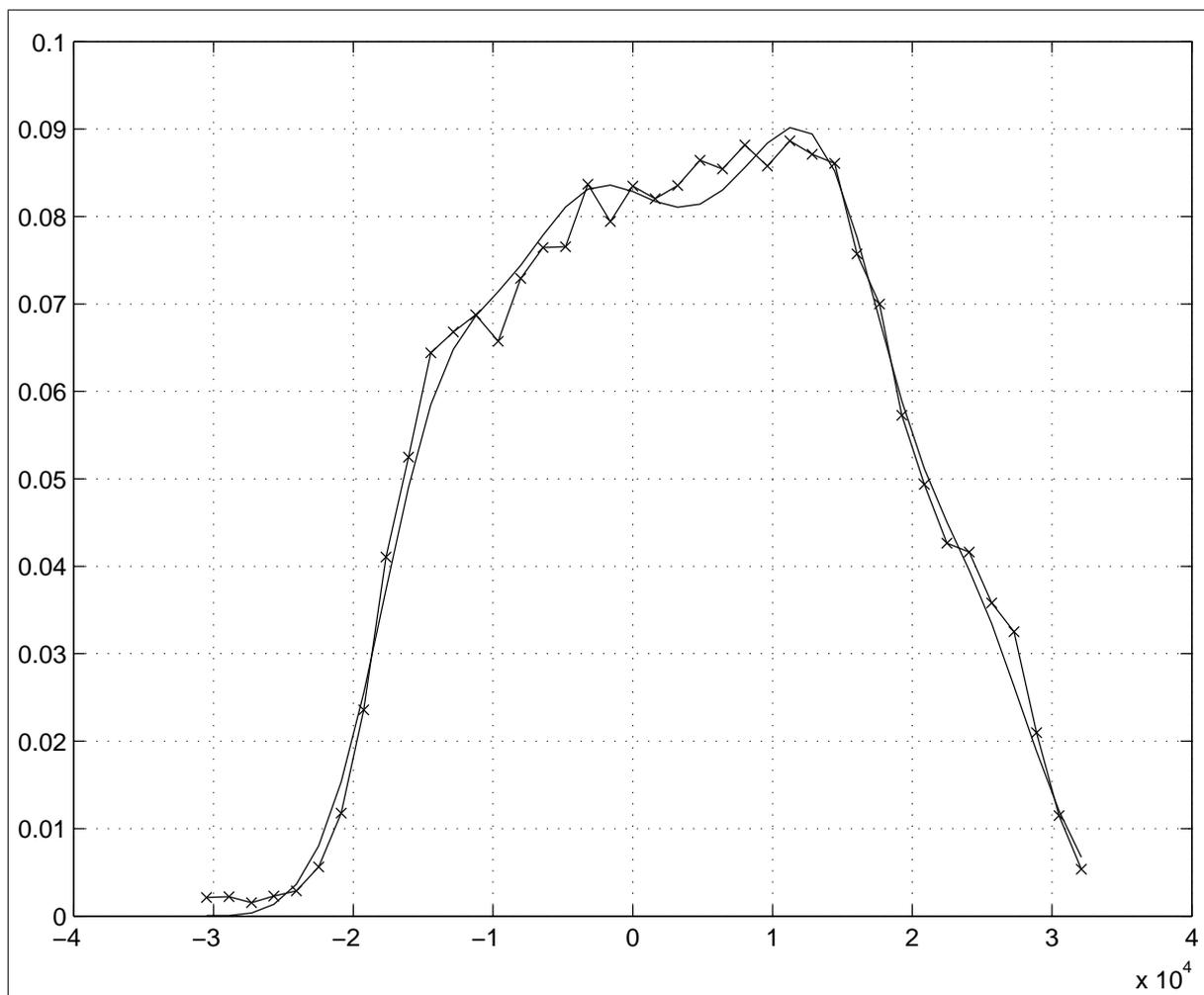
Abbildung 8.28: Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
365	20050513/1606	9.08e-002	1.7677e+004	3.9117e+003	-6.28e-001

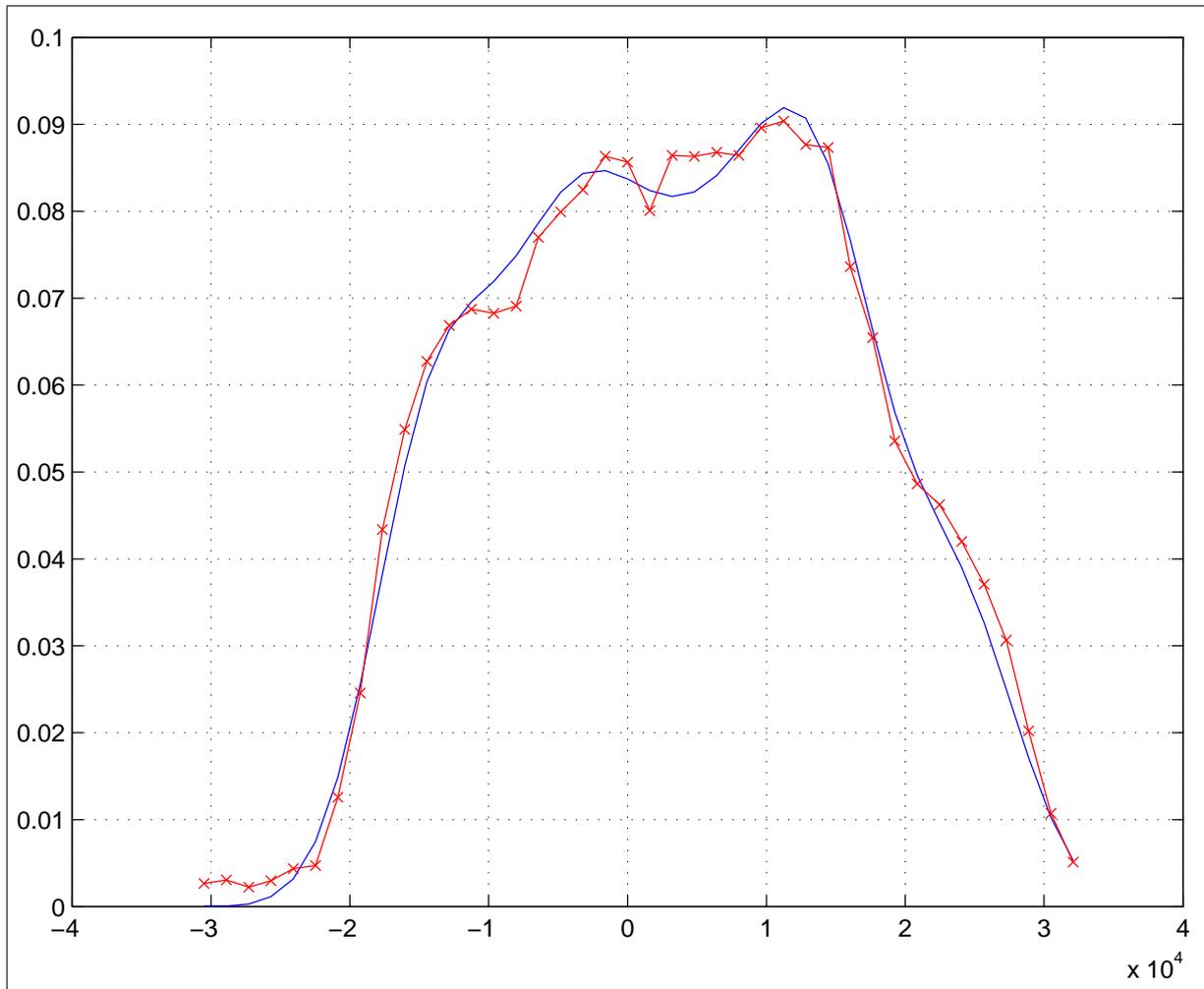
Abbildung 8.29: Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm.

## Anregungswellenlänge: 370 nm



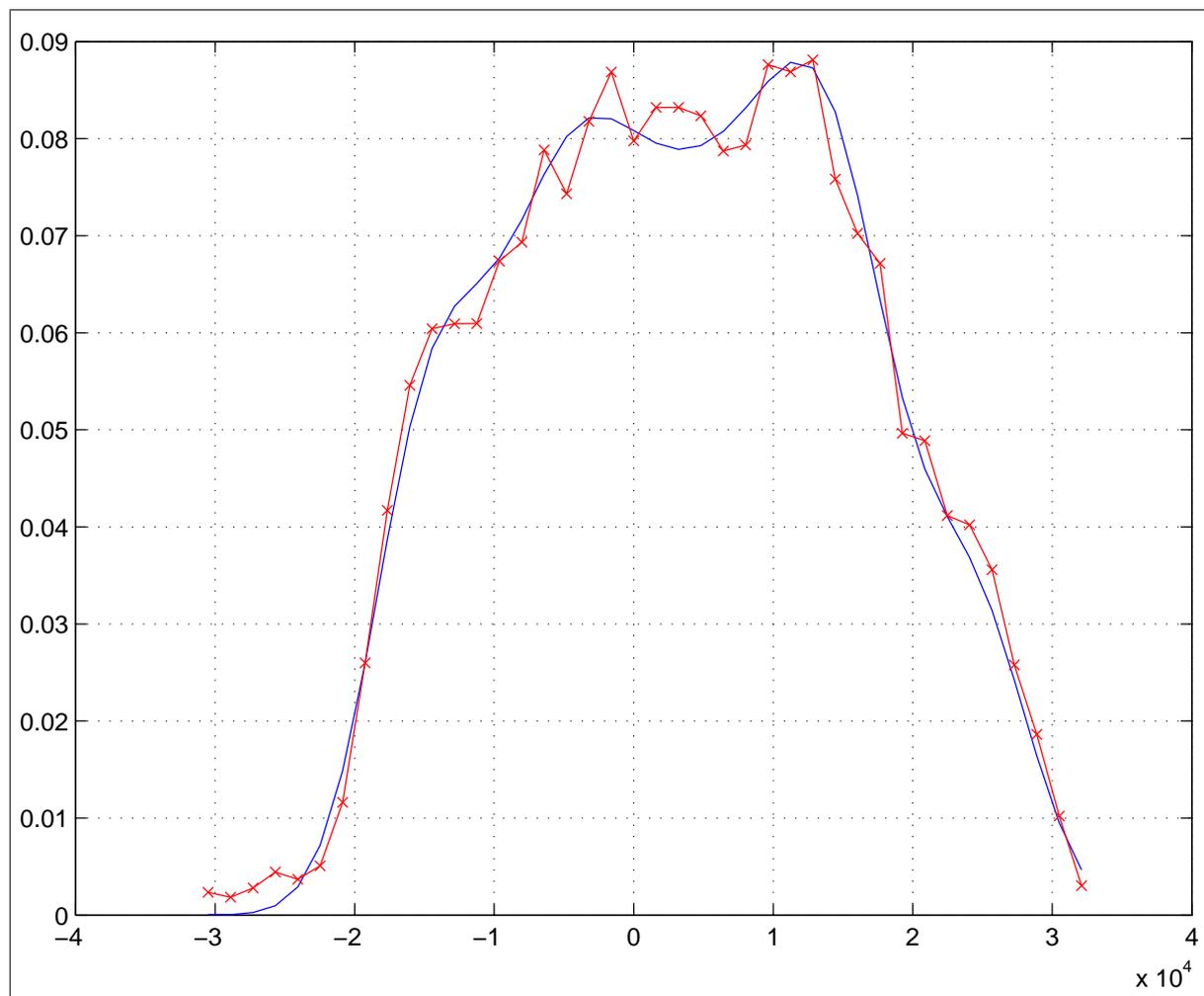
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
370	20050513/1718	8.30e-002	1.6077e+004	4.054e+003	-5.29e-001

Abbildung 8.30: Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm.



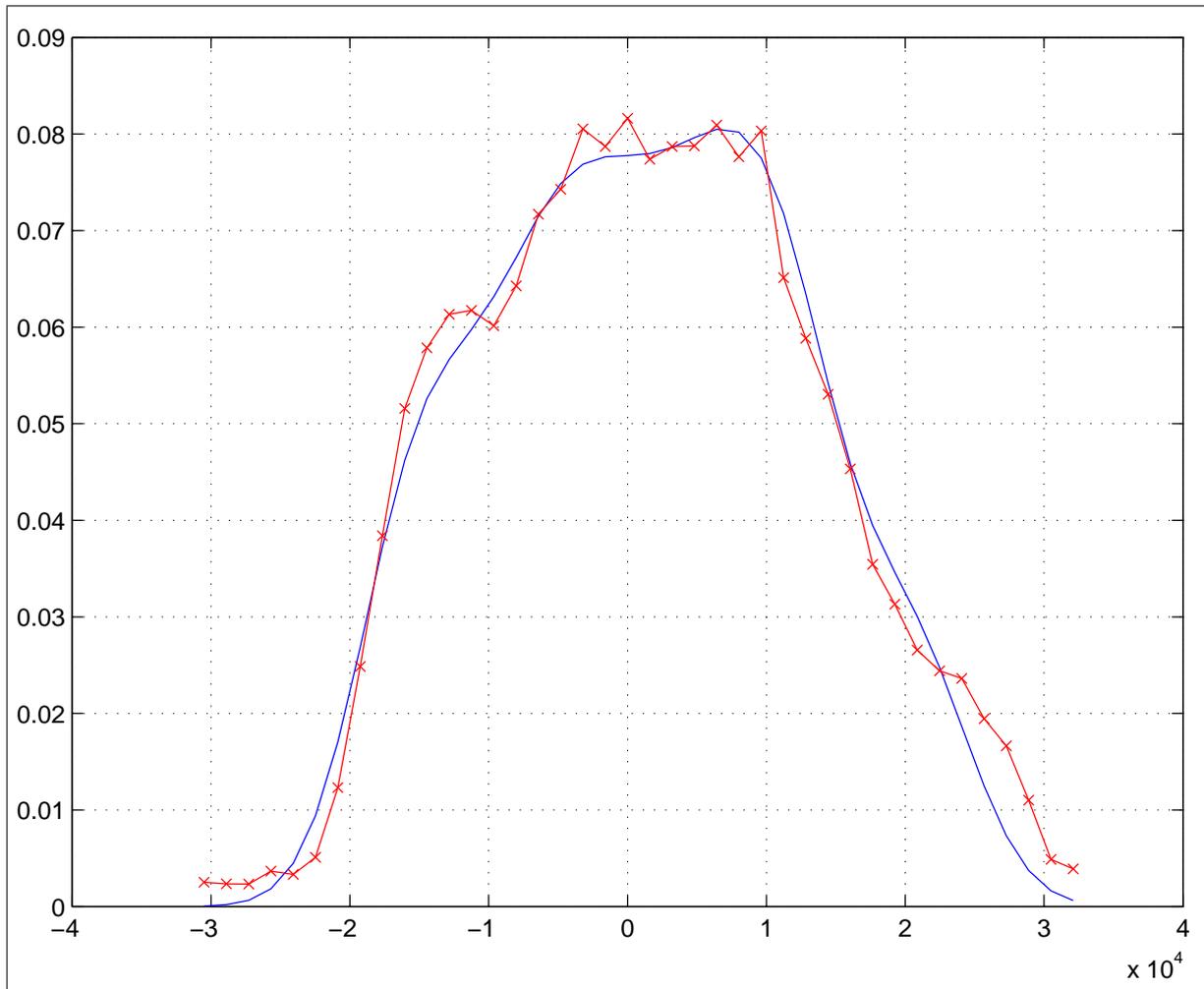
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
370	20050513/1742	8.40e-002	1.5980e+004	3.850e+003	-5.43e-001

Abbildung 8.31: Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm.



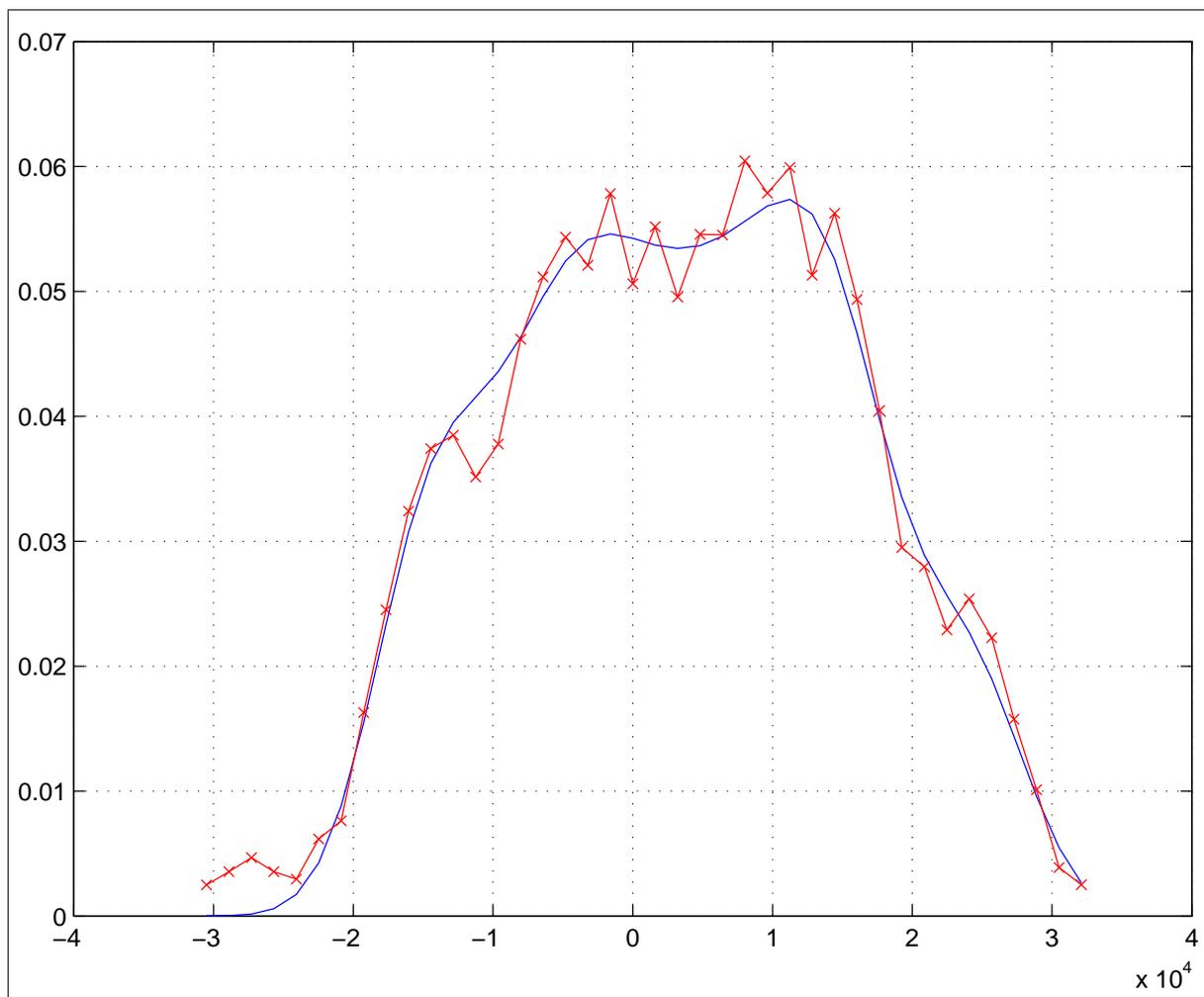
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
370	20050513/1759	8.12e-002	1.6616e+004	3.523e+003	-4.45e-001

Abbildung 8.32: Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
<b>370</b>	<b>20050513/1817</b>	7.73e-002	1.4915e+004	3.804e+003	<b>-3.01e-001</b>

Abbildung 8.33: Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm.



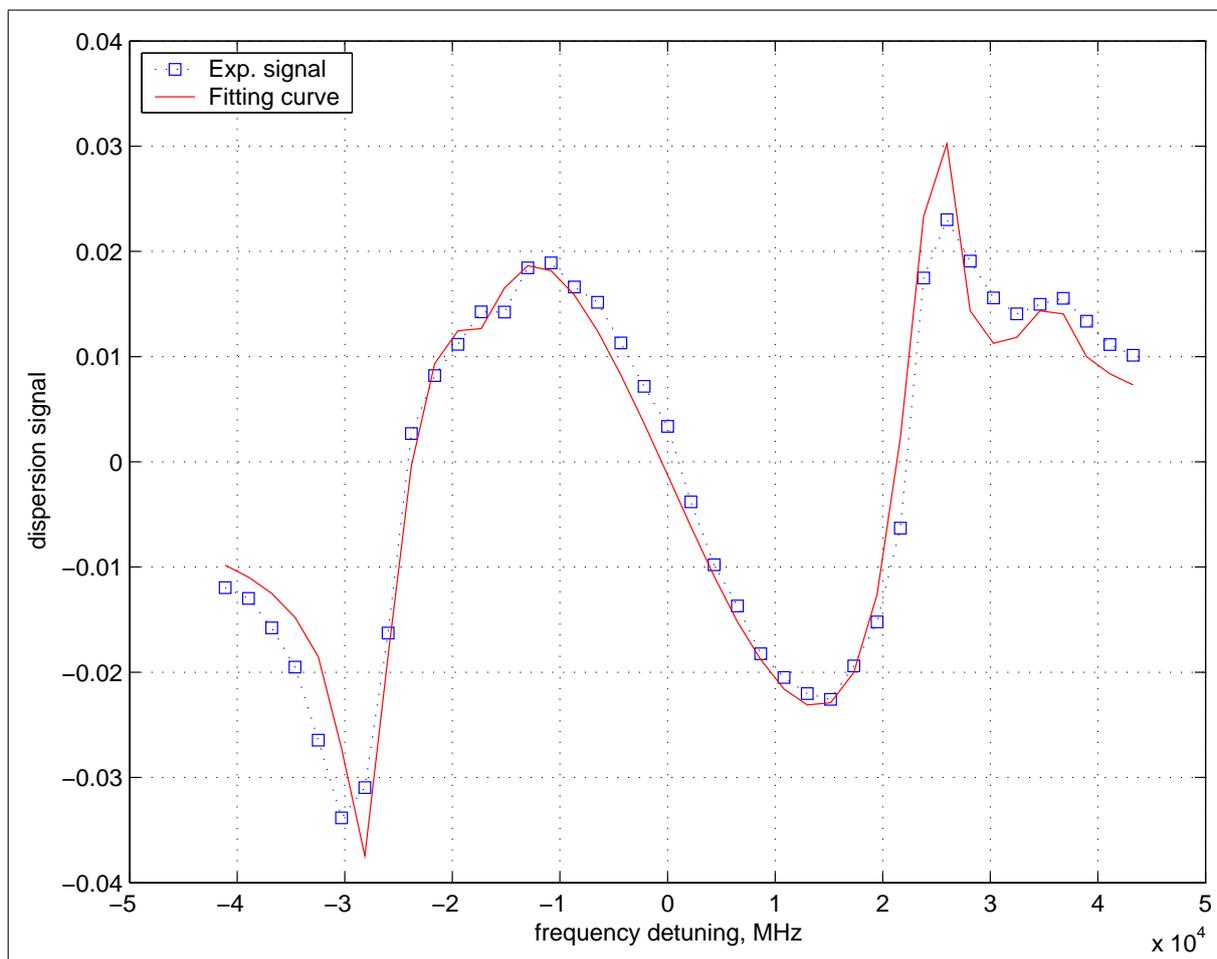
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$a_0$	$r_0$	$s_0$	$\beta_0$
370	20050513/20050513	5.44e-002	1.642e+004	3.571e+003	-3.50e-001

Abbildung 8.34: Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm.

## 8.2 Anpassung der Dispersion

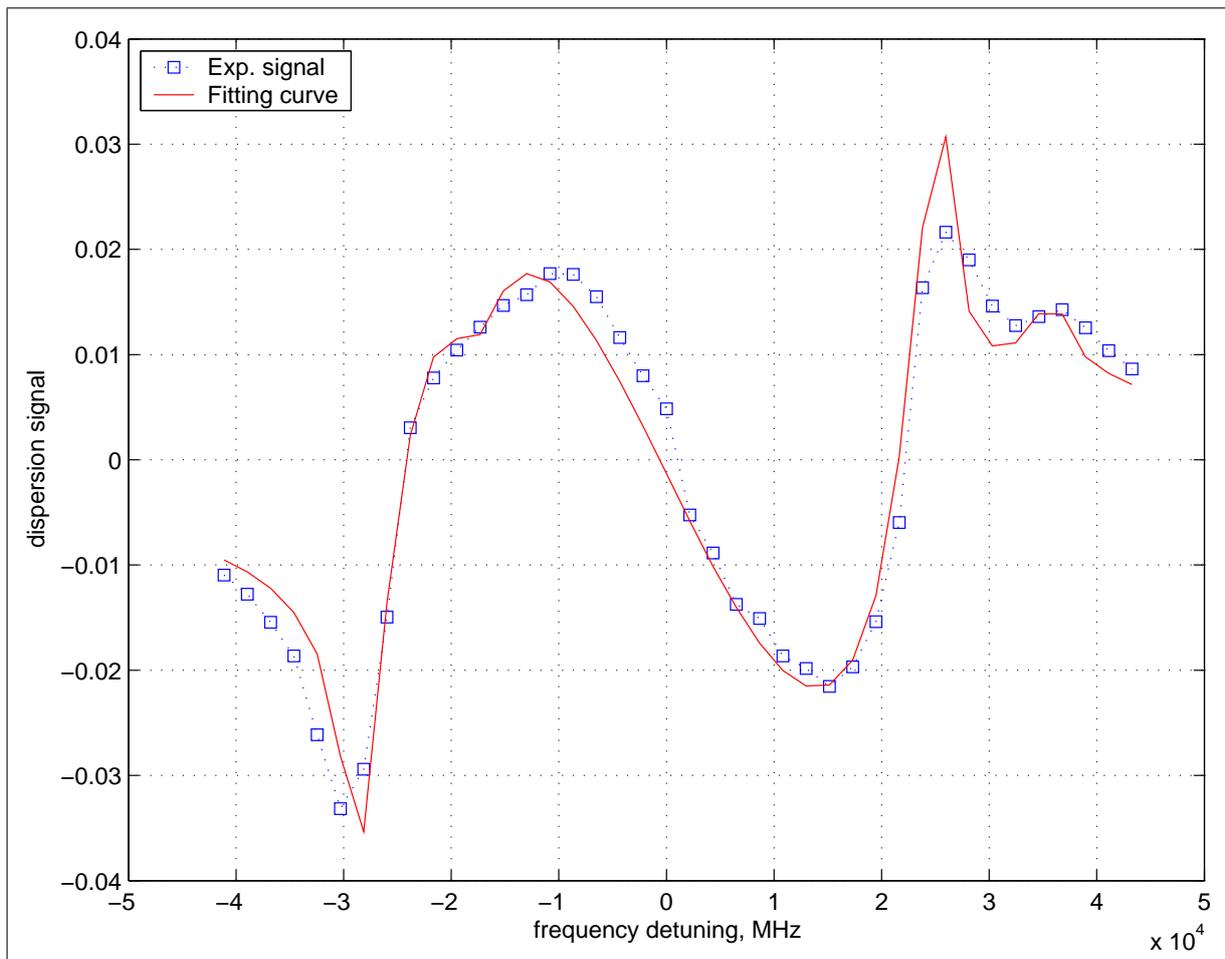
Im folgenden sind alle für die Auswertung benutzten Scans, sortiert nach Anregungs-Wellenlängen und Datum/Uhrzeit, und ihre Fit-Parameter aufgeführt. Über der Proben-Laser-Verstimmung  $\Delta\omega$  ist die von PEDAP ermittelte Anfangsamplitude der Oszillation (Dispersionssignals: Differenz aus rechts und links zirkular polarisiertem Anregungslicht) aufgetragen.

## Anregungswellenlänge: 315 nm



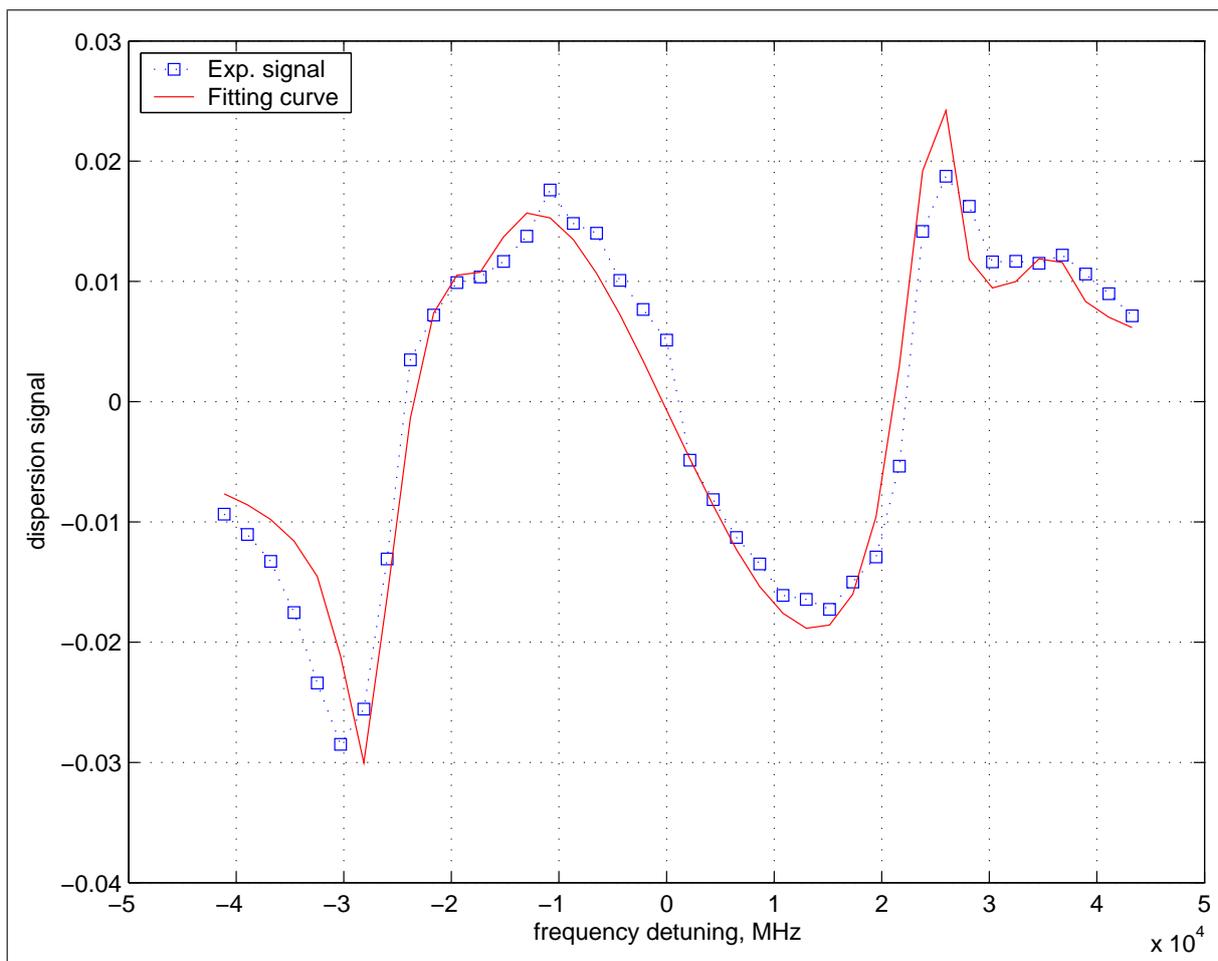
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
315	20050119/22:10	2.7606e+004	2.582e+003	1.45e-001	-5.67e-002

Abbildung 8.35: Gefittetes Dispersionsprofil bei 315 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
315	20050119/2226	2.8108e+004	2.354e+003	1.70e-001	-6.48e-002

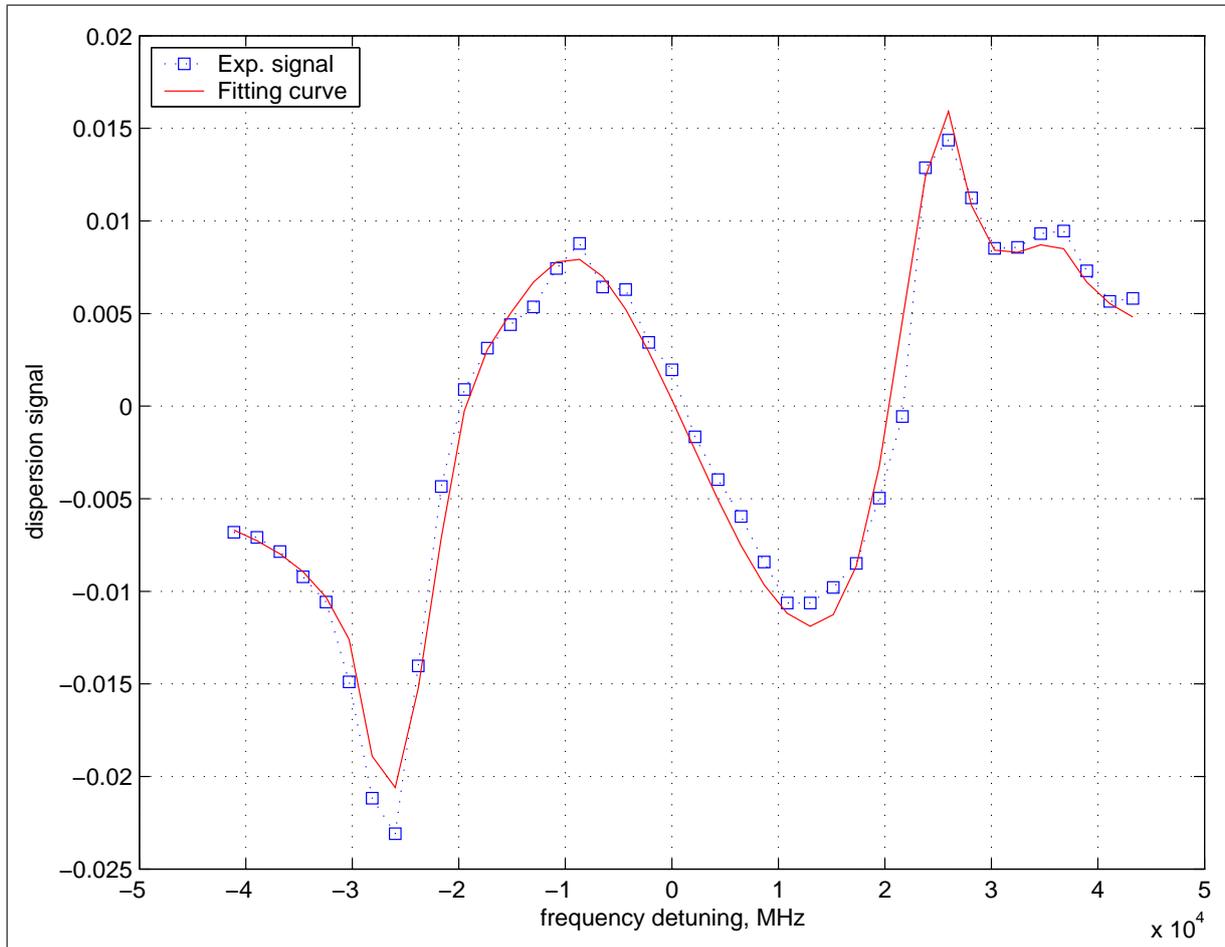
Abbildung 8.36: Gefittetes Dispersionsprofil bei 315 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
315	20050119/2244	2.7431e+004	2.743e+003	1.48e-001	-5.85e-002

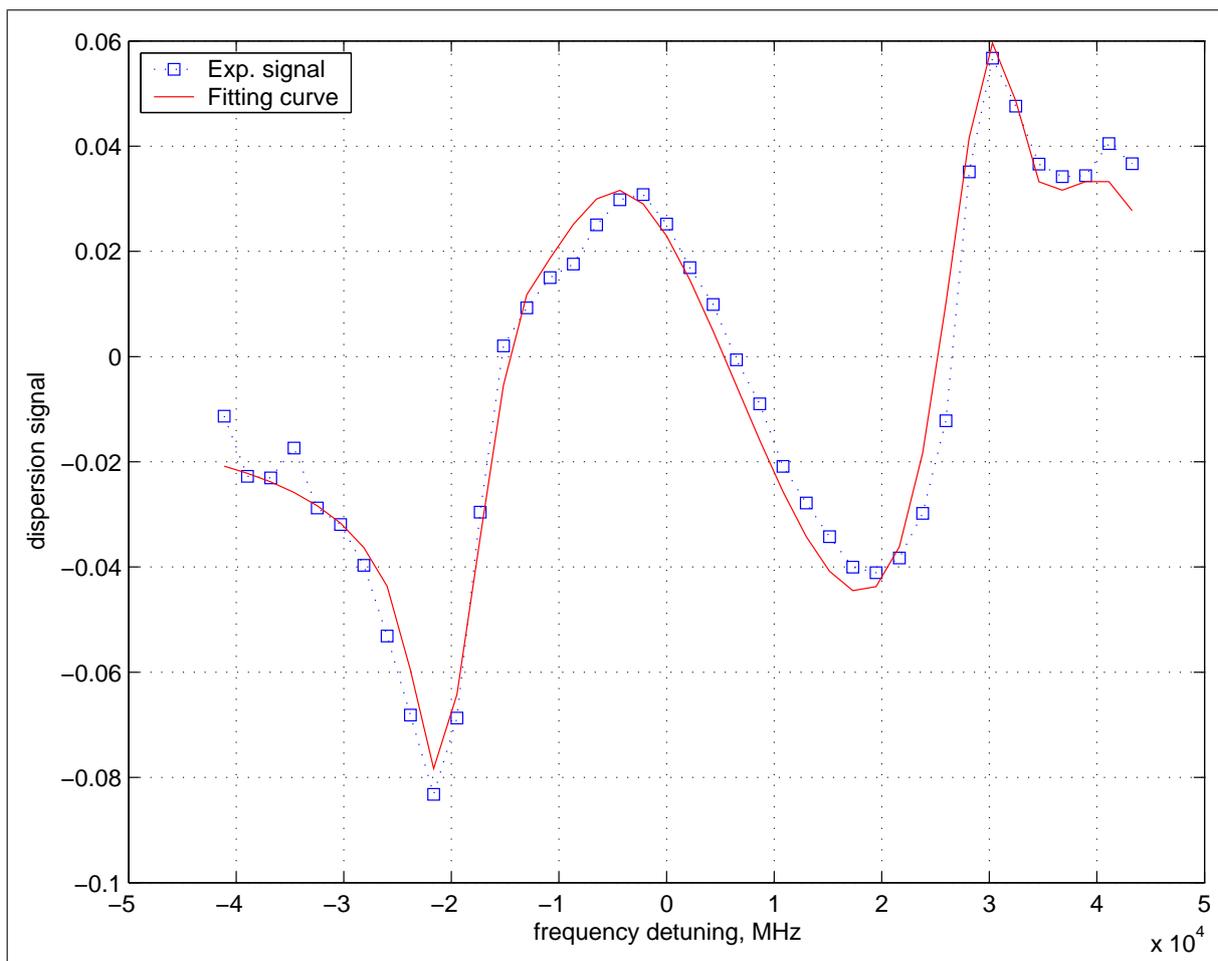
Abbildung 8.37: Gefittetes Dispersionsprofil bei 315 nm.

Anregungswellenlänge: 320 nm



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
320	20050118/1703	2.5250e+004	3.551e+003	8.17e-002	-1.63e-002

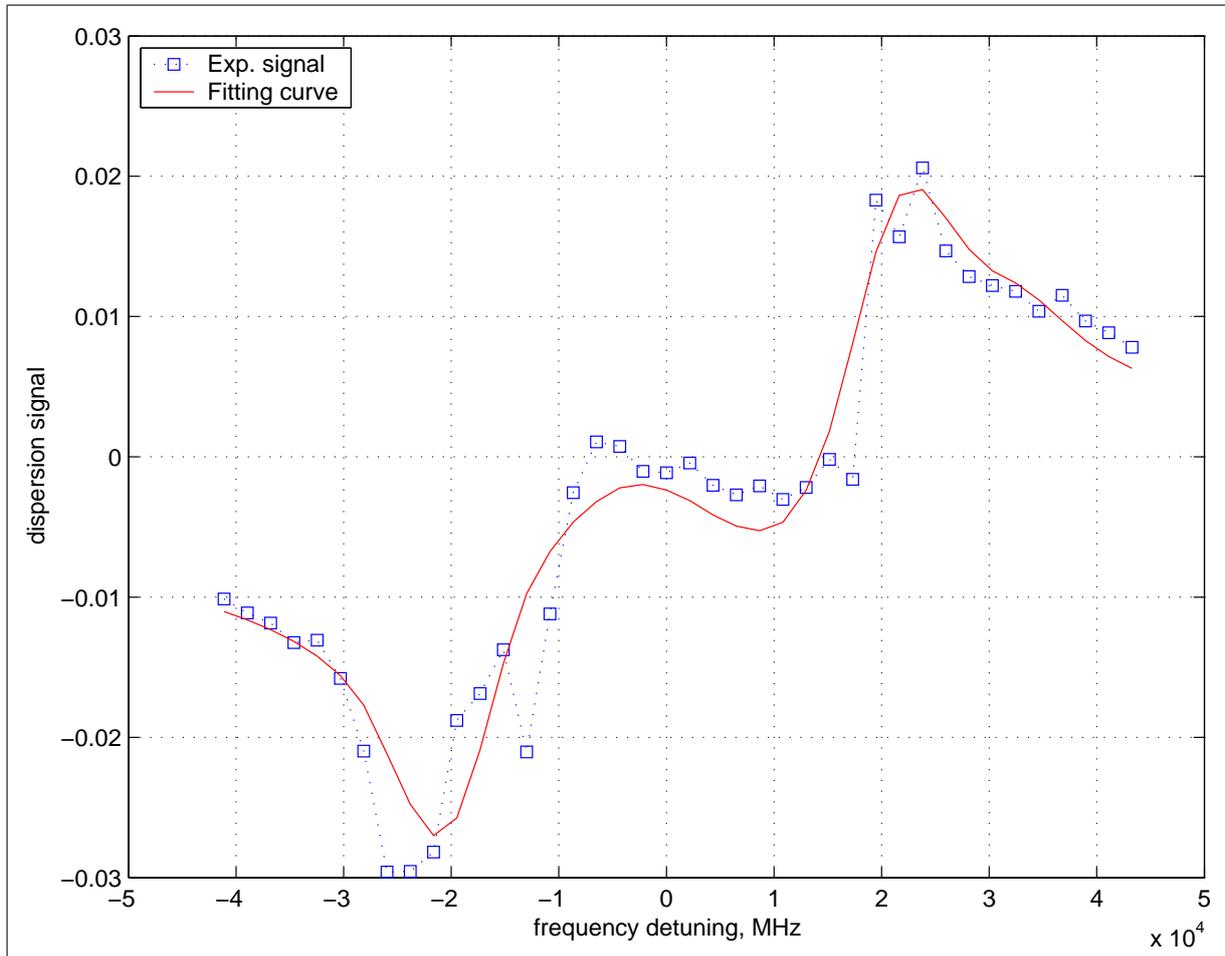
Abbildung 8.38: Gefittetes Dispersionsprofil bei 320 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
320	20050119/1620	2.5050e+004	3.408e+003	1.02e-001	-2.14e-002

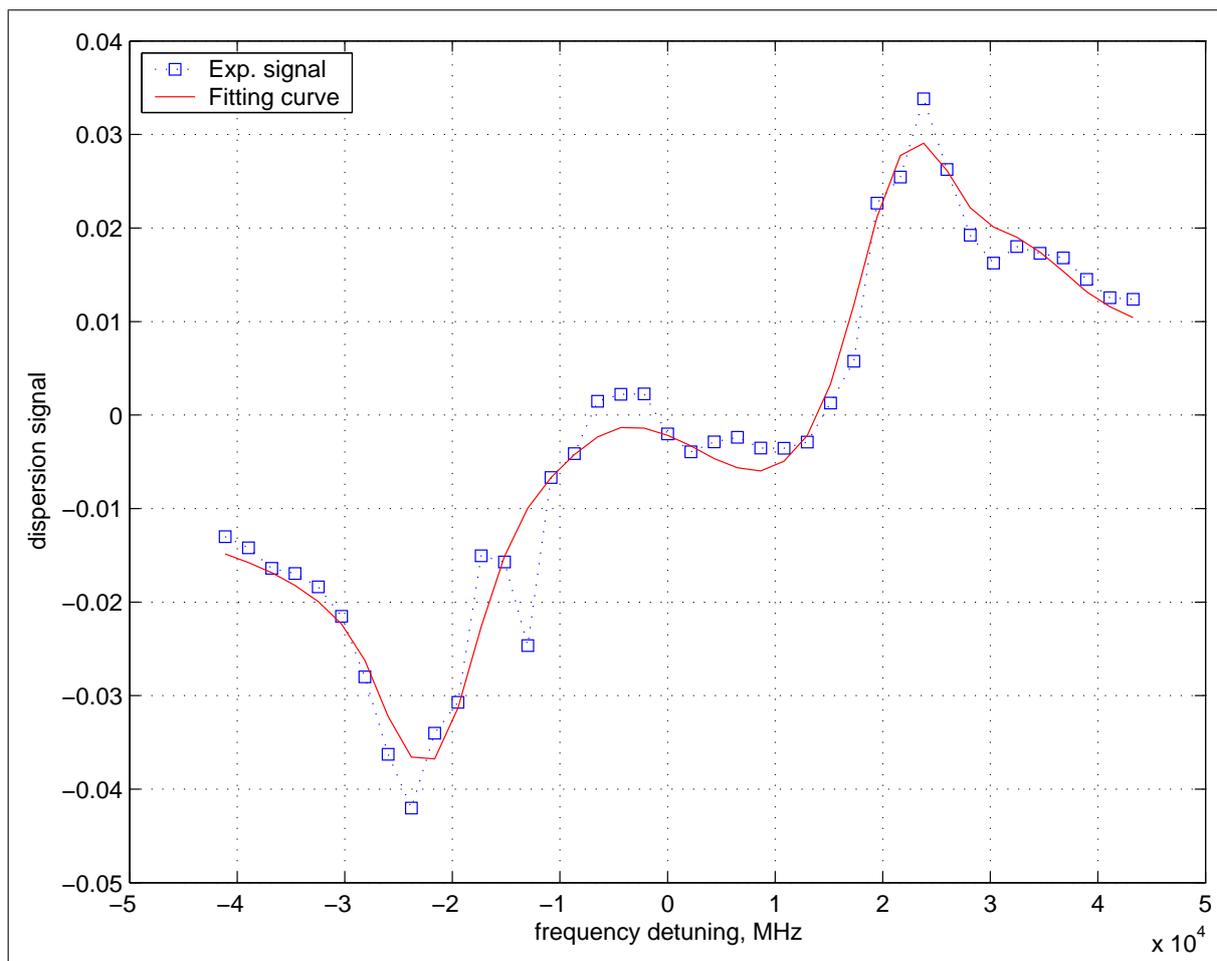
Abbildung 8.39: Gefittetes Dispersionsprofil bei 320 nm.

Anregungswellenlänge: 325 nm



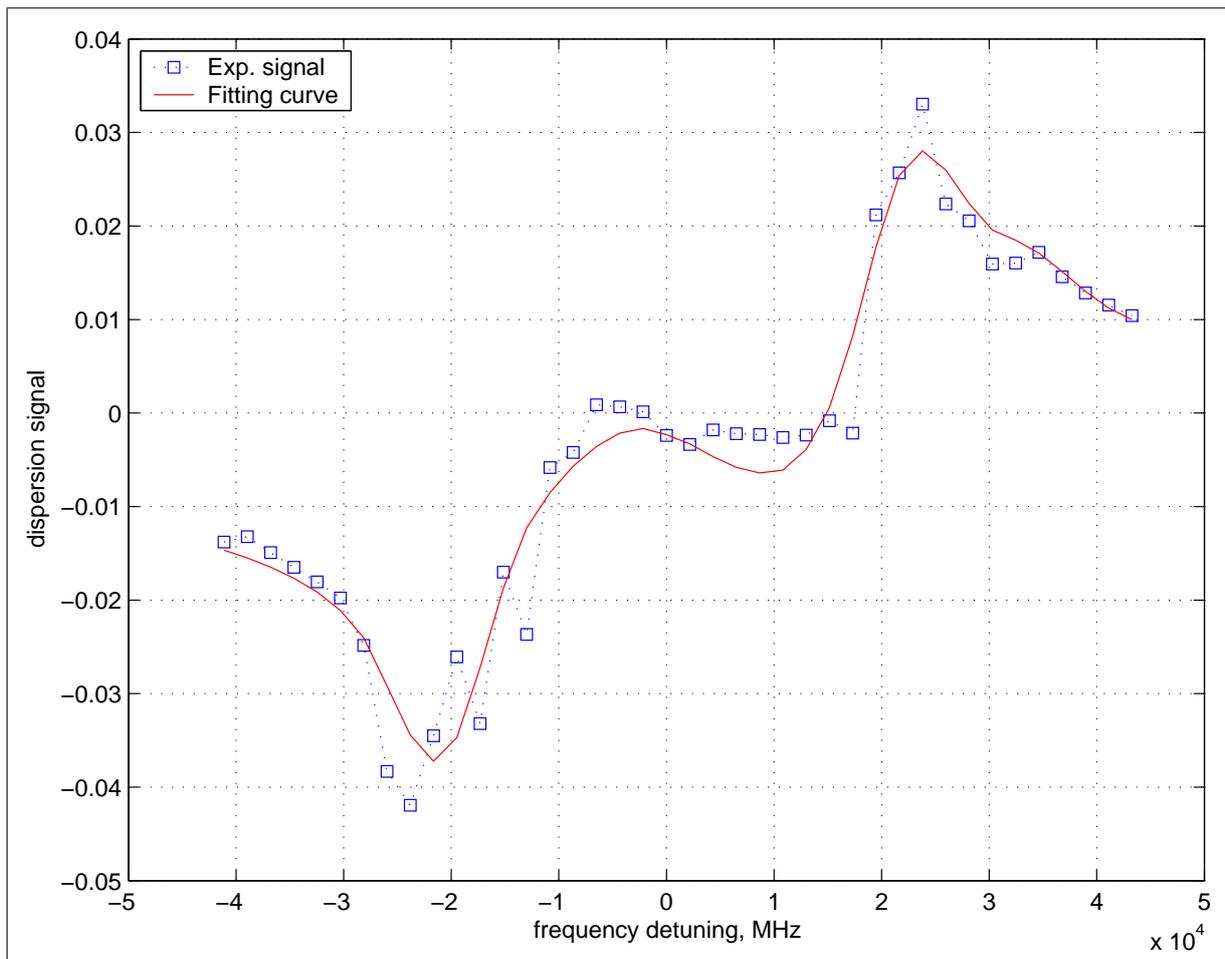
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
325	20050119/2017	1.9868e+004	3.641e+003	2.30e-002	1.32e-002

Abbildung 8.40: Gefittetes Dispersionsprofil bei 325 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
325	20050119/2117	2.0870e+004	3.5995e+003	<b>3.14e-002</b>	<b>1.84e-002</b>

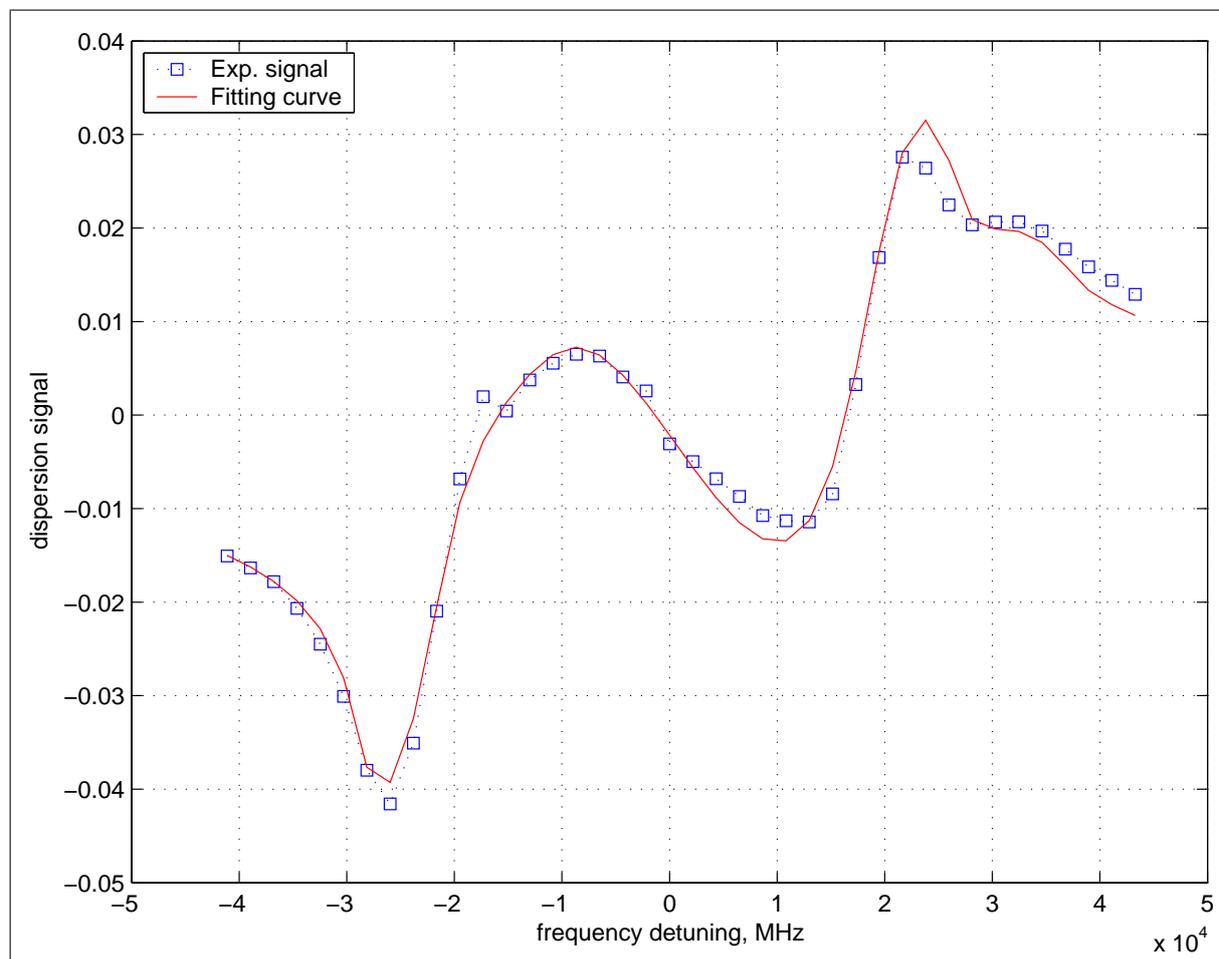
Abbildung 8.41: Gefittetes Dispersionsprofil bei 325 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
<b>325</b>	<b>20050119/2134</b>	2.059e+004	3.535e+003	<b>3.32e-002</b>	<b>1.93e-002</b>

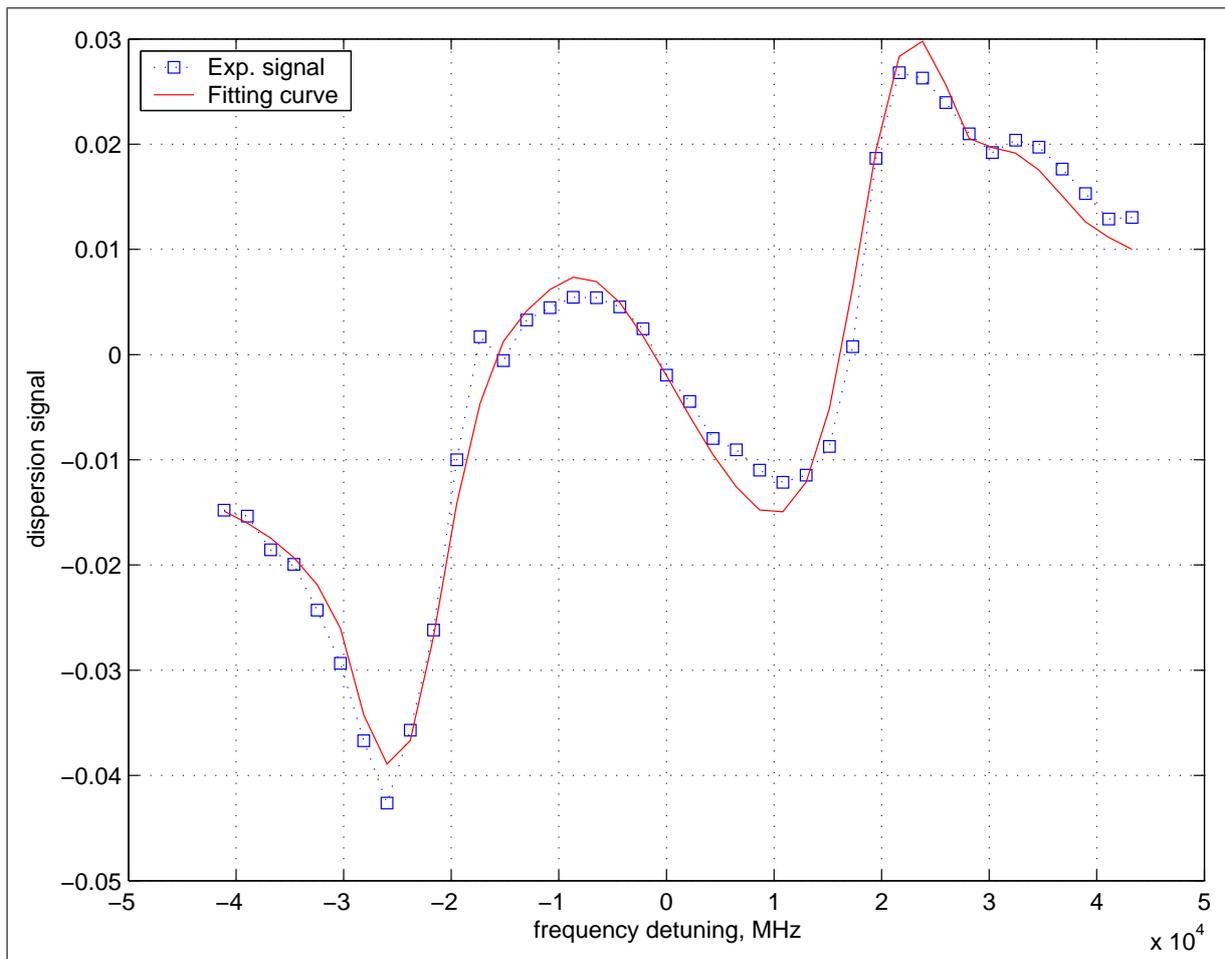
Abbildung 8.42: Gefittetes Dispersionsprofil bei 325 nm.

## Anregungswellenlänge: 335 nm



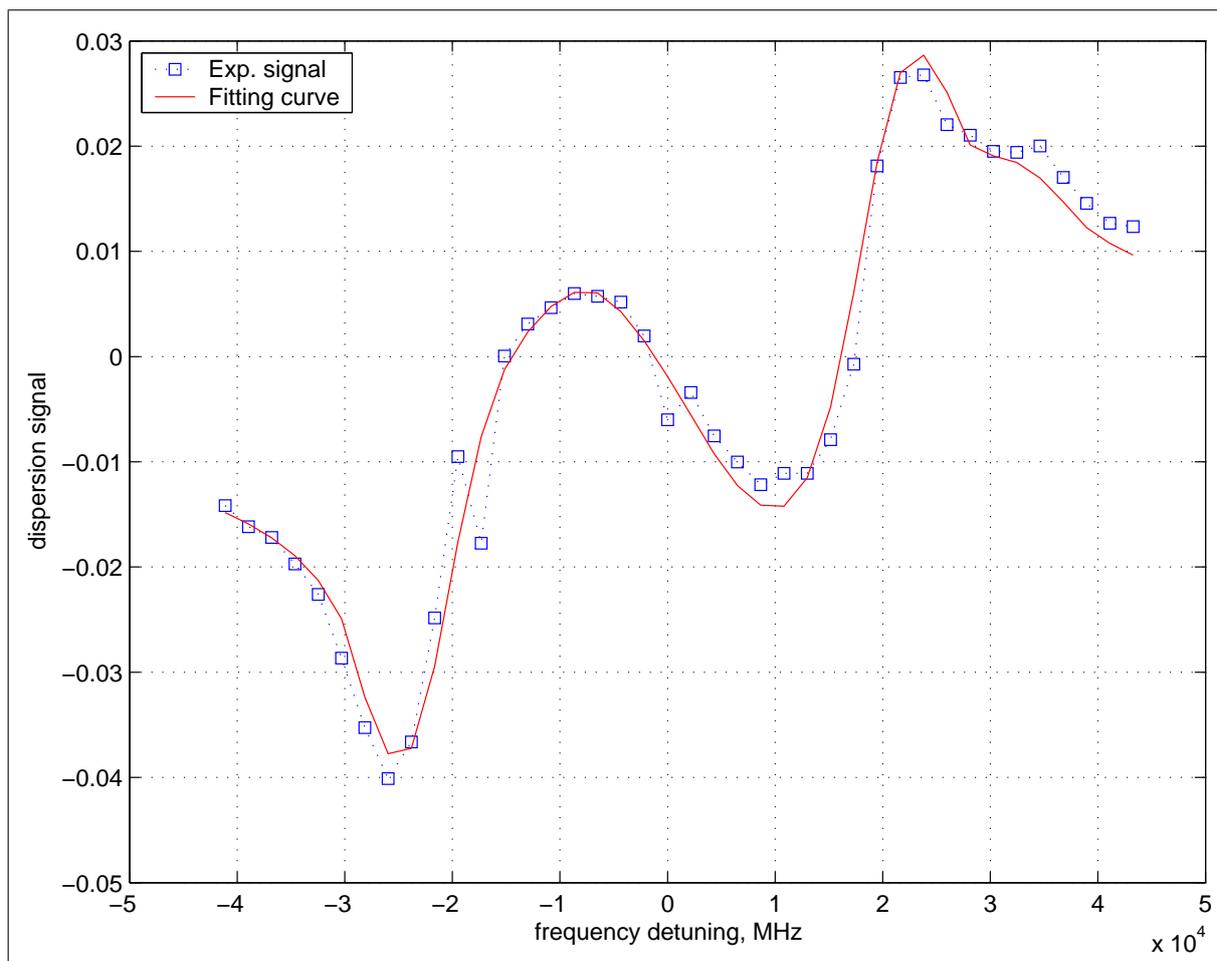
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
335	20050119/1856	2.3282e+004	3.542e+003	4.90e-002	7.07e-003

Abbildung 8.43: Gefittetes Dispersionsprofil bei 335 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
335	20050119/1915	2.2124e+004	3.522e+003	4.77e-002	5.18e-003

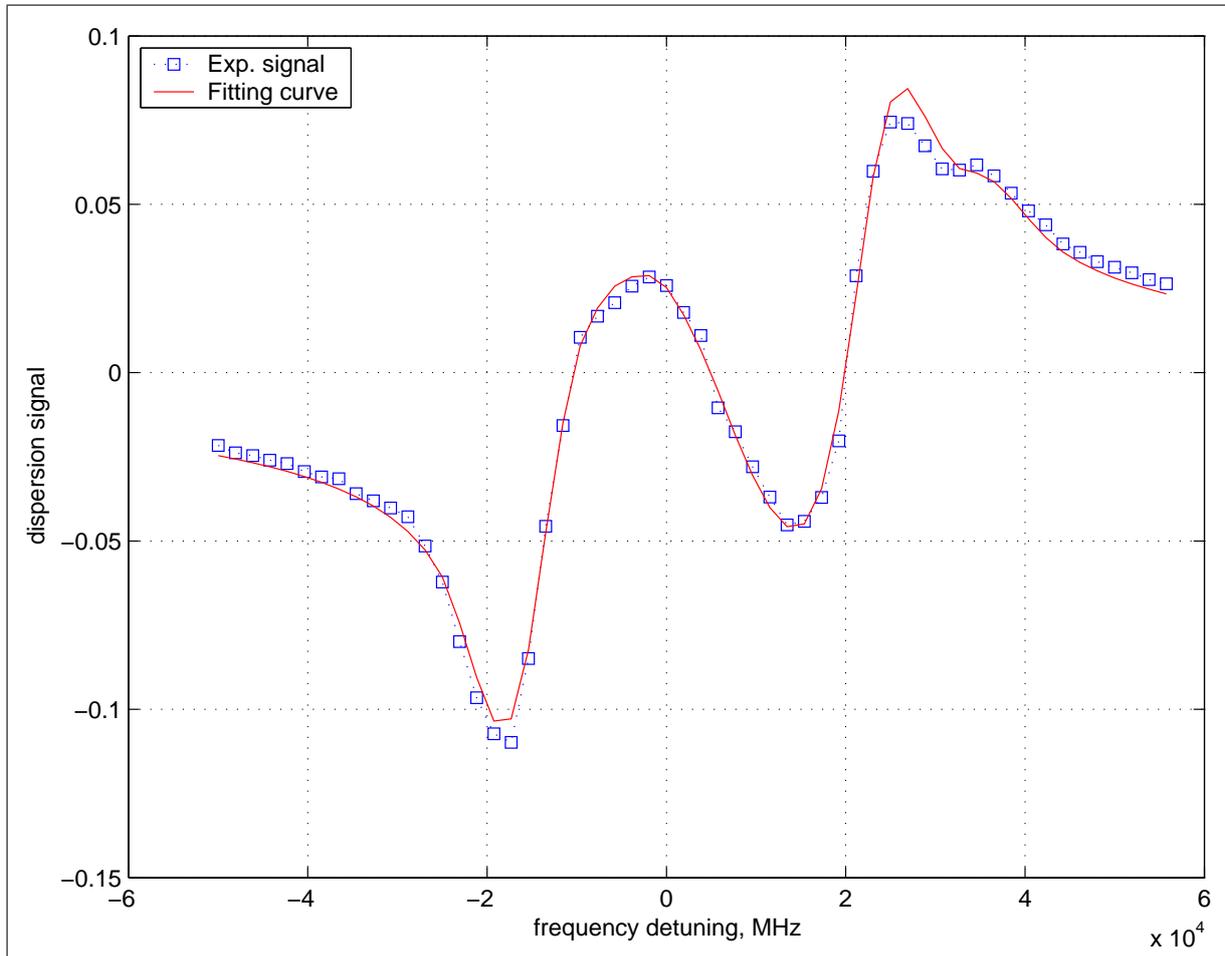
Abbildung 8.44: Gefittetes Dispersionsprofil bei 335 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
335	20050119/1932	2.1866e+004	3.589e+003	4.57e-002	6.19e-003

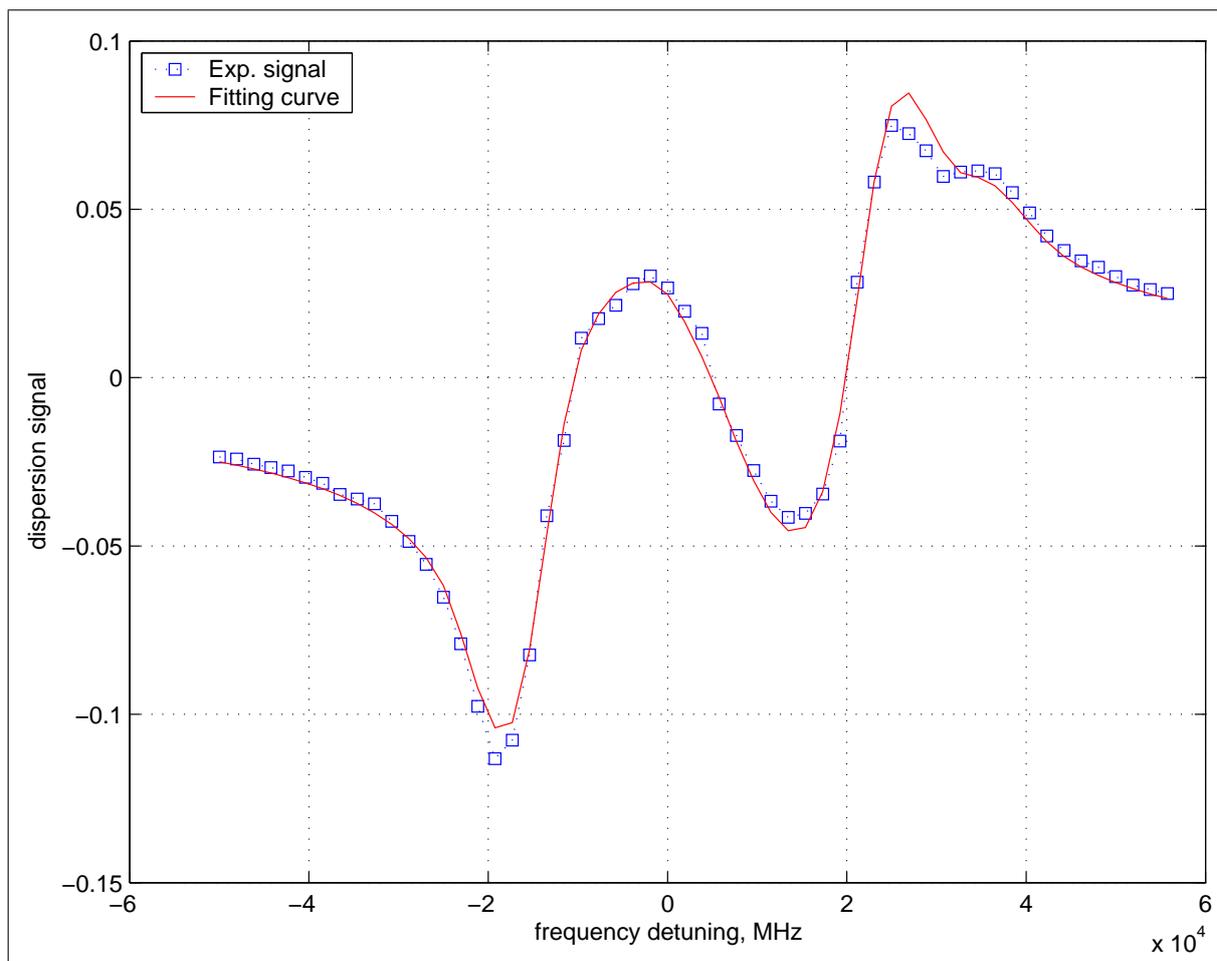
Abbildung 8.45: Gefittetes Dispersionsprofil bei 335 nm.

Anregungswellenlänge: 345 nm



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
345	20050301/1726	1.9968e+004	3.366e+003	1.28e-001	2.998e-003

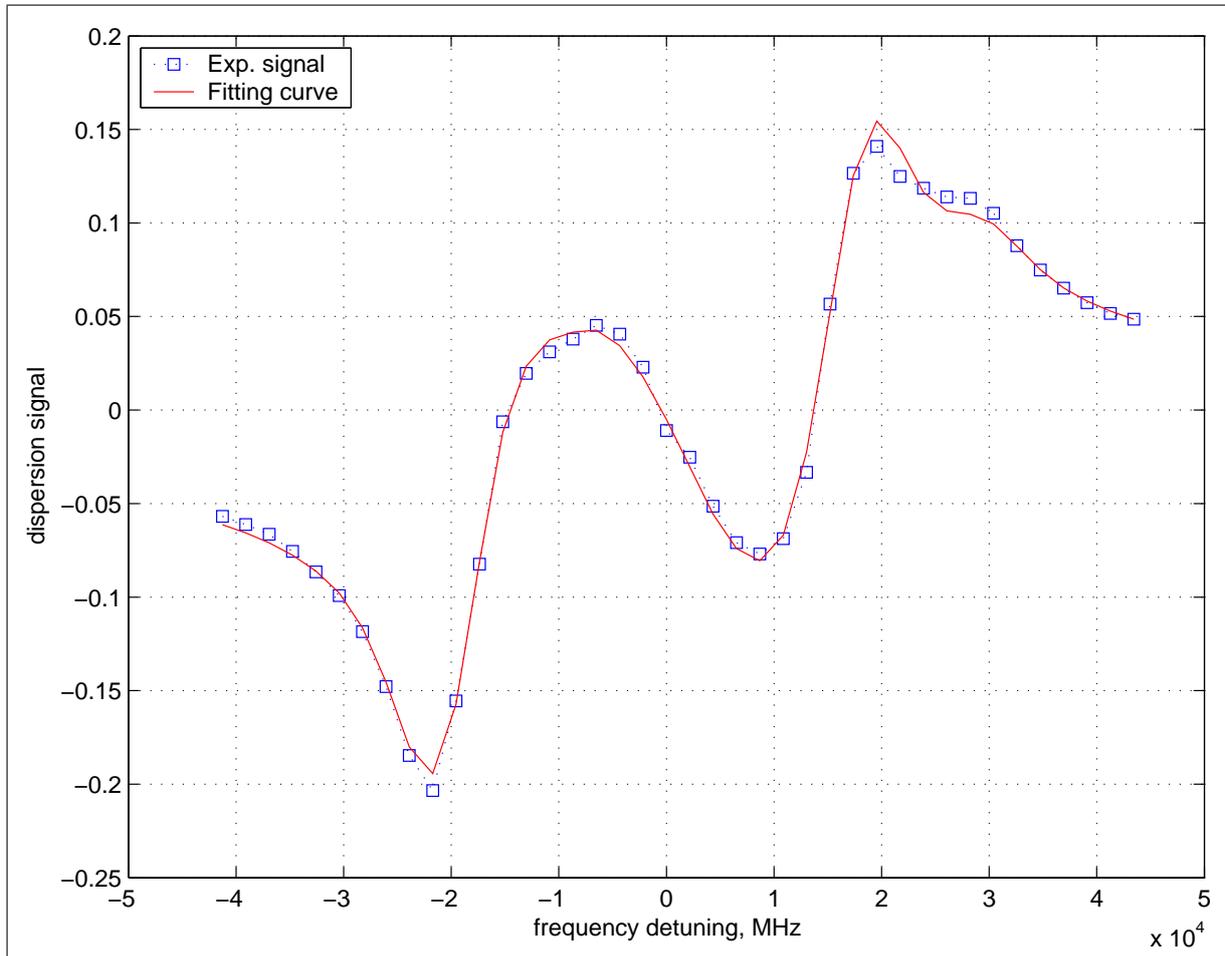
Abbildung 8.46: Gefittetes Dispersionsprofil bei 345 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
345	20050301/1756	2.0047e+004	3.381e+003	1.29e-001	3.87e-003

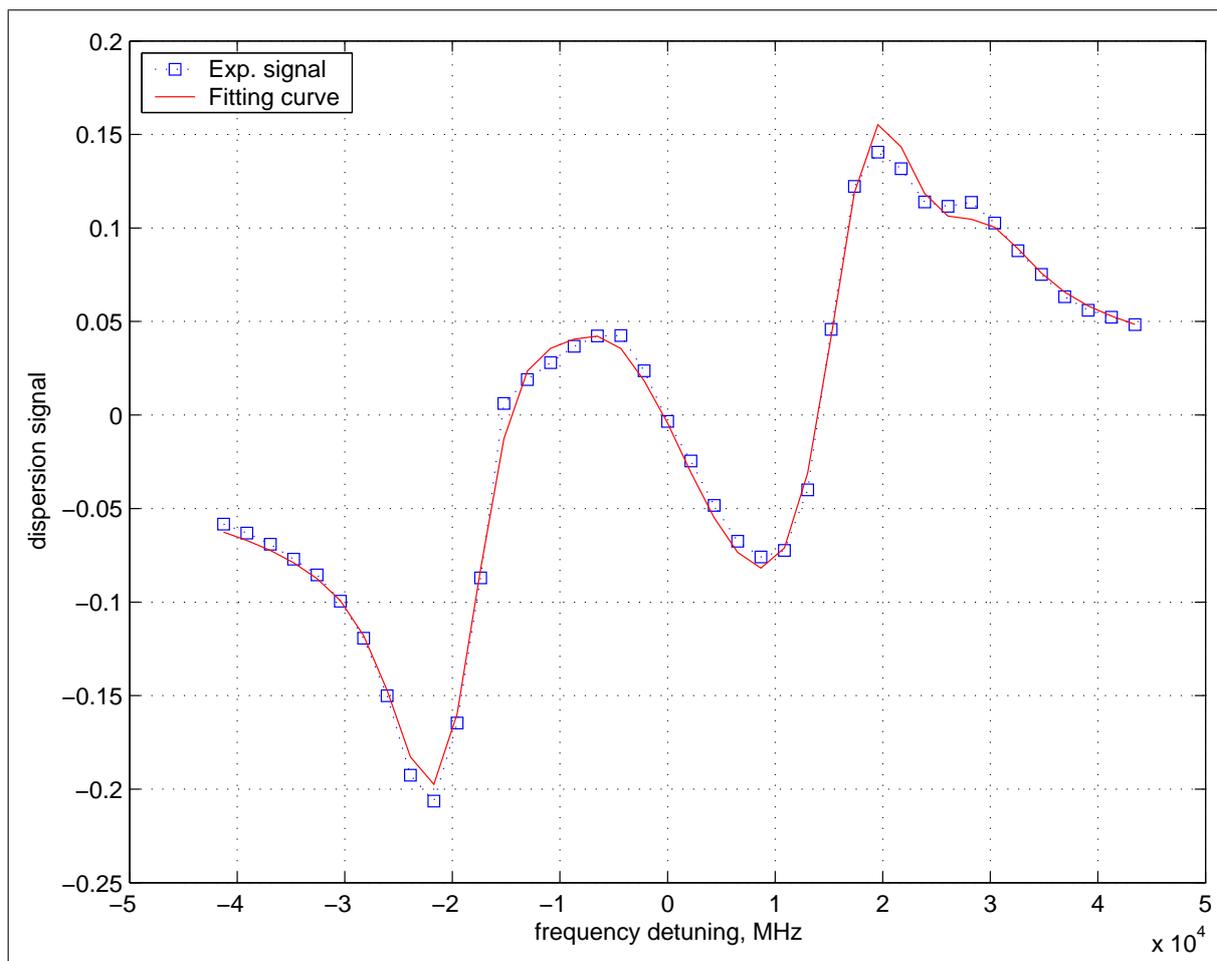
Abbildung 8.47: Gefittetes Dispersionsprofil bei 345 nm.

Anregungswellenlänge: 350 nm



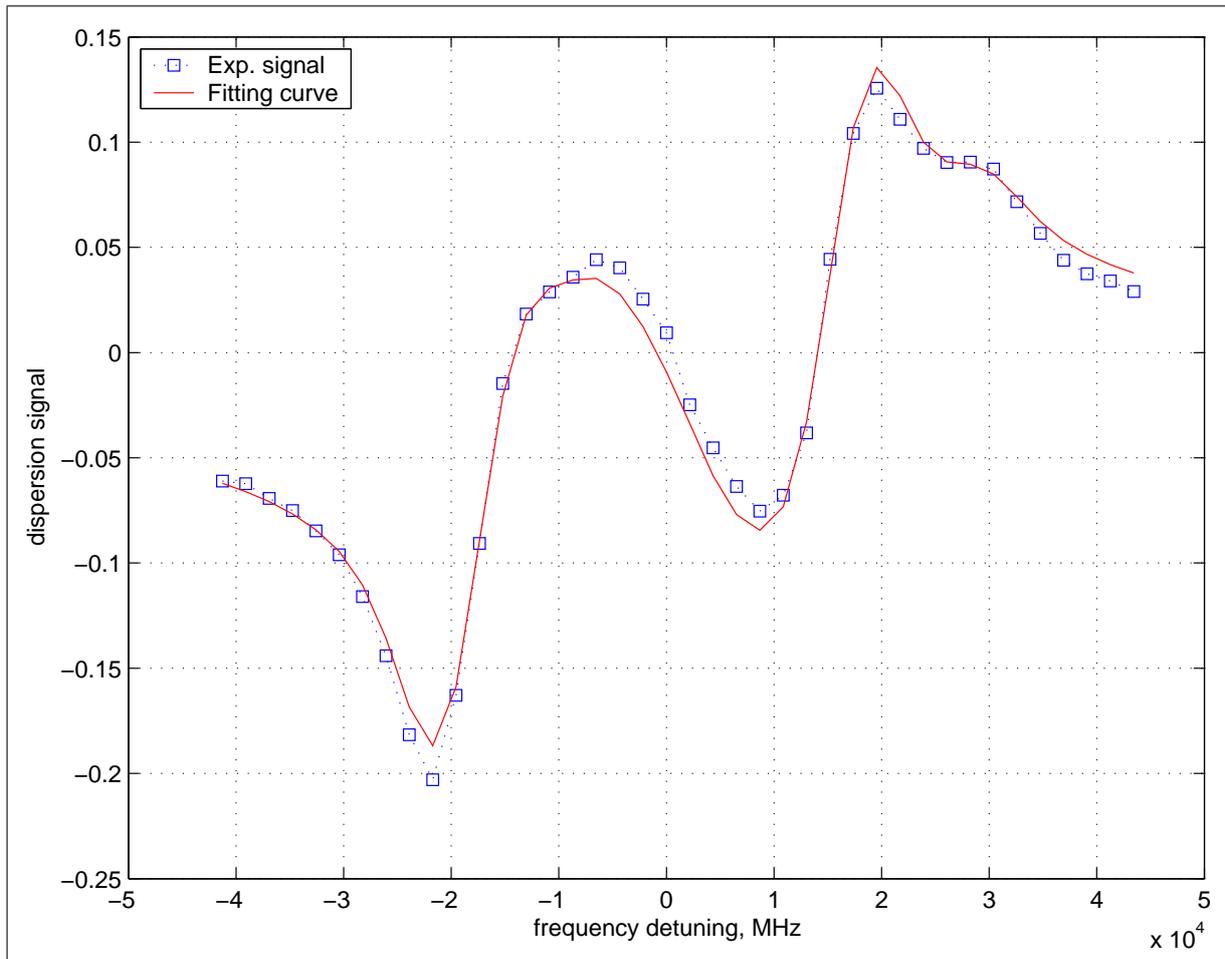
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
350	20050121/1531	1.883e+004	3.045e+003	2.00e-001	1.04e-002

Abbildung 8.48: Gefittetes Dispersionsprofil bei 350 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
<b>350</b>	<b>20050121/1549</b>	1.9001e+004	3.005e+003	<b>1.96e-001</b>	<b>1.06e-002</b>

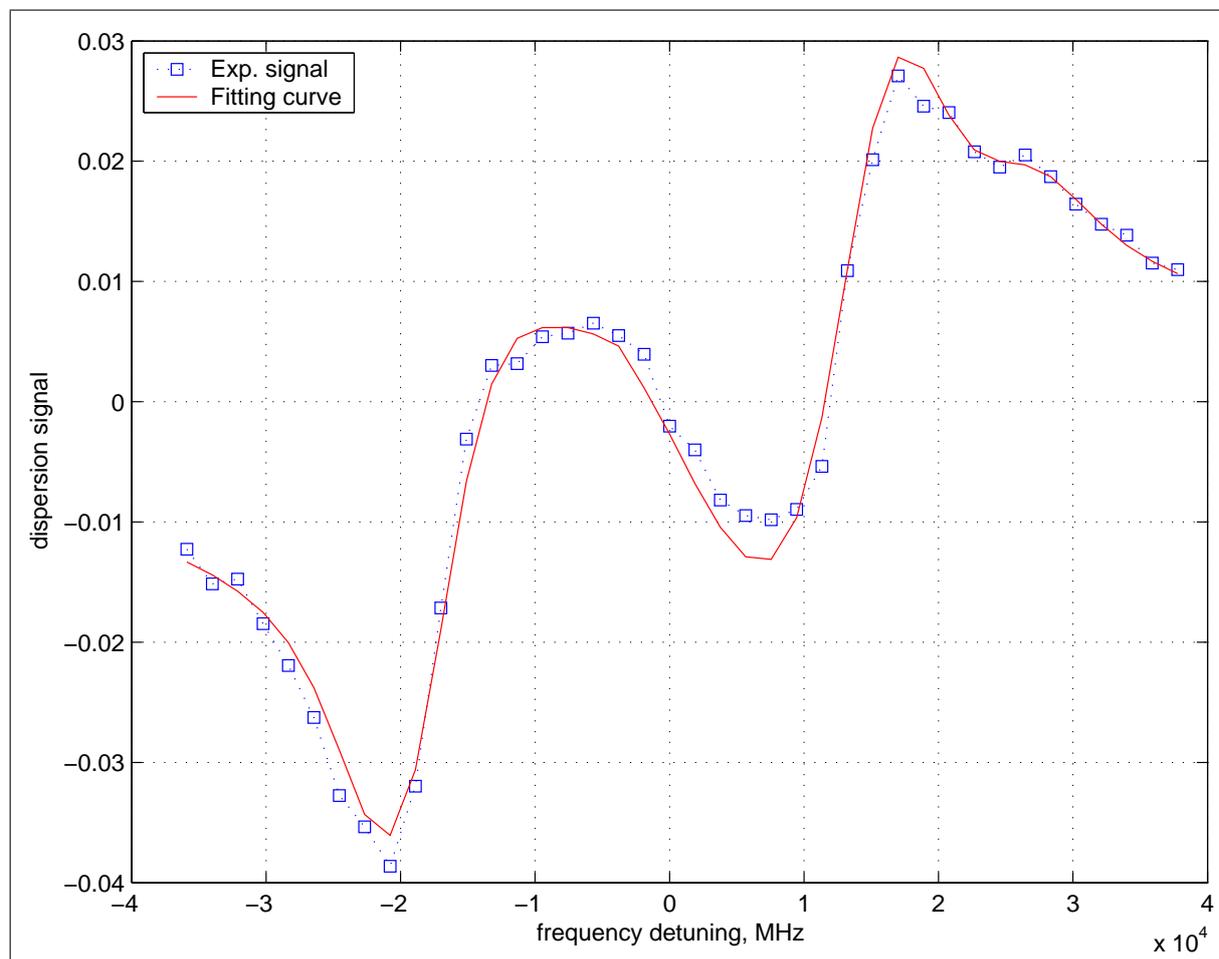
Abbildung 8.49: Gefittetes Dispersionsprofil bei 350 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
350	20050121/1625	1.8701e+004	3.020e+003	<b>1.73e-001</b>	<b>4.82e-003</b>

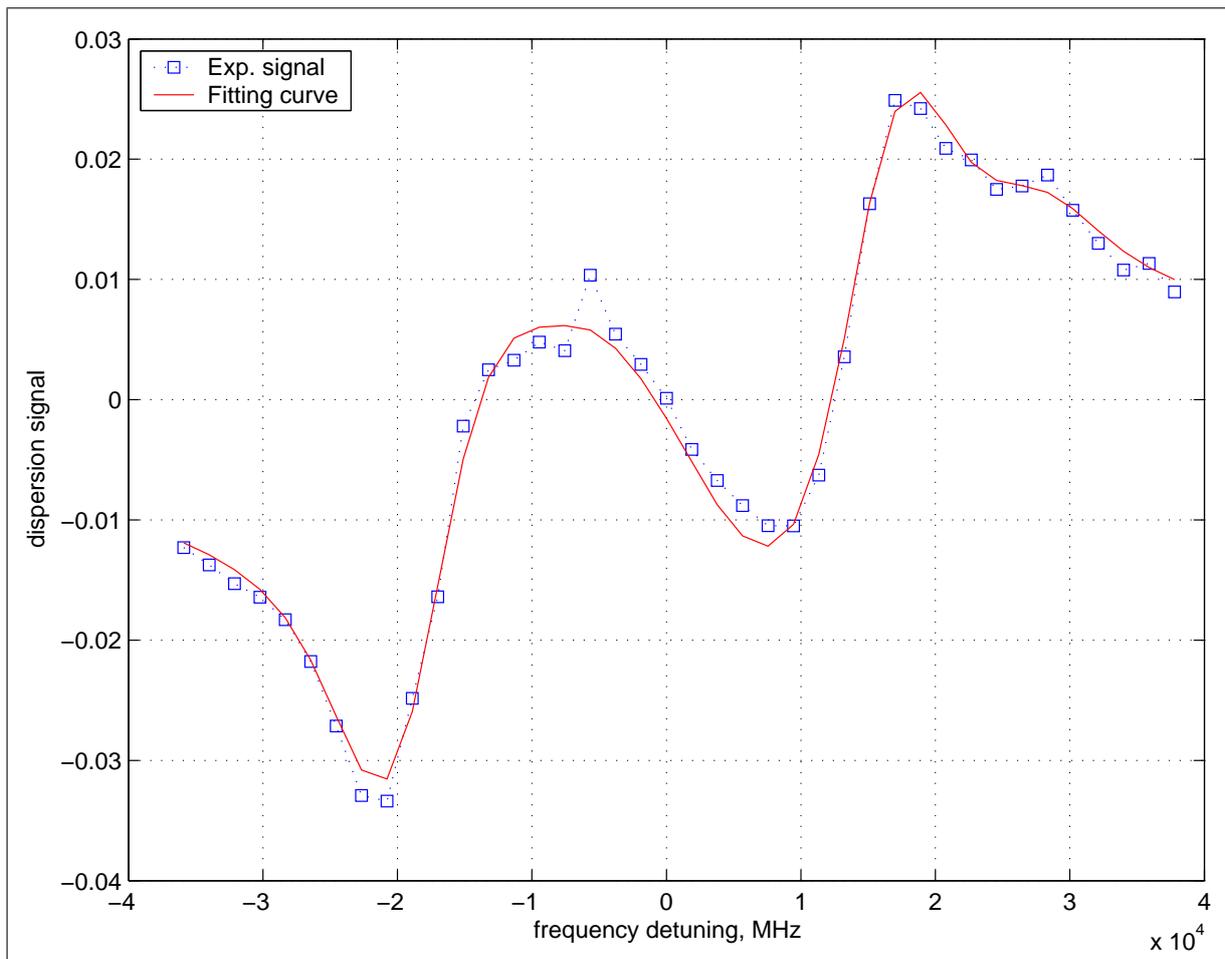
Abbildung 8.50: Gefittetes Dispersionsprofil bei 350 nm.

## Anregungswellenlänge: 355 nm



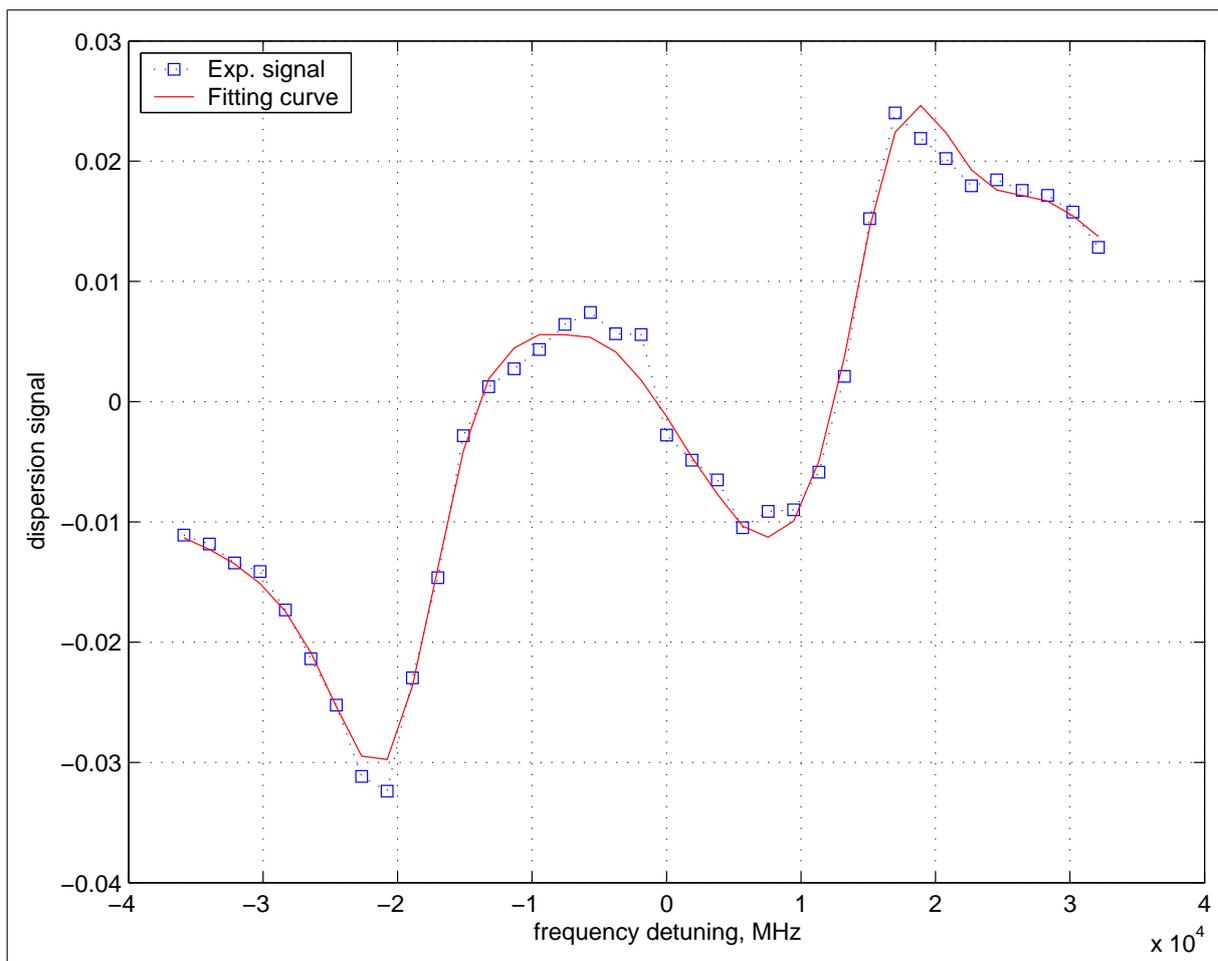
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
355	20050124/1827	1.7223e+004	3.103e+003	3.87e-002	4.05e-003

Abbildung 8.51: Gefittetes Dispersionsprofil bei 355 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
355	20050124/1844	1.772e+004	3.164e+003	4.24e-002	3.82e-003

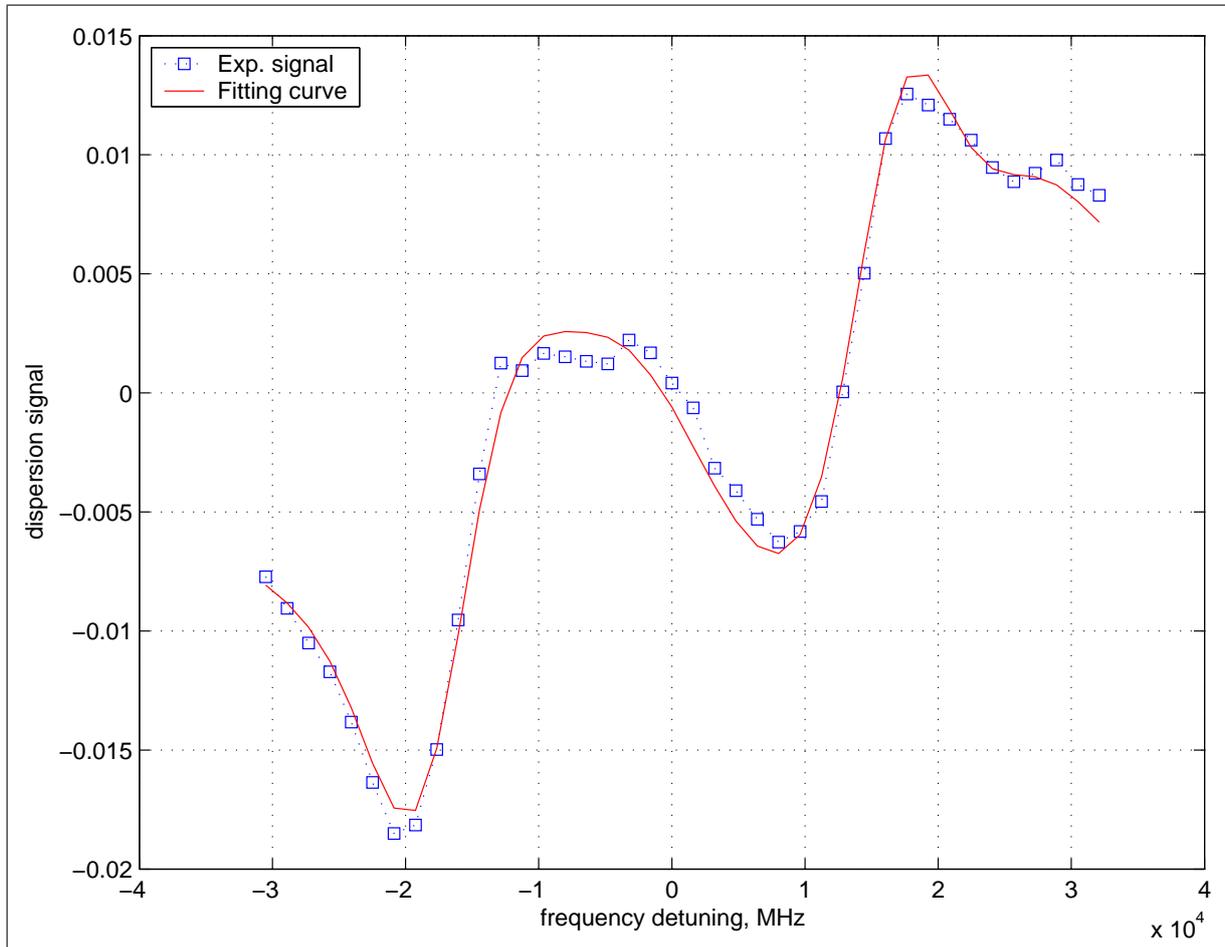
Abbildung 8.52: Gefittetes Dispersionsprofil bei 355 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
355	20050124/1901	1.7970e+004	3.141e+003	4.25e-002	4.30e-003

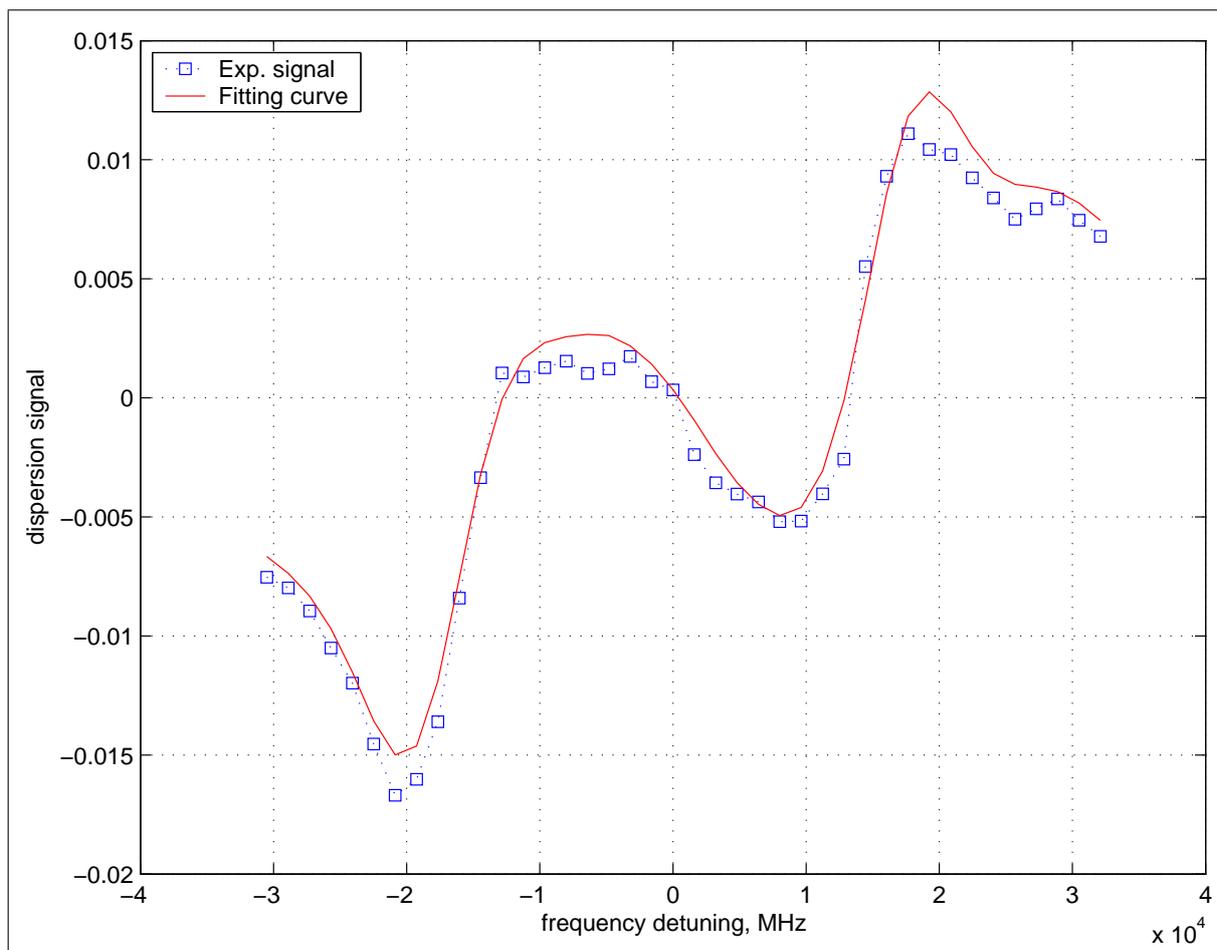
Abbildung 8.53: Gefittetes Dispersionsprofil bei 355 nm.

Anregungswellenlänge: 360 nm



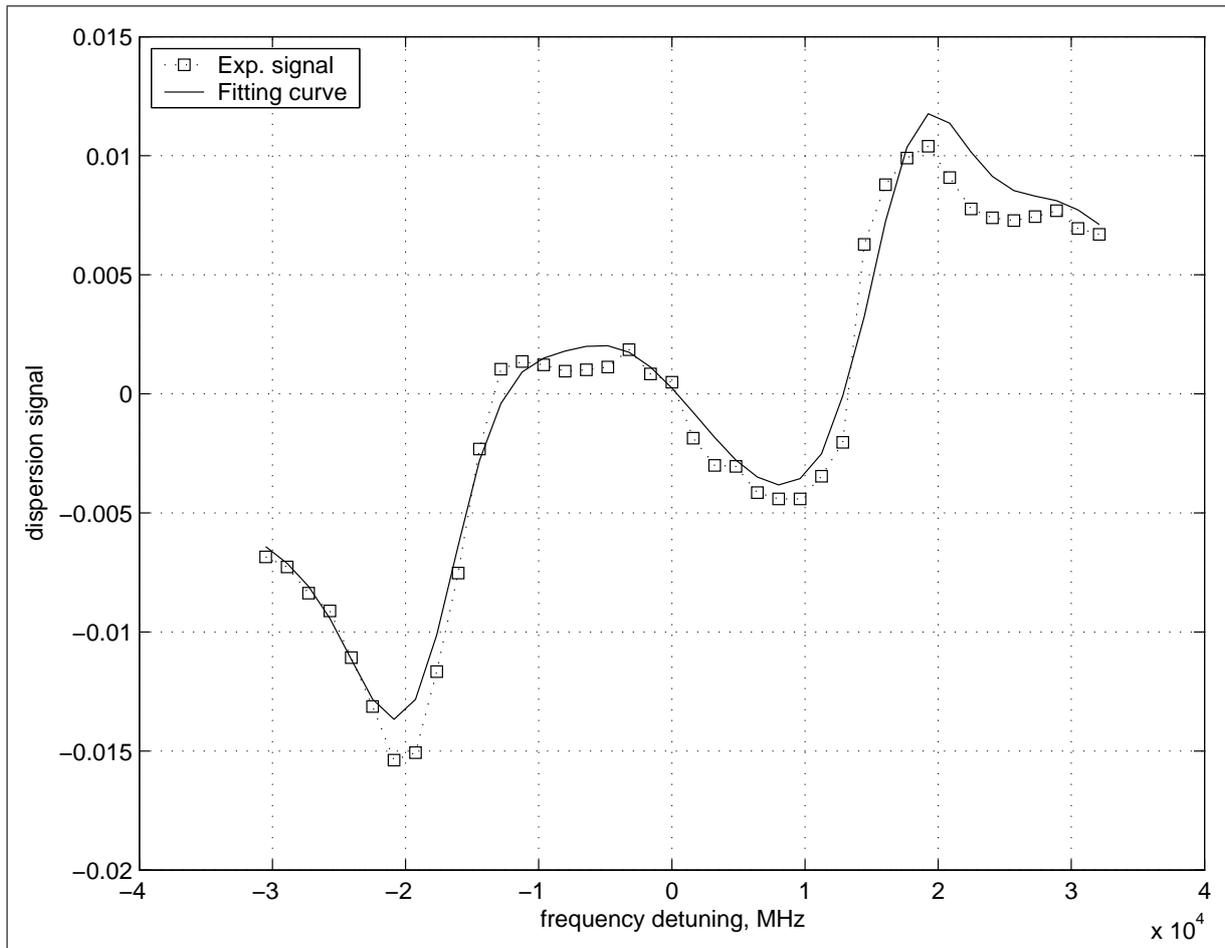
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
360	20050513/1904	1.7102e+004	3.068e+003	6.53e-002	6.91e-003

Abbildung 8.54: Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm.



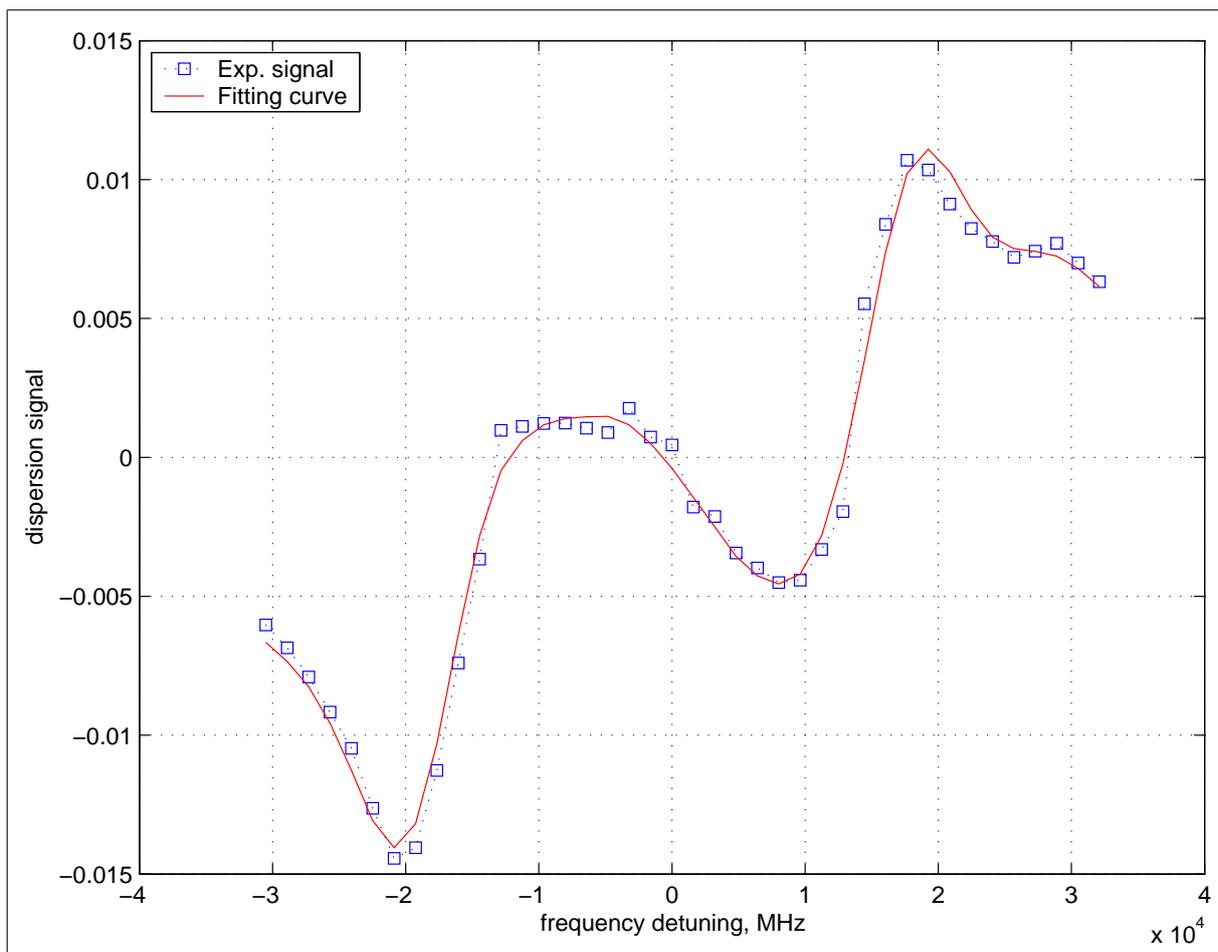
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
360	20050513/1923	1.772e+004	3.0495e+003	6.49e-002	9.33e-003

Abbildung 8.55: Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm.



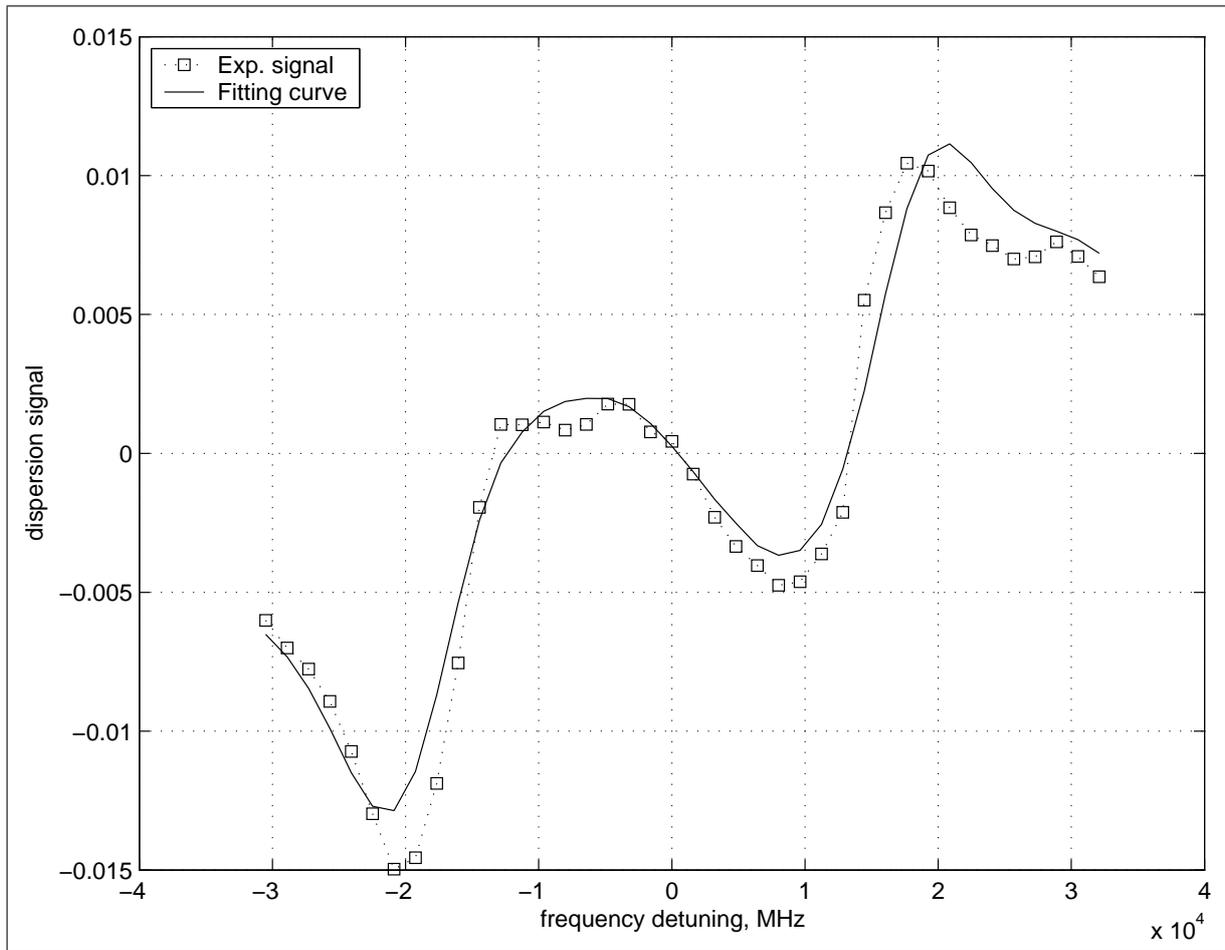
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
360	20050513/1940	1.8120e+004	3.166e+003	6.52e-002	1.33e-002

Abbildung 8.56: Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
360	20050513/1959	1.7992e+004	2.999e+003	6.10e-002	1.14e-002

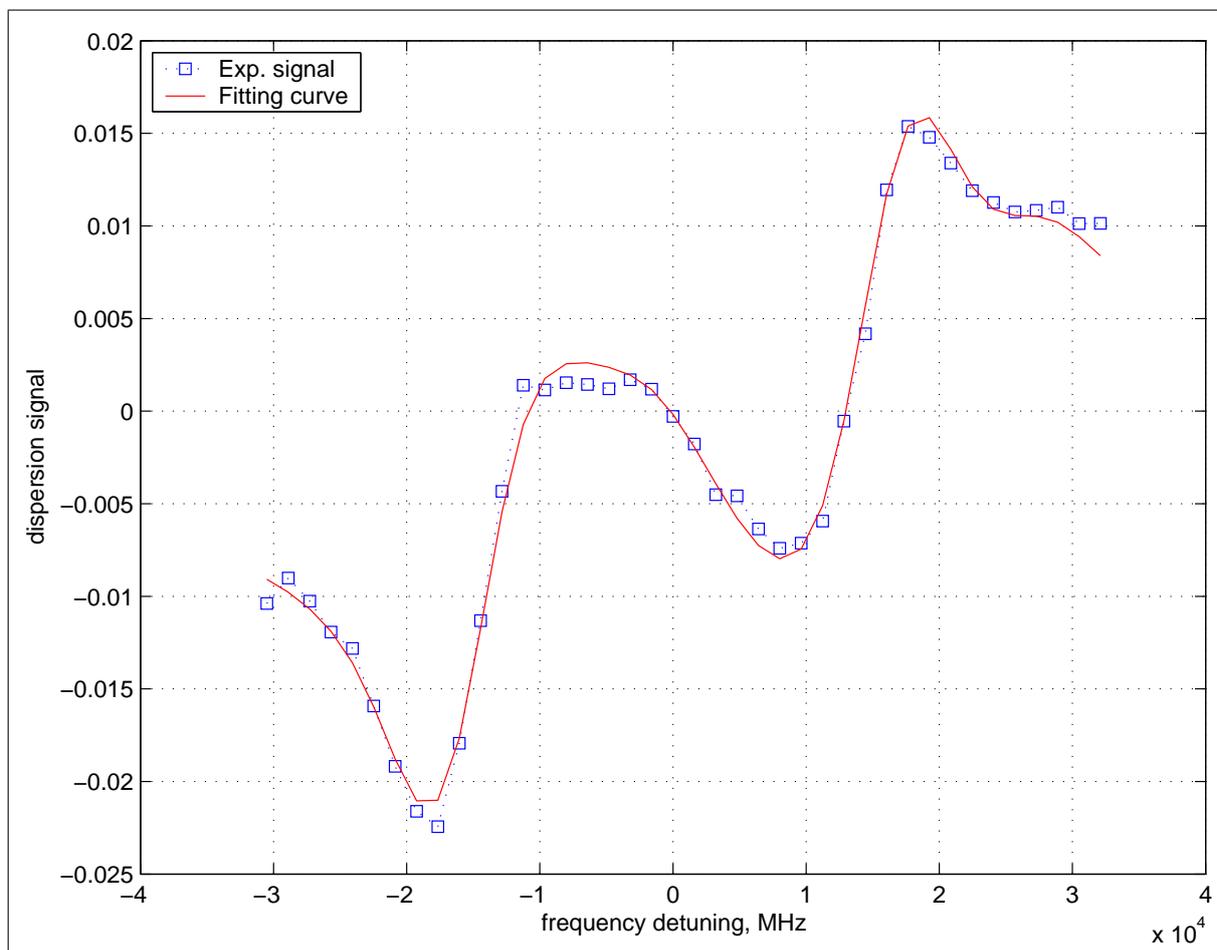
Abbildung 8.57: Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
360	20050513/2017	1.8652e+004	3.432e+003	6.36e-002	1.40e-002

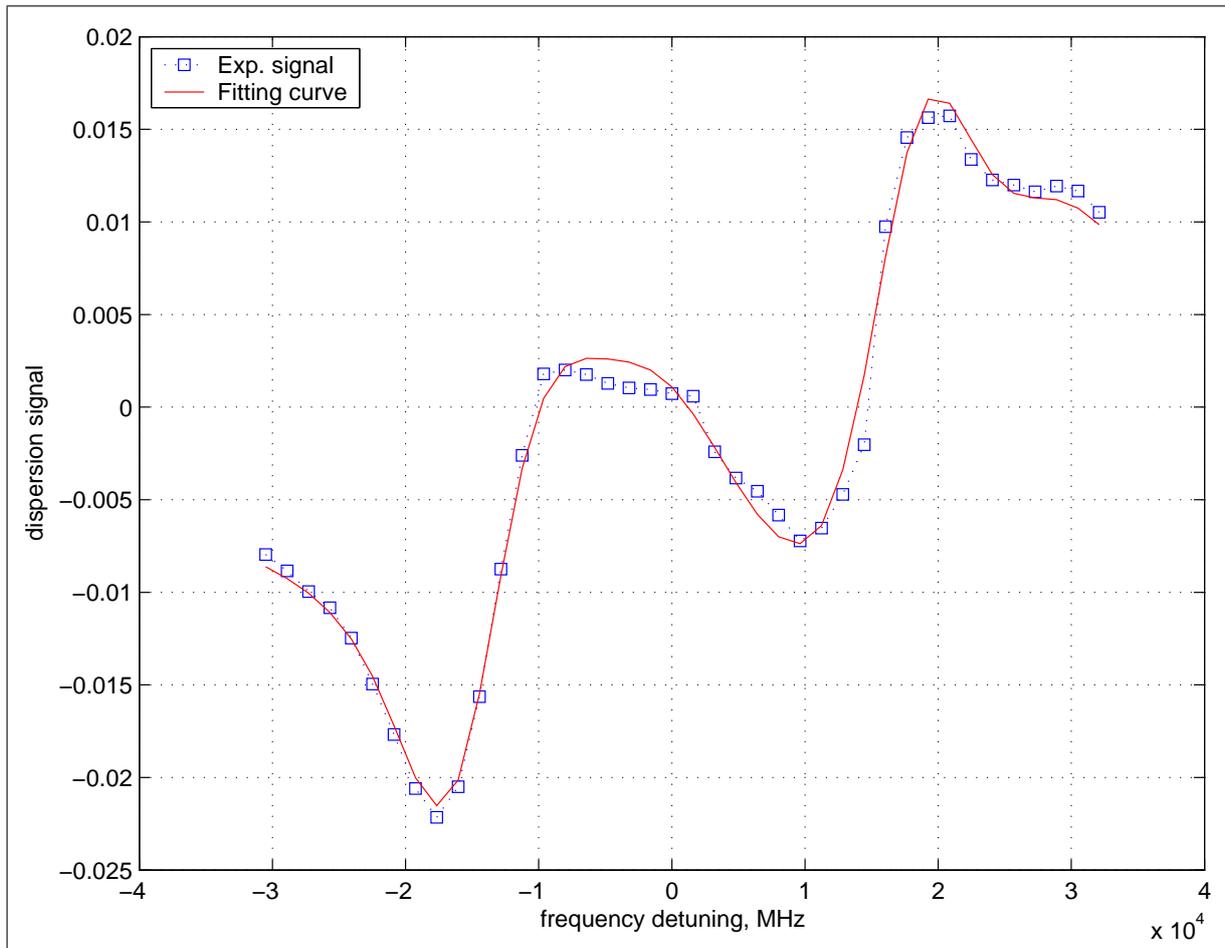
Abbildung 8.58: Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm.

## Anregungswellenlänge: 365 nm



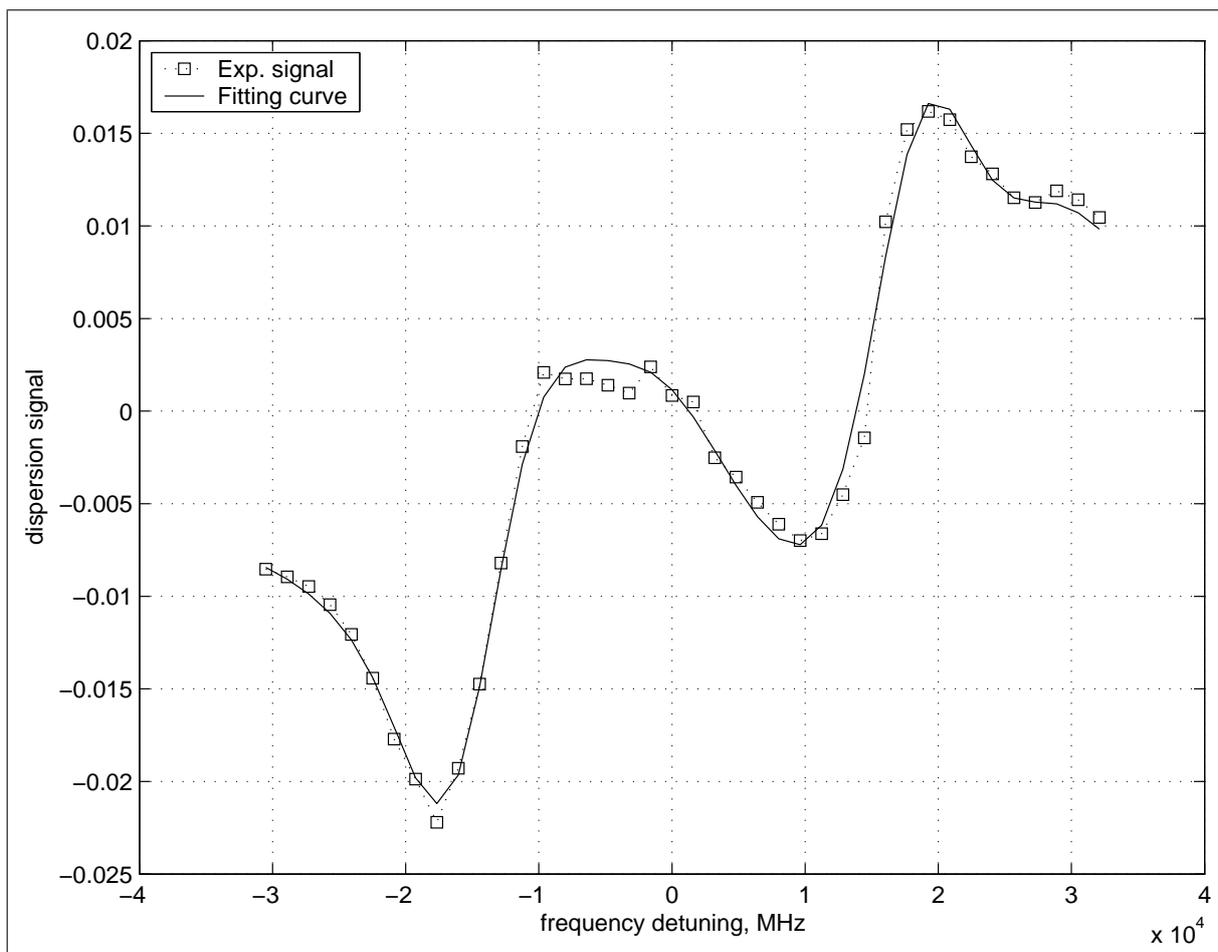
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
365	20050513/1415	1.6473e+004	3.008e+003	7.61e-002	9.09e-003

Abbildung 8.59: Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm.



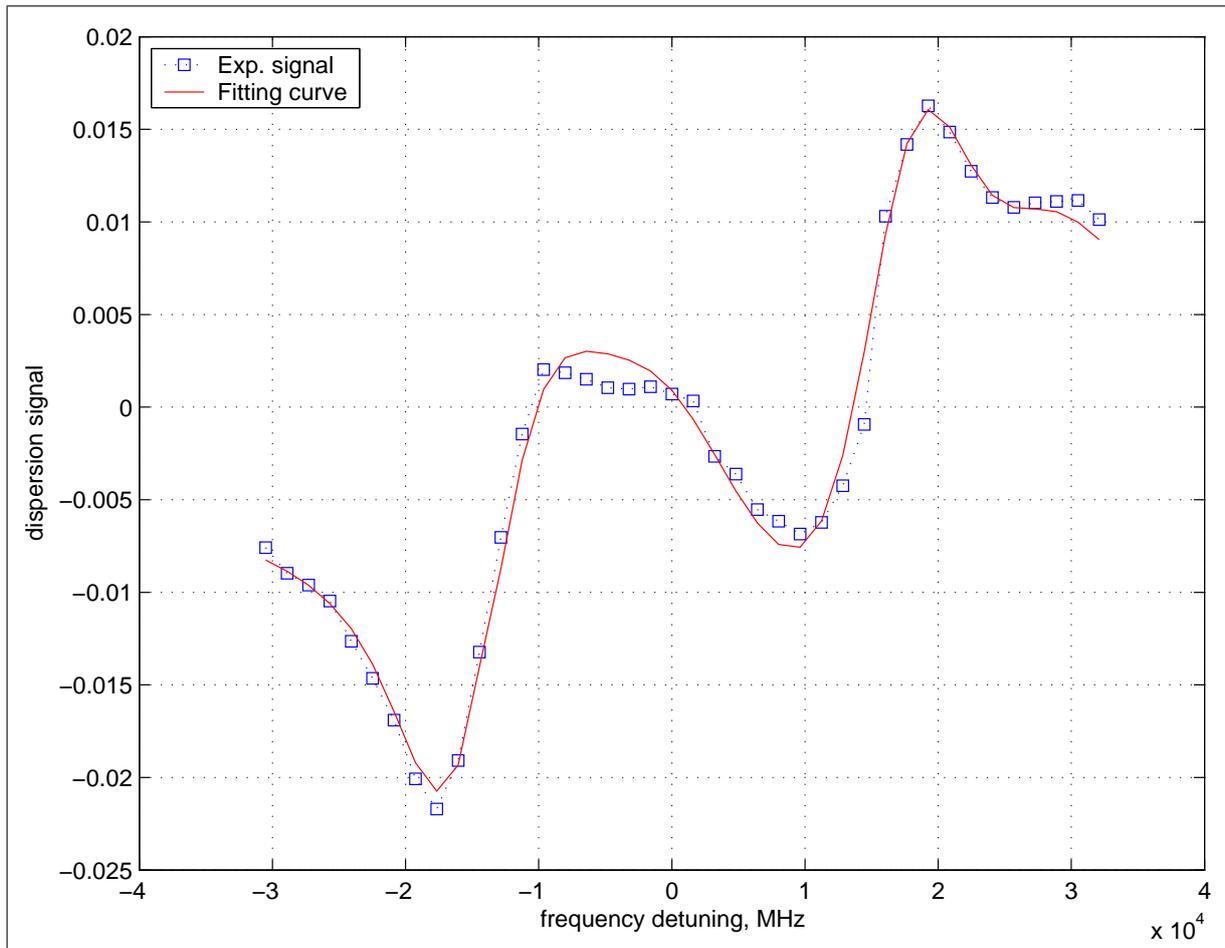
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
365	20050513/1458	1.6638e+004	3.021e+003	7.79e-002	1.14e-002

Abbildung 8.60: Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm.



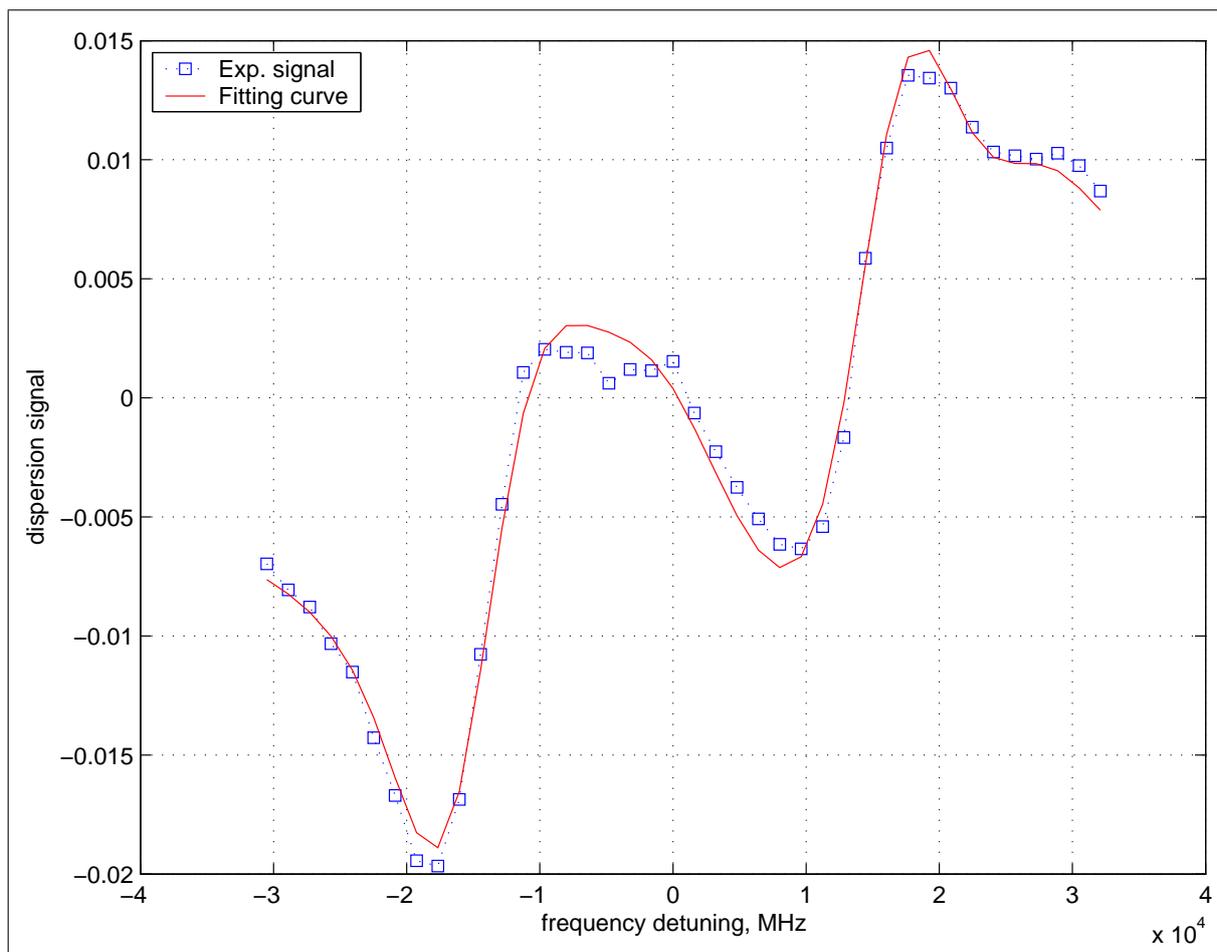
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
365	20050513/1517	1.6650e+004	3.020e+003	8.08e-002	1.16e-002

Abbildung 8.61: Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
365	20050513/1535	1.6313e+004	3.012e+003	8.27e-002	9.25e-003

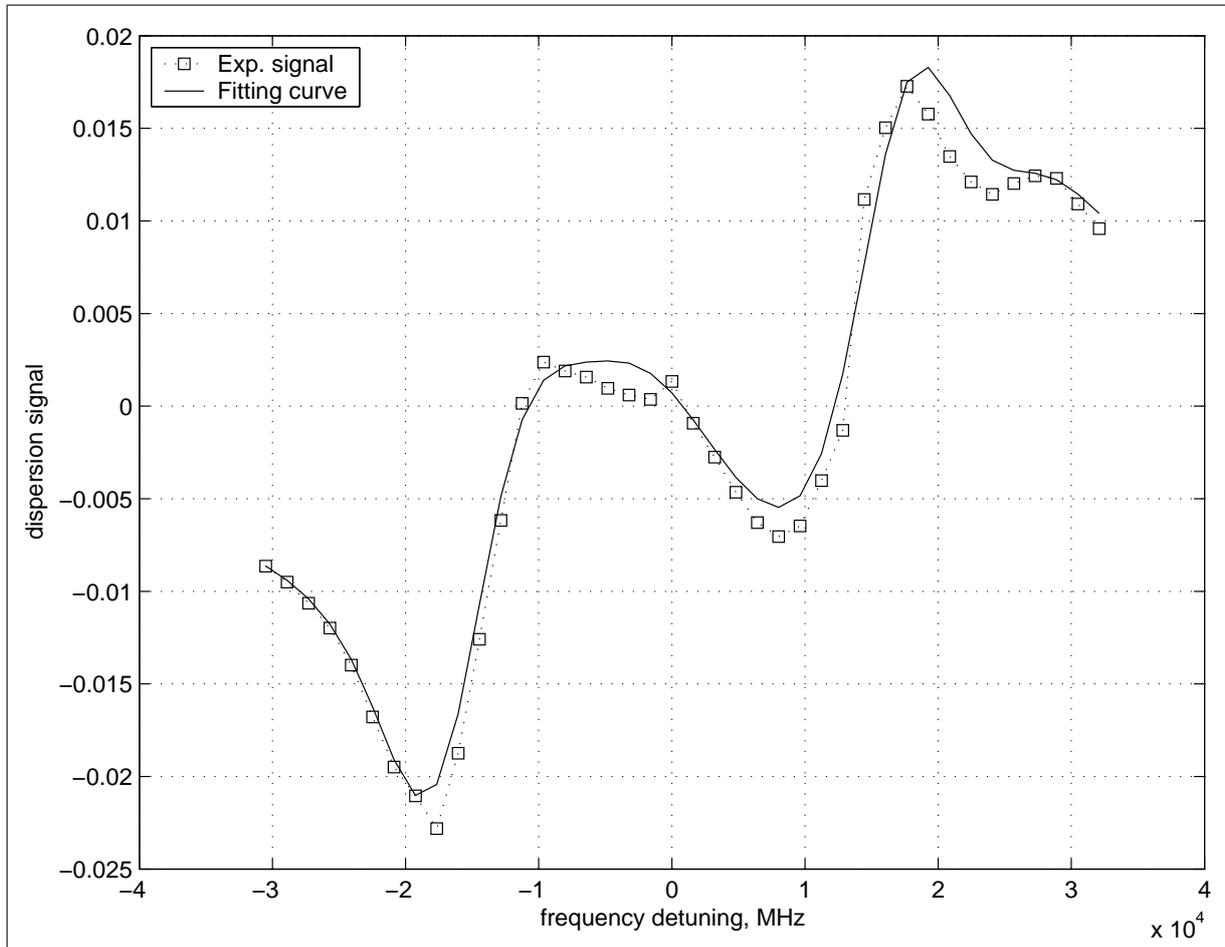
Abbildung 8.62: Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
365	20050513/1606	1.6212e+004	3.007e+003	9.60e-002	9.17e-003

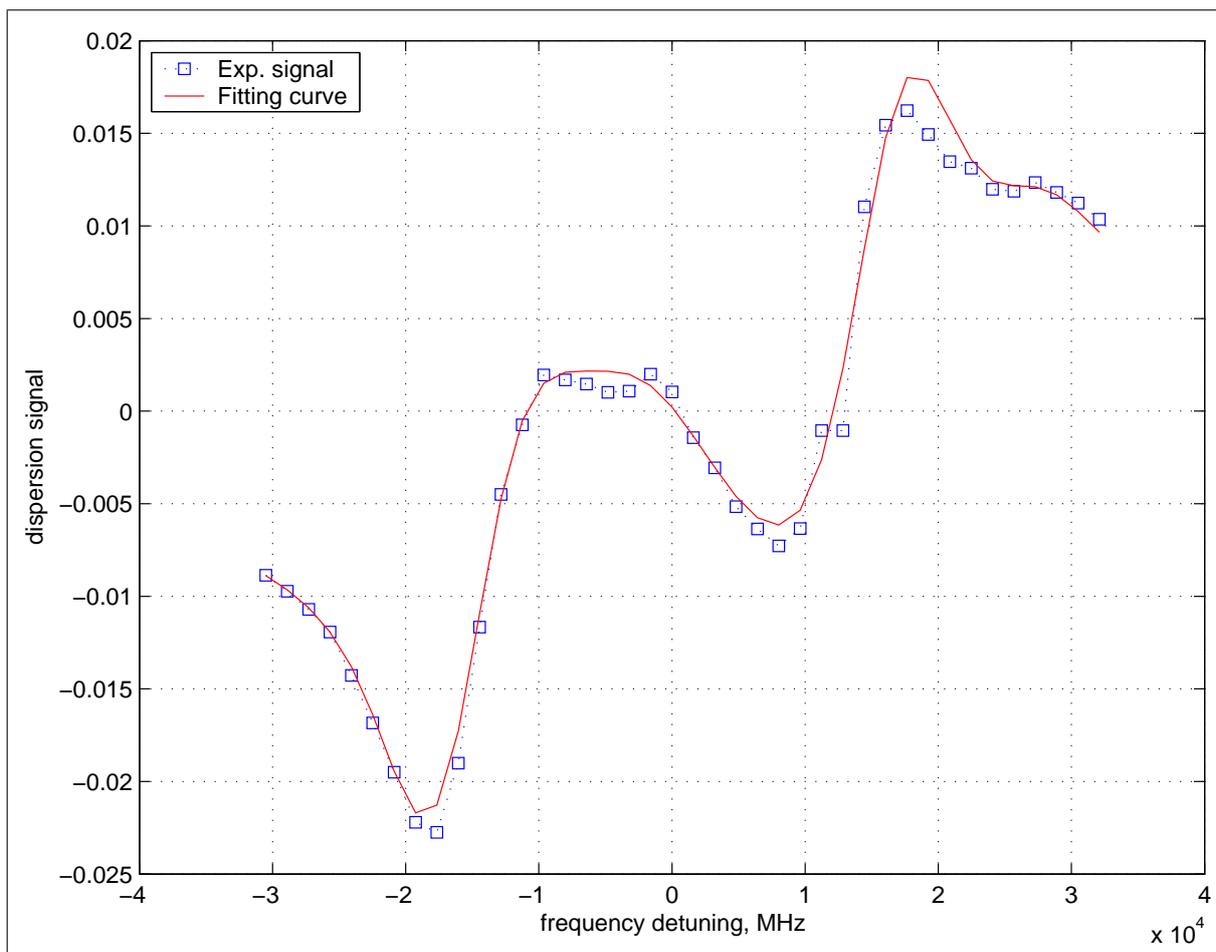
Abbildung 8.63: Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm.

Anregungswellenlänge: 370 nm



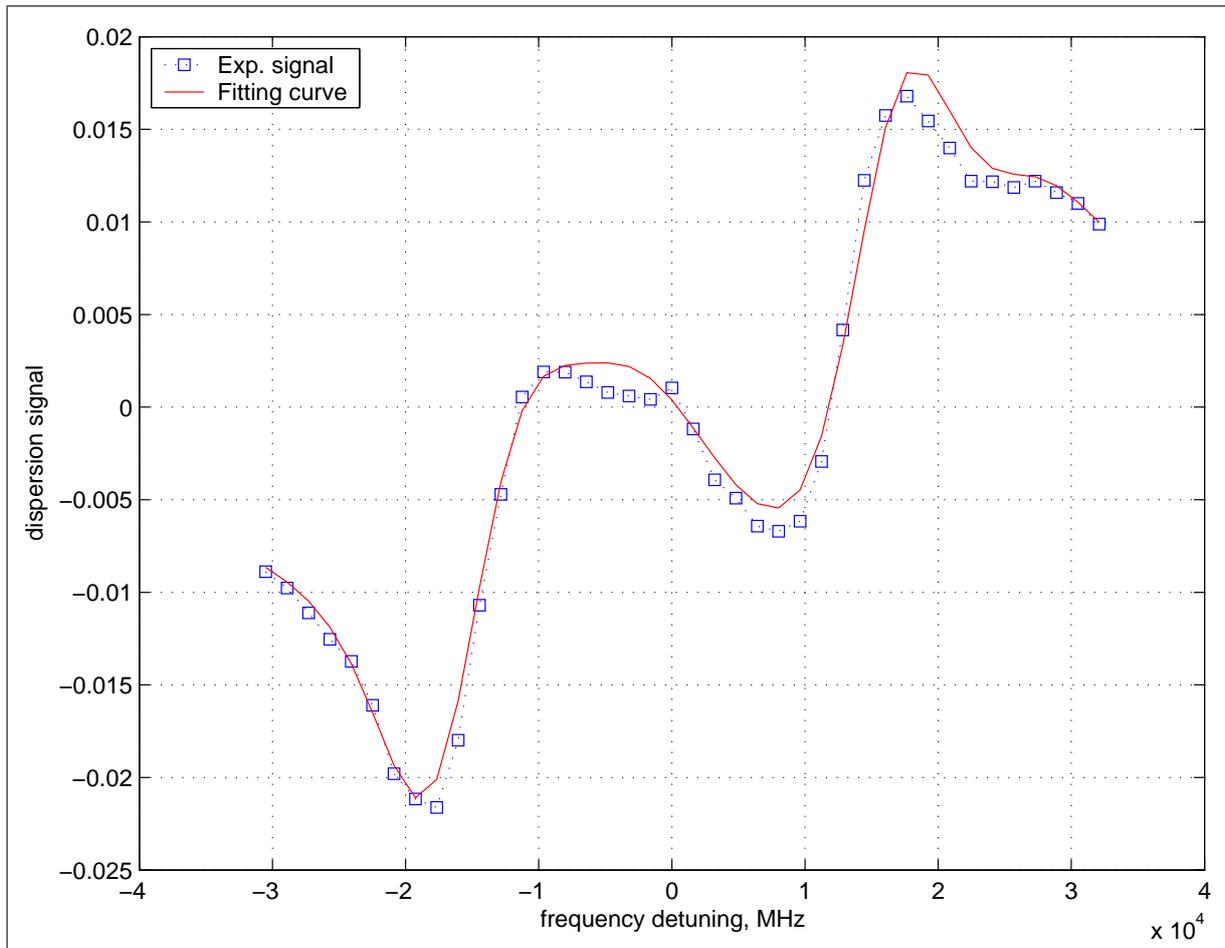
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
370	20050513/1718	1.6795e+004	3.043e+003	1.29e-001	3.01e-002

Abbildung 8.64: Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm.



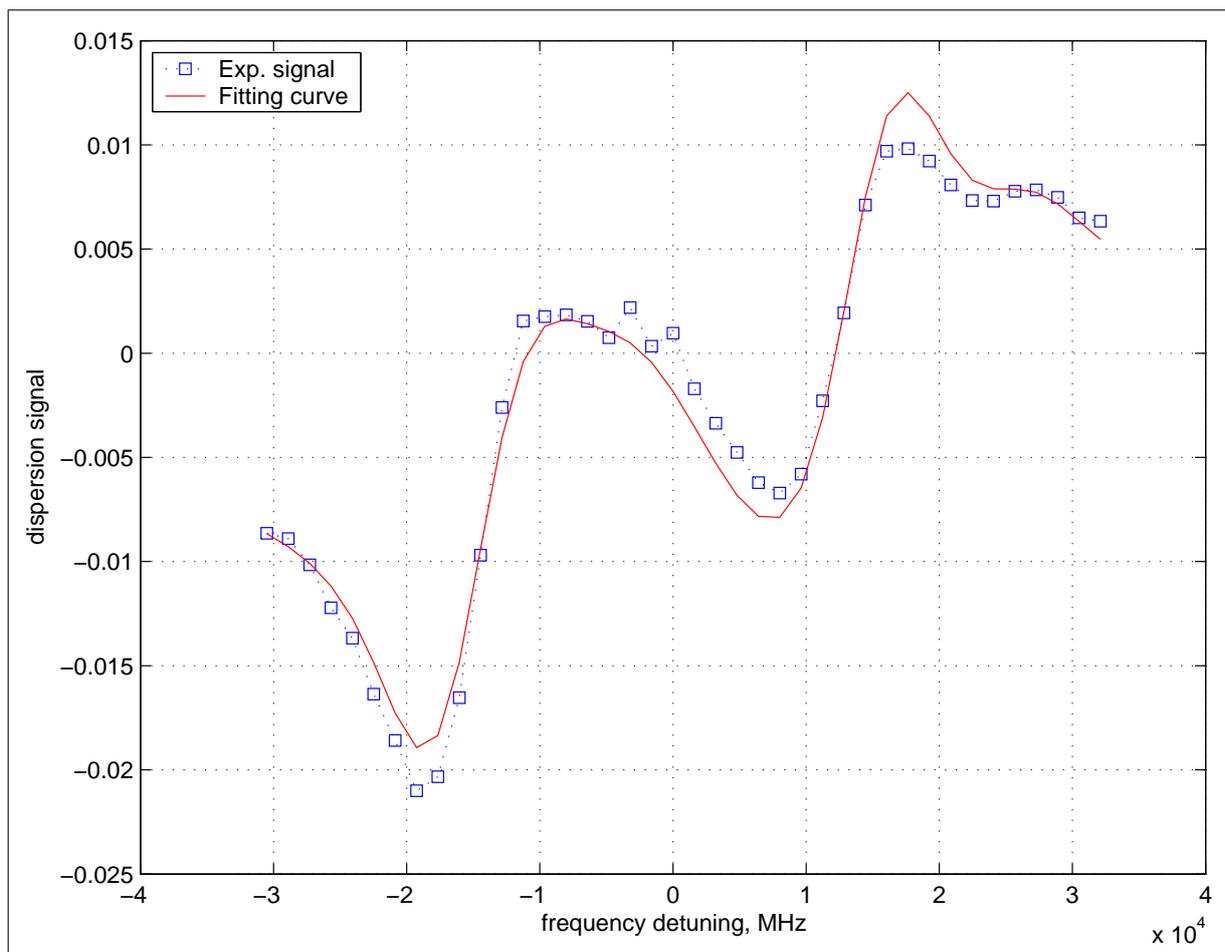
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
370	20050513/1742	1.6597e+004	2.901e+003	1.28e-001	2.74e-002

Abbildung 8.65: Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm.



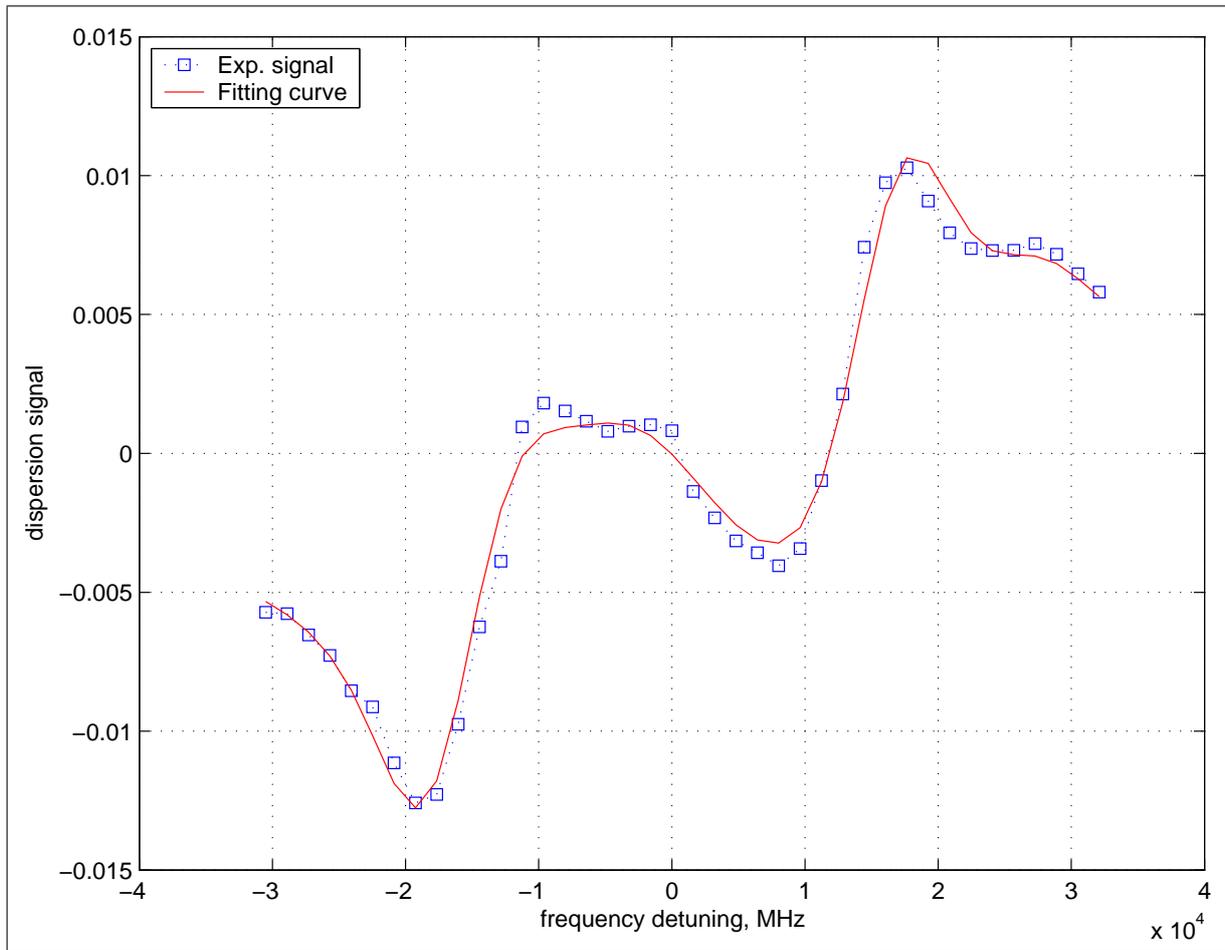
$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
370	20050513/1759	1.6649e+004	3.011e+003	1.32e-001	3.05e-002

Abbildung 8.66: Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
370	20050513/1817	1.6020e+004	2.999e+003	1.33e-001	1.25e-002

Abbildung 8.67: Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm.



$\lambda_{UV}$ [nm]	Datum / Uhrzeit	$r_0$	$s_0$	$\alpha_1$	$\gamma_1$
370	20050513/20050513	1.6897e+004	2.879e+003	1.18e-001	2.98e-002

Abbildung 8.68: Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm.

## Tabellenverzeichnis

3.1	Einstellungen in PEMP, am Oszilloskop und Steuereinheit des CR-699-21	43
3.2	AD/DA-Wandler mit ihren Auflösungen und Samplingraten . . . . .	44
5.1	Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung (Fit-Parameter) der Absorption und Dispersion im Bereich 315 - 370 nm. Die Standardabweichung aller ausgewerteten Scans ist in eckigen Klammern [] angegeben.	56
5.2	Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung (Fit-Parameter) der Absorption im Bereich 315 - 370 nm. Die Standardabweichung aller ausgewerteten Scans ist in [] angegeben. . . . .	59
5.3	Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung (Fit-Parameter) der Dispersion im Bereich 315 - 370 nm. Die Standardabweichung aller ausgewerteten Scans ist in [] angegeben. . . . .	64
5.4	Übersicht über das Verhältnis der Anisotropie-Parameter $\alpha_1/\gamma_1$ und den Maxima für $\alpha_1$ und $\gamma_1$ nach Gl. 5.1 und 5.2 im Bereich von $\lambda_{UV} = 315 - 370$ nm. Grafische Darstellung von $\alpha_1/\gamma_1$ in Abb. 5.10(a) auf Seite 72. Die Werte zur Berechnung von $\alpha_1/\gamma_1$ sind den ungerundeten Mittelungen einzelner Scans einer Wellenlänge $\lambda_{UV}$ entnommen. Die gerundeten Werte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. . . . .	70

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Berechnete Potentiale von NaI nach [1] unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung . . . . .	9
1.2	Berechnete Absorptionsspektren von NaI nach [1] unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Oben (a) für Photofragmente $\text{Na}(^2\text{S}_{1/2}) + \text{I}(^2\text{P}_{1/2})$ und $\text{Na}(^2\text{S}_{1/2}) + \text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ , unten (b) $\text{Na}(^2\text{S}_{1/2}) + \text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ . Der rechte durch ein rotes Rechteck gekennzeichnete Teil von (a) ist um einem Faktor 10 vergrößert. . . . .	11
1.3	Absorptions-Wirkungsquerschnitt von NaI und LiI im UV nach [5] . . . . .	12
1.4	Potentiale von NaI und Zustände der Photofragmente nach [5] . . . . .	13
2.1	Vektormodell für Kopplung im Hundschen Fall c . . . . .	18
2.2	Raum-fests Bezugssystem wie es in [20] verwendet wurde. . . . .	19
2.3	Definition des Drehimpulses $j$ und seiner Komponenten im molekülfeinsten System nach [20]. . . . .	22
2.4	Winkelabhängigkeit des Erwartungswertes der Projektionen des Drehimpulses auf die Z-Achse für (a) inkohärente senkrechte Übergänge ( $\alpha_1$ ) und (b) einer kohärenten Überlagerung paralleler und senkrechter Übergänge ( $\gamma_1$ ). . . . .	25
2.5	Absorptionswirkungsquerschnitt $A_{00}$ (a) und Dispersionswirkungsquerschnitt $D_{10}$ (b) in Abhängigkeit der relativen Verstimmung des ProbenLasers zur Resonanz des Na- $D_1$ -Übergangs nach [23] . . . . .	30
3.1	Überblick über den verwendeten experimentellen Aufbau zur Messung des Doppler-Profiles und der Spin-Polarisation von Na-Photofragmenten nach Photodissoziation von NaI. . . . .	36
3.2	Die Geometrie in der Wechselwirkungszone . . . . .	40
4.1	Absorptionswirkungsquerschnitt von NaI nach [5] mit verwendeten Farbstoffen für FL2002 zur anschließenden Frequenzverdopplung (SHG) . . . . .	48
4.2	Dopplerprofil der Absorption von Na-Photofragmenten bei $\lambda_{UV} = 350$ nm . . . . .	49

4.3	Beispiel eines Absorptionssignals (Summe) von Na-Photofragmenten bei $\lambda_{UV} = 350$ nm in der Mitte des Dopplerprofils (Verstimmung 0 GHz)	50
4.4	Beispiel eines Dispersionssignals (Differenz) von Na-Photofragmenten bei $\lambda_{UV} = 350$ nm und einer Verstimmung von 5 GHz	51
4.5	Screenshot aus PEDAP bei $\lambda_{UV} = 350$ nm in der Mitte der Na-Resonanzlinie $D_1$ .	52
4.6	Screenshot aus PEDAP bei $\lambda_{UV} = 350$ nm. Abbruch der Fitfunktion wegen Überschreiten der vorgegeben Grenzen. In dem mit einem weißen Kreis gekennzeichneten Bereich sind zwei phasenverkehrte Schwingungen zu erkennen, die zwei Hyperfeinstruktur-Komponentenpaare repräsentieren. Veränderung des Anpassungsbereichs durch Verschieben der vertikalen Linien im oberen Fenster. Rechts unten ist das Differenzsignal im neuen Bereich und die Anpassung durch PEDAP gezeigt.	53
5.1	Absorptionsprofile (rot) und ihre Anpassung (blau) durch PEPEP bei 320 und 350 nm. Gemessene minimale Intensität (Absorptions-Peak) in mV aufgetragen über der Verstimmung des Proben-Lasers in MHz.	57
5.2	Wellenlängenabhängigkeit des Anisotropie-Parameters $\beta_0$ der Na-Photofragmente bei Anregungswellenlängen des Ausgangsmoleküls im Bereich von 315 - 370 nm. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.	60
5.3	Fit-Parameter $r_0$ (Geschwindigkeit der Na-Photofragmente) und $s_0$ (Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle) bei Anpassung der Absorption. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.	61
5.4	Dispersionsprofile und ihre Anpassung durch PEPEP bei 325 (a) und 350 (b) nm. Durch PEDAP ermittelte Anfangsintensität der Larmor-Oszillation der Na-Photofragmente in mV aufgetragen über der Verstimmung des Proben-Lasers in MHz.	63
5.5	Wellenlängenabhängigkeit des Anisotropie-Parameters $\alpha_1$ der Na-Photofragmente bei Anregungswellenlängen des Ausgangsmoleküls im Bereich von 315 - 370 nm. $\alpha_1$ repräsentiert die inkohärente Anregung von Prädissoziationszuständen durch senkrechte Übergänge ( $\Delta\Omega = \pm 1$ ). Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt.	65

---

5.6	Wellenlängenabhängigkeit des Anisotropie-Parameters $\gamma_1$ der Na-Photofragmente bei Anregungswellenlängen des Ausgangsmoleküls im Bereich von 315 - 370 nm. $\gamma_1$ repräsentiert die kohärente Anregung von Prädissoziationszuständen durch parallele und senkrechte Übergänge ( $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ ). Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt. . . . .	66
5.7	Fit-Parameters $r_0$ (Geschwindigkeit der Na-Photofragmente) und $s_0$ (Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle) bei Anpassung der Dispersion. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt. . . . .	67
5.8	Vergleich des Fit-Parameters $r_0$ (Geschwindigkeit der Na-Photofragmente) bei Anpassung der Absorption und Dispersion. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt. . . . .	68
5.9	Vergleich des Fit-Parameters $s_0$ (Impulsverteilung der Ausgangsmoleküle) bei Anpassung der Absorption und Dispersion. Im Fehlerbalken ist die Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt. . . . .	69
5.10	Überlegungen zum Verständnis der Zusammensetzung der Anregung von Prädissoziationsniveaus durch parallele bzw. senkrechte Übergänge ( $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ ). Im Fehlerbalken ist das Verhältnis der Standardabweichung der ausgewerteten Scans gezeigt. . . . .	72
8.1	Gefittetes Absorptionsprofil bei 315 nm. . . . .	83
8.2	Gefittetes Absorptionsprofil bei 315 nm. . . . .	84
8.3	Gefittetes Absorptionsprofil bei 315 nm. . . . .	85
8.4	Gefittetes Absorptionsprofil bei 320 nm. . . . .	86
8.5	Gefittetes Absorptionsprofil bei 320 nm. . . . .	87
8.6	Gefittetes Absorptionsprofil bei 325 nm. . . . .	88
8.7	Gefittetes Absorptionsprofil bei 325 nm. . . . .	89
8.8	Gefittetes Absorptionsprofil bei 325 nm. . . . .	90
8.9	Gefittetes Absorptionsprofil bei 335 nm. . . . .	91
8.10	Gefittetes Absorptionsprofil bei 335 nm. . . . .	92
8.11	Gefittetes Absorptionsprofil bei 335 nm. . . . .	93
8.12	Gefittetes Absorptionsprofil bei 345 nm. . . . .	94
8.13	Gefittetes Absorptionsprofil bei 345 nm. . . . .	95
8.14	Gefittetes Absorptionsprofil bei 350 nm. . . . .	96
8.15	Gefittetes Absorptionsprofil bei 350 nm. . . . .	97
8.16	Gefittetes Absorptionsprofil bei 350 nm. . . . .	98
8.17	Gefittetes Absorptionsprofil bei 355 nm. . . . .	99
8.18	Gefittetes Absorptionsprofil bei 355 nm. . . . .	100

8.19	Gefittetes Absorptionsprofil bei 355 nm. . . . .	101
8.20	Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm. . . . .	102
8.21	Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm. . . . .	103
8.22	Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm. . . . .	104
8.23	Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm. . . . .	105
8.24	Gefittetes Absorptionsprofil bei 360 nm. . . . .	106
8.25	Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm. . . . .	107
8.26	Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm. . . . .	108
8.27	Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm. . . . .	109
8.28	Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm. . . . .	110
8.29	Gefittetes Absorptionsprofil bei 365 nm. . . . .	111
8.30	Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm. . . . .	112
8.31	Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm. . . . .	113
8.32	Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm. . . . .	114
8.33	Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm. . . . .	115
8.34	Gefittetes Absorptionsprofil bei 370 nm. . . . .	116
8.35	Gefittetes Dispersionsprofil bei 315 nm. . . . .	118
8.36	Gefittetes Dispersionsprofil bei 315 nm. . . . .	119
8.37	Gefittetes Dispersionsprofil bei 315 nm. . . . .	120
8.38	Gefittetes Dispersionsprofil bei 320 nm. . . . .	121
8.39	Gefittetes Dispersionsprofil bei 320 nm. . . . .	122
8.40	Gefittetes Dispersionsprofil bei 325 nm. . . . .	123
8.41	Gefittetes Dispersionsprofil bei 325 nm. . . . .	124
8.42	Gefittetes Dispersionsprofil bei 325 nm. . . . .	125
8.43	Gefittetes Dispersionsprofil bei 335 nm. . . . .	126
8.44	Gefittetes Dispersionsprofil bei 335 nm. . . . .	127
8.45	Gefittetes Dispersionsprofil bei 335 nm. . . . .	128
8.46	Gefittetes Dispersionsprofil bei 345 nm. . . . .	129
8.47	Gefittetes Dispersionsprofil bei 345 nm. . . . .	130
8.48	Gefittetes Dispersionsprofil bei 350 nm. . . . .	131
8.49	Gefittetes Dispersionsprofil bei 350 nm. . . . .	132
8.50	Gefittetes Dispersionsprofil bei 350 nm. . . . .	133
8.51	Gefittetes Dispersionsprofil bei 355 nm. . . . .	134
8.52	Gefittetes Dispersionsprofil bei 355 nm. . . . .	135
8.53	Gefittetes Dispersionsprofil bei 355 nm. . . . .	136
8.54	Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm. . . . .	137
8.55	Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm. . . . .	138
8.56	Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm. . . . .	139
8.57	Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm. . . . .	140

8.58 Gefittetes Dispersionsprofil bei 360 nm. . . . .	141
8.59 Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm. . . . .	142
8.60 Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm. . . . .	143
8.61 Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm. . . . .	144
8.62 Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm. . . . .	145
8.63 Gefittetes Dispersionsprofil bei 365 nm. . . . .	146
8.64 Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm. . . . .	147
8.65 Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm. . . . .	148
8.66 Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm. . . . .	149
8.67 Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm. . . . .	150
8.68 Gefittetes Dispersionsprofil bei 370 nm. . . . .	151

## Literaturverzeichnis

- [1] A. B. ALEKSEYEV, R. J. B.: Spin-orbit effects in photodissociation of sodium iodide. In: *Journal of Chemical Physics* 113 (2000), , Nr. 4, S. 1514. – [8](#), [9](#), [10](#), [11](#), [79](#), [153](#)
- [2] ENGEL, Metiu H.: . In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), , Nr. , S. 6116. – [9](#), [13](#)
- [3] CHOI, Light J. C.: . In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), , Nr. , S. 2593. – [9](#), [13](#)
- [4] MARCUS, R. A.: . In: *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988), , Nr. 8, S. . – [9](#), [13](#)
- [5] P. DAVIDOVITS, C. B.: Ultraviolet Absorption Cross Sections for the Alkali Halide Vapors. In: *The Journal of Chemical Physics* 46 (1967), , Nr. 8, S. 2968. – [9](#), [10](#), [12](#), [13](#), [47](#), [48](#), [153](#)
- [6] SCHMIDT-OTT, Hans D.: Über kontinuierliche Absorptionsspektren der gasförmigen Alkalihalogenide im Ultraviolett. In: *Springer, Berlin* 69 (1931), , Nr. , S. 724. – [10](#)
- [7] LEVI, Hilde: *Über die Spektren der Alkalihalogen-Dämpfe.* , Universität Berlin, Dissertation, 1934. – [10](#)
- [8] BERRY, Klemperer W.: Spectra of the Alkali Halides. In: *Journal of Chemical Physics* 26 (1957), , Nr. 4, S. . – [10](#)
- [9] SCHAEFER, Bender D. Tiemann E.: The predissociation of NaI. In: *Chem. Physics* 89 (1984), , Nr. , S. . – [12](#)
- [10] H. BLUHM, E. T.: High-resolution spectroscopy of NaI around the atomic asymptotes Na + I. In: *Journal of Chemical Physics* 93 (1990), , Nr. 7, S. 4556. – [12](#)
- [11] ROSE, Rosker M. J. Zewail A. H.: Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides. In: *J. Chem. Phys.* 91 (1989), , Nr. 12, S. 7415–7436. – [12](#), [18](#)
- [12] LINDNER, Bluhm H. Fleisch A. Tiemann E.: Low vibrational levels of the ionic-covalent coupled state  $A_0^+$  of NaI and its potential function. In: *Can. J. Phys.* 72 (1994), , Nr. , S. . – [14](#)

- 
- [13] BABA, Kokita T. Kasahara S. Kato H.: Variation of the linewidth of the  $A0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  transition of NaI. In: *J. of Chem. Phys.* 111 (1999), , Nr. 21, S. 9574–9576. – [14](#)
- [14] ZARE, Herschbach D. R.: Doppler line shape of atomic fluorescence excited by molecular photodissociation. In: *Proceedings of the IEEE* (1963), , Nr. , S. 173–182. – [14](#)
- [15] WILLIAM R. ANDERSON, Raleigh C. Ormerod Timothy L. R.: Photodissociation of the alkali iodides at 347.1 nm: Experimental angular distributions and dynamic model for their interpretation. In: *J. Chem. Phys.* 74 (1981), 3, Nr. 6, S. 3295–3306. – [14](#), [31](#), [58](#)
- [16] LING, Wilson K. R.: Molecular alignment and photofragment spectroscopy. In: *The Journal of Chemical Physics* 65 (1976), , Nr. 3, S. . – [14](#)
- [17] HEMMATI, Fairbank Jr. W. M. Boyer P. K. Collins G. J.: Spatial anisotropy and polarized-atomic-fluorescence measurements following molecular dissociation. In: *Phys. Rev. A* 28 (1982), , Nr. 2, S. 567. – [15](#)
- [18] KUMMEL, Sitz G. O. Zare R. N.: Determination of population, alignment and orientation using laser induced fluorescence with unresolved emission. In: *J. Chem. Phys.* 88 (1988), , Nr. 12, S. . – [15](#)
- [19] RAKITZIS, Zare R. N.: Photofragment angular momentum distribution in the molecular frame: Determination and interpretation. In: *J. of Chem. Phys.* 110 (1999), , Nr. 7, S. . – [15](#)
- [20] SIEBBELES, Glass-Maujean M. Vasyutinskii O. Beswick J. A. Roncero O.: Vector properties in photodissociation: Quantum treatment of the correlation between the spatial anisotropy and the angular momentum polarization of the fragments. In: *Journal of Chemical Physics* 100 (1994), , Nr. 5, S. . – [15](#), [17](#), [18](#), [19](#), [22](#), [153](#)
- [21] ALLAN S. BRACKER, Arthur G. Suits Yuan T. Lee Oleg S. V.: Observation of Coherent and Incoherent Dissociation Mechanism in the Angular Distribution of Atomic Photofragment Alignment. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), 2, Nr. 8, S. 1626. – [15](#)
- [22] ALLAN S. BRACKER, Arthur G. Suits Oleg S. V.: Imaging the alignment angular distribution: State symmetries, coherence effects and nonadiabatic interactions in photodissociation. In: *Journal of Chemical Physics* 110 (1999), , Nr. 14, S. 6749. – [15](#)
-

- [23] PICHEYEV, Smolin A. G. Vasyutinskii O. S.: Ground state polarized photofragments study by using resonance and off-resonance probe beam technique. In: *J. Phys. Chem. A* 101 (1997), , Nr. 41, S. . – 15, 17, 23, 30, 57, 153
- [24] VASYUTINSKII, Zimmermann D.: Doppler spectroscopy of polarized atomic photofragments. In: *Spectral Line Shapes (CP559)* 11 (2001), , Nr. , S. . – 15
- [25] KOROVIN, Veselov A. A. Vasyutinskii O. S. Zimmermann D.: Determination of photodissociation anisotropy parameter  $\beta$  for RbI molecules by sub-Doppler spectroscopy. In: *Optics and Spectroscopy* 93 (2002), , Nr. 4, S. . – 15
- [26] DEMTRÖDER, W. ; (Hrsg.): *Molekülphysik. . .* : Oldenbourg Verlag München Wien, 2003. – . – ISBN 3-486-24974-6 18
- [27] KOROVIN, Picheyev B. V. Vasyutinskii O. S. Valipour H. Zimmermann D.: Observation of spin-polarized atomic photofragments through the Doppler-resolved Faraday technique. In: *Journal of Chemical Physics* 112 (2000), , Nr. 5, S. . – 31, 58
- [28] VASYUTINSKII, O. S.: *Detection of the orientation of  $\text{Na}(^2S_{1/2})$  atoms produced in photodissociation of NaI.* February 2005. – Internal communication 32
- [29] KÖNIGSMANN, Falk: *Untersuchung der Prädissoziation von Natriumjodid in einem Molekülstrahl*, TU-Berlin, Diplomarbeit, 2005 39, 47, 50, 58
- [30] P. DAVIDOVITS, D. L. M. ; (Hrsg.): *Alkali Halide Vapours. . .* : Academic Press Inc., 1979. – . – ISBN 39
- [31] MILLER, Kusch P.: Molecular Composition of Alkali Halide Vapors. In: *Journal of Chemical Physics* (1956), , Nr. , S. . – 40
- [32] BRACKMANN, U. ; (Hrsg.): *Lambdachrome Laser Dyes. . .* : Lambda Physik GmbH, 1986. – . – ISBN 45
- [33] WOUTERS, Ahmed M. Peterka D. S. Bracker A. S. Suits A. G. Vasyutinskii O. S.: Imaging the atomic orientation and alignment in photodissociation. In: *American Chemical Society* (2001), , Nr. , S. . – 56, 62