

**Experimentelle und theoretische Untersuchung
asymptotischer molekularer Zustände am Beispiel Na_2**

Vom Fachbereich Physik der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Michael Elbs
geboren am 20.11.1968 in Kempten

1998

Referent: Prof. Dr. E. Tiemann
Korreferent: Prof. Dr. W. Ertmer

Tag der Promotion: 22. Juli 1998

Abstract

Michael Elbs

Experimentelle und theoretische Untersuchung asymptotischer molekularer Zustände am Beispiel Na_2

Die höchsten gebundenen Niveaus des Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$ und der Einfluß von Rotation und Magnetfeld auf den asymptotischen Verlauf des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands

Diese Arbeit befaßt sich mit den Zuständen $A^1\Sigma_u^+$ und $X^1\Sigma_g^+$ des Na_2 -Moleküls bei sehr großen Kernabständen.

Rotationsvibrationsniveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands in einem Energiebereich von etwa 1 cm^{-1} unterhalb der Dissoziationsgrenze wurden mit der Methode der optisch-optischen Doppelresonanz-Spektroskopie am Molekülstrahl untersucht. Dabei wurde eine mit dem Drehimpuls zunehmende Kopplung der internen Drehimpulse an die mechanische Rotation des Moleküls beobachtet, die durch eine einfache Erweiterung eines auf wenigen, rein atomaren Parametern beruhenden adiabatischen Modells quantitativ beschrieben werden kann.

Weitere experimentelle Informationen wurden aus der Beobachtung des Zeeman-Effekts dieser Niveaus gewonnen. Die für ein Molekül untypische schwache Abhängigkeit vom Drehimpuls und die für kleine Drehimpulse beobachtete Polarisationsabhängigkeit der Eigenenergien motivieren den Ansatz eines nicht-rotierenden Moleküls, der dadurch begründet ist, daß die klassische Rotationsperiode größer ist als die Strahlungslebensdauer des Zustands. Dieser Ansatz erlaubt eine quantitative Beschreibung der beobachteten polarisationsabhängigen Linienverschiebung und -aufspaltung.

Durch eine Erweiterung des experimentellen Schemas um ein weiteres Laserfeld konnten die höchsten gebundenen Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustandes $X^1\Sigma_g^+$ untersucht werden. Das letzte gebundene Vibrationsniveau ist $v_X=65$ und liegt $10.5(12) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ unterhalb der Dissoziationsgrenze $3s(F=1)+3s(F=1)$. Ab $v_X=63$ wird eine zur Asymptote hin zunehmende Hyperfeinaufspaltung der Energieniveaus beobachtet. Neben dem Zustand $X^1\Sigma_g^+$ konnten auch einige Komponenten des Triplett-Grundzustands $x^3\Sigma_u^+$ vermessen werden. Für einige der höchsten beobachteten Rotationsvibrationsniveaus wird Prädissoziation aufgrund des Tunneleffekts durch die von der Rotation verursachte Potentialbarriere beobachtet.

Aus der Lage der höchsten Energieniveaus kann mit Hilfe eines einfachen Extrapolationsalgorithmus die Streulänge für Stöße $\text{Na}(3s, F=1) + \text{Na}(3s, F=1)$ gewonnen werden. Sie beträgt $a_{1,-1} = 55(4) \text{ \AA}$ $a_0 = 29(2) \text{ \AA}$.

Schlagworte zum Inhalt

langreichweitige Wechselwirkungen, Streulänge, Na_2

Abstract

Michael Elbs

Experimental and theoretical investigations of asymptotic molecular states - example Na_2

The highest bound levels of the ground state $X^1\Sigma_g^+$ and the influence of rotation and magnetic field on the asymptotic behaviour of the $A^1\Sigma_u^+$ state

In this thesis investigations of the molecular states $A^1\Sigma_u^+$ and $X^1\Sigma_g^+$ of Na_2 at very large internuclear distances are reported.

Rovibronic levels of the $A^1\Sigma_u^+$ state within an energetic range of about 1 cm^{-1} below the dissociation limit have been investigated with a molecular beam experiment by optical-optical double resonance spectroscopy. An increasing coupling between the internal angular momenta and the mechanical rotation of the molecule is observed with increasing angular momentum. This dependency is described quantitatively by a simple extension of an adiabatic model based on only a few atomic parameters.

Further information could be obtained from observation of the Zeeman effect of these asymptotic levels. The weak dependence of the observed spectra on the mechanical rotation, which is unusual for molecules, and the polarization dependence of the observed eigen energies motivate the ansatz of a non-rotating molecule, because the classical rotational period is longer than the radiative life-time of the electronic state. This ansatz allows a quantitative description of the observed polarization dependence of line splittings and shifts.

The highest vibrational levels of the ground state $X^1\Sigma_g^+$ are investigated by extension of the experimental scheme with an additional laser field allowing a coherent transfer process. The last bound level is $v_X=65$. It is located $10.5(12) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ below the dissociation limit $3s(F=1)+3s(F=1)$. For $v_X=63$ to 65 an increasing hyperfine splitting of the levels is observed. Besides the state $X^1\Sigma_g^+$ some components of the triplet ground state $x^3\Sigma_u^+$ are investigated. For the highest observed rovibronic levels predissociation due to tunneling through a rotational barrier is observed.

From the energetic positions of the highest levels the scattering length for collisions $\text{Na}(3s, F=1) + \text{Na}(3s, F=1)$ is determined with good precision using a simple extrapolation algorithm. The value obtained is $a_{1,-1} = 55(4) a_0 = 29(2) \text{ \AA}$.

Keywords of the contents

long-range interactions, scattering length, Na_2

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Beschreibung der Asymptote $3s+3p$	7
2.1	Nicht-rotierendes Molekül ohne externe Felder	7
2.2	Rotierendes Molekül	11
2.2.1	Effektive Potentiale	13
2.3	Simulation von Spektren	17
2.4	Molekül im Magnetfeld	18
3	Beschreibung der Grundzustandsasymptote $3s+3s$	26
3.1	Adiabatische Potentiale	27
3.1.1	Bestimmung der Streulänge	32
4	Experimenteller Aufbau	39
4.1	Doppelresonanzexperiment	39
4.2	Spektroskopie des Grundzustands	41
4.3	Experimentelle Realisierung	41
4.3.1	Lasersysteme	41
4.3.2	Frequenzkalibration	43
4.3.3	Molekülstrahl	46
4.3.4	Optischer Aufbau	47
4.3.5	Fluoreszenzdetektion	48
4.4	Signalmittelung	49
4.5	Signal-zu-Rausch-Verhältnis	51
5	Untersuchungen an der Asymptote $3s+3p$	54
5.1	Kleine Drehimpulse	54
5.2	Große Drehimpulse	57

6	Zeeman-Untersuchungen asymptotischer Niveaus des $A^1\Sigma_u^+$-Zustands	61
6.1	Experimentelle Beobachtungen	61
6.2	Vergleich mit der Simulation	66
6.3	Zeeman-Effekt direkt an der Asymptote	68
7	Spektroskopie der letzten gebundenen Niveaus an der Asymptote $3s+3s$	70
7.1	Experimentelles Schema	70
7.2	Spektroskopische Untersuchungen	76
7.3	Kalibration	79
7.4	Simulation der Hyperfeinstruktur – Nicht-adiabatische Beiträge	85
7.5	Bestimmung der Streulänge	86
7.6	Prädissoziation/Shape-Resonanzen	88
8	Zusammenfassung und Ausblick	91
A	Spektroskopische Daten	96
	Literaturverzeichnis	100

Kapitel 1

Einleitung

In den vergangenen 15 Jahren hat sich das Gebiet der Präparation dichter, kalter Teilchensembles sehr schnell weiterentwickelt. Es wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt, um neutrale Atome auf immer tiefere Temperaturen abzukühlen und um immer mehr Atome auf immer engerem Raum einzufangen und gefangen zu halten [Dal92, Ari92]. Vor drei Jahren gelang es drei Forschungsgruppen mit einem verdünnten Gas von Alkaliatomen in das Regime der Quantenentartung vorzustößen [And95, Dav95b, Bra95], was erfordert, daß die de Broglie-Wellenlänge $\lambda_{dB} = h/p = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ der Atome vergleichbar mit dem mittleren interatomaren Abstand wird. Bei den in diesen Experimenten verwendeten Systemen schwach wechselwirkender, identischer Bosonen tritt dann ein thermodynamischer Phasenübergang, die sogenannte Bose-Einstein-Kondensation (BEC), auf. Es sammelt sich schon bei einer von Null verschiedenen Temperatur ein makroskopischer Teil der Atome im Grundzustand des Systems. Dieser Teil des Systems, das sogenannte Kondensat, ist dann durch eine makroskopische Wellenfunktion beschreibbar, die Bewegung der Teilchen erfolgt kohärent. Dieser neue Zustand der Materie birgt ein heute noch schwer abschätzbares Potential von Anwendungen in sich und ist deshalb ein sehr intensiv bearbeitetes Gebiet der Grundlagenforschung.

Zur quantitativen Beschreibung dieser Systeme ist die genaue Kenntnis der Wechselwirkung zwischen den beteiligten Atomen erforderlich. In dem betrachteten Regime sehr tiefer Temperaturen (typisch $< 1 \mu\text{K}$) und geringer Dichten (typisch 10^{13} cm^{-3}) sind Zwei-Körper-Stöße dominant, Drei-Körper-Stöße werden nur bei attraktiver Zwei-Körper-Wechselwirkung wichtig. Dabei ist zwischen elastischen und inelastischen Stößen zu unterscheiden. Elastische Stöße, bei denen der interne Zustand der stoßenden Atome unverändert bleibt, sind in den aktuellen Experimenten meist erwünscht, um eine rasche Thermalisierung des Systems zu gewährleisten. Sie bestimmen aber auch Eigenschaften wie z.B. die mittlere Energie des Kondensats und dessen räumliche Größe. Inelastische Stöße, bei denen der interne Zustand mindestens eines Atoms geändert wird, führen dagegen zu Verlust an Kohärenz oder sogar an Teilchen und sind deshalb unerwünscht.

Die Querschnitte für diese Stoßprozesse werden durch molekulare Wechselwirkungs-

tentiale bestimmt. Da die Atome im Mittel sehr große Abstände voneinander haben, spielt dabei der langreichweitige Ast der Potentiale eine entscheidende Rolle. Dieser Teil reicht zur vollständigen Beschreibung jedoch nicht aus, man benötigt zudem Informationen über die im kurzreichweitigen Teil des Potentials aufgesammelte quantenmechanische Phase. Die gesamte Information wird meist in einem Parameter zusammengefaßt, der sogenannten Streulänge. Durch die Einwirkung externer Felder können die molekularen Wechselwirkungspotentiale und damit die Streulänge gezielt beeinflußt werden. Z.B. kann man durch ein externes Magnetfeld eine sogenannte Feshbach-Resonanz erzeugen, in deren Umgebung die Streulänge einen Pol zeigt [Ties93, Vog97, Hou98]. Dies kommt dadurch zustande, daß ein quasi-gebundenes molekulares Niveau dieselbe Energie besitzt, wie die einlaufende Streuwelle. Dieses Verhalten konnte kürzlich in einem Experiment beobachtet werden [Ino98].

Experimentell können Streulängen auf unterschiedlichen Wegen gewonnen werden. Eine Methode ist die Bestimmung von Wirkungsquerschnitten für elastische und inelastische Stöße in dichten kalten Teilchenensembles. Dies ist jedoch mit vergleichsweise großen Fehlern behaftet (siehe z.B. [Dav95a] beim Beispiel Na).

Eine weitere Möglichkeit besteht im Vermessen von Streuwellenfunktionen bei kleinen Relativenergien, wie sie z.B. in magnetooptischen oder Dipolfallen vorliegen, und der anschließenden Extrapolation dieser Wellenfunktion auf die Relativenergie Null. Solche Wellenfunktionen können aus experimentell gewonnenen Photoassoziationsraten bestimmt werden. Dieses Verfahren wurde bisher bei Li [Abr96], Na [Ties96], Rb [Gar95] und Cs [Fio98] angewendet. Im Fall der Rb-Isotope ^{85}Rb und ^{87}Rb können hierbei Shape-Resonanzen beobachtet werden, die zusätzliche Informationen liefern [Boe96, Boe97].

Schließlich können durch die Beobachtung gebundener Energieniveaus die molekularen Wechselwirkungspotentiale rekonstruiert werden. Bei vollständiger Kenntnis der Potentiale und ihrer Kopplungen können die Stoßprozesse vollständig vorhergesagt werden. Diese Methode ist um so genauer, je dichter die beobachteten Niveaus an der Asymptote liegen. Asymptotische Vibrationsniveaus des Grundzustands wurden bislang mit klassischer Fluoreszenz-Spektroskopie und mit Zwei-Farben-Photoassoziation beobachtet. Das Einsatzgebiet der klassischen Spektroskopie endet einige cm^{-1} unterhalb der Dissoziationsgrenze (vgl. z.B. [Bar84, Li85] für Na), während mittels Zwei-Farben-Photoassoziation bisher nur jeweils ein Energiebereich von etwa 1 cm^{-1} direkt unterhalb der Asymptote untersucht werden konnte.

Zwei-Farben-Photoassoziation zur Untersuchung des Grundzustands gelang bislang nur für Li [Abr95, Abr97] und Rb [Tsai97] (vgl. auch [Jon97]). Spektroskopische Messungen im asymptotischen Bereich der elektronischen Grundzustände $X^1\Sigma_g^+$ und $x^3\Sigma_u^+$ von Na_2 liegen deshalb nur aus klassischer Spektroskopie vor. Der Singulett-Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ wurde mit Fourierspektroskopie untersucht [Bar84]. Dabei konnte die Fluoreszenzprogression des Niveaus $v'_A=34$, $J'_A=14$ bis zu $v''_X=62$, $J''_X=13, 15$ beobachtet werden. Zur Untersuchung

des Triplett-Grundzustands $x^3\Sigma_u^+$ wurde die Fluoreszenzprogression von mittels optisch-optischer Doppelresonanzspektroskopie angeregten Niveaus eines $^3\Pi_g$ -Zustands bis $v_x''=12$, $J_x''=14, 16$ mit einem Gittermonochromator aufgelöst [Li85]. Dieselben primären Meßdaten werden auch in den Arbeiten [Bab89, Fri92, Zem94, Moe94, Fel95] benutzt. Die höchsten beobachteten und auf $J''=0$ extrapolierten Vibrationsniveaus liegen jedoch jeweils einige cm^{-1} unterhalb der Dissoziationsgrenze $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3s)$. Zudem konnten, aufgrund der thermischen Verteilung in den in diesen Experimenten verwendeten Heat-Pipes, jeweils nur große Drehimpulse $J'' > 10$ beobachtet werden und die erreichbare Auflösung war durch das Detektionssystem und die Dopplerverbreiterung in der Heat-Pipe stark begrenzt.

Bei den aktuellen Experimenten zur BEC liegen die Atome jeweils im elektronischen Grundzustand vor, so daß nur Stöße zwischen zwei Atomen im Grundzustand von Interesse sind. Es gibt jedoch seit mehreren Jahren auch experimentelle Ansätze, das Regime der Quantenentartung ausschließlich mittels Laserkühlung zu erreichen. Zudem wird Laserkühlen heute in einer Vielzahl von Experimenten eingesetzt, unter anderem wird sie auch bei den realisierten Experimenten zur BEC als Vorstufe eingesetzt. Während der Laserkühlung befindet sich aber immer ein Teil der Atome im elektronisch angeregten Zustand, in dem der Querschnitt für elastische und inelastische Stöße mit Grundzustandsatomen aufgrund der sehr langreichweitigen resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr groß ist. Gleichzeitig wird auch die Absorptionswahrscheinlichkeit von Photonen durch diese Wechselwirkung beeinflusst. Im Experiment gibt es aber auch Möglichkeiten, diese Stöße durch zusätzliche Lichtfelder stark zu unterdrücken [Mun97, Nap97, Suo96]. Zur genauen Beschreibung und Kontrolle dieser Experimente ist also auch hier eine genaue Kenntnis der Wechselwirkungen, jetzt aber zwischen einem Atom im Grundzustand und einem Atom im angeregten, Zustand notwendig.

Zur experimentellen Bestimmung dieser Wechselwirkungen gibt es wiederum die Möglichkeit der direkten Bestimmung von Stoßquerschnitten, was aber durch die starke Abhängigkeit von der Laserfrequenz nur schwer möglich ist. Genauer ist auch hier die Spektroskopie der gebundenen molekularen Zustände, um auf die langreichweitigen Wechselwirkungspotentiale zu schließen.

Zur Spektroskopie dieser Zustände gibt es zwei verschiedene Zugänge. Der eine nutzt die Assoziation zweier stoßender Atome in einer z.B. magnetooptischen Falle unter der Absorption eines Photons. Dieser Prozeß der Photoassoziation wird durch die Resonanz mit molekularen Niveaus deutlich überhöht. Diese Überhöhung kann experimentell beobachtet werden und gibt direkt Auskunft über die Lage asymptotischer Energieniveaus [Lett96, McA96, Jon96a, Wan96, Cli94, Fio98].

Im Gegensatz dazu startet der in dieser Arbeit gewählte Zugang mit gebundenen Molekülen. Der Kernabstand muß dann schrittweise vergrößert werden, um den langreichweitigen Teil der Wechselwirkungspotentiale spektroskopisch untersuchen zu können [Kno91,

Rich94, Tie96]. Beide Zugänge liefern zueinander komplementäre Informationen. Während mit Photoassoziation eine ganze Reihe elektronischer Zustände untersucht werden kann [Lett96], ist mit der hier gewählten Methode nur der $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand erreichbar. Dieser kann jedoch viel detaillierter untersucht werden, als dies mit Photoassoziation möglich ist.

Das Ziel dieser Arbeit war deshalb zunächst, die Vorteile dieses Schemas zu nutzen und eine detaillierte Analyse der asymptotischen Energieniveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands von Na_2 durchzuführen. Dieser Zustand war für kleine Drehimpulse bereits in [Rich94, Tie96] untersucht worden. Das verwendete experimentelle Schema läßt aber, im Gegensatz zur Photoassoziation, auf einfache Weise die Variation des Drehimpulses des Moleküls und das Hinzufügen eines externen Magnetfeldes zu. Experimentelle Untersuchungen hierzu sowie theoretische Modelle zur Beschreibung und Erklärung der Beobachtungen werden hier vorgestellt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Erweiterung des Experiments auf Untersuchungen der höchsten gebundenen Energieniveaus des Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$ von Na_2 . Das experimentelle Schema, spektroskopische Ergebnisse und ein einfacher Algorithmus zur Extrapolation auf die Streulänge werden diskutiert.

Kapitel 2

Beschreibung der Asymptote $3s+3p$

Schon seit den 30er Jahren existieren Modellansätze zur Beschreibung der langreichweitigen Wechselwirkung zwischen zwei Alkaliatomen an der ersten elektronisch angeregten Asymptote, beim Na $3s+3p$ [King39]. Die Kräfte zwischen den Atomen können hier in sehr guter Näherung durch die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben werden. Diese Modelle wurden in der Folgezeit immer weiter verfeinert, um der in Experimenten zunehmend erreichten höheren Auflösung Rechnung zu tragen [Mov77, Rich94, Wil94].

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels soll ein kurzer Abriß des von H. Richling [Rich94] entwickelten Modells zur Berechnung der adiabatischen Wechselwirkungspotentiale gegeben werden. In einem weiteren Abschnitt wird dann eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe der in diesem Ansatz nicht enthaltene Rotationskopplung Rechnung getragen werden kann. In einem letzten Abschnitt wird schließlich das adiabatische Modell auf Magnetfeldeinflüsse erweitert.

2.1 Nicht-rotierendes Molekül ohne externe Felder

Die Beschreibung der Struktur von Molekülen bei großen Kernabständen beruht auf der Born-Oppenheimer-Näherung, der Annahme, daß die Elektronenverteilung instantan der Bewegung der Kerne folgt und deshalb deren Einfluß auf die Bewegung der Kerne durch ein effektives Wechselwirkungspotential beschrieben werden kann. Diese Näherung sollte insbesondere bei großen Kernabständen sinnvoll sein, wo die Radialbewegung der Kerne in einem sehr flachen Wechselwirkungspotential erfolgt. (Hier werden gegenüber Born-Oppenheimer-Potentialen um kernabstandsabhängige Kopplungen erweiterte, sogenannte adiabatische elektronische Potentiale verwendet.) Die langsame Bewegung der Kerne bei großem Kernabstand, was quantenmechanisch großen Amplituden der Vibrationswellenfunktion entspricht, führt zudem dazu, daß zur Beschreibung der Energieleiter der langreichweitige Potentialverlauf den kurzreichweitigen Teil dominiert. Dies bedeutet, daß aus der Kenntnis des langreichweitigen Potentialverlaufs die asymptotische Struktur nahezu vollständig abgeleitet werden kann.

$R[\text{Å}]$	C_3/R^3	C_6/R^6	C_8/R^8	E_{Ex}	E_{SO}	E_{HFS}	ΔE_{ROT}	E_{Zee}
10	-606.0	-19.7	-9.5	-7.9			1.203	
40	-9.469	$-4.8 \cdot 10^{-3}$	$-1 \cdot 10^{-4}$	$-5 \cdot 10^{-14}$			0.075	
100	-0.606	$-2.0 \cdot 10^{-5}$	$-1 \cdot 10^{-7}$	$-2 \cdot 10^{-42}$			0.012	
200	-0.076	$-3.1 \cdot 10^{-7}$	$-4 \cdot 10^{-10}$	$-5 \cdot 10^{-90}$			0.003	
ges.					11.464	0.022		0.187

Tabelle 2.1: Vergleich der Kernabstandsabhängigkeit verschiedener Wechselwirkungen an der Asymptote $3s+3p$ des Na_2 . In der letzten Zeile sind kernabstandsunabhängige Wechselwirkungen angegeben. ΔE_{ROT} gibt die Differenz der Zentrifugalpotentiale für $J=40$ und 41 (Rotationskopplung gibt es nur zwischen benachbarten J mit $\Delta J \leq 6$, Drehimpulse $J > 40$ werden in dieser Arbeit nicht betrachtet), E_{Zee} die Zeeman-Aufspaltung von $3s^2S_{1/2}$ bei $B=2000$ G an. Die verwendeten Parameter: $C_3=6.060(8) \cdot 10^5 \text{ Å}^3 \text{ cm}^{-1}$ [Volz96], $C_6=-1.973 \cdot 10^7 \text{ Å}^6 \text{ cm}^{-1}$ [Mar95], $C_8=-9.481 \cdot 10^8 \text{ Å}^8 \text{ cm}^{-1}$ [Mar95], $E_{\text{Ex}} = A \cdot e^{-aR}$ mit $A=-4.39 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $a=1.09 \text{ Å}^{-1}$ [Kon82], $\zeta_{3p}=11.46394(4) \text{ cm}^{-1}$ [Jun81], $A_1(s_{1/2}, s_{1/2})=664.3597983(4) \text{ MHz}$ [Bec74]. Alle Energien sind in cm^{-1} angegeben.

Da zwischen den an der hier behandelten Asymptote beteiligten atomaren Energieniveaus $3s$ und $3p$ ein erlaubter elektrischer Dipolübergang existiert, kommt zur Austauschwechselwirkung (E_{Ex}), der induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkung (C_6/R^6) und den Dispersionswechselwirkungen ($C_8/R^8 + C_{10}/R^{10} + \dots$) die viel langreichweitigere resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung hinzu. Der Koeffizient C_3 , der diese Wechselwirkung beschreibt, ist im Gegensatz zu den anderen interatomaren Wechselwirkungen über die Relation

$$C_3 = \frac{9}{32\pi^3} \frac{\hbar c^3}{\tau \nu^3} \quad (2.1)$$

durch rein atomare Parameter, die Strahlungslebensdauer τ des angeregten Niveaus $3p$ und die Übergangsfrequenz ν zwischen den Niveaus $3s$ und $3p$, bestimmt. Umgekehrt kann aber der Potentialverlauf auch dazu verwendet werden, τ präzise zu bestimmen [Tie96, McA96, Jon96a, Wan97].

In Tabelle 2.1 ist der Einfluß dieser Wechselwirkungen bei verschiedenen Kernabständen dargestellt. Man erkennt, daß die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung ab Kernabständen von etwa 40 Å die Dispersionsbeiträge und die Austauschwechselwirkung bei weitem dominiert.

Allerdings gewinnen bei abnehmendem Einfluß der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen die Fein- und Hyperfeinkopplung innerhalb der Atome zunehmend an Bedeutung, was zu einem Umkoppeln der Drehimpulse führt. Dominiert die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Fein- und die Hyperfeinwechselwirkung, so sind die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Molekülachse Λ sowie der Gesamtelektronenspin S und der Gesamtkernspin I gute Quantenzahlen (Hundscher Kopplungsfall a), ist dagegen die Spin-Bahn-Kopplung stärker als die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung, so sind dies die Projektion des elektronischen Gesamtdrehimpulses Ω und der Gesamtkernspin I

(Hundscher Kopplungsfall c). Schließlich ist, falls auch die Hyperfeinkopplung die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominiert, nur die Projektion des Gesamtdrehimpulses Ω_F der beiden Atome eine gute Quantenzahl.

Für Kernabstände $R > 40 \text{ \AA}$ kann der elektronische Hamiltonoperator genähert werden durch:

$$H_{\text{el}}(R) = T_A + T_B + H^{\text{DD}}(R) + H^{\text{SO}} + H^{\text{HFS}} \quad (2.2)$$

Die ersten drei Summanden fassen die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Atomrümpfen und den beiden Valenzelektronen sowie die kinetische Energie der Elektronen zusammen, wobei die Näherung gemacht wurde, daß der Abstand der beiden Atome groß gegenüber dem Abstand der Elektronen vom jeweiligen Rumpf ist. Die ersten beiden Summanden $T_A + T_B$ entsprechen dann den unrelativistischen Energien der atomaren Niveaus $3s$ bzw. $3p$. Der dritte Summand beschreibt die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die beiden letzten Summanden in Gleichung (2.2) enthalten die Spin-Bahn-Kopplung sowie die Hyperfeinkopplung.

Zur Berechnung der Wechselwirkungen wird eine gekoppelte Basis verwendet,

$$|\Psi\rangle = |(l_A s)j_A, m_{j_A}\rangle |(l'_B s)j'_B, m'_{j_B}\rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle \quad (2.3)$$

die die elektronischen Drehimpulse l und s jedes Einzelatoms zu j gekoppelt enthält, sowie den aus den beiden Kernspins (I_A, I_B) zusammengesetzten Gesamtkernspin I . Diese Basis ist besonders gut geeignet in einem Kernabstandsbereich, wo die Spin-Bahn-Kopplung die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominiert und die Hyperfeinkopplung kleiner ist als die beiden erstgenannten. Sie unterscheidet sich vom Hundschen Kopplungsfall c insofern, als die elektronischen Drehimpulse der Atome einzeln aufgeführt sind.

An der betrachteten Asymptote $3s+3p$ kann die Zahl der zu berücksichtigenden Basiszustände durch die Bedingung $l_A + l'_B = 1$ eingeschränkt werden. Für $I_A = I_B = 3/2$ bei ^{23}Na ergeben sich dann 384 Basis-Zustände.

Die Auswertung der Matrixelemente von H_{el} in (2.2) in der Basis (2.3) kann [Rich94, Tie96] entnommen werden, wobei bei $H^{\text{DD}}(R)$ der Phasenfaktor aus [Tie96] zu entnehmen ist. Alle in H_{el} enthaltenen Wechselwirkungen koppeln aufgrund der Zylindersymmetrie des zweiatomigen Moleküls keine Zustände mit unterschiedlichem $\Omega_F = m_{j_A} + m_{j_B} + m_I$. Nutzt man diese Block-Diagonalität, kann der Rechenaufwand bei der Diagonalisierung von $H_{\text{el}}(R)$ deutlich reduziert werden. Diese Block-Diagonalität bleibt allerdings nach Einbau der Rotationskopplung (Abschnitt 2.2) oder des Zeeman-Effekts (Abschnitt 2.4) nicht erhalten.

Durch Diagonalisieren erhält man adiabatische elektronische Potentiale, die auch die Hyperfeinkopplung beinhalten, die sogenannten Hyperfeinpotentiale. In Abb. 2.1 ist ein Ausschnitt dieser Potentiale in der Umgebung der unteren Feinstrukturasympote $3s_{1/2} + 3p_{1/2}$ gezeigt. Man erkennt den $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand als den energetisch tiefsten Zustand mit nur schwacher Hyperfeinaufspaltung. Erst bei Kernabständen von mehr als 200 \AA kreuzt er

schon auf unter 1 MHz abgefallen, ist also bei einer natürlichen Linienbreite des atomaren Niveaus 3p von 10 MHz im Experiment nur sehr schwer beobachtbar. In dem hier beobachteten Abstandsbereich von $R < 300 \text{ \AA}$ kann in den Gln. 2.4), (2.5) nach R/λ entwickelt werden, und man erhält:

$$V_{\Sigma/\Pi}(R) = \frac{C_{3,\Sigma/\Pi}}{R^3} \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi R}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (2.6)$$

$$= \frac{C_{3,\Sigma/\Pi}}{R^3} \pm \frac{2\pi^2 C_{3,\Sigma/\Pi}}{\lambda^2 R} \quad (2.7)$$

Der relative Anteil steigt also proportional zu R^2 an, während der absolute Beitrag zur Bindungsenergie proportional zu $1/R$ abfällt. Experimentell konnte dieser Effekt am Beispiel des "pure long-range"-Zustands 0_g^- , der zur Asymptote $3s^2S_{1/2} + 3p^2P_{3/2}$ korreliert, beobachtet werden [Jon96a], da dessen Potentialtiefe direkt durch die Retardierung verändert wird. Beim $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand wirkt sich die Retardierung nur auf die Steigung des äußeren Potentials aus, was experimentell deutlich schwieriger zu beobachten ist. Trotzdem scheint dies am Beispiel von Li_2 möglich zu sein [McA96]. Die Vibrationsleiter für $v'_A > 160$ beim Na_2 kann auch ohne Berücksichtigung der Retardierung beschrieben werden [Tie96] (siehe auch Abschnitt 2.3). Da sich die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen auf den Bereich $v'_A > 175$ beschränken, wird die Retardierung im folgenden vernachlässigt. Zur Beschreibung größerer Energieintervalle sollte die Retardierung allerdings berücksichtigt werden.

2.2 Rotierendes Molekül

Das oben beschriebene rein adiabatische Modell berücksichtigt noch nicht die Rotation des Kerngerüsts. Dieser Abschnitt befaßt sich deshalb damit, diese in das Modell einzufügen.

In einem rotierenden Molekül ist der Gesamtdrehimpuls $\hat{F} = \hat{j}_A + \hat{j}_B + \hat{I} + \hat{l}$, nicht aber die Einzeldrehimpulse Erhaltungsgröße. \hat{l} stellt dabei den Operator der Rotation des Kerngerüsts dar. Bei kleinen bis mittleren Kernabständen ist der A-Zustand jedoch in guter Näherung ein reiner $^1\Sigma_u^+$ - bzw. 0_u^+ -Zustand, die Hyperfeinkopplung kann vernachlässigt werden. Dies impliziert, daß in diesem Bereich auch der Gesamtdrehimpuls des Moleküls ohne Kernspin $\hat{J} = \hat{j}_A + \hat{j}_B + \hat{l}$, dessen Projektion auf die Molekül-(z)-Achse \hat{J}_z , sowie der Gesamtkernspin \hat{I} Erhaltungsgrößen sind. Die entsprechenden Quantenzahlen sind J , $\Omega = 0$ und I . In diesem Fall kann der Einfluß der Rotation in guter Näherung durch ein effektives Zentrifugalpotential $V_{\text{Zen}} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)$ berücksichtigt werden, das zu den Hyperfeinpotentialen zu addieren ist. In [Rich94, Tie96] wurde die Rotation des Moleküls in dieser Weise berücksichtigt, und es ergab sich für kleine Drehimpulse $J < 10$ eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wie auch in Abschnitt 5.1 gezeigt.

Mit zunehmendem J erwartet man jedoch eine stärkere Kopplung der Rotation an die internen Drehimpulse des Moleküls. Deshalb ist dieser einfache Ansatz nicht mehr ausrei-

chend. Man muß dann den quantenmechanischen Ausdruck für die Zentrifugalenergie

$$H_{\text{ROT}}^F = \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} = \frac{1}{2\mu R^2}(\hat{F} - \hat{j}_A - \hat{j}_B - \hat{I})^2 \quad (2.8)$$

zum elektronischen Hamiltonoperator H_{el} addieren.

Die weiteren Rechnungen erfordern deshalb eine erweiterte Basis, in der auch die Rotation des Kerngerüsts berücksichtigt ist. Als dazu geeignet erweist sich die natürliche Erweiterung der Basis (2.3),

$$|\Psi^F\rangle = | |(l_A s)j_A, m_{j_A}\rangle |(l'_B s)j'_B, m'_{j_B}\rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle, |F, \Omega_F\rangle \rangle \quad (2.9)$$

die zusätzlich die Quantenzahlen F und Ω_F für den Gesamtdrehimpuls und dessen Projektion auf die Molekülachse enthält. Zu jedem F gehören im molekülfesten System weiterhin 384 Zustände, da Ω_F vollständig durch die übrigen Projektionen m_{j_A} , m'_{j_B} und m_I bestimmt ist.

H_{ROT}^F kann in drei Anteile zerlegt werden,

$$H_{\text{ROT}}^F = H_{\text{ROTD}}^F + H_{\text{ROTE}}^F + H_{\text{ROTM}}^F \quad (2.10)$$

wobei

$$H_{\text{ROTD}}^F = \frac{1}{2\mu R^2}(\hat{F}^2 - \hat{F}_z^2 + \hat{j}_A^2 - \hat{j}_{A_z}^2 + \hat{j}_B^2 - \hat{j}_{B_z}^2 + \hat{I}^2 - \hat{I}_z^2) \quad (2.11)$$

diagonal in der gewählten Basis ist,

$$H_{\text{ROTE}}^F = \frac{1}{2\mu R^2}(\hat{j}_A^- \hat{j}_B^+ + \hat{j}_A^+ \hat{j}_B^- + \hat{j}_A^- I^+ + \hat{j}_A^+ I^- + \hat{j}_B^- I^+ + \hat{j}_B^+ I^-) \quad (2.12)$$

Nichtdiagonal-Elemente bezüglich m_{j_A} , m'_{j_B} und m_I enthält, aber diagonal in Ω_F ist und

$$H_{\text{ROTM}}^F = -\frac{1}{2\mu R^2}[\hat{F}^+ (\hat{j}_A^- + \hat{j}_B^- + \hat{I}^-) + \hat{F}^- (\hat{j}_A^+ + \hat{j}_B^+ + \hat{I}^+)] \quad (2.13)$$

Nichtdiagonal-Elemente auch bezüglich Ω_F enthält. Dabei werden die Leiteroperatoren in der üblichen Weise verwendet [Edm64].

Alle Matrixelemente von H_{ROT}^F lassen sich in der verwendeten Basis einfach angeben. Die Matrixelemente von H_{el} entsprechen in trivialer Weise denen der ursprünglichen Basis (2.3). Während H_{el} block-diagonal bezüglich Ω_F ist, mischt H_{ROTM}^F diese Blöcke, so daß man Matrizen höherer Dimension erhält. Dies würde den Rechenaufwand deutlich erhöhen, da man Matrizen der Dimension 384x384 diagonalisieren müßte. Da jedoch der $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand, wie Abb. 2.1 zeigt, bis zu Kernabständen von 200 Å energetisch separiert von allen anderen elektronischen Zuständen liegt, ist es eine gute Näherung, H_{ROT}^F nur im 16-dimensionalen Unterraum des A-Zustands zu berücksichtigen. Diese Näherung reduziert signifikant die Dimension der zu diagonalisierenden Matrizen, denn man kann zunächst die Block-Diagonalität ausnutzen, um schließlich in einem zweiten Schritt Matrizen der Dimension 16x16 zu diagonalisieren.

Im Detail wird zunächst H_{el} bei gegebenem Kernabstand R diagonalisiert. Man erhält die Eigenenergien der Komponenten des A-Zustands

$$E_{A,i}(R), \quad i = 1..16 \quad (2.14)$$

und Eigenvektoren

$$|\Psi_{A,i}(R)\rangle = \sum_{j=1}^{384} c_{ij}(R) |\Psi_j\rangle, \quad i = 1..16 \quad (2.15)$$

in der Basis (2.3). Dann wird die Matrix des vollständigen Hamiltonian

$$\langle \Psi_{A,i}(R)^F | H_{\text{el}}(R) + H_{\text{ROT}}^F | \Psi_{A,j}(R)^F \rangle = \sum_{k,l=1}^{384} c_{ik}^*(R) c_{jl}(R) \langle \Psi_k^F | H_{\text{ROT}}^F | \Psi_l^F \rangle + \delta_{ij} E_{A,i}(R) \quad (2.16)$$

im Unterraum A aufgestellt, wobei $|\Psi_j\rangle$ in Gleichung (2.15) durch die erweiterte Basis (2.9) ersetzt wurde. Dabei werden Zustände mit unterschiedlichem Ω_F gekoppelt. Diese Matrix wird schließlich diagonalisiert.

Dieses Vorgehen wird auf einem Kernabstandsraster von 2 Å in einem Abstandsbereich von 40 bis 300 Å wiederholt. Die Ergebnisse $E_{\text{ROT}}^F(R)$ stellen effektive Potentiale des A-Zustands für gegebenes F dar.

2.2.1 Effektive Potentiale

In Abb. 2.2 sind als ein Beispiel die Potentiale $E_{\text{ROT}}^{20}(R)$ für $F = 20$ und mit Gesamtparität + gezeigt. Die genäherten Quantenzahlen I und J sind mit angegeben, wobei J die genäherte Drehimpulsquantenzahl für einen Zustand mit $\Omega=0$ darstellt. Aus $F=20$ kann man $J=17,18..22,23$ mit $I=3$, $J=18..22$ mit $I=2$, $J=19..21$ mit $I=1$ und $J=20$ mit $I=0$ bilden. Da die elektronische Symmetrie des A-Zustands näherungsweise 0_u^+ ist, sind nur die Kombinationen $J=18,20,22$ für $I=3$, $J=19,21$ für $I=2$ und $J=20$ für $I=1$ antisymmetrisch bezüglich des Austauschs der beiden Kerne.

$ c_{ij} ^2$	Quantenzahlen			
89.1%	0_u^+	$(A^1\Sigma_u^+)$	$I=3$	$m_I=1$
3.0%	1_u	$(^3\Pi_u)$	$I=3$	$m_I=0$
2.4%	1_u	$(^3\Pi_u)$	$I=3$	$m_I=2$
2.2%	1_g	$(^3\Sigma_g^+)$	$I=2$	$m_I=0$
1.7%	0_g^-	$(^3\Sigma_g^+)$	$I=2$	$m_I=1$
0.8%	0_u^-	$(^3\Pi_u)$	$I=3$	$m_I=1$
0.7%	0_u^+	$(A^1\Sigma_u^+)$	$I=1$	$m_I=1$
0.1%	1_g	$(^3\Sigma_g^+)$	$I=0$	$m_I=0$
0.1%	1_g	$(^3\Sigma_g^+)$	$I=2$	$m_I=2$

Tabelle 2.2: Beispiel eines Eigenvektors des A-Zustands bei $R = 150$ Å ohne Rotationskoppelung

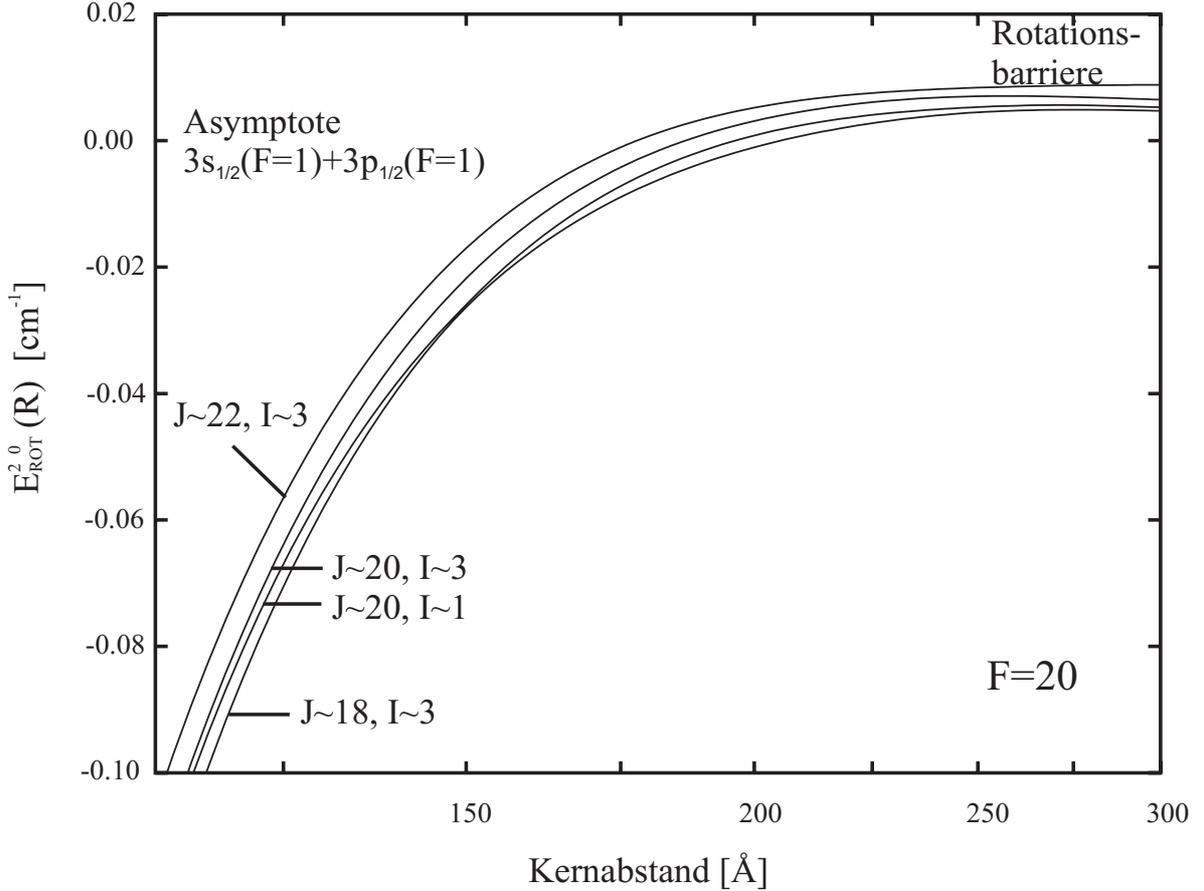


Abbildung 2.2: Effektive Potentiale inklusive Rotationskopplung für $F=20$ und Gesamtparität $+$. Der Unterraum mit Gesamtparität $-$, bestehend aus den Potentialen $J=19,21$ für $I=2$, koppelt nicht an die dargestellten Potentiale.

Wegen der Hyperfeinkopplung ist I jedoch keine exakte Quantenzahl. H^{HFS} koppelt Zustände mit $\Delta I = \pm 1$ und gleichzeitig unterschiedlicher elektronischer Parität (gerade/ungerade). Als Beispiel dafür sind in Tabelle 2.2 die Anteile verschiedener elektronischer Zustände am Eigenvektor $|\Psi_A(R)\rangle$ nach Gleichung (2.15) mit hauptsächlichem Charakter $I=3$ und $m_I=1$ bei einem Kernabstand von $R = 150 \text{ \AA}$ aufgelistet. Die Beimischung aller anderen Zustände liegt unterhalb von 0.1%, insbesondere der Anteil von Zuständen, die zur Asymptote $3s_{1/2} + 3p_{3/2}$ korrelieren. Man erkennt eindeutig die Zuordnung ungerades I zu elektronischer Parität ungerade und vice versa.

Für die effektiven Potentiale $E_{\text{ROT}}^{20}(R)$ bedeutet diese Art der Kopplung eine effektive Kreuzkopplung zwischen Zuständen mit $\Delta I = \pm 2$, wobei die Gesamtparität eine gute Quantenzahl bleibt. Es ist deshalb möglich, den Unterraum des A-Zustands in zwei kleinere Unterräume zu zerlegen. Der hier abgebildete Unterraum für $I = 1, 3$ ist 4-dimensional, während der Unterraum für $I=2$ zweidimensional ist. Den Energienullpunkt stellt die Asymptote dar, so daß man bei etwa $R = 300 \text{ \AA}$ die Größe der Potentialbarrieren für $F=20$ erkennt.

Für kleine Kernabstände müssen die Potentiale zu der Form korrelieren, die näherungsweise durch den Diagonalbeitrag der Kernrotation $\frac{J(J+1)}{2\mu R^2}$ beschrieben wird, wobei hier $J \approx 18, (20, 20), 22$ für $I \approx 3, (1, 3), 3$ gilt. Das ist schon bei etwa $R = 110 \text{ \AA}$, dem linken Rand von Abb. 2.2, näherungsweise erfüllt. Mit zunehmendem Kernabstand wird die Zentrifugalenergie kleiner, während die Hyperfeinaufspaltung zunimmt. Bei einem Kernabstand von $R \approx 150 \text{ \AA}$ ist die Hyperfeinaufspaltung zwischen $I = 1$ und $I = 3$ von derselben Größe wie die Aufspaltung aufgrund unterschiedlicher Zentrifugalenergie. Deshalb erwartet man eine Kreuzung zwischen den Potentialen mit $J \approx 18, I \approx 3$ und $J \approx 20, I \approx 1$. Diese Kreuzung ist aber aufgrund der Kreuzkopplung zwischen Zuständen mit $\Delta I = \pm 2$ und derselben elektronischen Parität durch die Hyperfeinwechselwirkung vermieden.

Um diesen Bereich detaillierter zu zeigen, sind in Abb. 2.3 dieselben Potentiale in einer anderen Darstellung gezeigt. Um die große Dynamik aufgrund der großen Variation der resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung und des Zentrifugalpotentials nicht darstellen zu müssen, wurde das gemittelte Potential $E_M(R) = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 E_{\text{ROT}}^{20}(R)$ subtrahiert. Zum Ver-

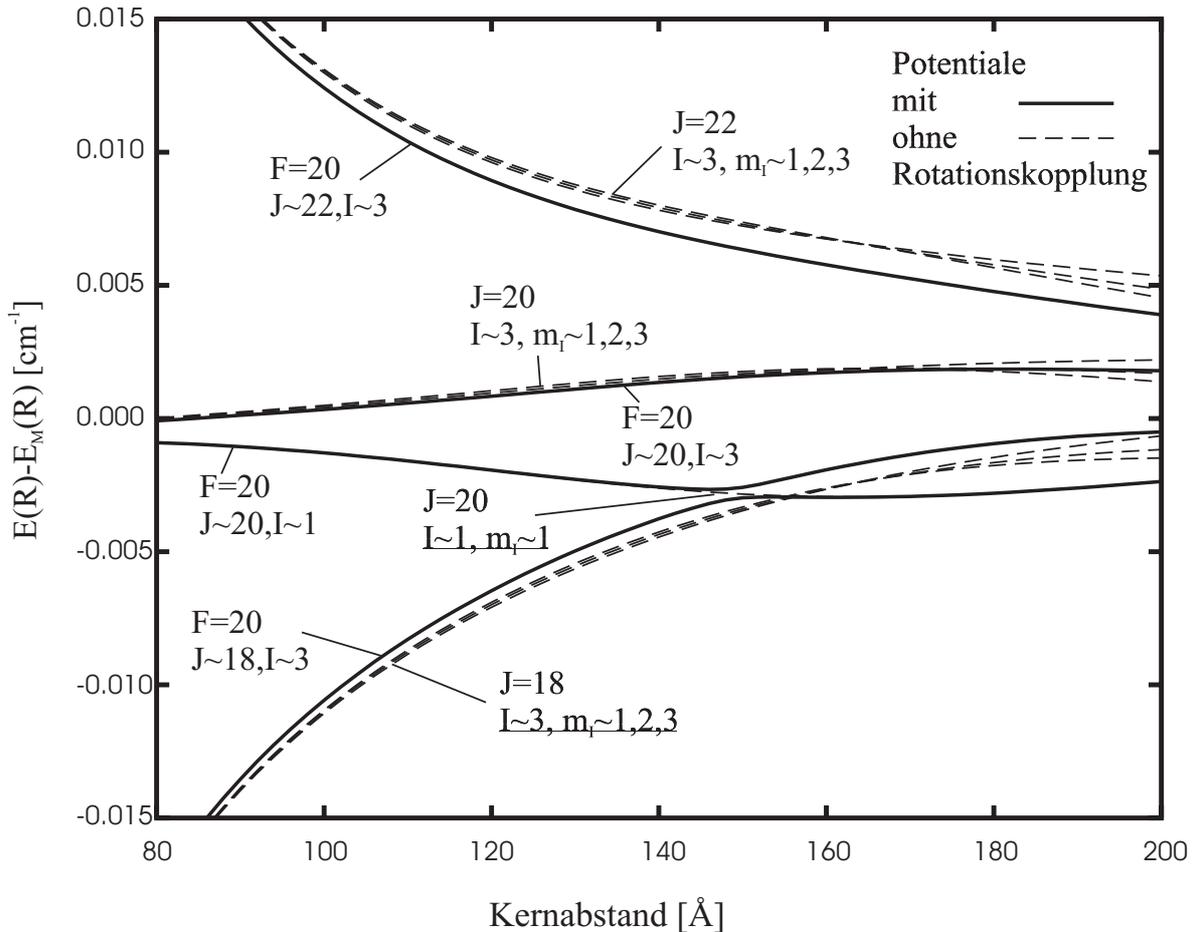


Abbildung 2.3: Vergleich zwischen effektiven Potentialen inklusive Rotationskopplung und adiabatischen Potentialen mit Diagonalterm für die Rotation gemäß Gl. (2.17)

gleich sind Potentiale mit dargestellt, die aus der Diagonalisierung von $H_{\text{el}}(R) + H_{\text{ROTel}}(R)$ hervorgehen. Dabei stellt

$$H_{\text{ROTel}}(R) = \frac{1}{2\mu R^2} [J(J+1) + \hat{J}_A^2 - \hat{J}_{A_z}^2 + \hat{J}_B^2 - \hat{J}_{B_z}^2 + \hat{J}_A^- \hat{J}_B^+ + \hat{J}_A^+ \hat{J}_B^-] \quad (2.17)$$

das Zentrifugalpotential inklusive der Beiträge der internen elektronischen Drehimpulse dar. Deren nichtdiagonale Kopplung mit der Kernrotation ist hier allerdings vernachlässigt. Dies ist die Rotationsenergie unter Vernachlässigung der Hyperfeinstruktur im gebundenen Bereich des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands, die auch schon durch die Rotation verursachte Beiträge naheliegender elektronischer Zustände beinhaltet.

Man erkennt, beginnend bei mittleren Kernabständen, zunehmende Unterschiede zwischen den beiden Modellen. Diese Unterschiede kommen daher, daß der A-Zustand mit zunehmendem Kernabstand größere Beimischungen von anderen elektronischen Zuständen erhält (siehe Tab. 2.2). Deshalb reicht es nicht aus, die Rotation nur durch das einfache Addieren des Diagonalterms $\frac{J(J+1)}{2\mu R^2}$ zu beschreiben, wie das für einen reinen elektronischen Zustand der Fall ist.

Bei $R \approx 150 \text{ \AA}$ kreuzen die Potentiale ohne Rotationskopplung, weil in diesem Modell keine Kopplung zwischen Potentialen mit unterschiedlichen J existiert. Diese Kreuzung ist in dem Modell mit Rotationskopplung vermieden.

Um abschätzen zu können, ob die Vibrationsbewegung der Kerne diese Kreuzung eher adiabatisch oder eher diabatisch sieht, kann man das Landau-Zener-Modell [Lan79] verwenden. $P_{\text{dia}} = e^{-2\pi\epsilon_{\text{LZ}}}$ gibt dabei die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein einmaliger Durchlauf durch die Kopplungsregion diabatisch erfolgt. Der sogenannte Landau-Zener-Parameter ϵ_{LZ} berechnet sich dabei zu $\epsilon_{\text{LZ}} = \frac{V_{12}^2}{\hbar v \Delta \frac{dE}{dR}}$ [Chi76], wobei die Kopplungsstärke aus der minimalen Energiedifferenz am Kreuzungspunkt $V_{12} = \frac{1}{2}\Delta E_{\text{Min}}$ und die Steigungsdifferenz $\Delta \frac{dE}{dR}$ direkt den effektiven Potentialen entnommen werden können. Die Geschwindigkeit v hängt von der Energiedifferenz zwischen der Kreuzung und dem betreffenden Vibrationsniveau ab. Für eine kinetische Energie von mehr als $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ im Kreuzungspunkt, was bedeutet, daß das Vibrationsniveau wenigstens $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ oberhalb der Kreuzung liegt, gilt: $\epsilon_{\text{LZ}} < 1 \cdot 10^{-2}$ (entsprechend $P_{\text{dia}} > 0.94$) für alle vermiedenen Kreuzungen zwischen Potentialen mit ungeradem I und $\epsilon_{\text{LZ}} < 3 \cdot 10^{-2}$ für gerade I ($P_{\text{dia}} > 0.83$). Das zeigt, daß alle Kreuzungen diabatisch behandelt werden sollten. Nur Energieniveaus, die näher als $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ an der Kreuzung liegen, sehen die Kreuzung intermediär. Deshalb werden diabatische Potentiale verwendet, um Energieniveaus zu berechnen. Solche Potentiale kann man mit ausreichender Genauigkeit erhalten, indem man die beiden effektiven Potentiale "sanft" über die adiabatische Lücke verlängert.

Bei der Berechnung der adiabatischen Potentiale kann man vermiedene Kreuzungen daran erkennen, daß sich die zu den entsprechenden Potentialen gehörenden Eigenvektoren in einem kleinen Kernabstandsbereich (typisch $< 10 \text{ \AA}$) schnell ändern. Insgesamt gehen die

beiden beteiligten Eigenvektoren komplett ineinander über. Aus den adiabatischen Potentialen kann der Parameter ϵ_{LZ} bestimmt werden, um abzuschätzen, ob die Kreuzung eher adiabatisch oder eher diabatisch zu behandeln ist. Wie schon erwähnt, stellt sich dabei heraus, daß alle Kreuzungen diabatisch zu behandeln sind. Der Kernabstand mit minimalem Energieabstand der adiabatischen Potentiale wird dann der Kreuzungspunkt der neuen diabatischen Potentiale. Außerhalb der Kopplungsregion entsprechen die diabatischen Potentiale den adiabatischen Potentialen allerdings mit vertauschter Zuordnung. In der Kopplungsregion von etwa $\pm 6 \text{ \AA}$ um den Kreuzungspunkt wird der Verlauf der Energiedifferenz der diabatischen Potentiale linear approximiert.

Die so erhaltenen Potentiale werden bei $R = 40 \text{ \AA}$ mit dem RKR-Potential aus [Tie96] verknüpft, wo nur der diagonale Term $\frac{J(J+1)}{2\mu R^2}$ addiert wird, weil die herkömmliche Vibrations-Rotations-Analyse zu einem Potential führt, das bereits den elektronischen Anteil der Rotationsenergie aus Gl. (2.17) enthält.

2.3 Simulation von Spektren

Zum Vergleich mit dem Experiment muß die Bewegungsgleichung der Kerne in diesen Potentialen gelöst werden. Es zeigt sich, daß eine semiklassische Behandlung zu ausreichender Genauigkeit führt, eine voll quantenmechanische Lösung der Schrödingergleichung für die Kernbewegung mit einer Numerov-Routine führt nur zu geringfügigen Abweichungen unterhalb der Meßgenauigkeit [Tie97a]. Die semiklassische Quantisierungsbedingung

$$v + 1/2 + \delta v = \frac{(2\mu)^{1/2}}{\pi\hbar} \int_{R_1}^{R_2} \sqrt{E - V(R)} dR \quad (2.18)$$

wird mit einer Phasenkorrektur δv verwendet, die eine Anpassung des durch das RKR-Potential gegebenen inneren Potentialasts an die experimentellen Daten erlaubt. Dies ist deshalb erforderlich, da das RKR-Potential aus spektroskopischen Daten über den gesamten Energiebereich des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand zusammengesetzt ist, der A-Zustand aber durch den $b^3\Pi$ -Zustand gestört ist. Deshalb stellt das RKR-Potential nur eine Näherung für den inneren Potentialverlauf dar und muß, wenn auch nur sehr wenig, korrigiert werden. Die Notwendigkeit, die Größe δv anzupassen, ist der Grund dafür, daß der Einfluß der Retardierung auf das Potential des A-Zustands nicht signifikant ist. Die experimentellen Daten können sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der Retardierung im Rahmen der Fehler angepaßt werden, bei geringfügig unterschiedlichen Ergebnissen für δv .

Für die hier durchgeführten Simulationen wird der Parameter $\delta v = -0.09788$ festgehalten und nach Gl. (2.18) die Lage der Energieniveaus $E_i(v, J)$ berechnet [Tie95]. Der Index i bezeichnet dabei die Hyperfeinkomponenten I, m_I des A-Zustands.

Diese werden gemäß folgender Formel zur Simulation von Spektren $I(E)$ verwendet:

$$I(E) = \sum_{v, J=J_X \pm 1, i} A(v)A(i, J) e^{-\frac{\ln 2(E - E_i(v, J))^2}{E_0^2/4}} \quad (2.19)$$

Die fundamentale volle Halbwertsbreite (FWHM) E_0 einer Einzelkomponente wird dem Experiment entnommen. Dazu wird ein Übergang in ein Rotationsvibrationsniveau verwendet, dessen Hyperfeinstruktur verschwindend klein ist (z.B. $v'_A \leq 140$). Dabei ergeben sich Werte von etwa 40 MHz.

Die Linienstärken innerhalb eines Vibrationsniveaus $A(i, J)$ werden gemäß statistischer Gewichte und Hönl-London-Faktoren bestimmt, die relativen Amplituden $A(v)$ verschiedener Vibrationsniveaus werden dem Experiment angepaßt. Für große Drehimpulse $J_X > 20$, wo die Rotationsaufspaltung zwischen $J_X + 1$ und $J_X - 1$ gleich groß ist wie der Vibrationsabstand, wird der Faktor $A(v)$ in Gl. (2.19) durch einen Term $A(v, J)$ ersetzt, wobei dann energetisch benachbarte Energieniveaus durch die Bedingung $A(v, J + 1) = A(v + 1, J - 1)$ dieselben Linienstärken erhalten.

Zum Vergleich des hier beschriebenen Modells mit Rotationskopplung mit dem in [Rich94, Tie96] verwendeten Ansatz unter Berücksichtigung nur des Diagonalterms für die Rotation werden die daraus resultierenden Potentiale in genau analoger Weise behandelt, um auch hieraus Spektren zu simulieren. Vergleiche mit experimentellen Spektren sind in Kapitel 5 gezeigt.

2.4 Molekül im Magnetfeld

In diesem Abschnitt soll der Einfluß eines externen Magnetfeldes auf die langreichweitige Wechselwirkung diskutiert werden. Der adiabatische Hamiltonoperator aus (2.2) muß dazu um einen Term H_{Zee} erweitert werden, der die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Magnetfeld beschreibt.

$$H_{el}(R) = T_A + T_B + H^{DD}(R) + H^{SO} + H^{HFS} + H_{Zee} \quad (2.20)$$

Dabei ist H_{Zee} gegeben durch die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse und der Spins der Atome A,B mit dem externen Magnetfeld \vec{B}

$$H_{Zee} = \sum_{i=A,B} H_{Zee,i} = \frac{\mu_B \vec{B}}{\hbar} \sum_{i=A,B} (g_l \vec{l}_i + g_s \vec{s}_i) \quad (2.21)$$

Die um etwa den Faktor 1800 schwächere Kopplung der Kernspins an das Magnetfeld wird hierbei vernachlässigt. Da nur niedrige Drehimpulse für die Magnetfeldstudie benutzt werden sollen, kann auf die Rotationskopplung verzichtet werden.

Nichtrotierendes Molekül

In Gleichung (2.21) ist bei einem rotierenden Molekül zu beachten, daß das Magnetfeld im laborfesten Koordinatensystem gegeben ist, die Basis (2.3) aber eine einfache Auswertung der Matrixelemente für die Drehimpulse \vec{l}_i , \vec{s}_i nur im molekülfesten Koordinatensystem

zuläßt. Die Transformationsvorschrift zwischen beiden Koordinatensystemen ist durch die Eulerschen Richtungskosinusmatrizen gegeben (siehe z.B. [Lef86]).

Diese Transformation ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn die betrachteten molekularen Zustände stationär bezüglich der Rotation des Moleküls sind. Um dies abzuschätzen, muß die klassische Rotationsperiode τ_R des betrachteten Rotationsvibrationsniveaus mit der natürlichen Lebensdauer $\tau_{\text{nat}} \approx 12$ ns [Bau84] des elektronischen Zustands $A^1\Sigma_u^+$ verglichen werden. τ_R erhält man aus der Rotationskonstanten B_v über die Relation $h/\tau_R = 2B_v\sqrt{J(J+1)}$. Hier soll der Zeeman-Effekt asymptotischer Vibrationsniveaus ($v'_A \geq 176$) des A-Zustands von Na_2 für den kleinen Drehimpuls ($J'_A = 1$) beschrieben werden. In diesem Fall erhält man $\tau_R > 48$ ns $\approx 4\tau_{\text{nat}}$. Die Ursache hierfür ist das enorm große Trägheitsmoment $\theta = \mu R^2$ dieser Moleküle wegen der großen Kernabstände von $\langle R \rangle \approx 100$ Å.

Aus dieser Abschätzung geht hervor, daß die Rotation des Moleküls nicht stationär ist. Eine Transformation mittels Richtungskosinusmatrizen erscheint also nicht sinnvoll. Es wird deshalb der sehr einfache Ansatz eines nichtrotierenden Moleküls gemacht, der davon ausgeht, daß die Molekülachse während der Wechselwirkung mit dem Magnetfeld räumlich fest steht. Man kann dann ein gemeinsames Koordinatensystem so wählen, daß die Molekülachse parallel zu \vec{e}_z ist, das Magnetfeld in der x-z-Ebene liegt und θ den Winkel zwischen Magnetfeld und Molekülachse angibt. Dieser Winkel wird für verschiedene Moleküle unterschiedlich sein, bleibt aber für jedes einzelne Molekül während der Wechselwirkungszeit konstant. Die Berechnung von Energieniveaus wird deshalb für feste Winkel θ durchgeführt, um schließlich ein Ensemblemittel über die beobachtete Winkelverteilung durchzuführen.

Für gegebenen Winkel θ lassen sich die Skalarprodukte in Gleichung (2.21) leicht angeben, und man erhält:

$$H_{\text{Zee}}(R) = \frac{\mu_B B}{\hbar} \sum_{i=A,B} ((g_l l_{z,i} + g_s s_{z,i}) \cos \theta + (g_l l_{x,i} + g_s s_{x,i}) \sin \theta) \quad (2.22)$$

In der Basis (2.3) lassen sich die Matrixelemente von $l_{x,i}, l_{z,i}, s_{x,i}$ bzw. $s_{z,i}$ angeben. Man erhält z.B.

$$\begin{aligned} & \langle (l_A s) j_A, m_{j_A} | \langle (l'_B s) j'_B, m'_{j_B} | \langle I', m'_I | l_{z,A} | (l''_A s) j''_A, m''_{j_A} \rangle | (l'''_B s) j'''_B, m'''_{j_B} \rangle | I', m'_I \rangle \\ & = \delta_{II'} \delta_{m_I m'_I} \delta_{l'_B l''_B} \delta_{j'_B j''_B} \delta_{m'_{j_B} m''_{j_B}} (-1)^{j_A - m_{j_A}} \begin{pmatrix} j_A & 1 & j''_A \\ -m_{j_A} & 0 & m''_{j_A} \end{pmatrix} \langle (l_A s) j_A | l_A^{(1)} | (l''_A s) j''_A \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

oder

$$\begin{aligned} & \langle (l_A s) j_A, m_{j_A} | \langle (l'_B s) j'_B, m'_{j_B} | \langle I', m'_I | l_{x,A} | (l''_A s) j''_A, m''_{j_A} \rangle | (l'''_B s) j'''_B, m'''_{j_B} \rangle | I', m'_I \rangle \\ & = \delta_{II'} \delta_{m_I m'_I} \delta_{l'_B l''_B} \delta_{j'_B j''_B} \delta_{m'_{j_B} m''_{j_B}} (-1)^{j_A - m_{j_A}} \\ & \quad \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} j_A & 1 & j''_A \\ -m_{j_A} & 1 & m''_{j_A} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} j_A & 1 & j''_A \\ -m_{j_A} & -1 & m''_{j_A} \end{pmatrix} \right] \langle (l_A s) j_A | l_A^{(1)} | (l''_A s) j''_A \rangle \end{aligned} \quad (2.24)$$

wobei jeweils die Phasenkonvention aus [Edm64] verwendet wurde. Das reduzierte Matrixelement in Gl. (2.24) läßt sich auswerten zu

$$\langle (l_A s) j_A || l_A^{(1)} || (l_A'' s) j_A'' \rangle = (-1)^{l_A + s + j_A'' + 1} \sqrt{(2j_A + 1)(2j_A'' + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} l_A & j_A & s \\ j_A'' & l_A'' & 1 \end{array} \right\} \langle l_A || l_A^{(1)} || l_A'' \rangle \quad (2.25)$$

mit

$$\langle l_A || l_A^{(1)} || l_A'' \rangle = \delta_{l_A l_A''} \sqrt{(2l_A + 1)(l_A + 1)l_A} \quad (2.26)$$

Entsprechendes gilt für den Spin-Anteil in Gl. (2.22) mit analogem reduzierten Matrixelement,

$$\langle (l_A s) j_A || s_A^{(1)} || (l_A'' s) j_A'' \rangle = \delta_{l_A l_A''} (-1)^{l_A + s + j_A + 1} \sqrt{(2j_A + 1)(2j_A'' + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} s & j_A & l_A \\ j_A'' & s & 1 \end{array} \right\} \langle s || s_A^{(1)} || s \rangle \quad (2.27)$$

wobei für $s = 1/2$ gilt:

$$\langle s || s_A^{(1)} || s \rangle = \sqrt{3/2} \quad (2.28)$$

Insgesamt erhält man somit für Atom A:

$$\begin{aligned} & \langle (l_A s) j_A, m_{j_A} | \langle (l_B' s) j_B', m_{j_B}' | \langle I', m_I' | H_{Zee,A} | (l_A'' s) j_A'', m_{j_A}'' \rangle | (l_B''' s) j_B''', m_{j_B}''' \rangle | I', m_I' \rangle \quad (2.29) \\ & = \delta_{II'} \delta_{m_I m_I'} \delta_{l_A l_A''} \delta_{l_B' l_B'''} \delta_{j_B' j_B'''} \delta_{m_{j_B}' m_{j_B}'''} (-1)^{j_A - m_{j_A} + l_A + 1} \frac{\mu_B B}{\hbar} \sqrt{(2j_A + 1)(2j_A'' + 1)} \\ & \cdot \left(\cos \theta \begin{pmatrix} j_A & 1 & j_A'' \\ -m_{j_A} & 0 & m_{j_A}'' \end{pmatrix} + \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} j_A & 1 & j_A'' \\ -m_{j_A} & 1 & m_{j_A}'' \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} j_A & 1 & j_A'' \\ -m_{j_A} & -1 & m_{j_A}'' \end{pmatrix} \right] \right) \\ & \cdot \left((-1)^{j_A'' + s} g_l \sqrt{(2l_A + 1)(l_A + 1)l_A} \left\{ \begin{array}{ccc} l_A & j_A & s \\ j_A'' & l_A'' & 1 \end{array} \right\} + (-1)^{j_A + s} g_s \sqrt{3/2} \left\{ \begin{array}{ccc} s & j_A & l_A \\ j_A'' & s & 1 \end{array} \right\} \right) \end{aligned}$$

Die Matrixelemente für Atom B erhält man durch Austausch von $(A \leftrightarrow B)$, (\leftrightarrow') sowie $('' \leftrightarrow ''')$ auf der rechten Seite von Gleichung (2.29).

Wie an den 3j-Symbolen in Gleichung (2.29) zu erkennen ist, koppelt H_{Zee} Zustände mit unterschiedlichen m_{j_A} bzw. m_{j_B}' und somit auch $\Omega_F = m_{j_A} + m_{j_B}' + m_I$. Nur für $\theta=0$ bleibt die Block-Diagonalität von H_{el} erhalten, im allgemeinen Fall muß aber der komplette Raum aller 384 Basiszustände diagonalisiert werden. Betrachtet man jedoch analog zu Abschnitt 2.2 die Größenordnungen der verschiedenen Beiträge in Tab. 2.1, so erkennt man, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung alle anderen Wechselwirkungen insbesondere auch die Zeeman-Wechselwirkung für $R > 40 \text{ \AA}$ dominiert. Deshalb wird ein Ansatz gewählt, der die Zeeman-Wechselwirkung nur im Unterraum der 128 Zustände der unteren Spin-Bahn-Asymptote berücksichtigt. Das Vorgehen ist dabei völlig analog zum Einbau der Rotation in Abschnitt 2.2, nur daß hier der Unterraum für den Einbau der störenden Wechselwirkung mit 128 Zuständen deutlich größer gewählt werden muß. Der Grund dafür ist, daß die Zeeman-Wechselwirkung bei einem Magnetfeld von $B=2200 \text{ G}$ schon bei Abständen von etwa 100 \AA in dieselbe Größenordnung kommt wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, während dies für

die Rotation erst bei weit größeren Abständen der Fall ist. Man kann sich deshalb zur Beschreibung des Zeeman-Effekts nicht auf den Unterraum des A-Zustands beschränken.

Für die g -Faktoren für Spin und Bahnbewegung des Elektrons werden die Werte $g_s = 2$ und $g_l = 1$ verwendet. Dies führt auf Landé- g -Faktoren von 2, 2/3 bzw. 4/3 für die atomaren Niveaus $3s^2S_{1/2}$, $3p^2P_{1/2}$ bzw. $3p^2P_{3/2}$, was nur wenig von den experimentellen Werten $g_j(^2S_{1/2}) = 2.0022960(7)$, $g_j(^2P_{1/2}) = 0.66581(12)$ bzw. $g_j(^2P_{3/2}) = 1.3344(4)$ [Ari77] abweicht. Die Abweichungen liegen in der Größenordnung von $\Delta g_j \approx 0.002$, was wenigen kHz/G entspricht und damit in derselben Größenordnung liegt wie die vernachlässigte Kopplung der Kernspins an das Magnetfeld.

Adiabatische Potentiale

Als Resultat erhält man für gegebenes Magnetfeld B und gegebenem Winkel θ zwischen Magnetfeld und Molekülachse adiabatische Potentiale. Beispiele sind in Abb. 2.4 gezeigt. Abb. 2.4b und c zeigen Potentiale für $B=2200$ G, aber verschiedene Winkel θ . In Abb. 2.4b ist $\theta=90^\circ$, wogegen in Abb. 2.4c $\theta = 0^\circ$ beträgt. Zum Vergleich ist in Abb. 2.4a der feldfreie Fall $B=0$ gezeigt, wo die Potentiale natürlich nicht von θ abhängen.

Vergleicht man zunächst Abb. 2.4a und b, so fällt auf, daß die Potentiale des A-Zustands im Magnetfeld mit zunehmendem Kernabstand immer weiter auffächern. Dies ist dadurch zu erklären, daß der A-Zustand bei Kernabständen von $R \approx 100 \text{ \AA}$ aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung keine reine $^1\Sigma_u^+$ - bzw. 0_u^+ -Symmetrie besitzt (siehe Tab. 2.2) und deshalb Zeeman-Effekt zeigt.

Zudem erkennt man, daß der A-Zustand im Magnetfeld insgesamt zu niedrigeren Energien verschoben ist. Dies erklärt sich dadurch, daß der A-Zustand über das Magnetfeld mit benachbart liegenden elektronischen Zuständen wechselwirkt und deshalb als energetisch niedrigster Eigenzustand weiter zu niedrigeren Energien verschoben wird (vgl. zweite Ordnung Störungsrechnung). Asymptotisch korreliert der A-Zustand zu den energetisch niedrigsten atomaren Zeeman-Niveaus $3s^2S_{1/2}(m_j = 1/2) + 3s^2P_{1/2}(m_j = 1/2)$ an dieser Asymptote.

Beim Vergleich von Abb. 2.4b und c fällt zunächst auf, daß sich die $1_{u/g}$ -Zustände sehr unterschiedlich verhalten. Während sie in Abb. 2.4b kaum mehr aufgespalten sind als für $B=0$, ist die Aufspaltung in Abb. 2.4c sehr viel größer. Dies liegt daran, daß bei einem 1-Zustand das magnetische Moment der Elektronen parallel zur Molekülachse steht und deshalb natürlich die Zeeman-Aufspaltung sehr stark vom Winkel θ zwischen Molekülachse und Magnetfeld abhängt. Wie man in Abb. 2.4c erkennt, führt diese große Aufspaltung dazu, daß eine Komponente des 1_g -Zustands den A-Zustand kreuzt. Bei genauerem Hinsehen sind diese Kreuzungen jedoch durch die Hyperfeinwechselwirkung vermieden, so daß der A-Zustand adiabatisch weiterhin der energetisch tiefste Zustand bleibt.

Die Frage, ob diese Kreuzungen adiabatisch oder diabatisch durchlaufen werden, ist hier

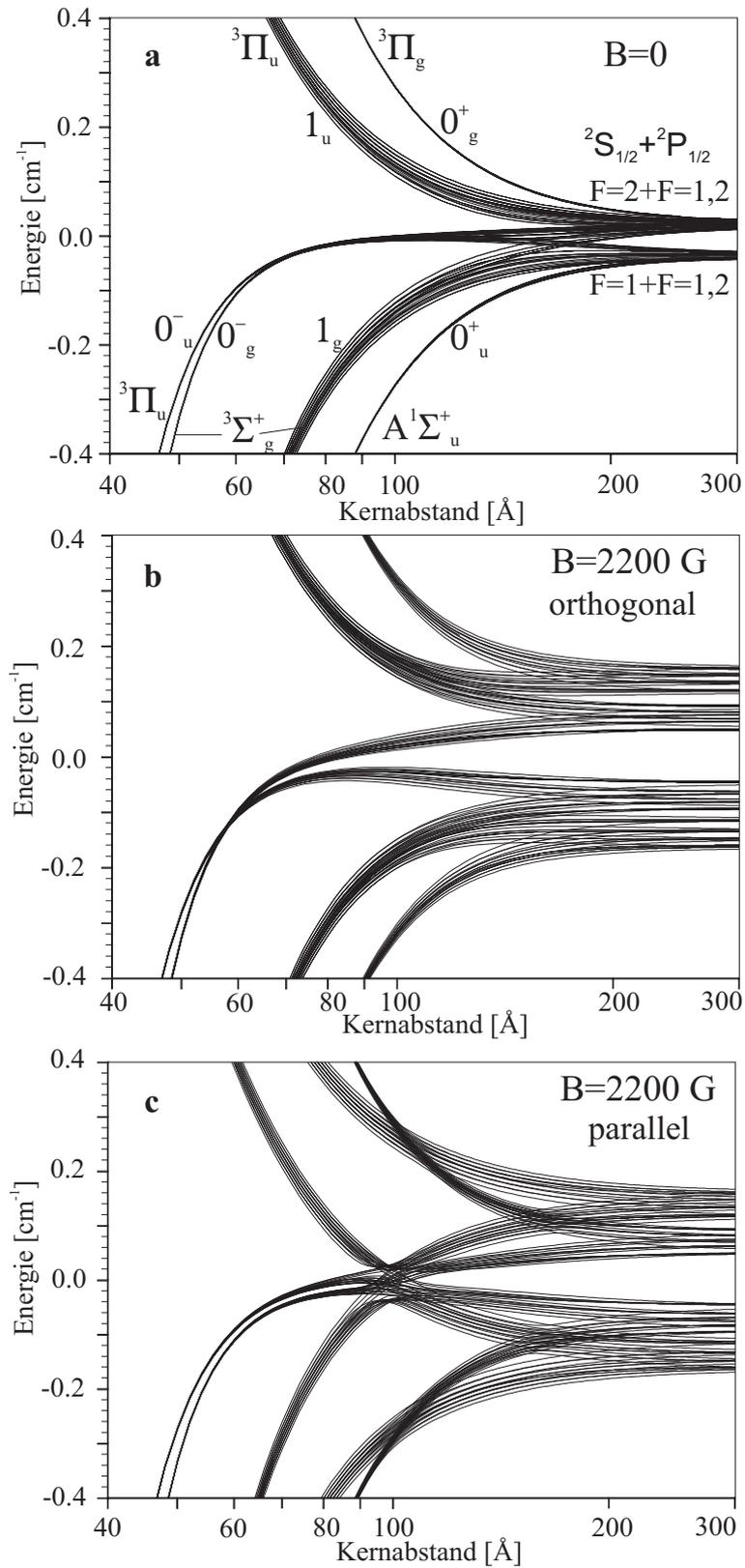


Abbildung 2.4: Adiabatische Potentiale für ein nicht-rotierendes Molekül: **a** ohne Magnetfeld, **b** $B=2200$ G, $\theta=90^\circ$, **c** $B=2200$ G, $\theta=0$

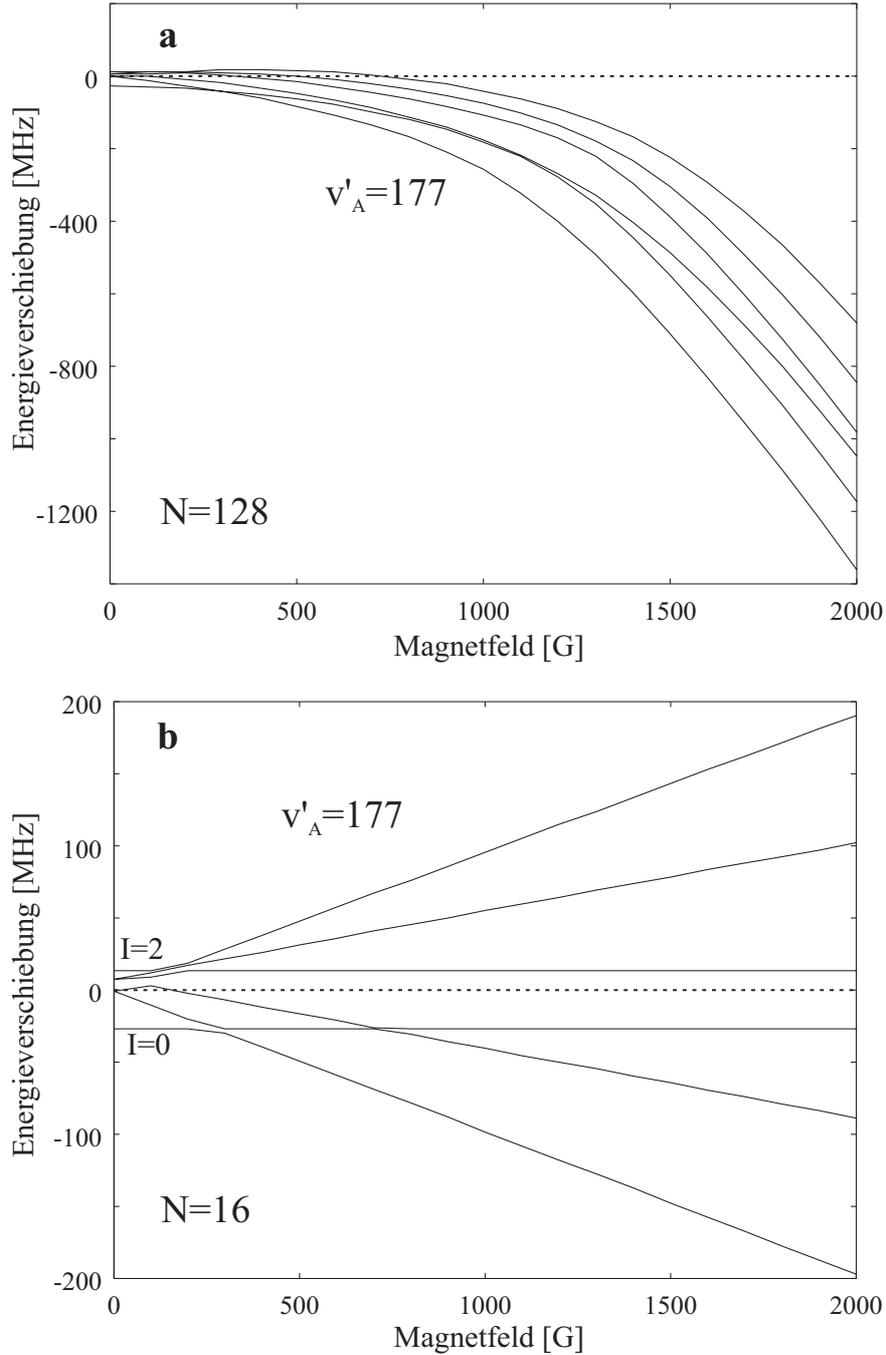


Abbildung 2.5: Magnetfeldabhängigkeit des Vibrationsniveaus $v'_A=177$ ($J'_A=0$) für $\theta=0$. **a** Simulation mit 128 Basiszuständen, **b** Simulation mit den 16 Eigenzuständen des A-Zustands. Die Lage des Energienullpunkts ist durch den Linienschwerpunkt für $B=0$ gegeben.

sehr viel schwieriger zu beantworten, als im Abschnitt 2.2.1. Dies liegt vor allem daran, daß hier nicht nur jeweils zwei Zustände in einem engen Kernabstandsbereich miteinander koppeln, sondern meist mehrere Zustände beteiligt sind, was in einem Landau-Zener-Modell nur schwer zu berücksichtigen ist. Eine sehr aufwendige Analyse dieser Kreuzungen lohnt sich an dieser Stelle aber nicht, da die dem Modell zugrunde liegende Näherung eines nicht-

rotierenden Moleküls keine präzisen Ergebnisse erwarten läßt. In den Simulationen werden deshalb der Einfachheit halber die adiabatischen Potentialen verwendet. Bei der Diskussion der Ergebnisse muß dies berücksichtigt werden.

Vergleicht man Abb. 2.4b und c weiter, so erkennt man, daß in Abb. 2.4c der A-Zustand unterhalb der Kreuzungsregion weniger aufgespalten und weniger weit verschoben ist als in Abb. 2.4b.

Diese so gewonnenen Potentiale werden bei etwa 40 Å, wo die Aufspaltung nur noch wenige MHz beträgt, mit einem RKR-Potential [Tie96] verknüpft. Die Rotation wird laut Gl. (2.17) berücksichtigt. Die Bewegungsgleichung für die Radialbewegung der Kerne wird semiklassisch gelöst. Man erhält dann die Vibrationsserie $E_{v'_A,i}(B, \theta)$, für gegebenes B und θ , wobei der Index i die verschiedenen Zeeman-Unterniveaus des A-Zustands bezeichnet.

Als ein Beispiel ist in Abb. 2.5a die Magnetfeldabhängigkeit von $E_{v'_A=177,i}(B, \theta=0)$ für $J'_A=1$ gezeigt. Man erkennt eine mit dem Magnetfeld zunehmende Aufspaltung, sowie eine Verschiebung des Linienschwerpunkts, wobei die Aufspaltung etwa proportional zum Magnetfeld erfolgt, während die Verschiebung etwa dem Quadrat des Magnetfelds folgt.

Während in Abb. 2.5a bei der Berechnung der Zeeman-Wechselwirkung alle 128 Eigenzustände der unteren Feinstrukturasymptote berücksichtigt wurden, zeigt Abb. 2.5b zum Vergleich eine Simulation, wo nur die 16 Eigenzustände des A-Zustands berücksichtigt sind. Dabei unterscheiden sich die beiden Simulationen nur im Einbau der Zeeman-Wechselwirkung. Alle anderen Wechselwirkungen wurden bei beiden Simulationen im vollen Raum aller 384 zu 3s+3p korrelierenden Zustände diagonalisiert. In Abb. 2.5b ergibt sich eine in sehr guter Näherung zum Magnetfeld proportionale Aufspaltung, die aus der schon ohne Magnetfeld vorhandenen, starken Beimischung anderer elektronischer Zustände zum A-Zustand resultiert. Die Größe dieser Aufspaltung ändert sich aber durch zusätzliche durch das Magnetfeld induzierte Beimischungen. Die Verschiebung des Linienschwerpunkts fehlt hier natürlich ganz. Dies belegt nochmals die Notwendigkeit einer größeren Basis zum Einbau des Zeeman-Effekts.

Mittelung über θ

Um diese Resultate mit experimentellen Beobachtungen vergleichen zu können, muß nun noch das Ensemblemittel über verschiedene Orientierungen der Molekülachse bezüglich des Magnetfelds gebildet werden. Dabei muß man beachten, daß für die Laseranregung ein $\Sigma-\Sigma$ -Übergang benutzt wird, bei dem das Übergangsdipolmoment parallel zur Molekülachse ist. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit ein Molekül anzuregen proportional zu $\cos^2 \alpha$, wenn α den Winkel zwischen der (linearen) Laserpolarisation und der Molekülachse angibt. Im Experiment wird die Laserpolarisation bezüglich der Magnetfeldachse angegeben. Für π -Polarisation gilt dann $\alpha = \theta$ und für σ -Polarisation $\alpha = \pi/2 - \theta$. Das Ensemblemittel wird

deshalb wie folgt gebildet:

$$E_{v'_A,i}(B)_\pi = \frac{3}{2} \int_0^\pi E_{v'_A,i}(B, \theta) \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta \quad (2.30)$$

bzw.

$$E_{v'_A,i}(B)_\sigma = \frac{3}{4} \int_0^\pi E_{v'_A,i}(B, \theta) \sin^3 \theta \, d\theta \quad (2.31)$$

Solange die Energieniveaus unterhalb der oben diskutierten vermiedenen Kreuzungen liegen, kann die Winkelabhängigkeit in $E_{v'_A,i}(B, \theta)$ durch die π -periodische Funktion

$$E_{v'_A,i}(B, \theta) \approx E_{v'_A,i}(B, 0) \cos^2 \theta + E_{v'_A,i}(B, \pi/2) \sin^2 \theta \quad (2.32)$$

genähert werden. Dies wurde anhand mehrerer Beispiele überprüft und reduziert deutlich den Rechenaufwand, da dann die adiabatischen Potentiale nur für zwei verschiedene Winkel berechnet werden müssen. Oberhalb der vermiedenen Kreuzungen werden die Potentiale für 6 verschiedene Winkel zwischen 0 und $\pi/2$ berechnet. Dazwischen wird dann linear interpoliert und zudem wird die Symmetrieeigenschaft ($E_{v'_A,i}(B, \pi - \theta) = E_{v'_A,i}(B, \theta)$) benutzt.

Die so erhaltenen Ergebnisse werden in Abschnitt 6.2 mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

Kapitel 3

Beschreibung der Grundzustandsasymptote 3s+3s

Eine ab initio-Beschreibung des asymptotischen Verlaufs des Grundzustands ist in mehrerlei Hinsicht schwieriger als an der Asymptote 3s+3p. Der Grund dafür ist, daß es hier keine resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung gibt und damit der langreichweitige Potentialverlauf durch das wesentlich kurzreichweitigere van der Waals-Potential C_6/R^6 gegeben ist, wenn man von der sehr schwachen magnetischen Spin-Spin-Wechselwirkung absieht. Dies führt dazu, daß hier nur etwa 5 Vibrationsniveaus bis zu Kernabständen $R > 10 \text{ \AA}$ reichen und nur eines bis $R > 20 \text{ \AA}$, ganz anders als im Fall des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustandes, wo etwa 85 im Experiment aufgelöste Vibrationsniveaus bis $R > 10 \text{ \AA}$ und noch 50 dieser Niveaus bis $R > 20 \text{ \AA}$ reichen. Dabei wurden jeweils die äußeren klassischen Umkehrpunkte betrachtet.

Deshalb genügt es hier nicht, sich auf die Beschreibung des Potentialverlaufs für $R > 40 \text{ \AA}$ zu beschränken, sondern man muß wenigstens schon bei 10 \AA beginnen. Dort spielen aber, wie in Tabelle 3.1 zu sehen, noch eine ganze Reihe von Dispersionsbeiträgen, sowie die Austauschwechselwirkung eine Rolle. Die Dispersionskoeffizienten sowie die Austauschwechsel-

$R[\text{\AA}]$	C_6/R^6	C_8/R^8	C_{10}/R^{10}	E_{Ex}	E_{HFS}
10	-7.51	-1.51	-0.42	0.22	
20	-0.12	$-5.9 \cdot 10^{-3}$	$-4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-10}$	
30	-0.010	$-2.3 \cdot 10^{-4}$	$-7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-19}$	
50	$-4.8 \cdot 10^{-4}$	$-3.9 \cdot 10^{-6}$	$-4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-38}$	
ges.					0.022

Tabelle 3.1: Vergleich verschiedener Wechselwirkungen an der Asymptote 3s+3s des Na_2 . Alle Energien sind in cm^{-1} angegeben. Verwendete Koeffizienten: $C_6 = -7.508 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^6$ [Kha97], $C_8 = -1.506 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^8$, $C_{10} = -4.170 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^{10}$ [Mar94], $E_{\text{Ex}} = AR^\gamma e^{-2\alpha R}$ mit $A = 8690 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^{-\gamma}$, $\gamma = 5.504$, $2\alpha = 2.3251 \text{ \AA}^{-1}$ [Had96]. Die Hyperfeinwechselwirkung ist unabhängig vom Kernabstand durch $A_1(s_{1/2}, s_{1/2}) = 664.3597983(4) \text{ MHz}$ [Bec74] gegeben, wobei allerdings bei kleinen Kernabständen aufgrund der Austauschwechselwirkung mit kleinen Abweichungen zu rechnen ist.

wirkung müssen ab initio-Rechnungen entnommen werden. Die Fehler dieser Koeffizienten liegen bei mindestens einigen Prozent, sind aber meist nicht genau bekannt. Experimentell sind diese Größen nur schwer zugänglich, da immer nur die Summe aller Beiträge beobachtet werden kann. Es ist deshalb nicht möglich, in diesem Kernabstandsbereich ein quantitativ ähnlich exaktes Potential anzugeben wie im Fall des A-Zustands für $R > 40 \text{ \AA}$. Um die Struktur der beobachteten Spektren zu erklären, ist es aber trotzdem sinnvoll, sich den qualitativen Verlauf dieser Potentiale zu beschaffen. Dieser hängt nur wenig vom genauen Wert der verwendeten Koeffizienten ab.

3.1 Adiabatische Potentiale

Zur Berechnung der adiabatischen Potentiale wird eine zu Gl. (2.3) analoge Basis

$$|\Psi\rangle = |(l_A s)j_A, m_{j_A}\rangle |(l'_B s)j'_B, m'_{j_B}\rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle \quad (3.1)$$

verwendet, die wegen $l_A = l'_B = 0$ und $j_A = j'_B = 1/2$ im folgenden kürzer geschrieben werden soll:

$$|\Psi\rangle = |m_{j_A}, m'_{j_B}\rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle \quad (3.2)$$

Diese Basis besteht aus 64 Basisvektoren für $I_A = I_B = 3/2$ bei ^{23}Na .

Der adiabatische elektronische Hamiltonoperator ist gegeben durch:

$$H_{\text{el}}(R) = \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} + H_{\text{ex}} + H_{\text{HFS}} \quad (3.3)$$

Die ersten drei Summanden sind im betrachteten Raum der Zustände $3s+3s$ proportional zur Einheitsmatrix.

Die Matrixelemente der Austauschwechselwirkung lassen sich wie folgt angeben:

$$\langle m_{j_A}, m'_{j_B} | \langle I', m'_I | H_{\text{ex}} | m''_{j_A}, m'''_{j_B} \rangle | I', m'_I \rangle = \delta_{II'} \delta_{m_I m'_I} \delta_{m_{j_A}, m''_{j_B}} \delta_{m'_{j_B}, m'''_{j_A}} V_{\text{ex}}(R) \quad (3.4)$$

Sie ist in der verwendeten Basis nicht-diagonal. Diagonalisieren von H_{ex} führt auf die Eigenvektoren

$$|\psi\rangle_{T(+1)} = | +1/2, +1/2 \rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle \quad (3.5)$$

$$|\psi\rangle_{T(-1)} = | -1/2, -1/2 \rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle \quad (3.6)$$

$$|\psi\rangle_{T(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (| +1/2, -1/2 \rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle + | -1/2, +1/2 \rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle) \quad (3.7)$$

$$|\psi\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (| +1/2, -1/2 \rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle - | -1/2, +1/2 \rangle |(I_A I_B)I, m_I\rangle) \quad (3.8)$$

Die ersten drei Eigenvektoren entsprechen den Triplett-Zuständen mit Eigenenergien $E_T = +V(R)$, während der letzte Vektor Singulett-Charakter hat ($E_S = -V(R)$). $V_{\text{ex}}(R)$ kann approximiert werden durch die Funktion [Had96]:

$$V_{\text{ex}}(R) = AR^\gamma e^{-2\alpha R} \quad (3.9)$$

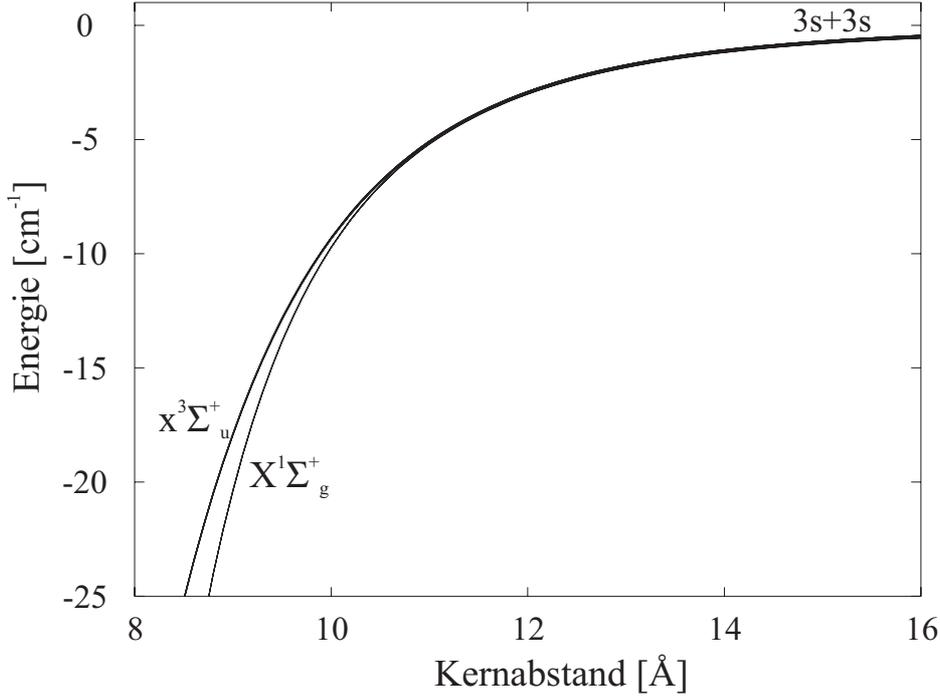


Abbildung 3.1: Adiabatische Potentiale an der Grundzustandsasymptote

Die Hyperfeinwechselwirkung H_{HFS} in der Basis (3.2) kann Abschnitt 2.1 entnommen werden.

Alle hier aufgeführten Wechselwirkungen koppeln nicht Zustände mit verschiedenem F , wenn $\hat{F} = \hat{j}_A + \hat{j}_B + \hat{I}$ den Gesamtdrehimpuls des Moleküls ohne die Rotation \hat{l} bezeichnet. (Die hier verwendete Notation entspricht nicht derjenigen in Abschnitt 2.2, wo \hat{F} den Gesamtdrehimpuls inklusive Rotation angab.) Dies gilt nicht, wenn auch die Spin-Spin-Wechselwirkung und die Beiträge zweiter Ordnung Störungsrechnung der Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Diese Wechselwirkungen sind jedoch im Fall von Natrium sehr schwach und sollen hier vernachlässigt werden.

Diagonalisieren von $H_{\text{el}}(R)$ führt auf adiabatische Potentiale. Diese sind in Abb. 3.1 dargestellt. Man erkennt bei kleinen Kernabständen die Aufspaltung in einen Singulett- und einen Triplett-Zustand, da in diesem Bereich die Austauschwechselwirkung gegenüber der Hyperfeinwechselwirkung überwiegt. Für $R > 12 \text{ \AA}$ dominiert jedoch die Hyperfeinwechselwirkung, und es findet ein Umkoppeln statt. Dieser Bereich ist in Abb. 3.1 jedoch graphisch nicht aufgelöst.

Um dies detaillierter zu zeigen, wurde in Abb. 3.2 die reine Triplettenergie $C_6/R^6 + C_8/R^8 + C_{10}/R^{10} + V_{\text{ex}}(R)$ subtrahiert. Zusätzlich wurde der gesamte Raum in zwei Unterräume unterschiedlicher Gesamtparität (+ in 3.2a / - in 3.2b) zerlegt, die aufgrund der Symmetrie des homonuklearen Moleküls nicht miteinander koppeln. Wegen des bosonischen Charakters von ^{23}Na koppelt der Unterraum + mit geradem Rotationsdrehimpuls l und der

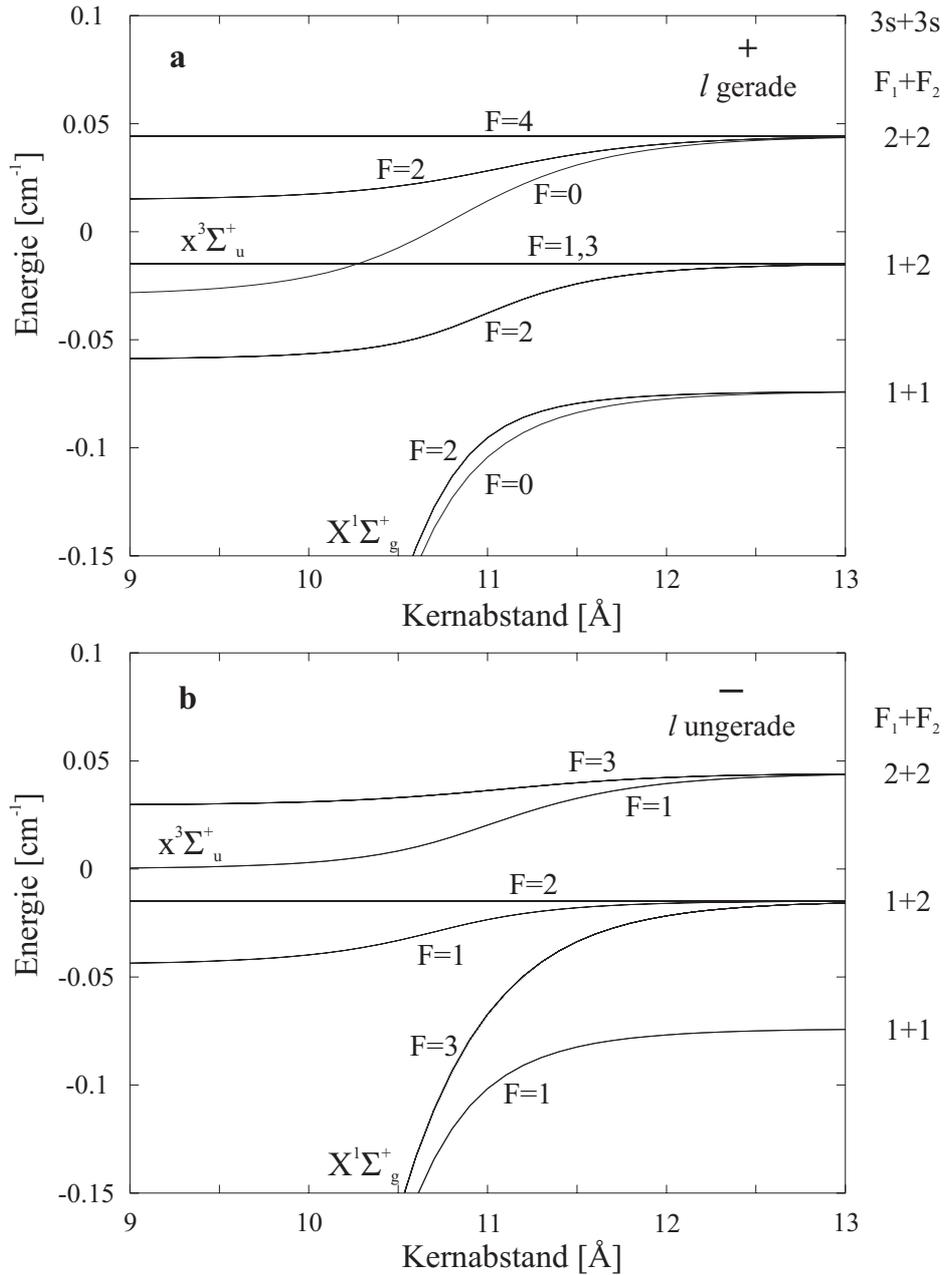


Abbildung 3.2: Adiabatische Potentiale an der Asymptote $3s+3s$, bezogen auf die reine Triplettenenergie (siehe Text). F bezeichnet die in dieser Näherung exakte Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses ohne Rotation. **a** stellt den Unterraum mit Gesamtparität $+$ dar, **b** den Unterraum mit Parität $-$.

Unterraum $-$ mit ungeradem l .

In beiden Abbildungen erkennt man die Dominanz der Austauschwechselwirkung für $R < 10 \text{ \AA}$, die die Singulettpotentiale in diesem Kernabstandsbereich klar von den Triplettenpotentialen separiert. Ebenso erkennt man für $R > 12 \text{ \AA}$ die Dominanz der atomaren Hyperfeinstruktur. Dazwischen findet in einem sehr schmalen Kernabstandsbereich ein Umkoppeln statt.

In Abb. 3.2a korrelieren beide Singulettpotentiale ($F=0$ und $F=2$) zur untersten Hyperfeinasymptote ($F_1=1$)+(F₂=1). Dasselbe gilt für das Singulettpotential $F=1$ in Abb. 3.2b. Dagegen korreliert hier $F=3$ zur Asymptote ($F_1=1$)+(F₂=2). Deswegen erwartet man für ungerade l eine größere Hyperfeinaufspaltung des Singulettpotentials als für gerade l .

Im verwendeten experimentellen Schema können nur Zustände beobachtet werden, die einen dipolerlaubten Übergang zum $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand besitzen. Für $R < 10$ Å können deshalb nur die praktisch reinen Singulettzustände beobachtet werden. Für $R > 12$ Å erhalten aber auch einige Triplettzustände durch die Hyperfeinwechselwirkung signifikante Singulettanteile und werden deshalb beobachtbar. Dies gilt aber nicht für die Zustände $F=1, 3$ und $F=4$ in Abb. 3.2a und den Zustand $F=2$ in Abb. 3.2b, die den reinen Triplettcharakter behalten. Der Grund dafür ist, daß es zu diesen Zuständen keinen weiteren Zustand mit selbem F und derselben Parität gibt und diese deshalb nicht an andere Zustände koppeln. Zustände mit reinem Singulettcharakter gibt es für $R > 12$ Å nicht.

Adiabasie

In diesem Abschnitt soll abgeschätzt werden, ob die Kernbewegung in der Umkopplungsregion zwischen Austauschwechselwirkung und Hyperfeinwechselwirkung "rein" adiabatisch erfolgt oder ob nicht-adiabatische Beiträge zu erwarten sind. Dazu soll das Landau-Zener-Modell [Lan79] benutzt werden.

Zur Bestimmung diabatischer Potentiale wird der elektronische Hamiltonoperator ohne Hyperfeinstruktur

$$H_{\text{el, dia}}(R) = \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} + H_{\text{ex}} \quad (3.10)$$

diagonalisiert. Die Hyperfeinwechselwirkung wird dazu jeweils nur in den Unterräumen Singulett und Triplett berücksichtigt, d.h. Singulett und Triplett werden nicht gemischt.

In Abb. 3.3 sind die so definierten diabatischen Potentiale für den Unterraum mit Gesamtparität $+$ zusammen mit den entsprechenden adiabatischen Potentialen wie oben beschrieben dargestellt. Bei kleinen Kernabständen entsprechen die diabatischen Potentiale den adiabatischen Potentialen. Man erhält ein Singulett-Potential ohne Hyperfeinaufspaltung und ein in mehrere Hyperfeinkomponenten aufgespaltenes Triplett-Potential. Mit zunehmendem Kernabstand wird die Austauschwechselwirkung kleiner. Wenn sie vergleichbar mit der Hyperfeinwechselwirkung ist, kreuzen im diabatischen Bild die niederenergetischen Komponenten des Triplettpotentials das Singulettpotential. Diese Kreuzung ist im adiabatischen Bild vermieden durch die Hyperfeinkopplung (V_{12}). Die Steigungsdifferenz $\Delta \frac{dE}{dR}$ der kreuzenden diabatischen Potentiale ist durch die Steigung von V_{ex} bei dem Kernabstand R_k mit $V_{\text{ex}}(R_k) = E_{\text{HFS}}$ gegeben. Zur Berechnung der Geschwindigkeit v in der Kopplungsregion wird eine kinetische Energie $E_{\text{kin}} \approx -V(R_k)$ entsprechend der potentiellen Energie an der Stelle R_k verwendet, was der kinetischen Energie von Energieniveaus in direkter Umgebung der Asymptote entspricht.

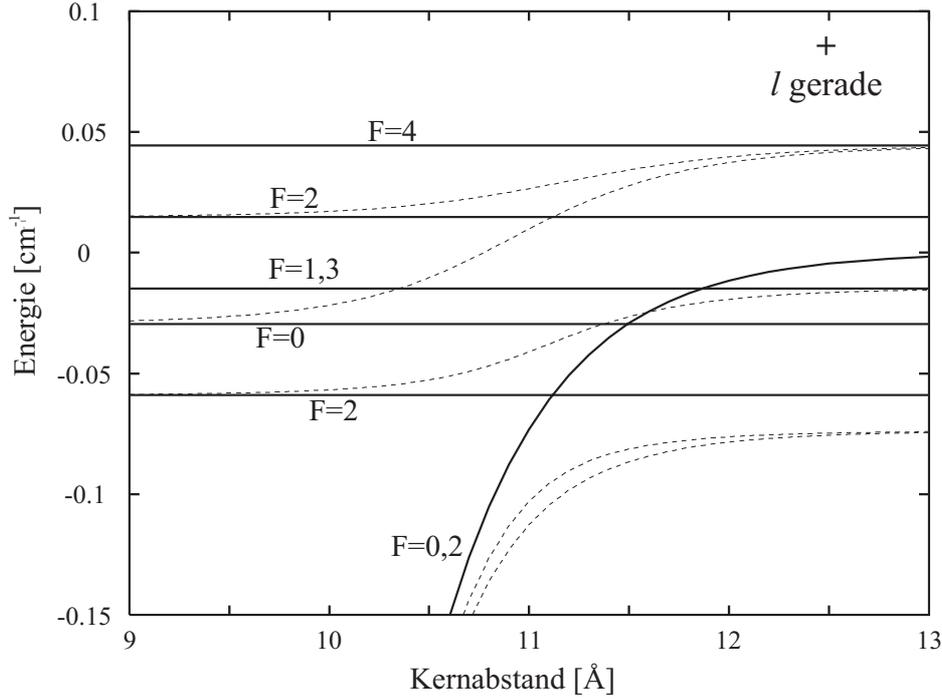


Abbildung 3.3: Diabatische Potentiale an der Asymptote $3s+3s$ für Gesamtparität $+$ bezogen auf die reine Triplettenenergie. Gestrichelt sind zudem adiabatische Potentiale gezeigt (vgl. Abb. 3.2a).

In Tabelle 3.2 sind diese Werte zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Größen für Kopplungsregionen im Verlauf des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands, verursacht durch die Fein- und Hyperfeinwechselwirkung, aufgeführt. Vergleicht man die jeweils durch Hyperfeinwechselwirkung verursachten Kopplungsregionen, so fällt zunächst auf, daß das Umkoppeln beim $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand aufgrund der viel langreichweitigeren resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei deutlich größeren Kernabständen R_k stattfindet. Aus dem selben Grund ist die Steigungsdifferenz $\Delta \frac{dE}{dR}$ deutlich verschieden, so daß sich die Landau-Zener-Parameter $\epsilon_{LZ} = \frac{V_{12}^2}{\hbar v \Delta \frac{dE}{dR}}$ [Chi76] um drei Größenordnungen unterscheiden. Dies führt zu noch drastische-

Zustand	$X^1\Sigma_g^+$	$A^1\Sigma_u^+$	$A^1\Sigma_u^+$
Kreuzung	$V_{\text{ex}}(R_k)=E_{\text{HFS}}$	$C_3/R_k^3=E_{\text{HFS}}$	$C_3/R_k^3=E_{\text{SO}}$
$R_k[\text{Å}]$	10.7	220	33
$E_{\text{kin}}[\text{cm}^{-1}]$	6.0	0.059	17.2
$v[\text{m/s}]$	110	11	190
$V_{12}[\text{cm}^{-1}]$	0.059	0.059	17.2
$\Delta \frac{dE}{dR}[\text{cm}^{-1}/\text{Å}]$	0.1	$8 \cdot 10^{-4}$	1.6
ϵ_{LZ}	0.006	7.5	18
P_{dia}	0.96	$5 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{-50}$

Tabelle 3.2: Vergleich verschiedener Kopplungsregionen

ren Unterschieden in der Größe $P_{\text{dia}} = e^{-2\pi\epsilon_{\text{LZ}}}$, die die Wahrscheinlichkeit für diabatischen Durchlauf der Kopplungsregion angibt. Während P_{dia} des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands praktisch verschwindet, die Kopplung also rein adiabatisch zu behandeln ist, erhält man im Fall des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands $P_{\text{dia}} = 0.96$.

Diese Abschätzung zeigt, daß die Kopplungsregion an der Grundzustandsasymptote nicht rein adiabatisch behandelt werden kann. Da die oben vorgestellten diabatischen Potentiale sich aber, wie Abb. 3.3 zeigt, nicht nur in der Kopplungsregion, sondern auch für größere Kernabstände bis hin zur Asymptote von den adiabatischen Potentialen unterscheiden, kann die Kopplung jedoch nicht, wie im Landau-Zener-Modell vorausgesetzt, als lokal angesehen werden. Deshalb können diese Potentiale nicht in einfacher Weise zu einer quantitativen Auswertung nach Landau-Zener verwendet werden. Zudem muß beachtet werden, daß es auch Kopplungen zwischen drei Potentialen (zu $F=2$ für Parität + bzw. $F=1$ für -) gibt, was im Landau-Zener-Modell schwer zu berücksichtigen ist.

Die Kopplungsregion sollte deshalb mit gekoppelten Kanal-Rechnungen (coupled channel) behandelt werden [Ties96, Tsai97]. Da solche Rechnungen jedoch recht aufwendig sind, wurden sie nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Es besteht dazu eine Zusammenarbeit mit einer Gruppe am National Institute of Standards and Technology (NIST) in Gaithersburg, USA.

3.1.1 Bestimmung der Streulänge

In diesem Abschnitt soll ein einfacher Algorithmus [Cru98] diskutiert werden, der ausgehend von experimentell bestimmten Energieniveaus die Bestimmung der Streulänge zuläßt. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis des langreichweitigen Potentialverlaufs, der kurzreichweitige Ast wird nicht explizit benötigt. Der Einfachheit halber wird der langreichweitige Teil zunächst durch ein reines van der Waals-Potential approximiert.

Für $l=0$ (s-Wellen-Streuung) lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in einem gegebenem Potential $V(R)$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R)\right) \psi'(R) = E\psi'(R) \quad (3.11)$$

Das Potential $V(R)$ soll bei großen Kernabständen $R > R_C$ durch C_6/R^6 mit $C_6 < 0$ beschrieben werden. (Dabei ist R_C so zu wählen, daß zudem die Wellenfunktion für $E=0$ noch einige Knoten für $R > R_C$ besitzt.)

Für $R > R_C$ kann Gl. (3.11) dimensionslos dargestellt werden durch

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{x^6} + f\right) \psi(x) = 0 \quad (3.12)$$

wenn die Längen mit

$$\alpha = \left(\frac{-2\mu C_6}{\hbar^2}\right)^{1/4} \quad (3.13)$$

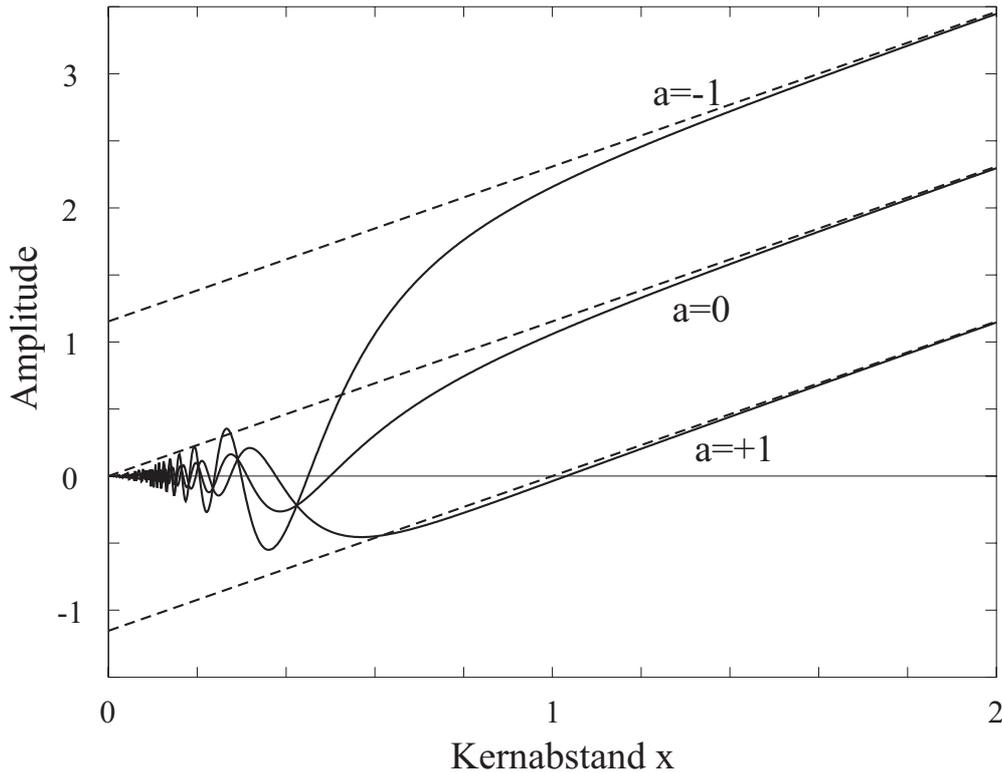


Abbildung 3.4: Beispiele von Streuwellenfunktionen mit unterschiedlicher Streulänge a . Die Asymptoten für $x \rightarrow \infty$ sind jeweils gestrichelt angegeben

und die Energien mit

$$\beta = \frac{\hbar^2}{2\mu\alpha^2} \quad (3.14)$$

skaliert werden zu $R = \alpha x$ und $E = \beta f$. Für Na_2 ergibt sich $\alpha = 47.6 \text{ \AA}$ und $\beta = 19.4 \text{ MHz}$ (mit C_6 aus [Kha97]).

Für $E = f = 0$ kann Gl. (3.12) durch Transformation auf die Besselsche Differentialgleichung analytisch gelöst werden und man erhält

$$\psi_0(x) = c_1 \sqrt{x} J_{\frac{1}{4}}\left(\frac{1}{2x^2}\right) + c_2 \sqrt{x} J_{-\frac{1}{4}}\left(\frac{1}{2x^2}\right) \quad (3.15)$$

wo J_n Besselsche Funktionen erster Art darstellen. Die Konstanten c_1 und c_2 sind durch Randbedingungen festzulegen. (Zum Lösen der Differentialgleichung (3.12) sowie an einigen anderen Stellen dieser Arbeit wurde das kommerzielle Programm "Maple V 3.0" [Map94] benutzt.) Beispiele solcher Lösungen sind in Abb. 3.4 gezeigt.

Die Streulänge a kann definiert werden als der x-Achsenabschnitt der Asymptote an die Wellenfunktion für große $x \rightarrow \infty$. Diese Asymptoten sind in Abb. 3.4 mit dargestellt. Um die Streulänge für Wellenfunktionen der Gl. (3.15) zu bestimmen, kann zur Bestimmung der Asymptote für $x \rightarrow \infty$ die Reihenentwicklung für kleine Argumente der Besselschen

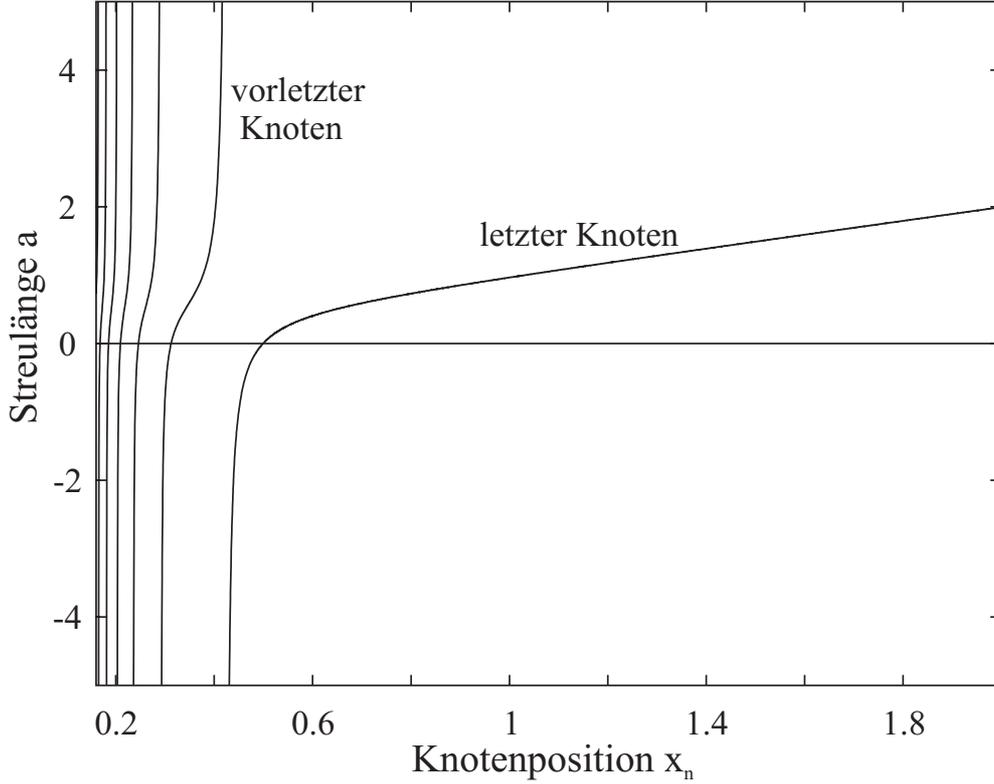


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Streulänge von der Lage der Knoten. Alle Abstände sind in Einheiten von $\alpha = 47.6 \text{ \AA}$ angegeben

Funktionen benutzt werden [Bro87], und man erhält:

$$\psi(x) \rightarrow c_1 \frac{2}{\pi} \Gamma(3/4) + c_2 \frac{\sqrt{2}}{\Gamma(3/4)} x + o((1/x)^3) \quad (3.16)$$

Daraus ergibt sich:

$$a = -\frac{\Gamma(3/4)^2 \sqrt{2} c_1}{\pi c_2} \quad (3.17)$$

a ist also festgelegt durch das Verhältnis c_1/c_2 . Dieses Verhältnis kann aus der Kenntnis eines Knotens $R_n = \alpha x_n > R_C$ der Wellenfunktion bestimmt werden. Man erhält dann für die Streulänge:

$$a = \frac{\Gamma(3/4)^2 \sqrt{2} J_{-\frac{1}{4}}\left(\frac{1}{2x_n^2}\right)}{\pi J_{\frac{1}{4}}\left(\frac{1}{2x_n^2}\right)} \quad (3.18)$$

Die Abhängigkeit der Streulänge von der Lage der Knoten ist in Abb. 3.5 gezeigt. Man erkennt, daß $a/x_n \rightarrow 1$ für $(x_n \rightarrow \infty)$. Für bestimmte Werte von x_n zeigen sich Pole in a , deren Ursache weiter unten diskutiert werden soll.

Aus der Lage eines Knotens R_n der Wellenfunktion für $E=0$ kann also bei Kenntnis des Potentialverlaufs für $R > R_n$ eindeutig auf die Streulänge a geschlossen werden. Die Lage der Knoten ist jedoch durch den gesamten Potentialverlauf $R < R_n$ bestimmt, insbesondere also auch durch den nur unzureichend bekannten inneren Ast $R < R_C$.

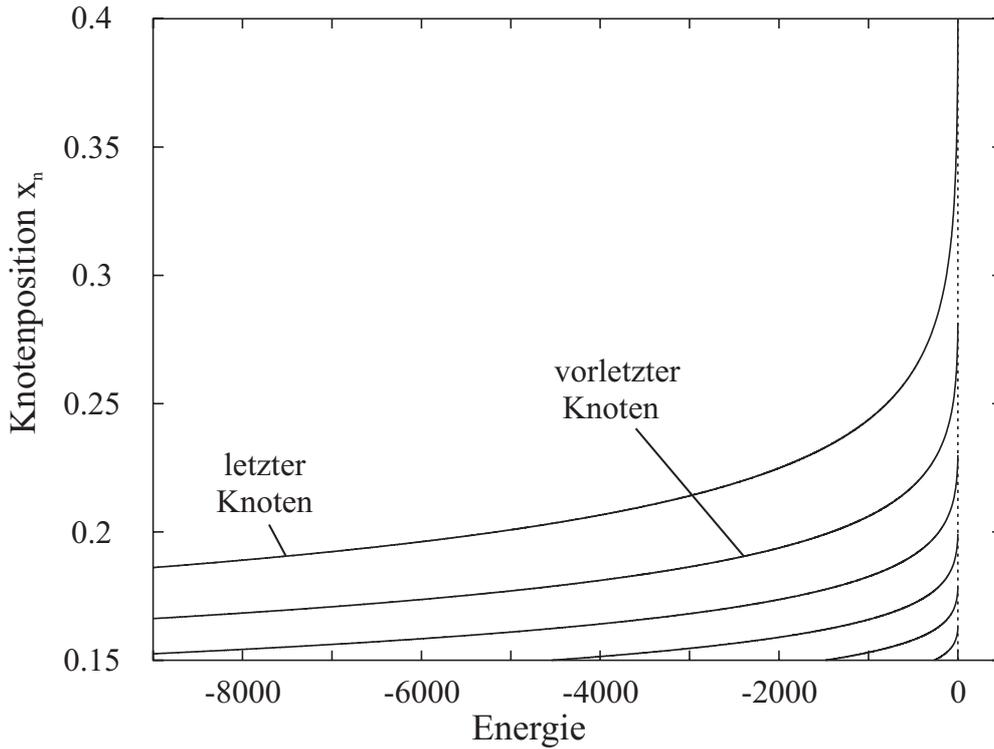


Abbildung 3.6: Lage der Knoten für $E < 0$. Abstände sind in Einheiten von $\alpha = 47.6 \text{ \AA}$ angegeben, Energien in Einheiten von $\beta = 19.4 \text{ MHz}$

Für gebundene Energieniveaus ($E < 0$) kommt als Randbedingung beim Lösen der Schrödinger-Gleichung (3.12) die Bedingung $\psi(x) \rightarrow 0$ für $x \rightarrow \infty$ hinzu. Dies legt die Lage der Knoten für gegebenes E eindeutig fest. Für $E \neq 0$ ist das Lösen von Gl. (3.12) nur numerisch möglich, dies kann z.B. mit einer Numerov-Routine geschehen [Tie98a]. Die Energieabhängigkeit der Knotenpositionen ist in Abb. 3.6 dargestellt. Man erkennt hier die Ursache für die Pole in Abb. 3.5. Diese tauchen genau dann auf, wenn die Knoten der Streuwellenfunktion mit den Knoten gebundener Zustände für $E \rightarrow 0$ zusammenfallen, d.h. wenn ein gebundenes Energieniveau genau die Energie $E=0$ besitzt.

Zur Bestimmung der Lage der Energieeigenzustände wird ebenfalls das gesamte Potential benötigt. Im folgenden soll deshalb der Einfluß des inneren Potentialasts $R < R_{C2}$ diskutiert werden, wobei $R_{C2} > R_C$ so zu wählen ist, daß die betrachteten Wellenfunktionen im Intervall $R_C < R < R_{C2}$ mindestens einen Knoten besitzen. Für $x \rightarrow 0$ gilt hier unabhängig von der Energie E die Randbedingung $\psi(x) \rightarrow 0$. Bei gegebenem Potential ist dadurch die Lage der Knoten der Wellenfunktion wiederum eindeutig festgelegt. Die Wellenfunktionen des Gesamtpotentials sind nun jene, deren Knotenlagen für die Integration von beiden Seiten des Potentials im Überlappbereich $R_C < R < R_{C2}$ übereinstimmen. Diese Bedingung liefert für $E < 0$ die Eigenenergien E_i und für $E=0$ die benötigte Randbedingung zur Festlegung der Streulänge.

Der Einfluß des inneren Potentialasts $R < R_{C2}$ kann also sowohl für $E < 0$ als auch

für $E=0$ auf die Lage von Knoten in einem Intervall $R_C < R < R_{C2}$ reduziert werden, wobei sich die Lage der Knoten in beiden Fällen aus derselben Randbedingung ergibt. Zur experimentellen Bestimmung der Streulänge sollte deshalb die Lage der Eigenenergien E_i gemessen werden. Daraus kann die Lage der Knoten $x_n(E_i)$ für diese Energien bestimmt werden, um dann mittels einer geeigneten Funktion auf die Lage der Knoten $x_n(0)$ für die Energie $E=0$ zu extrapolieren. Aus Abb. 3.5 kann schließlich die Streulänge l abgelesen werden.

Extrapolation

Die folgenden Abschätzungen sollen zeigen, daß die relative Lage der Knotenpositionen unter geeigneten Voraussetzungen in guter Näherung linear von der Energie abhängen. Dazu wird das semiklassische Phasenintegral über den inneren Potentialast betrachtet. Die Bedingung für die Lage des m -ten Knotens $R_m(E)$ ist:

$$\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{R_i(E)}^{R_m(E)} \sqrt{E - V(R)} dR = (m - 1/4)\pi \quad (3.19)$$

wobei der innere klassische Umkehrpunkt $R_i(E)$ durch die Bedingung $V(R_i(E)) = E$ festgelegt ist.

Dabei soll nur ein kleines Energieintervall $E_0 - \Delta E < E < E_0 + \Delta E$ betrachtet werden, für das gilt: $|E_0 - V(R_m)| \gg |\Delta E|$. Die Energie soll in diesem Intervall durch $\delta E = E - E_0$ angegeben werden mit $|\delta E| \leq \Delta E$. Das Integral wird dann in drei Abschnitte zerlegt, ein

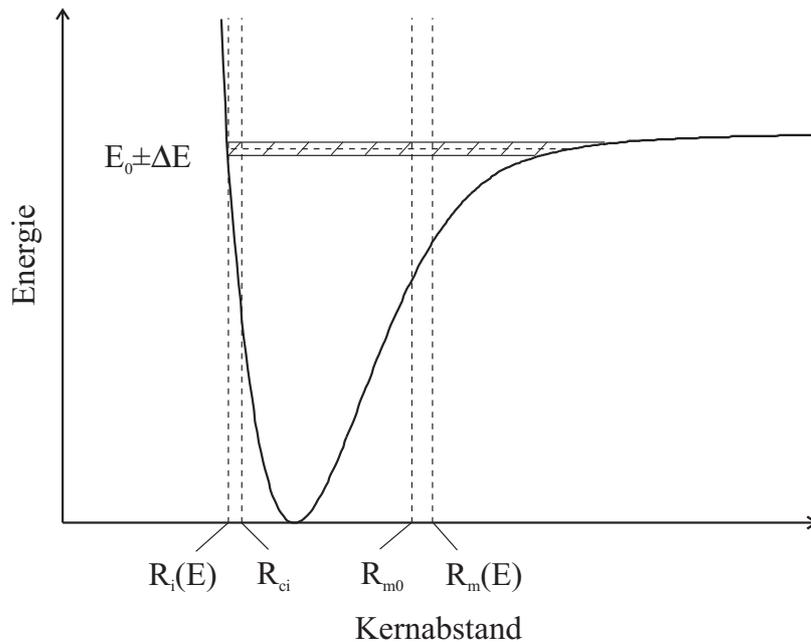


Abbildung 3.7: Schema zur Berechnung des Phasenintegrals Gl. (3.19)

großes Intervall $R_{ci} \leq R \leq R_{m0} = R_m(E_0)$, auf dem gilt $|E_0 - V(R)| \gg |\Delta E|$ und zwei dagegen kleine Intervalle am inneren klassischen Umkehrpunkt $R_i(E) \leq R \leq R_{ci}$ und in der Umgebung der Knoten $R_m(E)$ (vgl. Abb. 3.7).

Im Intervall $R_{ci} < R < R_{m0}$ kann die Wurzel des Integranden nach $\delta E/(E_0 - V(R))$ entwickelt werden:

$$\int_{R_{ci}}^{R_{m0}} \sqrt{E - V(R)} dR = \int_{R_{ci}}^{R_{m0}} \sqrt{E_0 - V(R)} dR + \frac{\delta E}{2} \int_{R_{ci}}^{R_{m0}} \frac{1}{\sqrt{E_0 - V(R)}} dR + o\left(\frac{\delta E}{E_0 - V(R)}\right)^2 \quad (3.20)$$

Das Integral wächst also neben einem konstanten Beitrag in niedrigster Näherung proportional zu δE an.

R_{ci} kann so gewählt werden, daß das Potential im Intervall $R_i(E) < R < R_{ci}$ in guter Näherung durch eine lineare Funktion $V(R) = A - BR$ (mit $A \geq 0$ und $B \geq 0$) approximiert werden kann. Man erhält dann für das Phasenintegral

$$\int_{R_i(E)}^{R_{ci}} \sqrt{E - A + BR} dR = \frac{2}{3B} (E_0 + \delta E - A + BR_{ci})^{3/2} \quad (3.21)$$

Da $|\delta E| \ll |E_0 - A + BR_{ci}| = |E_0 - V(R_{ci})|$ kann man Gl. (3.21) entwickeln und erhält

$$\int_{R_i(E)}^{R_{ci}} \sqrt{E - A + BR} dR = \frac{2}{3B} (E_0 - A + BR_{ci})^{3/2} + \delta E \frac{\sqrt{E_0 - A + BR_{ci}}}{B} + o\left(\frac{\delta E}{E_0 - V(R_{ci})}\right)^2 \quad (3.22)$$

Damit ist gezeigt, daß auch dieser Teil des Phasenintegrals in niedrigster Ordnung proportional zu δE ist.

Es bleibt nun noch das Intervall in der Umgebung der Knoten. Für kleines δE folgt aus Gl. (3.20) und (3.22) zusammen mit der Bedingungsgl. (3.19) für $R_m(E)$:

$$\begin{aligned} \int_{R_{m0}}^{R_m(E)} \sqrt{E - V(R)} dR &= -\frac{\delta E}{2} \int_{R_{ci}}^{R_{m0}} \frac{1}{\sqrt{E_0 - V(R)}} dR - \delta E \frac{\sqrt{E_0 - A + BR_{ci}}}{B} \\ &\quad + o\left(\frac{\delta E}{E_0 - V(R)}\right)^2 + o\left(\frac{\delta E}{E_0 - V(R_{ci})}\right)^2 \\ &\approx -C \delta E \end{aligned} \quad (3.23)$$

mit $C = \text{const.} > 0$. Hieraus folgt direkt, daß für infinitesimal kleines δE auch $\delta R = R_m(E) - R_{m0}$ infinitesimal klein wird. Für $\delta R \ll (E - V(R_{m0}))/\left.\frac{dV}{dR}\right|_{R_{m0}} = X_0$ erhält man (unter Vernachlässigung höherer Ableitungen von $V(R)$)

$$\begin{aligned} \int_{R_{m0}}^{R_m(E)} \sqrt{E - V(R)} dR &= \left(\sqrt{E_0 + \delta E - V(R_{m0})} + o\left(\frac{\delta R}{X_0}\right) \right) \delta R \\ &\approx \left(\sqrt{E_0 - V(R_{m0})} + o\left(\frac{\delta E}{E_0 - V(R_{m0})}\right) + o\left(\frac{\delta R}{X_0}\right) \right) \delta R \end{aligned} \quad (3.24)$$

Faßt man Gl. (3.23) und (3.24), so erhält man den gewünschten linearen Zusammenhang:

$$\delta R = R_m(E) - R_{m0} \approx C' \delta E \quad (3.25)$$

Dafür sind die Voraussetzungen

$$\delta R \ll (E - V(R_{m0})) / \left. \frac{dV}{dR} \right|_{R_{m0}} \quad (3.26)$$

und

$$\delta E \ll E_0 - V(R_{m0}) \quad (3.27)$$

zu erfüllen. Zudem wurde ein hinreichend linearer Potentialverlauf in der Umgebung des inneren klassischen Umkehrpunkts vorausgesetzt.

Dies wurde am Beispiel eines Lennard-Jones-Potentials durch numerische Integration von (3.19) überprüft. Dabei bestätigte sich der in guter Näherung lineare Zusammenhang zwischen δR und δE . Ein ähnlicher Ansatz wurde auch zur Beschreibung des asymptotischen Bereichs des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands verwendet [Tie97b]. Hier wurde allerdings die Phasenlage der Wellenfunktion bei konstantem Kernabstand betrachtet, was in der obigen Abschätzung den ersten beiden Phasenintegralen entspricht. Auch hier zeigte sich, daß sich die relative Phase des inneren Potentialasts in sehr guter Näherung proportional zur Energie entwickelt.

Zur Extrapolation der Knotenlagen sollte somit eine in niedrigster Ordnung lineare Funktion verwendet werden.

Reales Potential

Die oben gemachten Aussagen lassen sich auch auf Potentiale übertragen, die nicht exakt durch C_6/R^6 gegeben sind. Es ändert sich dann lediglich, daß auch der Fall $E=0$ nicht mehr analytisch, sondern nur numerisch behandelt werden kann.

Schwieriger ist allerdings eine Verallgemeinerung auf gekoppelte Potentiale, da sich die Adiabasie in Abhängigkeit von der Energie ändern kann. Man kann jedoch davon ausgehen, daß sich der Einfluß nicht-adiabatischer Effekte in einem kleinen Energieintervall weit oberhalb der Kopplungsregion nur wenig ändern wird, so daß, wenn die Knotenlagen $R_n(E)$ nur über einen kleinen Energiebereich extrapoliert werden müssen, wiederum adiabatische Potentiale verwendet werden können. Liegen die verwendeten Knoten zudem außerhalb der Kopplungsregion, so ist der Potentialverlauf wiederum in guter Näherung durch C_6/R^6 gegeben.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt sollen zunächst kurz die den Experimenten zur hochauflösenden Spektroskopie asymptotischer Energieniveaus zugrundeliegenden Ideen erläutert werden, bevor dann auf Details im experimentellen Aufbau, insbesondere auf die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Veränderungen eingegangen wird.

4.1 Doppelresonanzexperiment

Zur Spektroskopie asymptotischer Energieniveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands von Na_2 wird die Methode der optisch-optischen Doppelresonanz am Molekülstrahl [Kno91] verwendet. Diese Methode soll anhand von Abb. 4.1 und 4.3 kurz erläutert werden.

In einem Molekülstrahl sind hauptsächlich nur wenige tiefliegende Vibrationsniveaus ($v_X=0,1,2$) des elektronischen Grundzustandes thermisch besetzt. Von dort ist aufgrund verschwindend kleiner Franck-Condon-Faktoren kein direkter Übergang in asymptotische Vibrationsniveaus des A-Zustands ($v'_A \geq 100$) möglich, wie anhand der in Abb. 4.1 beispielhaft gezeigten Vibrationswellenfunktionen zu erkennen ist. Um dies zu umgehen, wird ein Zwischenschritt eingefügt. Mittels Franck-Condon-Pumpen wird zunächst ein höherliegendes Energieniveau des X-Zustandes ($v''_X \approx 30$) besetzt, von wo aus der Franck-Condon-Faktor nach ($v'_A \geq 100$) wegen des Überlapps am inneren klassischen Umkehrpunkt deutlich günstiger ist.

Zur Realisierung des Franck-Condon-Pumpens wird ein mit einem gewünschten Rotationsvibrationsübergang des A-X-Systems $(v_X, J_X)-(v_A, J_A)$ resonanter Laser verwendet, der in einer ersten Wechselwirkungszone senkrecht den Molekülstrahl kreuzt. Der Teil der Moleküle, die sich im passenden Ausgangsniveau (v_X, J_X) befinden, wird dabei angeregt. Danach erfolgt die spontane Emission eines Photons. Die Verteilung der Fluoreszenz auf die verschiedenen Vibrationsniveaus des Grundzustands erfolgt gemäß den Franck-Condon-Faktoren. Für den Drehimpuls gelten hingegen die strikten Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$, so daß pro Vibrationsniveau nur die beiden Rotationsniveaus $J_X = J_A \pm 1$ besetzt werden. Durch geschicktes Auswählen des Zwischenniveaus v_A entsprechend den Franck-Condon-Faktoren

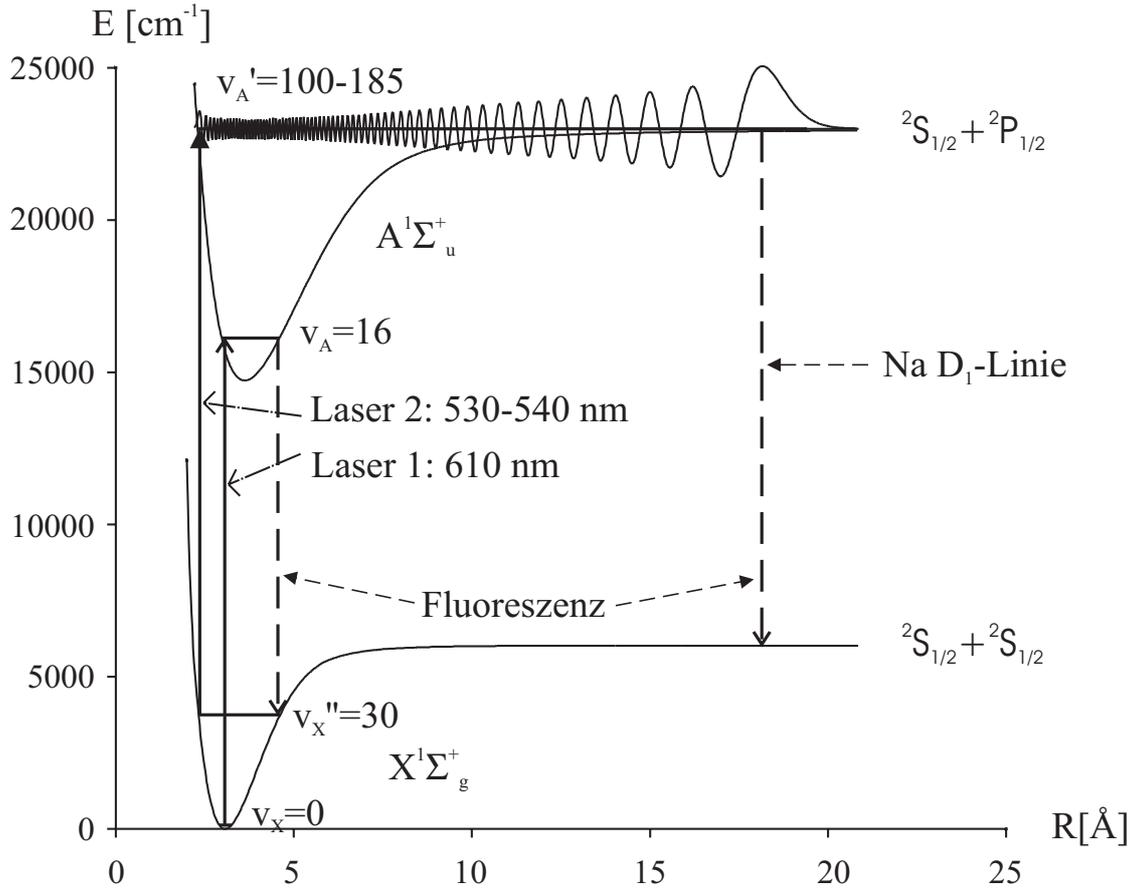


Abbildung 4.1: Schema des Doppelresonanzexperiments

erreicht man damit einen Besetzungstransfer von einem Ausgangsniveau ($v_X = 0, J_X$) in ein gewünschtes Niveau (v_X'', J_X'') von etwa 10 %. Die restlichen 90 % der Besetzung befinden sich in anderen Rotationsvibrationsniveaus des Grundzustands X. Dabei stört vor allem Besetzung in energetisch höherliegenden Niveaus, weil die Energie eines Photons von Laser 2 ausreicht, um von solchen Niveaus aus über die Dissoziationsgrenze hinaus ins Dissoziationskontinuum anzuregen. Der Anteil dieser störenden Besetzung kann durch geschicktes Wählen des Zwischenniveaus (v_A, J_A) minimiert werden, wird aber nie Null (vgl. Abschnitt 4.5).

In einer weiteren Wechselwirkungszone, die sich strahlabwärts befindet, kreuzt ein zweiter Laser wiederum senkrecht den Molekülstrahl. Dieser Laser findet die durch Franck-Condon-Pumpen erzeugte Besetzung vor. Deshalb sind hier nur Übergänge, die bei $v_X'' \approx 30, J_X'' = J_A \pm 1$ starten, in Betracht zu ziehen. Da die Vibrationsaufspaltung, meist auch die Rotationsaufspaltung, bei $v_X'' \approx 30$ größer ist als der an der Asymptote untersuchte Energiebereich, genügt es oft, nur die Besetzung eines Rotationsvibrationsniveaus (v_X'', J_X'') zu berücksichtigen. Stimmt man Laser 2 durch, so wird direkt die Energiestruktur ($v_A', J_A' = J_X'' \pm 1$) abgefragt. Die anschließend emittierte spontane Fluoreszenz, die hauptsächlich in der Nähe der Na-D-Linie erfolgt, kann schließlich detektiert werden.

4.2 Spektroskopie des Grundzustands

Da ein direkter Raman ähnlicher Prozeß von $v_X=0$ nach $v_X''=61-65$ aufgrund verschwindend kleiner Franck-Condon-Faktoren weder mit Niveaus des $A^1\Sigma_u^+$ noch des $B^1\Pi_u$ -Zustands möglich ist, wird auch hier Franck-Condon-Pumpen verwendet, um in einem ersten Schritt ein passendes Niveau (v_X, J_X) zu besetzen (vgl. Abb. 4.1). Von dort ist der Raman ähnliche Prozeß (v_X, J_X)-(v'_A=100-140, J'_A)-(v''_X=61-65, J''_X) mit ausreichend guten Franck-Condon-Faktoren möglich. Beobachtet wird wie bisher die Fluoreszenz aus (v'_A=100-140, J'_A), die durch das Schließen des Raman-Zyklus mit Laser 3 verringert wird. Details dieses Prozesses werden in Abschnitt 7 diskutiert.

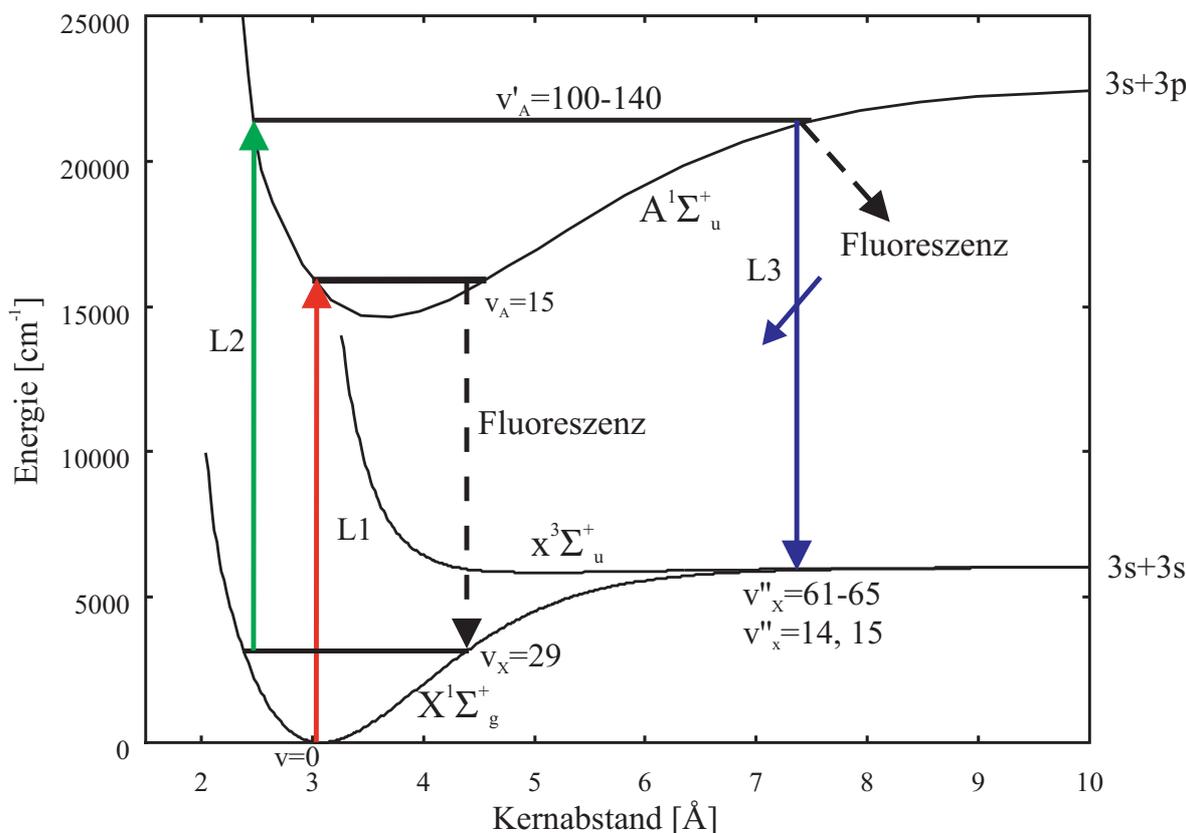


Abbildung 4.2: Schema zur Spektroskopie des Grundzustands

4.3 Experimentelle Realisierung

4.3.1 Lasersysteme

Zur Realisierung der verschiedenen Pumpschritte werden drei single-mode Farbstofflaser verwendet. Alle drei Laser werden von einem Ar^+ -Ionenlaser (Coherent Innova 400) mit einer Ausgangsleistung von etwa 17 W im Mehrlinienbetrieb gepumpt. Die beiden stärksten Ar^+ -Linien bei 488 bzw. 514 nm werden dabei mittels eines dichroitischen Strahlteilers

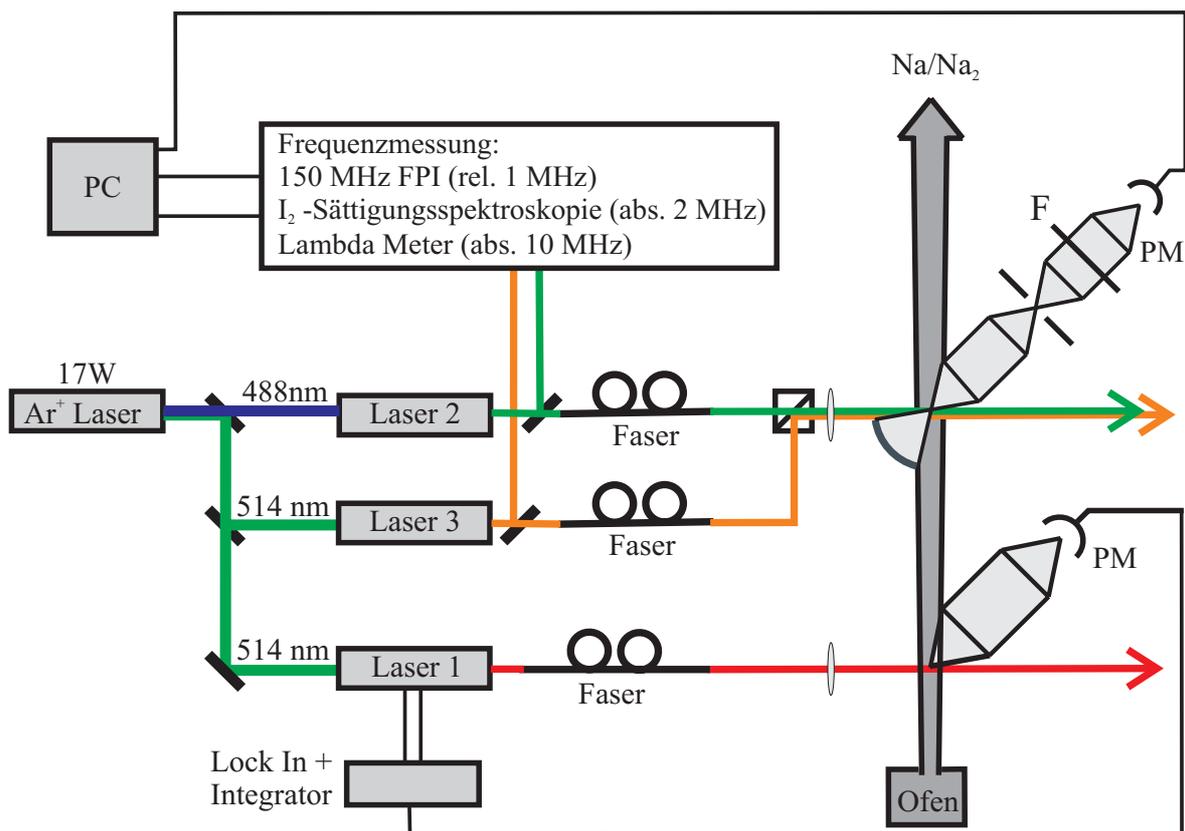


Abbildung 4.3: Schema des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung des Grundzustands. Das Doppelresonanzexperiment kommt ohne Laser 3 aus, Laser 2 wird dann nicht fokussiert, teilweise wird auch eine multi-pass Anordnung verwendet.

getrennt. Das transmittierte Licht bei 488 nm wird zum Pumpen eines mit Coumarin 6 betriebenen Ringlasers (Coherent CR 699, Laser 2) verwendet, während der reflektierte Anteil bei 514 nm, nochmals mittels eines 50%–Strahlteilers aufgeteilt, zwei lineare Laser (Coherent CR 599) pumpt, die mit Sulforhodamin B (Laser 1) bzw. Rhodamin 6G (Laser 3) betrieben werden. Die Ausgangsleistung der linearen Laser liegt bei etwa 100 mW, die Leistung von Laser 2 variiert je nach Alter des Farbstoffs zwischen 250 und 80 mW.

Der dichroitische Strahlteiler erweist sich als die kritischste Komponente im gesamten Laseraufbau, da kleine Veränderungen in der Absorption des Laserlichts (verursacht z.B. durch Staub) zu deutlichen Änderungen in den Eigenschaften der thermischen Linse für den transmittierten Strahl führen, was sofort Leistungsschwankungen des Farbstofflasers 2 zur Folge hat. Ebenso wirken sich auch durch äußere Einflüsse verursachte Temperaturschwankungen (z.B. durch Zugluft) des Strahlteilers aus. Dieser Effekt ist minimiert, wenn der Strahlteiler möglichst nahe vor dem entsprechenden Laserresonator steht. Typischerweise nach einigen hundert Betriebsstunden muß zudem ein anderer, ungeschädigter Bereich des Strahlteilers verwendet, beziehungsweise der Strahlteiler ersetzt werden.

Die Farbstofflaser werden zur Einengung ihrer Bandbreite auf wenige MHz auf Referenz-

Fabry-Perot-Etalons stabilisiert. Es handelt sich dabei um konfokale Fabry-Perot-Resonatoren mit einem freien Spektralbereich von etwa 1 GHz, die sich mittels einer an einem Piezo-Element angelegten Hochspannung abstimmen lassen. Das Fabry-Perot für Laser 2 wird mittels Peltierelementen auf wenige mK temperaturstabilisiert, was die Langzeitdrift des Lasers auf wenige MHz/h beschränkt. Dies ist insbesondere für den bei vielen Messungen verwendeten Modus der Signalmittelung wichtig, da so gewährleistet ist, daß die Frequenzmaßstäbe verschiedener Einzelmessungen identisch sind.

4.3.2 Frequenzkalibration

Zur Messung der Laserfrequenzen werden je nach Anforderung verschiedene Methoden verwendet. Das einfachste Verfahren zur Messung von Absolutfrequenzen mit spektroskopischer Genauigkeit ist eine schlichte Iod-Absorptionmessung in Kombination mit dem Iodatlas [Ger78]. Die erreichbare Genauigkeit liegt bei etwa 60 MHz zwischen 14200 und 20000 cm^{-1} [Ger85]. Um diese Genauigkeit zu erreichen, muß aber darauf geachtet werden, daß eine Iodzelle derselben Länge sowie derselben Temperatur verwendet wird wie bei der Registrierung des Iodatlas. Außerdem sollte man überlagerte Linien bei der Kalibration vermeiden. Besonders drastisch wirkt sich dies im grünen Spektralbereich aus, wo Ioddampf schon bei einer Länge von 20 cm auf den Resonanzen beinahe optisch dicht ist.

Zur Auswertung der Messungen wurde das von J. Lindner und C. Gerke entwickelte Computer-Programm "AW2" [Lin91] verwendet.

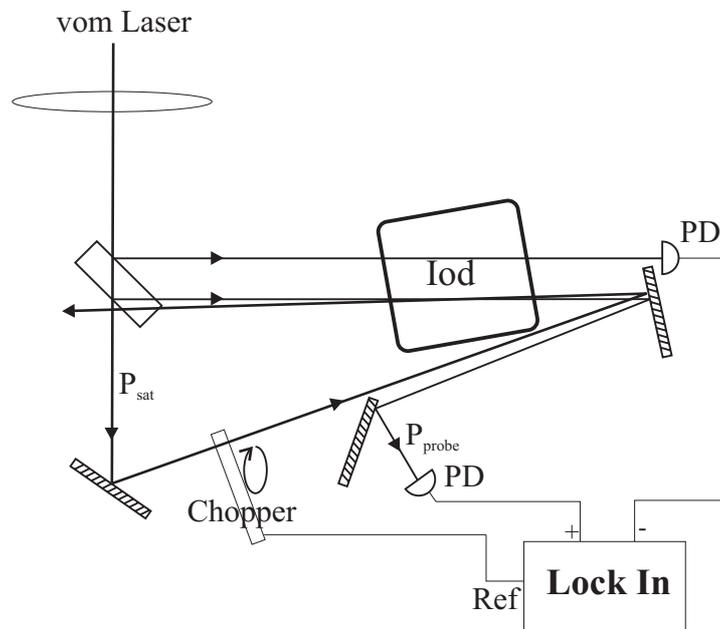


Abbildung 4.4: Aufbau zur Iod-Sättigungsspektroskopie. Typische Parameter: P_{sat} : 10 bis 30 mW, $P_{\text{probe}} = P_{\text{sat}}/10$, Strahldurchmesser in der Zelle: 0.5 mm, Kreuzungswinkel zw. Pump- und Probestrahl: ca. 10 mrad, Iodzelle: Länge 4 cm, Zimmertemperatur

Sättigungsspektroskopie an Iod

Zur präziseren Messung von Absolutfrequenzen wird Sättigungsspektroskopie an Iod durchgeführt. Durch im Lauf der letzten Jahre erfolgte Kalibrationen hyperfeinaufgelöster Iodlinien bei gleichzeitig verbesserter Kenntnis der Molekülparameter steht ein immer dichter Kamm von genau vermessenen bzw. genau vorhergesagten Linien zur Verfügung. Zum Beispiel gibt die Arbeit von Velchev et al. [Vel98] zwischen 571 und 596 nm mehr als 1500 Linien mit einer Genauigkeit von 2 MHz an. Der hier verwendete Aufbau ist in Abb 4.4 skizziert. Es handelt sich dabei um den klassischen Aufbau mit gekreuzten Strahlen. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wird das Lock-In-Prinzip ausgenutzt. Dazu wird der Pumpstrahl gepulst und der Einfluß auf dem Probestrahl phasensensitiv nachgewiesen. Zudem wird die Differenz des Probestrahls und eines nicht vom Sättigungsstrahl beeinflussten Strahls betrachtet. Ein Beispiel für die erreichte Auflösung ist in Abb 4.5 zu sehen, typische Linienbreiten liegen unterhalb von 10 MHz, systematische Effekte, die zu Linienverschiebung von mehr als 1 MHz führen, sind nicht zu erwarten, so daß eine Frequenzkalibration mit der in [Vel98] angegebenen Genauigkeit von etwa 2 MHz erreicht wird.

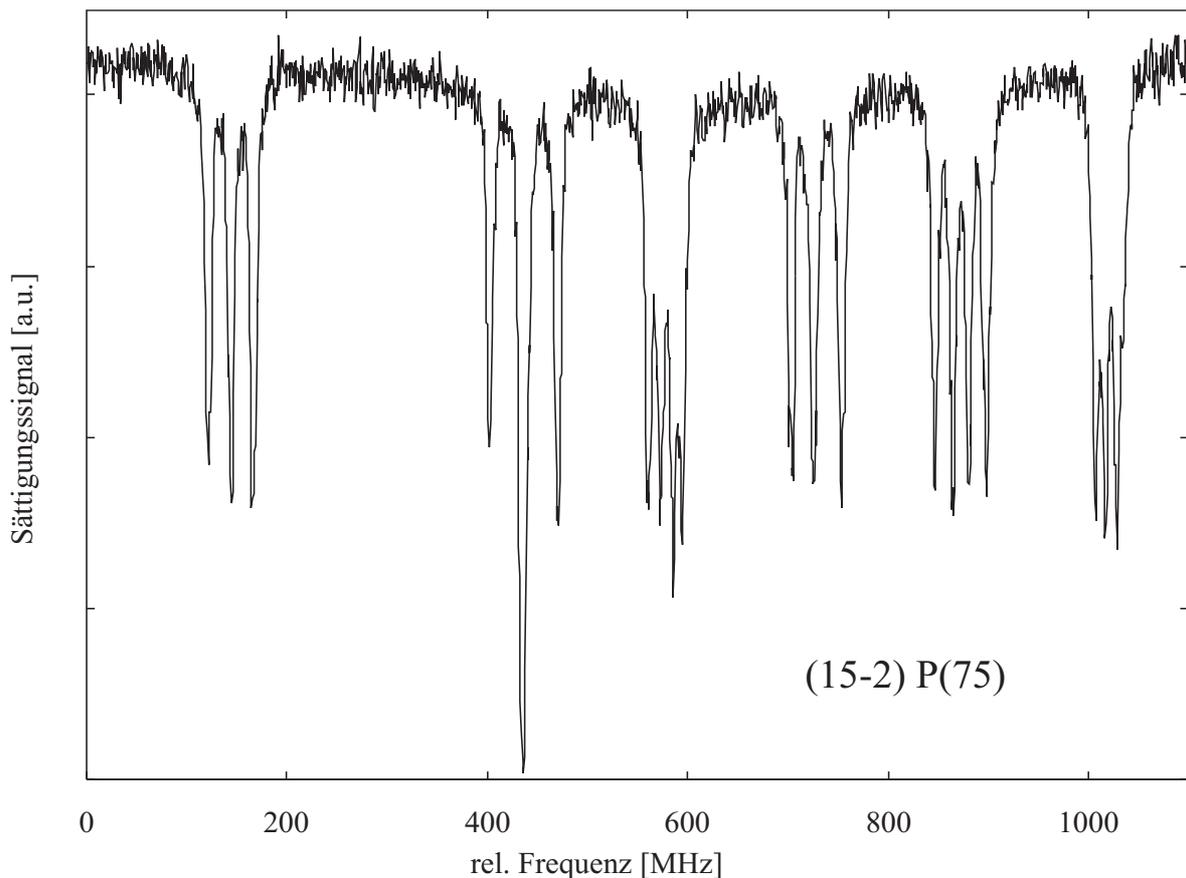


Abbildung 4.5: Beispiel für ein Iod-Sättigungsspektrum

Lambda-Meter

Schließlich bietet ein Lambda-Meter die Möglichkeit, unabhängig von benachbart liegenden präzise bekannten Übergängen, Absolutfrequenzen zu vermessen. Dazu steht im Institut ein Michelson-Interferometer [Dru96, Ber96] zur Verfügung, das bei einem Verstellweg von etwa 4 mal 1.3 m mittels eines Interpolationsalgorithmus eine relative Genauigkeit von $\Delta\nu/\nu = 5 \cdot 10^{-9}$ erreicht, was im Sichtbaren etwa 3 MHz entspricht. Das Laserlicht wird dorthin mittels einer 120 m langen single-mode Faser geführt.

Die spezifizizierte Auflösung kann mit dem mit Rhodamin 6G betriebenen Laser 3 reproduziert werden. Das Amplitudenrauschen des mit Coumarin 6 betriebenen Lasers 2 wirkt sich aber sehr ungünstig auf den Auswerteprozess aus, so daß schon die ganze Zahl der Interferenzordnungen falsch bestimmt wird. Dies kann deutlich verbessert werden, indem das Differenzsignal beider Interferometerausgänge betrachtet wird, da dann Amplitudenschwankungen sich nur auf die AC-Amplitude, nicht aber auf den DC-Pegel, der dann Null ist, auswirken. Dieses Differenzsignal wird durch direkte Differenzbildung der Photoströme zweier Photodioden erzeugt. Dadurch ist es möglich, auch diesen Laser mit einer Genauigkeit von etwa 10 MHz zu vermessen.

Ursprünglich war eine Absolutkalibration des Lambda-Meters mittels der Iodkomponente a_{10} des Übergangs R(98) 42-2 geplant, die in [Gill88] mit einer Genauigkeit von $1.1 \cdot 10^{-9}$ zu $18831.878999 \text{ cm}^{-1}$ angegeben ist. Diese Linie war jedoch bei dem oben geschilderten Aufbau zur Sättigungsspektroskopie an Iod um mindestens einen Faktor 20 schwächer als mehrere unmittelbar benachbart liegende Linien und konnte deshalb nicht nachgewiesen werden.

Es wurden deshalb die Iodlinien P(89) 34-0 und R(67) 33-0 zur Kalibration benutzt. Die Absolutfrequenzen der hypothetischen Hyperfeinstrukturursprünge dieser Linien betragen $18831.92256(100) \text{ cm}^{-1}$ bzw. $18831.76410(100) \text{ cm}^{-1}$ [Bod98]. Der vorhergesagte Abstand dieser Linien stimmt bis auf $0.75 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ mit dem gemessenen Abstand überein. Zur Kalibration wurde der Mittelwert beider Frequenzen benutzt. Eine Überprüfung dieses Werts mit einer Iod-Absorptionsspektroskopie und dem Iodatlas [Ger78] ergab eine Abweichung von weniger als $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Die bisherige Kalibration des Lambda-Meters muß aufgrund dieser Messungen mit einem Faktor $1 + \delta$ skaliert werden, wo $\delta = -7.1(55) \cdot 10^{-8}$. Dies entspricht bei einer Laserfrequenz von etwa 18800 cm^{-1} einer Korrektur um $-1.3(10) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Für eine genauere Kalibration des Lambda-Meters sollten andere, primär gemessene Hyperfeinkomponenten des Iod-Moleküls benutzt werden. Möglicherweise ist es aber in Kürze auch möglich, die hier zur Kalibration benutzten Linien mit noch höherer Genauigkeit vorherzusagen [Bod98].

Eichmarken-Fabry-Perot

Zur Bestimmung von Relativfrequenzen wird ein konfokales Eichmarken-Fabry-Perot verwendet. Es befindet sich in einem temperaturstabilisierten Gehäuse. Wird das Gehäuse nicht evakuiert, so verbleiben Driften in der Größenordnung von etwa 10 bis 30 MHz/h, in ungünstigen Fällen sogar bis zu 100 MHz/h. Durch Evakuieren des Gehäuses mittels einer Drehschieberpumpe auf etwa 10^{-2} mbar läßt sich die Drift durch die verminderte Wärmekopplung an die Umgebung auf weniger als 2 MHz/h reduzieren.

Der freie Spektralbereich (FSR) des Eichmarken-Fabry-Perots wurde mit Hilfe von acht kalibrierten hyperfeinaufgelösten Linien des Iod-Moleküls [Vel98] mit sukzessive zunehmenden Abständen von bis zu 10 cm^{-1} bestimmt. Im evakuierten Zustand bei einer Temperatur von 36°C beträgt er $149.7446(60) \text{ MHz}$, was $4.99494(20) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ entspricht. Dieser Wert ist konsistent mit früher durchgeführten Kalibrationen. Eine Messung des freien Spektralbereichs mittels Schwebungsfrequenzmessung zweier auf unterschiedliche Ordnungen des Interferometers stabilisierter Diodenlaser ergab einen um den Brechungsindex von Luft korrigierten Wert von $149.75(1) \text{ MHz}$. Eine vor mehreren Jahren durchgeführte Messung hatte $149.9(2) \text{ MHz}$ [Ack82] ergeben. Mit der hier erreichten Kalibrationsgenauigkeit von $\delta\nu/\nu = 2.5 \cdot 10^4$ ist es möglich, Linienabstände von bis zu 8 cm^{-1} mit einer Genauigkeit von besser als 10 MHz zu vermessen. Bei einer späteren Verwendung dieses Ergebnisses muß allerdings beachtet werden, daß mit Änderungen dieses Werts durch Alterung der als Abstandshalter verwendeten Zerodurstäbe sowie durch äußere thermische oder mechanische Einflüsse gerechnet werden muß.

Durch diese Messung des FSR des Eichmarken-Fabry-Perots wurde gleichzeitig die Konsistenz der acht betrachteten Iodkomponenten, sowie die Güte des verwendeten Aufbaus überprüft. Die gemessenen Abstände dieser acht Linien stimmen mit einer Standardabweichung von 2 MHz mit den Werten aus [Vel98] überein, keine Abweichung ist größer als 4.5 MHz. Man kann also erwarten, Frequenzkalibrationen an Iodkomponenten mit einer Genauigkeit von etwa 2 MHz durchführen zu können.

4.3.3 Molekülstrahl

Die Vakuumapparatur besteht aus zwei Kammern, die beide mit Diffusionspumpen evakuiert werden. In einer Kammer ist ein Ofen untergebracht, in dem Natrium-Metall auf etwa 500°C erhitzt wird, um eine ausreichende Zahl von Dimeren zu erzeugen. Der Molekülstrahl tritt durch eine Düsenöffnung aus, durch einen Skimmer wird der transversal heiße Teil des Strahls abgeschält und gelangt durch eine kleine Blendenöffnung in die zweite Vakuumkammer. Dort befinden sich die beiden Wechselwirkungszonen mit den verschiedenen Lasern. Vor der zweiten Wechselwirkungszone im Abstand von ca. 45 cm zum Ofen befindet sich eine Blende (Durchmesser 5 bis 10 mm), die die Kollimation des Molekülstrahls in der zweiten Wechselwirkungszone bestimmt. Details über die Vakuumapparatur, sowie die

Ofenkonstruktion findet man in [Kroe87, Johr89, Rich89]. Der Druck in der Ofenkammer bei beheiztem Ofen beträgt typisch 10^{-4} mbar, der in der Strahlkammer etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Die verwendete Düsengeometrie [Rich89] führt zu einer Rotationstemperatur von etwa 70 K. Das Maximum in der Rotationsverteilung liegt bei etwa $J_X=12$. Dies bedeutet, daß die Besetzung bei $J_X=30$ noch etwa 20% des thermischen Maximums beträgt und bis $J_X=40$ auf unter 4% abfällt.

In der zweiten Wechselwirkungszone kann zur Erzeugung eines homogenen Magnetfeldes ein Spulenpaar eingesetzt werden. Durch den Einsatz von Polschuhen und eines Jochs aus Eisen können Feldstärken bis zu 3000 Gauss im Dauerbetrieb erzeugt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Spulenanordnung findet man in [Laue97].

4.3.4 Optischer Aufbau

Um eine langzeitstabile Strahlführung zwischen den Lasersystemen und der Vakuumanlage zu gewährleisten, werden Lichtleitfasern benutzt. Gemäß den Anforderungen an die Strahlprofile werden für Laser 1 eine multi-mode Faser ($50 \mu\text{m}$), sowie für die Laser 2 und 3 single-mode Fasern verwendet. Zum stabilen und schnell zu reproduzierenden Einkoppeln in die single-mode Fasern werden Einkoppler der Firma Newport (Modell M-F-1015) verwendet. Damit wird routinemäßig eine Einkoppeleffizienz von etwa 40% erreicht, nach sehr sorgfältiger Justage sind Werte bis zu 70% möglich. Insbesondere die linearen Laserresonatoren reagieren sehr empfindlich auf von der Fasereinkopplung rückreflektiertes Licht, so daß kein stabiler Betrieb mehr möglich ist. Die rückgekoppelte Leistung wird deshalb mittels optischer Dioden (Firma Gsänger, 30 dB) unterdrückt.

Auf der Vakuumseite wird das divergent aus den Lichtleitfasern austretende Licht mittels Kollimatoren annähernd parallel gemacht. Laser 1 wird dann mittels einer Linse in die erste Wechselwirkungszone fokussiert (Fokusgröße ca. 1 mm). Für die Doppelresonanzexperimente wird Laser 2 mittels zweier Spiegel mehrfach durch die Kammer geführt, um das effektive Wechselwirkungsvolumen zwischen Molekülstrahl und Laser 2 zu vergrößern. Beobachtet wurde dabei eine Verstärkung der Fluoreszenzsignale um bis zu einem Faktor 2. Wesentlich mehr ist nicht zu erwarten, da die Größe des effektiven Wechselwirkungsvolumens auf die Größe des von Laser 1 umgepumpten Molekülensembles (ca. 3 mm) beschränkt bleibt und der Strahldurchmesser von Laser 2 etwa 1 mm beträgt.

Bei den Experimenten zur Untersuchung des Grundzustandes werden Laser 2 und 3 auf einem Polarisationsstrahlteiler bzw. einem dichroitischen Strahlteiler überlagert und mittels eines Achromaten mit Brennweite 600 mm in die zweite Wechselwirkungszone fokussiert. Der Fokusbereich beträgt dabei je nach Justage 200 bis $400 \mu\text{m}$. Die Überlagerung der Foki beider Laserstrahlen kann durch Verschieben der Faserauskoppeleinheiten fein justiert werden.

4.3.5 Fluoreszenzdetektion

Die molekulare Fluoreszenz wird in beiden Wechselwirkungszoneen mittels Photomultipliern beobachtet. Das Signal in der ersten Wechselwirkungszone wird zur Stabilisierung von Laser 1 auf einen gewünschten Übergang verwendet, indem dieser Laser frequenzmoduliert und aus dem Fluoreszenzsignal mittels eines phasenempfindlichen Lock-In-Verstärkers ein Regelsignal erzeugt wird.

Die Fluoreszenz in der zweiten Wechselwirkungszone wird mittels einer 1:2 Abbildung durch vier Linsen auf einen Photomultiplier (Hamamatsu R955) abgebildet. Zur Verdoppelung des beobachteten Raumwinkels wird ein sphärischer Hohlspiegel verwendet, der das rückwärtig emittierte Licht reflektiert. Der detektierte Raumwinkel wird bestimmt durch den Durchmesser der ersten Linse ($2r = 42 \text{ mm}$) und deren Abstand zum Fluoreszenzvolumen ($R = 50 \text{ mm}$). Er beträgt also: $\Omega = 2\pi r^2/R^2 = 1.1 \text{ srad}$, was einem Anteil von 9% am gesamten Raumwinkel 4π entspricht. Dies bedeutet eine Erhöhung gegenüber der in [Rich94] verwendeten Geometrie um einen Faktor 8. Bei Zeeman-Messungen findet der Hohlspiegel allerdings wegen der Polschuhe keinen Platz, so daß hierbei der beobachtete Raumwinkel nur etwa 0.6 srad beträgt.

Die Fluoreszenz aus asymptotischen Vibrationsniveaus $v'_A > 170$ des A-Zustandes erfolgt in einem sehr schmalen spektralen Fenster in der Nähe der Na D₁-Linie bei 589 nm. Deshalb kann zu deren Beobachtung ein schmalbandiges Interferenzfilter (volle Halbwertsbreite 150 cm^{-1}) eingesetzt werden, das Fluoreszenzlicht aus anderen, unerwünscht besetzten Energieniveaus unterdrückt. Zur Unterdrückung des Laserstreulichts von Laser 3 wird ein Farbfilter OG570 verwendet. Wird zusätzlich der Photomultiplier gekühlt, so ist es möglich, die Fluoreszenz im Doppelresonanzexperiment praktisch ohne Untergrund durch Streulicht oder Dunkelstrom des Photomultipliers zu beobachten.

Dies gilt allerdings nicht in derselben Weise bei den Experimenten zur Untersuchung des Grundzustandes. Hier wird Fluoreszenz aus tieferliegenden Vibrationsniveaus $v'_A=100$ bis 140 beobachtet, die weit weniger schmalbandig ist als für $v'_A > 170$. Insbesondere für $v'_A=100$ bis 120 wird ein großer Teil (bis zu 95%) der Fluoreszenz durch das Interferenzfilter abgeschnitten, weshalb hier das Filter nicht verwendet wird. Zudem liegt die Frequenz von Laser 3 sehr dicht beim Maximum der Fluoreszenz aus v'_A , so daß eine Streulichtunterdrückung durch ein einfaches Filter nicht möglich ist und deshalb hier das Laserstreulicht besonders sorgfältig geometrisch unterdrückt werden muß. Dies wird durch Blendenanordnungen für die Laserstrahlführung, sowie weitere Blenden in der Fluoreszenzabbildung realisiert. Die beobachteten Fluoreszenzsignale für $v'_A=100$ bis 140 sind allerdings aufgrund weit besserer Franck-Condon-Faktoren für den Anregungsprozeß aus $v''_X \approx 30$ um mindestens eine Größenordnung stärker als die für $v'_A > 170$, so daß sich das verbleibende Streulicht weniger störend auswirkt.

4.4 Signalmittelung

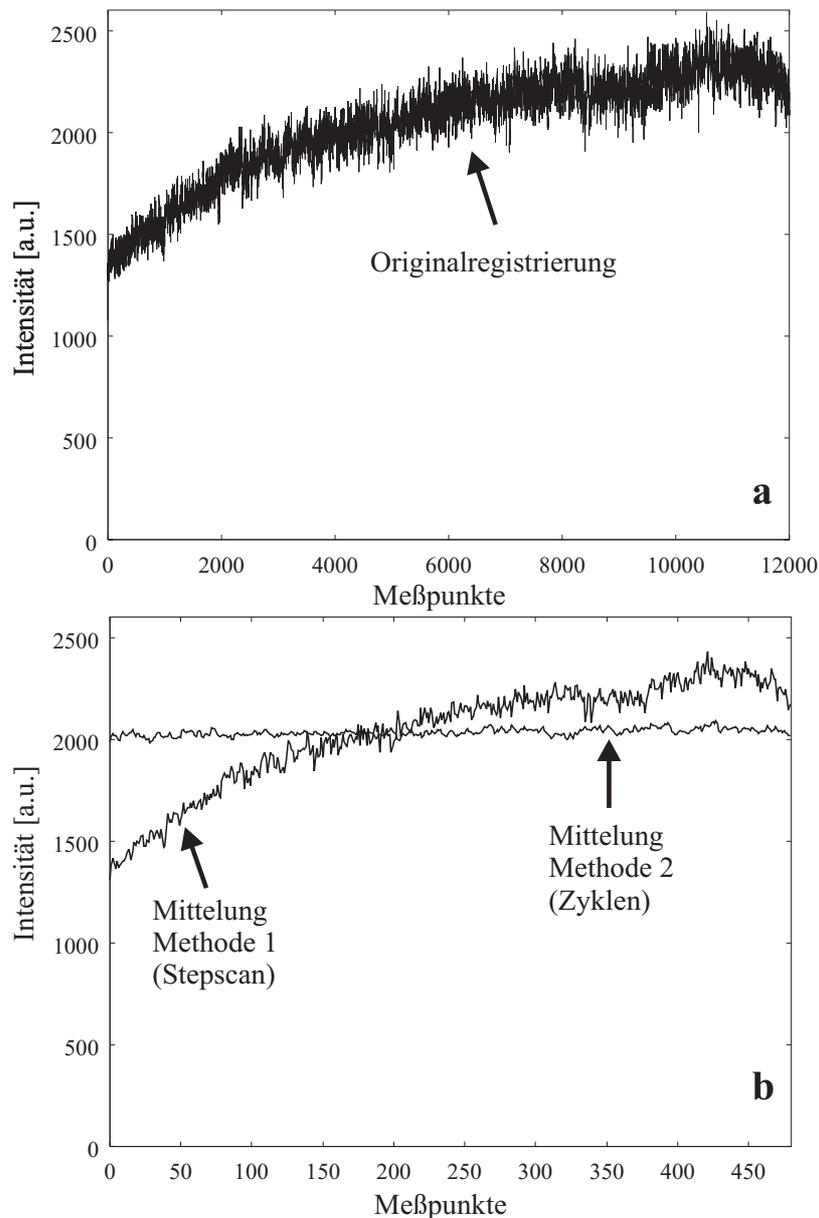


Abbildung 4.6: Vergleich verschiedener Mittelungsverfahren, siehe Text

Zur Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde die Methode der Signalmittelung verwendet. Dazu gibt es bei einem laserspektroskopischen Experiment prinzipiell zwei verschiedene Ansätze. Der eine besteht darin, den Laser während der gesamten Meßzeit genau einmal, sehr langsam oder im Stepscanverfahren, durchzustimmen. Bei dem anderen Ansatz wird der Laser während der Meßzeit mehrere Male über denselben Bereich abgestimmt, um über verschiedene Zyklen zu mitteln. Unter der Annahme frequenzunabhängigen (weißen) Rauschens sind beide Ansätze gleichberechtigt.

In Abb. 4.6 ist ein Vergleich dieser beiden Verfahren zu sehen. Dabei wurde Laser 2 auf

eine Doppelresonanzlinie stabilisiert. Das Fluoreszenzsignal wurde in einer für das Experiment typischen Zeitkonstante von 0.1 s ausgelesen. Die Originalspur ist in Abb. 4.6a zu sehen. Während der Registrierzeit von 20 Minuten erhöhte sich die Temperatur des Na-Ofens, was die Langzeitdrift erklärt. In Abb. 4.6b sind zwei aus dieser Registrierung gewonnene Mittelungen zu sehen. Bei Mittelung 1 wurde ein Stepscan simuliert, indem über jeweils 25 benachbarte Meßpunkte gemittelt wurde. Mittelung 2 entspricht dem Mitteln über mehrere Zyklen. Hier wurde die gesamte Registrierung in 25 gleich große Abschnitte aufgeteilt. Diese Abschnitte wurden dann punktweise gemittelt.

Wie eindeutig zu erkennen, liefert das Mittelungsverfahren 2 das bessere Ergebnis. Hier liegt die Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses etwa beim für weißes Rauschen theoretisch zu erwartenden Faktor $\sqrt{25} = 5$, während bei Verfahren 1 dieser Faktor nicht erreicht wird. Es ist intuitiv klar, daß sich Langzeitdriften mit Verfahren 2 besser eliminieren lassen, aber auch die Streuung dicht benachbarter Meßpunkte wird kleiner. Das liegt daran, daß das Rauschspektrum der beobachteten Fluoreszenzsignale neben einem weißen Anteil, der durch die Poisson-Statistik der auf dem Detektor ankommenden Photonen verursacht ist, auch einen zu $1/f$ proportionalen technischen Rauschanteil enthält. Für diesen Anteil gibt es mehrere Quellen, da sich sowohl Intensitäts- als auch Frequenzschwankungen beider Laser 1 und 2 sowie Schwankungen des Molekülflusses jeweils direkt auf das beobachtete Fluoreszenzsignal auswirken.

Bei Vorhandensein eines zu $1/f$ proportionalen Rauschanteils wird klar, daß Methode 1, die vor allem die hohen Frequenzen (kleiner Amplitude) des Rauschspektrums eliminiert, nicht so erfolgreich bei der Rauschunterdrückung sein kann wie Methode 2, die die niedrigen Frequenzen (großer Amplitude) heraussiebt. Deshalb ist Ansatz 2 zu bevorzugen. Es muß jedoch beachtet werden, daß das Verhältnis von weißem Rauschen zu $1/f$ -Rauschen stark von der Intensität der beobachteten Signale abhängt und sich außerdem von Tag zu Tag je nach Justage der Laser und Stabilität des Molekülstrahls ändern kann.

Für die meisten Messungen wurde Signalmittelung nach der Methode 2 durchgeführt. Meist wurden Scangeschwindigkeiten von etwa 10 MHz/s gewählt, so daß bei einem typischen Scanbereich von etwa 1 GHz innerhalb der typisch gewählten Registrierzeit von 40 Minuten etwa 24 Scans durchgeführt werden konnten. Essentiell für diese Art der Signalmittelung ist jedoch, daß beim Mitteln jeweils exakt dieselben Frequenzbereiche verschiedener Einzelscans aufsummiert werden. Verschiedene Methoden, dies zu erreichen, werden in [Keck96] diskutiert. Es soll hier nur hinzugefügt werden, daß in der Zwischenzeit die thermische Stabilität des Fabry-Perots von Laser 2 verbessert wurde, so daß die Laserdrift deutlich reduziert ist und daß zudem inzwischen mit dem langzeitstabilen Eichmarken-Fabry-Perot ein sehr stabiler Frequenzmaßstab zur Verfügung steht.

4.5 Signal-zu-Rausch-Verhältnis

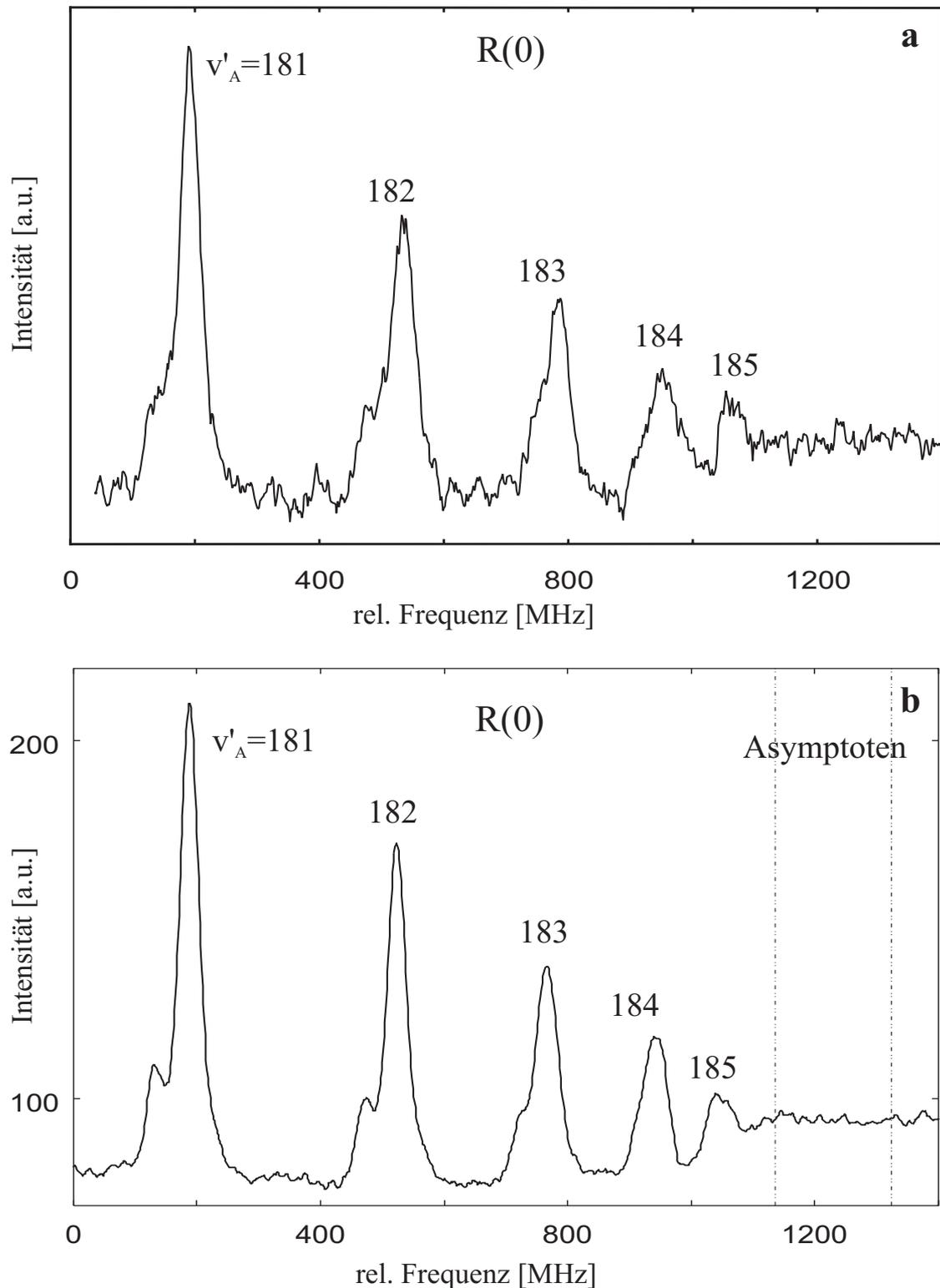


Abbildung 4.7: Vergleich einer Registrierung aus [Rich94, Tie96] (a) mit einer Aufnahme mit den oben aufgeführten Verbesserungen (b). Gezeigt ist jeweils der Übergang der Vibrationsserie ($v'_A, J'_A=1$) zum Dissoziationskontinuum

Anhand von Abb. 4.7 soll die Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für das Doppelresonanzexperiment diskutiert werden. Abb. 4.7a zeigt eine Meßreihe aus [Rich94, Tie96]. Dabei wurde mittels Franck-Condon-Pumpen das Niveau ($v_X''=27$, $J_X''=0$) besetzt. Laser 2 fragte dann die Serie (v_A' , $J_A'=1$) ab. Zu sehen sind hier die letzten gebundenen Niveaus unterhalb der Dissoziationsgrenze $3s^2S_{1/2} + 3p^2P_{1/2}$. In Abb. 4.7b ist derselbe Ausschnitt gezeigt, allerdings wurde hier das Niveau ($v_X''=31$, $J_X''=0$) als Zwischenniveau verwendet. Beispielhaft soll hier das Verhältnis von Signalhöhe (abzüglich Untergrund) für $v_A'=181$ zur Rauchamplitude (Spitze-Spitze) im Untergrund betrachtet werden. Es beträgt etwa 8 in Abb. 4.7a, während es in Abb. 4.7b etwa 30 beträgt. Dies entspricht einer Verbesserung um etwa den Faktor 4. Bei beiden Aufnahmen wurde Signalmittelung nach Methode 2, wie oben beschrieben, durchgeführt. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Registrierzeit für Abb. 4.7a bei 4 h lag, während sie Abb. 4.7b nur 40 Minuten betrug. Rechnet man den Faktor 6 in der Registrierzeit auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis hoch, so liegt der Verbesserungsfaktor bei $4\sqrt{6} \approx 10$.

Dieser Faktor 10 kann teilweise durch die Erhöhung des Raumwinkels in der Fluoreszenzbeobachtung um den Faktor 8, sowie das um den Faktor 2 vergrößerte effektive Wechselwirkungsvolumen mit Laser 2, also einer Erhöhung des Signals um einen Faktor bis zu 16 erklärt werden. (Die Franck-Condon-Faktoren von $v_X''=27$ und $v_X''=31$ können nur ungenau vorhergesagt werden, sind aber vermutlich sehr ähnlich.) Unter Annahme Poissonschen Rauschens wäre also eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses um lediglich einen Faktor $\sqrt{16} = 4$ zu erwarten. Daraus kann man schließen, daß Abb. 4.7a unter nicht ganz optimalen Bedingungen entstanden ist.

Man erkennt zudem, daß die Linienbreite in Abb. 4.7b mit etwa 35 MHz etwas schmaler ist als in Abb. 4.7a mit etwa 40 MHz. Dies führt zusammen mit dem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis dazu, daß z.B. die Schultern auf der niederfrequenten Seite von $v_A'=181$ und 182 in Abb. 4.7b deutlich besser aufgelöst werden können.

Die erreichte Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei gleichzeitig reduzierter Registrierzeit war für fast alle hier vorgestellten Beobachtungen essentiell. Erst dadurch wurde es möglich, detailliert Linienformen, sowie den Übergang zur Dissoziation zu untersuchen. Des weiteren konnten nun auch Drehimpulse $J_A' > 30$ untersucht werden, die im thermischen Molekülstrahl nur schwach besetzt sind. Schließlich konnten sehr detaillierte Zeeman-Untersuchungen durchgeführt werden.

Untergrund

Wie in Abschnitt 4.3.5 erwähnt, kann die Fluoreszenz beim Doppelresonanzexperiment praktisch ohne Untergrund durch Laserstreulicht oder Dunkelstrom des Photomultipliers beobachtet werden. Der in Abb. 4.7b beobachtete Untergrund von etwa 75 Einheiten kommt hauptsächlich daher, daß durch das Franck-Condon-Pumpen auch höherliegende Energie-

niveaus besetzt werden. Von dort aus genügt die Energie eines Photons von Laser 2, um das Molekül über die Dissoziationsgrenze hinaus anzuregen. Höherliegende Niveaus können also photodissoziiert werden, dabei entstehen zwei Na-Atome in den atomaren Niveaus 3s und 3p. Die von den Atomen in 3p emittierten Fluoreszenzphotonen werden schließlich von dem auf die Na-D-Linie optimierten Detektionssystem nachgewiesen und führen zu dem beobachteten Untergrund, der das Rauschen bei schwachen Signalen (hier z.B. $v'_A \geq 183$) dominiert.

Die Höhe des Untergrunds kann recht gut durch Franck-Condon- und Hönl-London-Faktoren erklärt werden. In dem gezeigten Beispiel ist die berechnete Besetzung in höherliegenden Niveaus etwa 3.5 mal größer als die im Niveau ($v''_X=31, J''_X=0$). Deshalb erwartet man von ($v''_X=31, J''_X=0$) ausgehend ein Dissoziationskontinuum von $75/3.5 \approx 20$ Einheiten, was auch in etwa der Differenz zwischen dem Untergrund am linken (unterhalb der Asymptote) und dem am rechten (oberhalb der Asymptote) Bildrand entspricht.

Das Verhältnis von Signal zu Untergrund kann folglich durch apparative Änderungen in der Fluoreszenzabbildung oder der Anregungszone durch Laser 2 nicht beeinflusst werden. Die einzige Möglichkeit, dies zu optimieren, sind Änderungen im Pumpschema. Da die relativen Besetzungen beim Franck-Condon-Pumpen jedoch fest durch Franck-Condon-Faktoren vorgegeben sind, kommt zur Verbesserung nur ein kohärentes Schema wie z.B. das STIRAP-Verfahren in Frage [Gau90, Lis97].

Kapitel 5

Untersuchungen an der Asymptote 3s+3p

In diesem Abschnitt werden experimentelle Ergebnisse zur Untersuchung des asymptotischen Bereichs des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands von Na_2 vorgestellt. Zunächst werden Ergebnisse für kleine Drehimpulse, insbesondere in unmittelbarer Umgebung der Asymptote diskutiert. Es schließen sich systematische Untersuchungen für große Drehimpulse an. Die experimentellen Ergebnisse werden jeweils mit Simulationen verglichen, die in Kapitel 2 näher erläutert sind.

5.1 Kleine Drehimpulse

Der asymptotische Bereich des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands wurde für kleine Drehimpulse J'_A bereits in [Rich94, Tie96] systematisch untersucht. Im Verlauf dieser Arbeit konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis jedoch soweit verbessert werden, daß nicht nur Linienpositionen, sondern auch Linienformen, sowie der Übergangsbereich zwischen gebundenen Energieniveaus und dem Dissoziationskontinuum untersucht werden konnten.

Als ein Beispiel ist in Abb. 5.1 ein Vergleich zwischen Experiment und einer Simulation (ohne Rotationskopplung) für die Vibrationsserie ($v'_A, J'_A=2, 4$) bis zur Dissoziationsgrenze $3s^2S_{1/2} + 3p^2P_{1/2}$ gezeigt. Zusätzlich sind die von der Simulation vorhergesagten Asymptoten $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=1)$ (bei 1150 MHz) und $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=2)$ (bei 1340 MHz) eingezeichnet, zusammen mit den Maxima der Rotationsbarrieren für $J'_A=2, 4$. Die Barrieren liegen im Fall kleiner J'_A nur wenige MHz oberhalb der entsprechenden Asymptoten.

Experiment und Simulation sind in guter Übereinstimmung bis $v'_A=184$, sowohl die Linienpositionen als auch die Linienformen werden sehr gut wiedergegeben. Die auffällige Viererstruktur kann dadurch erklärt werden, daß jede Linie des Dubletts P(3)/R(3) durch Hyperfeinwechselwirkung in zwei weitere Komponenten ($I=1, 3$) aufspaltet. Nur im Bereich der letzten etwa 100 MHz unterhalb der Asymptote sind die beobachteten Strukturen etwas breiter als die Simulation. Außerdem ist die Schulter auf der hochfrequenten Sei-

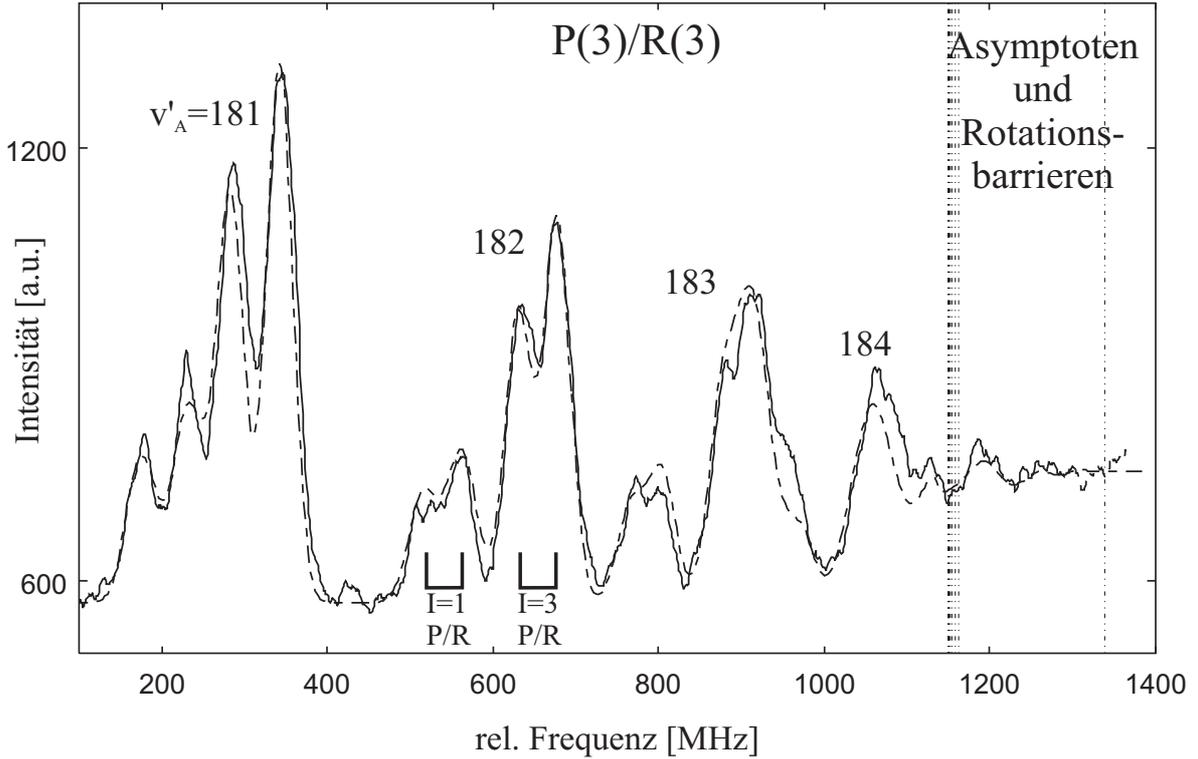


Abbildung 5.1: Vergleich zwischen Experiment (durchgezogene Linie) und Simulation (gestrichelt) für $J'_A=2, 4$. Gezeigt sind auch die Asymptoten $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=1)$ und $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=2)$, sowie die Rotationsbarrieren für die Drehimpulse $J'_A=2, 4$

te von $v'_A=183, I=3$, die der Komponente $v'_A=184, I=1$ entspricht, in der Simulation zu schwach wiedergegeben. Diese Abweichung ist vermutlich darin begründet, daß die Annahme derselben Linienstärke für $I=1$ und $I=3$ für $v'_A=184$ nicht adäquat ist, da hier die Hyperfeinaufspaltung in derselben Größenordnung liegt wie der Vibrationsabstand. Oberhalb der untersten Asymptote erkennt man einen deutlich erhöhten Untergrund, der einem Kontinuum von gebunden-frei-Übergängen oberhalb der Dissoziationsgrenze, dem sogenannten Dissoziationskontinuum, entspricht. Andeutungsweise ist auch oberhalb der untersten Asymptote $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=1)$ noch ein gebundenes Energieniveau zu erkennen.

Deutlicher ist dies in Abb. 5.2, einer Registrierung für $J'_A=4, 6$. Hier wurde die Methode der Signalmittelung auf ein kleines Energieintervall in unmittelbarer Umgebung der Asymptote $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=1)$ angewendet. Man erkennt eindeutig Struktur oberhalb dieser Asymptote. Die Simulation sagt hier das Energieniveau $v'_A=185$ des adiabatischen Potentials mit genäherten Quantenzahlen $I=3, \Omega_F=3$ voraus. Dieses Potential korreliert zur Asymptote $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=2)$, die bei ca. 265 MHz, also oberhalb des gezeigten Ausschnitts, liegt.

Im Bereich direkt an der Asymptote, im Übergangsbereich zwischen gebundenen Zuständen und Dissoziationskontinuum, ist zu beachten, daß die Simulation das Einsetzen des

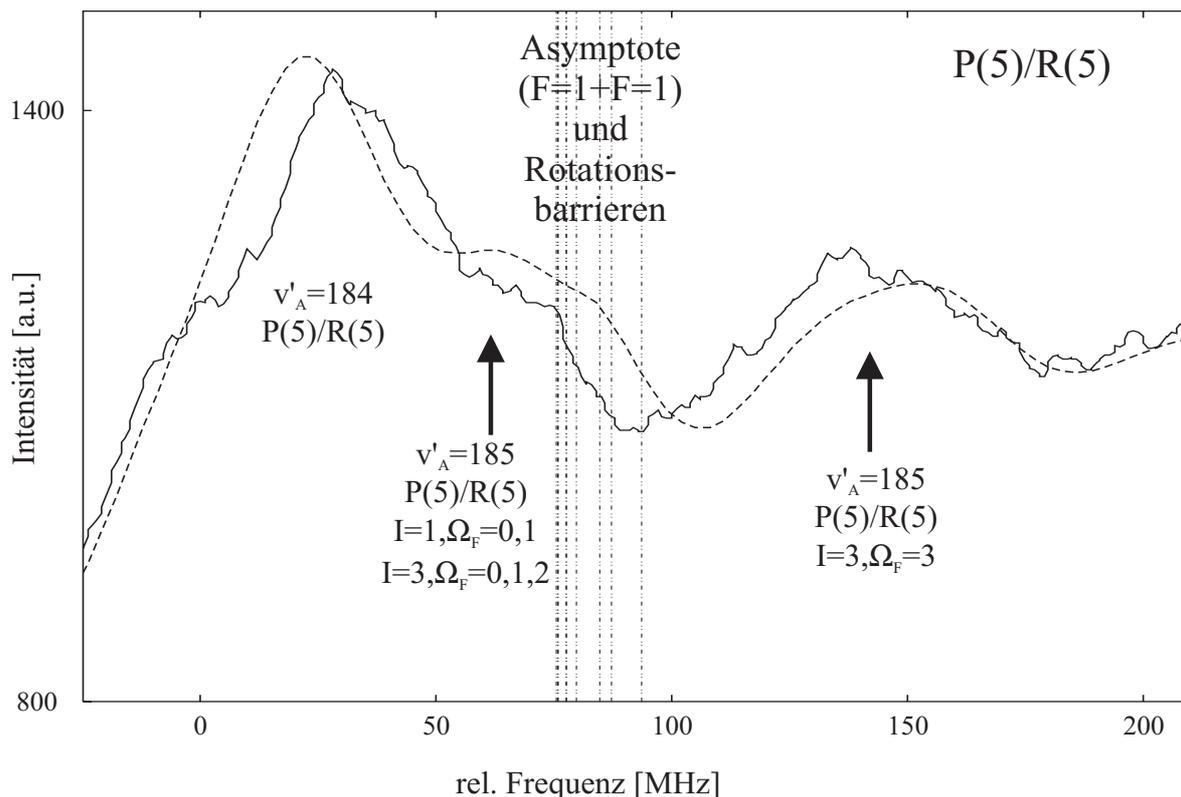


Abbildung 5.2: Vergleich zwischen Experiment und Simulation für $J'_A=4, 6$ in der unmittelbaren Umgebung der untersten Dissoziationsgrenze $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=1)$

Dissoziationskontinuum nicht beinhaltet. Zum Vergleich mit dem Experiment wurde deshalb der Anstieg des Untergrundes durch eine Arcustangensfunktion angenähert, die den Untergrund in einem Bereich einer Breite von etwa 40 MHz, was in etwa der experimentellen Auflösung entspricht, von 10% auf 90% ansteigen läßt. Die Simulation ist deshalb in unmittelbarer Umgebung der Dissoziationsgrenze mit Vorsicht zu betrachten. Als weiteres Problem kommt in diesem Bereich hinzu, daß, da hier jeweils mehrere Energieniveaus überlagern, die Wahl des Ansatzes zur Beschreibung der Linienstärken großen Einfluß auf die Linienformen, teils auch auf die Positionen der Linienmaxima hat. Insbesondere die Form der Schulter, die durch die Niveaus $v'_A=185$, $I=1$, $\Omega_F=0, 1$ und $I=3$, $\Omega_F=0, 1, 2$ verursacht wird, aber auch der Anstieg der Linie $v'_A=185$, $I=3$, $\Omega_F=3$ werden durch solche Probleme beeinflusst.

Als weiteres experimentelles Beispiel ist in Abb. 4.7 die Vibrationsserie (v'_A , $J'_A=1$) zu sehen. Diese Serie kann bis $v'_A=185$ aufgelöst werden. Etwa 100 MHz oberhalb von $v'_A=185$ liegt die unterste Dissoziationsgrenze $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=1)$. Oberhalb dieser Grenze ist wiederum ein durch das Dissoziationskontinuum erhöhter Untergrund. In der hier gezeigten Registrierung, die über einen recht großen Frequenzbereich von insgesamt etwa 3 GHz aufgenommen wurde, sieht man nur andeutungsweise ein zusätzliches gebundenes Energieniveau etwa 30 MHz oberhalb der untersten Asymptote. Dies ist bei einer analog zu Abb.

5.2 durchgeführten Registrierung in unmittelbarer Umgebung der Asymptote deutlicher zu erkennen. Das adiabatische Potential dieses Niveaus ($I=2, \Omega_F=0$) korreliert wiederum zur Asymptote $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=2)$.

Alle für $J'_A < 10$ durchgeführten Vergleiche zwischen Experiment und Simulation zeigen gute Übereinstimmung sowohl der Linienpositionen als auch der Linienformen. Oberhalb der Dissoziationsgrenze ist jeweils das erhöhte Dissoziationskontinuum zu sehen, meist erkennt man auch oberhalb der untersten Dissoziationsgrenze noch gebundene Strukturen.

5.2 Große Drehimpulse

In Abb. 5.3 ist eine Registrierung für die Drehimpulse $J'_A=34, 36$ gezeigt. Auffällig ist dabei zunächst, daß hier die Rotationsaufspaltung größer ist als die Vibrationsaufspaltung, weswegen z.B. ($v'_A=168, J'_A=36$) energetisch höher liegt als ($v'_A=169, J'_A=34$). Außerdem fällt auf, daß die Vibrationsleiter hier schon oberhalb von $v'_A=172$ für $J'_A=34$ bzw. $v'_A=170$ für $J'_A=36$ abbricht, wobei die höchsten Energieniveaus schon oberhalb der Dissoziationsgrenzen $3s^2S_{1/2}(F=1) + 3p^2P_{1/2}(F=1,2)$ liegen. Diese Niveaus werden nur durch Zentrifugalbarrieren gebunden, Tunneln durch diese zwar flachen, aber sehr ausgedehnten Barrieren kann vernachlässigt werden. Oberhalb der letzten gebundenen Niveaus beobachtet man das Einsetzen des Dissoziationskontinuums, das hier nicht durch gebundene Niveaus überlagert ist.

Die Simulation unter Verwendung des Diagonalbeitrags der Rotation beschreibt, wie in Abb. 5.3a gezeigt, die beobachteten Linienpositionen recht gut, die Linienformen werden aber nur unzureichend wiedergegeben: Die im Experiment beobachteten Linien sind durchwegs deutlich breiter. Zudem sagt die Simulation für ($v'_A=169, J'_A=34$) und ($v'_A=168, J'_A=36$) Schultern auf der niederfrequenten Seite voraus, die durch die einsetzende Hyperfeinaufspaltung in $I=1$ und 3 verursacht werden. Dagegen zeigt das Experiment Schultern zur hochfrequenten Seite hin. Während die Simulation für die höherliegenden Niveaus auflösbare Hyperfeinstruktur in zwei 40 MHz schmale Komponenten vorhersagt, zeigt das Experiment beinahe homogen auf 100 bis 150 MHz verbreiterte Linien. Dies zeigt insgesamt, daß der Gesamtkernspin I hier keine gute Quantenzahl ist.

Um diese Strukturen erklären zu können, muß das Modell mit Rotationskopplung aus Abschnitt 2.2 verwendet werden. Ein Vergleich des Experiments mit einer so durchgeführten Simulation ist in Abb. 5.3b gezeigt. Man erhält eine sehr gute Übereinstimmung sowohl der Linienpositionen als auch der Linienprofile.

Die schwache Linie zwischen ($v'_A=170, J'_A=34$) und ($v'_A=169, J'_A=36$) ist nur zufällig in dieser Registrierung zu sehen. Das entsprechende Energieniveau liegt nicht im selben Energiebereich, der Übergang startet bei einem anderen Rotationsvibrationsniveau im Grundzustand. Dies konnte durch die Wahl eines anderen Zwischenniveaus v''_X überprüft werden. Diese Linie soll also durch die Simulation nicht beschrieben werden.

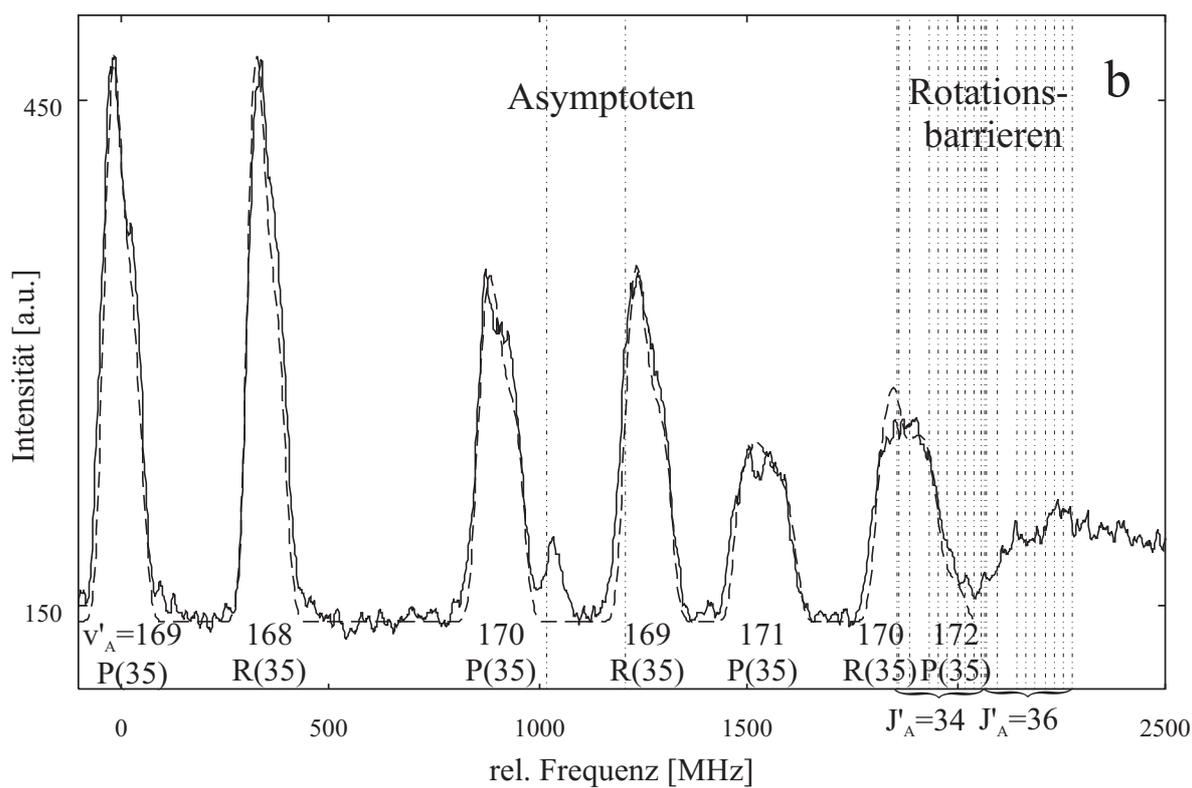
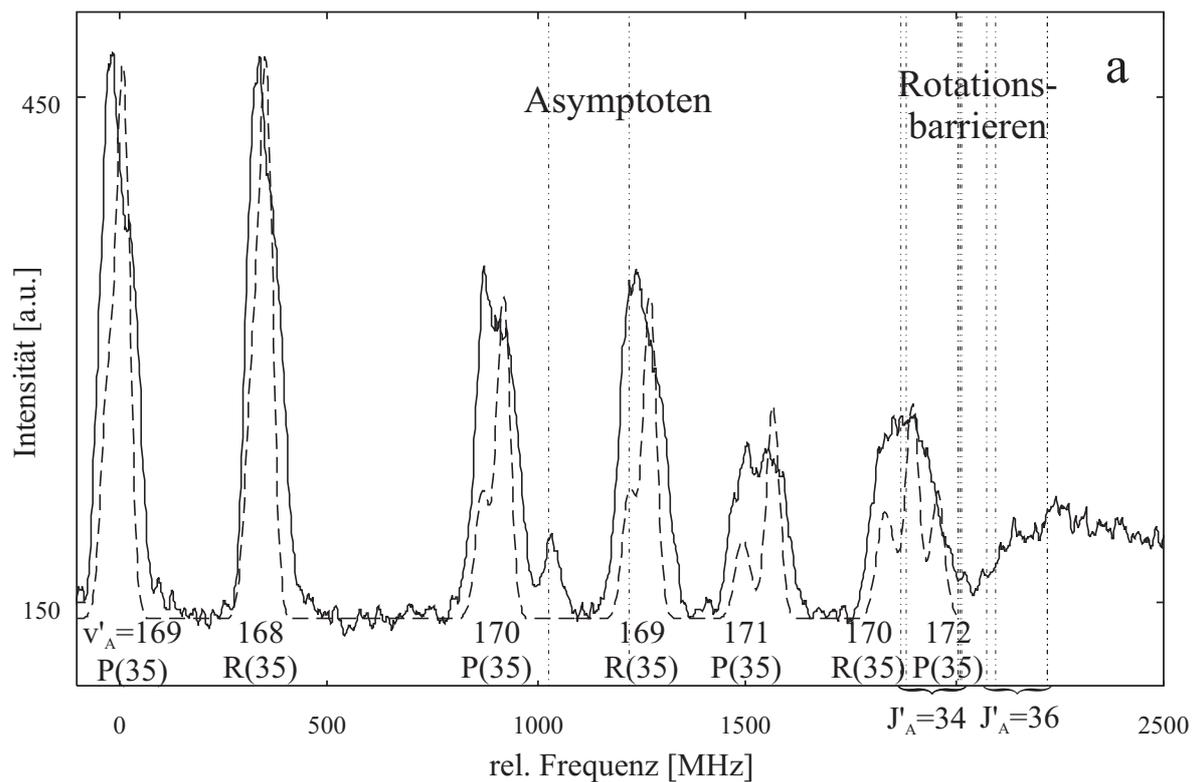


Abbildung 5.3: Registrierung für die Drehimpulse $J'_A=34, 36$. **a** Vergleich mit Simulation mit Diagonalterm für die Rotation. **b** Simulation mit Rotationskopplung

Die Maxima der Rotationsbarrieren der verschiedenen effektiven Hyperfeinpotentiale sind in diesem Modell quasi-kontinuierlich über einen Energiebereich von etwa 430 MHz verteilt, was das sehr sanfte Einsetzen des Dissoziationskontinuums in diesem Bereich plausibel macht. Das Kontinuum wurde hier in der Simulation nicht berücksichtigt.

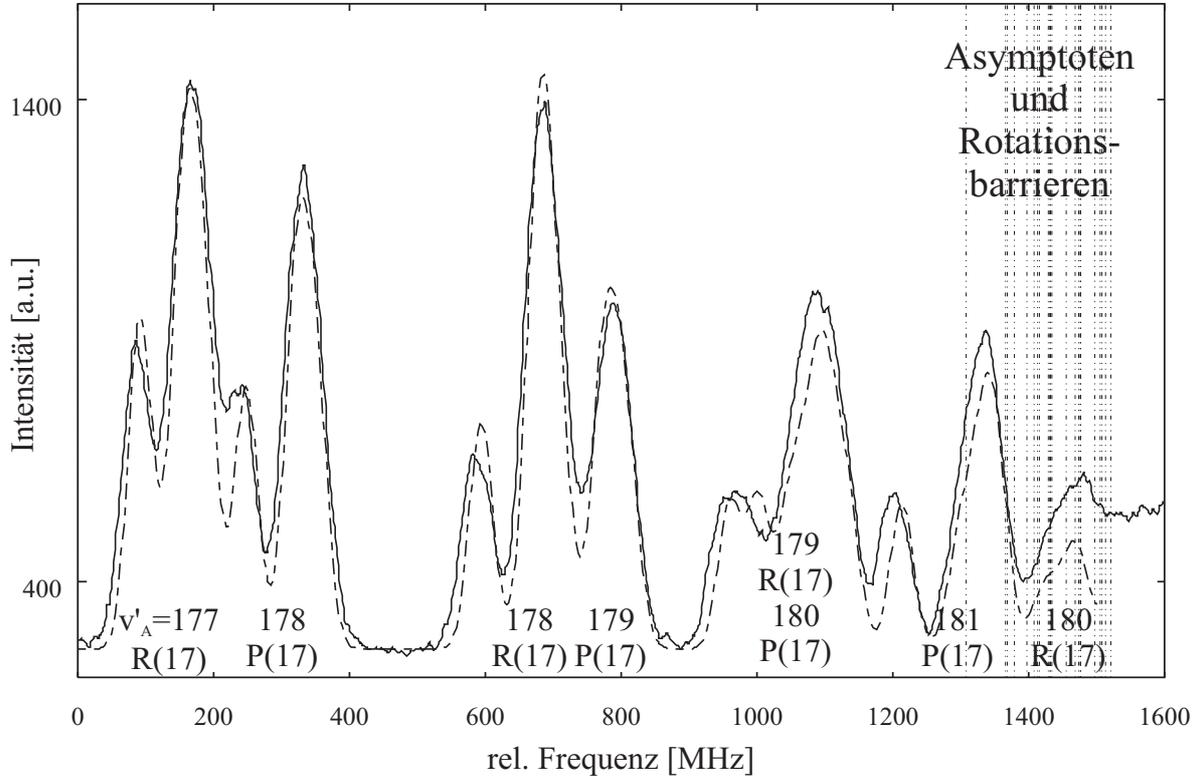


Abbildung 5.4: Vergleich zwischen Experiment und Simulation mit Rotationskopplung für $J'_A=16, 18$

Für Drehimpulse $J'_A \geq 30$ kommt das Modell mit Rotationskopplung ohne die zusätzliche Komplikation der vermiedenen Kreuzungen aus Abschnitt 2.2.1 aus, da die Kreuzungen in diesem Fall auf der Kernabstandsachse außerhalb der Rotationsbarrieren liegen, die beobachteten gebundenen Energieniveaus also nicht beeinflusst werden. Für $J'_A < 30$ müssen diese Kreuzungen aber berücksichtigt werden. Als ein Beispiel dafür sind in Abb. 5.4 die Drehimpulse $J'_A=16, 18$ gezeigt. Der gesamte hier gezeigte Bereich liegt energetisch oberhalb der Region mit vermiedenen Kreuzungen. Berücksichtigt man die Kreuzungen diabatisch, so erhält man, wie hier gezeigt, sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Dagegen sind die Linienmaxima bei adiabatischer Behandlung der Kreuzungen um bis zu 40 MHz verschoben. Berücksichtigt man nur den diagonalen Beitrag der Rotation, so können die beobachteten Linienbreiten von etwa 65 MHz nicht erklärt werden.

Es wurden systematisch nahezu alle Drehimpulse im Intervall $16 \leq J'_A \leq 41$ untersucht, weitere experimentelle Beispiele sind in [Keck96] gezeigt. Es ergab sich im Rahmen der Meßgenauigkeit jeweils eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und der Si-

mulation mit Rotationskopplung, wohingegen, das Modell, das nur den diagonalen Beitrag der Rotation berücksichtigt, signifikant schlechtere Ergebnisse liefert. Für $J'_A < 30$ muß der diabatische Charakter der vermiedenen Kreuzungen berücksichtigt werden.

Für Drehimpulse $J'_A < 10$ ergeben sich nur geringe Unterschiede zwischen dem Modell mit Rotationskopplung bei diabatischer Behandlung der Kreuzungen und dem Modell, das nur den diagonalen Beitrag der Rotation berücksichtigt. Diese Unterschiede sind im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beobachtbar. Deshalb kann bei Simulationen für kleine J'_A das einfache Modell ohne Rotationskopplung verwendet werden. Die mit diesem Modell bestimmten Werte für die Dissoziationsenergie und den C_3 -Koeffizienten [Tie96] müssen deshalb nicht korrigiert werden, da hierzu nur kleine Drehimpulse $J'_A < 10$ zugrunde gelegt wurden.

Es ist also durch eine einfache Erweiterung des adiabatischen Modells möglich, die Rotationskopplung zu berücksichtigen. Allerdings ist diese Erweiterung nur für $R < 200 \text{ \AA}$ gültig, da der A-Zustand für größere Abstände nicht mehr hinreichend energetisch separiert von anderen elektronischen Zuständen ist und die Zahl der Basiszustände für die Diagonalisierung erhöht werden müßte. Außerdem ist in diesem Bereich eine einfache Behandlung der vermiedenen Kreuzungen nicht mehr ausreichend. Dies steigert den erforderlichen Rechenaufwand enorm, da dann die Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung berücksichtigt werden muß [Wil96]. Da für $R > 200 \text{ \AA}$ aber nur wenige Niveaus für kleine J'_A beobachtet werden, wo die Rotationskopplung weiterhin schwach bleibt, wurden diese sehr aufwendigen Rechnungen nicht durchgeführt. Zur Beschreibung dieser Niveaus ist der einfache Ansatz, der nur den Diagonalbeitrag der Rotation berücksichtigt, besser geeignet als das Modell mit Rotationskopplung, da hiermit zusätzliche vermiedene Kreuzungen entstehen, die nur schwer zu behandeln sind.

Kapitel 6

Zeeman-Untersuchungen asymptotischer Niveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands

In diesem Abschnitt sollen zunächst experimentelle Resultate von Zeeman-Untersuchungen am $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand zusammengefaßt werden. Es schließt sich ein Vergleich mit den in Abschnitt 2.4 erläuterten Simulationsrechnungen an.

6.1 Experimentelle Beobachtungen

Der Zeeman-Effekt asymptotischer Energieniveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands wurde erstmals in [Rich94] untersucht. Das inzwischen deutlich verbesserte Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die Erhöhung der maximal möglichen magnetischen Feldstärke von 1000 auf 3000 G erlauben eine viel detailliertere experimentelle Untersuchung. Die Ergebnisse sollen hier anhand einiger Beispiele zusammengefaßt werden, weitere Beispiele werden in [Laue97] diskutiert.

Als erstes Beispiel ist in Abb. 6.1a ein Ausschnitt der Vibrationsserie v'_A für $J'_A=8, 10$ in einem Magnetfeld von 950 G gezeigt. Man erkennt eine Aufspaltung jedes Rotationsvibrationsniveaus in mehrere Komponenten. Zudem ist der Linienschwerpunkt jedes Niveaus zu kleineren Energien verschoben, die feldfreie Position ist jeweils mit der Marke ($B=0$) am unteren Bildrand gekennzeichnet. Die Größe der Aufspaltung und die Zahl der Komponenten sind für $J'_A=8, 10$ etwa gleich. Dagegen nimmt beim molekularen Zeeman-Effekt z.B. eines $^1\Pi$ -Zustands die Zahl der Komponenten gemäß $2J'+1$ zu, die Gesamtaufspaltung aber aufgrund einer zunehmenden Ausmittelung des magnetischen Moments durch die Drehung des Moleküls wie $1/(J'+1)$ ab. Dies zeigt, daß es sich hier nicht um einen normalen molekularen Zeeman-Effekt handelt, da die Rotation des Moleküls offensichtlich kaum eine Rolle spielt.

In Abb. 6.1b ist zum Vergleich das Vibrationsniveau $v'_A = 176$, $J'_A=7, 9$ in einem Magnetfeld von 720 G zu sehen. Die Aufspaltung erfolgt hier in jeweils weniger Komponenten. Die Zahl der Komponenten hängt also offensichtlich nicht von der Größe des Rotationsdre-

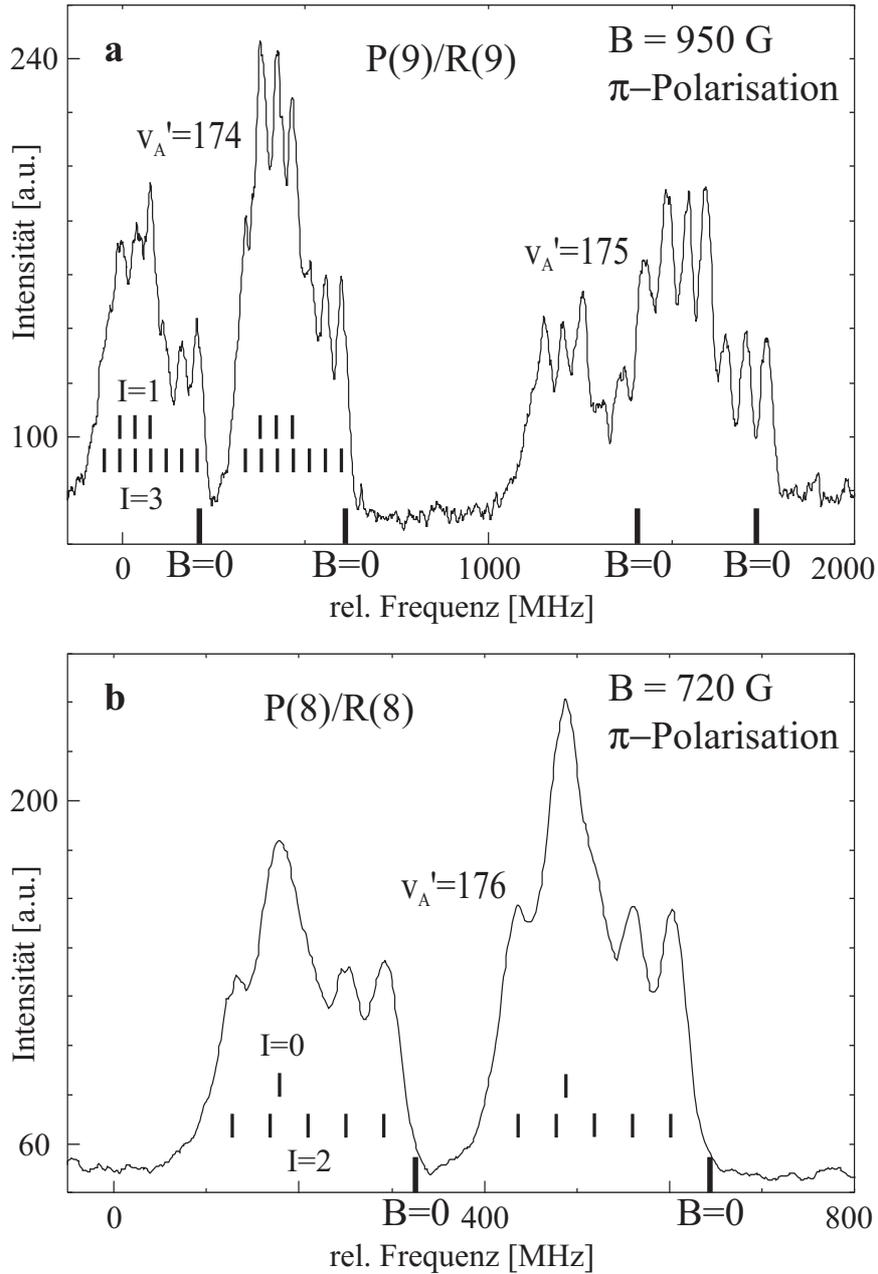


Abbildung 6.1: Drehimpulsabhängigkeit des Zeeman-Effekts: **a** $J'_A=8, 10$, **b** $J'_A=7, 9$

himpulses J'_A ab, sondern ist vielmehr durch die Kernspinstatistik gegeben, die für gerades und ungerades J'_A unterschiedlich ist. Für gerades J'_A erkennt man eine Aufspaltung der dazugehörigen Gesamtkernspins $I=1$ und 3 in $(3+7)$ Komponenten, während dies im Fall ungerader J'_A bei $I=0$ und 2 $(1+5)$ Komponenten sind.

Die beobachtete Linienaufspaltung ist näherungsweise proportional zur Magnetfeldstärke B , während die Verschiebung etwa proportional zu B^2 erfolgt [Laue97, Rich94]. Der beobachtete Zeeman-Effekt kann deshalb in erster Näherung durch einen effektiven g-Faktor g_{eff} des Gesamtkernspins und eine skalare diamagnetische Suszeptibilität χ beschrieben werden.

Für $v'_A=175$, $J'_A=8$, 10 erhält man z.B. $g_{\text{eff}} \approx 74$ und $\chi \approx 150 \text{ MHz/kG}^2$. Diese Werte sind außerordentlich groß, wenn man die elektronische Symmetrie des A-Zustands von $^1\Sigma_u^+$ im Hundschen Kopplungsfall a bzw. 0_u^+ im Hundschen Kopplungsfall c berücksichtigt, da das magnetische Dipolmoment der Elektronen bei diesen Symmetrien verschwindet. Dies zeigt die starke Kopplung des A-Zustands an andere elektronische Zustände über die Hyperfeinwechselwirkung.

Die Linienaufspaltung und -verschiebung bei gegebenem Magnetfeld hängt zudem stark vom Abstand der beobachteten Niveaus zur Asymptote ab, die Effekte werden um so größer, je näher man der Asymptote kommt. Dies ist z.B. in Abb. 6.1a zu sehen, wo die Aufspaltungen für $v'_A=175$ offensichtlich etwas größer sind als für $v'_A=174$. Deutlicher erkennt man dies in Abb. 6.2, wo die Vibrationsniveaus $v'_A=175-177$ für $J'_A=1$ in einem Magnetfeld von $B=2150 \text{ G}$ gezeigt sind. Man sieht, daß hier sowohl die Aufspaltung als auch die Linienverschiebung von Vibrationsniveau zu Vibrationsniveau zunimmt. Zudem fällt hier auf, daß die Linienbreite der Einzelkomponenten innerhalb jedes Vibrationsniveaus systematisch von niedrigeren zu höheren Energien hin zunimmt.

Das Beispiel aus Abb. 6.1a zeigt ein prinzipielles Problem bei der Beobachtung des Zeeman-Effekts dicht an der Asymptote. Bei $v'=175$ sind die P- und die R-Linie schon beinahe überlagert. Der eigentlich interessantere Fall noch höherer Vibrationsniveaus oder

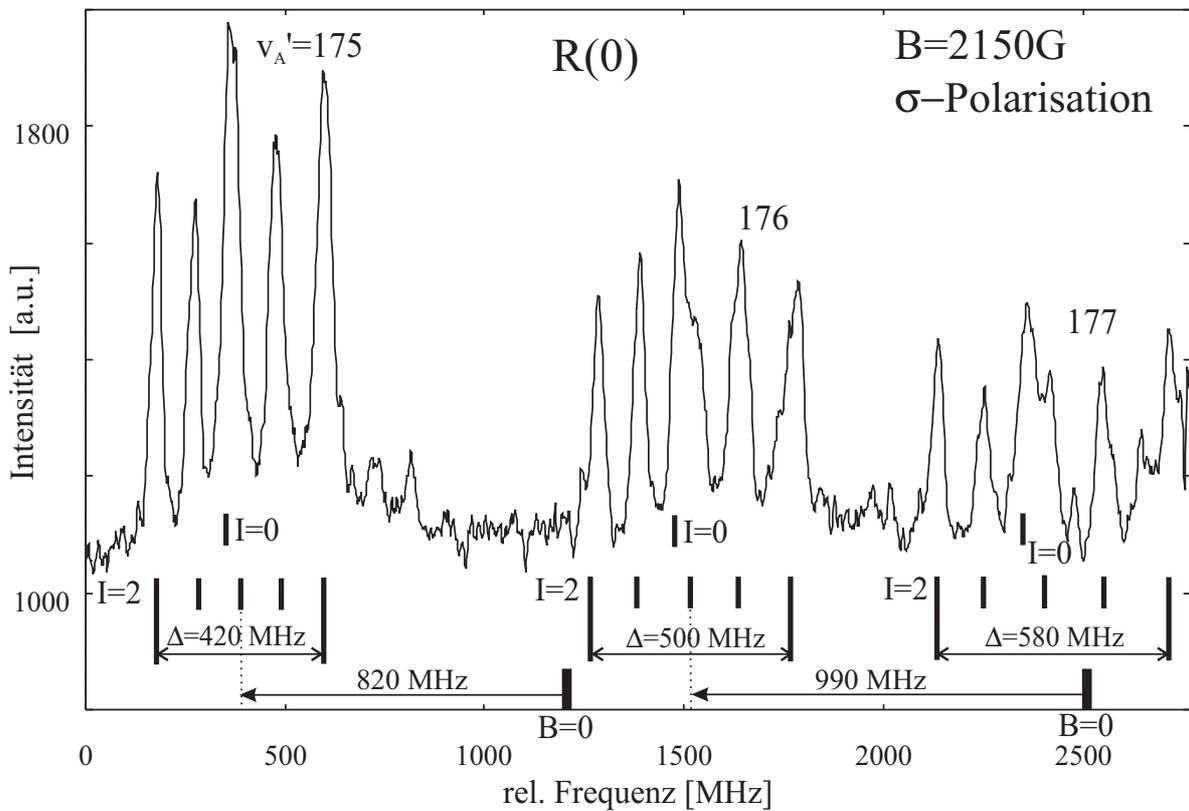


Abbildung 6.2: Zeeman-Effekt der Vibrationsniveaus $v'_A=175-177$, $J'_A=1$ für σ -Polarisation

noch stärkerer Magnetfelder führt hier unweigerlich zu überlagerten und damit schwer interpretierbaren Strukturen. Anders ist dies nur im Fall $J'_A=1$. Wählt man hier $J''_X=0$ als Ausgangsniveau, so gibt es keine störende P-Linie, wie in Abb. 6.2 zu sehen. Deshalb wurde die Mehrzahl der Experimente für diesen Fall durchgeführt.

Polarisationsabhängigkeit

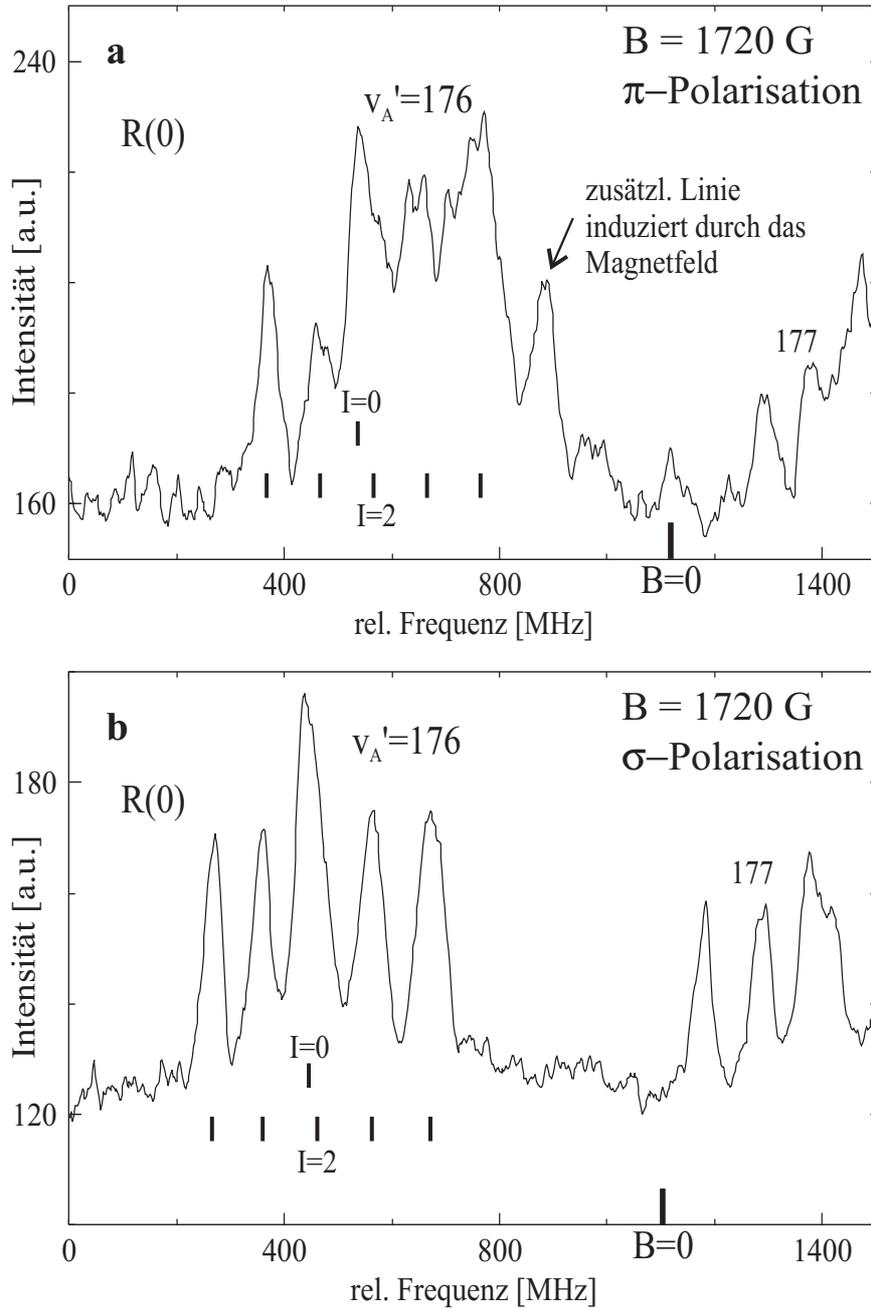


Abbildung 6.3: Zeeman-Effekt des Vibrationsniveaus $v'_A=176$, $J'_A=1$ für π -Polarisation (a) und σ -Polarisation (b)

Während die beobachteten Spektren für $J'_A > 6$ nur sehr schwach von der Polarisation

des Lasers abhängen, beobachtet man für kleine J'_A eine signifikante Abhängigkeit. Als ein Beispiel hierzu ist in Abb. 6.3 das Niveau $v'_A=176$, $J'_A=1$ in einem Magnetfeld von 1720 G gezeigt. Die Abb. 6.3a und 6.3b unterscheiden sich nur in der Laserpolarisation. Man erkennt deutliche Unterschiede. Der Linienschwerpunkt ist bei σ -Polarisation mit -634 MHz deutlich weiter verschoben als bei π -Polarisation, wo die Verschiebung nur -536 MHz beträgt. Die Linienaufspaltung ist in diesem Beispiel vergleichbar, kann aber im allgemeinen auch deutlich unterschiedlich sein. Zudem fällt auf, daß die einzelnen Komponenten für π -Polarisation deutlich breiter sind, wobei in beiden Fällen die Linienbreite von niedrigeren zu höheren Energien hin zunimmt. Schließlich erkennt man bei π -Polarisation eine zusätzliche Komponente, die durch das Magnetfeld induziert ist. Dies kann aus der Magnetfeldabhängigkeit dieser Linie geschlossen werden.

Diese starke Polarisationsabhängigkeit der Linienpositionen ist wiederum sehr untypisch

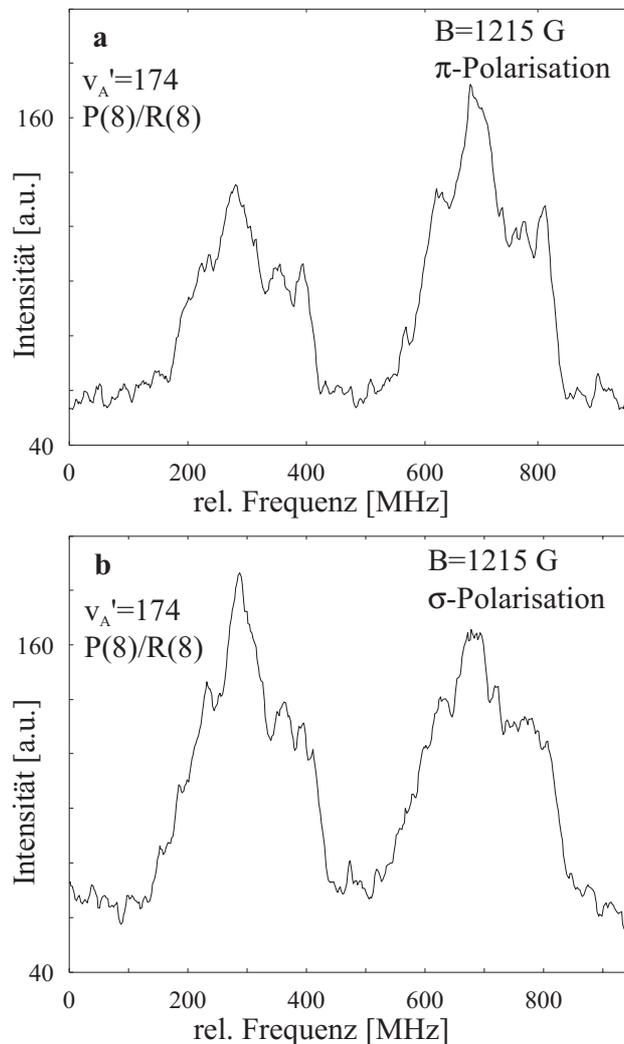


Abbildung 6.4: Polarisationsabhängigkeit des Zeeman-Effekts für größere Drehimpulse. Beispiel: $v'_A=174$, $J'_A=7, 9$ für π -Polarisation (a) und σ -Polarisation (b)

für einen molekularen Zeeman-Effekt. Man beobachtet z.B. bei einem $^1\Pi$ -Zustand, daß die Linienpositionen unabhängig von der Polarisierung sind, die Intensitätshüllkurven jedoch stark mit der Polarisierung variieren. Die Intensitätshüllkurven sind dagegen im vorliegenden Fall nur schwach polarisationsabhängig, was wiederum den geringen Einfluß der Rotation des Moleküls zeigt.

In Abb. 6.4 ist als ein Beispiel für größere Drehimpulse eine Messung für $J'_A=7, 9$ gezeigt. Man erkennt hier innerhalb der Meßgenauigkeit keine Unterschiede der Linienpositionen zwischen π - und σ -Polarisierung. Allerdings sind hier die relativen Linienintensitäten leicht unterschiedlich. Eine Abhängigkeit der relativen Linienintensitäten von P- und R-Linien von der Laserpolarisierung wurde in mehreren Beispielen beobachtet. Es wurde jedoch keine Systematik in der Magnetfeldabhängigkeit dieses Effekts entdeckt. Die beobachteten Linienpositionen waren in allen durchgeführten Messungen für $J'_A > 6$ weitgehend unabhängig von der Polarisierung. Lediglich bei einer Registrierung ($\nu'_A=174$, $J'_A=7,9$, $B=1450$ G) deuteten sich leichte Unterschiede an.

Dieses Verhalten für größere Drehimpulse kann eventuell als Hinweis dafür angesehen werden, daß sich der Zeeman-Effekt mit zunehmendem Drehimpuls dem normalen molekularen Zeeman-Effekt annähert. Allerdings ist noch kein Ausmitteln des magnetischen Moments, was sich in einer Verringerung der Zeeman-Aufspaltung gegenüber kleinen Drehimpulsen äußern würde, zu beobachten.

6.2 Vergleich mit der Simulation

Da die in Abschnitt 2.4 beschriebene Simulation auf der Annahme eines nicht-rotierenden Moleküls beruht, soll sie nur auf den Fall $J'_A=1$ angewendet werden. In Tabelle 6.1 ist ein Vergleich von experimentellen Daten mit zwei verschiedenen Simulationen für verschiedene Magnetfelder und Lichtpolarisationen gezeigt. Dargestellt sind jeweils die Gesamtaufspaltung des Multipletts $I=2$, sowie die Verschiebung des Schwerpunkts dieses Multipletts. Zusätzlich sind experimentelle Fehler angegeben, die in [Laue97] näher diskutiert werden.

Die beiden Simulationen unterscheiden sich in der Mittelung über den Winkel zwischen Magnetfeld und Molekülachse. Während für Sim. 1 adiabatische Potentiale und Eigenwertspektren für 6 verschiedene Winkel zwischen 0 und 90° berechnet wurden, wurde bei Sim. 2 mit der Funktion (2.32) zwischen 0 und 90° interpoliert.

In den mit * gekennzeichneten Beispielen unterscheiden sich die beiden Simulationen signifikant. Diese Unterschiede kommen daher, daß die entsprechenden Energieniveaus oberhalb der Kreuzungsregion des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands mit dem 1_g -Zustand liegen und deshalb die einfache Interpolationsfunktion (2.32) keine gute Näherung darstellt. Dies erklärt sofort, warum diese Beispiele jeweils hohen Magnetfeldstärken oder hohen Vibrationsniveaus entsprechen und warum die Abweichungen bei π -Polarisierung jeweils größer sind.

v'_A	B[G]		Aufspaltung			Verschiebung			
			Exp.	Sim. 1	Sim. 2	Exp.	Sim. 1	Sim. 2	
175	2150	σ	419(25)	409	436	-818(80)	-725	-753	*
		π		380	440		-572	-631	*
176	2150	σ	500(30)	490	531	-987(80)	-891	-957	*
		π		502	573		-777	-897	*
176	1720	σ	406(30)	402	425	-634(60)	-575	-601	*
		π		374	425		-536(60)	-463	-513
176	1215	σ	298(20)	292	291	-317(40)	-290	-294	
		π		264(25)	249		247	-251(60)	-221
177	1215	σ	366(30)	354	365	-374(50)	-357	-371	*
		π		318	342		-287	-313	*
179	655	σ	300(25)	296	302	-156(50)	-160	-169	
		π		264(30)	268		278	-154(70)	-141

Tabelle 6.1: Vergleich zwischen Experiment und Simulation. Angegeben ist jeweils die Aufspaltung des Multipletts $I=2$ sowie die Verschiebung dessen Linienschwerpunkts. Alle Energien sind in MHz angegeben

Gleichzeitig erkennt man, daß in denselben Beispielen, insbesondere bei der Verschiebung, die größten Abweichungen zwischen Experiment und Simulation bestehen. Simulation 1, die die korrektere Winkelabhängigkeit verwendet, liefert hier sogar die etwas schlechteren Resultate. Dies zeigt, daß die Verwendung rein adiabatischer Potentiale hier nicht zulässig ist. Eine rein diabatische Behandlung dieser Kreuzungen würde allerdings zu noch geringeren Verschiebungen und damit zu noch größeren Abweichungen vom Experiment führen.

Insgesamt ergibt sich aber eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der auf mehreren Näherungen beruhenden Simulation. Die Linienverschiebungen und -aufspaltungen werden quantitativ beschrieben und die Polarisationsabhängigkeit dieser Effekte wird jeweils im Trend richtig reproduziert. Der einfache Ansatz eines nicht-rotierenden Moleküls ist also in der Lage, die beobachteten Linienpositionen zu erklären.

Offensichtlich sind auch die im Experiment beobachteten Linienverbreiterungen auf die Kreuzungsregion des A-Zustands mit dem 1_g -Zustand zurückzuführen. Denn diese Verbreiterungen werden nur für große Magnetfelder bzw. hohe Vibrationsniveaus beobachtet und zwar nur dann, wenn das betreffende Energieniveau oberhalb dieser Kreuzungsregion liegt. Zudem werden bei π -Polarisation größere Breiten beobachtet als bei σ -Polarisation, da sich dort, wie aus Abb. 2.4 hervorgeht, die Kreuzungen stärker auswirken. Aus dieser Abbildung geht auch hervor, daß die untersten Komponenten des A-Zustands am wenigsten beeinflußt werden, was die Zunahme der Linienbreite innerhalb der Multipletts erklärt. Da das verwendete Modell den intermediären Charakter der Kreuzungen aber nicht berücksichtigt, können die Linienbreiten nicht quantitativ beschrieben werden.

Zu einer quantitativen Beschreibung der Linienformen und von magnetfeld-induzierten

Linien sowie zur Beschreibung größerer Drehimpulse ist der gewählte einfache Ansatz eines nicht-rotierenden Moleküls voraussichtlich nicht ausreichend. Da die Rotation des Moleküls aber nicht stationär ist, besteht eine Erweiterung dieses Ansatzes in der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die Rotation des Moleküls. Die Implementierung einer Zeitabhängigkeit in das vorhandene Modell ist aber mit sehr großem Aufwand, sowohl konzeptionell als auch bezüglich der Rechenleistung, verbunden und wurde deshalb hier nicht durchgeführt.

6.3 Zeeman-Effekt direkt an der Asymptote

Die bisher vorgestellten Messungen wurden an Vibrationsniveaus durchgeführt, die mindestens 2 GHz von der Asymptote entfernt liegen. Interessant ist aber natürlich auch der Bereich in unmittelbarer Umgebung der Asymptote. Als ein experimentelles Beispiel hierzu sind in Abb. 6.5 Registrierungen der Vibrationsserie ab $v'_A=178$, $J'_A=8, 10$ für verschiedene Magnetfeldstärken gezeigt. Man erkennt schon bei relativ schwachem Magnetfeld von z.B. etwa 210 G in Abb. 6.5b deutliche Veränderungen gegenüber der Registrierung für $B=80$ G in Abb. 6.5a. Schön zu erkennen sind die von Vibrationsniveau zu Vibrationsniveau zunehmenden Linienverbreiterungen sowie -verschiebungen. Da aber gleichzeitig die Vibrations- und Rotationsabstände kleiner werden, führt dies zu zunehmend überlagerten Strukturen, in Abb. 6.5b schon ab $v'_A=180$. Diese Überlagerungen sind neben dem zur Asymptote hin abnehmenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Grund dafür, daß in diesem Bereich nicht sehr viele Messungen durchgeführt wurden.

Trotz dieser Überlagerungen bleiben jedoch auch bei deutlich größeren Magnetfeldstärken, wie z.B. bei 655 G in Abb. 6.5c Resonanzstrukturen bestehen. Diese Strukturen sind jedoch sehr schwer interpretierbar. Das in Abschnitt 2.4 beschriebene Modell wurde nur für kleine Drehimpulse entwickelt und ist zudem für den Bereich unmittelbar an der Asymptote nur schwer anwendbar, da zu erwarten ist, daß sich hier die nicht korrekt behandelten vermiedenen Kreuzungen besonders stark auswirken werden. Zur Interpretation der Beobachtungen direkt an der Dissoziationsgrenze ist deshalb ein umfangreicheres Modell erforderlich, wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert.

Trotzdem kann man das hier entwickelte Modell benutzen, um den großen Einfluß des Magnetfelds auf den asymptotischen Bereich zu demonstrieren. Dazu wurde das Modell wie in Abschnitt 2.4 beschrieben zur Dissoziationsgrenze extrapoliert. Während für $B=0$ das höchste gebundene Niveau des A-Zustands je nach Hyperfeinkomponente $v'_A=186$ bis 190 ist, erhält man in einem Magnetfeld von z.B. 2000 G nur Niveaus bis $v'_A=181$. Die Ursache hierfür ist, daß die niedrigste Asymptote für $B=2000$ G um etwa 3.4 GHz tiefer liegt als für $B=0$. Dies zeigt den starken Einfluß des Magnetfelds auf interatomare Stöße.

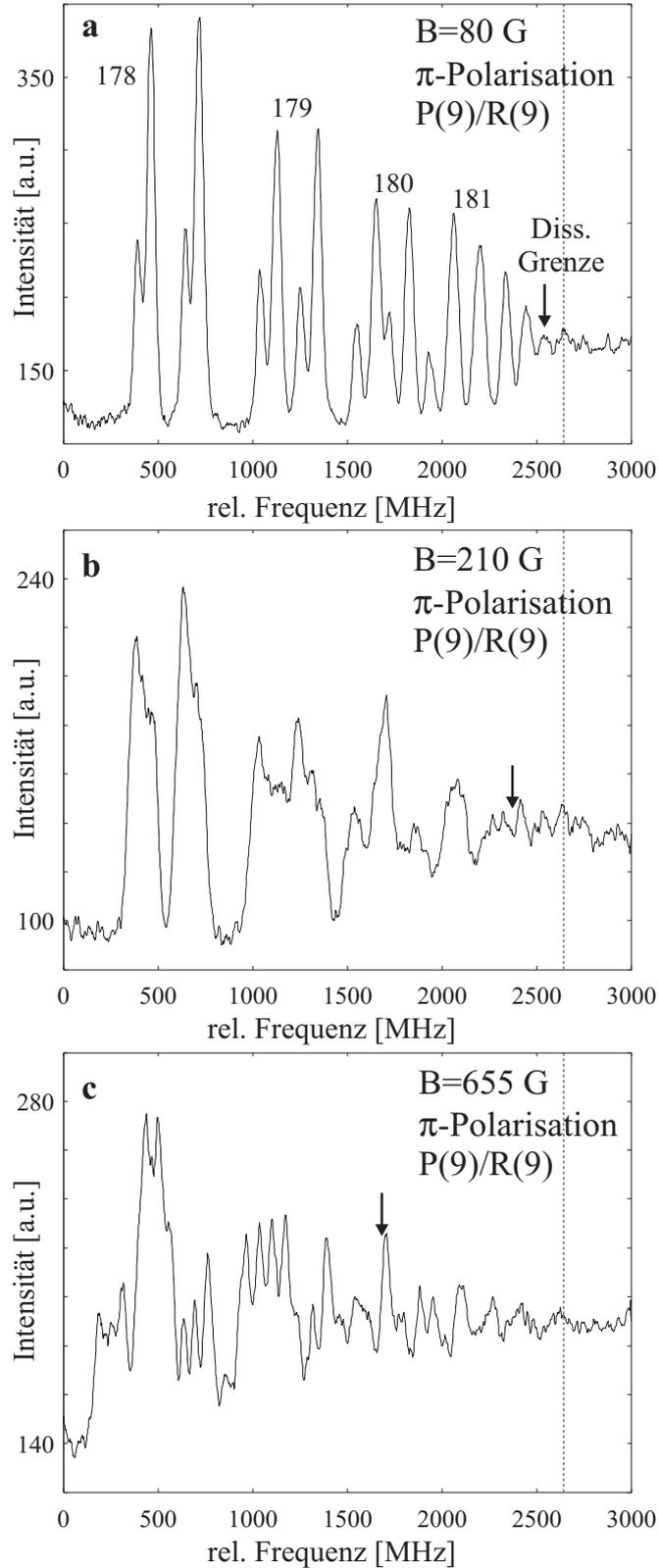


Abbildung 6.5: Zeeman-Untersuchungen in unmittelbarer Umgebung der Asymptote $3s+3p$. Beispiel: Vibrationsserie ab $\nu'_A=178$, $J'_A=8, 10$ für π -Polarisation bei verschiedenen Magnetfeldstärken. Pfeile markieren jeweils die Lage der niedrigsten Asymptote für das jeweilige Magnetfeld. Gestrichelt ist die Lage der Asymptote $F=1+F=1$ für $B=0$ angegeben.

Kapitel 7

Spektroskopie der letzten gebundenen Niveaus an der Asymptote $3s+3s$

7.1 Experimentelles Schema

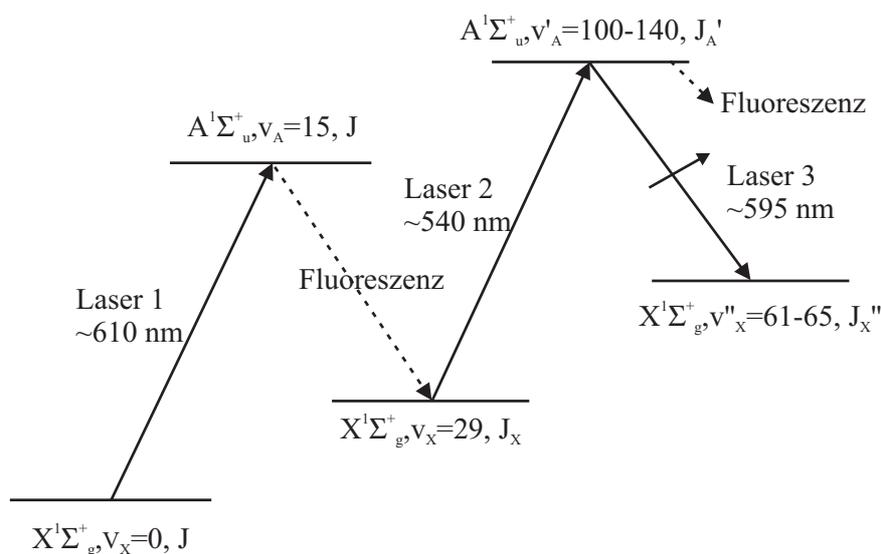


Abbildung 7.1: Schema zur Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote

Da zwischen verschiedenen Vibrationsniveaus eines elektronischen Zustands in homonuklearen Molekülen kein elektrisches Dipolmoment existiert, muß zur hochauflösenden Laserspektroskopie von Grundzustandsniveaus ein Raman ähnlicher Prozeß verwendet werden, der ein geeignetes Niveau eines elektronisch angeregten Zustands als Zwischenzustand benutzt. Zur experimentellen Realisierung eines Raman-Prozesses benötigt man starke Übergangsdipolmomente. Da es jedoch kein Vibrationsniveau des $A^1\Sigma_u^+$ oder $B^1\Pi_u$ -Zustands gibt, das sowohl mit dem in einem Molekülstrahl thermisch hauptsächlich besetzten $v_X=0$ als auch mit den zu untersuchenden Vibrationsniveaus $v'_X > 60$ guten Franck-Condon-Überlapp besitzt, ist ein direkter Raman-Prozeß mit den zur Verfügung stehenden Laserleistungen experimentell nicht realisierbar.

Besetzt man jedoch mittels Franck-Condon-Pumpen ein höherliegendes Vibrationsniveau z.B. $v_X = 29$, so können asymptotische Vibrationsniveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands ($v'_A=100$ - 140) mit einem Franck-Condon-Faktor von 10^{-2} bis 10^{-4} erreicht werden. Für jedes der Vibrationsniveaus $v''_X > 60$ findet man ebenfalls im Intervall $v'_A=100$ -140 Niveaus mit gutem Franck-Condon-Überlapp am äußeren klassischen Umkehrpunkt. Dabei ist intuitiv klar, daß man mit zunehmendem v''_X auch höhere v'_A als Zwischenniveaus benutzen wird.

Das verwendete experimentelle Schema ist in den Abb. 7.1 und 4.3 gezeigt. Laser 1, der den Molekülstrahl in einer ersten Wechselwirkungszone kreuzt, realisiert das Franck-Condon-Pumpen in ein gewünschtes Rotationsvibrationsniveau (v_X, J_X). Laser 2 regt in einer zweiten Wechselwirkungszone von diesem Niveau aus in ein als Zwischenniveau für den Raman ähnlichen Prozeß geeignetes Niveau des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands (v'_A, J'_A) an. Die spontane Fluoreszenz aus diesem Niveau wird beobachtet. Laser 3 kreuzt überlappend mit Laser 2 den Molekülstrahl. Ist dieser Laser resonant mit einem Übergang zwischen demselben Niveau (v'_A, J'_A) und einem Grundzustandsniveau (v''_X, J''_X), so ist der Raman-Zyklus geschlossen. Man erwartet dann einen Abbau der Besetzung im Niveau (v'_A, J'_A) aufgrund stimulierter Emission durch Laser 3 in das Niveau (v''_X, J''_X) und somit eine Verringerung der beobachteten Fluoreszenz.

Zur Beschreibung des Raman-Prozesses reicht ein einfaches Ratengleichungsmodell nicht aus. Da die Durchflugszeit der Moleküle durch die Wechselwirkungszone mit den Lasern 2 und 3 von etwa 200 ns (bei Strahldurchmessern von 200 μm) wesentlich länger ist als die Fluoreszenzlebensdauer des Zwischenniveaus (12 ns), Laser 3 aber in einem Ratengleichungsmodell höchstens eine Gleichbesetzung der Zustände (v''_X, J''_X) und (v'_A, J'_A) erreichen kann, würde in diesem Bild praktisch immer ein spontaner Zerfall des Zwischenniveaus (v'_A, J'_A) erfolgen.

Berücksichtigt man jedoch die Kohärenz der Laserfelder, so gibt es in diesem sogenannten Lambda-Schema Dunkelzustände, d.h. kohärente Überlagerungen aus den beiden Grundzustandsniveaus (v_X, J_X) und (v''_X, J''_X), die nicht an das aus beiden Laserfeldern zusammengesetzte kohärente Strahlungsfeld ankoppeln. Ordnet man die beiden Laserfelder zeitlich geschickt an, so ist es möglich, daß sich das Molekül während der gesamten Wechselwirkung immer in einem Dunkelzustand befindet, das Zwischenniveau (v'_A, J'_A) also nie besetzt ist und deshalb keine Fluoreszenz erfolgt. Gleichzeitig findet dann auch ein Besetzungstransfer zwischen den beiden Grundzustandsniveaus statt. Dieses Schema wird mit STIRAP (STImulated Raman scattering involving Adiabatic Passage) bezeichnet und wurde vor einigen Jahren erstmals zum Besetzungstransfer mit Molekülen benutzt [Gau90]. Hier liegt das Hauptinteresse aber nicht beim Besetzungstransfer, sondern bei der spektroskopischen Untersuchung der Endniveaus (v''_X, J''_X).

Ein ähnliches Schema wurde vor kurzem auch zur Spektroskopie mehr-atomiger Moleküle verwendet [Sus94]. Dort wurden zwei im zeitlichen Überlapp kontrollierte Fourier-limitierte

ns-Laserpulse benutzt, während hier schmalbandige cw-Laser verwendet werden sollen. Die Zeitabhängigkeit der Wechselwirkung mit den Strahlungsfeldern kann, wegen der Bewegung der Moleküle im Strahl, durch kontrolliertes räumliches Überlappen der Laserfelder aufgeprägt werden.

Spektroskopie mit STIRAP

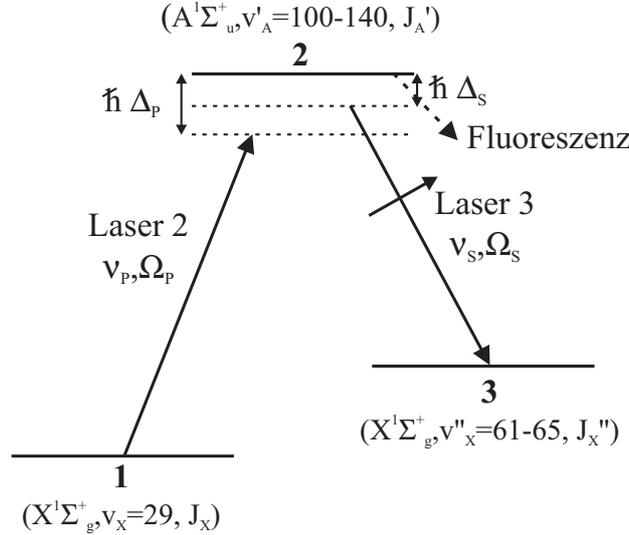


Abbildung 7.2: Schema zur kohärenten Wechselwirkung

Anhand von Abb. 7.2 soll dieser kohärente Prozeß genauer diskutiert werden. Man betrachte ein Lambda-Schema, wo die Niveaus 1 und 2 bzw. 2 und 3 durch die Laserfelder P (Pump) und S (Stokes) gekoppelt sind. Die Laserfelder seien durch die Frequenzverstimmung von der Ein-Photonen-Resonanz $\hbar\Delta_{P/S}$ und durch die Intensität $I_{P/S}(t)$ charakterisiert. Die Kopplung der Laserfelder mit dem Molekül kann dann in der rotating wave-Näherung durch den Hamiltonoperator [Sho90]

$$H(t) = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -2\Delta_P & \Omega_P(t) & 0 \\ \Omega_P(t) & 0 & \Omega_S(t) \\ 0 & \Omega_S(t) & -2\Delta_S \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

beschrieben werden, wobei die Rabi-Frequenzen

$$\Omega_{P/S}(t) = \frac{d_{P/S} \cdot E_{P/S}(t)}{\hbar} \quad (7.2)$$

durch die Übergangsdipolmomente $d_{P/S}$ sowie die elektrischen Feldstärken der Laserfelder $E_{P/S}(t)$ gegeben sind. Für $\Delta_P = \Delta_S = \Delta$, d.h. bei Einhalten der Zwei-Photonen-Resonanz des Lambda-Schemas, existiert für gegebenes Ω_P , Ω_S und Δ immer ein sogenannter Dunkelzustand als Eigenzustand zum Operator von Gl. (7.1):

$$|\psi\rangle_d = \frac{1}{\Omega_P^2 + \Omega_S^2} \begin{pmatrix} \Omega_S \\ 0 \\ -\Omega_P \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

Dieser Zustand besteht aus einer Linearkombination allein aus den Zuständen 1 und 3, so daß er nicht fluoresziert. Der Zustand koppelt nicht an das Strahlungsfeld an, seine Energie $E_d = -\hbar\Delta$ ist deshalb unabhängig von den Rabi-Frequenzen, da die AC-Stark-Verschiebungen durch beide Laserfelder sich gerade aufheben.

Das realisierte experimentelle Schema nutzt diesen Dunkelzustand. Da die Moleküle in einem Zeitintervall τ_{WW} die Wechselwirkungszone mit den Laserfeldern passieren, muß dabei die Zeitabhängigkeit der Rabi-Frequenzen berücksichtigt werden. Ordnet man die Laserfelder so an, daß zunächst $\Omega_S \gg \Omega_P$, so entspricht der Zustand 1, in dem die Moleküle durch das Franck-Condon-Pumpen präpariert wurden, dem Dunkelzustand. Verändern sich die Rabi-Frequenzen danach hinreichend langsam, so daß sich das System adiabatisch entwickelt, so bleibt das Molekül während der gesamten Wechselwirkung mit den Strahlungsfeldern in diesem Dunkelzustand. Die Adiabasie ist gewährleistet wenn $\Omega_P, \Omega_S \gg 1/\tau_{WW}$ [Gau90, Lis97]. Falls gegen Ende der Wechselwirkung $\Omega_P \gg \Omega_S$, ist damit ein kohärenter Besetzungstransfer vom Zustand 1 in den Zustand 3 erfolgt.

Eine vollständige Beschreibung des Systems inklusive der Strahlungsrelaxation aus dem Zustand 2 kann im Dichtematrixformalismus erfolgen, wo phänomenologische Verlustterme in einfacher Weise hinzugefügt werden können [Man73]. Um die Abhängigkeit des im Experiment untersuchten Prozesses von verschiedenen Parametern abzuschätzen, wurden Simulationen durch numerische Integration der Dichtematrix durchgeführt [Ber97].

Da die Franck-Condon-Faktoren für die beteiligten molekularen Übergänge nur unzureichend bekannt sind, können die im Experiment vorhandenen Rabi-Frequenzen nur grob abgeschätzt werden. Für Franck-Condon-Faktoren von 10^{-2} bis 10^{-4} erhält man unter Verwendung des Übergangsmoments des A-X-Systems von im Mittel etwa 10 D [Bau84] und eines gemittelten Faktors $\sqrt{1/6}$, der dem Hönl-London-Faktor und den drei Polarisierungen von Dipolstrahlung Rechnung trägt, Übergangsdipolmomente von 0.4 bis 0.04 D. Für Laserintensitäten von 20 bis 100 W/cm² (geringere Laserintensitäten wurden nur im Fall starker Leistungsverbreiterung verwendet) ergeben sich Rabi-Frequenzen im Bereich von etwa 20 bis 350 MHz. In jedem Fall ist das Adiabasie-Kriterium wegen $1/\tau_{WW} \approx 3 \cdot 10^6$ 1/s wenigstens näherungsweise erfüllt.

Da die Ergebnisse der Simulation stark von den verwendeten Rabi-Frequenzen abhängen, diese im Experiment aber nur ungenau bekannt sind und zudem von Vibrationsniveau zu Vibrationsniveau stark variieren, soll nur das qualitative Verhalten diskutiert werden. Wie erwartet, reproduziert die Simulation eine Abnahme der Fluoreszenz auf der Zwei-Photonen-Resonanz $\Delta_P = \Delta_S$. Die Breite des bei Durchstimmen von ν_S auftretenden Dips hängt stark vom Verhältnis der Rabi-Frequenzen ab. Die kleinsten Breiten erhält man für $\Omega_P = \Omega_S = \Omega$ sowie im Grenzfall kleiner Ω . Die Linienbreite ist nicht begrenzt durch die Fluoreszenzlebensdauer des Zwischenzustands $A^1\Sigma_u^+$ von etwa 12 ns [Bau84], was einer Breite von etwa 13 MHz entspräche, sondern kann deutlich darunter liegen. Sie ist in den Simulationen be-

stimmt durch Durchflugsverbreiterung und Sättigungseffekte. Im realen Experiment kommen, wie weiter unten diskutiert, noch einige andere Effekte hinzu. Die relative Tiefe des Dips ist am günstigsten für große Ω_S und bei zeitlicher Anordnung der Felder in STIRAP-Konfiguration, d.h. wenn zuerst die Wechselwirkung mit dem Stokes-Laser erfolgt. Schon für $\Delta \geq 5$ MHz treten deutlich asymmetrische Linienprofile auf. Die Stärke der Asymmetrie hängt neben Δ auch vom Verhältnis der Rabi-Frequenzen ab. Das Minimum des Dips ist aber in sehr guter Näherung weiterhin durch die Zwei-Photonen-Resonanz bestimmt.

Im realen Experiment bestehen die Niveaus 1, 2 und 3 jeweils aus mehreren entarteten Zeeman-Unterniveaus $m_J = -J, \dots, +J$. Sind die beiden Laserfelder linear und parallel zueinander polarisiert (lin. \parallel lin.), so kann das System in mehrere Drei-Niveau-Systeme mit $\Delta m_J = 0$ zerlegt werden. Die Rabi-Frequenzen in diesen Subsystemen sind proportional zu den entsprechenden 3j-Symbolen und können somit etwas unterschiedlich sein. Sowohl bei dieser Konfiguration als auch bei der in einigen Messungen verwendeten lin. \perp lin.-Anordnung sind im Fall J_X , $J'_A = J_X - 1$ und $J''_X = J_X - 2$ nicht alle Zeeman-Unterniveaus an dem kohärenten Prozeß beteiligt. Dies führt dann zu einem weniger ausgeprägten Dip als im Fall J_X , $J'_A = J_X - 1$ und $J''_X = J_X$.

Test des Schemas

In Abb. 7.3 ist ein erstes experimentelles Beispiel gezeigt. Durch Franck-Condon-Pumpen wird hier das Niveau ($v_X = 29$, $J_X = 2$) besetzt. Laser 2 wird resonant mit dem Übergang ($v_X = 29$, $J_X = 2$) - ($v'_A = 120$, $J'_A = 1$) eingestellt und die Fluoreszenz aus dem Niveau ($v'_A = 120$, $J'_A = 1$) wird beobachtet, während Laser 3 in der Nähe des Übergangs ($v''_X = 64$, $J''_X = 2$) - ($v'_A = 120$, $J'_A = 1$) durchgestimmt wird. Genau auf dem Übergang ist die Bedingung für Zwei-Photonenresonanz erfüllt und man beobachtet eine deutliche Abnahme der Fluoreszenz auf einen Wert von etwa 45% in Abb. 7.3a. Außerdem erkennt man einen zweiten, schwächeren Dip, der aus der Hyperfeinaufspaltung des Niveaus ($v''_X = 64$, $J''_X = 2$) resultiert. Die Hyperfeinaufspaltung des Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$ von Na_2 konnte hier erstmals in einem Laser-spektroskopischen Experiment aufgelöst werden. Zuvor war dies bei einem Singulett-Grundzustand eines Alkali-Moleküls nur für Cs_2 gelungen [Wei86]. Für Na_2 liegen bislang nur Daten über die sehr schwache Hyperfeinstruktur von nur wenigen 100 kHz der niedrigsten Vibrationsniveaus aus RF-Doppelresonanzspektroskopie vor [Van85].

Die Linienbreite des Dips beträgt in Abb. 7.3a etwa 40 MHz. Um den Einfluß der Leistungsverbreiterung zu untersuchen, wurde in Abb. 7.3b unter sonst äquivalenten experimentellen Bedingungen Laser 3 um den Faktor 10 abgeschwächt. Man beobachtet dann eine Linienbreite von nur noch etwa 15 MHz. Diese Linienbreite setzt sich vermutlich aus mehreren Anteilen zusammen. Es gehen die Linienbreiten von Laser 2 und 3 von jeweils etwa 3 MHz ein, sowie die Restdopplerbreite der Zwei-Photonenresonanz von etwa 2 MHz. Außerdem hat, wie die Simulationen zeigen, der kohärente Prozeß selbst eine von Null ver-

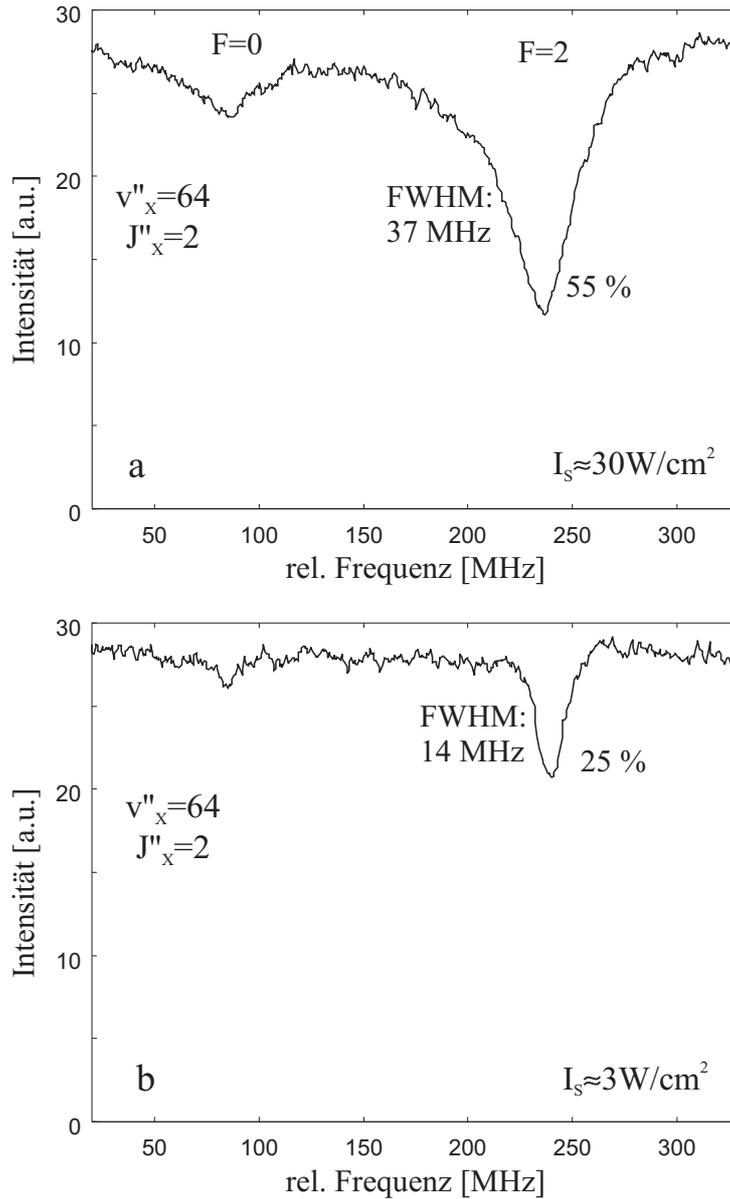


Abbildung 7.3: Test des experimentellen Schemas und Leistungsabhängigkeit des Raman-Prozesses. Franck-Condon-Pumpen $P(4)(15-0)$, Raman-Prozeß: $(v_X=29, J_X=2) - (v'_A=120, J'_A=1) - (v''_X=64, J''_X=2)$, lin. \perp lin.

schiedene Breite, die durch Leistungs- und Durchflugsverbreiterung bestimmt wird. Eventuell ist auch eine nicht aufgelöste zusätzliche Hyperfeinaufspaltung des molekularen Niveaus vorhanden. Die hier erreichte Auflösung ist deutlich besser als in den Experimenten zur Zwei-Farben-Photoassoziation an Li_2 bzw. Rb_2 , wo bislang Linienbreiten von mindestens 60 MHz beobachtet wurden [Abr95, Abr97, Tsai97].

Während die Simulation bei ausreichenden Rabi-Frequenzen eine Abnahme der Fluoreszenz auf weniger als 1% vorhersagt, wird im Experiment ein deutlich geringerer Kontrast beobachtet. Möglicherweise ist die im Experiment zur Verfügung stehende Rabi-Frequenz

Ω_P nicht ausreichend. Eine weitere Ursache für den geringeren Kontrast ist die Hyperfeinaufspaltung des Endniveaus ($v''_X=64$, $J''_X=2$) in zwei Hyperfeinkomponenten. Während alle Hyperfeinkomponenten von Laser 2 angeregt werden können, tragen z.B. nur 5/6 dieser Komponenten beim kohärenten Prozeß zur Erzeugung des tieferen Dips $F=2$ bei. Zudem wirken sich einige der oben diskutierten Verbreiterungsmechanismen auch auf den Kontrast aus. Schließlich muß beachtet werden, daß Laserstrahlen mit Gaußschen Strahlprofilen verwendet werden und deshalb die Rabi-Frequenzen in der Ebene senkrecht zum Molekülstrahl über den Strahlquerschnitt deutlich variieren. In den Randbereichen reichen die Rabi-Frequenzen aus, um die Moleküle während des Durchflugs durch Laser 2 auszuregen. Für den kohärenten Prozeß sind sie aber nicht ausreichend, da das Adiabaskriterium nicht erfüllt wird.

7.2 Spektroskopische Untersuchungen

Der Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ war mit Fourierspektroskopie schon bis $v''_X=62$ beobachtet worden [Bar84]. Das oben beschriebene experimentelle Schema wurde deshalb zunächst auf die höchsten dort beobachteten Niveaus $v''_X=61, 62$ für $J''_X=13, 15$ angewendet. Dabei konnte bei den Niveaus $v''_X=62$, $J''_X=13, 15$ eine Hyperfeinaufspaltung in zwei Komponenten $F=1, 3$ mit einem Abstand von etwa 40 MHz beobachtet werden, was mit der deutlich geringeren Auflösung der Fourierspektroskopie nicht möglich war. Da zur Bestimmung der Streulänge und auch für die Analyse kalter Stöße vor allem kleine Drehimpulse von Interesse sind, aus den Werten für $J''_X=13, 15$ aber nur ungenau auf kleine J extrapoliert werden kann, wurden für $v''_X=61, 62$ auch eine Reihe kleiner Drehimpulse vermessen.

Für höhere Niveaus lagen zuvor keine Daten vor. Mit Hilfe des Le Roy-Bernstein-Formalismus [Ler70] kann aber auf einfache Weise die ungefähre Lage höherliegender Energieniveaus abgeschätzt werden, so daß die Suche nach diesen Niveaus auf jeweils kleine Frequenzbereiche beschränkt werden konnte. Es zeigte sich, daß, wenn ein Vibrationsniveau $v''_X - 1$ vermessen war, eine Extrapolation auf das nächste Niveau v''_X mit dem Le Roy-Bernstein-Formalismus eine Genauigkeit von besser 0.2 cm^{-1} erreicht.

Auf diese Weise wurden sukzessive die höherliegenden Niveaus vermessen. Bis $v''_X=64$ konnte das Vibrationsniveau $v'_A=102$ als Zwischenniveau verwendet werden, allerdings mit deutlich abnehmenden Signalstärken. Deshalb wurden ab $v''_X=64$ zusätzlich Messungen mit anderen Zwischenniveaus $v'_A > 102$ durchgeführt. Eine Registrierung für $J''_X=0, 2$ ist in Abb. 7.4a gezeigt. Man beobachtet eine Hyperfeinaufspaltung jedes Rotationsniveaus in zwei Komponenten ($F=0, 2$) von etwa 150 MHz. Zum Vergleich ist in Abb. 7.4b eine Registrierung für $J''_X=1, 3$ gezeigt. Hier ist die Hyperfeinaufspaltung in $F=1, 3$ mit etwa 280 MHz deutlich größer. Der Grund dafür liegt in der deutlich unterschiedlichen Struktur der adiabatischen Potentiale für verschiedene Paritäten (vgl. Abb. 3.2).

In Abb. 7.5a ist eine Registrierung des Vibrationsniveaus $v''_X=65$ für $J''_X=0, 2$ zu sehen.

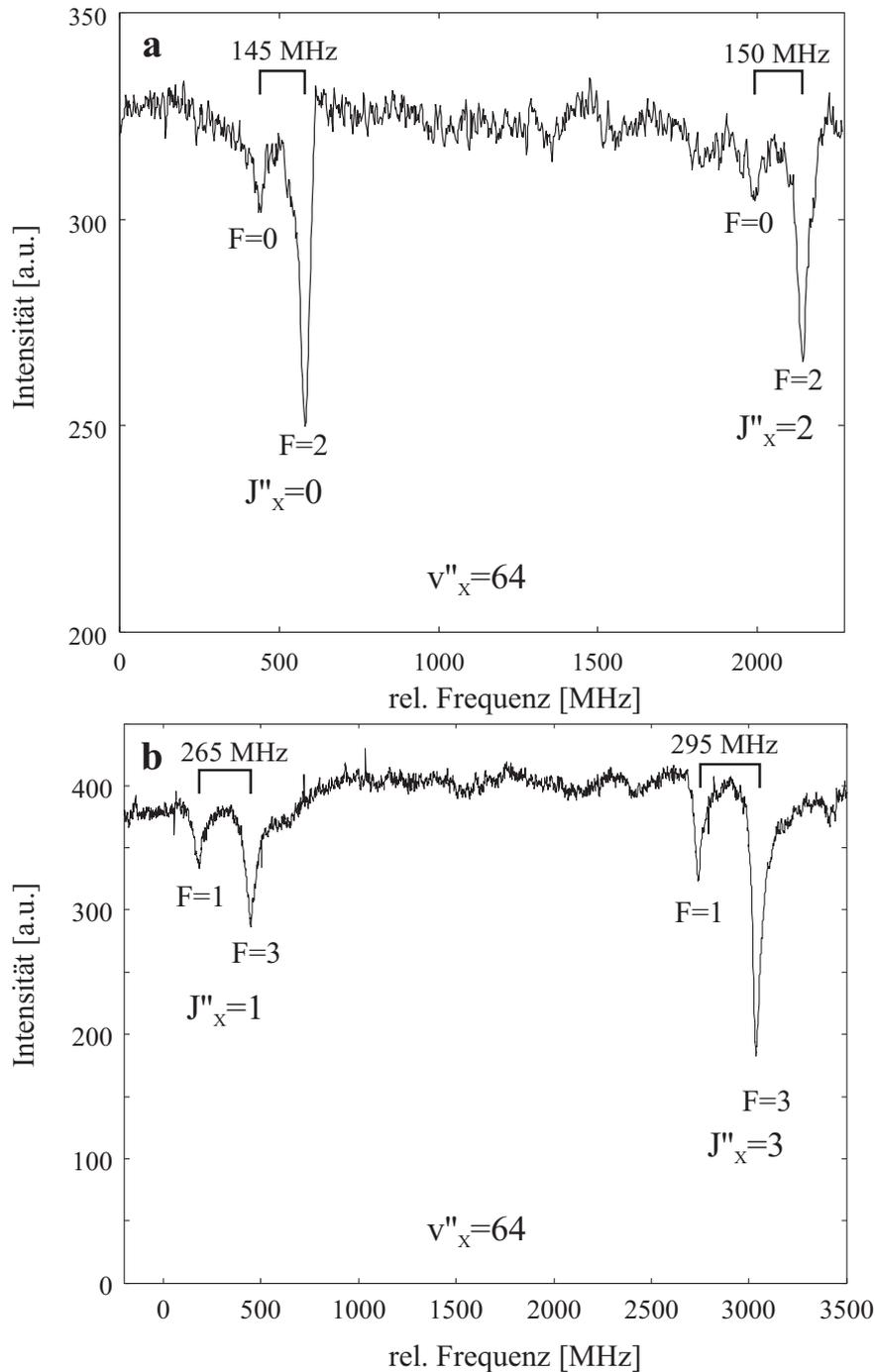


Abbildung 7.4: Das vorletzte Vibrationsniveau $v''_x=64$ des Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$. **a** gerades J''_x : Franck-Condon-Pumpen P(2) (15-0), Raman-Prozeß: $(v_X=29, J_X=0) - (v'_A=120, J'_A=1) - (v''_X=64, J''_X=0, 2)$, lin. \parallel lin. **b** ungerades J''_x : Franck-Condon-Pumpen P(5) (15-0), Raman-Prozeß: $(v_X=29, J_X=3) - (v'_A=120, J'_A=2) - (v''_X=64, J''_X=1, 3)$ lin. \perp lin.

Zusätzlich gezeigt ist die energetische Position der Asymptote $F_1=1 + F_2=1$, zu der der Singulettzustand im Fall gerader Drehimpulse korreliert. Man erkennt, daß das Niveau zu $J''_x=0$ sehr dicht an dieser Grenze liegt. Eine Analyse nach Le Roy-Bernstein zeigt, daß $v''_x=65$ das höchste Vibrationsniveau ist. Das Niveau $J''_x = 2$ liegt sogar knapp oberhalb

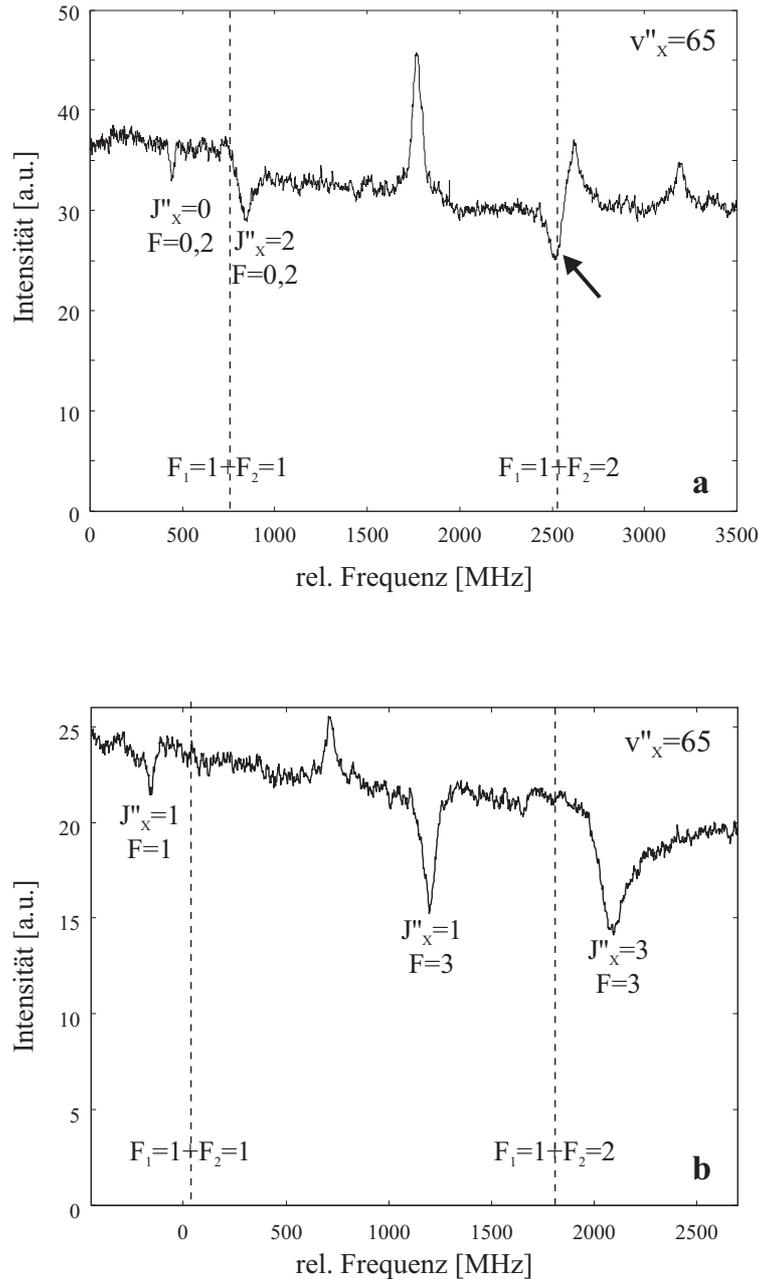


Abbildung 7.5: Die unmittelbare Umgebung der Dissoziationsgrenze $3s+3s$. **a** gerades J''_X : Franck-Condon-Pumpen P(4) (15-0), Raman-Prozeß: $(v_X=29, J_X=2) - (v'_A=139, J'_A=1) - (v''_X=65, J''_X=0, 2)$ lin. \perp lin. **b** ungerades J''_X : Franck-Condon-Pumpen P(3) (15-0), Raman-Prozeß: $(v_X=29, J_X=1) - (v'_A=140, J'_A=2) - (v''_X=65, J''_X=1, 3)$ lin. \parallel lin.

der Dissoziationsgrenze, ist nur quasi-gebunden durch die Rotationsbarriere. Für beide Niveaus ist innerhalb der experimentellen Auflösung keine Hyperfeinaufspaltung erkennbar. Zusätzlich erkennt man in der Nähe der Asymptote $F_1=1 + F_2=2$ ein weiteres Niveau, das in Abb. 7.5a mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Da bei Gesamtparität $+$ keines der Singulettpotentiale zu einer höheren Asymptote korreliert, handelt es sich bei diesem Niveau offensichtlich um ein Triplett-Niveau. In dieser Registrierung sind wegen des Schemas $J_X=2$,

$J'_A=1$, $J''_X=0$, 2 Linien nach $l = J''_X=0$ deutlich schwächer als Linien nach $l = J''_X=2$. (Die Quantenzahl l gibt die Rotation des Kerngerüsts an. Für den Zustand $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands gilt: $l = J''_X$.) Deshalb ist hier das Triplett-Niveau zu $l=0$ nicht zu erkennen. Es wurde aber auch eine Messung mit $J_X=0$, $J'_A=1$, $J''_X=0$, 2 in lin. || lin.-Anordnung durchgeführt, wo dann auch das Triplett-Niveau mit $l=0$ deutlich zu erkennen ist.

In Abb. 7.5a sind auch insgesamt drei Linien mit erhöhter Fluoreszenz zu sehen. Diese Linien sind auch mit Laser 3 allein zu beobachten, sie entsprechen zufällig in diesem Frequenzbereich liegenden Übergängen des gestörten (A,b)-X-Systems. Eine weitere solche Linie ist in Abb. 7.5b zu sehen.

Als ein weiteres Beispiel ist in Abb. 7.5b eine Registrierung von $v''_X=65$ mit $J''_X=1$, 3 gezeigt. Man erkennt hier wieder die große Hyperfeinaufspaltung für $J''_X=1$. Für $J''_X=3$ ist nur die Komponente $F=3$ zu sehen. Die Komponente $F=1$, die zur unteren Asymptote korreliert, läge oberhalb der Asymptote und auch oberhalb der Rotationsbarriere für $l=3$, ist also nicht gebunden.

Auf die auffällige große Linienbreite der Niveaus $v''_X=65$, $J''_X=2$ und des Triplett-niveaus in Abb. 7.5a sowie von $v''_X=65$, $J''_X=3$ wird im Abschnitt 7.6 eingegangen.

7.3 Kalibration

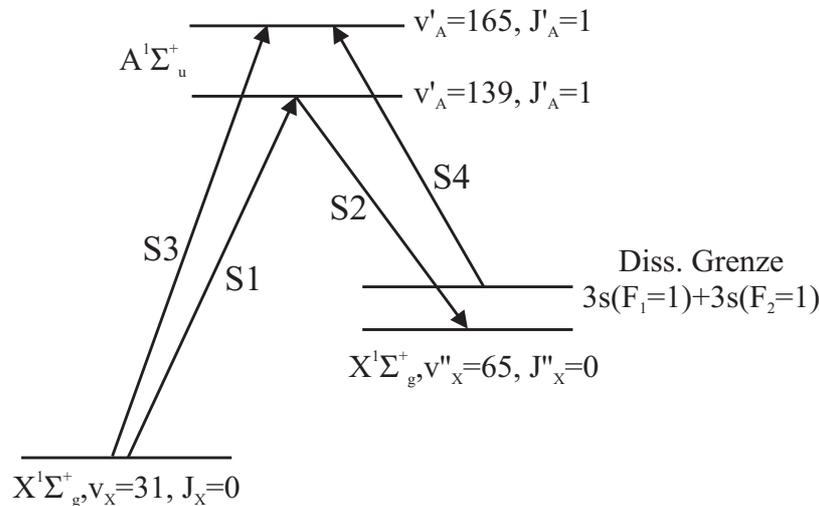


Abbildung 7.6: Schema zur Bestimmung der relativen Lage der beobachteten Niveaus zur Dissoziationsgrenze am Beispiel des Niveaus ($v''_X=65, J''_X=0$)

In diesem Abschnitt soll anhand von Abb 7.6 diskutiert werden, wie die relative energetische Lage der beobachteten Niveaus bezüglich der Dissoziationsgrenze bestimmt wurde.

Die Lage der Dissoziationsgrenze ist in dem hier durchgeführten spektroskopischen Experiment nicht direkt zugänglich. Die Energiedifferenz zwischen der Dissoziationsgrenze

$3s(F_1=1)+3s(F_2=1)$ und dem Energieniveau ($v'_A=165, J'_A=1$) des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands (S4) wurde aber in einem Photoassoziationsexperiment vermessen. Sie beträgt: $16\,954.8828(10)\text{ cm}^{-1}$ [Jon96b]. Dieser Wert ist auch konsistent mit der Bestimmung der Dissoziationsgrenze aus der Extrapolation gebundener Energieniveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands [Tie96].

In der Arbeit [Jon96b] ist auch die Energiedifferenz ($v_X=31, J_X=0$)-($v'_A=165, J'_A=1$) (S3) angegeben, allerdings nur mit einer Genauigkeit von 90 MHz. Deshalb wurde dieser Kalibrationsschritt wiederholt. Dazu wurde Laser 2 im Doppelresonanzschema auf den Übergang ($v_X=31, J_X=0$)-($v'_A=165, J'_A=1$) stabilisiert und die Laserwellenlänge mit einem Lambda-Meter bestimmt. Um den Fehler aufgrund der statistischen Streuung der Auswertelektronik des Lambda-Meters (vgl. Abschn. 4.3.2) zu reduzieren, wurde die Wellenlänge etwa 40 mal abgelesen und der Mittelwert aus den Ergebnissen gebildet. Dieses wurde an einem weiteren Meßtag wiederholt. In derselben Weise wurde auch die Energiedifferenz zwischen $v_X = 31$ und sämtlichen Zwischenniveaus $v'_A=100-140$ vermessen (S1). Die Resultate sind in Tabelle A.1 im Anhang zusammengefaßt.

Zur Bestimmung der Energiedifferenzen ($v'_A=100-140$)-($v''_X=61-65$) (S2) wurde die Frequenz von Laser 3 mit Hilfe des im Iodatlas [Ger78] verzeichneten Iod-Absorptionsspektrums gemessen. Um für die höchsten Vibrationsniveaus $v''_X=64, 65$ eine bessere Genauigkeit zu erreichen, wurde hierbei Laser 3 mit Iod-Sättigungsspektroskopie an einigen in Velchev et al. [Vel98] angegebenen Hyperfeinkomponenten von Iod kalibriert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen A.2 bzw. A.3 zusammengestellt.

Der Abstand zur Dissoziationsgrenze bestimmt sich dann zu

$$(S1 - B_{v_X=31} \cdot J_X(J_X + 1) - S2) - (S3 - S4) \quad (7.4)$$

Der zweite Summand berücksichtigt dabei die Rotationsenergie für $J_X \neq 0$.

v_X Sing.	l	v_x Trip.	$F=0,2$ (S,I)=(0,0), (0,2) (F_1,F_2)=(1,1)	$F=2$ (S,I)=(1,3), (1,1) (F_1,F_2)=(1,2)	$F=0,2$ (S,I)=(1,1), (1,3) (F_1,F_2)=(2,2)
65	2 0	15	+0.0025(12)* -0.0105(12)	+0.0585(12)* +0.0417(12)*	prädis. prädis.
64	2 0	14	-0.3176(13) ($F=2$) -0.3226(13) ($F=0$) -0.3695(13) ($F=2$) -0.3743(13) ($F=0$)		-0.1062(25)
63	2 0		-1.5415(25) -1.6237(25)		
62	2 0		-4.1813(25) -4.2931(25)		
61	2		-8.8285(25)		

Tabelle 7.1: Ergebnisse für gerades l . Alle Energien sind in cm^{-1} angegeben.

v_X Sing.	l	v_x Trip.	$F=1$ $(S,I)=(0,1)$ $(F_1,F_2)=(1,1)$	$F=3$ $(S,I)=(0,3)$ $(F_1,F_2)=(1,2)$	$F=1$ $(S,I)=(1,0)$ $(F_1,F_2)=(1,2)$	$F=1, 3$ $(S,I)=(1,0), (1,2)$ $(F_1,F_2)=(2,2)$
65	3 1	15	diss. -0.0064(15)	+0.0680(15)* +0.0385(15)	prädiss. prädiss.	prädiss. prädiss.
64	3 1	14	-0.2715(25) -0.3563(25)	-0.2617(25) -0.3475(25)		-0.0431(25)
63	5 3		-1.2235(25) -1.4636(25)	-1.2205(25) -1.4609(25)		
62	5 3			-3.7367(25) -4.0633(25)		
61	5 3			-8.2567(25) -8.6861(25)		

Tabelle 7.2: Ergebnisse für ungerades l . Alle Energien sind in cm^{-1} angegeben.

In den Tabellen 7.1 und 7.2 sind die energetischen Positionen aller beobachteten Energieniveaus für kleine l zusammengestellt. Für die Rotation des Kerngerüsts ist hier die Quantenzahl l angegeben, die im Fall des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands der Quantenzahl J_X'' entspricht. Das Intervall $v_X'' \geq 61$, $J_X'' = l \leq 3$ wurde beinahe lückenlos vermessen. Für ungerade J_X'' wurde für $v_X'' \geq 63$ eine zur Asymptote hin zunehmende Hyperfeinaufspaltung beobachtet, während eine Hyperfeinaufspaltung für gerade J_X'' nur bei $v_X''=64$ aufgelöst werden konnte.

Zusätzlich sind in der Tabelle auch die beobachteten Triplett-Niveaus mit vorläufiger Zuordnung enthalten. Die Vibrationszuordnung dieser Niveaus wurde mit dem Le-Roy-Bernstein-Fomalismus unter Einbeziehung der experimentellen Ergebnisse aus Li et al. [Li85] für $v_x' \leq 12$ durchgeführt und ist sicher. Die Zuordnung der Rotationsquantenzahl l ergibt sich aus Intensitätsüberlegungen und ist ebenfalls recht sicher. Etwas unsicher ist dagegen die Zuordnung der Hyperfeinquantenzahlen.

Die mit * gekennzeichneten Niveaus sind deutlich verbreitert (siehe Abschnitt 7.6). Mit "prädiss." gekennzeichnete Niveaus sind vermutlich noch weiter verbreitert und konnten deshalb nicht beobachtet werden.

Fehlerdiskussion

Bei den oben beschriebenen Kalibrationsschritten sind jeweils verschiedene Fehlerquellen zu beachten. Es sollen dabei jeweils einfache Standardabweichungen angegeben werden, obwohl einige Messungen mehrmals wiederholt wurden (so z.B. die Lambda-Meter-Messungen bis zu 80 mal), was den Einfluß rein statistischer Fehler verringert.

Den Schritten (S1-S3) gemeinsam ist eine Unsicherheit aufgrund einer eventuellen Doppellerverschiebung, falls Molekülstrahl und Laserstrahlen nicht exakt senkrecht zueinander sind. Die Winkelunsicherheit beträgt etwa 5 mrad entsprechend einer Dopplerverschiebung von etwa 8 MHz.

Der Fehler der Schritte 1 und 3 wird dominiert durch die statistische Streuung bei der Auswertung des Lambda-Meters. Diese liegt für Laser 2 bei etwa 10 MHz. Systematische Fehler durch optische Fehljustage oder Kalibrationsfehler des Lambda-Meters und durch Dopplerverschiebung der Molekülübergänge sind bei der Bestimmung der Differenzfrequenz (S3-S1) mit einem Faktor $(S3-S1)/\nu \approx 100$ zu skalieren und liegen deshalb bei unter 1 MHz. Der gesamte Fehler für (S1-S3) ergibt sich somit zu etwa 14 MHz.

Bei Schritt 2 ist zu beachten, daß Laser 2 während der Messungen mit dem Raman-Schema nicht stabilisiert wurde, da eine Regelung auf das Fluoreszenzmaximum die Laserfrequenz ν_P jeweils weg von der Zwei-Photonenresonanz regeln würde. Deshalb ist eine Drift von Laser 2 weg von der Ein-Photonenresonanz möglich, was sich unmittelbar auch auf die aus der Lage der Zwei-Photonen-Resonanz bestimmte Ein-Photonen-Resonanz durch Laser 3 auswirkt. Da jedoch bei Verstimmungen von $\Delta_P > 10$ MHz deutlich asymmetrische Linienprofile entstehen, können größere Verstimmungen bei der Auswertung erkannt werden. Die entsprechenden Messungen wurden dann wiederholt. Der Fehler hierdurch kann deshalb auf unter 10 MHz abgeschätzt werden. Hinzu kommt bei diesem Schritt ein Fehler durch Dopplerverschiebung von 8 MHz. Die Kalibration der Laserfrequenz mit Iod-Sättigungsspektroskopie erfolgte mit einer Genauigkeit von besser als 5 MHz, so daß die abgeschätzte Genauigkeit für diesen Schritt bei insgesamt etwa 14 MHz liegt. Wird das Iod-Absorptionsspektrum zur Kalibration verwendet, so liegt der Fehler jedoch bei etwa 60 MHz (vgl. [Ger85]).

Schritt 4 wurde am NIST mittels Photoassoziation durchgeführt. Der abgeschätzte Fehler liegt hierbei bei etwa 30 MHz [Jon96b].

Alle Fehlerquellen in der Kalibration der Schritte (S1-S3), S2 und S4 können als statistisch unabhängig abgesehen werden. Deshalb wurden die Fehler quadratisch addiert. Man erhält als Gesamtfehler 36 MHz bei Kalibration von S2 mit Iod-Sättigungsspektroskopie und 70 MHz bei Kalibration mit Iod-Absorption. Der Fehler der höchsten Energieniveaus wird somit dominiert durch Schritt 4, die Photoassoziationsmessung. Bei Verbesserung dieses Schritts auf eine Unsicherheit von 10 MHz, könnte der Gesamtfehler auf etwa 22 MHz reduziert werden.

Zusätzlich muß zur Bestimmung von Niveaus mit $J_X \neq 0$ der Term $B_{v_X} J_X (J_X + 1)$ berücksichtigt werden. Bei vielen Messungen wurde $J_X=1$ als Zwischenniveau verwendet. Hier kann der Fehler dieses Beitrags vernachlässigt werden, vorausgesetzt der Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ ist nicht lokal gestört. Für $J_X=13$ kann dieser Fehler aber auf über 100 MHz anwachsen (vgl. nächsten Abschnitt).

Zur Überprüfung der Kalibration wurden die Niveaus $v''_X=65$, $J''_X=0$, 2 über zwei verschiedene Zwischenniveaus $v'_A=139$, 140, $J'_A=1$ vermessen. Da beim Vergleich beider Kalibrationen die Schritte S1 und S2 jeweils zweimal zu berücksichtigen sind, ergeben die obigen Abschätzungen einen Fehler von etwa 25 MHz. Beide Ergebnisse unterschieden sich

tatsächlich nur um 6 MHz. Dies zeigt, daß mindestens der statistische Fehler nicht als zu klein angesetzt wurde. Da mit dem Zwischenniveau $v'_A=139$ insgesamt 10 Registrierungen von mehreren Meßtagen ausgewertet wurden und hier zudem zwei in [Vel98] angegebene Iodlinien für die Kalibration zur Verfügung standen, wurde wegen der größeren statistischen Sicherheit das Ergebnis dieses Schemas in Tabelle 7.1 übernommen.

Abstände zwischen Niveaus (v''_X, J''_X, F), die in einem Scan registriert wurden, konnten mit einer Genauigkeit von besser als 10 MHz bestimmt werden. Dies betrifft alle beobachteten Hyperfeinaufspaltungen, sowie die Rotationsabstände zwischen $J''=0$ und $J''=2$ für $62 \leq v''_X \leq 65$ sowie zwischen $J''=1$ und $J''=3$ für $v''_X = 64, 65$. Der Abstand zwischen den Niveaus $v''_X=64, J''_X=0, 2$ und $v''_X=65, J''_X=0, 2$ wurde mit einer Genauigkeit von etwa 15 MHz bestimmt.

Vergleich mit Ergebnissen der Fourierspektroskopie [Bar84]

In der Arbeit von Barrow et al. [Bar84] sind die Termenergien der höchsten dort beobachteten Energieniveaus des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands angegeben. Als Energienullpunkt wurde dort das Potentialminimum, aber ohne Berücksichtigung von Y_{00} , gewählt. In Tabelle 7.3 sind die Ergebnisse für die höchsten Niveaus $v''_X=61, 62$ und $J''_X=13, 15$, korrigiert um $Y_{00} = -0.0307 \text{ cm}^{-1}$, zusammengestellt.

In Abb. 7.7 ist schematisch gezeigt, wie mit dem in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Schema dieselben Termenergien bestimmt wurden. Analog zur oben geschilderten Kalibration wurden dazu mittels der Schritte S1 und S2 die Energiedifferenzen zwischen den Niveaus $v''_X=61, 62$ und $J''_X=13, 15$ und den Niveaus $v_X=27, 29$ und $J_X=13, 15$ bestimmt.

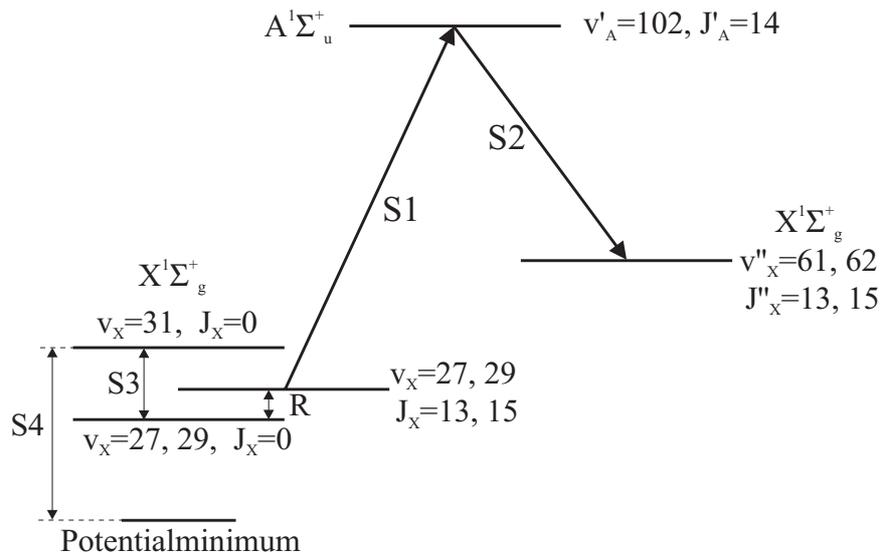


Abbildung 7.7: Schema zur Bestimmung der Lage der Niveaus $v''_X=61, 62$ und $J''_X=13, 15$ bezüglich des Potentialminimums.

Als Zwischenniveau wurde dabei jeweils ($v'_A=102$, $J'_A=14$) verwendet. Die entsprechenden Übergangsfrequenzen können Tabelle A.1 bzw. A.2 entnommen werden.

Die Energiedifferenz zwischen $J_X=0$ und $J_X=13,15$ für $v_X=27, 29$ (Schritt R) wurde mit Dunham-Koeffizienten bestimmt. Hierzu wurde der Parametersatz II aus der Arbeit von Kusch und Hessel [Kus78] benutzt. Es ergibt sich hiermit 22.6779 cm^{-1} , 29.8942 cm^{-1} für $v_X=27$ bzw. 22.1388 cm^{-1} , 29.1830 cm^{-1} für $v_X=29$.

Die Energiedifferenz zwischen $v_X=29$, $J_X=0$ und $v_X=31$, $J_X=0$ (Schritt S3) kann Messungen der jeweiligen Übergangsfrequenz nach $v'_A=120$, $J'_A=1$ entnommen werden (siehe Tabelle A.1). Sie beträgt $213.4641(5) \text{ cm}^{-1}$. In ähnlicher Weise wurde auch die Differenz zwischen $v_X=27$, $J_X=0$ und $v_X=31$, $J_X=0$ zu $435.1750(40) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Dazu wurden Messungen von Z. Kiss [Kiss91] und H. Richling [Rich94] verwendet.

Die Energiedifferenz zwischen $v_X=31$, $J_X=0$ und dem Potentialminimum (Schritt S4) kann schließlich der Arbeit [Jon96b] entnommen werden. Sie beträgt $4214.4473(42) \text{ cm}^{-1}$.

In Tabelle 7.3 sind die Ergebnisse dieser Kalibration dargestellt. Dabei wurde das Zwischenniveau $v_X = 29$, $J_X=13$ verwendet, da hierzu die genauesten Meßdaten vorliegen. Bei Verwendung von $v_X = 31$, $J_X=13$ oder 15 ergeben sich nur geringfügige Abweichungen von weniger als $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, was innerhalb der experimentellen Unsicherheit liegt.

Man erkennt, daß die Relativabstände der Niveaus sehr gut mit den Ergebnissen aus [Bar84] übereinstimmen, die größte Abweichung ist $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und liegt innerhalb der experimentellen Unsicherheit. Allerdings erkennt man eine systematische Verschiebung von etwa 0.025 cm^{-1} . Mögliche Ursachen hierfür sollen im folgenden diskutiert werden.

Die Kalibrationsschritte S1, S2 und S3 wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die abgeschätzten experimentellen Fehler liegen bei $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und sind somit deutlich kleiner als die beobachtete Diskrepanz. Dasselbe gilt für den Fehler für Schritt S4, der bei etwa $4.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ [Jon96b] liegt.

Als einzige Unsicherheit bei dem hier verwendeten Schema bleibt somit die Bestimmung der Rotationsenergie (Schritt R). Verwendet man statt dem hier benutzten Parametersatz II den Satz I aus [Kus78], so ergeben sich um bis zu $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ geänderte Werte. Ver-

v	J''_X	diese Arbeit	[Bar84]	Diff.
61	13	6017.1766(50)	6017.2027	-0.0259
	15	6018.4423(50)	6018.4650	-0.0227
62	13	6020.8620(50) ($F=1$)	6020.8874	-0.0241
		6020.8633(50) ($F=3$)		
	15	6021.7745(50) ($F=1$)		
		6021.7760(50) ($F=3$)		

Tabelle 7.3: Vergleich mit Messungen aus Fourierspektroskopie. Alle Energien sind in cm^{-1} , bezüglich des Potentialminimums von $X^1\Sigma_g^+$ [Jon96b], angegeben.

wendet man stattdessen Parameter aus der Arbeit von Babaky und Hussein [Bab89], so liegen die Abweichungen sogar bei bis zu $45 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Allerdings erscheint dieser Parametersatz wegen einiger offensichtlich falsch angegebener Vorzeichen als insgesamt nicht sehr zuverlässig. Zudem sind hier die Zentrifugalkorrekturen nicht angegeben und mußten neu bestimmt werden [Kno98].

Es kann also insgesamt nicht ganz ausgeschlossen werden, daß die Unsicherheit in der Berechnung von Schritt R die Ursache für die beobachtete Diskrepanz von 0.025 cm^{-1} ist. Um dies zu klären, müßten Experimente zur präzisen Vermessung der Rotation im Bereich $v_X=27-31$ durchgeführt werden.

7.4 Simulation der Hyperfeinstruktur – Nicht-adiabatische Beiträge

Die im Experiment beobachteten Hyperfeinaufspaltungen sollen in diesem Abschnitt mit einer Simulation unter Verwendung der in Abschnitt 3.1 beschriebenen adiabatischen Potentiale verglichen werden. Zur Simulation des Eigenwertspektrums mit Numerov [Tie98b] wurden diese adiabatischen Potentiale bei $R=9 \text{ \AA}$ stetig an ein RKR-Potential angeschlossen, das aus den in [Bab89] angegebenen Dunham-Koeffizienten berechnet wurde [Tel82]. Auf diese Weise kann die beobachtete Vibrationsstruktur mit zur Beschreibung der Hyperfeinaufspaltung hinreichender Genauigkeit reproduziert werden. Die Abweichungen von den experimentellen Werten sind kleiner 0.15 cm^{-1} für absolute Vibrationsenergien und kleiner 0.05 cm^{-1} für Abständen benachbarter Vibrationsniveaus.

In Tabelle 7.4 ist ein Vergleich der beobachteten mit der der Simulation entnommenen Hyperfeinaufspaltung für gerade und ungerade J_X'' gezeigt. Man erkennt, daß sich die Aufspaltung sehr unterschiedlich entwickelt. Die größten Unterschiede sind für ungerade J_X'' zu erkennen, wo die adiabatische Simulation schon ab $v_X''=62$ Hyperfeinaufspaltungen von mehr als $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ vorhersagt, während im Experiment alle Aufspaltungen für $v_X'' \leq 64$ deutlich kleiner sind.

v_X''	$\Delta_{\text{Sim,g}}$	$\Delta_{\text{Exp,g}}$	$\Delta_{\text{Sim,u}}$	$\Delta_{\text{Exp,u}}$
61	1.6	< 1	3.1	< 1
62	4.7	< 1	17.0	< 2
63	2.0	< 2	41.4	2.7(3)
64	0.7	4.8(3)	52.6	8.8(3)
65	0.1	< 1	57.9	45.0(3)

Tabelle 7.4: Vergleich der Hyperfeinaufspaltung der Simulation mit adiabatischen Potentia- len und dem Experiment. Angegeben ist die Hyperfeinaufspaltung Δ_g für geraden Drehim- puls ($J_X''=0$) bzw. Δ_u für ungerades J_X'' ($J_X''=3$ für $v'' \leq 63$ bzw. $J_X''=1$ für $v'' \geq 64$) jeweils in Einheiten von 10^{-3} cm^{-1} .

Das adiabatische Modell ist also nicht in der Lage, die beobachtete Hyperfeinstruktur zu beschreiben. Dies zeigt, daß nicht-adiabatische Effekte nicht vernachlässigt werden dürfen. Eine Begründung hierfür wurde in Abschnitt 3.1 diskutiert.

Diese Effekte müssen auch bei der im folgenden Abschnitt diskutierten Bestimmung der Streulänge beachtet werden. Wie in Tabelle 7.4 zu sehen, ändert sich der Einfluß nicht-adiabatischer Effekte deutlich im dargestellten Intervall $61 \leq v''_X \leq 65$. Da sich aber die für $v''_X=65$ beobachtete Hyperfeinaufspaltung nicht mehr sehr von der Simulation unterscheidet, kann man davon ausgehen, daß sich der Einfluß nicht-adiabatischer Effekte in dem kleinen Energieintervall zwischen $v''_X=65$ und der Dissoziationsgrenze nicht sehr viel ändern wird.

Deshalb erscheint es als am sinnvollsten, zur Extrapolation auf die Streulänge nur das Niveau $v''_X=65$ zu verwenden. Zudem sollten keine Knotenpositionen im Umkopplungsbe- reich von der Austausch-Wechselwirkung zur Hyperfein-Wechselwirkung verwendet werden, da dort am ehesten nicht-adiabatische Kopplungen zu erwarten sind. Man sollte sich also auf Kernabstände $R > 12 \text{ \AA}$ beschränken. Dort ist der Verlauf sowohl der adiabatischen als auch der diabatischen Potentiale in guter Näherung durch C_6/R^6 gegeben.

7.5 Bestimmung der Streulänge

In diesem Abschnitt soll anhand des in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Algorithmus die Streulänge ausgewertet werden. Dazu werden die Ergebnisse zu $J''_X=0$, $F=2$ aus Tabelle 7.1 benutzt. Für die gemessenen Eigenzustände kann die Lage der Knoten der zugehörigen Wellenfunktionen bestimmt werden. Dazu wurde ein Potential C_6/R^6 mit $C_6=-7.508 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^6$ [Kha97] verwendet. Die Knoten x_n sind zusammen mit Fehlern, die aus den experimentellen Fehlern der Eigenenergien resultieren, in Tabelle 7.5 angegeben. Wie man in der Tabelle erkennt, entwickeln sich nicht alle Knoten mit zunehmendem v zu niedrigeren Kernabständen hin, wie man das bei rein adiabatischem Verhalten erwarten würde (vgl. Abschn. 3.1.1). Dies zeigt nochmals den Einfluß nicht-adiabatischer Effekte. (Für $R < 12 \text{ \AA}$

v''_X	$E [\text{cm}^{-1}]$	E/β	$x_{65}[\text{\AA}]$	$x_{64}[\text{\AA}]$	$x_{63}[\text{\AA}]$	$x_{62}[\text{\AA}]$	$x_{61}[\text{\AA}]$
62	-4.2931(25)	-6623.4(39)				9.21(1)	8.17(1)
63	-1.6237(25)	-2505.1(39)			10.41(1)	9.02(1)	8.11(1)
64	-0.3695(13)	-570.1(21)		12.33(1)	10.26(1)	9.01(1)	8.13(1)
65	-0.0105(12)	-16.2(19)	16.69(12)	12.52(5)	10.45(3)	9.16(2)	8.25(2)
	0	0	16.69(16)	12.52(7)	10.45(5)	9.16(3)	8.25(2)
$a[\text{\AA}]$			29.3(19)	28.8(20)	28.6(23)	28.7(24)	28.8(25)

Tabelle 7.5: Extrapolation der Streulänge: Angegeben sind jeweils die zu den experimentell bestimmten Eigenenergien für v''_X , $J''_X=0$, $F=2$ berechneten Knotenpositionen x_n für den Potentialverlauf C_6/R^6 . In der vorletzten Zeile sind die auf Energie $E=0$ extrapolierten Knotenlagen angegeben, in der letzten Zeile die daraus resultierenden Streulängen.

weichen die adiabatischen Potentiale etwas vom Verlauf C_6/R^6 ab. Dies allein kann jedoch das falsche Vorzeichen in der Entwicklung der Knoten vermutlich nicht erklären.)

Aus Tabelle 7.5 kann deshalb kein physikalisch sinnvoller funktionaler Zusammenhang $x_n(E)$ bestimmt werden, um auf die Knotenlagen der Streuwellenfunktion für $E=0$ zu extrapolieren. Da jedoch das letzte Vibrationsniveau $v''_X=65$ sehr nahe an der Asymptote liegt und eine Extrapolation der Knotenlagen proportional zur Energie erfolgen sollte (vgl. Abschnitt 3.1.1), können für die Streuwellenfunktion näherungsweise dieselben Knotenpositionen angenommen werden wie für $v''_X=65$. Der abgeschätzte Fehler dieser Positionen setzt sich dann zusammen aus dem Fehler für die Knotenpositionen für $v''_X=65$ und einem Fehler durch die Extrapolation, welcher (durch die dreifache Steigung zwischen $v''_X=64$ und $v''_X=65$) zu $3(x_n(65) - x_n(64)) \frac{E(65)}{E(64)}$ abgeschätzt wurde. Für den Knoten x_{65} wurde dieser Beitrag doppelt so groß angesetzt wie für x_{64} . Beide Fehlerbeträge wurden dann linear addiert. Der so abgeschätzte Fehler gibt also den Maximalfehler an.

Aus der Lage der Knoten der Streuwellenfunktion kann die Streulänge bestimmt werden. Die Ergebnisse für die verschiedenen Knoten sind in der letzten Zeile der Tabelle aufgeführt. Man erhält für alle Knoten im Rahmen der Fehler denselben Wert für die Streulänge. Allerdings liefern nur die letzten beiden Knoten zuverlässige Werte, weil nur deren Positionen außerhalb des Umkoppelbereichs von der Austausch-Wechselwirkung zur Hyperfein-Wechselwirkung zwischen 10 und 12 Å liegen. Als Mittelwert ergibt sich $a=29(2)$ Å, was $55(4) a_0$ entspricht. Verwendet man in der Auswertung einen um bis zu 10% veränderten C_6 -Koeffizienten, so ändert sich das Ergebnis für die Streulänge um weniger als 0.3 Å.

Der angegebene Fehler setzt sich zusammen aus der Unsicherheit der energetischen Lage von $v''_X=65$, die zu etwa 1.5 Å beiträgt, und einer Unsicherheit in der Extrapolation von etwa 0.5 Å. Allerdings muß beachtet werden, daß der zweite Fehlerbeitrag aufgrund der schwierig zu fassenden nicht-adiabatischen Effekte nur ungenau abzuschätzen ist.

Die Unsicherheit in der Extrapolation sollte sicherlich durch die Verwendung von coupled channel-Rechnungen deutlich reduziert werden können. Auch der experimentelle Beitrag läßt sich weiter reduzieren, wenn das Modell in der Lage ist, auch die experimentelle Information über weitere Vibrationsniveaus $v''_X \leq 64$ und andere Drehimpulse $J''_X \geq 1$ sowie die Hyperfeinaufspaltung zu benutzen. Eventuell kann auch die beobachtete, im nächsten Abschnitt diskutierte Tunnel-Prädissoziation zusätzliche Informationen liefern. Ein komplettes Modell sollte zudem durch die Verwendung der gemessenen Triplet-Niveaus eine Vorhersage der

Methode	Zitat	$a_{1,-1}$
Stoßquerschnitte bei evaporativer Kühlung	[Dav95a]	92(25) a_0
Photoassoziationsquerschnitte	[Ties96]	52(5) a_0
Spektroskopie der höchsten gebundenen Niveaus	diese Arbeit	55(4) a_0

Tabelle 7.6: Vergleich der Resultate verschiedener Methoden zur Bestimmung der Streulänge

Tripletstrelänge ermöglichen.

Das Ergebnis für die Strelänge a wird in Tabelle 7.6 mit den Resultaten in [Ties96] und [Dav95a] verglichen. Dabei ist jeweils die Strelänge für Stöße von zwei Spin-polarisierten Natrium-Atomen $\text{Na}(3s, F_i=1, m_{F_i}=-1)$ angegeben. Die Strelänge a wird entsprechend mit den Indizes $F_i=1, m_{F_i}=-1$ angegeben, das entsprechende Wechselwirkungspotential ist mit $F=2$ bezeichnet. (Die gleichen Werte erhält man für die Strelänge $a_{1,+1}$.)

Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Wert von [Ties96]. Dort erfolgte die Bestimmung der Strelänge mit der Auswertung von Photoassoziationsquerschnitten, also mit einer völlig unabhängigen Methode. Das Resultat [Dav95a] weicht dagegen von beiden anderen Resultaten um die etwa 1.5-fache Standardabweichung ab, was zeigt, daß eine zuverlässige direkte Bestimmung von Stoßquerschnitten sehr schwierig ist.

7.6 Prädissoziation/Shape-Resonanzen

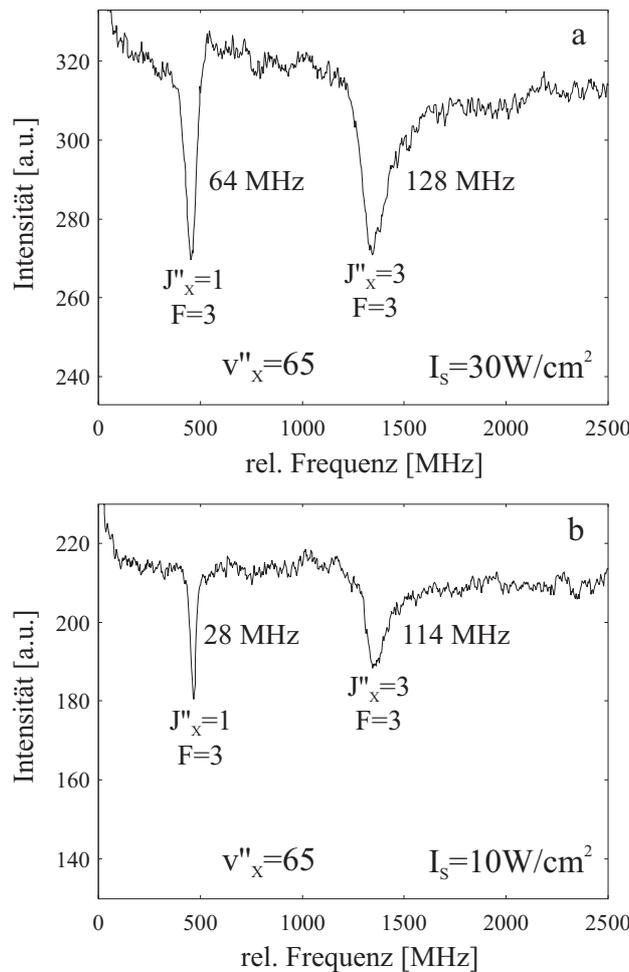


Abbildung 7.8: Leistungsabhängigkeit von $v''_X = 65, J''_X=1, 3$. Franck-Condon-Pumpen P(3) (15-0) Raman-Prozeß: $(v_X=29, J_X=1) - (v'_A=140, J'_A=2) - (v''_X=65, J''_X=1, 3)$ lin. || lin.

Wie in den Abb. 7.5a und b zu sehen, sind einige Energieniveaus in unmittelbarer Umgebung der Asymptote deutlich verbreitert. Genauer aufgelöst ist dies in Abb. 7.8 gezeigt, wo ein Ausschnitt aus Abb. 7.5b näher untersucht wurde. Man erkennt in Abb. 7.8a nochmals deutlich, daß die Linienbreite der Linien $J''_X=1$ und $J''_X=3$ sehr unterschiedlich ist. Um auszuschließen, daß der Grund dafür eine unterschiedliche Leistungsverbreiterung, verursacht durch unterschiedliche Übergangsmomente für Laser 3, ist, wurde in Abb. 7.8b die Leistung von Laser 3 um den Faktor 3 abgeschwächt (Laser 2 treibt bei beiden Linien denselben Übergang $(v_X=29, J_X=2)-(v'_A=120, J'_A=1)$), eine stark unterschiedliche Leistungsabhängigkeit ist für diesen Schritt deshalb auszuschließen.) Die schmalere Linie ($J''_X=1, F=3$) wird dann nochmals deutlich schmaler, die breitere ($J''_X=3, F=3$) bleibt aber fast unverändert breit. Zudem erkennt man, daß die Intensität der breiteren Linie schneller abnimmt als die der schmaleren. Dies zeigt, daß das entsprechende Energieniveau ($J''_X=3, F=3$) selbst verbreitert ist. Zudem erkennt man eine deutliche Asymmetrie dieser Linie. Nimmt man die Breite der Niveaus ($J''_X=1, F=3$) als fundamentale experimentelle Linienbreite an, die sich jeweils quadratisch zur tatsächlichen Breite des Niveaus ($J''_X=3, F=3$) addiert, so erhält man bei beiden Abbildungen eine Breite von etwa 110 MHz für das Niveau ($J''_X=3, F=3$).

Verbreiterungen ähnlicher Größenordnung wurden auch bei den Niveaus ($v''_X=65, J''_X=2$) sowie bei den höchsten Triplett-niveaus beobachtet. Diese Niveaus sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 mit * gekennzeichnet. All diese Niveaus liegen oberhalb der untersten Dissoziationsgrenze. Trotzdem müssen zwei Fälle unterschieden werden: Die höchsten Triplett-niveaus können durch nicht-adiabatische Kopplung an ein Potential mit selbem F prädissoziieren, während dies für die Niveaus ($v''_X=65, J''_X=2$) und ($v''_X=65, J''_X=3, F=3$) nicht möglich ist. Diese Niveaus liegen jedoch oberhalb der Asymptote ihres Potentials und sind quasi-gebunden durch eine Rotationsbarriere. Energetisch ist für diese Niveaus also ein Tunneln durch die Potentialbarriere erlaubt. Im folgenden soll die entsprechende Tunnelrate semi-klassisch abgeschätzt werden, um die Auswirkung auf die Linienbreite abzuschätzen.

Tunnelprädissoziation

In WKB-Näherung ist die Tunnelwahrscheinlichkeit P bei gegebener Energie E durch eine Potentialbarriere $V(R)$ gegeben durch [Sch90]

$$P = \exp \left\{ -2 \int_a^b \frac{\sqrt{2\mu(V(R) - E)}}{\hbar} dR \right\} \quad (7.5)$$

wobei sich die Integration über den klassisch verbotenen Bereich erstreckt. Im Fall der Rotationsbarriere für kleine $J''_X = l$ kann das Potential im klassisch verbotenen Bereich, d.h. bei großen Kernabständen durch

$$V(R) = \frac{C_6}{R^6} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} \quad (7.6)$$

approximiert werden, wobei $C_6 < 0$. Für $l=3$ erhält man eine Barriere von 310 MHz bei etwa 33 Å.

Das Niveau $v''_X=65$, $J''_X=l=3$, $F=3$ liegt $E=265(45)$ MHz oberhalb der Asymptote. Der klassisch verbotene Bereich erstreckt sich von 30(3) bis 41(6) Å. Man erhält durch Integration $P = 0.56(-0.27)(+0.43)$.

Die Linienbreite läßt sich semiklassisch mit der Breit-Wigner-Formel [Tie87]

$$\gamma = \frac{\hbar\omega}{2\pi} \ln(1 + P) \quad (7.7)$$

angeben, wobei $\hbar\omega$ den lokalen Vibrationsabstand angibt. An der Dissoziationsgrenze variiert dieser Abstand jedoch stark. Er kann aber im Le Roy-Bernstein-Formalismus [Ler70] durch

$$\hbar\omega = \frac{\partial E_v}{\partial v} \quad (7.8)$$

approximiert werden. Man erhält $\omega \approx 2.8(5)$ GHz und somit $\gamma = 200(-90)(+105)$ MHz. Verglichen mit der experimentellen Breite von etwa 110 MHz ergibt sich somit eine gute Übereinstimmung, insbesondere wenn man sich vergegenwärtigt, daß Gl. (7.7) nur im Grenzfall symmetrischer Linienprofile gilt, was hier nicht erfüllt ist (vgl. Abb. 7.8). Der Grund für die Asymmetrie liegt darin, daß die hochenergetische Flanke der Linie ganz an die Potentialbarriere heranreicht, wo die Tunnelwahrscheinlichkeit deutlich größer ist als auf der niederenergetischen Flanke.

Für das Niveau $v''_X=65$, $J''_X=l=2$ erhält man mit einer völlig analogen Rechnung eine Breite von 90(-70)(+100) MHz, die mit der experimentellen Breite von etwa 100 MHz zu vergleichen ist. Hier führt die Unsicherheit in der Energie des Niveaus zu einer sehr großen Unsicherheit in der Breite des Niveaus. Prinzipiell sollte es deshalb möglich sein, aus der Breite dieser Niveaus auf die energetische Lage bezüglich der Asymptote zu schließen. Allerdings sollten dazu die kompletten coupled channel-Rechnungen verwendet und das Tunneln voll quantenmechanisch behandelt werden.

Diesen quasi-gebundenen Zuständen entsprechen die sogenannten Shape-Resonanzen bei kalten Stößen, wie sie bei der Photoassoziation von Rb beobachtet wurden [Boe96, Boe97]. Im Streubild wird die Amplitude der Streuwellenfunktion der Partialwelle l hinter der Potentialbarriere überhöht, wenn die Energie der einlaufenden Welle der Energie eines quasi-gebundenen Niveaus entspricht. Schätzt man im Fall von ^{85}Rb mit Hilfe der spektroskopischen Daten aus [Tsai97] die Breite des quasi-gebundenen Niveaus ab, so erhält man eine Breite von kleiner als 1 MHz, was konsistent mit der in [Boe96] beobachteten Lebensdauer des quasi-gebundenen Niveaus von einigen μs ist. Im Fall von Na sind die Linienbreiten wegen der deutlich kleineren Masse und somit weit höheren Tunnelwahrscheinlichkeit, wie hier beobachtet, sehr viel größer, was vermutlich der Grund dafür ist, daß hier bislang bei Photoassoziationsexperimenten keine Shape-Resonanzen beobachtet oder die Beobachtungen wenigstens nicht als solche interpretiert wurden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In Rahmen dieser Arbeit wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen zur langreichweitigen Wechselwirkung am Beispiel Na_2 durchgeführt.

Asymptote $3s+3p$ – Drehimpulsabhängigkeit

Für Untersuchungen an der atomaren Asymptote $3s+3p$ konnte auf ein bestehendes Doppelresonanzexperiment zur Beobachtung asymptotischer Energieniveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands aufgebaut werden [Kno91, Rich94]. Nach Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses konnten die höchsten gebundenen Vibrationsniveaus des A-Zustands mit äußeren klassischen Umkehrpunkten von bis zu 300 \AA und der Übergang zum Dissoziationskontinuum sehr detailliert untersucht werden. Insbesondere war es erstmals möglich, nicht nur die energetischen Positionen asymptotischer Niveaus zu beobachten, sondern auch deren Linienprofile zu untersuchen, um sie mit Simulationen zu vergleichen.

Damit konnte ein in der Arbeitsgruppe [Rich94, Tie96] entwickeltes adiabatisches Modell, das auf rein atomaren Parametern beruht, empfindlich getestet werden. Es zeigte sich, daß das Modell für kleine Drehimpulse $J < 10$ in der Lage ist, die beobachteten Rotations- und Vibrationsabstände und auch die durch die Hyperfeinwechselwirkung beeinflussten Linienformen im Rahmen der Meßgenauigkeit zu beschreiben. Da der A-Zustand zu zwei verschiedenen Hyperfeinasymptoten korreliert, gibt es auch noch gebundene Niveaus oberhalb der untersten Asymptote. Auch diese konnten experimentell beobachtet werden und es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Modell.

Unmittelbar unterhalb der Asymptoten werden, sehr dicht liegend, weitere gebundene Vibrationsniveaus erwartet. Diese Niveaus sind im Experiment jedoch durch das Einsetzen eines Dissoziationskontinuums überlagert. Um weitere Informationen über diesen Energiebereich zu erhalten, sollte das Modell um eine quantitative Beschreibung des Dissoziationskontinuums erweitert werden. Wegen der großen Dichte der gebundenen Niveaus wird hier zudem wichtig, die relativen Linienstärken dieser Niveaus zu beschreiben. Experimentell sollte das Verwenden von STIRAP [Gau90] anstelle des bislang verwendeten Franck-Condon-Pumpens das Signal-zu-Rausch-Verhältnis gerade in diesem Bereich noch deutlich steigern können.

Um den Gültigkeitsbereich des adiabatischen Modells weiter zu erproben, wurde systematisch die Abhängigkeit der experimentell beobachteten Linienform von der Rotation des Moleküls untersucht. Dabei wurden mit zunehmender Rotation zunehmend breitere Linien beobachtet. Solche Verbreiterungen kann das rein adiabatische Modell nicht erklären. Dazu muß das Modell um die Kopplung der Rotation an die internen Drehimpulse des Moleküls erweitert werden. Mit dieser Erweiterung des adiabatischen Modells können die Linienformen im gesamten beobachteten Drehimpulsbereichs $0 \leq J \leq 40$ ohne Hinzunahme freier Parameters quantitativ beschrieben werden. Es konnte zudem gezeigt werden, daß das einfache adiabatische Modell, das nur diagonale Beiträge der Rotation berücksichtigt, im Bereich $J < 10$ im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem erweiterten Modell übereinstimmt und deshalb die in Tiemann et al. [Tie96] mit Daten aus diesem Bereich bestimmten Werte für die Lebensdauer des atomaren Niveaus $3p$ und die Dissoziationsenergie des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands nicht korrigiert werden müssen.

Zeeman-Effekt an der Asymptote $3s+3p$

Weitere Untersuchungen wurden unter Hinzunahme eines externen Magnetfeldes durchgeführt. Die beobachteten Linienaufspaltungen und -verschiebungen sind für einen $^1\Sigma$ -Zustand ungewöhnlich groß und zeigen die starke Kopplung des A-Zustands an andere elektronische Zustände, die durch die Hyperfeinstruktur und das externe Magnetfeld induziert sind. Die beobachtete Abhängigkeit dieser Effekte von der Polarisation des anregenden Lasers und die schwache Drehimpulsabhängigkeit sind sehr untypisch für Moleküle.

Diese Beobachtungen zusammen mit der Abschätzung, daß die klassische Rotationsperiode für kleine Drehimpulse größer ist als die Strahlungslebensdauer des Zustands, motivieren das Modell eines nicht-rotierenden Moleküls. Dabei wird angenommen, daß die Orientierung der Molekülachse bezüglich des Magnetfelds während der Wechselwirkung konstant bleibt. Das adiabatische Modell kann dann in einfacher Weise um die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit dem Magnetfeld erweitert werden. Dieses Modell ist in der Lage, die für den kleinen Drehimpuls $J=1$ beobachteten Linienverschiebungen und -aufspaltungen sowie die Polarisationsabhängigkeit dieser Effekte quantitativ zu beschreiben.

Das Modell kann aber die beobachteten Linienformen und die im Experiment vereinzelt beobachteten, durch das Magnetfeld induzierten Zusatzlinien nicht beschreiben. Dazu und zur Beschreibung der bislang nur schwer interpretierbaren Beobachtungen nahe der Dissoziationsgrenze ist es vermutlich erforderlich, ein zeitabhängiges Modell zu verwenden. Im Experiment sollte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nahe der Dissoziationsgrenze durch die Verwendung von STIRAP deutlich verbessert werden können, so daß empfindliche Tests eines solchen Modells möglich werden. Interessant ist dabei sicherlich auch, ob in dem experimentell zugänglichen Drehimpulsintervall $0 \leq J \leq 40$ ein Übergang von nicht-stationärer zu stationärer Rotation beobachtet werden kann.

Grundzustandsasymptote

Für Untersuchungen an der Grundzustandsasymptote wurde das experimentelle Schema um ein weiteres kohärentes Strahlungsfeld ergänzt. Damit gelang es, die höchsten Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$ zu beobachten.

Die letzten Vibrationsniveaus des Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$ für kleine Drehimpulse $J \leq 3$ wurden systematisch vermessen. Zusätzlich wurden einige der höchsten Niveaus des Triplett-Grundzustands $x^3\Sigma_u^+$ beobachtet. Eine Absolutkalibration der verwendeten Laserfrequenzen ergibt die energetischen Lage der beobachteten Niveaus bezüglich der atomaren Asymptote mit einer Genauigkeit von etwa 36 MHz.

Die experimentelle Auflösung von besser als 20 MHz erlaubte es, die zur Asymptote hin zunehmende Hyperfeinaufspaltung der Niveaus des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands systematisch zu vermessen. Mit einem rein adiabatischen Modell können die beobachteten Aufspaltungen nicht beschrieben werden. Dies zeigt den Einfluß nicht-adiabatischer Effekte, zu deren Beschreibung coupled channel-Rechnungen durchgeführt werden sollten.

Bei Energieniveaus oberhalb der untersten Dissoziationsgrenze $3s(F_1=1)+3s(F_2=1)$ wurden deutliche Linienverbreiterungen beobachtet. Diese Verbreiterungen sind bei einigen Niveaus auf Tunnelprädissoziation durch die Rotationsbarriere zurückzuführen, bei anderen Niveaus vermutlich auf nicht-adiabatische Kopplungen mit Zuständen mit niedrigerer Dissoziationsschwelle.

Die spektroskopischen Daten können zur Bestimmung der Streulänge für elastische Stöße $\text{Na}(3s, F=1)+\text{Na}(3s, F=1)$ verwendet werden. Eine auf einem einfachen Extrapolationsalgorithmus beruhende Rechnung liefert einen Wert von $a_{1,-1} = 55(4) a_0 = 29(2) \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit einer früheren Bestimmung dieser Größe mit einer völlig unabhängigen Methode [Ties96]. Bei der Extrapolation wurden jedoch nicht-adiabatische Effekte vernachlässigt. Um den daraus resultierenden Fehler so gering wie möglich zu halten, wurde nur das höchste Vibrationsniveau $v=65, J=0$ benutzt. Der angegebene Fehler entspricht dem Maximalfehler, der sich aus der Addition der Fehler aufgrund der experimentellen Unsicherheit dieses Energieniveaus und aufgrund der Unsicherheit in der Extrapolation ergibt. Trotzdem ist die erreichte Genauigkeit schon etwas besser als in der Arbeit von Tiesinga et al. [Ties96]. Bei Verwendung eines Modells, das nicht-adiabatische Kopplungen berücksichtigt, sollte es möglich sein, beide Fehlerbeiträge weiter zu reduzieren. Neben einer zuverlässigeren Extrapolation sollte sich auch der Einfluß experimenteller Fehler durch das Einbeziehen weiterer bereits gemessener Energieniveaus verringern lassen.

Aus den spektroskopischen Ergebnissen über den Triplett-Grundzustand sollte es auch möglich sein, die Triplett-Streulänge $a_{2,2}$ zu bestimmen. Da aber hier die spektroskopischen Daten nicht lückenlos sind, muß dazu ein möglichst vollständiges Modell verwendet werden. Ein solches Modell sollte dann auch in der Lage sein, inelastische Wirkungsquerschnitte vorherzusagen. Dabei können möglicherweise Informationen über die im Experiment beob-

achteten Linienverbreiterungen durch Prädissoziation hilfreich sein.

Ausblick

Die hier beschriebenen Experimente zur Untersuchung der Grundzustandsasymptote $3s+3s$ wurden ohne externe Felder durchgeführt und geben deshalb Auskunft über Stöße in feldfreien Systemen. Stoßquerschnitte können aber durch externe Felder wie Magnetfelder [Ties93, Vog97, Hou98], nah-resonante Laserfelder [Fed96, Bur96] oder Radiofrequenz-Felder [Moe96] beeinflußt werden. Bei genauer Kenntnis der Abhängigkeit von diesen Feldern ist es vorstellbar, elastische und inelastische Stoßquerschnitte gezielt den experimentellen Anforderungen anzupassen. Zum Beispiel ist es vorstellbar, daß man dann auch mit Atomspezies in das Regime der Bose-Einstein-Kondensation vordringen kann, bei denen dies bislang aufgrund ungünstiger Stoßquerschnitte im feldfreien Fall nicht möglich war.

Bei kalten Stößen von Na-Atomen wurden solche Einflüsse kürzlich in Form von Feshbach-Resonanzen in einem Bose-Kondensat beobachtet [Ino98]. Es wurde dort gezeigt, daß die Streulänge bei Durchstimmen eines externen Magnetfeldes ein Resonanzverhalten aufweist. Zur genauen Analyse dieses Verhaltens können sicherlich spektroskopische Untersuchungen der Magnetfeldabhängigkeit der höchsten gebundenen Energieniveaus beitragen. Solche Messungen können mit dem hier verwendeten experimentellen Schema durchgeführt werden. Das erreichte Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die experimentelle Auflösung sollten dafür ausreichend sein. Der Vorteil des verwendeten Schemas gegenüber der Zwei-Farben-Photoassoziation ist, daß die hier verwendeten Zwischenniveaus der molekularen Zustände $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$ durch externe Felder nur sehr wenig beeinflußt werden, so daß in sehr guter Näherung direkt die Beeinflussung der asymptotischen Grundzustandsniveaus beobachtet werden kann. Ebenso können mit dem Schema auch Abhängigkeiten von nah-resonanten Laserfeldern oder Radiofrequenz-Feldern untersucht werden.

Das zur Analyse des Grundzustands verwendete experimentelle Schema kann leicht modifiziert auch zur Beobachtung höher angeregter elektronischer Zustände benutzt werden. Solche Zustände spielen z.B. bei der Beschreibung von Ionisationsprozessen bei der Photoassoziation eine Rolle [Bla97, Huy98]. Es ist aber auch denkbar, solche Zustände zur effektiven Erzeugung kalter Moleküle aus Photoassoziation zu benutzen. Als ein Beispiel wird in [Alm98] ein Schema diskutiert, den Zustand $(6)^1\Sigma_g^+$ zu untersuchen.

Die hier verwendeten experimentellen Schemata können auch auf andere Moleküle übertragen werden, so z.B. in sehr einfacher Weise auf andere Alkali-Systeme, wo analoge Pump-schemata möglich sind. Dabei können bei den verschiedenen Alkalien je nach Stärke der Wechselwirkungen unterschiedliche Fragestellungen untersucht werden. Lithium besitzt z.B. deutlich kleinere Spin-Bahn- und Hyperfeinwechselwirkung als Natrium, so daß dort einige der hier zwar detailliert untersuchten, bei einer genauen Analyse der Dipol-Dipol-Wechselwirkung aber störenden Effekte wie die Hyperfeinaufspaltung des A-Zustands und

die Rotationskopplung deutlich kleiner sind. Zudem sind ab initio Rechnungen bei dem leichteren Element Lithium deutlich genauer als bei Natrium, so daß eine sehr genaue Analyse der langreichweitigen Wechselwirkungen möglich sein sollte. Li besitzt zudem zwei natürliche Isotope, so daß Moleküle aus zwei Bosonen (${}^7\text{Li}_2$) oder zwei Fermionen (${}^6\text{Li}_2$) sowie das Mischisotop (${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$) mit jeweils anderen Symmetrieeigenschaften untersucht werden können.

Ähnliches gilt für Kalium mit ebenfalls kleiner Hyperfeinwechselwirkung, und sogar drei natürlichen Isotopen ${}^{39}\text{K}$, ${}^{40}\text{K}$ und ${}^{41}\text{K}$, wobei das fermionische Isotop allerdings vermutlich im natürlichen Gemisch zu selten ist, um im Molekülstrahl untersucht zu werden. Trotzdem kann man insbesondere aus der Analyse des Mischisotops wegen der dann leicht verstimmt resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung neue Effekte erwarten, die beim Natrium nicht zu beobachten sind.

Schließlich sind auch langreichweitige Wechselwirkungen in Erdalkalisystemen von Interesse, insbesondere deshalb, weil dort die bislang besten optischen Frequenznormale bestehen [Rus98,Zin98], die im Experiment beobachteten Übergangsfrequenzen aber durch Stöße beeinflußt werden können [Gib93]. Diese Systeme sind theoretisch wegen der zwei vorhandenen Valenzelektronen etwas komplexer zu beschreiben, andererseits ist der Kernspin der Hauptisotope Null, so daß es keine Hyperfeinwechselwirkung gibt, was eine Auswertung deutlich vereinfacht.

Anhang A

Spektroskopische Daten

In den Tabellen A.1, A.2 und A.3 sind die in Abschnitt 7.3 zur Bestimmung der Lage asymptotischer Grundzustandsniveaus benötigten, gemessenen Übergangsfrequenzen verzeichnet. In Tabelle A.1 sind die Meßdaten zur Bestimmung der energetischen Lage der Zwischenniveaus ν'_A , J'_A angegeben (Schritte S1 und S3 in Abb. 7.6), und in den Tabellen A.2 und A.3 sind die gemessenen Differenzfrequenzen zwischen Zwischenniveaus ν'_A , J'_A und asymptotischen Grundzustandsniveaus ν''_X , J''_X zusammengestellt (Schritt S2 in Abb. 7.6). Schließlich sind in Tabelle A.4 die präzise gemessenen Energiedifferenzen zwischen Grundzustandsniveaus angegeben. Alle Fehler bezeichnen Absolutfehler entsprechend einfachen Standardabweichungen. Die verwendete Kalibrationsmethode ist jeweils in der letzten Spalte angegeben.

Lambda-Meter-Messungen sind dabei mit "LM N_1/N_2 " bezeichnet, wo N_1 die Gesamtzahl der Messungen angibt und N_2 die Zahl der Meßtage, falls Meßergebnisse von mehreren Tagen vorliegen. Die Ergebnisse verschiedener Meßtage wichen um weniger als 10 MHz voneinander ab. Die hier angegebene Frequenz entspricht dem Mittelwert der Ergebnisse aller Meßreihen. Der Absolutfehler ist hier dominiert durch die Unsicherheit in der Kalibration des Lambda-Meters von 32 MHz und könnte durch eine neue Kalibration auf etwa 10 MHz reduziert werden. Die Relativgenauigkeit der Messungen liegt bei etwa 10 MHz, so daß Frequenzdifferenzen aus Tabelle A.1 mit einer Genauigkeit von 14 MHz entnommen werden können.

Iodabsorptionsmessungen sind mit "IA" bezeichnet, Iodsättigungsspektroskopiemessungen mit "IS". Bei einigen zusätzlich mit "Diff." bezeichneten Meßwerten mußten zusätzlich Differenzen bestimmt, was zu einem etwas größeren Meßfehler führt. Mit "FP" bezeichnete Messungen wurden mit Hilfe des Eichmarken-Fabry-Perots durchgeführt.

Übergang	gemessene Frequenz	Methode
165–31 R(0)	18762.39078(115) cm ⁻¹	LM 85/2
140–31 R(0)	18736.42720(115) cm ⁻¹	LM 85/2
139–31 R(0)	18733.74646(115) cm ⁻¹	LM 85/2
130–31 R(0)	18699.18468(115) cm ⁻¹	LM 60/2
120–31 R(0)	18630.28959(115) cm ⁻¹	LM 45/2
165–31 R(1)	18762.15817(115) cm ⁻¹	LM 35/2
140–31 R(1)	18736.21864(115) cm ⁻¹	LM 35/2
139–31 R(1)	18733.53959(115) cm ⁻¹	LM 15
130–31 R(1)	18698.99422(115) cm ⁻¹	LM 20
120–31 R(1)	18630.12328(115) cm ⁻¹	LM 30
120–29 R(0)	18843.58738(115) cm ⁻¹	LM 15
102–29 R(0)	18569.72704(115) cm ⁻¹	LM 15
102–29 P(3)	18568.40356(115) cm ⁻¹	LM 15
102–29 R(3)	18568.88602(115) cm ⁻¹	LM 15
102–29 R(13)	18554.73407(115) cm ⁻¹	LM 15
110–28 P(3)	18832.02788(115) cm ⁻¹	LM 70/2
110–28 P(3)	18832.02788(105) cm ⁻¹	IS
102–27 P(13)	18774.2248(30) cm ⁻¹	IA
102–27 R(13)	18776.0745(30) cm ⁻¹	IA
102–27 P(15)	18768.8565(30) cm ⁻¹	IA
102–27 R(15)	18770.9746(30) cm ⁻¹	IA

Tabelle A.1: Kalibration der Zwischenniveaus

Niveau	Zwischenniveau	gemessene Frequenz	Methode
$v''_X=61, J''_X=2$	$v'_A=102, J'_A=1$	16557.7498(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=61, J''_X=3$	$v'_A=102, J'_A=4$	16558.2278(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=61, J''_X=5$	$v'_A=102, J'_A=4$	16557.7983(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=61, J''_X=13$	$v'_A=102, J'_A=14$	16560.8457(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=61, J''_X=15$	$v'_A=102, J'_A=14$	16559.5801(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=62, J''_X=0$	$v'_A=102, J'_A=1$	16553.2143(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=62, J''_X=2$	$v'_A=102, J'_A=1$	16553.1025(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=62, J''_X=3$	$v'_A=102, J'_A=4$	16553.6050(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=62, J''_X=5$	$v'_A=102, J'_A=4$	16553.2784(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=62, J''_X=13, F=1$	$v'_A=102, J'_A=14$	16557.1604(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=62, J''_X=15, F=3$	$v'_A=102, J'_A=14$	16557.1590(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=62, J''_X=13, F=1$	$v'_A=102, J'_A=14$	16556.2479(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=62, J''_X=15, F=3$	$v'_A=102, J'_A=14$	16556.2464(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=63, J''_X=0$	$v'_A=102, J'_A=1$	16550.5450(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=63, J''_X=2$	$v'_A=102, J'_A=1$	16550.4628(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=63, J''_X=3, F=1$	$v'_A=102, J'_A=4$	16551.0053(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=63, J''_X=3, F=3$	$v'_A=102, J'_A=4$	16551.0026(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=63, J''_X=5, F=1$	$v'_A=102, J'_A=4$	16550.7651(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=63, J''_X=5, F=3$	$v'_A=102, J'_A=4$	16550.7622(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=0, F=0$	$v'_A=120, J'_A=1$	16823.1577(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=0, F=2$	$v'_A=120, J'_A=1$	16823.1528(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=0, F=2$	$v'_A=130, J'_A=1$	16892.0470(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=1, F=1$	$v'_A=120, J'_A=2$	16823.2089(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=1, F=3$	$v'_A=120, J'_A=2$	16823.2001(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=2, F=0$	$v'_A=120, J'_A=1$	16823.1059(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=2, F=0$	$v'_A=130, J'_A=1$	16891.9999(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=2, F=2$	$v'_A=102, J'_A=1$	16549.2407(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=2, F=2$	$v'_A=120, J'_A=1$	16823.1009(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=3, F=1$	$v'_A=102, J'_A=2$	16549.3282(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=3, F=1$	$v'_A=120, J'_A=2$	16823.1241(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=3, F=3$	$v'_A=102, J'_A=2$	16549.3189(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=3, F=3$	$v'_A=120, J'_A=2$	16823.1143(20) cm ⁻¹	IA
$v''_X=64, J''_X=5, F=3$	$v'_A=102, J'_A=4$	16549.6551(20) cm ⁻¹	IA
$v''_x=14, l=2, F=0, 2$	$v'_A=120, J'_A=1$	16822.8878(20) cm ⁻¹	IA
$v''_x=14, l=3, F=1, 3$	$v'_A=120, J'_A=2$	16822.8957(20) cm ⁻¹	IA

Tabelle A.2: Kalibration von Grundzustandsniveaus

Niveau	Zwischenniveau	gemessene Frequenz	Methode
$v''_X=65, J''_X=0$	$v'_A=139, J'_A=1$	16926.24900(45) cm^{-1}	IS
$v''_X=65, J''_X=0$	$v'_A=140, J'_A=1$	16928.92953(45) cm^{-1}	IS
$v''_X=65, J''_X=1, F=1$	$v'_A=140, J'_A=2$	16928.95469(65) cm^{-1}	IS+Diff.
$v''_X=65, J''_X=1, F=3$	$v'_A=139, J'_A=2$	16926.23006(65) cm^{-1}	IS+Diff.
$v''_X=65, J''_X=1, F=3$	$v'_A=140, J'_A=2$	16928.90971(65) cm^{-1}	IS+Diff.
$v''_X=65, J''_X=2$	$v'_A=130, J'_A=1$	16891.6752(20) cm^{-1}	IA
$v''_X=65, J''_X=2$	$v'_A=139, J'_A=1$	16926.23599(45) cm^{-1}	IS
$v''_X=65, J''_X=2$	$v'_A=140, J'_A=1$	16928.91678(45) cm^{-1}	IS
$v''_X=65, J''_X=3, F=3$	$v'_A=140, J'_A=2$	16928.88025(65) cm^{-1}	IS+Diff.
$v''_x=15, l=0, F=2$	$v'_A=139, J'_A=1$	16926.19678(45) cm^{-1}	IS
$v''_x=15, l=2, F=2$	$v'_A=139, J'_A=1$	16926.17996(45) cm^{-1}	IS
$v''_x=15, l=2, F=2$	$v'_A=140, J'_A=1$	16928.86049(45) cm^{-1}	IS

Tabelle A.3: Kalibration asymptotischer Grundzustandsniveaus

Niveau 1	Niveau 2	Zwischenniveau	Frequenzdiff.	Meth.
$v''_X=62, J''_X=0$	$v''_X=62, J''_X=2$	$v'_A=102, J'_A=1$	0.11181(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=63, J''_X=0$	$v''_X=63, J''_X=2$	$v'_A=102, J'_A=1$	0.08221(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=63, J''_X=13, F=1$	$v''_X=63, J''_X=13, F=3$	$v'_A=102, J'_A=14$	0.00137(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=63, J''_X=15, F=1$	$v''_X=63, J''_X=15, F=3$	$v'_A=102, J'_A=14$	0.00149(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=64, J''_X=0, F=0$	$v''_X=64, J''_X=2, F=2$	$v'_A=120, J'_A=1$	0.05678(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=64, J''_X=0, F=2$	$v''_X=64, J''_X=2, F=2$	$v'_A=120, J'_A=1$	0.05195(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=64, J''_X=2, F=0$	$v''_X=64, J''_X=2, F=2$	$v'_A=120, J'_A=1$	0.00503(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=64, J''_X=0, F=2$	$v''_X=64, J''_X=2, F=0$	$v'_A=130, J'_A=1$	0.04707(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=64, J''_X=1, F=1$	$v''_X=64, J''_X=3, F=3$	$v'_A=120, J'_A=2$	0.09462(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=64, J''_X=1, F=3$	$v''_X=64, J''_X=3, F=3$	$v'_A=120, J'_A=2$	0.08585(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=64, J''_X=3, F=1$	$v''_X=64, J''_X=3, F=3$	$v'_A=120, J'_A=2$	0.00982(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=65, J''_X=0$	$v''_X=65, J''_X=2$	$v'_A=139, J'_A=1$	0.01301(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=65, J''_X=0$	$v''_X=65, J''_X=2$	$v'_A=140, J'_A=1$	0.01275(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=65, J''_X=0$	$v''_x=15, l=0, F=2$	$v'_A=139, J'_A=1$	0.05222(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=65, J''_X=0$	$v''_x=15, l=2, F=2$	$v'_A=139, J'_A=1$	0.06904(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=65, J''_X=0$	$v''_x=15, l=2, F=2$	$v'_A=140, J'_A=1$	0.06904(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=65, J''_X=1, F=1$	$v''_X=65, J''_X=1, F=3$	$v'_A=140, J'_A=2$	0.04498(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=65, J''_X=1, F=1$	$v''_X=65, J''_X=3, F=3$	$v'_A=140, J'_A=2$	0.07444(33) cm^{-1}	FP
$v''_X=64, J''_X=2, F=2$	$v''_X=65, J''_X=0$	$v'_A=132, J'_A=1$	0.30705(50) cm^{-1}	FP

Tabelle A.4: Präzise Differenzmessungen

Literaturverzeichnis

- [Abr95] E.R.I. Abraham, W.I. McAlexander, C.A. Sackett, R.G. Hulet: Phys. Rev. Lett. 74, 1315 (1995)
- [Abr96] E.R.I. Abraham, W.I. McAlexander, J.M. Gerton, R.G. Hulet, R. Côté, A. Dalgarno: Phys. Rev. A 53, R3713 (1996)
- [Abr97] E.R.I. Abraham, W.I. McAlexander, J.M. Gerton, R.G. Hulet: Phys. Rev. A 55, R3299 (1997)
- [Ack82] H. Ackermann, Staatsexamensarbeit, Universität Hannover (1982)
- [Alm98] M.-L. Almazor, O. Dulieu, M. Elbs, E. Tiemann, F. Masnou-Seeuws: "How to get access to long range states of a Rydberg molecule", eingereicht bei Eur. Phys. J. D (1998)
- [And95] M.H. Anderson, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wieman, E.A. Cornell: Science 269, 198 (1995)
- [Ari77] E. Arimondo, M. Inguscio, P. Violino: Rev. Mod. Phys. 49, 31 (1977)
- [Ari92] E. Arimondo, W. D. Phillips, and F. Strumia (ed.), Laser Manipulation of Atoms and Ions, North-Holland 1992
- [Bab89] O. Babaky, K. Hussein: Can. J. Phys. 67, 912 (1989)
- [Bar84] R.F. Barrow, J. Vergès, C. Enffantin, K. Hussein, J. D'Incan: Chem. Phys. Lett. 104, 179 (1984)
- [Bau84] G. Baumgartner, H. Kornmeier, W. Preuss: Chem. Phys. Lett. 107, 13 (1984)
- [Bec74] A. Beckmann, K.D. Böklen, D. Elke: Z. Phys. 270, 173 (1974)
- [Ber96] S. Berger, Staatsexamensarbeit, Universität Hannover (1996)
- [Ber97] Computer-Routine "St3.pas" zur numerische Integration der Dichtematrix eines Lambda-Schemas, Gruppe K. Bergmann, Kaiserslautern, modifiziert von Ch. Lisdat (1997)

- [Bla97] J.J. Blangé, J.M. Zijlstra, A. Amelink, X. Urbain, H. Rudolph, P. van der Straeten, H.C.W. Beijerinck, H.G.M. Heidemann: Phys. Rev. Lett. 78, 3089 (1997)
- [Bod98] B. Bodermann, H. Knöckel, E. Tiemann, persönliche Mitteilung (1998)
- [Boe96] H.M.J.M. Boesten, C.C. Tsai, B.J. Verhaar, D.J. Heinzen: Phys. Rev. Lett. 77, 5194 (1996)
- [Boe97] H.M.J.M. Boesten, C.C. Tsai, J.R. Gardner, D.J. Heinzen, B.J. Verhaar: Phys. Rev. A 55, 636 (1997)
- [Bra95] C.C. Bradley, C.A. Sackett, J.J. Tollett, R.G. Hulet: Phys. Rev. Lett. 75, 1687 (1995)
- [Bro87] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew: Taschenbuch der Mathematik, 23. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main (1987)
- [Bur96] K. Burnett, P.S. Julienne, K.-A. Suominen: Phys. Rev. Lett 77, 1416 (1996)
- [Bus85] B. Busser, M. Aubert-Frécon: J. Chem. Phys. 82, 3224 (1985)
- [Chi76] M.S. Child: Mol. Phys. 32, 1495 (1976), vgl. Gl. 1, 2
- [Cli94] R.A. Cline, J.D. Miller, D.J. Heinzen: Phys. Rev. Lett. 73, 632 (1994)
- [Cru98] A. Crubellier, Lab. Aimé Cotton, Orsay, persönliche Mitteilung (1998)
- [Dal92] J. Dalibard, J.-M. Raimond, and J. Zinn (ed.), Fundamental Systems in Quantum Optics, North-Holland 1992
- [Dav95a] K.B. Davis, M.-O. Mewes, M.A. Joffe, M.R. Andrews, W. Ketterle: Phys. Rev. Lett. 74, 5202 (1995)
- [Dav95b] K.B. Davis, M.-O. Mewes, M.R. Anderson, N.J. van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn, W. Ketterle: Phys. Rev. Lett. 75, 3969 (1995)
- [Dru96] R. Drullinger: Lambda Meter LM-11 Guide, NIST, Boulder CO., 1996
- [Edm64] A.R. Edmonds, "Drehimpulse in der Quantenmechanik", Bibliographisches Institut Mannheim (1964)
- [Elbs97] M. Elbs, O. Keck, H. Knöckel, E. Tiemann, E.: Z. Phys. D 42, 49 (1997)
- [Fae97] A. Färbert, W. Demtröder: Chem. Phys. Lett. 264, 225 (1997)
- [Fed96] P.O. Fedichev, Yu. Kagan, G.V. Shlyapnikov, J.T.M. Walraven: Phys. Rev. Lett. 77, 2913 (1996)

- [Fel95] C.E. Fellows, G.M. dos Santos, C.A. Massone J. Vergès: *Z. Phys. D* 32, 321 (1995)
- [Fio98] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, P. Pillet: *Phys. Rev. Lett.* 80, 4402 (1998)
- [Fri92] E.J. Friedmann-Hill, R.W. Field: *J. Chem. Phys.* 96, 2444 (1992)
- [Gar95] J.R. Gardner, R.A. Cline, J.D. Miller, D.J. Heinzen, H.M.J.M. Boesten, B.J. Verhaar: *Phys. Rev. Lett.* 74, 3764 (1995)
- [Gau90] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, K. Bergmann: *J. Chem. Phys.* 92, 5363 (1990)
- [Ger78] S. Gerstenkorn, P. Luc: *Atlas du spectre d'absorption de la molécule de l'Iode*, Lab. Aimé Cotton CNRS, France (1978)
- [Ger85] S. Gerstenkorn, P. Luc: *J. Physique* 46, 867 (1985)
- [Gib93] K. Gibble, S. Chu: *Phys. Rev. Lett.* 70, 1771 (1993) K. Gibble, S. Chang, R. Legere: *Phys. Rev. Lett.* 75, 2666 (1995)
- [Gill88] P. Gill, J.A. Clancy: *J. Phys. E: Sci Instrum.* 21, 213 (1988)
- [Had96] G. Hadinger, G. Hadinger, S. Magnier, M. Aubert-Frécon: *J. Mol. Spectr.* 175, 441 (1995)
- [Hou98] M. Houbiers, H.T.C. Stoof, W.I. McAlexander, R.G. Hulet: *Phys. Rev. A* 57, R1497 (1998)
- [Huy98] B. Huynh, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws: *Phys. Rev. A* 57, 958 (1998)
- [Ino98] S. Inouye, M.R. Andrews, J. Stenger, H.-J. Miesner, D.M. Stamper-Kurn, W. Ketterle: *Nature* 392, 151 (1998)
- [Jon96a] K.M. Jones, P.S. Julienne, P.D. Lett, W.D. Phillips, E. Tiesinga, C.J. Williams: *Europhys. Lett.* 35, 85 (1996)
- [Jon96b] K.M. Jones, S. Maleki, S. Bize, P.D. Lett, C.J. Williams, H. Richling, H. Knöckel, E. Tiemann, H. Wang, P.L. Gould, W.C. Stwalley: *Phys. Rev. A* 54, R1006 (1996)
- [Jon97] K.M. Jones, S. Maleki, L.P. Ratliff, P.D. Lett: *J. Phys. B* 30, 289 (1997)
- [Johr89] T. Johr, *Diplomarbeit*, Universität Hannover (1989)

- [Jun81] P. Juncar, J. Pinard, J. Hamon, A. Chartier: *Metrologia* 17, 77 (1981)
- [Keck96] O. Keck, Diplomarbeit, Universität Hannover (1996)
- [Kha97] P. Kharchenko, J.F. Babb, A. Dalgarno: *Phys. Rev. A* 55, 3566 (1997)
- [King39] G.W. King, J.H. Van Vleck: *Phys. Rev.* 55, 1165 (1939)
- [Kiss91] Z. Kiss, Diplomarbeit, Universität Hannover (1991)
- [Kno91] H. Knöckel, T. Johr, H. Richter, E. Tiemann: *Chem. Phys.* 152, 399 (1991)
- [Kno98] H. Knöckel, persönliche Mitteilung (1998)
- [Kon82] D.D. Konowalow, M.E. Rosenkrantz: *J. Phys. Chem.* 86, 1099 (1982)
- [Kroe87] T. Kröckertskothén, Dissertation, Universität Hannover (1987)
- [Kus78] P. Kusch, M.M. Hessel: *J. Chem. Phys.* 68, 2591 (1978)
- [Lan79] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, "Lehrbuch der theoretischen Physik, Band III, Quantenmechanik", Akademie-Verlag, Berlin (1979)
- [Laue97] T. Laue, Diplomarbeit, Universität Hannover (1997)
- [Lef86] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field, "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules", Academic Press, Orlando (1986)
- [Ler70] R.J. LeRoy, R.B. Bernstein: *J. Chem. Phys.* 52, 3869 (1970)
- [Lett96] P.D. Lett, P.S. Julienne, W.D. Phillips: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 46, 423 (1995)
- [Li85] Li Li, S.F. Rice, R.W. Field: *J. Chem. Phys.* 82, 1178 (1985)
- [Lin91] Pascal-Programm "AW2", Version 2.5, zur Auswertung von Spektren, J. Lindner, C. Gerke (1991)
- [Lis97] Ch. Lisdat, Diplomarbeit, Universität Hannover (1997)
- [Man73] L. Mandel, E. Wolf: *Coherence and quantum optics*, Plenum Press (1973)
- [Map94] Computer-Algebra-Programm "Maple V Release 3.0", Waterloo Maple Software (1994)
- [Mar94] M. Marinescu, H.R. Sadeghpour, A. Dalgarno: *Phys. Rev. A* 49, 982 (1994)
- [Mar95] M. Marinescu, A. Dalgarno: *Phys. Rev. A* 52, 311 (1995)
- [McA96] W.I. McAlexander, E.R.I. Abraham, R.G. Hulet: *Phys. Rev. A* 54, R5 (1996)

- [Mea68] W.J. Meath, J. Chem. Phys. 48, 227 (1968)
- [Moe94] A.J. Moerdijk, B.J. Verhaar: Phys. Rev. Lett. 73, 518 (1994)
- [Moe96] A.J. Moerdijk, B.J. Verhaar, T.M. Nagtegaal: Phys. Rev. A 53, 4343 (1996)
- [Mov77] M. Movre, G. Pichler: J. Phys. B, 10, 2631 (1977)
- [Mun97] S.R. Muniz, L.G. Marcassa, R. Napolitano, G.D. Telles, J. Weiner, S.C. Zilio, V.S. Bagnato: Phys. Rev. A 55, 4407 (1997)
- [Nap97] R. Napolitano, J. Weiner, P.S. Julienne: Phys. Rev. A 55, 1191 (1997)
- [Rich89] H. Richter, Dissertation, Universität Hannover (1989)
- [Rich94] H. Richling, Dissertation, Universität Hannover (1994)
- [Rus98] F. Ruschewitz, J.L. Peng, H. Hinderthür, N. Schaffrath, K. Sengstock, W. Ertmer: Phys. Rev. Lett. 80, 3173 (1998)
- [Sch90] F. Schwabl: Quantenmechanik, Springer, Heidelberg (1990)
- [Sho90] B.W. Shore: The Theory of Coherent Atomic Excitation, Wiley, New York (1990)
- [Suo96] K.-A. Suominen: J. Phys. B 29, 5981 (1996)
- [Sus94] R. Sussmann, R. Neuhauser, H.J. Neusser: J. Chem. Phys. 100, 4784 (1994);
R. Neuhauser, R. Sussmann, H.J. Neusser: Phys. Rev. Lett. 74, 3141 (1995);
R. Sussmann, R. Neuhauser, H.J. Neusser: J. Chem. Phys. 103, 3315 (1995);
- [Tel82] H. Telle, U. Telle: Comp. Phys. Comm. 28, 1 (1982)
- [Tie87] E. Tiemann: Z. Phys. D 5, 77 (1987)
- [Tie95] Computer-Routine "Asymptot" zur Berechnung asymptotischer Zustände nach semiklassischem Phasenintegral: E. Tiemann (1995)
- [Tie96] E. Tiemann, H. Knöckel, H. Richling: Z. Phys. D 37, 323 (1996)
- [Tie97a] E. Tiemann, persönliche Mitteilung (1997)
- [Tie97b] E. Tiemann, persönliche Mitteilung (1997)
- [Tie98a] Computer-Routine "Scat.Na2" zur Berechnung von Wellenfunktionen mit Numerov: E. Tiemann (1998)

- [Tie98b] Computer-Routine "Asymnum" zur Berechnung asymptotischer Zustände mit Numerov: E. Tiemann (1998)
- [Ties93] E. Tiesinga, B.J. Verhaar, H.T.C. Stoof, Phys. Rev. A 47, 4114 (1993)
- [Ties96] E. Tiesinga, C.J. Williams, P.S. Julienne, K.M. Jones, P.D. Lett, W.D. Phillips: J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 101, 505 (1996)
- [Tsai97] C.C. Tsai, R.S. Freeland, J.M. Vogels, H.M.J.M. Boesten, B.J. Verhaar, D.J. Heinzen: Phys. Rev. Lett. 79, 1245 (1997)
- [Van85] P.E. Van Esbroeck, R.A. McLean, T.D. Gaily, R.A. Holt, S.D. Rosner: Phys. Rev. A 32, 2595 (1985)
- [Vel98] I. Velchev, R. van Dierendonck, W. Hogervorst, W. Ubachs: J. Mol. Spectr. 187, 21 (1998)
- [Vog97] J.M. Vogels, C.C. Tsai, R.S. Freeland, S.J.J.M.F. Kokkelmans, B.J. Verhaar, D.J. Heinzen: Phys. Rev. A 56, R1067 (1997)
- [Volz96] U. Volz, M. Majerus, H. Liebel, A. Schmitt, H. Schmoranzner: Phys. Rev. Lett. 76, 2862 (1996)
- [Wan96] H. Wang, P.L. Gould, W.C. Stwalley: Z. Phys. D 36, 317 (1996)
- [Wan97] H. Wang, J. Li, X.T. Wang, C.J. Williams, P.L. Gould, W.C. Stwalley: Phys. Rev. A 55, R1569 (1997)
- [Wei86] H. Weickenmeier, U. Diemer, W. Demtröder, M. Broyer: Chem. Phys. Lett. 124, 470 (1986)
- [Wil94] C.J. Williams, P.S. Julienne: J. Chem Phys. 101, 2634 (1994)
- [Wil96] C.J. Williams, E. Tiesinga, P.S. Julienne, P.S.: Phys. Rev. A, R1939 (1996)
- [Zem94] W.T. Zemke, W.C. Stwalley: J. Chem. Phys. 100, 2661 (1994)
- [Zin98] G. Zinner, Dissertation, Universität Hannover (1997), PTB-Bericht PTB-Opt-58, Braunschweig (1998)

Lebenslauf

Name, Vorname Elbs, Michael
Geburtsdatum, -ort 20.11.1968 in Kempten
Familienstand verheiratet
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

1974-78 Grund- und Hauptschule Weitnau
1978-87 Gymnasium Isny
Mai 1987 Abitur

1987-88 Grundwehrdienst

Studium

1988-94 Physikstudium an der Universität Konstanz
Okt. 1990 Vordiplom in Physik
Mai 1991 Vordiplom in Mathematik
1993-94 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Rempe
Mai 1994 Abschluß des Studiums als Diplomphysiker

1991-94 Betreuung von Übungen als wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl Bohl/ numerische Mathematik/ Uni Konstanz
Juni-Aug.1994 Wissenschaftliche Hilfskraft mit Abschluß in der Arbeitsgruppe Rempe/ Uni Konstanz

seit Dez. 1994 Promotion in der Arbeitsgruppe Tiemann an der Universität Hannover, zunächst im Institut für Atom- und Molekülphysik
März 1995 Umzug der Arbeitsgruppe ins Institut für Quantenoptik
seit 1994 Mitglied im Graduiertenkolleg "Photonen, atomare Teilchen und deren Wechselwirkungen", Stipendiat bis Juli 1997
seit Aug. 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 407 "Quantenlimitierte Meßprozesse"

Hannover, im Juni 1998

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich für die vielfältige Unterstützung ganz herzlich danken. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. E. Tiemann, für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen. Seine stete Bereitschaft zu hilfreichen Diskussionen und wertvollen Ratschlägen hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
- Herrn Dr. H. Knöckel für seine freundschaftliche und konstruktive Unterstützung bei der Lösung vieler aufgetretener Probleme.
- Herrn Dipl.-Phys. B. Bodermann für die unzähligen Diskussionen beim Mittags-Kaffee und mit G. Müller über Phasen-Locks.
- Meinen Diplomanden Frau Dipl.-Phys. T. Laue und Herrn Dipl.-Phys. O. Keck für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Labor.
- Der gesamten Arbeitsgruppe Tiemann für das stets exzellente Arbeitsklima.
- Der Gruppe von Dr. F. Masnou-Seeuws am Lab. Aimé Cotton in Orsay für die vielen anregenden Diskussionen während der wechselseitigen Besuche.
- Herrn Prof. Dr. W. Ertmer für die Übernahme des Korreferats und seiner Gruppe für die Möglichkeit, das Lambda-Meter zu benutzen.
- Der Institutswerkstatt für die sorgfältige und schnelle Durchführung der angefallenen Arbeiten.
- Besonderer Dank gilt meiner Frau für ihre stete Unterstützung und ihr Verständnis für die Arbeitszeiten eines jungen Forschers.