

# HOCHAUFLÖSENDE SPEKTROSKOPIE DER ALKALI-ERDALKALI-MOLEKÜLE KCA UND LICa

VON DER FAKULTÄT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK  
DER GOTTFRIED WILHELM LEIBNIZ UNIVERSITÄT HANNOVER

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES  
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN  
DR. RER. NAT.

GENEHMIGTE DISSERTATION VON

M.SC. JULIA GERSCHMANN

2021

Referentin: Prof. Dr. Silke Ospelkaus  
Korreferent: Prof. Dr. Eberhard Tiemann  
Korreferent: Prof. Dr. Asen Pashov  
Tag der Promotion: 4. November 2021

---

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden KCa-Moleküle in einer Heatpipe gebildet und mittels hochauflösender Fouriertransformation-Spektroskopie mit Laseranregungen im nahinfraroten Bereich untersucht. Es konnten Energieniveaus bis  $v'' = 10$  im Grundzustand  $1^2\Sigma^+$  und bis  $v' = 8$  im angeregten Zustand  $2^2\Sigma^+$  mit Rotationsquantenzahlen bis  $N' = 178$  (bei  $v' = 0$ ) gemessen werden. Analytische Potenzialkurven sowie Dunham-Koeffizienten der Zustände  $1^2\Sigma^+$  und  $2^2\Sigma^+$  werden ermittelt und das aufgenommene thermische Spektrum damit erfolgreich simuliert. Außerdem wird das Molekül LiCa analog untersucht und die bisherigen Messungen des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes bis  $v' = 4$  und  $N' = 120$  (bei  $v = 0$ ) erweitert, wodurch die Potentiale des Grundzustandes und angeregten Zustandes verbessert werden. Es konnten lokale Störungen durch den  $1^2\Pi$ -Zustand beobachtet werden und im Rahmen einer Entstörung Dunham-Koeffizienten für einen Teil der Vibrationsleiter diesen Zustandes sowie die Spin-Bahn-Aufspaltung und Kopplungsgrößen zwischen  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi$  gefunden werden. Die Ergebnisse werden mit Ab-initio-Rechnungen verglichen. Die Übereinstimmung ist teilweise sehr gut. Im Ausblick wird eine Einordnung zu anderen Alkali-Erdalkali-Molekülen gegeben.

**Schlagwörter:** Alkali-Erdalkali-Moleküle, Fouriertransformation- Spektroskopie, rovibronische Spektren, gekoppelte elektronische Zustände

## Abstract

In this work, KCa molecules are formed in a heat pipe and examined by high-resolution Fourier transform spectroscopy with laser excitations in the near-infrared spectral range. Energy levels up to  $v' = 10$  in the ground state  $1^2\Sigma^+$  and up to  $v' = 8$  in the excited state  $2^2\Sigma^+$  with rotational quantum numbers up to  $N' = 178$  (at  $v' = 0$ ) could be measured. Analytical potential curves and Dunham parameters of the states  $1^2\Sigma^+$  and  $2^2\Sigma^+$  are determined and the recorded thermal spectrum is successfully simulated. In addition, the LiCa molecule is investigated analogously and the already available measurements of the  $2^2\Sigma^+$  state are expanded to  $v' = 4$  and  $N' = 120$  (at  $v' = 0$ ), improving the potentials of the ground state and excited state. Local perturbations by the  $1^2\Pi$  state could be observed and Dunham parameters were derived for a section of the vibrational ladder in this state within the scope of a deperturbation. This allowed also to determine the spin-orbit interaction within the  $1^2\Pi$  state and the coupling between  $2^2\Sigma^+$  and  $1^2\Pi$ . In the outlook the results were compared to published ab initio calculations and discussed within the class of alkali-alkaline-earth molecules.

**Keywords:** Alkali-metal alkaline-earth-metal molecules, Fourier transform spectroscopy, rovibronic spectra

## Liste der Publikationen

J. Gerschmann, E. Schwanke, A. Pashov, H. Knöckel, S. Ospelkaus, E. Tiemann 'Laser and Fourier-transform spectroscopy of KCa' *Physical Review A* **96**: 032.505, 2017

E. Schwanke, J. Gerschmann, H. Knöckel, S. Ospelkaus, E. Tiemann 'The coupled system  $(2)^2\Sigma^+$  and  $(1)^2\Pi$  of  ${}^7\text{Li}{}^{88}\text{Sr}$ ' *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **53** (6): 065.102, 2020.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	11
2.1.1	Basisvektoren . . . . .	12
2.1.2	Energien . . . . .	12
2.2	Rotations-Vibrations-Spektren . . . . .	14
2.3	Parameterdarstellungen der Zustände . . . . .	15
2.3.1	Dunham-Reihe . . . . .	16
2.3.2	Potenzial . . . . .	17
2.4	Kopplung der Zustände $1^2\Pi$ und $2^2\Sigma^+$ . . . . .	18
2.4.1	Rotationswechselwirkung $\mathbf{H}^{\text{ROT}}$ . . . . .	19
2.4.2	Spin-Bahn-Wechselwirkung $\mathbf{H}^{\text{SO}}$ . . . . .	20
2.4.3	Spin-Rotation-Wechselwirkung $\mathbf{H}^{\text{SR}}$ . . . . .	20
2.4.4	Gesamthamiltonoperator . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>22</b>
3.1	Erzeugung der Moleküle . . . . .	22
3.1.1	KCa . . . . .	24
3.1.2	LiCa . . . . .	25
3.2	Aufnahme des thermischen Spektrums . . . . .	26
3.3	Laserinduzierte Fluoreszenz . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Analyse der Messdaten von KCa</b>	<b>34</b>
4.1	Spektrum der thermische Emission . . . . .	35
4.2	Auswertung von Spektren der laserinduzierten Fluoreszenz . . . . .	36
4.2.1	Bandenkopfanregungen . . . . .	37
4.2.2	Linienzuordnung und Simulation des thermischen Spektrums . . . . .	39
4.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	45

<b>5</b>	<b>Analyse der Messdaten von LiCa</b>	<b>52</b>
5.1	Spektrum der thermischen Emission . . . . .	52
5.2	Auswertung von Spektren der laserinduzierten Fluoreszenz . . . . .	56
5.3	Dunham- und Potenzialfit . . . . .	58
5.4	Entstörung . . . . .	65
5.4.1	Parameter für die Entstörung . . . . .	66
5.4.2	Entstörung von $v = 0$ . . . . .	70
5.4.3	Entstörung von $v = 1$ . . . . .	72
5.4.4	Entstörung von $v = 2$ , $v = 3$ und $v = 4$ . . . . .	74
5.4.5	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>85</b>
6.1	KCa . . . . .	85
6.1.1	Experiment . . . . .	85
6.1.2	Untersuchung weiterer Zustände von KCa . . . . .	87
6.2	LiCa . . . . .	90
6.2.1	Die Zustände $2^2\Sigma^+$ und $1^2\Pi$ . . . . .	90
6.3	Vergleich mit anderen Alkali-Erdalkali-Molekülen . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>95</b>
7.1	Dampfdruckkurven . . . . .	95
7.2	Franck-Condon-Faktoren für KCa und LiCa . . . . .	96
7.3	Ergänzungen zur Analyse von LiCa . . . . .	98
7.4	Absorptionsspektren der K- und Ca-Heatpipe . . . . .	101
7.5	Überlappintegrale für Ab-initio-Potenziale der Zustände $2^2\Sigma^+$ und $1^2\Pi_{1/2}$ von KCa und LiCa . . . . .	103
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>

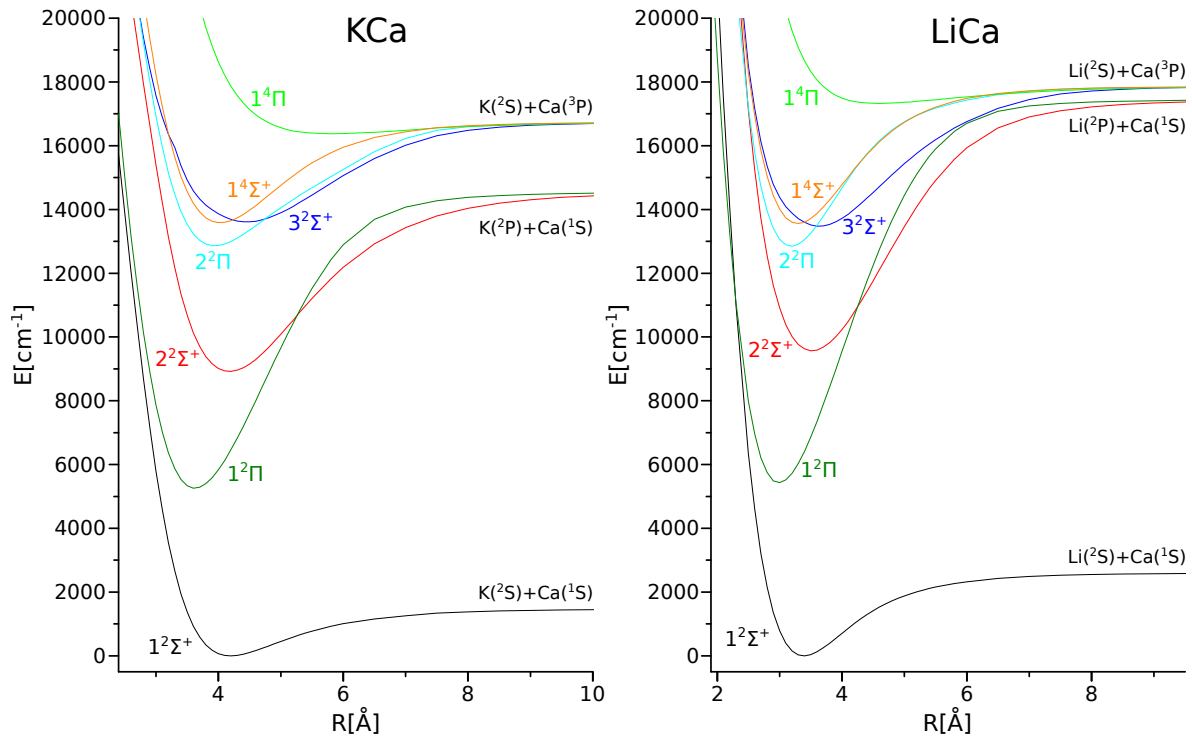
# 1 Einleitung

Im Vergleich zu Atomen haben Moleküle durch ihre zusätzlichen rovibronischen Freiheitsgrade eine komplexe Struktur. Zweiatomige heteronukleare Moleküle in einem ultrakalten Zustand bieten daher viele interessante Forschungsbereiche [Car09] [Que12]. Sie eignen sich zur Simulation von Quantensystemen [Bar12] und Untersuchung kontrollierter chemischer Reaktionen [Kre08] [Stu14]. Auch zur Realisierung eines Quantencomputers gibt es Vorschläge, die auf ultrakalten polaren Molekülen basieren [DeM02].

Es gibt zahlreiche Untersuchungen ultrakalter homo- und heteronuklearer Molekülen, die aus zwei Alkalimetallatomen bestehen [Que12]. Moleküle, die aus einem Alkalimetall- und einem Erdalkalimetallatom bestehen, unterscheiden sich von denen, die aus zwei verschiedenen Alkalimetallatomen zusammengesetzt sind, darin, dass sie in ihrem elektronischen Grundzustand  $^2\Sigma^+$  zusätzlich zu dem elektrischen ein magnetisches Dipolmoment aufweisen. Solche Moleküle eignen sich für Präzisionsmessungen von Naturkonstanten [Chi09] wie z. B. die Messung des Massenverhältnisses von Proton und Elektron mithilfe LiSr und LiCa [Kaj13] und ähnlichen Molekülen [Kaj14], von denen RbYb und CsYb auch für Messungen des elektrischen Dipolmoments des Elektrons vorgeschlagen werden [Mey09]. Auch können in optischen Gittern gefangene Alkalimetall-Erdalkalimetall-Moleküle zweidimensionale Gitter-Spin-Modelle mit einem durch ihr Valenzelektron repräsentierten Spin eine Basis für einen Quantencomputer darstellen [Mic06].

Eine Möglichkeit, ultrakalte zweiatomige Moleküle zu erhalten, ist deren Bildung aus ultrakalten atomaren Gasgemischen. Dabei werden die Atome im Gemisch mithilfe der Magneto- [Kö06] oder Photoassoziation [Ulm12] in den Zustand schwach gebundener Moleküle überführt. Gefolgt von einem kohärenten Populationstransfer z. B. in einem STIRAP-Prozess werden die Moleküle in den Grundzustand gebracht [Vit17]. Eine Beschreibung weiterer Methoden der Laserkühlung von Molekülen kann man in [Fit21] finden. Diese Verfahren erfordern eine genaue Kenntnis über die Rotations- und Vibrationsstruktur der Moleküle und machen die hochauflösende Spektroskopie zu einem wichtigen Baustein aktueller Forschungsvorhaben.

Es wurden bereits ultrakalte, schwach gebundene YbLi\*-Moleküle durch Photoassoziation in einer dualen magnetooptischen Falle gebildet [Roy16] und ein ultrakaltes



**Abbildung 1.1:** Potenziale für KCa und LiCa aus Ab-initio-Rechnungen [Pot17].

Gasgemisch aus Rb- und Sr-Atomen hergestellt [Pas13], um das ultrakalte Alkalimetall-Erdalkalimetall-Molekül RbSr zu bilden [Dev21]. Kalte LiCa-Moleküle konnten auf Helium-Nanotröpfchen gebildet werden [Kro13].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Spektroskopie der Alkalimetall-Erdalkalimetall-Moleküle KCa und LiCa. Bis auf die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich KCa ([Ger17]) wurden bisher keine experimentellen Untersuchungen des Moleküls KCa veröffentlicht. Es gibt einige Ab-initio-Rechnungen zu KCa: [Gop14],[Pot16], [Pot17] und die kürzlich erschienene Veröffentlichung [Mou21]. Die theoretischen Potenzialkurven zu KCa und LiCa aus [Pot17] sind in Abb. 1.1 für die niedrigsten Atompaar-Asymptoten K/Li(<sup>2</sup>S) + Ca(<sup>1</sup>S) und die Asymptoten mit dem angeregten Alkalimetallatom K/Li(<sup>2</sup>P) + Ca(<sup>1</sup>S) bzw. dem angeregten Erdalkalimetallatom K/Li(<sup>2</sup>S) + Ca(<sup>3</sup>P) dargestellt. Man erkennt, dass der Übergang zwischen dem Molekülgrundzustand  $1^2\Sigma^+$  und dem  $2^2\Sigma^+$ -Zustand von KCa im infraroten Bereich um  $9000\text{ cm}^{-1}$  (ca. 1111 nm) erwartet wird. Dieser Spektralbereich ist frei vom  $\text{K}_2$ -Spektrum und daher gut für die Suche nach dem KCa-Spektrum geeignet. Im Vergleich zum auch in dieser Arbeitsgruppe untersuchten LiSr-Molekül [Sch17], [Sch20] hat KCa eine höhere reduzierte Masse und somit eine kleinere



---

Rotationskonstante sowie kleinere Vibrationsabstände. Das bedeutet, dass das Spektrum von KCa dichter und schwer zu analysieren ist. Deswegen sind zahlreiche Laseranregungen bei der Untersuchung des thermischen Spektrums unerlässlich, um leichter zu interpretierende Fluoreszenzprogressionen aufzunehmen.

Für das Molekül LiCa wurden vor längerer Zeit in [Neu80] (wenige Messungen von  $1^2\Sigma^+ - 2^2\Sigma^+$ ) und [Rus98] ( $1^2\Sigma^+ - 4^2\Sigma^+$ ,  $1^2\Sigma^+ - 3^2\Pi$  und  $1^2\Sigma^+ - 4^2\Pi$ ) Übergänge zwischen dem Grundzustand und einigen angeregten Zuständen beobachtet. In unserer Arbeitsgruppe wurde der Grundzustand [Iva11] und die Zustände  $4^2\Sigma^+$  sowie  $2^2\Sigma^+$  [Ste13] von  $^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  experimentell in einem Heatpipe-Ofen untersucht. Es gibt zahlreiche theoretische Arbeiten zu LiCa [All94], [Kot11], [Gop11a], [Gop11b], [Kaj13], [Gop13], [Pot16], [Pot17].

In [Ste13] wurde für LiCa ein Spektrum der thermischen Emission des Zustandes  $2^2\Sigma^+$  aufgenommen und analysiert, wobei nur wenige Laseranregungen durchgeführt wurden. Diese sind für die sichere Quantenzahlzuordnung der rovibronischen Zustände, die an den Übergangslinien beteiligt sind, sehr hilfreich. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit der Übergang  $1^2\Sigma^+ - 2^2\Sigma^+$  von LiCa in Laser-Experimenten weiter untersucht, um eine bessere Beschreibung des Potentials des angeregten Zustandes zu erhalten und mögliche Wechselwirkungen mit dem bisher noch nicht beobachteten Zustand  $1^2\Pi$  zu finden. Dieser überschneidet sich energetisch mit dem  $2^2\Sigma^+$ -Zustand (vgl. Abb. 1.1) und kommt deswegen für lokale Störungen in Frage. Diese Störungen liefern nicht nur Informationen über den  $1^2\Pi$ -Zustand, sondern können auch das in der bisherigen Beschreibung ungeklärte Vorzeichen der Spin-Rotationskonstante festlegen.

Diese Arbeit beginnt mit einer kurzen Zusammenfassung theoretischer Grundlagen zum Verständnis rovibronischer Spektren zweiatomiger Moleküle. Danach wird der experimentelle Aufbau zur Bildung von KCa- und LiCa-Molekülen in einem Heatpipe-Ofen beschrieben und die Spektren der thermischen Emission, die mit einem hochauflösenden Fourier-Spektrometer aufgenommen werden, präsentiert. Da diese Spektren aufgrund der Dichte der Linien schwer zu analysieren sind, werden zahlreiche Fluoreszenzspektren, die durch Laseranregungen einzelner Linien zustande kommen (LIF-Spektren), aufgenommen. Zuerst werden die Spektren von KCa analysiert, wobei Schritt für Schritt die Vibrations- und Rotationsquantenzahlenzuordnung der Linien im Spektrum gefunden wird. Die dabei aus den Messwerten gefitteten Dunham- und Potenzialdarstellungen des Grundzustands  $1^2\Sigma^+$  und des angeregten Zustandes  $2^2\Sigma^+$  von KCa werden zur Simulation des thermischen Spektrums verwendet. Anschließend wird die Übereinstimmung der Simulation mit der Aufnahme diskutiert und die experimentell gefundenen Molekülkonstanten mit den Ab-initio-Werten verglichen.

Der nächste Abschnitt befasst sich mit der Analyse der LiCa-Spektren, die zunächst analog zu oben verläuft. Im Gegensatz zu KCa werden hier systematische Abweichungen der beobachteten von den berechneten Frequenzen entdeckt, die von der Wechselwirkung des  $2^2\Sigma^+$ - mit dem  $1^2\Pi$ -Zustand zustande kommen und als lokale Störungen bezeichnet werden. Im Unterabschnitt „Entstörung“ wird das gekoppelte System betrachtet, wobei unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den beiden Zuständen eine Dunham-Beschreibung für den  $1^2\Pi$ -Zustand sowie Kopplungsgrößen gefunden werden können. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse mit den Ab-initio-Rechnungen verglichen.

Im letzten Kapitel werden nach einer kurzen Zusammenfassung Vorschläge über Verbesserungen am Experiment und zu weiteren Untersuchungen dieser und weiterer Moleküle der gleichen Klasse gemacht. Außerdem werden verschiedene Alkalimetall-Erdalkalimetall-Moleküle untereinander verglichen.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden theoretische Grundlagen vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit zur Beschreibung und Analyse von Spektren zweiatomiger Moleküle benutzt werden. Für weitere Einzelheiten wird auf die Werke [Her39], [Her50] und [LB04] verwiesen.

### 2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Mit der Born-Oppenheimer-Näherung kann der Hamiltonoperator eines zweiatomigen Moleküls in die Elektronen- und Kernbewegung aufgeteilt werden:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{\text{el}} + \mathbf{T}^{\text{N}} + \mathbf{H}^{\text{ROT}}, \quad (2.1)$$

mit einem elektronischen Term  $\mathbf{H}^{\text{el}}$ , einem Vibrationsterm  $\mathbf{T}^{\text{N}}$  und einem Rotationsterm  $\mathbf{H}^{\text{ROT}}$ . Die Wellenfunktion wird so separiert, dass ein Potenzial eines elektronischen Zustands, in dem sich die Kerne bewegen, definiert werden kann ([LB04], Kap. 3.1.1). Die Energien können geschrieben werden als:

$$E = E^{\text{el}} + E^{\text{VIB}} + E^{\text{ROT}}, \quad (2.2)$$

mit der Energie  $E^{\text{el}}$  im Potenzialminimum des betrachteten elektronischen Zustands, der Vibrationsenergie  $E^{\text{VIB}}$  und der Rotationsenergie  $E^{\text{ROT}}$ .

Die elektronischen Zustände zweiatomiger Moleküle werden mit  $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}^{\pm}$  bezeichnet. Dabei ist  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ , mit den Projektionen  $\Lambda$  und  $\Sigma$  des Gesamtbahndrehimpulses  $\vec{L}$  der Elektronen bzw. des Gesamtelektronenspins  $\vec{S}$  auf die Kernverbindungsachse. Bei einer Spiegelung der Elektroneneigenfunktion an einer durch die Kernverbindungsline gehenden Ebene bleibt die Eigenfunktion bei  $\Sigma^+$ -Zuständen unverändert und bei  $\Sigma^-$ -Zuständen ändert sie ihr Vorzeichen.

In dieser Näherung (Gleichung (2.2)) betrachtet man nur die Diagonalelemente des Hamiltonoperators, sodass keine Wechselwirkungen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen berücksichtigt werden. Sobald jedoch die Born-Oppenheimer-Näherung für die Situation im Molekül nicht mehr gültig ist, können genauere Eigenfunktio-

nen, die die beobachteten Energieniveaus liefern, als Linearkombinationen der Born-Oppenheimer-Basisfunktionen  $\psi^{BO}$  konstruiert werden, wobei die entsprechenden Nichtdiagonalelemente des Hamiltonoperators berücksichtigt werden.

Die Stellen im Molekülspektrum, an denen die Energien von der durch Gleichung (2.2) gegebenen Form abweichen, werden als Störungen bezeichnet. Bei der Entstörung wird eine neue Beschreibung konstruiert, die unter Berücksichtigung der Nichtdiagonalelemente die beobachteten Energien liefert.

Wie die Ab-initio-Rechnungen der Potenzialkurven in Abb. 1.1 zeigen, geht es bei dem untersuchten Spektralbereich von KCa und LiCa um die Übergänge aus dem Zustand  $2^2\Sigma^+$  in den Grundzustand  $1^2\Sigma^+$ . Die Zustände  $1^2\Pi$  und  $2^2\Sigma^+$  überschneiden sich energetisch, sodass aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkung und Rotationskopplung zu beobachtbaren Störungen kommen kann.

### 2.1.1 Basisvektoren

Die Molekülzustände können in den Hund'schen Kopplungsfällen (a) bis (e) durch verschiedene Basisvektoren beschrieben werden. In dieser Arbeit werden nur die Fälle (a) und (b) verwendet. Der Basisvektor für den Fall (a) lautet

$$|v; S, J, \Omega, \Lambda, \Sigma, e/f\rangle, \quad (2.3)$$

mit der Vibrationsquantenzahl  $v$  und der Unterscheidung der Niveaus bezüglich der  $e/f$ -Symmetrie. Bei den  $e$ - bzw.  $f$ -Niveaus beträgt die Parität  $+(-1)^{J-1/2}$  bzw.  $-(-1)^{J-1/2}$  für eine ungerade (und  $\pm(-1)^J$  für eine gerade) Anzahl der Elektronen ([LB04], Kap. 3.2.2.1).

Bei den  $\Sigma$ -Zuständen ist  $\Lambda = 0$  und der Spin koppelt nicht an die Kernverbindungsline. Daher ist der Fall (b) mit dem Basisvektor

$$|v; S, J, N, \Lambda, e/f\rangle, \quad (2.4)$$

wobei  $\vec{N} = \vec{J} - \vec{S}$  ist, hier am besten geeignet. Bei der Betrachtung der Wechselwirkungen und der Entstörung ist es jedoch bequemer, den Hund'schen Kopplungsfall (a) zu benutzen.

### 2.1.2 Energien

In der Molekülspektroskopie werden Energien und Molekülkonstanten oft in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Umrechnung der Energie in SI-Einheiten erfolgt durch

Multiplikation mit  $hc$ .

### Elektronische Energie

Die elektronische Energie der Molekülzustände wird mithilfe der entsprechenden Potenzialkurven dargestellt. In dieser Arbeit wird die Potenzialdarstellung mit den sich kreuzenden (diabatischen) Kurven verwendet. Dabei wird im Gegensatz zu der adiabatischen Darstellung die Spin-Bahn-Wechselwirkung  $\mathbf{H}^{SO}$  nicht berücksichtigt.

### Vibration

Die Vibrationsenergie, die in erster Ordnung der Energie eines quantenmechanischen harmonischen Oszillator entspricht, kann geschrieben werden als

$$E^{\text{VIB}}(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \dots, \quad (2.5)$$

wobei  $\omega_e$  die Vibrationskonstante ist und mit  $-\omega_e x_e$  (+ weitere Ordnungen) die Anharmonizität des Potenzials beschrieben wird.

### Rotation

Der Gesamtdrehimpuls des Moleküls ist  $\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , mit dem Drehimpuls der Kernrotation  $\mathbf{R}$ . Der Rotationshamiltonoperator kann demnach geschrieben werden als

$$\mathbf{H}^{\text{ROT}} = B(R)\mathbf{R}^2 = B(R)(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 = B(R)(\mathbf{N} - \mathbf{L})^2, \quad (2.6)$$

wobei der letzte Teil der Gleichung für den Kopplungsfall (b) mit  $\mathbf{N} = \mathbf{R} + \mathbf{L}$  gilt und  $B(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$  die Rotationskonstante ist. Hier ist  $\mu$  die reduzierten Masse und  $R$  der Abstand der Kerne. Die entsprechenden Rotationsenergien für die Hund'schen Kopplungsfälle (a) und (b) lauten in erster Ordnung ([LB04], Kap. 3.2.1.1)

$$E_{(a)}^{\text{ROT}} = B_v(J(J + 1) - \Omega^2 + S(S + 1) - \Sigma^2), \quad (2.7)$$

$$E_{(b)}^{\text{ROT}} = B_v(N(N + 1) - \Lambda^2). \quad (2.8)$$

Dabei ist  $B_v(\text{cm}^{-1}) = \langle v | \hbar^2 / (2\mu R^2) | v \rangle (hc)^{-1}$  und kann als die Reihe

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \dots \quad (2.9)$$

geschrieben werden.  $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}$  ist die Rotationskonstante und  $R_e$  der Gleichgewichtsabstand der Kerne.

Für die erste Analyse der Spektren von KCa und LiCa (ohne Störungen) wird der Kopplungsfall (b) verwendet (Gleichung (2.8)), wobei  $\Lambda = 0$  für die  $\Sigma$ -Zustände gilt.

### Spin-Rotation-Kopplung

Die  $(2S+1)$ -Entartung der Energieniveaus  $E(N)$  im Hund'schen Kopplungsfall (b) wird durch die Spin-Rotation-Wechselwirkung aufgehoben. Der entsprechende Hamiltonoperator lautet

$$\mathbf{H}^{\text{SR}} = \gamma \mathbf{R} \mathbf{S} = \gamma (\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S}) \mathbf{S} = \gamma (\mathbf{N} - \mathbf{L}) \mathbf{S} \quad (2.10)$$

mit einer Spin-Rotations-Kopplungskonstante  $\gamma$ . Im Kopplungsfall (b) wird der Term  $\gamma \mathbf{L} \mathbf{S}$  meistens vernachlässigt und ein Spin-Rotationshamiltonoperator der Form

$$\mathbf{H}^{\text{SR}} = \gamma \mathbf{N} \mathbf{S} = \gamma \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{N}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (2.11)$$

verwendet ([LB04], Kap. 3.4.3), der nur Diagonalelemente enthält. Das führt zu einer Energieaufspaltung  $\Delta E = \gamma S(2N+1)$  zwischen den Niveaus mit gleichem  $N$ . Die Komponente für  $N = J - S$  wird mit  $F_1$  bezeichnet und die Komponente für  $N = J + S$  mit  $F_2$ . In erster Ordnung sind die entsprechenden Rotationsenergien für  ${}^2\Sigma$ -Zustände:

$$E_{F_1}(N) = B_v N(N+1) + \frac{\gamma}{2} N, \quad (2.12)$$

$$E_{F_2}(N) = B_v N(N+1) - \frac{\gamma}{2} (N+1). \quad (2.13)$$

Dabei sind alle  $F_1$ -Komponenten  $e$ -symmetrisch und alle  $F_2$ -Komponenten  $f$ -symmetrisch.

## 2.2 Rotations-Vibrations-Spektren

Molekülspektren unterscheiden sich von atomaren Spektren darin, dass sie aufgrund der Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade viel mehr nah aneinander liegende Linien aufweisen.

Für die Übergänge zwischen zwei elektronischen Zuständen gelten folgende Auswahlregeln:  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$  und  $\Delta S = 0$ , also können aus dem  $\Sigma$ -Zustand Übergänge in  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Zustände mit gleicher Multiplizität stattfinden. Für die Rotationsquantenzahlen gilt  $\Delta J = 0, \pm 1$  (außer  $J = 0$  nach  $J = 0$ ), wobei für  $\Sigma$ - $\Sigma$ -Übergänge in dem Kopp-

lungsfall (b) nur  $\Delta N = \pm 1$  gilt. Die Intensität der Übergänge zwischen verschiedenen  $F$ -Komponenten nimmt mit wachsendem  $N$  sehr rasch ab, sodass diese meistens nicht beobachtbar sind.

Für die Vibrationsübergänge gibt es keine Auswahlregeln, jedoch hängt die Stärke der Übergänge von den entsprechenden Franck-Condon-Faktoren  $|\langle \psi'_{v'} | \psi''_{v''} \rangle|^2 = |\langle v' | v'' \rangle|^2$  ab.

Bei der Bezeichnung eines Übergangs werden die Quantenzahlen des angeregten Zustandes mit einem Hochstrich und die des Grundzustandes mit zwei Hochstrichen markiert. Des Weiteren unterteilt man die Übergänge in P-Linien mit  $\Delta J = J' - J'' = -1$  und R-Linien mit  $\Delta J = 1$ , sodass eine  $v'-v''$ -Bande einen P- und einen R-Zweig (und gegebenenfalls einen Q-Zweig mit  $\Delta J=0$ ) besitzt. Dabei gelten für die P- und R-Zweige die Auswahlregeln  $e \leftrightarrow e$  und  $f \leftrightarrow f$  (für einen Q-Zweig:  $e \leftrightarrow f$ ).

Aufgrund unterschiedlicher Rotationskonstanten der an einem Übergang beteiligten Zustände können die Abstände zweier benachbarter Linien im P- oder R-Zweig sich so ändern, dass die Linien mit wachsendem  $N$  immer näher zueinander rücken, bis der entsprechende Zweig seine Richtung umkehrt. Das sieht man an den Energien  $E_{P,R} = E' - E''$  der Übergänge mit  $N' = N$  und  $N'' = N + 1$  für P-Linien und  $N' = N + 1$  und  $N'' = N$  für R-Linien unter Vernachlässigung höherer Ordnungen:

$$E_P = \Delta E^{\text{el}} + \Delta E^{\text{VIB}} - 2B''(N + 1) - (B'' - B')N(N + 1), \quad (2.14)$$

$$E_R = \Delta E^{\text{el}} + \Delta E^{\text{VIB}} + 2B''(N + 1) - (B'' - B')(N + 1)(N + 2). \quad (2.15)$$

Diese Gleichungen beschreiben die sogenannte Fortrat-Parabel. Abhängig von dem Vorzeichen des Terms  $(B'' - B')$  enthält einer der Zweige ein Extremum, bei dem der Zweig umkehrt und den sogenannten Bandenkopf der Bande bildet. Die Bandenköpfe zeichnen ein Spektrum aus, da an diesen Stellen mehrere Linien überlagert werden, sodass eine Intensitätserhöhung auftritt. Weitere Umkehrungen in einem Zweig, die aufgrund der Zentrifugaleffekte auftreten können, werden Umkehrpunkte genannt.

## 2.3 Parameterdarstellungen der Zustände

In dieser Arbeit werden zwei Darstellungsmethoden zur Charakterisierung eines Molekülzustands verwendet. Die erste ist die Dunham-Reihe, die einen Ausdruck für die Energien  $E(N, v)$  in einem Zustandspotenzial liefert. Die zweite Darstellung ist eine Potenzialfunktion des entsprechenden Zustands. Die Vorteile der Dunham-Reihe sind die einfache Handhabung und die Ähnlichkeit einiger Parametern mit den physikalischen

Molekülkonstanten. Ein Nachteil ist, dass die von der Dunham-Reihe beschriebene Energieniveaus nicht zwangsweise durch ein physikalisch sinnvolles Potenzial erklärt werden können.

Der Vorteil der zweiten Methode ist, dass mit wenigen Parametern eine Funktion für ein physikalisches Potenzial angegeben werden kann, die meistens eine bessere Extrapolation der Energieniveaus liefert, weil ein Abbruch der Energiepotenzreihe vermieden wird. Da ein Potenzialfit viele zugeordnete Linien braucht, wird in dieser Arbeit immer mit einem Dunham-Fit angefangen.

### 2.3.1 Dunham-Reihe

Die Energien der rovibronischen Zustände werden als eine Potenzreihe in den Quantenzahlen  $v$  und  $N$  mit sogenannten Dunham-Koeffizienten  $Y_{i,j}$  dargestellt. Die Dunham-Reihe lautet [Dun32]

$$E(v, N) = \sum_{i,j} Y_{ij} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [N(N+1)]^j. \quad (2.16)$$

Dabei werden Rotation und Vibration wie oben beschrieben und ihre Wechselwirkung durch Mischterme berücksichtigt. Entsprechend dem Hund'schen Kopplungsfall (b) wird die Quantenzahl  $N$  verwendet, die den Gesamtdrehimpuls ohne Spin beschreibt. Die spinabhängigen Terme mit der Spin-Rotationskonstante  $\gamma$  wie in (2.12) und (2.13) werden hinzuaddiert und auf die gleiche Weise entwickelt. Somit lauten die Energien der  $F_1$ - und  $F_2$ -Komponenten:

$$E_{F_1}(v, N) = \sum_{i,j} \left[ Y_{ij} + \frac{\gamma_{ij}}{2} N \right] \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [N(N+1)]^j, \quad (2.17)$$

$$E_{F_2}(v, N) = \sum_{i,j} \left[ Y_{ij} - \frac{\gamma_{ij}}{2} (N+1) \right] \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [N(N+1)]^j. \quad (2.18)$$

Die folgenden Dunham-Koeffizienten entsprechen den oben erwähnten Molekülkonstanten [Dun32]:

$$Y_{10} = \omega_e$$

$$Y_{20} = -\omega_e x_e$$

$$Y_{01} = B_e$$

$$Y_{11} = -\alpha_e$$



In dieser Arbeit wird im Gegensatz zu [Dun32] mit dem Parameter  $Y_{00}$  die elektronische Energie  $E^{\text{el}}$  assoziiert, die im Grundzustand gleich Null gesetzt wird. Mit einem linearen Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate (MKQ) können die Dunham-Koeffizienten und  $\gamma_{ij}$  aus den zugeordneten Linien der Spektren für die beiden elektronischen Zustände gefittet werden. Mit der Erfüllung der Kratzer-Relation

$$Y_{02} \approx -4 \frac{(Y_{01})^3}{(Y_{10})^2}, \quad (2.19)$$

die aus dem physikalischen Zusammenhang der Molekülkonstanten folgt, kann man testen, ob die gefundenen Parameter zur Beschreibung der Eigenenergien eines physikalischen Potentials passen.

### 2.3.2 Potenzial

Mit dem Basisvektor  $|v, J, S, N, \lambda\rangle$  des Hund'schen Kopplungsfalls (b) ist der Hamiltonoperator der Spin-Rotation-Wechselwirkung diagonal und der  $\gamma$ -abhängige Teil kann wie bei der Dunham-Reihe zu den Eigenenergien  $E(v, N)$  addiert werden.

Die Schrödinger-Gleichung für die rovibronischen Energien mit den Wellenfunktionen  $\psi_{v,N}$  lautet

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} N(N+1) \right) \psi_{vN}(R) = E(v, N) \psi_{vN}(R) \quad (2.20)$$

mit der reduzierten Masse des Moleküls  $\mu$  und der Potenzialfunktion  $U(R)$ . Mit der folgenden Form des analytischen Potentials bei der Lösung der Schrödingergleichung wurden in dieser Arbeitsgruppe gute Erfahrungen gemacht (z. B. in [Sam00]), weshalb sie hier verwendet wird. Sie lautet für ein Kernabstandsintervall  $R_{\text{inn}} < R < R_{\text{out}}$

$$U(R) = \sum_{i=0}^n a_i \xi(R)^i, \quad (2.21)$$

$$\xi(R) = \frac{R - R_m}{R + bR_m}, \quad (2.22)$$

wobei  $a_i$  die zu fittenden Parameter sind. Dabei wird  $R_m$  in der Nähe von  $R_e$  gewählt und festgehalten. Der Parameter  $b$  modelliert die unterschiedliche Steilheit des Potentials bei kleineren bzw. größeren Kernabständen als  $R_e$  und wird meist im Fit festgehalten. Die Extrapolation des Potentials in die Richtung des kleinen Kernabstandes  $R < R_{\text{inn}}$  hat

die Form

$$U(R) = A + \frac{B}{R^6} \quad (2.23)$$

mit den Parametern  $A$  und  $B$ , die für eine glatte Anbindung an der Stelle  $R_{inn}$  sorgen. Die Extrapolation des Potentials für große Kernabstände  $R > R_{out}$ , mit der Dissoziationsenergie (hier  $U_\infty$ ) als Asymptote, hat die Standardform

$$U_{LR}(R) = U_\infty - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (2.24)$$

mit den Parametern  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{10}$  für einen glatten Übergang zur Asymptote. Die oben benannten Parameter können mithilfe eines nichtlinearen MKQ-Fits aus den den Quantenzahlen zugeordneten Progressionen der Fluoreszenzspektren gleichzeitig für beide elektronische Zustände gefittet werden.

## 2.4 Kopplung der Zustände $1^2\Pi$ und $2^2\Sigma^+$

Der Gesamthamiltonoperator, der die Kopplungen zwischen den Zuständen  $1^2\Pi_{1/2}$ ,  $1^2\Pi_{3/2}$  und  $2^2\Sigma^+$  berücksichtigt, lautet

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{el} + \mathbf{T}^N + \mathbf{H}^{ROT} + \mathbf{H}^{SR} + \mathbf{H}^{SO}, \quad (2.25)$$

wobei  $\mathbf{H}^{SO}$  die Spin-Bahn-Kopplung beschreibt.

Die Basisfunktionen (2.3) im Hund'schen Kopplungsfall (a), die den Zuständen  $2^2\Sigma^+$  und  $2^2\Pi$  entsprechen, können in der  $e/f$ -symmetrisierten Form ([LB04], Kap. 3.5.4)

$$|{}^2\Lambda^{e/f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |J, \Omega, \Lambda, \Sigma\rangle \pm |J, -\Omega, -\Lambda, -\Sigma\rangle \right] \quad (2.26)$$

geschrieben werden und lauten:

$$|{}^2\Sigma^{+e/f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |J, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\rangle \pm |J, -\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}\rangle \right], \quad (2.27)$$

$$|{}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |J, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}\rangle \pm |J, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}\rangle \right], \quad (2.28)$$

$$|{}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |J, \frac{3}{2}, 1, \frac{1}{2}\rangle \pm |J, -\frac{3}{2}, -1, -\frac{1}{2}\rangle \right]. \quad (2.29)$$

Dabei gilt das obere Zeichen für  $e$ - und das untere für  $f$ -Niveaus.

Für alle hier behandelten Störungen gelten die Auswahlregeln  $\Delta J = 0$ ,  $e \leftrightarrow e$  und  $f \leftrightarrow f$ .

Im Folgenden werden die in Abschnitt 2.1 vernachlässigten Nichtdiagonalelemente von  $\mathbf{H}^{\text{ROT}}$  und  $\mathbf{H}^{\text{SR}}$  sowie der Beitrag des Spin-Bahn-Hamiltonoperators betrachtet. Dabei werden der Übersichtlichkeit halber die gleichen Bezeichnungen für Konstanten wie in der Veröffentlichung [Sch20] dieser Arbeitsgruppe gewählt.

### 2.4.1 Rotationswechselwirkung $\mathbf{H}^{\text{ROT}}$

Der Rotationshamiltonoperator (2.6) kann geschrieben werden als ([LB04], Gl. (3.1.13)):

$$\mathbf{H}^{\text{ROT}} = B_\Lambda((\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_z^2) + (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2) + (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_z^2)) \quad (2.30)$$

$$+ (\mathbf{L}^+\mathbf{S}^- + \mathbf{L}^-\mathbf{S}^+) - (\mathbf{J}^+\mathbf{L}^- + \mathbf{J}^-\mathbf{L}^+) - (\mathbf{J}^+\mathbf{S}^- + \mathbf{J}^-\mathbf{S}^+), \quad (2.31)$$

wobei die erste Zeile die Rotationsenergie (2.7) ergibt und die Terme (Leiteroperatoren) der zweiten Zeile für Wechselwirkungen zwischen den Basisfunktionen verantwortlich sind.

Die Terme  $\mathbf{L}^\pm\mathbf{S}^\mp$ , die auch bei der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu finden sind, sind nur für ein Matrixelement mit  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ,  $\Delta\Sigma = \mp 1$  und  $\Delta\Omega = 0$  ungleich Null ([LB04], Gl. (3.5.24)):

$$\langle {}^2\Sigma^+ e/f, v_\Sigma | B^\Lambda(\mathbf{L}^+\mathbf{S}^- + \mathbf{L}^-\mathbf{S}^+) | {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} e/f, v_\Pi \rangle = p V^{\Sigma\Pi} B^{\Sigma\Pi}. \quad (2.32)$$

Dabei ist  $p = \langle \sigma | \mathbf{1}^- | \pi \rangle$  mit der Näherung, dass nur das eine Valenzelektron, im Elektronenzustand  $\sigma$  bzw.  $\pi$ , zur Wechselwirkung beiträgt.  $V^{\Sigma\Pi}$  ist das Überlappintegral der Vibrationswellenfunktion mit der Annahme, dass  $\langle v_\Sigma | B^{\Sigma\Pi} | v_\Pi \rangle \approx B^{\Sigma\Pi} \langle v_\Sigma | v_\Pi \rangle = B^{\Sigma\Pi} V^{\Sigma\Pi}$  ([LB04], Kap. 3.5.1).

Die L-Entkopplungsterme  $\mathbf{J}^\pm\mathbf{L}^\mp$  sind für Wechselwirkungen der Basisfunktionen mit  $\Delta\Sigma = 0$  und  $\Delta\Omega = \Delta\Lambda = \pm 1$  verantwortlich ([LB04] Gl. (3.5.28) und (3.5.29)):

$$\langle {}^2\Sigma^+ e/f, v_\Sigma | -B^\Lambda(\mathbf{J}^+\mathbf{L}^- + \mathbf{J}^-\mathbf{L}^+) | {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} e/f, v_\Pi \rangle = \mp p V^{\Sigma\Pi} B^{\Sigma\Pi} (J + 1/2), \quad (2.33)$$

$$\langle {}^2\Sigma^+ e/f, v_\Sigma | -B^\Lambda(\mathbf{J}^+\mathbf{L}^- + \mathbf{J}^-\mathbf{L}^+) | {}^2\Pi_{\frac{3}{2}} e/f, v_\Pi \rangle = -p V^{\Sigma\Pi} B^{\Sigma\Pi} \sqrt{J(J+1) - 3/4}. \quad (2.34)$$

Die Terme  $\mathbf{J}^\pm \mathbf{S}^\mp$  der S-Entkopplung lassen die Zustände mit  $\Delta\Lambda = 0$  und  $\Delta\Omega = \Delta\Sigma = \pm 1$  wechselwirken ([LB04], Gl. (3.5.10) und (3.5.19)):

$$\langle {}^2\Sigma^{+e/f}, v \mid -B^\Lambda(\mathbf{J}^+\mathbf{S}^- + \mathbf{J}^-\mathbf{S}^+) \mid {}^2\Sigma^{+e/f}, v \rangle = \mp B_v^\Sigma (J + 1/2), \quad (2.35)$$

$$\langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v \mid -B^\Lambda(\mathbf{J}^+\mathbf{S}^- + \mathbf{J}^-\mathbf{S}^+) \mid {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v' \rangle = -B_{vv'}^\Pi \sqrt{J(J+1) - 3/4}. \quad (2.36)$$

### 2.4.2 Spin-Bahn-Wechselwirkung $\mathbf{H}^{\text{SO}}$

Der Hamiltonoperator der Spin-Bahn-Wechselwirkung kann geschrieben werden als

$$\mathbf{H}^{\text{SO}} = A(\mathbf{L}\mathbf{S}) = A\mathbf{L}_z\mathbf{S}_z + A/2(\mathbf{L}^+\mathbf{S}^- + \mathbf{L}^-\mathbf{S}^+), \quad (2.37)$$

mit der Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $A$ . Wegen des ersten Terms gilt ([LB04], Gl. 3.4.6)

$$\langle J, \Omega, \Lambda, \Sigma, v \mid \mathbf{H}^{\text{SO}} \mid J, \Omega, \Lambda, \Sigma, v \rangle = A_v^\Lambda \Lambda \Sigma \quad (2.38)$$

und die Diagonalelemente lauten

$$\langle {}^2\Sigma^{+e/f}, v \mid \mathbf{H}^{\text{SO}} \mid {}^2\Sigma^{+e/f}, v \rangle = 0, \quad (2.39)$$

$$\langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v \mid \mathbf{H}^{\text{SO}} \mid {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v \rangle = -A_v^\Pi/2, \quad (2.40)$$

$$\langle {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v \mid \mathbf{H}^{\text{SO}} \mid {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v \rangle = A_v^\Pi/2. \quad (2.41)$$

Der zweite Term ergibt die Nichtdiagonalelemente (analog zu (2.32)) mit  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ,  $\Delta\Sigma = \mp 1$  und  $\Delta\Omega = 0$

$$\langle {}^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma \mid A/2(\mathbf{L}^+\mathbf{S}^- + \mathbf{L}^-\mathbf{S}^+) \mid {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v_\Pi \rangle = p V^{\Sigma\Pi} A^{\Sigma\Pi}/2. \quad (2.42)$$

### 2.4.3 Spin-Rotation-Wechselwirkung $\mathbf{H}^{\text{SR}}$

Der Spin-Rotations-Hamiltonoperator (2.10) hat die Form

$$\mathbf{H}^{\text{SR}} = \gamma\mathbf{R}\mathbf{S} = \gamma(\mathbf{J}\mathbf{S} - \mathbf{L}\mathbf{S} - \mathbf{S}^2) \quad (2.43)$$

und enthält ähnliche Terme wie die S-Entkopplung und die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Also entstehen analog zu Abschnitt 2.4.1 und 2.4.2 folgende Beiträge zu den Diagonal-

matrixelementen:

$$\langle {}^2\Sigma^{+e/f}, v | \mathbf{H}^{\text{SR}} | {}^2\Sigma^{+e/f}, v \rangle = -\gamma_\Sigma/2 \pm \gamma_\Sigma/2 (J + 1/2), \quad (2.44)$$

$$\langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v | \mathbf{H}^{\text{SR}} | {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v \rangle = -\gamma_\Pi/2, \quad (2.45)$$

$$\langle {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v | \mathbf{H}^{\text{SR}} | {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v \rangle = -\gamma_\Pi/2, \quad (2.46)$$

sowie aufgrund der Terme  $\mathbf{J}^\pm \mathbf{S}^\mp$  und  $\mathbf{L}^\pm \mathbf{S}^\mp$  die nichtdiagonale Matrixelemente

$$\langle {}^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma | \mathbf{H}^{\text{SR}} | {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v_\Pi \rangle = -p V^{\Sigma\Pi} \gamma_{\Sigma\Pi}/2 \quad \text{und} \quad (2.47)$$

$$\langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v | \mathbf{H}^{\text{SR}} | {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v' \rangle = V^\Pi \gamma_\Pi/2 \sqrt{J(J+1) - 3/4}. \quad (2.48)$$

#### 2.4.4 Gesamthamiltonoperator

Die Vibrations- und Rotationsenergien aus Abschnitt 2.1, die mithilfe einer Dunham-Reihe (analog zu (2.16)) für einen elektronischen Zustand angegeben werden können, lauten im Hund'schen Kopplungsfall (a) für die Rotationsenergie (2.7)

$$E_{Dun}(v, J) = \sum_{i,j} Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i [J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2]^j. \quad (2.49)$$

Damit und den Termen des vorherigen Abschnittes ergibt sich die Matrix des Gesamthamiltonoperators für den Gesamtdrehimpuls  $J$ :

	$ {}^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma\rangle$	$ {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v_\Pi\rangle$	$ {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v'_\Pi\rangle$
$\langle {}^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma  $	$E_{Dun}^\Sigma \mp B_v^\Sigma (J + 1/2)$ $-\gamma_\Sigma/2 (1 \mp (J + 1/2))$	$p/2 V^{\Sigma\Pi} (A^{\Sigma\Pi} - \gamma_{\Sigma\Pi})$ $+2B^{\Sigma\Pi} [1 \mp (J + 1/2)]$	$-p V^{\Sigma\Pi} B^{\Sigma\Pi}$ $\cdot \sqrt{J(J+1) - 3/4}$
$\langle {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v_\Pi  $	$p/2 V^{\Sigma\Pi} (A^{\Sigma\Pi} - \gamma_{\Sigma\Pi})$ $+2B^{\Sigma\Pi} [1 \mp (J + 1/2)]$	$E_{Dun}^\Pi - 1/2 A_v^\Pi$ $-1/2 \gamma_\Pi$	$(V^\Pi \gamma_\Pi/2 - B_{vv'}^\Pi)$ $\cdot \sqrt{J(J+1) - 3/4}$
$\langle {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v'_\Pi  $	$-p V^{\Sigma\Pi} B^{\Sigma\Pi}$ $\cdot \sqrt{J(J+1) - 3/4}$	$(V^\Pi \gamma_\Pi/2 - B_{vv'}^\Pi)$ $\cdot \sqrt{J(J+1) - 3/4}$	$E_{Dun}^\Pi + 1/2 A_v^\Pi$ $-1/2 \gamma_\Pi$

Dabei gilt bei doppelten Vorzeichen das obere bzw. untere Vorzeichen für die Zustände mit e- bzw. f-Symmetrie. Die Einzelheiten zu den Parametern werden in Abschnitt 5.4.1 erläutert.

## 3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau besteht aus drei wesentlichen Teilen: der Heatpipe, in der Moleküle aus Metallatomen unter hohen Temperaturen gebildet werden, dem Spektrometer, um die Spektren der thermischen Emission und laserinduzierten Fluoreszenz aufzunehmen und einem Lasersystem, um die Anregungen der Moleküle und die daraus resultierende Fluoreszenz zu erzeugen.

Die gewählten experimentellen Parameter basieren auf den Erkenntnissen früherer Heatpipe-Experimenten dieser Arbeitsgruppe, darunter erste experimentelle Befunde zu KCa von A. Pashov, A. Stein und E. Schwanke und die Veröffentlichungen [Iva11] und [Ste13] zu LiCa.

### 3.1 Erzeugung der Moleküle

Die Heatpipe zur Erzeugung der Moleküle ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Sie besteht aus einem 88 cm langem Rohr aus hitzebeständigem 1.4841-Stahl mit einem Innendurchmesser von 3 cm. Die Öffnungen des Rohrs werden mithilfe von Glasfenstern (BK7) mit Gummidichtungen vakuumdicht abgeschlossen. Die Fenster sind angewinkelt, um Reflexe in Richtung des Spektrometers zu vermeiden. Der mittlere Teil der Heatpipe wird von einem Ofen (HST 12/400, Carbolite) geheizt.

An beiden Enden des Rohrs werden 5,5 cm breite Messingaufsätze mit Wasserkühlung angebracht. Das dient dazu, die hitzeempfindlichen Vakuumdichtungen der Fenster zu schützen. Außerdem schützt das an diesen Stellen gekühlte Puffergas die Fenster vor dem Beschlagen, da das heiße Metallgas abkühlt und kondensiert, bevor es die Fenster erreichen kann. Daher wird die Innenwand der Heatpipe mit einem Gittergewebe aus Stahl ausgelegt, damit das kondensierte Metall durch Kapillarkräfte aus den kühleren Bereichen der Heatpipe in die heiße mittlere Zone gezogen wird, um wieder an der Dampfbildung beteiligt zu sein.

An einem der Fensterhalter befindet sich ein Anschluss, der die Heatpipe entweder mit einem Vakuumpumpensystem oder einem Ar-Gasbehälter verbinden kann. Das Pumpensystem, bestehend aus einer Vorpumpe und einer Turbopumpe (Pfeiffer), wird

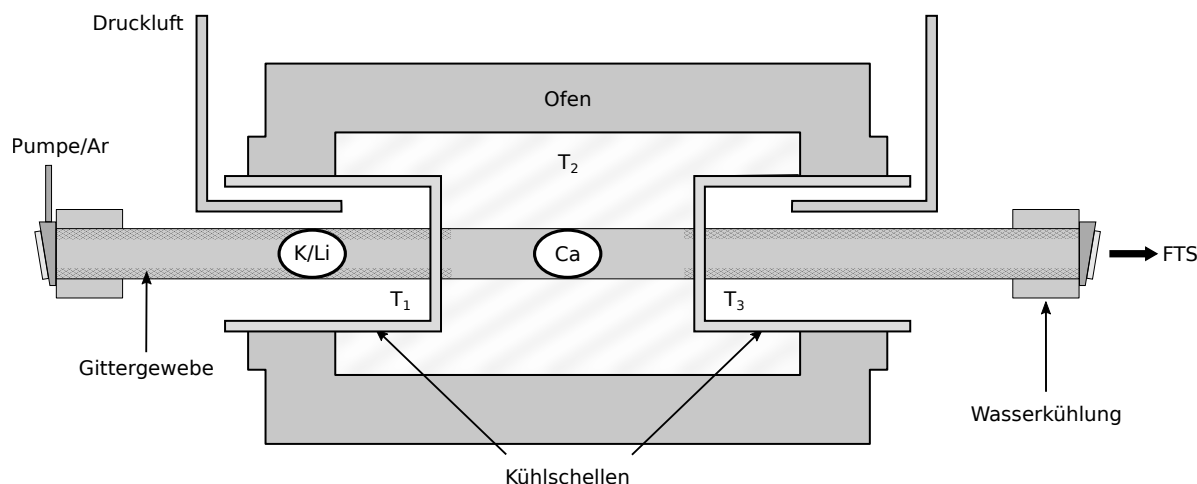


Abbildung 3.1: Heatpipe

neben der Erzeugung des nötigen Drucks in der Heatpipe auch zur deren Reinigung verwendet. Dieser Reinigungsprozess, das sog. Ausbacken, wird vor dem Einführen der Metalle durchgeführt. Dabei wird die Heatpipe während des Pumpens und mit ausgeschalteter Wasserkühlung bis auf  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  geheizt, um Verunreinigungen zu entfernen. Mehrere Spülungen mit Ar während des Ausbackens helfen, die störenden Stoffe besser aus den Rohrrinnenwänden und dem Gittergewebe zu lösen.

Das Vorbereiten und Abwiegen der Metalle wird unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Um die Metalle anschließend in die Heatpipe einzuführen, wird eine Vorrichtung benutzt, bei der die Metalle mit einer schwachen Stickstoffströmung umhüllt und so vom Oxidieren während der Präparation geschützt werden. Auch in die geöffnete Heatpipe wird während des Befüllens durchgehend Ar strömen gelassen, sodass ein schwacher Ar-Strom aus der Heatpipe kommt.

Für die Bildung sowohl der  $\text{KCa}$ - als auch der  $\text{LiCa}$ -Moleküle ist es wichtig, dass die Metalle im Inneren der Heatpipe getrennt liegen, sodass sie keinen Kontakt haben und sich erst in der Gasphase vermischen. Die Bedeutung der räumlichen Trennung wurde bei  $\text{LiCa}$  von Ivanova beobachtet [Iva11].

Als Erstes wird Ca in der Mitte der Heatpipe platziert und bei Temperaturen bis  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Puffergasatmosphäre (Ar, ca. 200 mbar bei Raumtemperatur) geschmolzen. Nach dem Abkühlen der Heatpipe auf Raumtemperatur wird K bzw. Li in einem Abstand von mehreren Zentimetern zu Ca positioniert. Aufgrund verschiedener Dampfdruck-Temperatur-Abhängigkeiten der Metalle (Anhang, Abb. 7.1) werden in der Heatpipe drei Sektionen mit verschiedenen Temperaturen geschaffen. Dafür werden

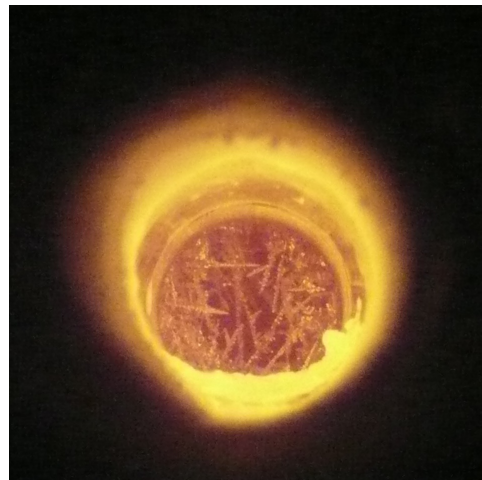
mit Druckluft gekühlte Schellen angebracht und darin Temperatursensoren an der Heatpipe festgemacht, um die Temperaturen  $T_1$  und  $T_3$  durch Regulieren des Luftstroms anzupassen. Die Heiztemperatur  $T_2$  kann am Ofen eingestellt werden. Die weiteren experimentellen Einzelheiten zu den Molekülen KCa und LiCa werden getrennt erläutert. Dabei beziehen sich die Druckangaben des Puffergases in der Heatpipe auf den bei Zimmertemperatur gemessenen Druck.

#### 3.1.1 KCa

Zur Erzeugung der KCa-Moleküle werden in Paraffinöl gelagerte Kalium-Blöcke mit einer Reinheit von 98% und Calcium als Granulat mit einer Reinheit von 99,5% verwendet. Bei der Präparation von Kalium werden vom einem Stück des Metalls vorsichtig alle Oberflächen abgeschnitten, damit möglichst wenig von der Oxidschicht und dem Öl in die Heatpipe gelangt.

Nachdem 10 g Calcium in der Mitte der Heatpipe geschmolzen wurden, werden 5 g Kalium in ca. 25 cm Abstand dazu in dem später von einer Kühlschelle gekühlten Bereich positioniert. Dabei wird die Seite der Heatpipe mit Kalium gefüllt, die nicht zum Spektrometer gerichtet ist. Danach wird Kalium bei Temperaturen bis 400 °C und einem Ar-Druck von ca. 200 mbar ebenfalls geschmolzen. Für die anschließenden Messungen werden die Kühlschellen installiert und durch das Regulieren der Druckluftmenge die Temperaturen  $T_1$  der Kaliumregion auf 260 °C – 340 °C und  $T_3$  der anderen Seite auf 450 °C – 650 °C gehalten. Die Temperatur  $T_2$  in der Ca-Sektion wird am Ofen auf 820 °C bis 900 °C gestellt. Besonders in der Anfangsphase wird eine höhere Temperatur bei Ca benötigt, die im Laufe der Benutzung auf 820 °C bis 840 °C herabgesetzt werden kann. Der Druck des Puffergases Ar beträgt 50 mbar. Nach dem Aufheizen bilden sich dunkle Wolken im Inneren der Heatpipe, die nach einiger Zeit etwas abklingen. Erst danach wird die thermische Emission messbar.

Nach ca. fünf Stunden im Betrieb bilden sich in der Heatpipe an den Stellen mit steilen Temperaturgefällen Kristalle. Diese sind besonders bei den LIF-Experimenten störend, da sie La-



**Abbildung 3.2:** Kristallbildung in der KCa-Heatpipe



serlicht streuen und damit Rauschen und Artefakte in aufgenommenen Spektren verursachen. Sie können den optischen Weg ganz versperren, wie im Abb. 3.2 zu sehen ist.

Hier erfüllen die Kühlschellen die zusätzliche Aufgabe, den Temperaturgradienten zu verringern und dadurch die Kristallbildung zu verlangsamen. Um die Kristalle zu entfernen, baut man die Schellen ab und verschiebt den Ofen an diese Stellen. Unter 250 mbar Puffergasdruck und Temperaturen bis zu 900 °C können die Kristalle dann geschmolzen werden. Jedoch ist nach zwei bis drei Schmelzvorgängen die Intensität des thermischen Spektrums nicht mehr ausreichend hoch, was auf eine niedrigere Anzahl der gebildeten Moleküle hindeutet. In dem Fall muss eine neue Heatpipe präpariert werden.

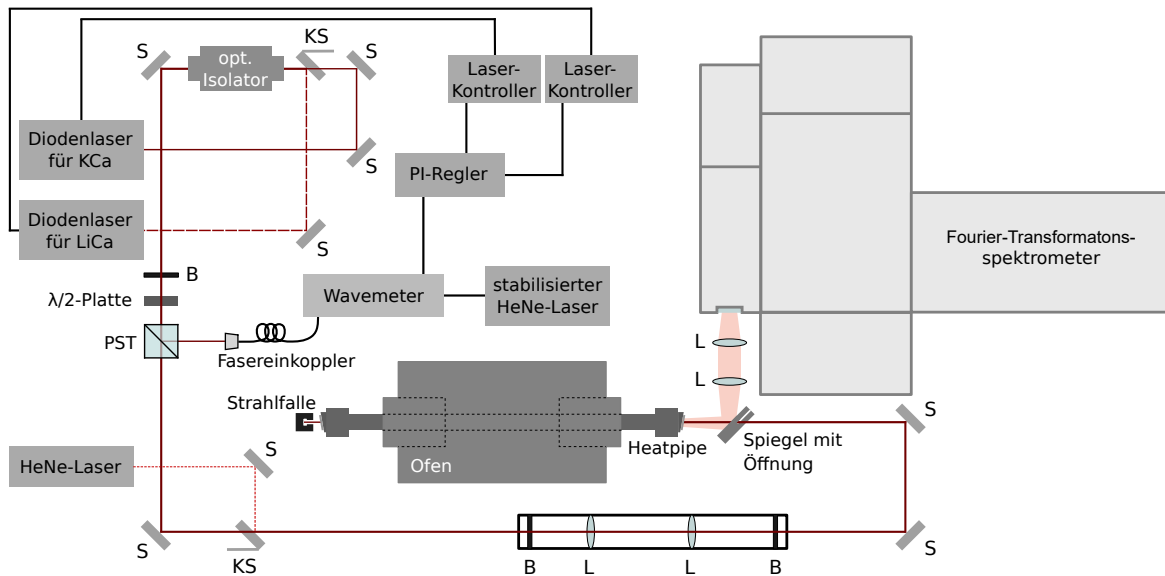
Anzumerken ist, dass das verwendete Ca-Granulat schon älter und etwas angelauten war. Die späteren Experimente mit einem neuen Granulat zeigten, dass das neue Calcium bei niedrigeren Temperaturen als das alte schon vollständig geschmolzen werden konnte. Bei dieser Heatpipe konnten die Kristalle ohne Schellenabbau nur durch Erhöhung der Ofentemperatur auf 840 °C geschmolzen werden.

### 3.1.2 LiCa

Zur Erzeugung von LiCa werden die Metalle als Granulate verwendet. Deren Reinheit beträgt 99% für Lithium und 99,5% für Calcium. Nachdem 10 g Ca in der Mitte der Heatpipe bei 900 °C geschmolzen wurden, werden 9 g Li in einem etwa 20 cm Abstand von Ca in der dem Spektrometer abgewandter Seite platziert. Für die Reinigung wird die Heatpipe anschließend ausgepumpt, wobei bis maximal 120 °C geheizt werden darf, um kein Lithium zu verlieren.

Die optimalen Temperaturparameter für ein maximales thermisches Spektrum betragen hier 620 °C – 660 °C für die Seite mit Lithium, 950 °C werden am Ofen eingestellt und die andere Seite der Heatpipe wird auf 780 °C – 790 °C gehalten. Der Druck des Puffergases beträgt auch hier 50 mbar.

Im Gegensatz zu KCa bilden sich bei LiCa keine Kristalle im Inneren der Heatpipe. Dieses könnte an höheren Temperaturen und der Verwendung des neuen Ca-Granulats liegen, wenn man annimmt, dass Kalium keine Rolle bei der Kristallbildung in der KCa-Heatpipe spielt.

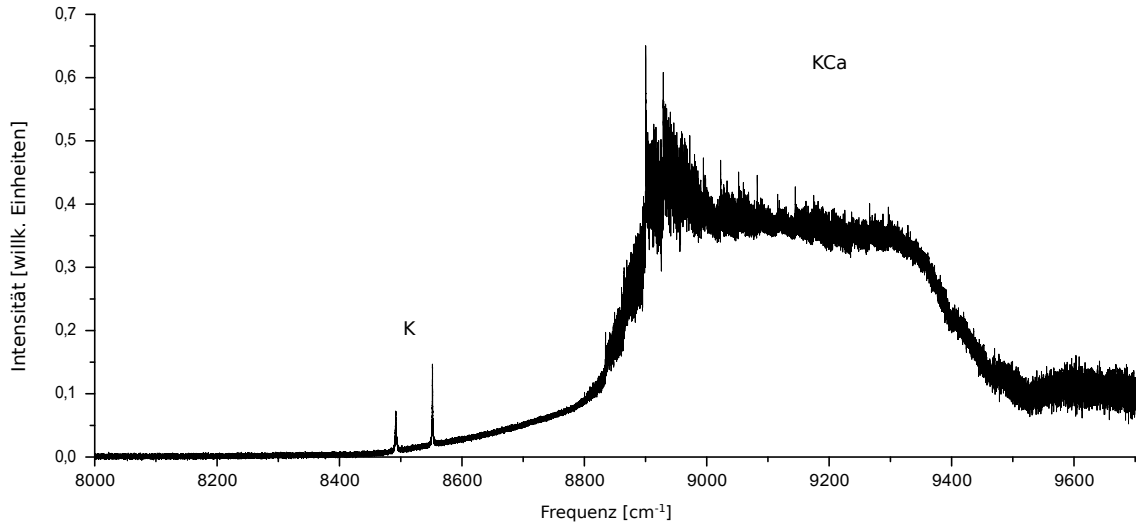


**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung des Experiments. Metalle befinden sich in der Heatpipe, die von dem Ofen auf  $820\text{ }^{\circ}\text{C} - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt werden kann. Der Teil des Aufbaus, der die Laser beinhaltet, wird für die Aufnahme der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) benötigt. Das Licht aus der Heatpipe wird über einen großen Spiegel und zwei Linsen in das Spektrometer geleitet. Die Photodiode des Spektrometers ist an einen Computer angeschlossen, der die Fouriertransformation durchführt. Für die LIF-Experimente kann mit einem Klappspiegel zwischen den Laserstrahlen umgeschaltet werden. Ein HeNe-Laser wird zur Ausrichtung des Spiegels vor dem Spektrometer verwendet. S: Spiegel; KS: Klappspiegel; L: Linse; B: Irisblende; PST: polarisierender Strahlteiler.

### 3.2 Aufnahme des thermischen Spektrums

Das Spektrum der thermischen Emission des Übergangs  $2^2\Sigma^+ - 1^2\Sigma^+$  der Moleküle wird von einem Fourier-Transformation-Spektrometer (IFS 120 HR, Bruker) aufgenommen. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Das aus der Heatpipe kommende Licht wird mithilfe eines Spiegels und zwei Linsen in den Eingang des Spektrometers geleitet. Dieses besteht aus einem Michelson-Interferometer in einem Vakuengehäuse bei einem Druck von einigen  $10^{-3}$  mbar. Der Spiegel eines Interferometerarmes kann bis zu 72 cm lang verfahren werden und das dabei aufgenommene Interferogramm wird mittels einer Fourier-Transformation zu einem Spektrum umgewandelt.

Als Detektor wird eine Silizium-Avalanche-Photodiode (S11519-30, Hamamatsu) mit einem davorgesetzten Notchfilter benutzt. Der Filter unterdrückt den Bereich zwischen  $15\,500\text{ cm}^{-1}$  und  $16\,000\text{ cm}^{-1}$ , in dem die Frequenz eines HeNe-Lasers liegt, der zur Län-



**Abbildung 3.4:** Spektrum der thermischen Emission von KCa

genmessung im Spektrometer dient.

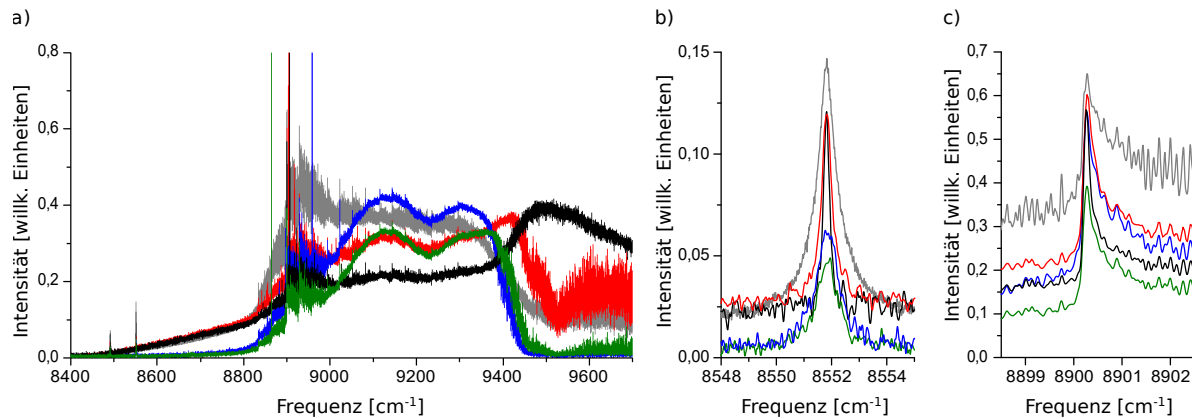
Der Spiegel vor der Heatpipe wird so positioniert, dass möglichst viel von der Emission der Moleküle und wenig von der Strahlung der heißen Wände abgebildet wird.

Aufgrund der hohen Temperaturen beträgt die Dopplerverbreiterung der Linien im Spektrum schätzungsweise  $0,02 - 0,03 \text{ cm}^{-1}$ , da nicht genau bekannt ist in welcher Temperatursektion der Heatpipe sich die Moleküle bilden.

Die thermische Emission von KCa wird im Bereich  $8000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $9700 \text{ cm}^{-1}$  mit der Auflösung  $0,03 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen und über 290 Aufnahmen gemittelt.

Das resultierende Spektrum ist in Abb. 3.4 dargestellt. Mann erkennt deutlich zwei Atomlinien des Kaliums, die den Übergängen  $4p^2P_{3/2} - 3d^2D_{5/2}$  und  $4p^2P_{1/2} - 3d^2D_{3/2}$  entsprechen [Joh72]. Im Bereich zwischen  $8800 \text{ cm}^{-1}$  und  $9400 \text{ cm}^{-1}$  liegt das Spektrum des Moleküls KCa. Die Zuordnung des Spektrums zu KCa ist sicher, denn die Absorptionenaufnahmen der Heatpipes mit je einem der Metalle zeigen keine Absorption im entsprechenden Spektralbereich. Diese Lage des KCa-Spektrums ergibt sich auch aus den Ab-initio-Rechnungen [Pot17].

Außerdem erkennt man in Abb. 3.4, dass das KCa-Spektrum auf einem Intensitätsuntergrund liegt. Die Form dieses Untergrundes hängt stark von der Temperaturverteilung und der Benutzungsdauer der Heatpipe ab, hat jedoch keinen Einfluss auf die Lage der Linien. Wie stark die Form des Spektrums sich dabei ändert, ist in Abb. 3.5 gezeigt. Bei a) sind die Spektren verschiedener Aufnahmen abgebildet. Dabei ist in Grau das Spektrum der thermischen Emission (aus Abb. 3.4) dargestellt und die Spektren in den



**Abbildung 3.5:** Variierender Intensitätsuntergrund bei verschiedenen Aufnahmen der KCa-Heatpipe. Grau: Spektrum der thermischen Emission; andere Farben: LIF-Spektren einer neu gefüllten Heatpipe. a) Gesamtaufnahme; b) Vergrößerung der atomaren K-Linie; c) Bandenkopf der (0-0)-Bande von KCa.

anderen Farben sind aus LIF-Experimenten mit einer neuen Heatpipe entstanden. Die beiden Spektren in Rot und Schwarz wurden an einem Tag aufgenommen und die Intensitäten der atomaren K-Linie (3.5 b)) und des stärksten Bandenkopfs (0-0)-Bande, 3.5 c)) von KCa sind ähnlich groß. Dabei war bei dem schwarzen Spektrum die Temperatur an der rechten Schelle (die Seite der Heatpipe, die zum Spektrometer zeigt) am höchsten im Vergleich zu den anderen Spektren und mit 700 °C um 10 °C höher als bei dem Spektrum in Rot. Das grüne und das blaue Spektrum hatten an dieser Stelle eine Temperatur von ca. 640 °C. Diese Spektren sind an anderen Tagen entstanden, nachdem die Kristalle geschmolzen wurden. Man erkennt, dass die Intensität der K-Linie und des  $K_2$ -Spektrums (ab 9450  $\text{cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu den anderen Spektren deutlich kleiner geworden ist. Dies könnte mit einer ungünstigen Verteilung des Kaliums während des Schmelzvorgangs verbunden sein. Das blaue Spektrum wurde zuletzt aufgenommen, wobei die Ofentemperatur um 20 °C höher als bei dem Spektrum in grün eingestellt war, was zu einer höheren Intensität des Untergrundes führte.

Die thermische Emission des Übergangs  $2^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  von LiCa wurde in [Ste13] von A. Stein et al. mit der Auflösung 0,05  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Spektrum noch einmal, jedoch mit einer höheren Auflösung von 0,02  $\text{cm}^{-1}$  im Bereich von 9000  $\text{cm}^{-1}$  bis 11 000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen, in der Hoffnung, dicht nebeneinander liegende Linien besser auflösen zu können. Dabei wird über 280 Aufnahmen gemittelt.

In Abb. 3.6 ist die Aufnahme der thermischen Emission von LiCa gezeigt. Man kann auch das Spektrum von  $\text{Li}_2$  ab 10 700  $\text{cm}^{-1}$  erkennen.

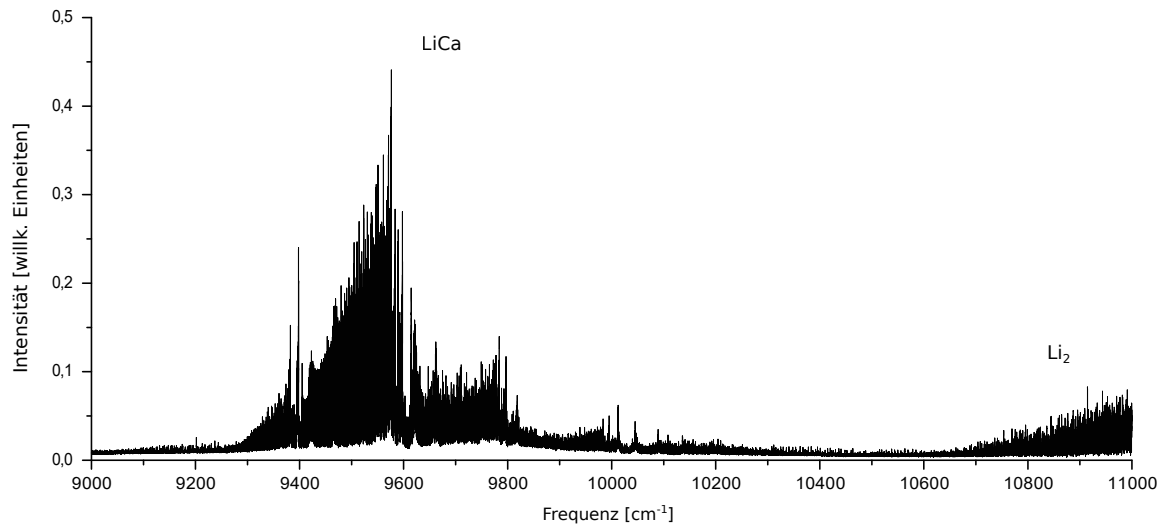


Abbildung 3.6: Spektrum der thermischen Emission von LiCa

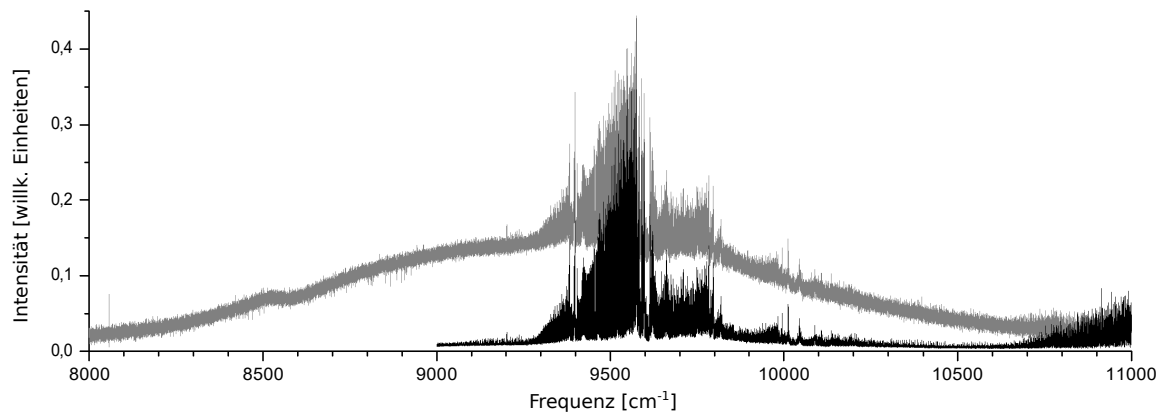


Abbildung 3.7: Intensitätsuntergrund im Spektrum der thermischen Emission von LiCa. Grau: 2012 in dieser Arbeitsgruppe aufgenommenes Spektrum (vgl. [Ste13]); Schwarz: Spektrum dieser Arbeit.

Auch die LiCa-Heatpipe zeigt einen temperaturabhängigen Intensitätsuntergrund, der im Vergleich zu [Ste13] hier deutlich reduziert werden konnte. In Abb. 3.7 ist in Grau ein 2012 in dieser Arbeitsgruppe aufgenommenes Emissionsspektrum (vgl. [Ste13]) und in Schwarz das Spektrum dieser Arbeit abgebildet. Die Analyse des neuen Spektrums durch Vergleichen der Aufnahme mit der Simulation erfolgt einfacher, da keine Verschiebungen der beiden Spektren gegeneinander kompensiert werden müssen wie es bei dem KCa-Spektrum der Fall ist.

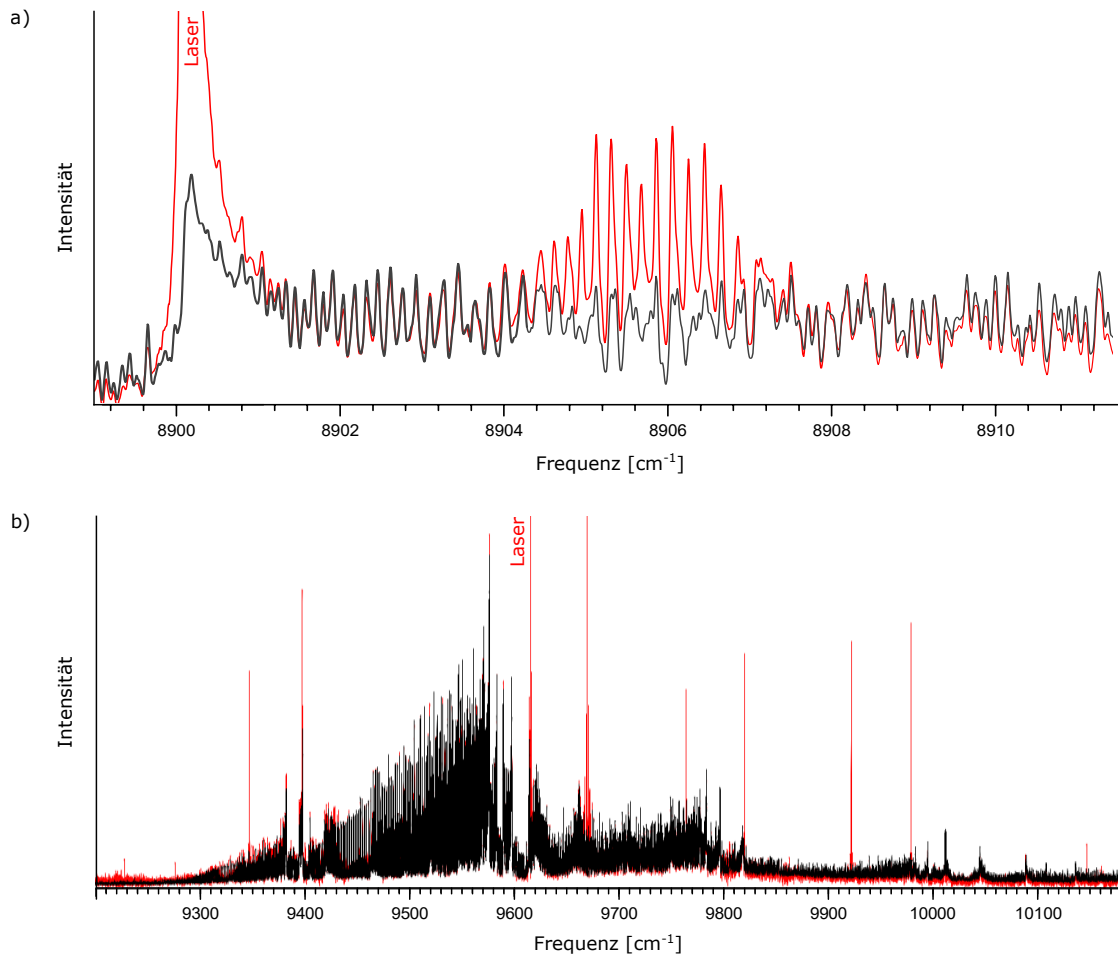
## 3.3 Laserinduzierte Fluoreszenz

Die Spektren der thermischen Emission sowohl von KCa als auch von LiCa sind dicht, da mehrere Banden aufeinander liegen und viele Linien sich überlagern. Daher sind Laseranregungen für die sichere Quantenzahlezuordnung einzelner Linien im Spektrum notwendig.

In Abb. 3.3 ist auch der Laseraufbau schematisch dargestellt. Zwei durchstimmbare Diodenlaser in einer Littrow-Konfiguration werden mithilfe eines Wavemeters (WS-U, HighFinesse GmbH) mit einer Unsicherheit unter 20 MHz frequenzstabilisiert. Die Kalibrierung des Wavemeters erfolgt vor jeder Inbetriebnahme mithilfe eines HeNe-Lasers, der auf einen bestimmten Hyperfeinübergang im Iod stabilisiert wird.

Der Diodenlaser für die Fluoreszenzerzeugung der KCa-Moleküle enthält eine antireflexbeschichtete Laserdiode (Toptica) mit einem Wellenlängenbereich 1070 nm – 1145 nm, was einem Frequenzbereich  $8730\text{ cm}^{-1}$  –  $9350\text{ cm}^{-1}$  entspricht. Um LiCa-Moleküle anzuregen wird eine Laserdiode (Innolume) mit einem Wellenlängenbereich 950 nm – 1110 nm bzw. einem Frequenzbereich ca.  $9000\text{ cm}^{-1}$  –  $10\,500\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Mit einem Klappspiegel kann zwischen den beiden Lasern umgeschaltet werden.

Ein Teil des Laserlichts wird abgezweigt und durch eine optische Faser zu einem Wavemeter für die Frequenzstabilisierung geführt. Der Hauptteil des Lichts wird durch ein Teleskop mit zwei Linsen in der Mitte und je einer Irisblende am Anfang und am Ende zum Experiment geschickt. Der Laserstrahl muss aus der Richtung des Spektrometers kommen, denn sonst würde der Laser die Photodiode im Spektrometer sättigen. Am anderen Ende der Heatpipe wird eine Strahlfalle positioniert, um Streulicht, welches Rauschen in den Spektrenaufnahmen verursacht, zu reduzieren. Damit das Laserlicht in die Heatpipe gelangt, befindet sich ein dünner Spalt in der Mitte des Spiegels, der die Emissionen der Moleküle in den Spektrometer abbildet. Der Laserstrahl geht durch den Spalt im Spiegel, durchläuft mittig die Heatpipe und fällt am Ende in die Strahlfalle. Um den Strahldurchmesser so anzupassen, dass der Laserstrahl durch den Spalt im Spiegel



**Abbildung 3.8:** Spektrum der thermischen Emission (schwarz) überlagert mit dem LIF-Spektrum (rot). a) Fluoreszenz (rot) der Rotationslinien bei einer Bandenkopfانregung von KCa; b) Fluoreszenz (rot) der P-R-Paare in verschiedenen Vibrationsbanden von LiCa.

hindurch passt und im Inneren der Heatpipe dünn genug ist, um keine Streuung zu verursachen, befindet sich ein Linsenteleskop im Strahlengang.

Die Laserleistungen am Eingang der Heatpipe betragen bis 20 mW für KCa und bis 90 mW bei LiCa. Aufgrund der Konstruktionsparameter des Diodenlasers für KCa können keine höhere Leistungen erzielt werden. Im Gegensatz zu der LiCa-Heatpipe wird das Laserlicht vollständig von der KCa-Heatpipe absorbiert, sodass am Ausgang kein Laser mehr zu sehen ist. Diese Tatsachen erschweren das Justieren des Laserstrahls zur Detektion der Fluoreszenz von KCa.

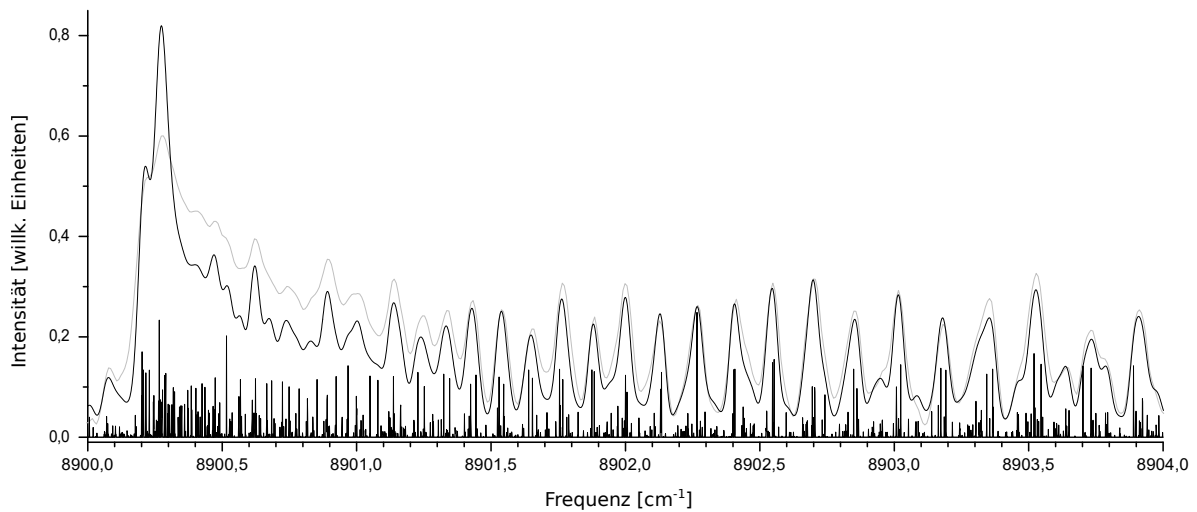
Die vom Spektrometer gemessene Fluoreszenzintensität hängt stark von der Einkopplungsgeometrie des Laserstrahls ab. Bei der KCa-Heatpipe kann die Fluoreszenz von  $K_2$  dazu genutzt werden, um eine gute Strahlposition, bei der die Fluoreszenz detektierbar ist, zu finden. Dafür wird der Ofen auf 320 °C geheizt und die Temperatur in den Kühlzellen auf unter 150 °C gehalten. Unter diesen Bedingungen ist schon viel von dem  $K_2$ -Gas vorhanden. Mit einem Klappspiegel wird ein HeNe-Laser auf dem gleichen Weg wie der LIF-Laser durch den Teleskop hindurch geschickt, dann durch den Spalt in der Mitte des Spiegels und mittig durch die Heatpipe justiert. Damit die Photodiode nur die Fluoreszenz und nicht das Streulicht des Lasers detektiert, wird vor der Photodiode ein Langpassfilter (RG665) gesetzt. Der Strahlengang durch die Heatpipe wird dann auf ein Intensitätsmaximum der Fluoreszenz justiert. Anschließend werden Irisblenden vor und nach der Heatpipe derart entlang dem HeNe-Laserstrahl positioniert, dass man den Diodenlaserstrahl an ihnen ausrichten kann. Bei der laufenden Heatpipe kann dann durch abwechselnde Spektromaufnahme und Nachjustieren des Strahlengangs die Fluoreszenzamplitude im Spektrum maximiert werden. Dabei wird der Laser auf die Frequenz des größten Peaks im Spektrum der thermischen Emission gestellt.

Im Vergleich zur KCa-Heatpipe ist die Detektion der Fluoreszenz bei LiCa deutlich einfacher. Dieses ist vermutlich mit der höheren Laserleitung bei LiCa zu erklären.

Mithilfe der Laseranregungen kann man die im Kapitel 2 beschriebene Vibrations- und Rotationsstruktur in den aufgenommenen Spektren der beiden Moleküle deutlich erkennen. In Abb. 3.8 sind die Spektren der laserinduzierten Fluoreszenz (rot) überlagert mit der thermischen Emission (schwarz) dargestellt. Im Teil a) ist ein Ausschnitt aus dem LIF-Spektrum von KCa gezeigt. Hier wird ein Bandenkopf angeregt, wobei die Fluoreszenz die Rotationsstruktur des Spektrums deutlich macht. Wie die Vibrationsstruktur über mehrere Banden durch die Laseranregungen erkennbar wird, ist in b) am Beispiel von LiCa gezeigt.

Bei diesen Spektren kann die Rotationsquantenzahluordnung anhand des thermischen Spektrums durch Abzählen der Linien gar nicht oder nur in kleinen Bereichen





**Abbildung 3.9:** Spektrum der thermischen Emission von KCa. Grau: gemessenes Spektrum (vertikal verschoben); Schwarz: berechnete Spektren. Das Spektrum mit der kleinen Linienbreite dient zur Veranschaulichung der Menge der überlappenden Linien.

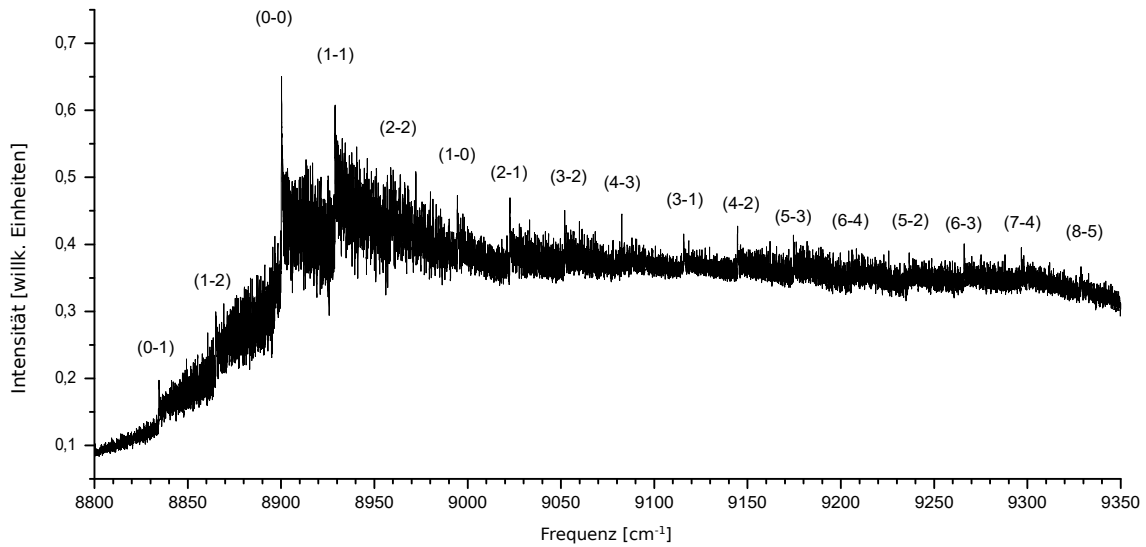
durchgeführt werden. Wie groß der Überlapp der Linien ist, wird in Abb. 3.9 am Beispiel des KCa-Spektrums gezeigt. Es ist ein Ausschnitt der (0–0)-Bande (vgl. Abb. 3.8 (a)) mit dem Bandenkopf abgebildet. Das gemessene Spektrum ist in Grau und die berechneten Spektren (siehe später Abschnitt 4.2.2) in Schwarz dargestellt. Um die Anzahl der sich überlappenden Linien zu verdeutlichen, wird das Spektrum mit einer sehr kleinen Linienbreite simuliert. Man erkennt, dass die meisten Linienprofile aus zwei und mehr Linien gebildet werden. Daher muss nahezu jede Linie des thermischen Spektrums mit dem Laser angeregt werden, um ihre Rotationsquantenzahl,  $F$ -Komponente oder die zugehörige Bande der Linie herauszufinden. Besonders viele LIF-Experimente müssen in den Bereichen des thermischen Spektrums durchgeführt werden, in denen sich mehrere gleich intensive Banden überlagern, da kein Muster der Linienpositionen zu erkennen ist.

## 4 Analyse der Messdaten von KCa

In diesem Kapitel geht es um die Auswertung der aufgenommenen Spektren der thermischen Emission sowie der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) des Übergangs  $1^2\Sigma^+ - 2^2\Sigma^+$  von KCa. Da die Ergebnisse dieser Messungen veröffentlicht wurden, wird hier der Inhalt von [Ger17] mit den neuesten Auswertungen ergänzt wiedergegeben.

Den Linien im Spektrum werden dem rovibronischen Übergang entsprechende Quantenzahlen zugeordnet:  $v'$ ,  $N'$  im angeregten Zustand und  $v''$ ,  $N''$  im Grundzustand. Außerdem kann eine Linie entweder  $F_1$ - oder  $F_2$ -Komponente des Übergangs sein. Die Linienfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und die dazugehörige Quantenzahlen werden in ein Fit-Programm eingegeben, welches Koeffizienten für die Dunham-Reihe (2.17) bzw. (2.18) fittet. Laut den Angaben des Spektrometers ist die Genauigkeit für die Messungen von Absolutfrequenzen besser als  $5 \cdot 10^{-7}$ , was für den Spektralbereich um  $10000 \text{ cm}^{-1}$  eine Unsicherheit von  $0,005 \text{ cm}^{-1}$  bedeutet. Obwohl die LIF-Spektren mit der eingestellten Auflösung  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen werden, kann die Mitte der Linie jedoch genauer abgelesen werden. Die Unsicherheit der Linienpositionen in den LIF-Spektren, die bei den Fits benutzt wird, beträgt daher  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  und ist hauptsächlich auf die Dopplerverbreiterung zurückzuführen. Abstände zwischen P- und R-Linien in einer Progression bei LIF-Experimenten werden mit einer Unsicherheit von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, da beide Linien gleichermaßen Dopplerverschoben sind. Das thermische Spektrum wurde mit einer höheren Auflösung ( $0,03 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen. Die Linien darin sind aber mit vielen anderen Linien überlagert, sodass die Mitte der resultierenden Linie etwas verschoben sein kann. Daher wird die Unsicherheit der Linien des thermischen Spektrums auch auf  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  gesetzt. Fluoreszenzlinien mit niedriger Intensität oder Linien des thermischen Spektrums, die mit anderen Linien signifikant überlagert sind, werden mit einer höheren Unsicherheit in den Fit aufgenommen.

Ein weiterer wichtiger Schritt der Auswertung ist die Simulation des Spektrums der thermischen Emission ausgehend von den gefitteten Dunham-Parametern. Dabei erkennt man, welche Bereiche des Spektrums nicht gut genug von dem Modell beschrieben werden und wo die nächsten LIF-Anregungen am sinnvollsten durchzuführen sind. Somit enthält die Analyse von KCa drei wichtigste Schritte, und zwar Dunham-Fit, Simulation und



**Abbildung 4.1:** Spektrum der thermischen Emission von KCa mit gekennzeichneten Bandenköpfen

Aufnahme neuer LIF-Spektren, die parallel und abhängig voneinander ablaufen müssen.

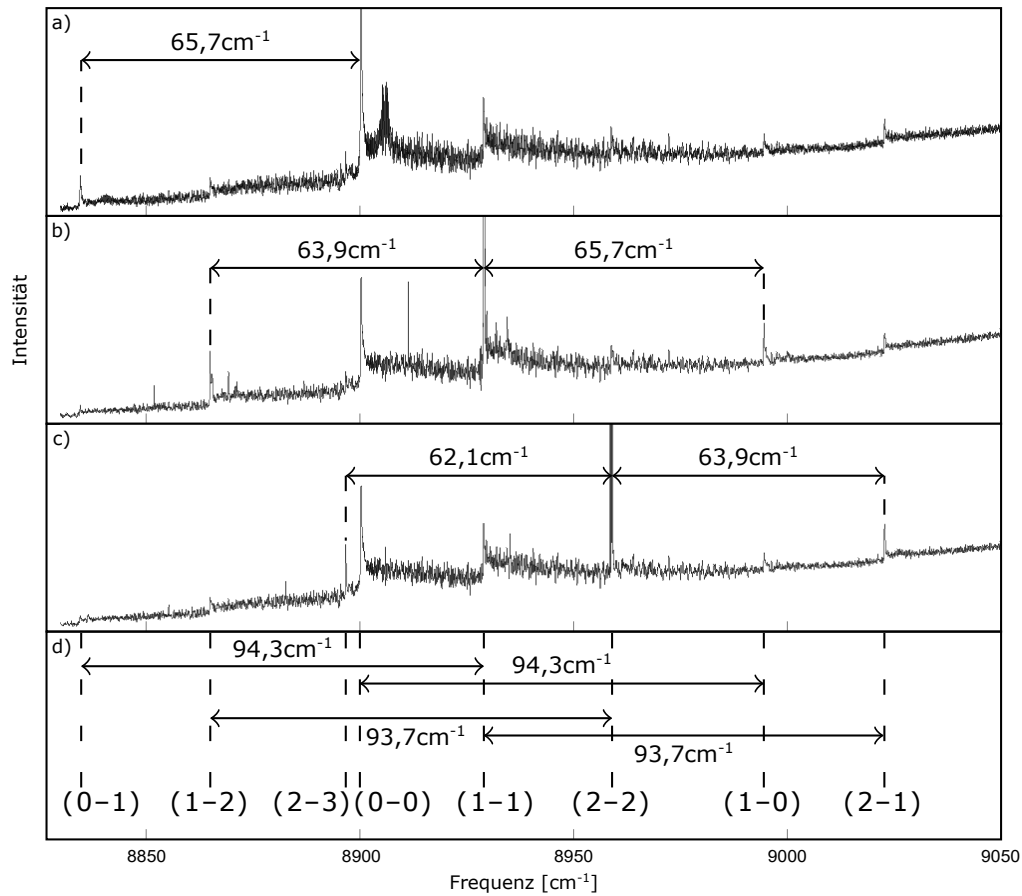
Bei genügender Menge an Daten, kann ein Potenzialfit (s. Abschnitt 2.3.2) durchgeführt werden. Die Simulation des thermischen Spektrums mit Potenzialen zeigt im Vergleich zu Dunham-Simulation ein besseres Extrapolationsverhalten.

Im Weiteren werden die einzelnen Schritte der Analyse vorgestellt, sowie die Ergebnisse präsentiert.

## 4.1 Spektrum der thermische Emission

Der Spektralbereich aus Abb. 3.4, der zur thermischen Emission von KCa gehört, ist vergrößert in Abb. 4.1 gezeigt. Man kann mehrere Bandenköpfe erkennen, die blau abgeschattigt sind. Das bedeutet, dass der P-Zweig umkehrt und nach Gleichung (2.14) die Rotationskonstante des angeregten Zustands größer als die des Grundzustandes sein muss. Die im Bild gezeigte Zuordnung der Vibrationsquantenzahlen  $v' - v''$  konnte mithilfe der LIF-Experimente (und später bei höheren Vibrationsquantenzahlen unter Zuhilfenahme der Simulation) leicht erfolgen.

Der stärkste Bandenkopf bei  $8902,2 \text{ cm}^{-1}$  kann der (0-0)-Bande zugeordnet werden, weil die Ab-initio-Rechnungen zeigen, dass die Franck-Condon-Faktoren der Alkali-Erdalkali-Moleküle für  $2^2\Sigma^+ - 1^2\Sigma^+$ -Übergänge sich bei niedrigen Vibrationsquantenzahlen diagonal ( $v' = v''$ ) verhalten. Dieses wurde auch experimentell bei LiCa und



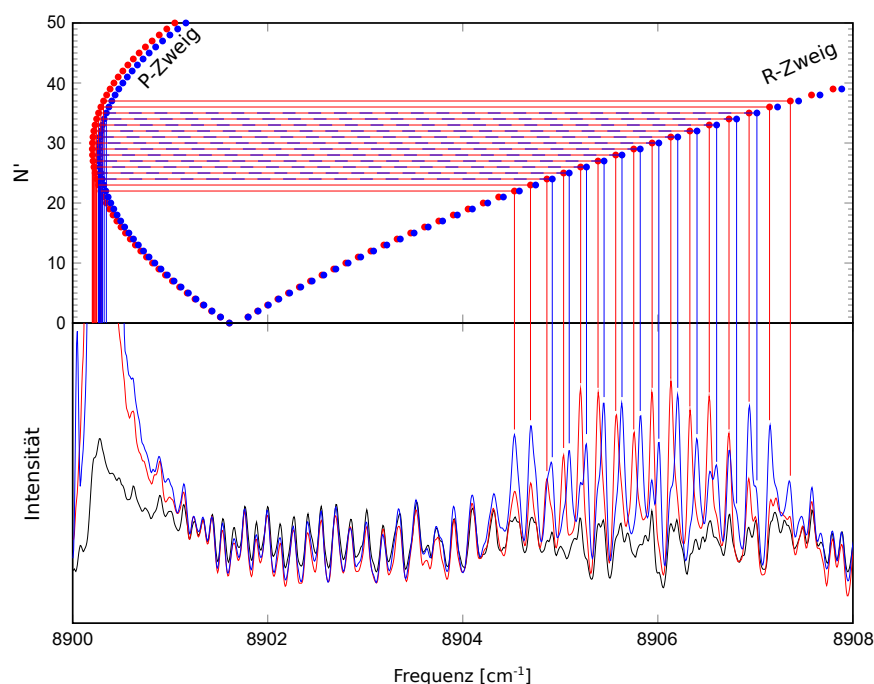
**Abbildung 4.2:** LIF-Spektren mit Laseranregungen in den Bandenköpfen der (0-0)-Bande (a), (1-1)-Bande (b) und (2-2)-Bande (c) zeigen Vibrationsabstände im Grundzustand. Vibrationsabstände im angeregten Zustand (d) lassen sich durch Vergleich von Bandenköpfen mit gleichen  $v''$  bestimmen.

LiSr beobachtet. Außerdem zeigen die späteren LIF-Experimente, dass eine dazugehörige Progression bei dieser Bande endet, also  $v'' = 0$  sein muss.

Aufgrund der Dichte des Spektrums, kann man keine einzelne Rotationslinien sicher zuordnen. Daher müssen LIF-Experimente durchgeführt werden.

## 4.2 Auswertung von Spektren der laserinduzierten Fluoreszenz

Die aufgenommenen LIF-Spektren werden mit dem Spektrum der thermischen Emission überlagert betrachtet. So erkennt man Fluoreszenz an der erhöhten Intensität der Linie



**Abbildung 4.3:** Unten: LIF-Spektren von zwei Anregungen im (0–0)-Bandenkopf bei  $8900,2205 \text{ cm}^{-1}$  (rot) und  $8900,2785 \text{ cm}^{-1}$  (blau) überlagert mit dem Spektrum der thermischen Emission (schwarz) von KCa. Oben: Die den P- und R-Linien der Spektren entsprechende Fortrat-Parabeln mit verschiedenen  $F$ -Komponenten (rot und blau).

mit dem thermischen Spektrum als Referenz. Zuerst wird die Vibrationsstruktur des Spektrums und danach die Rotationsstruktur der Banden untersucht.

#### 4.2.1 Bandenkopfانregungen

Die Laseranregungen von Bandenköpfen verschiedener Banden zeigen die Vibrationsstruktur. In Abb. 4.2 sind Spektren von drei solchen Anregungen dargestellt, wobei die Bandenköpfe, in denen die Fluoreszenz zu sehen ist, markiert sind. Im Spektrum a) mit einer Anregung in der (0–0)-Bande erkennt man den Abstand von  $65,7 \text{ cm}^{-1}$  zwischen  $v'' = 0$  und  $v'' = 1$ . Die Anregung des (1–1)-Bandenkopfs bei b) zeigt einen weiteren Vibrationsabstand zwischen  $v'' = 1$  und  $v'' = 2$  ( $63,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Den Abstand zwischen  $v'' = 2$  und  $v'' = 3$  ( $62,1 \text{ cm}^{-1}$ ) sieht man an der Fluoreszenz der Anregung des (2–2)-Bandenkopfs. Die zwei ersten Vibrationsabstände des angeregten Zustandes ( $94,3 \text{ cm}^{-1}$  und  $93,7 \text{ cm}^{-1}$ ) lassen sich durch Vergleichen der Bandenkopfpositionen mit gleichem  $v''$  bestimmen d).

Mit diesen Informationen lassen sich die Anfangswerte für die Dunham-Koeffizienten der Vibrationskonstanten für den Fit angeben.

Eine Laseranregungen bei  $8900,2205 \text{ cm}^{-1}$  im Bandenkopf der (0–0)-Bande zeigt zu den korrespondierenden angeregten P-Linien des Bandenkopfs mehrere fluoreszierende R-Linien mit aufeinanderfolgenden Rotationsquantenzahlen  $N$  in Abständen von ca.  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. 3.8 a)). Eine weitere Anregung bei  $8900,2785 \text{ cm}^{-1}$  zeigt R-Linien, die im Vergleich zu den Linien der ersten Anregung um  $0,06 \text{ cm}^{-1}$  verschoben sind. Die beiden Spektren (rot und blau) sind überlagert mit dem Spektrum der thermischen Emission (schwarz) im unteren Teil der Abb. 4.3 dargestellt.

Diese zwei etwas gegeneinander verschobenen Systeme von Rotationslinien können durch Zugehörigkeit ihrer Linien zu den  $F_1$ - und  $F_2$ -Komponenten erklärt werden. Im oberen Teil der Abb. 4.3 sind die P- und R-Zweige der verschiedenen  $F$ -Komponenten als Fortrat-Parabeln dargestellt. Das rote Spektrum zeigt Fluoreszenz nur bei einer  $F$ -Komponente, da der entsprechende Bandenkopf im P-Zweig links von den übrigen Linien liegt. Die Laseranregung des blauen Spektrums trifft nicht nur den Bandenkopf der zweiten  $F$ -Komponente, sondern auch die Linien der ersten im  $N$ -Bereich vor und nach deren Bandenkopf und zeigt Fluoreszenz am Rand der R-Linien-Gruppe. Jedoch ist anzumerken, dass die experimentellen Daten keine Aussage darüber machen, zu welcher von den beiden  $F$ -Komponenten die Systeme gehören. Im Folgenden werden die Linien, die kleinere Energie haben, mit  $F_1$  bezeichnet.

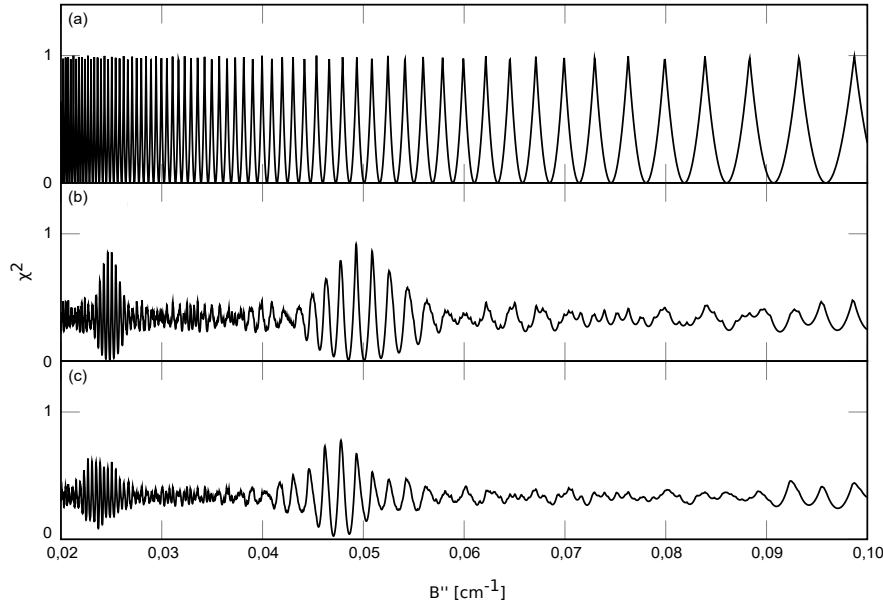
Mithilfe solcher Gruppen von Linien lässt sich die Rotationskonstante  $B$  abschätzen. In einem kleinen Bereich von  $N$  kann die Zentrifugalkorrektur zunächst vernachlässigt werden und die Frequenzabstände  $\Delta\nu_{PR}$  zwischen den P- und R-Linien betragen

$$\Delta\nu_{PR} = B''(4N' + 2). \quad (4.1)$$

Da  $N'$  eine natürliche Zahl sein muss, wird für einen Satz aus  $n$  gemessenen P-R-Abständen und einem Wert von  $B''$  eine Summe  $\chi^2$  aus gewichteten quadratischen Abweichungen der gemäß (4.1) berechneten  $N'$ -Werten von der nächsten natürlichen Zahl  $\mathcal{N}'$  gebildet:

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_i \left( \frac{N'_i(B'') - \mathcal{N}'_i(B'')}{\delta\nu_i} 2\delta\nu_{min} \right)^2, \quad (4.2)$$

wobei mit der Messunsicherheit  $\delta\nu_i$  des entsprechenden P-R-Abstandes gewichtet wird und der Faktor  $2\delta\nu_{min}$  mit der kleinsten Messunsicherheit des Satzes zur Normierung dient. Der Wert dieser Summe in Abhängigkeit von  $B''$  ist in Abb. 4.4 für verschieden

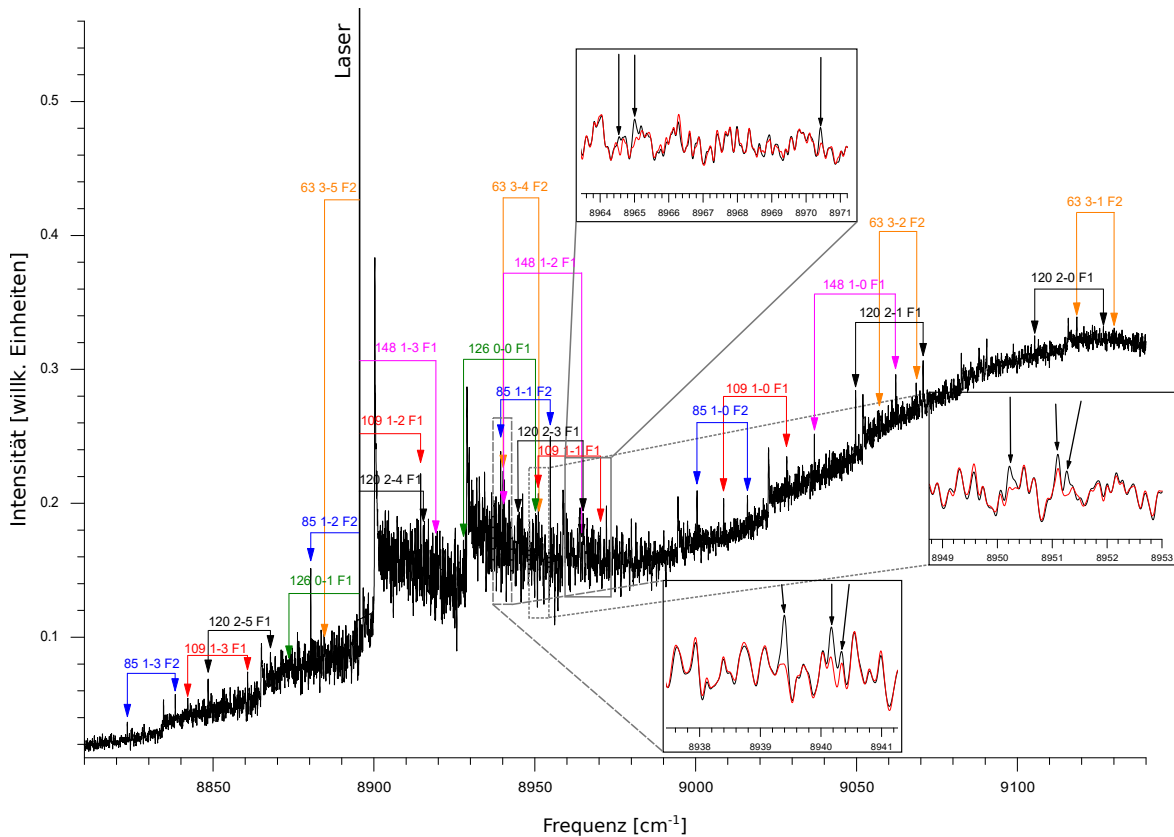


**Abbildung 4.4:** Summe von quadratischen Abweichungen von  $N'$  zu einer natürlichen Zahl nach Gl. (4.2) für ein Satz aus a) einem Messwert, b) 6 Messwerten und c) 11 Messwerten der verschiedenen P-R-Abständen aus einem LIF-Experiment in Abhängigkeit von  $B''$ .

viele gemessene P-R-Abstände dargestellt. Ein Minimum der Kurve ergibt den zu den Messwerten am besten passenden Wert für  $B''$ . Die Abb. 4.4a) zeigt, dass zu einem einzigen P-R-Abstand  $\Delta\nu_{PR}$  viele mögliche Werte von  $B''$  existieren. Je mehr Messwerte man betrachtet, desto mehr zeichnet sich nur ein Minimum aus. Bei b) – mit 6 Messwerten – gibt es noch zu viele ähnliche Minima. Der Graph bei c) mit 11 Messwerten hat ein deutliches absolutes Minimum bei  $0,0470 \text{ cm}^{-1}$ , welches als ein Anfangswert für die Rotationskonstante des Grundzustandes ( $Y''_{01}$ ) im Fit dient und eine entsprechende  $N'$ - und  $N''$ -Zuordnung liefert.

## 4.2.2 Linienzuordnung und Simulation des thermischen Spektrums

Aufbauend auf den Zuordnungen aus den Bandenkopfanregungen können weitere Linien aus LIF-Experimenten zugeordnet und der Dunham-Fit erweitert werden. Mithilfe der gefitteten Dunham-Parameter kann das thermische Spektrum von KCa simuliert werden. Dabei werden die Energien der beiden  $^2\Sigma^+$ -Zustände aus gefitteten Dunham-Parametern berechnet und die Franck-Condon-Faktoren aus den jeweiligen Morse- oder



**Abbildung 4.5:** Ein LIF-Spektrum von KCa mit einer Laseranregung bei  $8895,5435 \text{ cm}^{-1}$ , die sechs Linien angeregt hat. Die Positionen der Fluoreszenzlinien sind als P-R-Paare mit dazugehörigen Quantenzahlenzuordnungen ( $N' v' - v'' F_{1/2}$ ) gekennzeichnet und nach Progressionen farblich markiert. Bei den vergrößerten Stellen ist das LIF-Spektrum mit der thermischen Emission (rot) überlagert dargestellt, um die Fluoreszenz hervorzuheben.

RKR-Potenzialen ermittelt. Das Morse-Potenzial braucht als zusätzlichen Parameter die Dissoziationsenergie, die den Ab-initio-Rechnungen entnommen werden kann. Ein RKR-Potenzial lässt sich aus den Dunham-Koeffizienten als eine Liste von Punkten berechnen.

Das Vergleichen des gemessenen mit dem simulierten Spektrum zeigt Bereiche, die von der Beschreibung noch nicht richtig erfasst werden und die für weitere LIF-Experimente infrage kommen. Andersherum können die Stellen, bei denen die Simulation das thermische Spektrum gut beschreibt, auch ohne LIF-Anregungen zur Quantenzahlenzuordnung von starken Linien benutzt werden. Dies bringt den Vorteil der Zeitersparnis bei den LIF-Experimenten an den nicht allzu langlebigen KCa-Heatpipes. Außerdem können so die Stellen des Spektrums analysiert werden, die außerhalb der Laser-Reichweite liegen.

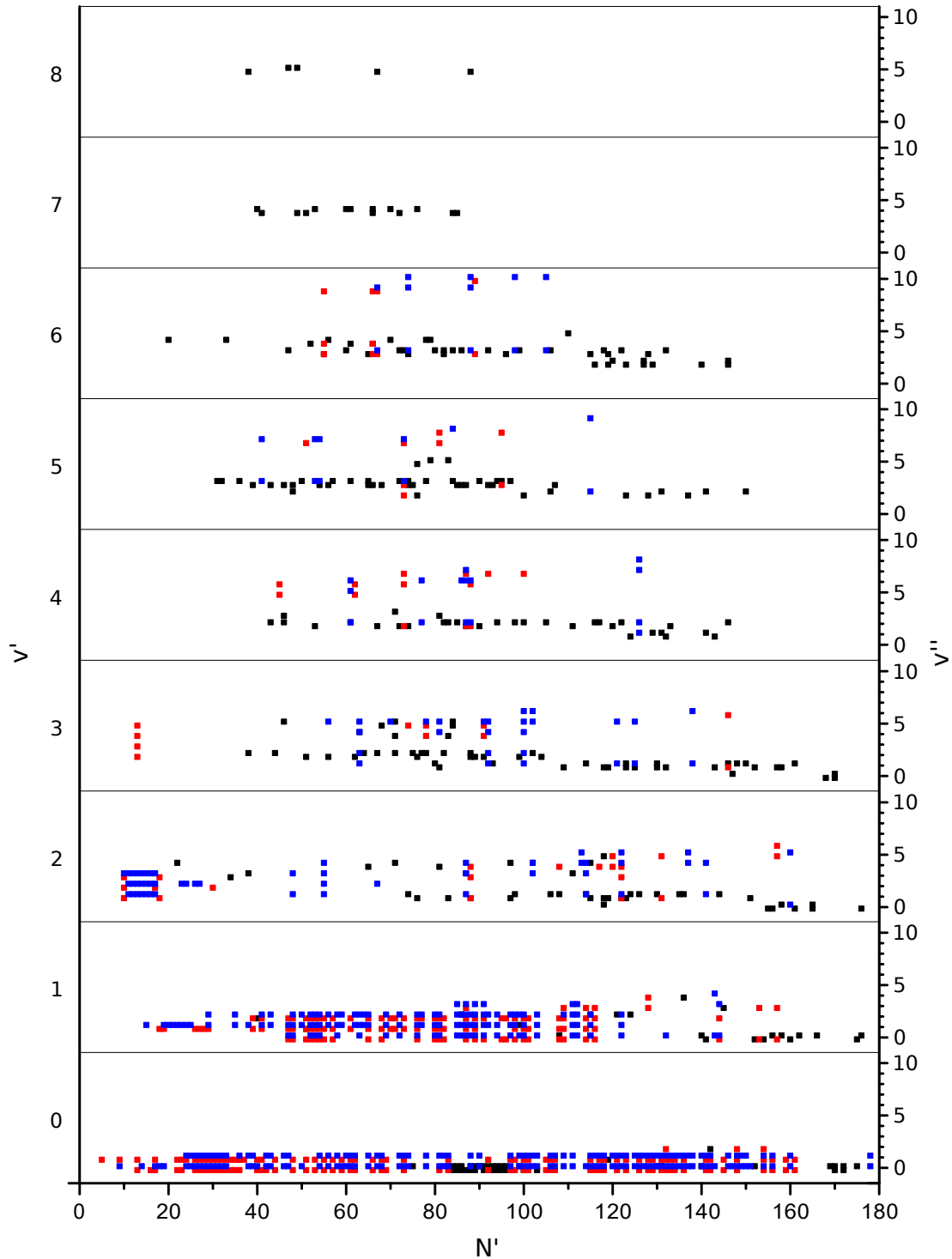


Nachdem genug Vibrations- und Rotationsniveaus der beiden Zustände gemessen wurden, konnten aus den Messdaten auch analytische Potenziale (Abschnitt 2.3.2) gefittet und für die Simulation verwendet werden. Dadurch hat sich die Zuordnung vor allem von Linien mit großen Rotationsquantenzahlen ( $N > 100$ ) mithilfe der Simulation vereinfacht, weil das Extrapolationsverhalten von den Potenzialen besser als das der Dunham-Reihen ist.

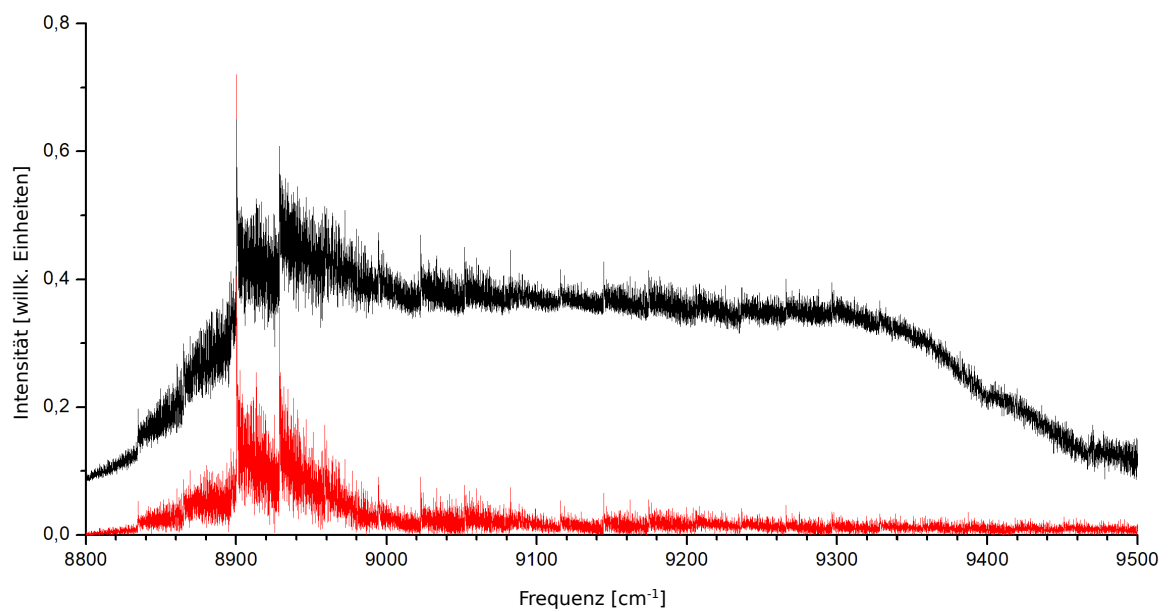
Aufgrund der schon erwähnten Dichte des Spektrums trifft eine Laseranregung oft mehrere Linien. Ein Beispiel für ein solches an Fluoreszenzlinien reiches Spektrum ist in Abb. 4.5 gezeigt. Hier wurden von einer Laseranregung bei  $8895,5435 \text{ cm}^{-1}$  drei P-Linien und drei R-Linien getroffen. Die Fluoreszenzlinien der jeweiligen Progressionen von PR-Paaren in mehreren Banden bilden ein schwer zu entzifferndes Muster, bei dem keine ausgezeichneten P-R-Abstände zu erkennen sind. Solche Spektren können erst analysiert werden, wenn die Simulation weit fortgeschritten ist. Dafür wurde ein Hilfsprogramm erstellt, welches eine Liste von Fluoreszenzlinien mit allen Linien des simulierten Spektrums an der Fluoreszenzstelle vergleicht und bei einer zu der Laseranregung passender Zuordnung diese ausgibt. Wenn mehrere fluoreszierende P-R-Paare einer bestimmten Progression gefunden wurden, kann diese Zuordnung als sicher angesehen werden. Bei Lücken in den Progressionen können anhand des Vergleichs des LIF-Spektrums mit der thermischen Emission auch sehr schwache Fluoreszenzlinien an den erwarteten Stellen identifiziert werden. Dies ist in den vergrößerten Ausschnitten der Abb. 4.5 gezeigt. Da manche LIF-Spektren nicht sofort oder erst zum Teil analysiert werden können, müssen sie mehrmals im Laufe der Auswertung angeschaut werden.

In Abb. 4.6 sind alle gefundenen Zuordnungen für Übergänge  $v'-v''$  in Abhängigkeit von  $N'$  in je zwei Zeilen für  $F_1$ - (rot) und  $F_2$ -Komponenten (blau) dargestellt. Die Übergänge, die mithilfe des Spektrums der thermischen Emission zugeordnet wurden, sind schwarz für beide  $F$ -Komponenten markiert. Insgesamt wurden 2950 Linien und Frequenzabstände zwischen 1028 Energieniveaus des Grundzustands und 600 Energieniveaus des angeregten Zustands gemessen.

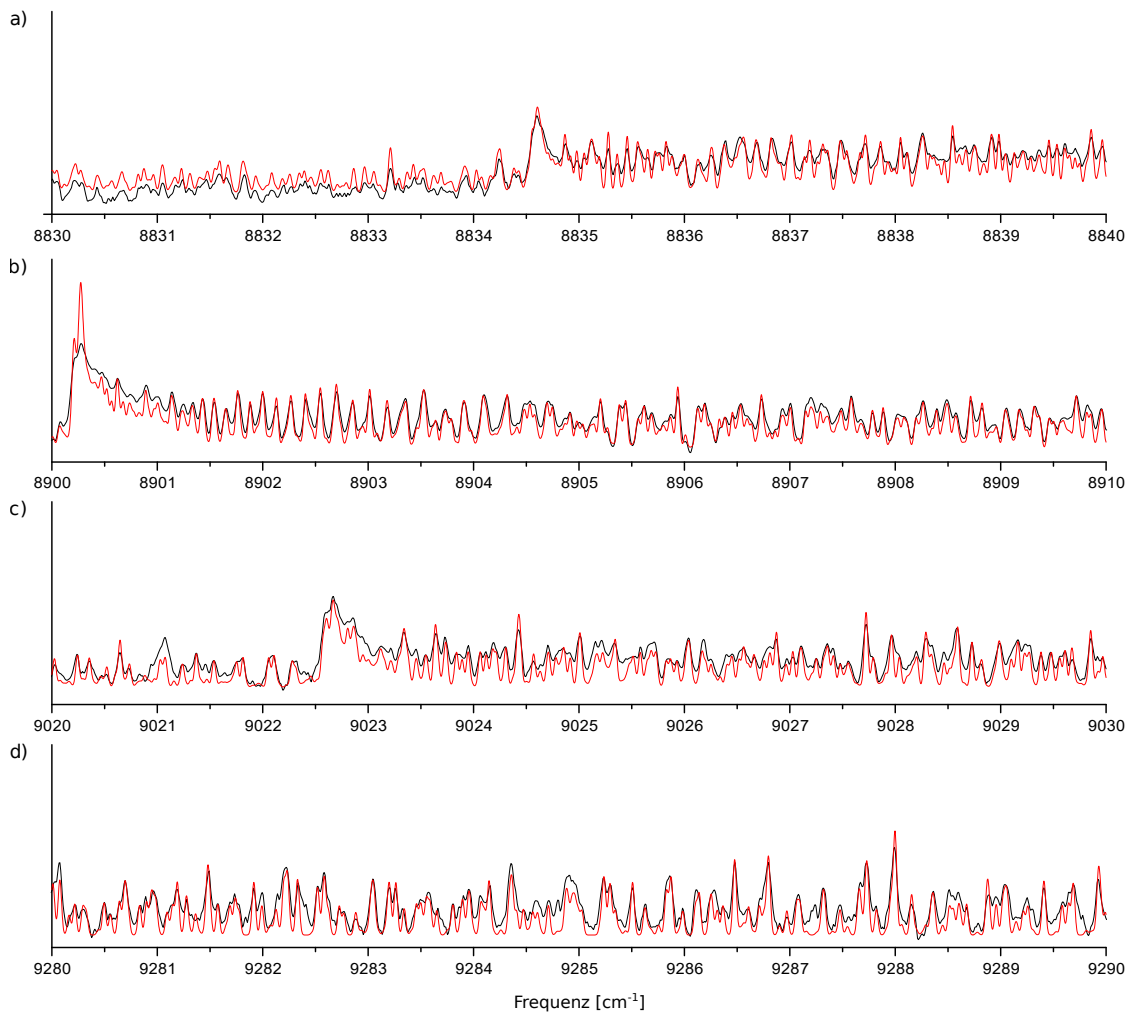
Die endgültige Simulation des thermischen Spektrums, die mit den gefitteten Potenzialen (Tabelle 4.2) die Linien im Bereich bis  $v' = 9$ ,  $v'' = 12$  und  $N = 185$  für die zwei häufigsten Isotopenkombinationen  $^{39}\text{K}^{40}\text{Ca}$  (90,4%) und  $^{41}\text{K}^{40}\text{Ca}$  (6,5%) berechnet, ist in Abb. 4.7 zusammen mit dem gemessenen Spektrum (aus Abb. 4.1) gezeigt. Man erkennt, dass die Aufnahme einen zusätzlichen Intensitätsuntergrund enthält. Ansonsten stimmen die Position und die Intensitätsverteilung der Bandenköpfe in der Simulation gut mit der Messung überein (bis auf die Intensität des (0-0)-Bandenkopfs, welche in der Simulation höher ist).



**Abbildung 4.6:** Alle zugeordneten Linien der Übergänge  $v'-v''$  von KCa in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl  $N'$ . In den LIF-Experimenten beobachtete Linien der  $F_1$ -Komponenten sind rot markiert und die der  $F_2$ -Komponente blau. Die Linien, die im Spektrum der thermischen Emission identifiziert wurden, sind schwarz für beide  $F$ -Komponenten dargestellt.



**Abbildung 4.7:** Aufgenommenes (schwarz) und simuliertes (rot) Spektrum der thermischen Emission von KCa. Die Simulation wird für die Linien im Bereich bis  $v' = 9$ ,  $v'' = 12$  und  $N = 185$  mit den gefitteten Potenzialen (Tabelle 4.2) berechnet.



**Abbildung 4.8:** Aufgenommenes (schwarz) und simuliertes (rot) Spektrum der thermischen Emission von  $KCa$ . Die Simulation beinhaltet Linien im Bereich bis  $v' = 9$ ,  $v'' = 12$  und  $N = 185$  a) (0–1)-Bandenkopf b) (0–0)-Bandenkopf c) (2–1)-Bandenkopf d) Linien aus verschiedenen Banden, die größten davon sind aus (5–2), (7–5) und (8–7).

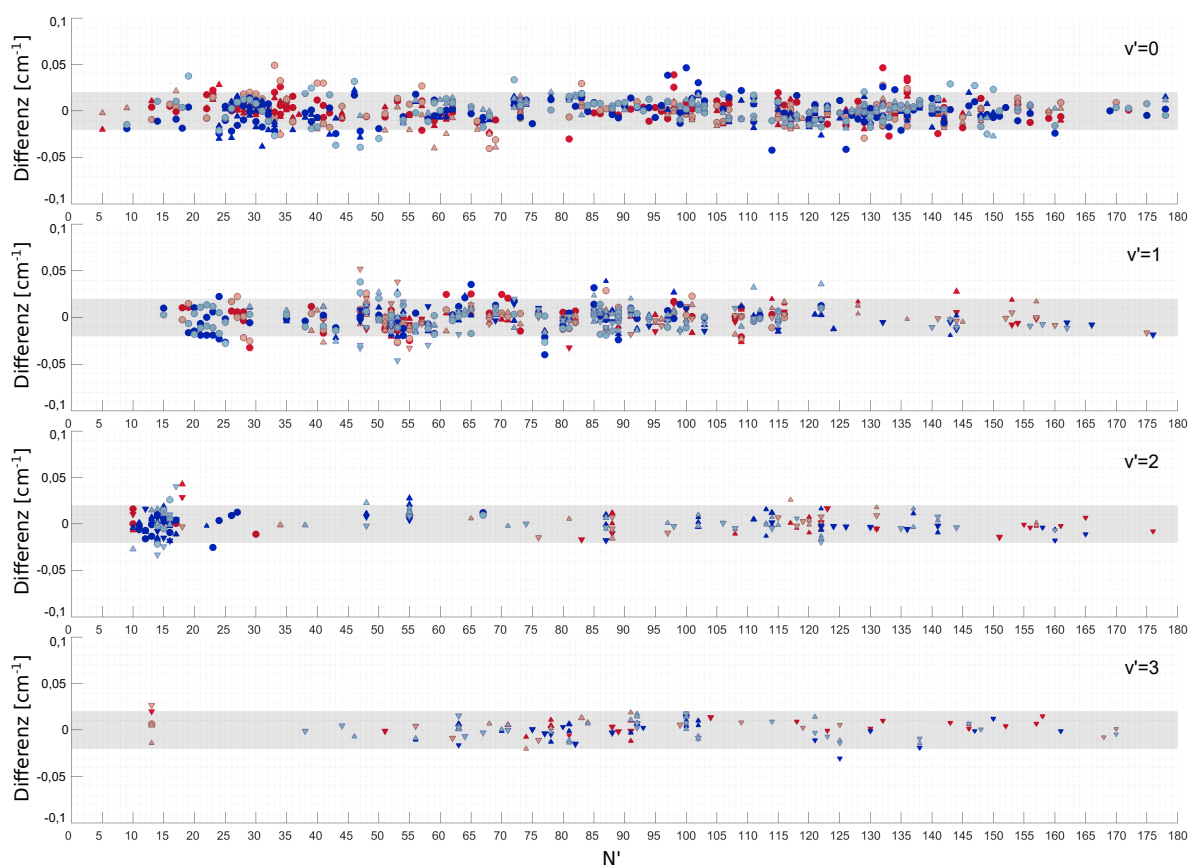
In Abb. 4.8 sind verschiedene Bereiche des simulierten Spektrums der thermischen Emission (rot) überlagert mit der Aufnahme (schwarz) gezeigt. Die Kurve der Simulation wird in dem jeweiligen Bereich auf die aufgenommene Kurve skaliert und ggf. verschoben, da in dem aufgenommenen Spektrum ein von der Temperaturverteilung der Heatpipe abhängiger Untergrund vorkommt. Bei a) ist der (0–1)-Bandenkopf, der ganz links im KCa-Spektrum liegt, dargestellt. Wegen der steigenden Flanke des Untergrunds an dieser Stelle stimmt die Intensität der Simulation im rechten Teil des gezeigten Bereichs nicht ganz mit der Intensität des aufgenommenen Spektrums überein. Bei b) und c) sind die Bandenköpfe (0–0) und (2–1) gezeigt, bei denen die Simulation gut mit der Aufnahme übereinstimmt. Auch rechts im Spektrum 4.1, wo sich viele kleine Linien überlagern, gibt die Simulation die aufgenommene thermische Emission gut wieder. Das ist im Ausschnitt d) gezeigt. Hier besteht das Spektrum unter anderem aus vielen Linien aus den Banden (5–2), (7–5) und (8–7). An einigen Stellen, wie z. B. bei  $9284,80\text{ cm}^{-1}$  und  $9287,22\text{ cm}^{-1}$ , fehlen Linien in der Simulation. Das kann daran liegen, dass dies Linien mit höheren  $v$  oder  $N$  sind, die in der Simulation nicht berechnet werden.

Bei der Berechnung des Spektrums der zweithäufigsten Isotopenkombination  $^{41}\text{K}^{40}\text{Ca}$  wird die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung angenommen. Sein Beitrag zum simulierten Spektrum ist zwar klein, wird aber an einigen Stellen zwischen den Linien deutlicher. Beispielsweise liegt der (0–0)-Bandenkopf des zweithäufigsten Isotopologs demnach um  $0,14\text{ cm}^{-1}$  links vom gleichen Bandenkopf des Hauptisotopologs, der an dieser Stelle eine niedrigere Intensität aufweist. Die Berücksichtigung von  $^{41}\text{K}^{40}\text{Ca}$  verbessert die Simulation an dieser Stelle deutlich.

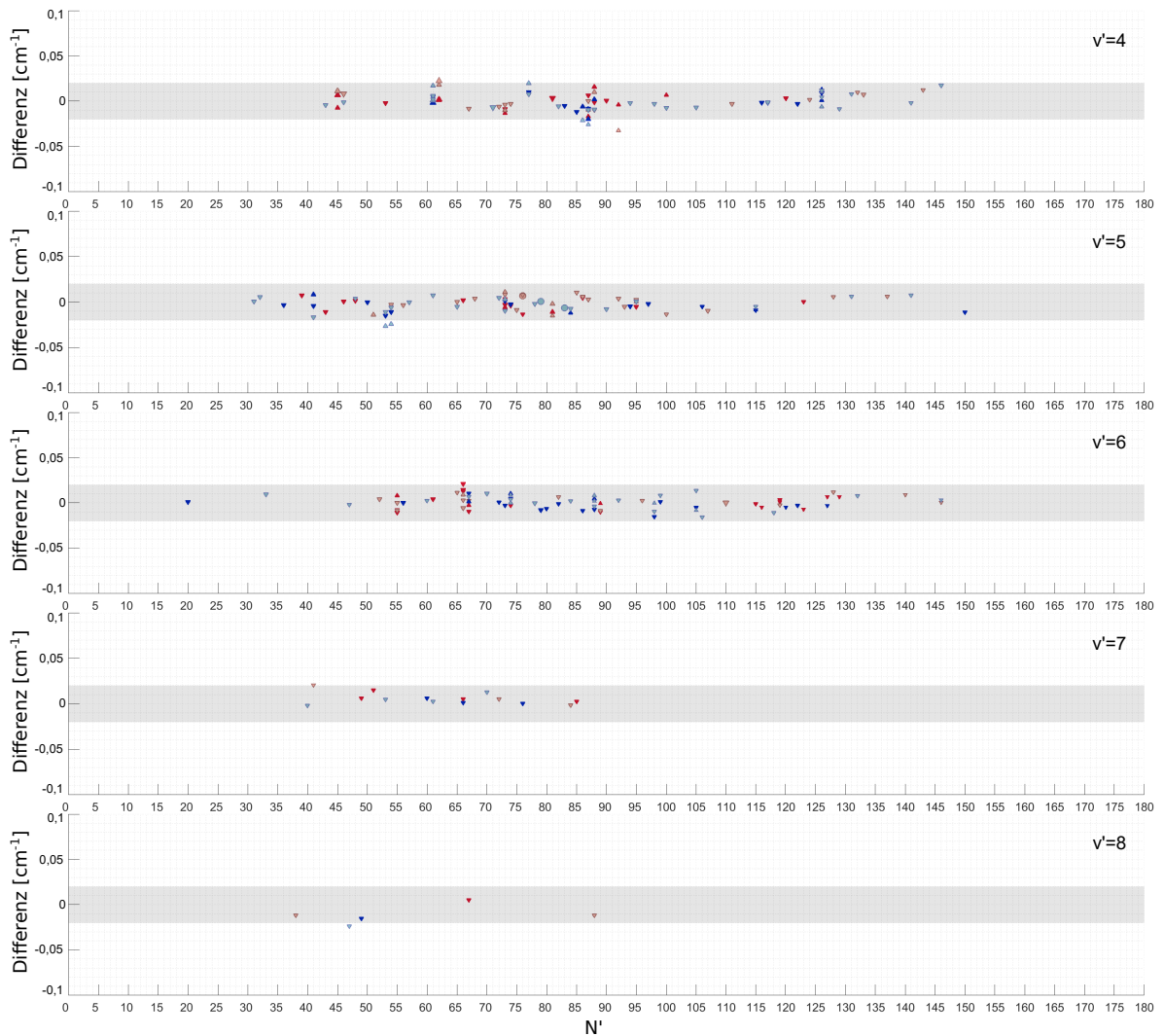
### 4.3 Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt konnten Energieniveaus des Grundzustands  $1^2\Sigma^+$  des Moleküls KCa bis  $v'' = 10$  und  $N'' = 179$  und des angeregten Zustandes  $(2)^2\Sigma^+$  bis  $v' = 8$  und  $N' = 178$  beobachtet werden. Dunham- und Potenzial-Parameter der beiden Zustände wurden gefittet. Die Spin-Rotationsparameter konnten nur als Differenzen zwischen Grundzustand und angeregten Zustand sicher angegeben werden, wobei das Vorzeichen nicht aus den Messdaten hervorgeht.

In Abb. 4.9 und Abb. 4.10 sind die Differenzen zwischen den beobachteten und mit den gefitteten Potenzialen berechneten Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für die gemessenen Linien dargestellt. Der graue Balken repräsentiert dabei die experimentelle Unsicherheit. Mit den Kreisen werden die Übergänge mit  $v' = v''$  markiert, die vor allem bei den zwei niedrigsten Vibrationszuständen gemessen wurden. Die Übergänge mit  $v'' > v'$  werden durch



**Abbildung 4.9:** Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Frequenzen für die gemessenen KCa-Linien mit den Rotationsquantenzahlen  $N'$  und Vibrationsquantenzahlen  $v' = 0$  bis  $v' = 3$ . Die Rechnung basiert auf den gefitteten Potenzialen. Kreise: Übergänge mit  $v'' = v'$ , Dreiecke mit der Spitze nach oben: Übergänge mit  $v'' > v'$ , Dreiecke mit der Spitze nach unten: Übergänge mit  $v'' < v'$ , rot:  $F_1$ , blau:  $F_2$ , dunkel: R-Linie, hell: P-Linie. Der graue Balken repräsentiert die experimentelle Unsicherheit.



**Abbildung 4.10:** Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Frequenzen für die gemessenen KCa-Linien mit den Rotationsquantenzahlen  $N'$  und Vibrationsquantenzahlen  $v' = 4$  bis  $v' = 8$ . Die Rechnung basiert auf den gefitteten Potenzialen. Kreise: Übergänge mit  $v'' = v'$ , Dreiecke mit der Spitze nach oben: Übergänge mit  $v'' > v'$ , Dreiecke mit der Spitze nach unten: Übergänge mit  $v'' < v'$ , rot:  $F_1$ , blau:  $F_2$ , dunkel: R-Linie, hell: P-Linie. Der graue Balken repräsentiert die experimentelle Unsicherheit.

#### 4 Analyse der Messdaten von KCa

$1^2\Sigma^+$					
$n$	$Y_{n0}$	$Y_{n1}$	$Y_{n2}$	$Y_{n3}$	$Y_{n4}$
0	0,0	$4,753\,40(36) \cdot 10^{-2}$	$-9,320(31) \cdot 10^{-8}$	$-1,37(12) \cdot 10^{-13}$	$-5,50(17) \cdot 10^{-18}$
1	67,9809(17)	$-6,3297(54) \cdot 10^{-4}$	$-3,707(89) \cdot 10^{-9}$	$2,669(540) \cdot 10^{-14}$	$-1,80(10) \cdot 10^{-18}$
2	$-9,4379(26) \cdot 10^{-1}$	$-7,401(37) \cdot 10^{-6}$	-	$-6,403(69) \cdot 10^{-15}$	-
$\Delta\gamma_{10}$	$2,11(52) \cdot 10^{-5}$				
$2^2\Sigma^+$					
$n$	$Y_{n0}$	$Y_{n1}$	$Y_{n2}$	$Y_{n3}$	
0	8888,0407(30)	$4,883\,71(35) \cdot 10^{-2}$	$-5,071(26) \cdot 10^{-8}$	$1,20(59) \cdot 10^{-14}$	
1	94,9580(29)	$-1,9817(23) \cdot 10^{-4}$	-	$-3,79(22) \cdot 10^{-15}$	
2	$-2,7002(80) \cdot 10^{-1}$	$-1,078(29) \cdot 10^{-6}$	-		
3	$-1,703(68) \cdot 10^{-3}$	-			
$\Delta\gamma_{00}$	$-2,226(14) \cdot 10^{-3}$				

**Tabelle 4.1:** Dunham-Parameter und die Differenzen der Spin-Rotationsparameter  $\Delta\gamma_{00} = \gamma''_{00} - \gamma'_{00}$  und  $\Delta\gamma_{10} = \gamma''_{10} - \gamma'_{10}$  für die ersten zwei  $2^2\Sigma^+$ -Zustände von KCa mit Unsicherheiten, die für den Quantenzahlenbereich aus 4.6 gelten. Alle Angaben sind in  $\text{cm}^{-1}$ .

die Dreiecke mit der Spitze nach oben und die Übergänge mit  $v'' < v'$  durch die Dreiecke mit der Spitze nach unten gekennzeichnet; dabei ist das Dreieck kleiner, je größer  $\Delta v$  ist. Rote Symbole stehen für die  $F_1$ - und blaue für die  $F_2$ -Komponente. Außerdem bezeichnet die dunkle Farbe eine R-Linie und die helle Farbe eine P-Linie. Die bogenartigen Strukturen bei den Linien der (0–0)-Bande im  $N'$ -Bereich 24–32 und der (1–1)-Bande im  $N'$ -Bereich 19–25 kommen aus der jeweiligen Bandenkopfanregung, die mehrere Linien auf einmal anspricht. Dabei trifft die Laseranregung die Doppler-verschobenen Anteile der Linien, die an den Rändern des angeregten Bandenkopfs liegen. Ansonsten sind die Abweichungen gleichmäßig verteilt und man erkennt keine systematischen Verläufe der Abweichungen, die auf Störungen hinweisen würden.

Die Parameter des linearen Dunham-Fits sind in Tabelle 4.1 mit den geschätzten einfachen Standardabweichungen aufgelistet. Die normierte Standardabweichung  $\sigma = 0,978$  des Fits bestätigt die gewählten Unsicherheiten, die am Anfang des Kapitels beschrieben wurden. Da die Korrelation der Spin-Rotationskonstanten  $\gamma_{00}$  der beiden  $\Sigma$ -Zustände im Fit sehr groß ist, wird hier nur die Differenz angegeben. Dabei wird die Vibrationsabhängigkeit von  $\gamma$  im Grundzustand gefittet, da hier mehr Vibrationsniveaus beobachtet wurden. Wenn  $\gamma_{00}$  in beiden Zuständen gefittet wird, verbessert sich  $\sigma$  nur um 0,001 und die Parameter betragen:  $\gamma''_{00} = 0,89(32) \cdot 10^{-3}$  im Grundzustand und  $\gamma'_{00} = -1,33(32) \cdot 10^{-3}$  im angeregten Zustand, wobei die entsprechenden Standardabweichungen mit 36% und 24% sehr groß sind.



	$1^2\Sigma^+$	$2^2\Sigma^+$
	$R < R_{\text{inn}} = 3,72 \text{ \AA}$	$R < R_{\text{inn}} = 3,605 \text{ \AA}$
$A^*$	$-0,12365742 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,69443176 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B^*$	$0,48873283 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$	$0,69679924 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
	$R_{\text{inn}} \leq R \leq R_{\text{out}} = 6,73 \text{ \AA}$	$R_{\text{inn}} \leq R \leq R_{\text{out}} = 5,1 \text{ \AA}$
$b$	$-0,50$	$-0,24$
$R_{\text{m}}$	$4,23968785 \text{ \AA}$	$4,18303794 \text{ \AA}$
$a_0$	$0 \text{ cm}^{-1}$	$8888,0176 \text{ cm}^{-1}$
$a_1$	$0,771486612842585573 \text{ cm}^{-1}$	$9,05056028324347572 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$0,607288036183235454 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,266393413403798404 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$-0,601503151834954565 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$0,673145666473018809 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-0,649895740891923833 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$-0,121173633015897867 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$-0,461079456008754187 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$-0,856182953477300907 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$-0,194089600165476963 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$-0,281669405197540356 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$0,983586454254070850 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,236853447249236470 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$a_8$	$0,460227962072404989 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0,345473014091107808 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$a_9$	$-0,675825115605767933 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$-0,385765168924732283 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$
	$R_{\text{out}} < R$	$R_{\text{out}} < R$
$U_{\infty}$	$1475,0 \text{ cm}^{-1}$	$14500,0 \text{ cm}^{-1}$
$C_6[\text{Mit03}]$	$0,13508721 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$	$0,10 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$C_8^*$	$0,50287167 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$	$0,68280384 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
$C_{10}^*$	$-0,17732576 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$	$-0,13341979 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$
	für alle R	
$\gamma_{00}$	$-$	$-0,2236 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$
$\gamma_{10}$	$0,1603 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$-$

**Tabelle 4.2:** Analytische Darstellungen der Zustände  $1^2\Sigma^+$  und  $2^2\Sigma^+$  von KCa. Parameter mit einem Stern gewährleisten eine glatte Extrapolation des Potentials bei  $R_{\text{inn}}$  and  $R_{\text{out}}$ .  $U_{\infty}$  bildet die Dissoziationsasymptote.

Die Unsicherheit des Parameters  $Y_{00}$  (Termenergie des angeregten Zustandes), die vom Fit ausgegeben wird, beträgt  $0,003 \text{ cm}^{-1}$ . Da diese Größe auf den Absolutwerten der gemessenen Frequenzen basiert, kommt noch die Ungenauigkeit des Spektrometers hinzu. Die für das Spektrometer angegebene Genauigkeit von  $0,005 \text{ cm}^{-1}$  für die Absolutfrequenzen, lässt sich auch an den K-Linien im thermischen Spektrum von KCa überprüfen. Die abgelesenen Frequenzen dieser Linien unterscheiden sich von den entsprechenden Werten der NIST-Datenbank um etwas weniger als  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ , sodass für die Unsicherheit der Absolutfrequenzen rund  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  angenommen werden kann. Somit beträgt die Unsicherheit der Termenergie  $0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

In Tabelle 4.2 sind die gefitteten Parameter für die analytischen Potentiale (Abschnitt 2.3.2) für den Grundzustand und den angeregten Zustand angegeben. Die beiden Potentiale wurden gleichzeitig gefittet und die normierte Standardabweichung  $\sigma =$

#### 4 Analyse der Messdaten von KCa

	Methode	$R_e$	$D_e$	$\omega_e = Y_{10}$	$\omega_e x_e = -Y_{20}$	$B_e = Y_{01}$	$T_e$	Ref.
$1^2\Sigma^+$	Dunham-Fit	4,2377	-	67,981	0,944	0,047534	0	diese Arbeit
	Potenzialfit	4,2395	-	67,973	-	0,047541	0	diese Arbeit
	CCSD(T)	4,32	974	61	-	0,045	0	[Gop14]
	MRCI	4,197	1474	70,8	0,85	-	0	[Pot17]
	CASSCF/MRCI	4,404	1245	65,76	-	0,0439	0	[Mou21]
$2^2\Sigma^+$	Dunham-Fit	4,1811	-	94,958	0,270	0,048837	8888,041	diese Arbeit
	Potenzialfit	4,1825	-	94,942	-	0,048846	8888,017	diese Arbeit
	MRCI	4,177	5633	95,0	0,40	-	8922*	[Pot17]
	CASSCF/MRCI	4,375	4684	89,06	-	0,0445	7898	[Mou21]

**Tabelle 4.3:** Vergleich von gemessenen spektroskopischen Konstanten mit Ergebnissen der Ab-initio-Rechnungen für KCa. Alle Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, außer  $R_e$ , das in Å angegeben ist. Der Wert mit einem Stern kommt aus privater Kommunikation mit dem Autoren.

0,9805 des nichtlinearen Fits ist ähnlich der des Dunham-Fits. Auch hier wird  $\sigma$  beim Fit der Spin-Rotationsparameter für jeden Zustand nur unwesentlich vermindert, da die Unterschiede von Frequenzabständen im Grundzustand für verschiedene  $F$ -Komponenten unterhalb der Messunsicherheit liegen und die daraus folgende Korrelation der Parameter sehr groß ist. So ein Fit liefert ähnliche Werte für getrennte  $\gamma_{00}$  wie der Dunham-Fit.

Das mit den Potenzialen berechnetes Emissionsspektrum gibt das gemessene Spektrum im Bereich  $8805 \text{ cm}^{-1}$  bis  $9340 \text{ cm}^{-1}$  sehr gut wieder. Außerhalb dieser Grenzen wird die Intensität des Spektrums niedriger und die Simulation hinsichtlich der Intensitätsverteilung immer schlechter und zeigt deutlich weniger Linien als die Aufnahme, wobei die berechneten Linienpositionen noch gut mit Linien im aufgenommenen Spektrum korrespondieren. Die Intensität der thermischen Emission unter  $8805 \text{ cm}^{-1}$  und oberhalb  $9380 \text{ cm}^{-1}$  ist für eine weitere Analyse zu gering. Im Vergleich zu den in [Ger17] veröffentlichten Daten, wurde der Vibrationsquantenzahlenbereich des Grundzustandes um 5 erweitert und dadurch die Simulation zwischen  $8940 \text{ cm}^{-1}$  und  $9010 \text{ cm}^{-1}$  deutlich verbessert.

In Tabelle 4.3 werden die in dieser Arbeit ermittelten Molekülparameter für KCa mit den entsprechenden Werten aus Ab-initio-Rechnungen verglichen. Die Energiedarstellungen mit Dunham-Koeffizienten und Potenzialen beschreiben gleich gut die Messergebnisse und die Unterschiede zwischen den gefitteten Konstanten der beiden Methoden sind nicht signifikant. Die experimentellen Werte für den Gleichgewichtsabstand  $R_e$  und die Vibrationskonstante  $\omega_e$  für den Grundzustand liegen zwischen den Werten der zwei Ab-initio-Rechnungen [Gop14] und [Pot17]. Theoretische Werte für  $R_e$  und  $B_e$  der kürzlich erschienen Arbeit [Mou21] zeigen eine größere Abweichung von den experimentellen Werten, während die Vibrationskonstante dieser Arbeit am nächsten zu dem experimentellen Wert liegt.

Für den angeregten Zustand  $2^2\Sigma^+$  von KCa gibt es nur zwei theoretische Rechnungen. Dabei passen die experimentellen Werte deutlich besser zu der Ab-initio-Rechnung [Pot17] als zu [Mou21]. Die Werte für  $R_e$  und  $\omega_e$  aus [Pot17] weichen um weniger als 1% von den experimentellen Werten ab. Die experimentell ermittelte elektronische Termenergie  $T_e$  des angeregten Zustands unterscheidet sich nur um  $34\text{ cm}^{-1}$  vom berechneten Wert aus [Pot17], während der Wert aus [Mou21] um  $990\text{ cm}^{-1}$  kleiner als der experimentelle Wert ist. Die Potenzialtiefe  $D_e$  konnte aus dem Experiment nicht abgeleitet werden, da höhere Vibrationszustände nicht beobachtet wurden.

Weder die gemessenen Fluoreszenzlinien, noch der Vergleich des berechneten Spektrums mit dem aufgenommenen konnten Hinweise für Störungen liefern. Deswegen konnte die  $F$ -Zuordnung und somit das Vorzeichen der Spin-Rotationskopplung nicht eindeutig bestimmt werden (siehe später bei LiCa). Eine weitere Diskussion über mögliche Störungen im  $2^2\Sigma^+$ -Zustand von KCa ist im Abschnitt 6.3 zu finden.

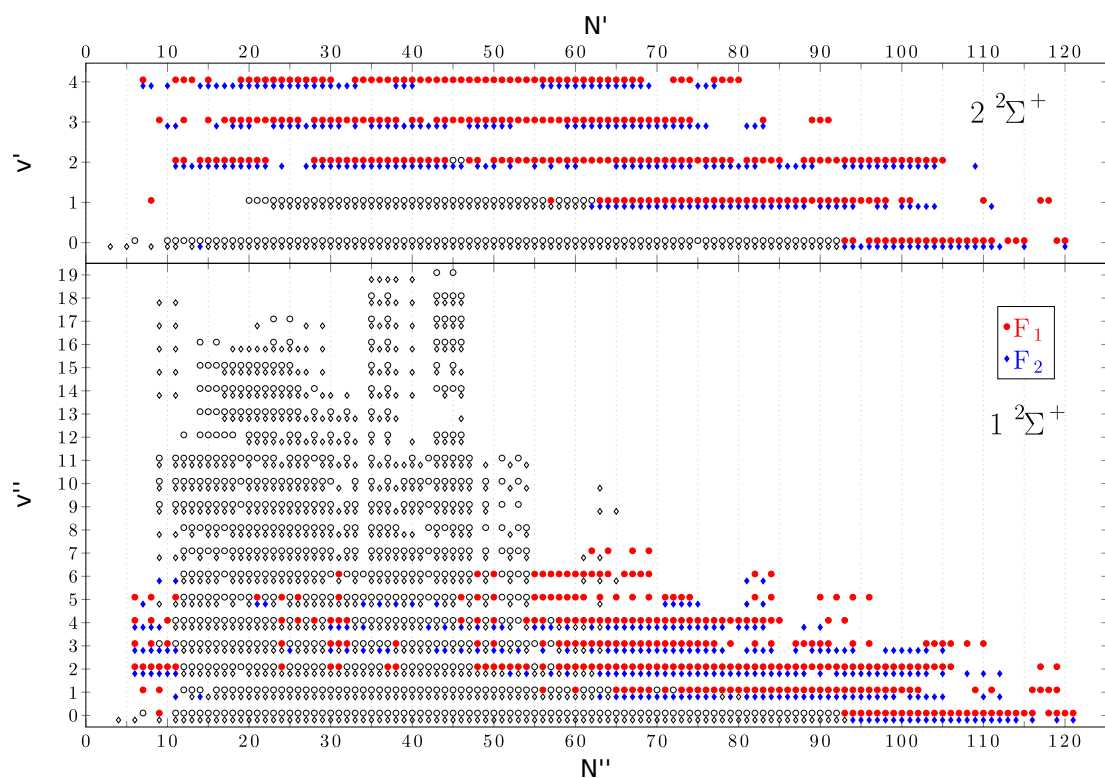
# 5 Analyse der Messdaten von LiCa

Die Zustände  $1^2\Sigma^+$  und  $2^2\Sigma^+$  von LiCa wurden in dieser Arbeitsgruppe bereits experimentell untersucht. Dabei wurde der Grundzustand anhand des  $4^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ -Übergangs in LIF-Experimenten bis  $v'' = 19$  analysiert ([Iva11]). Im  $2^2\Sigma^+$ -Zustand konnten Linien bis  $N' = 92$  und  $v' = 2$  (bei  $v' = 2$  nur  $N' = 45$  und  $46$ ) mithilfe des Spektrums der thermischen Emission und nur wenigen LIF-Anregungen zugeordnet werden ([Ste13]). Die in diesen beiden Arbeiten gefundenen Zuordnungen für  $1^2\Sigma^+$  und  $2^2\Sigma^+$  sind in Abb. 5.1 als Kreise für  $F_1$  und Rauten für  $F_2$  in Schwarz-Weiß dargestellt. Die farblich dargestellten Symbole beschreiben neue Zuordnungen der vorliegenden Arbeit, die sich als Ziel eine Erweiterung der Vibrationsleiter des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes durch LIF-Experimente und die weitere Analyse des Spektrums der thermischen Emission des  $2^2\Sigma^+-1^2\Sigma^+$ -Übergangs gesetzt hatte. In [Ste13] wurden Hinweise auf schwache lokale Störungen des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes durch den  $1^2\Pi$ -Zustand bei  $v' = 0$  um  $N' = 70$  bei beiden  $F$ -Komponenten entdeckt. Die dadurch entstandene Abweichungen vom theoretischen Modell waren jedoch kaum größer als die experimentelle Unsicherheit. Daher sollte nach weiteren Störungen im Spektrum gesucht werden, um weitere Informationen über LiCa zu erhalten.

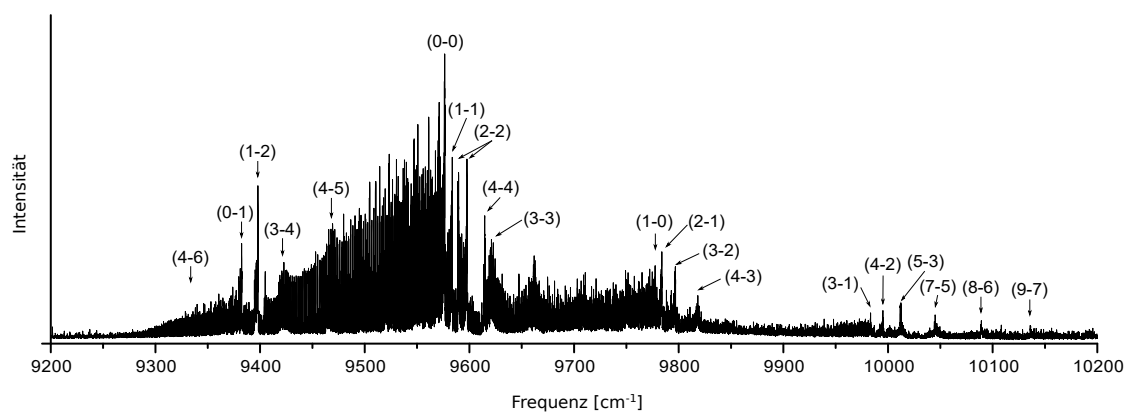
Wie bei der KCa-Auswertung werden Spektren der thermischen Emission und LIF-Spektren analysiert, indem sie mit einer Simulation verglichen werden. Da in den LIF-Experimenten mehrere Störungen des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes beobachtet werden konnten, wird anschließend eine Entstörung durchgeführt.

## 5.1 Spektrum der thermischen Emission

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Spektrum der thermischen Emission von LiCa wurde im Vergleich zum Spektrum in [Ste13] mit einer höheren Auflösung ( $0,02\text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen. Der Vergleich beider Spektren zeigt keine signifikante Veränderung der Linienbreite, jedoch ein glatteres Linienprofil. Aufgrund der höheren Anzahl der gemittelten Spektren zeigt die neue Aufnahme ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis, welches die Bereiche des Spektrums mit niedriger Intensität deutlich verbessert. Ein weiterer Unterschied ist das Fehlen des Intensitätsuntergrunds in der neuen Aufnahme, was



**Abbildung 5.1:** Beobachtete Energieniveaus des Grundzustands  $1^2\Sigma^+$  und des angeregten Zustands  $2^2\Sigma^+$  von LiCa. Schwarz-weiße Symbole stehen für Messwerte aus [Iva11] und [Ste13], rote und blaue Symbole bezeichnen neue Messwerte dieser Arbeit.



**Abbildung 5.2:** Spektrum der thermischen Emission von LiCa mit gekennzeichneten Bandenköpfen

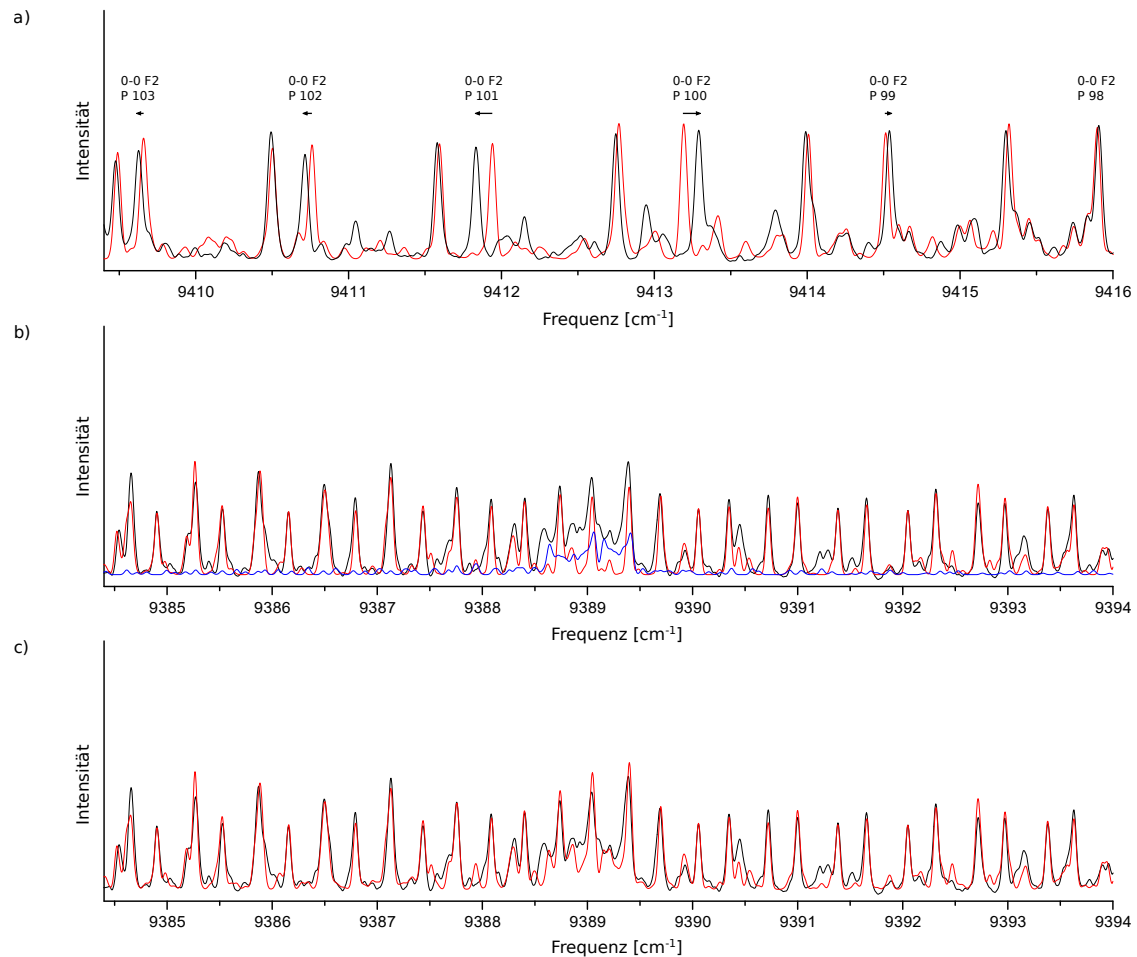
beim Vergleichen des aufgenommenen Spektrums mit der Simulation von großem Vorteil ist.

In Abb. 5.2 ist das aufgenommene Spektrum der thermischen Emission von LiCa mit gekennzeichneten Bandenköpfen dargestellt. Die Banden (0–0) und (1–1) sind rot abschattiert und haben bei höheren Rotationsquantenzahlen eine Wendestelle, die jedoch wegen geringer Linienintensität kaum bemerkbar ist. Bei der ebenfalls rot abschattierten (2–2)-Bande dagegen ist der Wendepunkt bei  $N = 72$  und ist deutlich im Spektrum zu erkennen. Daher ist diese Bande in Abb. 5.2 mit zwei Pfeilen markiert. Bei der (3–3)-Bande bildet sich im R-Zweig kein Bandenkopf, sondern eine deutliche Intensitätserhöhung durch Überlappung der Linien, jedoch ohne eine Kante, da der Zweig nicht umkehrt. Die (4–4)-Bande ist blau abschattiert und hat ihren Bandenkopf im P-Zweig. Die Bandenköpfe ab  $v' > 4$  wurden mithilfe der extrapolierten Simulation zugeordnet.

Zuerst wurde eine Simulation mit Potenzialen bzw. Dunham-Parametern aus [Iva11] und [Ste13] erstellt und mit der Aufnahme der thermischen Emission verglichen, um neue Linien zu identifizieren. Im Laufe der Linienzuordnungen wurde die Rotationsleiter erweitert und neue Dunham- und  $2^2\Sigma^+$ -Potenzialparameter gefittet. Dabei wurden Bereiche mit verschobenen Linien entdeckt. Als ein Beispiel für solche Verschiebungen ist der P-Zweig der (0–0)-Bande in Abb. 5.3 a) gezeigt. (Das im Bild dargestellte simulierte Spektrum (rot) ist mit den endgültigen Potenzialen berechnet.) Ab der Linie P99 der  $F_2$ -Komponente wird die Verschiebung der gemessenen Linie (schwarz) gegen die berechnete mit wachsendem  $N$  immer größer bis die Verschiebungsrichtung umkehrt und anschließend der Betrag der Verschiebung wieder abnimmt. Dies ist ein typisches Verhalten einer Störung, bei der ein anderer elektronischer Zustand mit seiner Rotationsstruktur diese Stelle kreuzt (siehe später Abschnitt 5.4). Dementsprechend müssen auch höhere Banden messbare Störungen enthalten.

Der Bereich des P-Zweigs mit  $92 < N' < 97$  in Abb. 5.3 a) gezeigten (0–0)-Bande ist mit dem Bandenkopf der (3–4)-Bande überlagert. Außerdem zeigen die späteren LIF-Experimente, dass die  $F_1$ -Komponente der (0–0)-Bande in diesem Bereich gestört ist, was eine sukzessive Zuordnung der Linien der thermischen Emission aufgrund der Verschiebungen und Intensitätsabnahmen zusätzlich erschwert. Vermutlich ist das der Grund, weshalb in [Ste13] die Zuordnung der (0–0)-Bande bei  $N' = 92$  endet.

Im Spektrum der thermischen Emission kann man auch Stellen finden, die mit dem in der Born-Oppenheimer-Näherung berechneten Isotopologenspektrum erklärt werden können. In Abb. 5.3 b) ist ein Spektrum der häufigsten Isotopenkombination  ${}^7\text{Li}{}^{40}\text{Ca}$  (90%) rot und der zweithäufigsten Kombination  ${}^6\text{Li}{}^{40}\text{Ca}$  (7%) blau dargestellt. Man erkennt, dass nur im Bereich zwischen  $9388,5\text{ cm}^{-1}$  und  $9389,5\text{ cm}^{-1}$  die Intensität von



**Abbildung 5.3:** a) Verschiebungen zwischen Simulation (rot) und Aufnahme (schwarz) zeigen Störungen. b) Simulation von <sup>7</sup>Li<sup>40</sup>Ca (rot) und Isotopolog <sup>6</sup>Li<sup>40</sup>Ca (blau) in der Born-Oppenheimer-Näherung im Vergleich zur Aufnahme (schwarz). An dieser Stelle kann man das zweithäufigste Isotopolog deutlich im aufgenommenen Spektrum erkennen. c) Verbesserung der Simulation (rot) durch Berücksichtigung beider Isotopologe.

${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  den größten Beitrag liefert. Dort ist auch im aufgenommenen Spektrum eine sonst nicht zu erklärende Intensität zu finden. Die Berücksichtigung der Isotopologie von LiCa verbessert die Simulation an einigen Stellen im Spektrum deutlich, wie in Abb. 5.3 c) gezeigt ist. Da jedoch Störungen beobachtet werden und die Spin-Bahn-Wechselwirkung in der Simulation nicht berücksichtigt wird, stimmt das simulierte Spektrum nicht überall gleich gut mit dem gemessenen überein.

Durch Vergleichen des simulierten Spektrums mit dem aufgenommenen können passende Spektralbereiche der höheren Banden ausgewählt und in LIF-Experimenten gezielt untersucht werden.

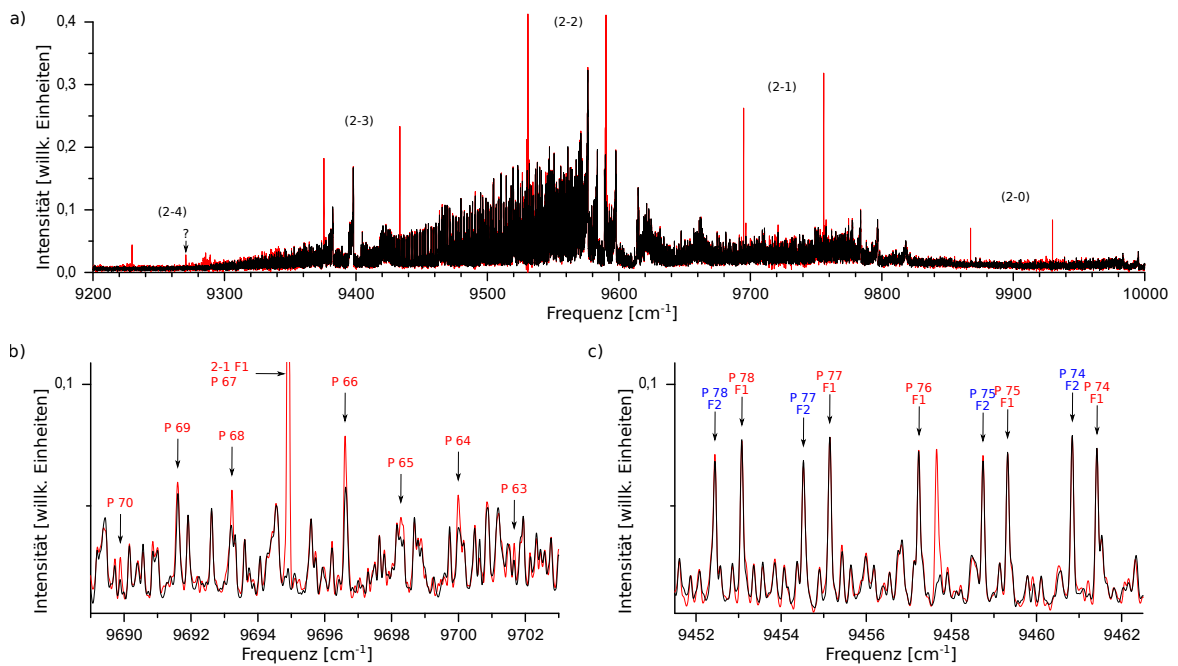
## 5.2 Auswertung von Spektren der laserinduzierten Fluoreszenz

Die Auswertung der LIF-Spektren erfolgt analog zur beschriebenen Vorgehensweise bei KCa. Da bei LiCa kein großer oder zeitlich variierender Intensitätsuntergrund im Spektrum vorhanden ist, verläuft das Identifizieren der Fluoreszenz durch Vergleich eines LIF-Spektrums mit der thermischen Emission deutlich einfacher als bei KCa. Außerdem wurden an einem Versuchstag ein bis zwei Vergleichsspektren der thermischen Emission unter gleichen Temperaturbedingungen wie bei der LIF-Aufnahme gemacht, um bei Vergleichen der Spektren auch sehr kleine Intensitätserhöhungen, die von der Fluoreszenz stammen, von denen, die aufgrund größeren Temperaturschwankungen entstehen, unterscheiden zu können.

Da der Grundzustand bekannt ist, können den P-R-Paaren in den LIF-Spektren auch aufgrund ihres Abstandes die Quantenzahlen  $N'$ ,  $N''$  und  $v''$  zugeordnet werden. Dies ist besonders bei den Linien hilfreich, die durch Störungen im angeregten Zustand verschoben werden, da der P-R-Abstand nur vom Grundzustand abhängt und von Störungen unberührt bleibt.

Ein Beispiel für ein LIF-Spektrum ist in Abb. 5.4 gezeigt. Hier wird die P67- $F_1$ -Linie der (2-2)-Bande bei  $9530,8435\text{ cm}^{-1}$  angeregt, wobei die Fluoreszenz (rot) in fünf Banden zu erkennen ist (a). Die R-Linie der (2-4)-Bande liegt im verrauschten Bereich um  $9285\text{ cm}^{-1}$ . Solche Rauschstellen tauchen im gleichen Abstand links und rechts von der Laserfrequenz in den LIF-Spektren auf. Sie sind auf Streulichteffekte zurückzuführen, da eine Abdeckung der in der Umgebung stehenden Gegenstände oder eine kleine Änderung der Laserstrahlposition sich auf die Intensität des Rauschens auswirkt. Für die Fluoreszenzlinie bei  $9270,7\text{ cm}^{-1}$  konnte keine Zuordnung gefunden werden. Die zu dieser Linie





**Abbildung 5.4:** Spektrum der thermischen Emission von LiCa (schwarz) und ein LIF-Spektrum (rot) mit einer Laseranregung bei  $9530,8435 \text{ cm}^{-1}$ . a) Progression der fluoreszierenden P-R-Paare b) Vergrößerung der Stelle mit Fluoreszenz der P67- $F_1$ -Linie der (2-1)-Bande, wobei mehrere Satelliten zu erkennen sind. c) Vergrößerung der Stelle mit einer Fluoreszenzlinie, die als P70- $F_2$ -Linie der (0-0)-Bande des Isotopologs  ${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  identifiziert wird. Die beschrifteten Linien gehören zur (0-0)-Bande des Hauptisotopologs  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$ , wobei die Linie P76- $F_2$  gestört ist.

zugehörige R-Linie liegt vermutlich im verrauschten Bereich.

Im Gegensatz zu KCa, kann man in den LIF-Spektren von LiCa oft mehrere Stoßsatelliten erkennen, wie in Abb. 5.4 b) gezeigt ist. Sie helfen besonders bei der F-Zuordnung der gestörten Linien, die wegen der großen Verschiebungen keinem klaren Muster folgen, da die Satelliten bei verschiedenen  $N$  einer gemeinsamen  $F$ -Komponente auftreten.

Die größeren Linien in Abb. 5.4 c) gehören zur (0–0)-Bande, wobei die P76- $F_2$ -Linie im Spektrum fehlt bzw. eine niedrige Intensität sowie eine Verschiebung aufweist, was auf eine weitere Störung hindeutet.

Die Frequenzen der Laseranregung und der in c) gezeigten Fluoreszenzlinie passen zu dem simulierten P70-R68- $F_2$ -Paar der (0–0)-Bande des Isotopologs  ${}^6\text{Li}{}^{40}\text{Ca}$ , wobei die simulierten Linien um etwa  $0,07\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen hin verschoben sind. Eine ähnlich große Verschiebung ist auch in Abb. 5.3 b) zu beobachten. Außerdem konnten in den LIF-Experimenten einige Fluoreszenzlinien des dritthäufigsten (ca. 2%) Isotopologs  ${}^7\text{Li}{}^{44}\text{Ca}$  beobachtet werden. Die Simulation wird durch die Berücksichtigung auch dieser Moleküle an einigen Stellen merklich verbessert.

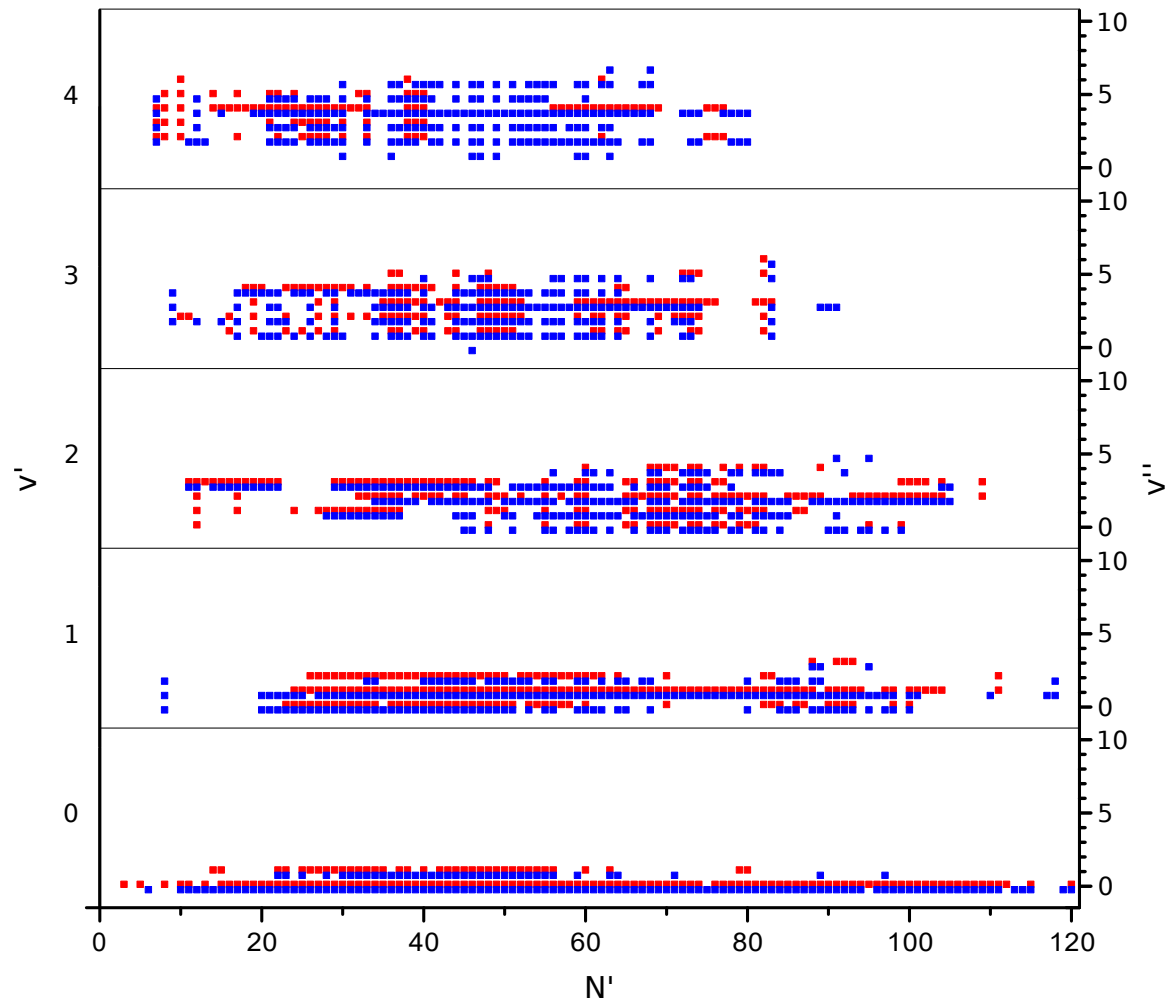
Wie bei KCa werden Linienzuordnungen, neue Fits, neue Simulationen des thermischen Spektrums und Aufnahme neuer LIF-Spektren parallel durchgeführt. Es wird versucht, besonders die gestörten Stellen lückenlos zu vermessen.

In welchen Banden die Linien gemessen wurden, ist in Abb. 5.5 abgebildet. Die meisten Anregungen wurden in Banden mit  $v' = v''$  durchgeführt, wobei mehrere Progressionen detektiert wurden. Einige Bereiche des thermischen Spektrums waren frei von starken Überlagerungen und die Linienzuordnung konnte ohne LIF-Experimenten gefunden werden.

### 5.3 Dunham- und Potenzialfit

Die für den Dunham- und Potenzialfit verwendeten beobachteten Energieniveaus sind in Abb. 5.1 dargestellt. Die Daten aus [Iva11], die hohe Vibrationsniveaus des Grundzustands enthalten, wurden in Form von Frequenzdifferenzen im Fit verwendet, da sie aus Messungen mit höheren elektronischen Zuständen stammen und nicht zum hier untersuchten  $1^2\Sigma^+ - 2^2\Sigma^+$ -Übergang gehören. Diese spielen nur für den Fit des Grundzustands eine Rolle, der aufgrund einer deutlichen Erweiterung der Rotationsleiter neu gefittet wird.

Die für den  $2^2\Sigma^+$ -Zustands-Fit verwendete Daten setzen sich wie folgt zusammen: 772 Linien aus der Analyse von A. Stein [Ste13], 2593 neue Linien und 1515 neue Frequenzabstände, die in dieser Arbeit gemessen wurden.



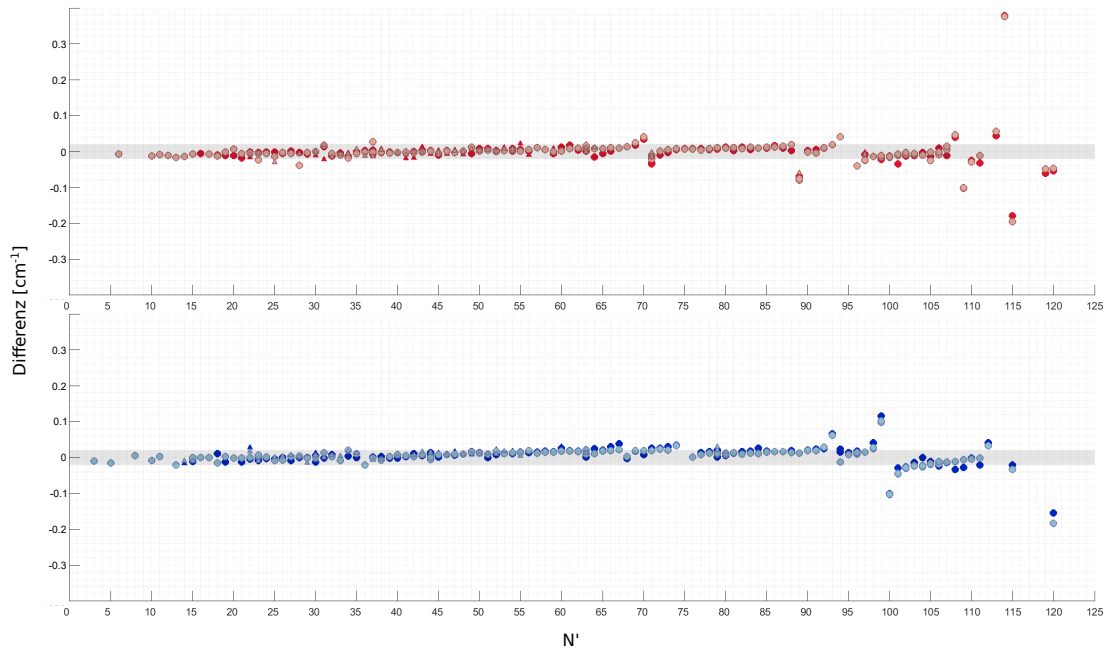
**Abbildung 5.5:** Alle zugeordneten Linien mit  $v' - v''$  des Übergangs  $1^2\Sigma^+ - 2^2\Sigma^+$  von LiCa in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl  $N'$ .  $F_1$ -Linien sind rot markiert und  $F_2$ -Linien blau.

## 5 Analyse der Messdaten von LiCa

Die Parameter der analytischen Potenziale für die Zustände  $1^2\Sigma^+$  und  $2^2\Sigma^+$  sind in Tabelle 5.1 gegeben. Die Dunham-Koeffizienten sind im Anhang in Tabelle 7.1 zu finden. Die für diese Fits verwendeten Daten enthalten die endgültigen Quantenzahluordnung der Linien. Bei einigen Linien konnte erst nach der Entstörung die  $F$ -Komponentenzugehörigkeit bestimmt werden. Der Fit des Grundzustandes wurde im Gegensatz zu KCa bei LiCa getrennt vom angeregten Zustand durchgeführt, da die Energielevels des angeregten Zustandes im Datensatz zum Teil einem anderen elektronischen Zustand angehören und zum Teil gestört sind.

	$1^2\Sigma^+$	$2^2\Sigma^+$
	$R < R_{\text{inn}} = 2,748 \text{ \AA}$	$R < R_{\text{inn}} = 3,043 \text{ \AA}$
$A^*$	$-0,22319425 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,80949396 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B^*$	$0,19935565 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$	$0,19000407 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
	$R_{\text{inn}} \leq R \leq R_{\text{out}} = 7,44 \text{ \AA}$	$R_{\text{inn}} \leq R \leq R_{\text{out}} = 4,2 \text{ \AA}$
$b$	$-0,15$	$-0,58$
$R_{\text{m}}$	$3,35585590 \text{ \AA}$	$3,48439174 \text{ \AA}$
$a_0$	$0 \text{ cm}^{-1}$	$9572,0025 \text{ cm}^{-1}$
$a_1$	$0,127045221251636953 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$	$-0,913233561626637602 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$0,294671696200877923 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0,776276528301419967 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$-0,252726745094845428 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0,977383376737374601 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-0,584978069034183209 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0,997898297158484820 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$-0,270878988081350981 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0,679966776332960762 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$0,628572898258076821 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$0,100025172994096761 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$0,335764679644165968 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$	
$a_8$	$0,923991686048774165 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$	
$a_9$	$-0,952246430289547541 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$	
$a_{10}$	$-0,915950422752784938 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$	
$a_{11}$	$0,607913090970919095 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$	
$a_{12}$	$0,411667165603895709 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$	
$a_{13}$	$-0,732720501994001269 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$	
$a_{14}$	$0,360362905560165420 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$	
	$R_{\text{out}} < R$	$R_{\text{out}} < R$
$U_{\infty}$	$2605,6706 \text{ cm}^{-1}$	$17507,8550 \text{ cm}^{-1}$
$C_6[\text{Mit03}]$	$0,82000000 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$	$0,59951158 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$C_8^*$	$0,21712220 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$	$0,45414526 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
$C_{10}^*$	$0,225401169 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$	$-0,15372364 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$
	for all R	
$\gamma_{00}$	$0,3316 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$	$0,11541 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\gamma_{10}$	$-0,2139 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$-0,2940 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

**Tabelle 5.1:** Analytische Darstellungen der Zustände  $1^2\Sigma^+$  und  $2^2\Sigma^+$  von LiCa. Parameter mit einem Stern gewährleisten eine glatte Extrapolation des Potenzials bei  $R_{\text{inn}}$  and  $R_{\text{out}}$ .  $U_{\infty}$  bildet die Dissoziationsasymptote.



**Abbildung 5.6:** Differenzen zwischen beobachteten und mit Potenzialen aus Tabelle 5.1 berechneten Frequenzen von LiCa für  $v' = 0$ . Der graue Balken um  $0 \text{ cm}^{-1}$  repräsentiert die experimentelle Unsicherheit. Im oberen Bild sind  $F_1$ -Linien dargestellt und im unteren  $F_2$ . Hellere bzw. dunklere Symbole bezeichnen P- bzw. R-Linien.

In den Fit des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes werden die gestörten Linien mit einer höheren Unsicherheit aufgenommen, da noch keine Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung stattfindet. Von den in dieser Arbeit gemessenen 2593 Linien, werden 1488 als gestört betrachtet. Die gestörten Stellen kann man deutlich an den Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Linienfrequenzen erkennen. Diese Differenzen sind in Abhängigkeit von den Rotationsquantenzahlen des angeregten Zustandes für  $v' = 0$  in Abb. 5.6 dargestellt. Der obere Graph mit roten Symbolen beschreibt die  $F_1$ -Komponente und der untere mit blauen Symbolen die  $F_2$ -Komponente. Die Linien bis  $N' = 92$  (vgl. Abb. 5.1) wurden bereits in [Ste13] beobachtet und Stellen mit  $N' = 70-71$  bei  $F_1$  und  $N' = 67-68$  bei  $F_2$ , die auf Störungen hindeuten, werden erwähnt, jedoch als Messabweichungen behandelt. Die Störstelle bei  $N' = 99-100$  in der  $F_2$ -Komponente (vgl. Abb. 5.3 a)) ist dagegen deutlich zu erkennen. Man erkennt außerdem, dass vor (bezüglich der Rotationsleiter) einer größeren Störung eine kleinere scharfe Störung liegt. Beispielsweise ist nur eine Linie der  $F_1$ -Komponente mit  $N' = 89$  betroffen, während die darauffolgende Störung den  $N'$ -Bereich  $93-97$  einnimmt. Das gleiche ist bei der  $F_2$ -Komponente zu sehen:

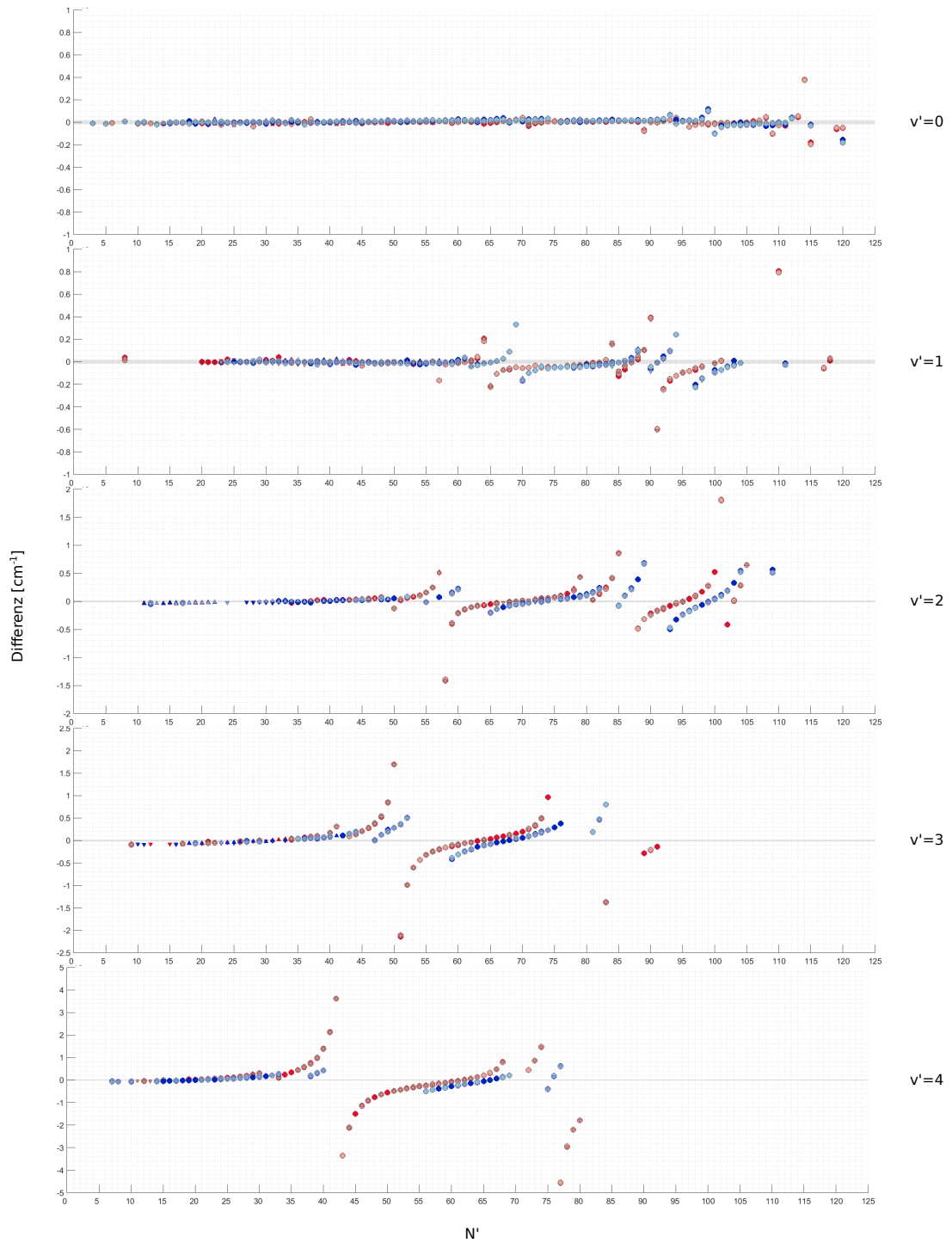
Nach der Störung mit  $N' = 92 - 94$  kommt ein gestörter Bereich mit  $N' = 98 - 102$ . Das sind die Stellen, die von den  ${}^2\Pi_{3/2}$ - bzw.  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zuständen gekreuzt werden, wobei zuerst die  $F_1$ - und ein paar Rotationsquantenzahlen weiter die  $F_2$ -Komponente betroffen wird. Man erkennt, dass mit wachsendem  $N$  die Stärke der Störung zunimmt, sodass ab  $N' = 108$  bei  $F_1$  und  $N' = 112$  bei  $F_2$  die von den beiden  ${}^2\Pi$ -Zuständen verursachten Störungen ineinander übergehen.

In Abb. 5.7 sind für alle gemessenen Linien die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Frequenzen bzw. Energien dargestellt. Man erkennt, dass das  $N'$ , bei dem die erste Störung auftaucht, niedriger ist, je höher die Vibrationsquantenzahl ist, wobei die Stör-Amplitude mit steigenden  $v'$  und  $N'$  zunimmt. Bei  $v' = 1$  sind zwei Gruppen von Störungen, die je den  ${}^2\Pi_{3/2}$ - und  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Kreuzungen entsprechen, gut erkennbar. Dabei konnten  $F_1$ -Linien zwischen  $N' = 20$  und  $N' = 101$  fast lückenlos gemessen werden, mit Ausnahme der stark gestörten Linie bei  $N' = 91$  und einer Linie bei  $N' = 99$ . Bei der  $F_2$ -Komponente konnten die ersten zwei Störungen vollständig gemessen werden, jedoch hat das nächste Störungspaar einige Lücken an den am stärksten gestörten Stellen. Die Form der Störung bezüglich der positiven und negativen Abweichung ist nicht immer symmetrisch. Z. B. kreuzt ein  ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand bei  $v' = 1$  die  $F_1$ -Komponente und stört dabei eine Linie bei  $N' = 57$ , während derselbe Zustand symmetrisch die  $F_2$ -Komponente bei  $N' = 61$  und  $N' = 62$  stört.

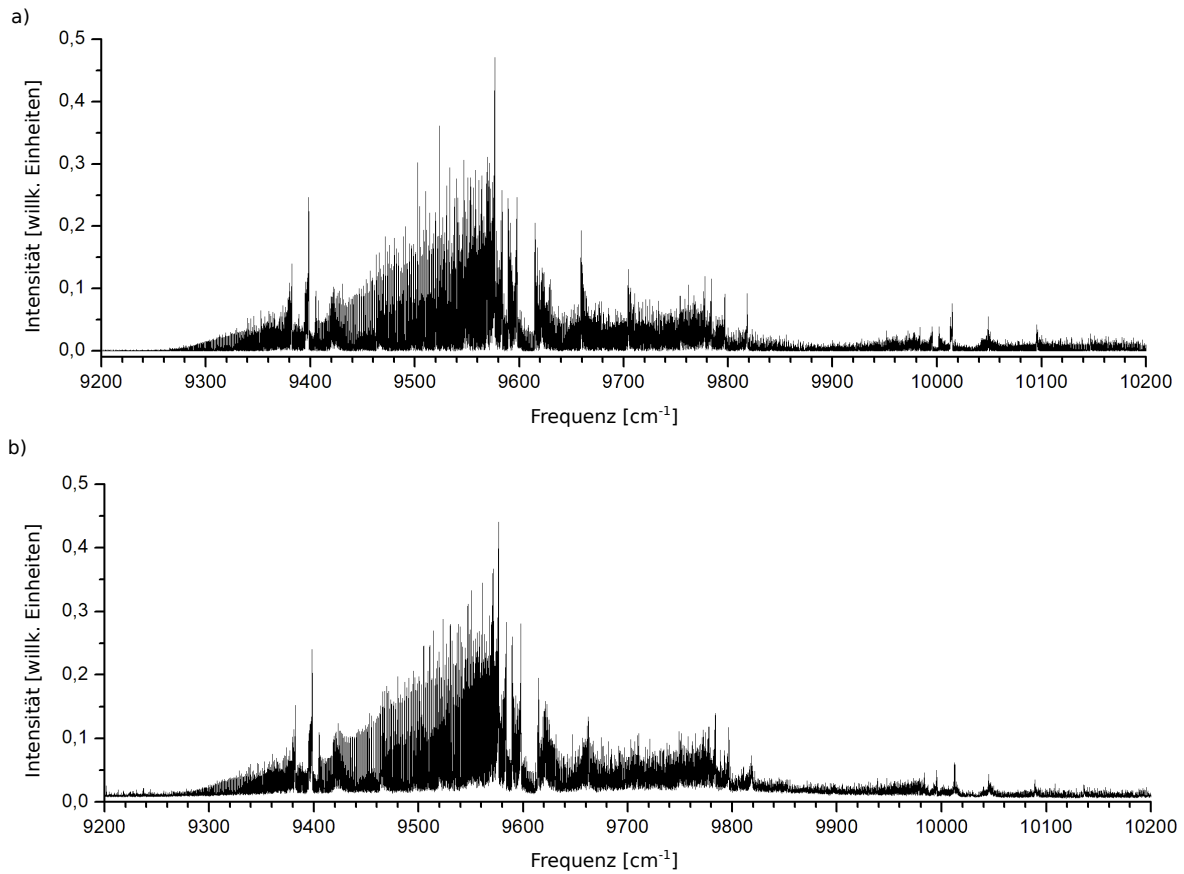
Bei  $v' = 2$  konnten auch zwei Störungsgruppen beobachtet werden. Die erste  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Störung bei der  $F_1$ -Komponente konnte vollständig vermessen werden, während die anderen Störstellen Lücken in der Mitte aufweisen.

Bei  $v' = 3$  und  $v' = 4$  sind die ersten  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Störungen der  $F_1$ -Komponente lückenlos aufgenommen worden. Die  ${}^2\Pi_{3/2}$ -Störungen, sowie gestörte Linien der  $F_2$ -Komponente enthalten teilweise große Lücken. Von den nächsten Störungen wurden nur die linken Flanken und einzelne Bereiche gemessen. Bei den Linien dieser von der Gesamtstruktur abgeschnittenen Bereiche konnte die F-Zuordnung erst nach der Entstörung getroffen werden.

In Abb. 5.8 sind ein mit den Potenzialen aus Tabelle 5.1 berechnetes Spektrum der thermischen Emission (a) und das aufgenommene Spektrum (b) gezeigt. Dabei werden in der Simulation Linien bis  $v' = 9$ ,  $v'' = 19$  und  $N = 125$  berücksichtigt. Man erkennt, dass das Gesamtbild der Intensitätsverteilung der Simulation gut mit der Aufnahme übereinstimmt. Die Unterschiede in der Intensität einzelner Linien beruhen auf der Überlagerung mit den Linien, die wegen der Störung verschoben sind.

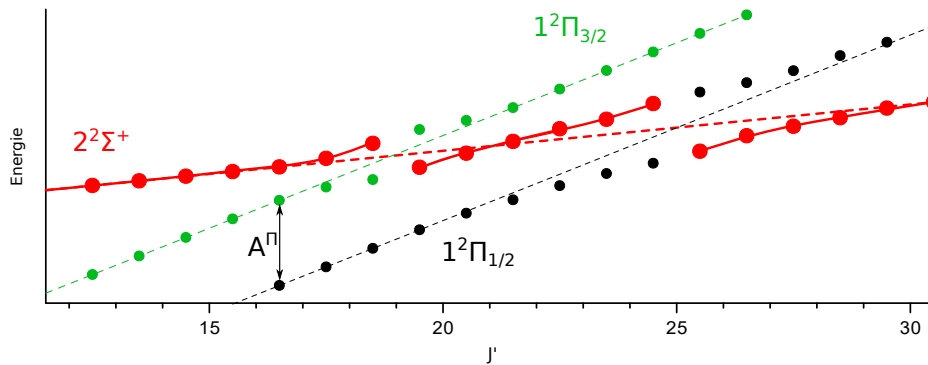


**Abbildung 5.7:** Differenzen zwischen beobachteten und mit Potenzialen aus Tabelle 5.1 berechneten Frequenzen von LiCa. Der graue Balken um  $0 \text{ cm}^{-1}$  repräsentiert die experimentelle Unsicherheit.  $F_1$ -Linien sind rot und  $F_2$  blau dargestellt. Hellere bzw. dunklere Symbole bezeichnen P- bzw. R-Linien.



**Abbildung 5.8:** Simulation (a) und Aufnahme (b) des Spektrums der thermischen Emission von LiCa. Für die Simulation werden Linien bis  $v' = 9$ ,  $v'' = 19$  und  $N = 125$  mithilfe von Potenzialen (Tabelle 5.1) berechnet.





**Abbildung 5.9:** Bei einer lokalen Störung kommt es an der Kreuzung von zwei gekoppelten Zuständen  $2^2\Sigma^+$  (rot) und  $2^2\Pi$  (schwarz bzw. grün) zu Verschiebungen der Energieniveaus (Punkte) gegenüber der Energien ohne Kopplung (gestrichelte Linien).

## 5.4 Entstörung

Bei der Analyse des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes von LiCa konnten mehrere lokale Störungen beobachtet werden. Diese entstehen an den Kreuzungen der Energieleiter der  $1^2\Pi_{3/2}$ - und  $1^2\Pi_{1/2}$ -Zustände mit den Energieleitern der  $2^2\Sigma^+$ -Zuständen. Die Kopplungen zwischen diesen Zuständen sind im Abschnitt 2.4 im Hund'schen Kopplungsfall (a) beschrieben.

Als Beispiel für eine lokale Störung ist in Abb. 5.9 ein  $2^2\Sigma^+$ -Zustand (rot) dargestellt, der von einem  $2^2\Pi_{3/2}$ - (grün) und einem  $2^2\Pi_{1/2}$ -Zustand (schwarz) gekreuzt werden. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Energieleiter der nicht wechselwirkenden Zustände. Je kleiner der energetische Abstand und je größer die Kopplungsstärke zwischen zwei Zuständen, desto größer ist die Verschiebung der Energieniveaus weg von der Kreuzung. Wie die Ab-initio-Rechnungen [Gop13] zeigen, ist die Rotationskonstante des  $1^2\Pi$ -Zustandes größer als von  $2^2\Sigma^+$ . Daher haben die  $1^2\Pi$ -Energieleiter eine höhere Steigung und kreuzen  $2^2\Sigma^+$ -Niveaus von unten. Dementsprechendes Verhalten ist an den gemessenen Energieverschiebungen (Abb. 5.7) zu erkennen, da bei steigendem  $J$  bzw.  $N$  die gemessenen Linien zuerst zu höheren und dann zu niedrigeren Energien im Bezug auf Rechnung verschoben werden. Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung liegt der  $2^2\Pi_{3/2}$ -Zustand um die Energie  $A^\Pi$  über dem Zustand  $2^2\Pi_{1/2}$  und kreuzt die  $2^2\Sigma^+$ -Energieleiter bei einem niedrigeren  $J$ . Die  $1^2\Pi$ -Zustände koppeln mit dem  $2^2\Sigma^+$ -Zustand über die Rotationswechselwirkung (Abschnitt 2.4.1) und der  $1^2\Pi_{1/2}$ -Zustand zusätzlich über die Spin-Bahn-Wechselwirkung (Abschnitt 2.4.2), wodurch die  $1^2\Pi_{1/2}$ -Störung stärker und über einen größeren  $J$ -Bereich verteilt ist. Auch dieses ist an den Messungen in Abb. 5.7 zu erkennen.

Da die Rotationskonstante des  ${}^2\Sigma^+$ -Zustandes größer als der bisher ermittelte Betrag der Spin-Rotationskonstanten ist, liegt für festes  $J$  die  $F_2$ -Komponente immer energetisch höher als die  $F_1$ -Komponente. Dies kann man am leichtesten erkennen, wenn man die Energien im Schema des Hund'schen Kopplungsfalls (b) rechnet. Deswegen bekommt die erste in der  $J$ -Leiter auftretende Störung die Zuordnung  $F_1$ . Damit ist die bisherige Willkür der  $F$ -Zuordnung aufgelöst und die anfängliche Wahl erweist sich als die endgültige und die Konstante  $\gamma_\Sigma$  ist positiv.

Die Matrix des Hamiltonoperators für die gekoppelten  ${}^2\Sigma^+$ - und  ${}^2\Pi$ -Zustände ist im Abschnitt 2.4.4 gegeben. Zuerst werden geeignete Fitparameter zur Beschreibung der  ${}^2\Sigma^+$ - und  ${}^2\Pi$ -Zustände und deren Kopplung ermittelt (siehe Abschnitt 5.4.1) und die zu berücksichtigten Vibrationszustände gewählt. Die Matrizen werden für jeden gemessenen Energiezustand mit Quantenzahl  $J$  und Parität e/f aufgestellt und diagonalisiert und die Summe der quadratischen Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Energieniveaus in einem nichtlinearen Fit minimiert. Als Datensatz für den Entstörungsfit werden aus den gemessenen Linien mithilfe des Grundzustandspotenzials aus Tabelle 5.1 Energien von  ${}^2\Sigma^+$  berechnet. Dabei wird bei mehreren vorhandenen Messungen einer Linie der Mittelwert der Energien verwendet. Somit wird aus den Beobachtungen des  ${}^2\Sigma^+$ -Zustandes hinsichtlich der Lage und Stärke der Störungen eine Beschreibung des  ${}^2\Pi$ -Zustandes gewonnen.

### 5.4.1 Parameter für die Entstörung

Hier ist nochmals der Hamiltonoperator aus dem Abschnitt 2.4.4, der die Kopplungen von  ${}^2\Sigma^+$ - und  ${}^2\Pi$ -Zuständen enthält:

	$ {}^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma\rangle$	$ {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v'_\Pi\rangle$	$ {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v''_\Pi\rangle$
$\langle{}^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma $	$E_{Dun}^\Sigma(v) \mp B_v^\Sigma(J + 1/2) - \gamma_\Sigma/2(1 \mp (J + 1/2))$	$p/2 V_{vv'}^{\Sigma\Pi}(A^{\Sigma\Pi} - \gamma_{\Sigma\Pi} + 2B^{\Sigma\Pi}[1 \mp (J + 1/2)])$	$\frac{-p V_{vv''}^{\Sigma\Pi} B^{\Sigma\Pi}}{\sqrt{J(J+1) - 3/4}}$
$\langle{}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v'_\Pi $	$p/2 V_{vv'}^{\Sigma\Pi}(A^{\Sigma\Pi} - \gamma_{\Sigma\Pi} + 2B^{\Sigma\Pi}[1 \mp (J + 1/2)])$	$E_{Dun}^\Pi(v') - 1/2 A_v^\Pi - 1/2 \gamma_\Pi$	$(V^\Pi \gamma_\Pi/2 - B_{v'v''}^\Pi) \cdot \sqrt{J(J+1) - 3/4}$
$\langle{}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v''_\Pi $	$\frac{-p V_{vv''}^{\Sigma\Pi} B^{\Sigma\Pi}}{\sqrt{J(J+1) - 3/4}}$	$(V^\Pi \gamma_\Pi/2 - B_{v'v''}^\Pi) \cdot \sqrt{J(J+1) - 3/4}$	$E_{Dun}^\Pi(v'') + 1/2 A_v^\Pi - 1/2 \gamma_\Pi$

Man erkennt, dass einige Parameter in dem Hamiltonoperator immer zusammen stehen, weswegen es nicht möglich ist, sie einzeln in einem Fit zu bestimmen. In dem Matrixelement  $\langle {}^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma | \mathbf{H} | {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v'_\Pi \rangle$  kommen der Parameter  $p$  und das Überlappintegral  $V^{\Sigma\Pi}$  nur als Produkt in der Matrix vor. Die Differenz der Spin-Bahn- und Spin-Rotation-Parameter  $A^{\Sigma\Pi} - \gamma_{\Sigma\Pi} =: d_{\Sigma\Pi}$  kann zusammengefasst werden, da beide gleiche Quantenzahlabhängigkeit haben und im Fit nicht unterscheidbar sind. Somit werden mit den Überlappintegralen eigentlich die Parameter

$$\tilde{V}_{vv'}^{\Sigma\Pi} := p V_{vv'}^{\Sigma\Pi} d_{\Sigma\Pi} \quad (5.1)$$

gefittet, die dadurch eine neue Bedeutung und Dimension bekommen. Für den zweiten Term in diesem Matrixelement

$$\begin{aligned} pV_{vv'}^{\Sigma\Pi} B^{\Sigma\Pi_{1/2}} [1 \mp (J + 1/2)] &= \tilde{V}_{vv'}^{\Sigma\Pi} \frac{B^{\Sigma\Pi_{1/2}}}{d_{\Sigma\Pi}} [1 \mp (J + 1/2)] \\ &= \tilde{V}_{vv'}^{\Sigma\Pi} \tilde{B}^{\Sigma\Pi} [1 \mp (J + 1/2)] \end{aligned}$$

wird statt der Rotationskonstante  $B^{\Sigma\Pi}$  effektiv das Verhältnis

$$\frac{B^{\Sigma\Pi_{1/2}}}{d_{\Sigma\Pi}} =: \tilde{B}^{\Sigma\Pi} \quad (5.2)$$

gefittet. Da für jede Kombination von  $v_\Sigma$  und  $v'_\Pi$  ein eigenes Überlappintegral  $\tilde{V}_{vv'}^{\Sigma\Pi}$  gefittet wird, kann der Parameter  $\tilde{B}^{\Sigma\Pi}$   $v$  unabhängig von  $v$  bleiben.

Für den  ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand ändert sich das Überlappintegral für die gleichen Vibrationsquantenzahlen  $v_\Sigma$  und  $v'_\Pi$  nicht, da die beiden Potentiale sich nur um eine Energieverschiebung  $A_v^\Pi$  unterscheiden. Das Matrixelement  $\langle {}^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma | \mathbf{H} | {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v'_\Pi \rangle$  kann unter Verwendung der Formeln 5.1 und 5.2 geschrieben werden als

$$\begin{aligned} -pV_{vv'}^{\Sigma\Pi} B^{\Sigma\Pi_{3/2}} \sqrt{J(J+1) - 3/4} &= -\tilde{V}_{vv'}^{\Sigma\Pi} \tilde{B}^{\Sigma\Pi} \frac{B^{\Sigma\Pi_{3/2}}}{B^{\Sigma\Pi_{1/2}}} \sqrt{J(J+1) - 3/4} \\ &= -\tilde{V}_{vv'}^{\Sigma\Pi} \tilde{B}^{\Sigma\Pi} \sqrt{J(J+1) - 3/4}. \end{aligned}$$

Somit hängt es vom Verhältnis der näherungsweise gleichen Rotationskonstanten  $B^{\Sigma\Pi}$  der Zustände  ${}^2\Pi_{3/2}$  und  ${}^2\Pi_{1/2}$  ab. Daher wird  $\frac{B^{\Sigma\Pi_{3/2}}}{B^{\Sigma\Pi_{1/2}}} = 1$  gesetzt.

In den Matrixeinträgen, die die Zustände  ${}^2\Pi_{1/2}$  und  ${}^2\Pi_{3/2}$  koppeln, kann bei dem Term  $(V^\Pi \gamma_\Pi / 2 - B_{vv'}^\Pi)$  angenommen werden, dass  $\gamma_\Pi$  viel kleiner als  $B^\Pi$  ist, wobei  $V^\Pi \leq 1$  gilt. Daher kann der Term  $V^\Pi \gamma_\Pi / 2$  vernachlässigt werden.

Die Energien der beiden  ${}^2\Pi$ -Zustände enthalten die gleichen Dunham-Reihen und unterscheiden sich nur um  $A^\Pi$ , daher kann der Beitrag von  $-1/2\gamma_\Pi$  nicht von der Dunham-Energie unterschieden werden und ist effektiv in  $Y_{00}^\Pi$  enthalten.

Jedes  $v$ -Niveau des  ${}^2\Pi$ -Zustandes führt zu unterschiedlichen Kopplungen und damit zu Energieverschiebungen des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes. Wenn die Überlappintegrale nicht zu stark variieren, nimmt die Kopplung mit größer werdendem Abstand zum gerade berechneten Zustand  $|\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma, J\rangle$  ab. Daher werden von den Zuständen  ${}^2\Pi_{1/2}$  und  ${}^2\Pi_{3/2}$  je zwei  $v$ -Niveaus, die am nächsten zu der  $2^2\Sigma^+$ -Energie liegen, betrachtet. Dabei werden nur Kopplungen zwischen den  ${}^2\Pi$ -Niveaus mit  $\Delta v = v_{2\Pi_{1/2}} - v_{2\Pi_{3/2}} = 0, \pm 1$  berücksichtigt. Die Kopplung erfolgt über das Matrixelement  $-B_{vv'}^\Pi \sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}$  mit der Rotationskonstante  $B_{vv'} = \langle v | \hbar^2 / (2\mu R^2) | v' \rangle$  im  ${}^2\Pi$ -Zustand. Um einen Ausdruck für das nichtdiagonale Element  $B_{vv'}$  zu finden, wird die Energie zweier benachbarter  $v$ -Zustände mit demselben  $J$  betrachtet:

	$ v\rangle$	$ v+1\rangle$
$\langle v $	$E^{\text{VIB}}(v) + \hbar^2 / (2\mu R^2) J(J+1)$	$\hbar^2 / (2\mu R^2) J(J+1)$
$\langle v+1 $	$\hbar^2 / (2\mu R^2) J(J+1)$	$E^{\text{VIB}}(v+1) + \hbar^2 / (2\mu R^2) J(J+1)$

Der Beitrag der Nichtdiagonalelemente zu der Energie kann mit dem Ausdruck

$$\frac{(\langle v | \hbar^2 / (2\mu R^2) | v+1 \rangle)^2 (J(J+1))^2}{E^{\text{VIB}}(v+1) - E^{\text{VIB}}(v)} = \frac{B_{vv+1}^2}{\omega} (J(J+1))^2 = Y_{02}(J(J+1))^2 \quad (5.3)$$

angenähert und mit dem Term 2. Ordnung der Dunham-Reihe identifiziert werden. Mit der Kratzer-Relation 2.19 lässt sich  $B_{vv'}^\Pi$  für  $v' = v+1$  approximieren:

$$B_{vv+1} \approx \sqrt{\frac{4B_e^3}{\omega}}, \quad (5.4)$$

mit dem Vibrationsabstand  $\omega = E^{\text{VIB}}(v+1) - E^{\text{VIB}}(v)$  zwischen den betrachteten  ${}^2\Pi_{1/2}$ - und  ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zuständen.

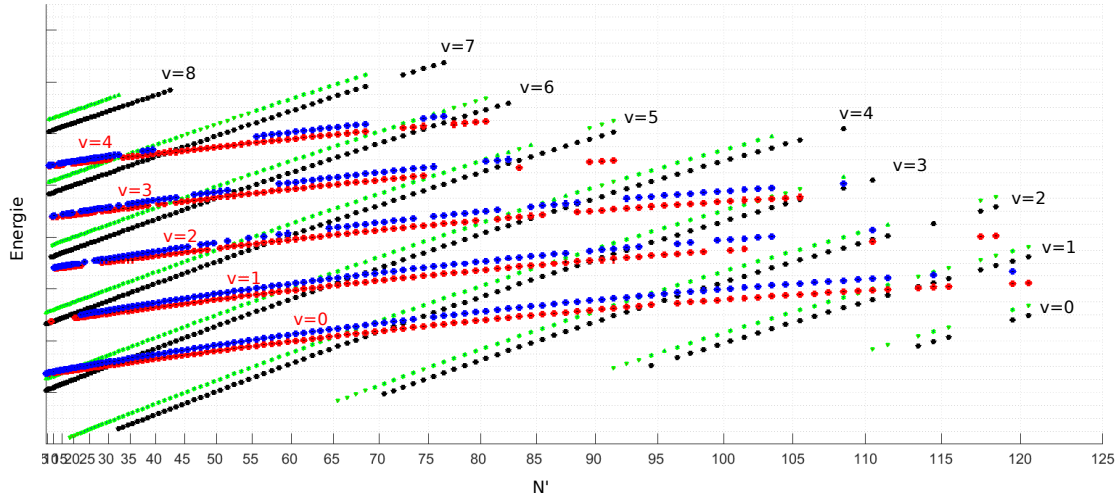
Damit ergibt sich die folgende Kopplungsmatrix:

	$ ^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma\rangle$	$ ^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v'_\Pi\rangle$	$ ^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v''_\Pi\rangle$	$ ^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v'''_\Pi\rangle$	$ ^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v''''_\Pi\rangle$
$\langle ^2\Sigma^{+e/f}, v_\Sigma  $	$E_{Dun}^\Sigma$ $\mp B_v^\Sigma(J + \frac{1}{2})$ $-\frac{\gamma_\Sigma}{2}(1 \mp (J + \frac{1}{2}))$	$\tilde{V}_{vv'}^{\Sigma\Pi}(1 + \tilde{B}^{\Sigma\Pi})$ $\cdot [1 \mp (J + \frac{1}{2})]$	$\tilde{V}_{vv''}^{\Sigma\Pi}(1 + \tilde{B}^{\Sigma\Pi})$ $\cdot [1 \mp (J + \frac{1}{2})]$	$-\frac{\tilde{V}_{vv'''}^{\Sigma\Pi} \tilde{B}^{\Sigma\Pi}}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$	$-\frac{\tilde{V}_{vv''''}^{\Sigma\Pi} \tilde{B}^{\Sigma\Pi}}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$
$\langle ^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v'_\Pi  $	$\tilde{V}_{vv''}^{\Sigma\Pi}(1 + \tilde{B}^{\Sigma\Pi})$ $\cdot [1 \mp (J + \frac{1}{2})]$	$E_{Dun}^\Pi - \frac{1}{2}A^\Pi$	0	$-\frac{B_{v'v''}^\Pi}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$	$-\frac{B_{v'v''''}^\Pi}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$
$\langle ^2\Pi_{\frac{1}{2}}^{e/f}, v''_\Pi  $	$\tilde{V}_{vv'''}^{\Sigma\Pi}(1 + \tilde{B}^{\Sigma\Pi})$ $\cdot [1 \mp (J + \frac{1}{2})]$	0	$E_{Dun}^\Pi - \frac{1}{2}A^\Pi$	$-\frac{B_{v''v''''}^\Pi}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$	$-\frac{B_{v''v''''}^\Pi}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$
$\langle ^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v'''_\Pi  $	$-\frac{\tilde{V}_{vv''''}^{\Sigma\Pi} \tilde{B}^{\Sigma\Pi}}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$	$-\frac{B_{v'v''''}^\Pi}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$	$-\frac{B_{v''v''''}^\Pi}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$	$E_{Dun}^\Pi + \frac{1}{2}A^\Pi$	0
$\langle ^2\Pi_{\frac{3}{2}}^{e/f}, v''''_\Pi  $	$-\frac{\tilde{V}_{vv''''}^{\Sigma\Pi} \tilde{B}^{\Sigma\Pi}}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$	$-\frac{B_{v'v''''}^\Pi}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$	$-\frac{B_{v''v''''}^\Pi}{\sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}}}$	0	$E_{Dun}^\Pi + \frac{1}{2}A^\Pi$

Sie wird für jeden gemessenen Zustand  $|^2\Sigma^{+e/f}, v, J\rangle$  berechnet und diagonalisiert. Dabei werden neben den Dunham-Koeffizienten der  $2^2\Sigma^+$ - und  $1^2\Pi$ -Zustände folgende Parameter gefittet:  $\gamma_\Sigma$  (mit  $v$ - und  $J$ -Abhängigkeit), die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $A^\Pi$  (mit  $v$ -Abhängigkeit) und  $B^{\Sigma\Pi}$  für den  $2^2\Pi_{1/2}$ -Zustand. Außerdem werden für jede Kreuzung zwischen den  $2^2\Sigma^+$ - und  $2^2\Pi$ -Zuständen ein Überlappintegral  $V_{vv'}^{\Sigma\Pi}$  und ggf. eine  $J$ -Abhängigkeit gefittet.

In Abb. 5.10 sind die Kreuzungen der Energieleitern der Zustände  $2^2\Sigma^+$  (rot  $F_1$ , blau  $F_2$ ) mit den Zuständen  $1^2\Pi_{1/2}$  (schwarz) und  $1^2\Pi_{3/2}$  (grün) dargestellt. Um die Kreuzungen besser erkennen zu können, wurde die Steigung der Darstellung geändert, indem von allen Energiewerten  $0,17 \cdot J(J+1)$  abgezogen wurde. Das ursprüngliche Bild ist im Anhang zu finden (Abb. 7.4). Da die tatsächliche Vibrationsquantenzahl der kreuzenden  $1^2\Pi$ -Zuständen nicht bekannt ist, wird hier mit  $v = 0$  angefangen. Später werden die Ergebnisse mit den Ab-initio-Rechnungen verglichen, um eine genauere  $v$ -Zuordnung einschätzen zu können. Für jede relevante Kreuzung gibt es ein Überlappintegral.

Um Anfangswerte für die Dunham-Parameter des  $1^2\Pi_{1/2}$ -Zustandes zu finden, wurde für die sieben Positionen der Störungen bei  $v = 0$  bis  $v = 2$  im  $2^2\Sigma^+$ -Zustand ein linearer Fit durchgeführt, da zu diesem Zeitpunkt die Störungen bei  $v = 3$  und  $v = 4$  noch nicht genug Messpunkten hatten. Danach wurde die Konstante für die Spin-Bahn-Wechselwirkung aus dem Abstand zwischen den Störungen abgeschätzt und



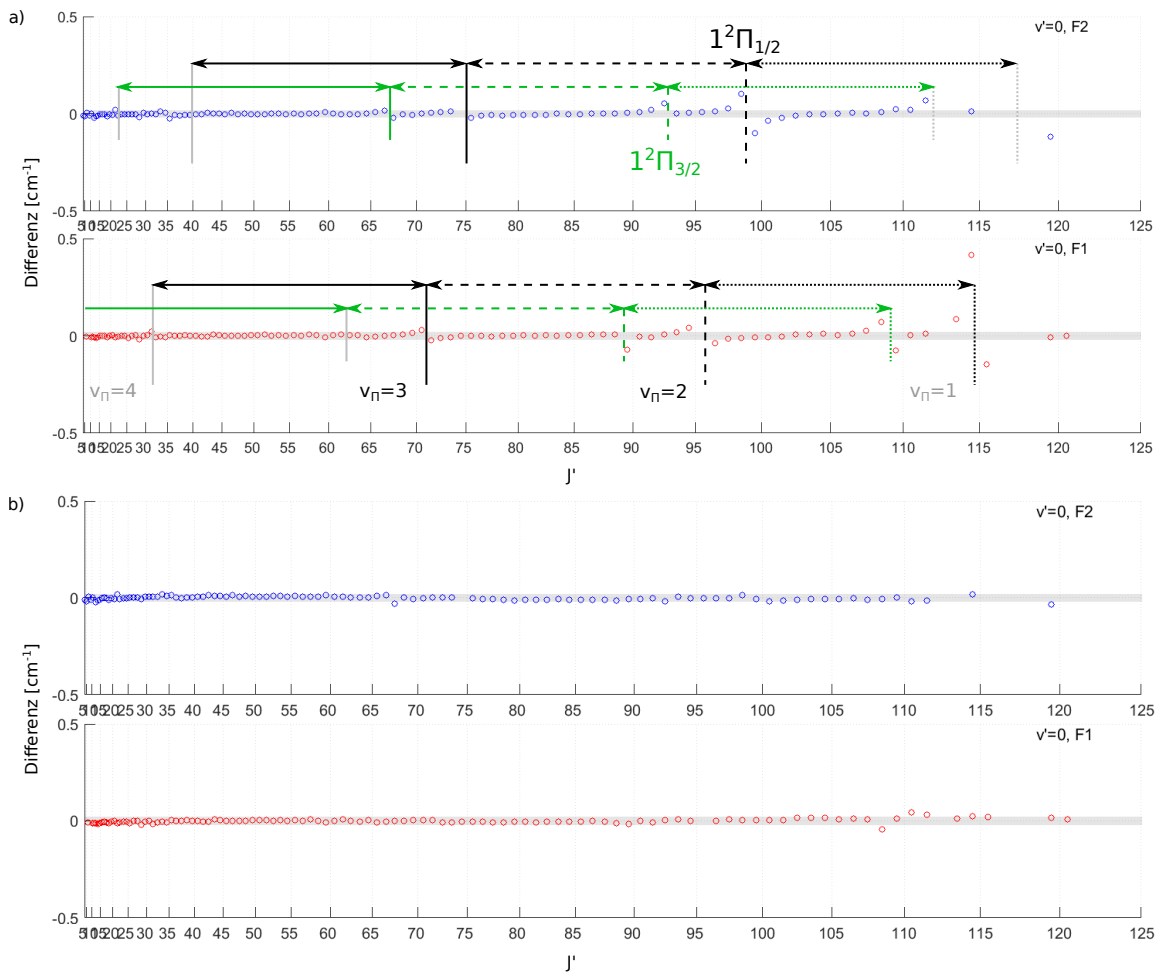
**Abbildung 5.10:** Energieleiter für die Zustände  $2^2\Sigma^+$  (rot  $F_1$ , blau  $F_2$ ),  $1^2\Pi_{1/2}$  (schwarz) und  $1^2\Pi_{3/2}$  (grün). Die Steigung wurde für eine bessere Sichtbarkeit der Kreuzungen geändert (siehe Text).

unter Berücksichtigung der entsprechenden Korrektur des gefitteten  $Y_{00}$ -Parameters in die Beschreibung der beiden  $1^2\Pi$ -Zustände aufgenommen.

### 5.4.2 Entstörung von $v = 0$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und mit den Dunham-Koeffizienten berechneten Energien des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes für  $v = 0$  sind in Abb. 5.11 a) dargestellt. Um die Energieabstände zwischen den Störungen besser vergleichen zu können, werden sie über  $J(J + 1)$  aufgetragen. Die Stellen der  $1^2\Pi_{1/2}$ -Störungen sind schwarz markiert und die Stellen der  $1^2\Pi_{3/2}$ -Störungen grün. Die Pfeile, die die Abstände zwischen den Störungen mit benachbarten  $v_{\Pi}$  anzeigen, sind im Bild für beide  $F$ -Komponenten gleich lang gezeichnet und geben in etwa den Vibrationsabstand im  $2^2\Pi$ -Zustand an. Die Lagen der erwarteten Störungen, die nicht aus dem Datensatz hervorgehen, sind mit grauen Linien abgeschätzt. Die Abstände zwischen den Kreuzungen mit  $v_{\Pi} = 2$  und  $v_{\Pi} = 3$  (gestrichelte Linien) sind etwas größer als die Abstände zwischen den Kreuzungen mit  $v_{\Pi} = 2$  und  $v_{\Pi} = 1$  (gepunktete Linie), was wahrscheinlich an den Rotationstermen höherer Ordnung liegt, die bei hohen  $J$  stärker zur Störung beitragen und die  $2^2\Sigma^+$ -Energieleiter krümmen.

Die Anfangswerte für die Dunham-Parameter des  $1^2\Pi$ -Zustandes kommen aus einem linearen Fit mit einer vereinfachten Dunham-Darstellung und liefern etwas andere



**Abbildung 5.11:** Differenz zwischen beobachteten und berechneten Energien für  $v = 0$  des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes von LiCa vor (a) und nach der Entstörung (b), aufgetragen über  $J(J + 1)$ . Störungen von  $1^2\Pi_{1/2}$  sind mit schwarzen und von  $1^2\Pi_{3/2}$  mit grünen Linien markiert.

Energien. Das führt dazu, dass die Kreuzungen mit dem  $2^2\Sigma^+$ -Zustand nicht ganz im gewünschten  $J$ -Intervall liegen. Die Dunham-Parameter wurden daher manuell korrigiert, sodass zuerst die vier  $2^2\Pi_{1/2}$ -Kreuzungen möglichst an den Stellen bei  $J = 70-71$ ,  $J = 75$ ,  $J = 95$  und  $J = 99-100$  liegen. Die Störung an der Stelle  $J = 114-115$  wird zunächst nicht berücksichtigt, um sich auf die Dunham-Koeffizienten niedriger Ordnung in  $J$  zu konzentrieren. Dann wird der Wert für den Parameter  $A^{\Pi}$  der Spin-Bahn-Kopplung so eingestellt, dass die drei  $2^2\Pi_{3/2}$ -Kreuzungen möglichst getroffen werden, mit der entsprechenden Korrektur des Parameters  $Y_{00}$  um  $\frac{1}{2}A^{\Pi}$ . Danach werden die Überlappintegrale  $\tilde{V}^{01}$ ,  $\tilde{V}^{02}$  und  $\tilde{V}^{03}$  gefittet.

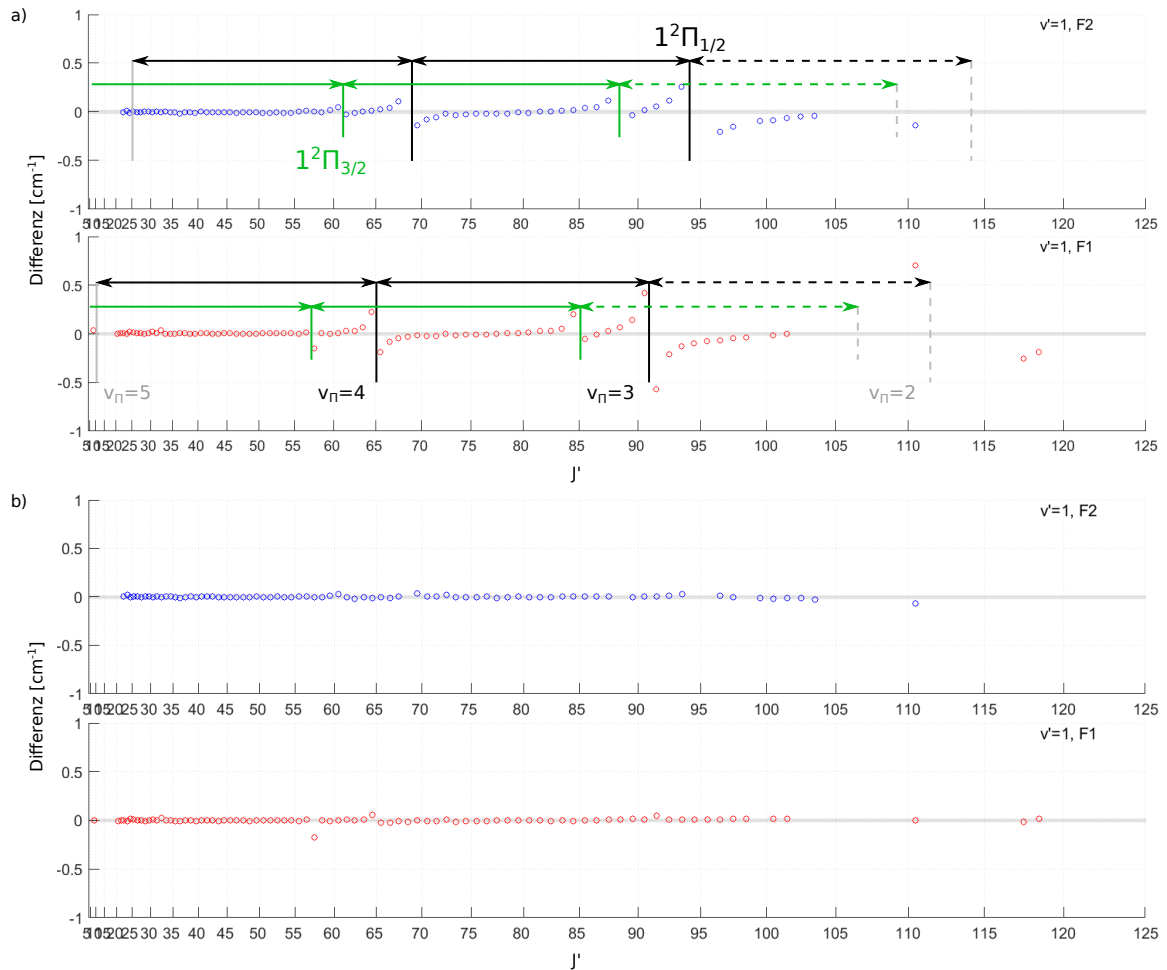
Die Abb. 5.11 b) zeigt die Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Werten von  $v = 0$  des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes nach der endgültigen Entstörung, die alle gemessenen Energien des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes berücksichtigt. Die Störungen werden deutlich reduziert und die Abweichungen liegen an fast allen Stellen im Bereich der experimentellen Unsicherheit.

### 5.4.3 Entstörung von $v = 1$

Die Störungen bei  $v_{\Sigma} = 1$  (Abb. 5.12 a)), die gut mit Messwerten beschrieben sind, werden von Rotationsleitern mit  $v_{\Pi} = 3$  und  $v_{\Pi} = 4$  verursacht. Im Bereich der Kreuzung mit  $v_{\Pi} = 2$  wurden nur einzelne Linien gemessen, deren Energieverschiebungen zu den Störstellen passen, die aufgrund des entsprechenden Abstandes bei  $v_{\Sigma} = 0$  zu erwarten wären (gestrichelte Linien). Die Störungen sind hier deutlich ausgeprägter als bei  $v_{\Sigma} = 0$ , weswegen man höhere Überlappintegrale erwarten kann.

Die Kreuzungen von  $v_{\Pi} = 3$  mit  $v_{\Sigma} = 0$  und  $v_{\Sigma} = 1$  geben Informationen über die Steigung der Rotationsleiter. Der Abstand zwischen den Störungen von  $v_{\Pi} = 3$  und  $v_{\Pi} = 4$  legt den Vibrationsabstand fest. Somit können die Dunham-Koeffizienten  $Y_{00}^{\Pi}$ ,  $Y_{10}^{\Pi}$  und  $Y_{01}^{\Pi}$  gefittet werden und mit der Berücksichtigung der Störungen um  $J = 109$  und  $J = 115$  bei  $v_{\Sigma} = 0$  auch Koeffizienten mit höherer  $J$ -Abhängigkeit sowie Dunham-Parameter für die  $v$ - und  $J$ -Abhängigkeiten. Dabei muss man einige Koeffizienten festhalten und manuell anpassen, da sonst der Fit auch solche Werte liefern kann, die die Störungen zwar gut kompensieren, aber unphysikalisch sind. Es kann auch passieren, dass der nichtlineare Fit nicht aus einem lokalen Minimum herauskommt, vor allem, wenn die Kreuzung auf der falschen Seite einer stark gestörten Linie liegt. Z. B. lag die Kreuzung zwischen  $v_{\Pi} = 3$  und  $v_{\Sigma} = 1$  bei der  $F_1$ -Komponente links statt rechts von  $J = 90\frac{1}{2}$  und die Verlagerung der Kreuzung in die Richtung zu  $J = 90\frac{1}{2}$  hat diese Linie noch stärker in die falsche Richtung verschoben, bis die Kreuzung hinter  $J = 90\frac{1}{2}$  kam und die Störung in die richtige Richtung kompensiert werden konnte. Dabei mussten ein

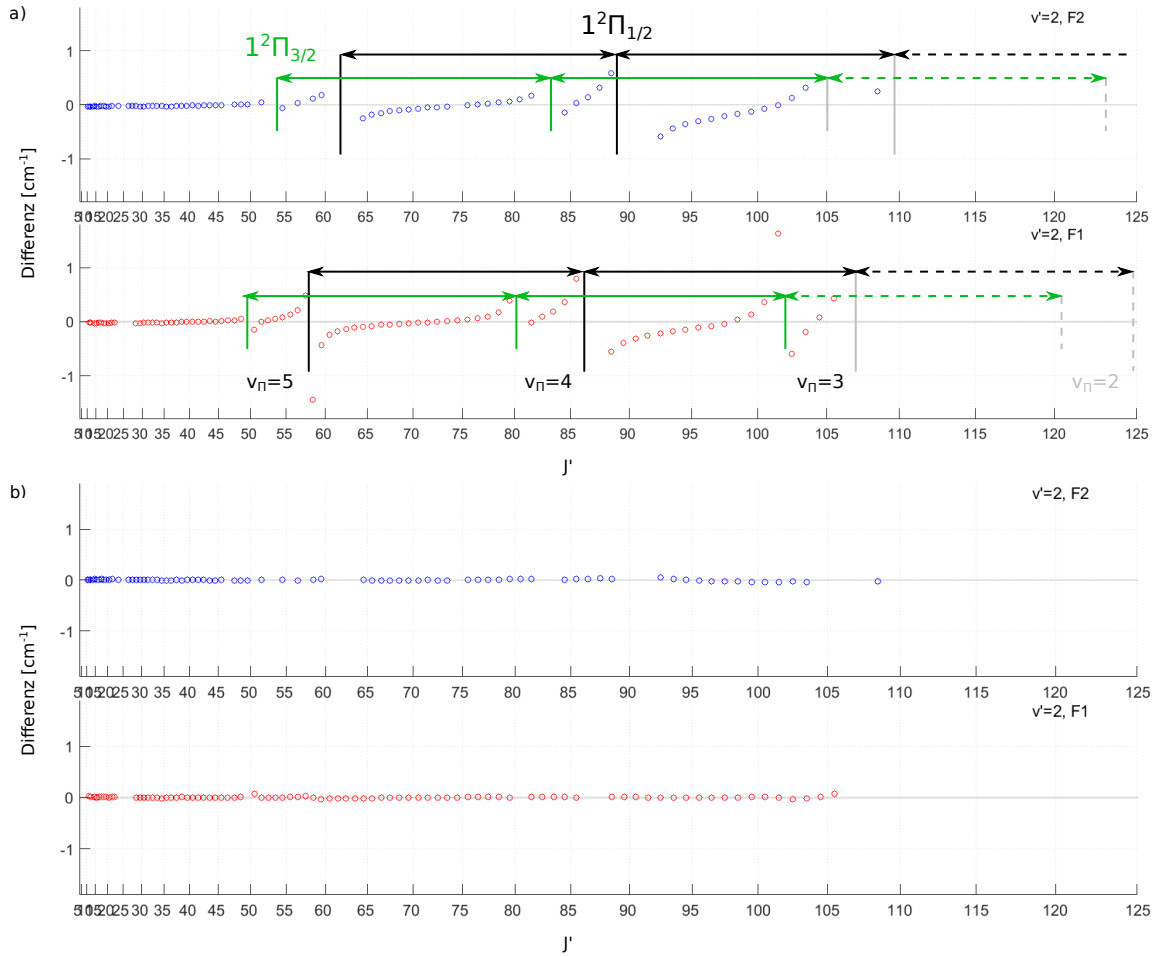




**Abbildung 5.12:** Differenz zwischen beobachteten und berechneten Energien für  $v = 1$  des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes von LiCa vor (a) und nach der Entstehung (b), aufgetragen über  $J(J + 1)$ . Störungen von  $1^2\Pi_{1/2}$  sind mit schwarzen und von  $1^2\Pi_{3/2}$  mit grünen Linien markiert.

oder mehrere Dunham-Parameter fest gehalten und in kleinen Schritten manuell verändert werden, während die anderen Parameter durch einen Fit angepasst wurden. Zu große Schritte würden gleiche Probleme an anderen Störstellen verursachen, mit denen der Fit nicht umgehen könnte.

In Abb. 5.12 b) ist das entstörte Bild der  $v_{\Sigma} = 1$ -Energieleiter gezeigt. Die Störungen an den Kreuzungen mit  $v_{\Pi} = 4$  konnten für  $F_2$  besser berücksichtigt werden, als für die  $F_1$ -Komponente. Da nur eine  $F_1$ -Linie mit  $J = 57\frac{1}{2}$  von  $v_{\Pi} = 4$  des  $1^2\Pi_{3/2}$ -Zustandes gestört ist, soll die entsprechende Kreuzung unmittelbar links von dieser Linie liegen. Bei der Entstehung wurde die Kreuzung etwas nach rechts verschoben und liegt zwischen



**Abbildung 5.13:** Differenz zwischen beobachteten und berechneten Energien für  $v = 2$  des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes von LiCa vor (a) und nach der Entstörung (b), aufgetragen über  $J(J + 1)$ . Störungen von  $1^2\Pi_{1/2}$  sind mit schwarzen und von  $1^2\Pi_{3/2}$  mit grünen Linien markiert.

$J = 57\frac{1}{2}$  und  $J = 58\frac{1}{2}$ . Auch bei der entsprechenden  $1^2\Pi_{1/2}$ -Störung der  $F_1$ -Komponente liegt die Kreuzung etwas zu weit rechts, da die linke Flanke bei  $J = 64\frac{1}{2}$  nicht genug kompensiert wird.

#### 5.4.4 Entstörung von $v = 2$ , $v = 3$ und $v = 4$

Mit der Hinzunahme weiterer Störungen zum Fit des  $1^2\Pi$ -Zustandes, werden die Dunham-Koeffizienten modifiziert bzw. weitere Koeffizienten in die Beschreibung aufgenommen. Parallel dazu wird auch der  $2^2\Sigma^+$ -Zustand gefittet, weil viele Linien aufgrund von Stö-

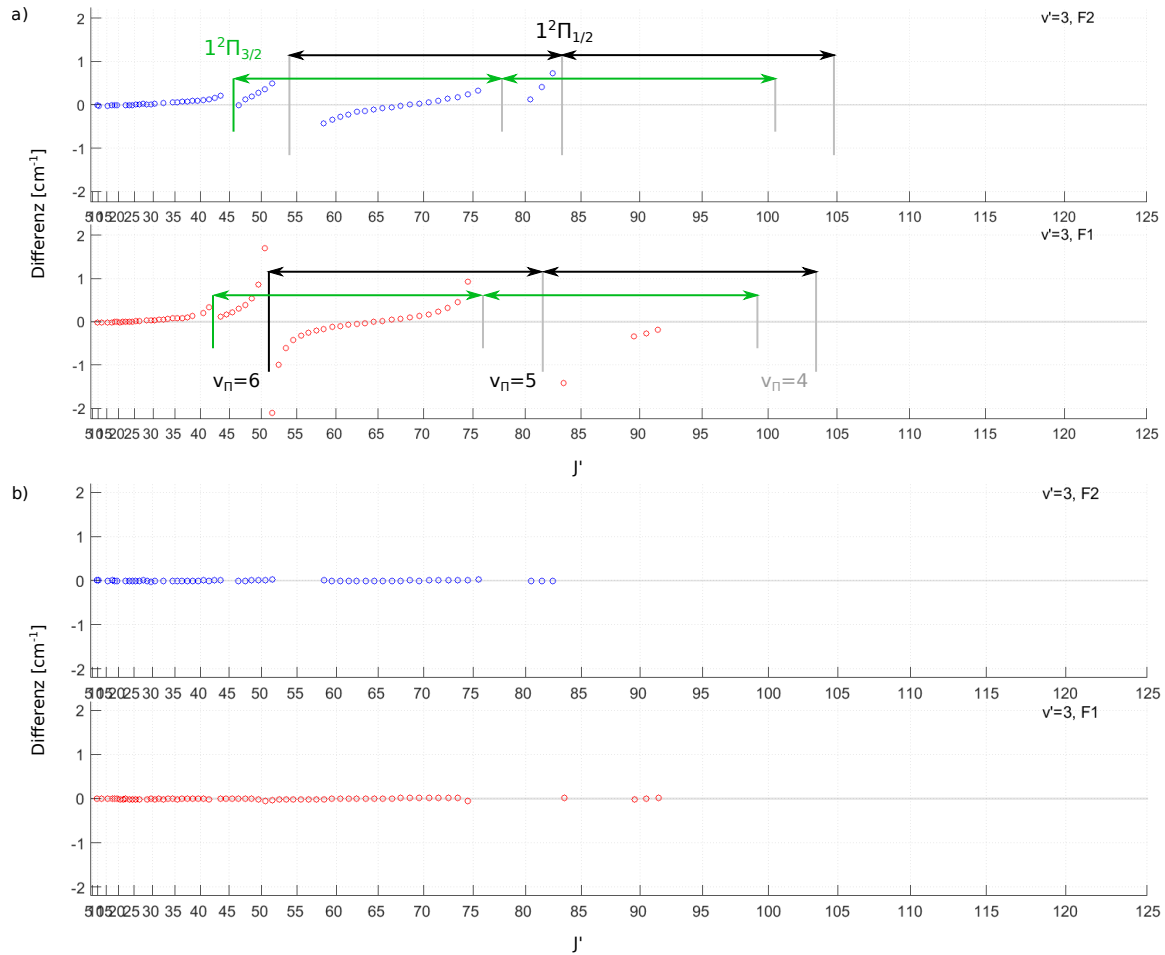
rungen, vor allem bei  $v_\Sigma = 3$  und  $v_\Sigma = 4$ , nicht zum Fit des angeregten Zustandes vor der Entstörung beitragen konnten.

Nach der Entstörung bis einschließlich  $v_\Sigma = 2$  konnten alle Störungen kompensiert werden. Nachdem die Störstellen der Zustände mit  $v_\Sigma = 3$  und  $v_\Sigma = 4$  in das Modell aufgenommen wurden, blieb der nichtlineare Fit jedoch in einem lokalen Minimum stecken und es gab immer eine Kreuzung, die nicht richtig getroffen werden konnte. Je nach Fit-Durchlauf wurde z. B. die Energieleiter von  $v_\Sigma = 2$  entweder von  $v_\Pi = 3$  oder von  $v_\Pi = 5$  in einem falschen  $J$ -Bereich gekreuzt. Um dieses Problem zu lösen, wurde erneut ein Dunham-Parametersatz für den  $1^2\Pi$ -Zustand gefunden, der auf Störungen von  $v_\Sigma = 0$ ,  $v_\Sigma = 1$  und  $v_\Sigma = 2$  basiert. Dann wurde eine Entstörung separat für  $v_\Sigma = 3$  und  $v_\Sigma = 4$  durchgeführt, wobei von deren Parametersatz nur  $Y_{10}$  und  $Y_{01}$  zum Fitten freigelassen werden. Mit der Erkenntnis, in welche Richtung und wie weit sich die Rotations- und Vibrationsterme entwickeln sollen, wurden die Dunham-Koeffizienten erneut manuell angepasst und gefittet.

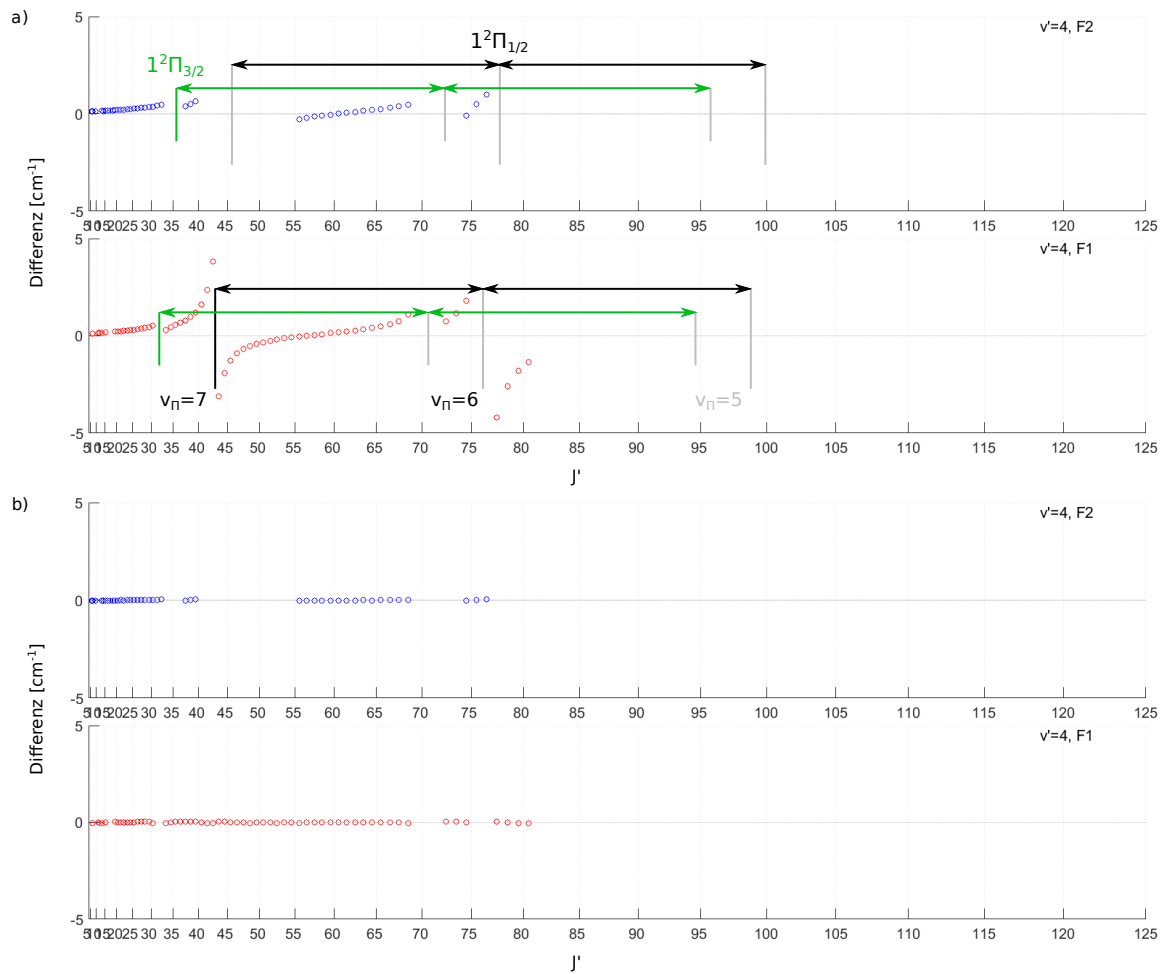
In Abb. 5.13 sind die Differenzen für  $v_\Sigma = 2$  a) vor und b) nach der Entstörung dargestellt.  $1^2\Pi$ -Zustände kreuzen den  $2^2\Sigma^+$ -Zustand in den richtigen  $J$ -Bereichen. Die beiden Störungen von  $v_\Pi = 3$  überlappen sich, wobei nur die  $1^2\Pi_{3/2}$ -Kreuzung mit der  $F_1$ -Komponente von beiden Seiten mit Messwerten beschrieben ist. Die Differenz in der Mitte dieser Störung konnte nicht ganz reduziert werden, da die Vereinfachungen im Modell bei stärkeren Kopplungen wahrscheinlich nicht ausreichen.

Bei der Entstörung der Systeme mit  $v_\Sigma = 3$  (Abb. 5.14) und  $v_\Sigma = 4$  (Abb. 5.15) konnten die Störungen deutlich reduziert werden. Auch bei diesen starken Störungen ist in der Mitte eine Restabweichung geblieben (siehe Anhang Abb. 7.5), da die am stärksten gestörte Linien in der Mitte etwas überkompensiert werden, damit die Flanken stimmen.

Die Linien ab  $J = 80$  bei  $v_\Sigma = 3$  und ab  $J = 70$  bei  $v_\Sigma = 4$  wurden aus dem Entstörungsfitt durch eine als vergleichsweise hoch angenommene Unsicherheit zunächst ausgeschlossen, da die  $F$ -Zuordnung nicht bekannt war. Nachdem die Zuordnung bei mehreren dieser Linien geändert wurde, konnte eine signifikante Verkleinerung der Differenz zwischen der gemessenen und berechneten Frequenz festgestellt werden. Somit konnten Vorhersagen für die gestörten Linien geliefert werden, was auf eine gute Qualität der gefundenen Beschreibung des  $1^2\Pi$ -Zustandes hindeutet.



**Abbildung 5.14:** Differenz zwischen beobachteten und berechneten Energien für  $v = 3$  des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes von LiCa vor (a) und nach der Entstörung (b), aufgetragen über  $J(J + 1)$ . Störungen von  $1^2\Pi_{1/2}$  sind mit schwarzen und von  $1^2\Pi_{3/2}$  mit grünen Linien markiert.



**Abbildung 5.15:** Differenz zwischen beobachteten und berechneten Energien für  $v = 4$  des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes von LiCa vor (a) und nach der Entstörung (b), aufgetragen über  $J(J + 1)$ . Störungen von  $1^2\Pi_{1/2}$  sind mit schwarzen und von  $1^2\Pi_{3/2}$  mit grünen Linien markiert.

$2^2\Sigma^+$			$1^2\Pi$		
n	m	$Y_{nm}$	n	m	$Y_{nm}$
0	0	9572,0916(44)	0	0	8442,354(62)
1	0	202,3678(81)	1	0	269,583(58)
2	0	-0,3516(36)	2	0	-1,0887(69)
3	0	-0,01692(47)	3	0	-0,04777(24)
0	1	0,2325152(31)	0	1	0,302080(48)
1	1	$-0,12477(24) \times 10^{-02}$	1	1	$-0,28235(10) \times 10^{-02}$
2	1	$-0,1034(59) \times 10^{-04}$	2	1	$0,4301(47) \times 10^{-04}$
0	2	$-0,121952(93) \times 10^{-05}$	0	2	$-0,497(20) \times 10^{-06}$
1	2	$0,977(29) \times 10^{-08}$	1	2	$-0,758(16) \times 10^{-08}$
2	2	$-0,413(81) \times 10^{-09}$	0	3	$-0,10583(31) \times 10^{-09}$
0	3	$0,706(11) \times 10^{-11}$	0	4	$0,34699(49) \times 10^{-14}$
0	4	$-0,254(42) \times 10^{-16}$		$A^\Pi$	39,17(28)
$\gamma_{00}$		0,011337(28)	v-Abh. von $A^\Pi$		0,956(54)
$\gamma_{10}$		$-0,206(16) \times 10^{-03}$	$B^{\Sigma\Pi}/d_{\Sigma\Pi}$		$0,205(71) \times 10^{-03}$

**Tabelle 5.2:** Dunham-Koeffizienten  $Y_{nm}$  sowie weitere Parameter des Entstörungsfits im Hund'schen Kopplungsfall (a) für die Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi$  von LiCa. Alle Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$  bis auf den einheitenlosen Parameter  $B^{\Sigma\Pi}/d_{\Sigma\Pi}$ .

### 5.4.5 Ergebnisse und Diskussion

Die durch die Entstörung bestimmten Parameter für die Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi$  sind in Tabelle 5.2 und die effektiven Überlappintegrale in Tabelle 5.3 aufgelistet. Dabei sind die Dunham-Parameter im Hund'schen Kopplungsfall (a) gegeben. Die Unsicherheiten, die in den Klammern angegeben sind, stammen von dem nichtlinearen Fit mit dem Minuit-Algorithmus MIGRAD mit der Standardabweichung  $\sigma = 1,042$ . Die Größenordnung der Unsicherheiten der  $2^2\Sigma^+$ -Parameter ist vergleichbar mit denen aus der Arbeit von A. Stein [Ste13]. Für die Angabe des Parameters  $T_e$ , der dem Dunham-Koeffizient  $Y_{00}$  entspricht, wird der Fehler auf  $0,014 \text{ cm}^{-1}$  erhöht, da er die Unsicherheit des Spektrometers für absolute Frequenzen enthält.

Im Vergleich zum ersten Dunham-Fit des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes Abschnitt 5.3 konnten weitere 1488 Linien, die als gestört gelten, berücksichtigt werden und die Anzahl der Parameter hat sich von 15 (vgl. Anhang Tabelle 7.1) auf 12 reduziert.

Bei dem Fit der Überlappintegrale sind einige Werte grob abgeschätzt, da sie entweder einen zu kleinen Beitrag liefern (z. B.  $\tilde{V}_{04}^{\Sigma\Pi}$  und  $\tilde{V}_{05}^{\Sigma\Pi}$  für  $v_\Sigma = 0$ , siehe Abb. 5.11) oder

$v_\Sigma$	$v_\Pi^{Fit}$	$J_{cross}$	$\tilde{V}_{const}^{\Sigma\Pi}$	$\tilde{V}_J^{\Sigma\Pi}$
0	0		6	
0	1	115	3,120(90)	
0	2	96	1,603(48)	
0	3	71	0,795(45)	
0	4		0,2	
0	5		0,1	
1	1		7,61(63)	
1	2	112	8,26(12)	0,372(54)
1	3	91	4,012(39)	0,0641(89)
1	4	65	1,842(29)	0,1122(59)
1	5		0,9	
1	6		0,5	
2	2		20	
2	3	107	12,13(12)	0,299(18)
2	4	86	7,402(51)	0,1229(87)
2	5	58	3,883(37)	0,0775(89)
2	6		1,8	
3	4	103	13,00(37)	
3	5	82	11,702(72)	0,1779(91)
3	6	51	6,633(25)	0,04961(44)
3	7		3	
4	5		12,48(76)	
4	6	76	15,307(48)	0,1752(78)
4	7	43	9,771(22)	0,0584(30)
4	8		5	

**Tabelle 5.3:** Bei der Entstehung gefittete effektive Überlappintegrale  $\tilde{V}^{\Sigma\Pi} = \tilde{V}_{const}^{\Sigma\Pi} + \tilde{V}_J^{\Sigma\Pi}(J - J_{cross})$  für die Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi$  von LiCa. Aus dem Vergleich mit Ab-initio-Rechnung [Pot17]:  $v_\Pi^{Fit} = 0$  entspricht  $v_\Pi = 11$ . Werte für die effektiven Überlappintegrale sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

durch zu wenige Messwerte sehr unsicher sind (z. B.  $\tilde{V}_{11}^{\Sigma\Pi}$  und  $\tilde{V}_{22}^{\Sigma\Pi}$ , siehe Abb. 5.12 und 5.13). Dabei wurde die im Fit beobachtete Tendenz verwendet, bei der der Wert eines Überlappintegrals für ein  $v_{\Sigma}$  mit fallendem  $v_{\Pi}$  sich ungefähr verdoppelt. Wie bei den Dunham-Parametern oben wird hier der Fit-Fehler in Klammern angegeben. Dieser liegt bei ca. 1%, nur für den Wert  $\tilde{V}_{03}^{\Sigma\Pi}$  für die kleinste beobachtete Störung beträgt er ca. 8%.

Für die Überlappintegrale der Kreuzungen mit vielen Messwerten wurde auch die lineare  $J$ -Abhängigkeit gefittet, wobei gilt:

$$\tilde{V}^{\Sigma\Pi} = \tilde{V}_{const}^{\Sigma\Pi} + \tilde{V}_J^{\Sigma\Pi}(J - J_{cross}),$$

mit  $J_{cross}$  an der Stelle der Kreuzung der  $F_1$ -Komponente mit dem  $1^2\Pi_{1/2}$ -Zustand, da der Datensatz mehr Messwerte für die  $F_1$ -Störungen enthält, wobei sie stärker bei den  $2^2\Pi_{1/2}$ - als bei den  $2^2\Pi_{3/2}$ -Kreuzungen ausgeprägt sind. Die gefittete  $J$ -Abhängigkeit ist etwas größer als die mit den Ab-initio-Potenzialen berechnete. Dies könnte an der Näherung  $\frac{B^{\Sigma\Pi_{3/2}}}{B^{\Sigma\Pi_{1/2}}} = 1$  liegen, wobei ein kleiner Beitrag aus dem Unterschied der Rotationskonstanten  $B^{\Sigma\Pi_{1/2}}$  und  $B^{\Sigma\Pi_{3/2}}$  an den  $\Sigma$ - $\Pi_{3/2}$ -Kreuzungen durch die  $J$ -Abhängigkeit der effektiven Überlappintegrale ausgeglichen wird.

Welches Vibrationsniveau der  $1^2\Pi$ -Zustände die Kreuzung mit dem Zustand mit  $v_{\Sigma} = 0$  und  $J = 115$  (die erste Kreuzung bzgl. der  $v_{\Pi}$ -Leiter) bildet, ist aus dem Experiment nicht direkt ersichtlich. Daher wird dieses Vibrationsniveau im Fit als  $v_{\Pi}^{Fit} = 1$  angenommen, da noch ein niedrigeres Niveau mit  $v_{\Pi}^{Fit} = 0$  bei dieser Störung berücksichtigt werden muss. Um einzuschätzen, welchem Vibrationsniveau  $v_{\Pi}^{Fit} = 0$  im LiCa entspricht, werden Fit-Ergebnisse mit Ab-initio-Rechnungen verglichen.

Die Autoren der zuletzt veröffentlichten Ab-initio-Rechnungen zu LiCa [Pot17] haben uns die Potenzialkurven zur Verfügung gestellt. Diese sind in Abb. 1.1 dargestellt, dabei handelt es sich um mit der MRCI-Methode berechnete Potenzialkurven ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Mit dem Programm FCFRKR ([Tel82]) werden zu den Potenzialkurven der Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi$  Eigenenergien und Überlappintegrale berechnet. Das Programm verwendet ganzzahlige  $J$ , die hier mit  $N$  identifiziert werden können, was für die Berechnung von Überlappintegralen keinen Unterschied macht.

Um diese Ab-initio-Rechnung mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, wird zunächst angeschaut, bei welchen  $N$ -Werten die Rotationsleitern verschiedener  $v_{\Pi}$ -Zustände die Rotationsleiter  $v_{\Sigma} = 0$  bei den berechneten Potenzialen kreuzen. Der  $1^2\Pi$ -Zustand kreuzt das  $v_{\Sigma} = 0$ -Niveau mit der  $v_{\Pi} = 12$ -Energieleiter an der Stelle  $N = 114$ , mit  $v_{\Pi} = 13$  bei  $N = 93$  und mit  $v_{\Pi} = 14$  bei  $N = 65$ . Diese Kreuzungen liegen in den



$v_\Sigma$	$v_\Pi^{Fit}$	$N$	$\tilde{V}^{\Sigma\Pi}$	$v_\Pi^{Fit} + 9$	$v_\Pi^{Fit} + 10$	$v_\Pi^{Fit} + 11$	$v_\Pi^{Fit} + 12$	$v_\Pi^{Fit} + 13$
0	1	115	3,12	3,74	3,4	3,14	2,95	2,83
0	2	96	1,60	2,17	1,81	1,54	1,34	1,18
0	3	71	0,80	1,15	0,88	0,70	0,56	0,46
1	1	128	7,61*	9,59*	11,09*	12,63*	14,31*	16,20*
1	2	112	8,26*	7,08*	7,25*	7,41*	7,58*	7,80*
1	3	91	4,01	4,63	4,26	3,96	3,70	3,49
1	4	65	1,84	2,71	2,26	1,92	1,64	1,42
2	3	107	12,13*	9,62*	11,26*	12,81*	14,35*	15,92*
2	4	86	7,40	7,15	7,32	7,41	7,47	7,52
2	5	58	3,88	4,64	4,23	3,86	3,53	3,24
3	4	103	13,00*	10,69*	14,55*	18,55*	22,76*	27,16*
3	5	82	11,70*	9,19*	10,51*	11,63*	12,62*	13,50*
3	6	51	6,63	6,68	6,65	6,54	6,37	6,19
4	6	76	15,31*	10,32*	13,38*	16,31*	19,14*	21,82*
4	7	43	9,77	8,47	9,28	9,85	10,24	10,51
			$c$	28,6	45,7	83,2	172,6	411,6
			$\chi^2$	4,29	0,74	0,04	0,72	1,99

**Tabelle 5.4:** Vergleich der Überlappintegrale  $\tilde{V}^{\Sigma\Pi}$ , die bei der Entstehung gefittet wurden, mit den Werten der Ab-initio-Potenziale (MRCI-Potenziale zu [Pot17]) für die Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi$  von LiCa. Es sind die Überlappintegrale an den Kreuzungen von  $F_1$ - $v_\Sigma$ -Zuständen mit  $v_\Pi^{Fit}$  des  $1^2\Pi_{1/2}$ -Zustandes dargestellt. Die Werte mit einem Stern sind nicht in die Berechnung der Konstante  $c$  und der Fehlerquadratsumme  $\chi^2$  eingegangen, da es nur wenige Messwerte an den entsprechenden Kreuzungen gibt.  $\chi^2$  ist in  $(\text{cm}^{-1})^2$  angegeben und  $\tilde{V}^{\Sigma\Pi}$ ,  $c$  und  $c \cdot V^{\Sigma\Pi}$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

$N$ -Bereichen zwischen den beobachteten  $2^2\Pi_{1/2}$ - und  $2^2\Pi_{3/2}$ -Störungen (vgl. Abb. 5.11). Auch die Lagen der Kreuzungen mit höheren  $v_\Sigma$ -Niveaus zeigen die gleiche Tendenz. Somit passt zu dem  $v_\Pi^{Fit} = 0$  hinsichtlich der energetischen Lage im Ab-initio-Potenzial am besten das  $v_\Pi = 11$ -Niveau.

Außerdem werden die gefitteten Überlappintegrale  $\tilde{V}^{\Sigma\Pi}$  mit den Überlappintegralen der Ab-initio-Potenziale verglichen. Das gefittete Überlappintegral  $\tilde{V}^{\Sigma\Pi} = pV^{\Sigma\Pi}d_{\Sigma\Pi}$  enthält einen von der Spin-Bahn-Wechselwirkung abhängigen Faktor. Dieser wird durch eine Konstante  $c$  mit  $\tilde{V}^{\Sigma\Pi} = c \cdot V^{\Sigma\Pi}$  ausgedrückt und aus dem Vergleich mit den Ab-

initio-Überlappintegralen ermittelt, indem ein Minimum für die Fehlerquadratsumme

$$\chi^2 = \sum_i (\tilde{V}_i^{\Sigma\Pi} - c \cdot V_i^{\Sigma\Pi})^2 \quad (5.5)$$

gefunden wird. Verglichen wird an den 9 Störstellen, die am besten mit den Messwerten beschrieben werden. Das sind meistens die  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Störungen der  $F_1$ -Komponenten. In Tabelle 5.4 sind die Ab-initio-Überlappintegrale (Anhang, Tabelle 7.3) multipliziert mit der Konstante  $c$ , bei der die Fehlerquadratsumme  $\chi^2$  minimal ist, für Zustände mit  $v_{\Pi} = v_{\Pi}^{Fit} + 9$  bis  $v_{\Pi} = v_{\Pi}^{Fit} + 13$  aufgelistet. Anzumerken ist, dass die gefitteten Überlappintegrale eine etwas stärkere  $J$ -Abhängigkeit haben. Daher wurden die Störungen, die keine Messwerte in der Mitte der Kreuzung haben, bei diesem Vergleich nicht berücksichtigt, da kein genauer  $J$ -Wert für die Störung zu erkennen ist. Die beste Übereinstimmung zwischen den gefitteten und berechneten Werten für die Überlappintegrale liegt auch hier bei  $v_{\Pi} = v_{\Pi}^{Fit} + 11$  und ist damit gleich zu dem Ergebnis aus der Betrachtung der energetischen Lage. Aber auch die Überlappintegrale, die auf wenigen Messwerten basieren (mit einem Stern markierte Werte in 5.4), die nicht bei dem Fit der Konstante  $c$  berücksichtigt wurden, zeigen bessere Übereinstimmung mit den Werten für  $v_{\Pi} = v_{\Pi}^{Fit} + 11$ , außer an der Stelle  $N = 112$ . Die Konstante  $c = p d_{\Sigma\Pi}$  beträgt dabei 83,2. Da die Atome im Dissoziationslimit dieser Potenziale insgesamt den Bahndrehimpuls 1 haben, kann  $p = \sqrt{2}$  angenommen werden. Somit kann

$$d_{\Sigma\Pi} = c/\sqrt{2} = 58,8 \text{ cm}^{-1} \approx A^{\Sigma\Pi} \quad (5.6)$$

abgeleitet werden, da der Spin-Rotationsparameter in  $d_{\Sigma\Pi} = A^{\Sigma\Pi} - \gamma_{\Sigma\Pi}$  klein gegenüber  $A^{\Sigma\Pi}$  ist. Damit liegt der Wert von  $A^{\Sigma\Pi}$  in der Nähe des Werts  $A^{\Pi} = 39,2 \text{ cm}^{-1}$ . Der Fehler für den Wert von  $A^{\Sigma\Pi}$  lässt sich schwer abschätzen, da Näherungen für  $p$ ,  $d_{\Sigma\Pi}$  und  $\frac{B^{\Sigma\Pi_{3/2}}}{B^{\Sigma\Pi_{1/2}}} = 1$  gemacht wurden. Außerdem beträgt die Fit-Unsicherheit der effektiven Überlappintegrale  $\tilde{V}^{\Sigma\Pi}$  bis zu 8%, wobei eine kleine Unsicherheit hinzugerechnet werden muss, die von den grob abgeschätzten und im Fit festgehaltenen Überlappintegralen kommt.

Zu LiCa gibt es mehrere Ab-initio-Rechnungen. Experimentelle Molekülparameter für die beiden hier betrachteten elektronischen Zustände und Ab-initio-Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 angegeben. Die experimentelle Arbeit [Ste13] liefert für den  $2^2\Sigma^+$ -Zustand ähnliche Ergebnisse wie die vorliegende Arbeit, da zum Teil der gleiche Datensatz verwendet wurde, der vor allem die Linien aus den beiden ersten Vibrationszuständen enthält (vgl. Abb. 5.1). Die Erweiterung der Rotationsleiter und die Beobachtung von drei weiteren

	Exp. diese Arbeit	Exp. [Ste13]	MRCI [Pot17]	MS-CASPT2 [Gop13] <sup>c</sup>	CASSCF- MRCISD [Rus98]	CIPSI [All94]
$2^2\Sigma^+$						
$R_e$	3,485386(23)	3,48514(3)	3,518	3,562	3,634	3,423
$D_e$		7937(10)	7878	7279,96		
$\omega_e$	202,3678(81)	202,126(7)	204,7	196	192	220,56
$\omega_e x_e$	0,3516(31)		1,33			1,33
$B_e$	0,2325152(31)	0,232548(4)				0,243
$\alpha_e$	0,0012477(24)					0,0020
$T_e[T_0]$	9572,092(14)	9572,0483(108)	9570 <sup>a</sup> [9625]	9703	9138	[9566]
$1^2\Pi$						
$R_e$	2,906		2,990	2,985	3,052	2,862
$D_e$			12017	11224,81		
$\omega_e$	293,53 <sup>b</sup>		295,0	306	286	307,68
$\omega_e x_e$	1,09		1,81			1,71
$B_e$	0,335 <sup>b</sup>					0,348
$\alpha_e$	0,00282					0,0033
$T_e[T_0]$	5345 <sup>b</sup>		5432 <sup>a</sup> [5531]	5882	6028	[5520]
$A^\Pi$	39,17			36,65		

<sup>a</sup> Werte aus privater Kommunikation mit den Autoren

<sup>b</sup> extrapolierte Werte unter der Annahme, dass  $v_\Pi = v_\Pi^{Fit} + 11$

<sup>c</sup> Werte in der Tabelle auf das Isotop  $^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  mit atomaren Massen umgerechnet

**Tabelle 5.5:** Vergleich von gemessenen spektroskopischen Konstanten mit Ergebnissen der Ab-initio-Berechnungen für  $^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$ .  $R_e$  ist in Å und alle anderen Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Vibrationsniveaus hat die Konstanten nur wenig modifiziert. Die Ab-initio-Arbeit [Pot17] hat mehrere Methoden verwendet, hier werden nur MRCI-Methode gezeigt, die die Autoren für die am besten zu den existierenden experimentellen Daten passend halten. Außerdem wurden uns in einer Privatkommunikation die Daten der MRCI-Potenziale, die auch in [Pot17] abgebildet sind, zur Verfügung gestellt. Im Vergleich zu den übrigen theoretischen Arbeiten zeigt sie die größte Übereinstimmung mit dem Experiment. Nur der Wert der Anharmonizität  $\omega_e x_e$  unterscheidet sich deutlich von den Ab-initio-Werten. Das liegt vermutlich an der Korrelation zu den höheren Dunham-Parametern  $Y_{30}$  und  $Y_{21}$ .

Um die Ergebnisse der Entstörung für den  $1^2\Pi$ -Zustand mit den theoretischen Werten zu vergleichen, wurden die Konstanten  $B_e$ ,  $\omega_e$  und  $T_e$  unter der Annahme, dass  $v_\Pi = v_\Pi^{Fit} + 11$  gilt, aus den gemessenen  $Y_{00^-}$ ,  $Y_{10^-}$  und  $Y_{20^-}$ -Parameter extrapoliert. Die Werte für  $R_e$  werden mithilfe der Rotationskonstante  $B_e$  aus Gleichung (2.9) ermittelt.

Die experimentellen Werte der Molekülkonstanten für den Zustand  $1^2\Pi$ , die indirekt aus der Lage der Störungen im  $2^2\Sigma^+$ -Zustand ermittelt wurden, zeigen eine teilweise sehr gute Übereinstimmung mit den Ab-initio-Rechnungen. Der Vibrationsabstand  $\omega_e$  und der Wert für  $T_e$  unterscheiden sich von dem theoretischen Wert in [Pot17] um  $< 1,6\%$ . Die Konstanten  $R_e$  und somit auch  $B_e$  zeigen eine Abweichung von  $\sim 1\%$  zu den Werten in [All94]. Die Konstanten  $\alpha_e$  und  $\omega_e x_e$  unterscheiden sich stärker von den theoretischen Werten. Da der Fit nur wenige Stützstellen aus den Störungen erhält, gibt es bei einigen Konstanten wie diesen größere Unbestimmtheit und verschiedene Werte führen auf gleiche Kreuzungen.

Die Ab-initio-Arbeit [Gop13] enthält Berechnungen für  ${}^6\text{Li}{}^{40}\text{Ca}$ , auch mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Aus der Differenz der  $T_e$ -Werten für die Zustände  $1^2\Pi_{3/2}$  und  $1^2\Pi_{1/2}$  lässt sich die Spin-Bahn-Konstante  $A^\Pi$  ablesen. Diese beträgt  $36,65 \text{ cm}^{-1}$  und ist ähnlich dem Wert  $39,17 \text{ cm}^{-1}$  aus der Entstörung.

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden die zwei Alkali-Erdalkali-Moleküle KCa und LiCa untersucht. Die Durchführung des Experiments ist bei beiden Molekülen ähnlich. Es wird eine Heatpipe mit drei Temperaturbereichen benötigt. Bei der Herstellung der Moleküle ist es wichtig, dass die Metalle ohne Kontakt in der Heatpipe positioniert werden. Es wird ein Spektrum der thermischen Emission für den Übergang  $1^2\Sigma^+-2^2\Sigma^+$  aufgenommen und mithilfe der LIF-Anregungen analysiert. Aus den Messungen konnten Dunham- sowie Potenzialdarstellungen beider Zustände gefittet werden und die gemessenen Spektren von KCa und LiCa simuliert werden. Zunächst werden die Moleküle getrennt diskutiert und anschließend mit anderen Alkali-Erdalkali-Molekülen verglichen.

## 6.1 KCa

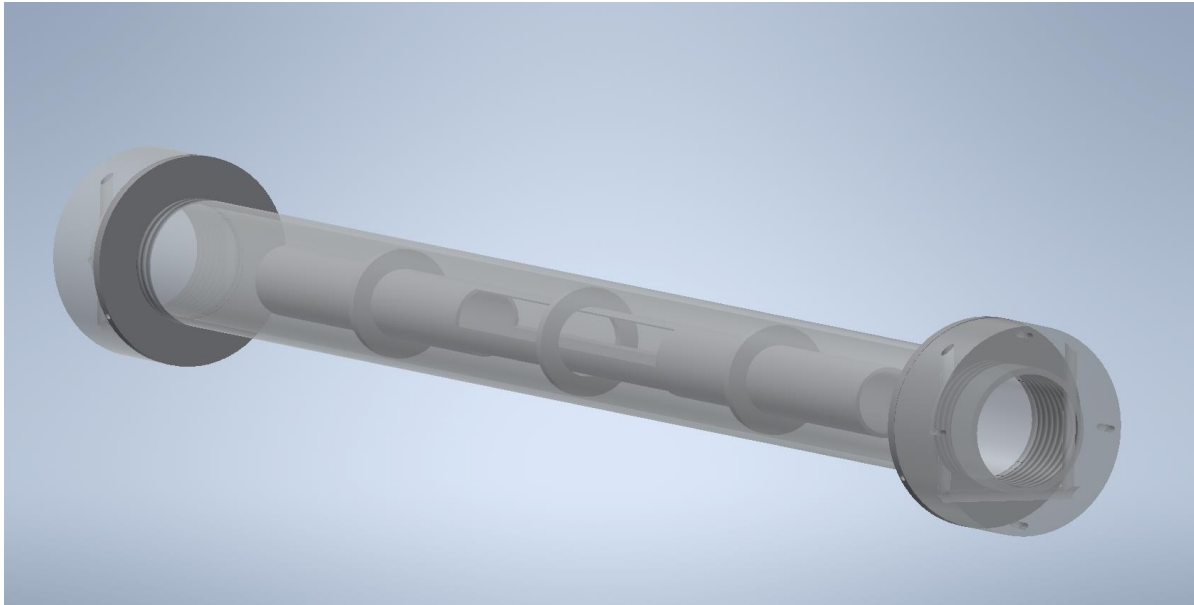
Die Schwierigkeit bei dem KCa-Experiment ist, dass der Temperaturunterschied zwischen den K- und Ca-Bereichen der Heatpipe groß ist und sich in dem Bereich des Übergangs zur niedrigen Temperatur störende Kristalle bilden, wodurch die Experimentierzeit mit einer Heatpipeladung deutlich gesenkt wird. Insgesamt wurden Linien bis  $v' = 8$  und  $v'' = 10$  zugeordnet, wobei die Linie mit der höchsten Rotationsquantenzahl  $N' = 178$  bei der Bande (0-0) gemessen wurde (siehe Abb. 4.6).

Lokale Störungen wie bei LiCa und LiSr wurden bei KCa nicht beobachtet. Somit bleibt die Richtigkeit der gewählten  $F$ -Komponentenzuordnung unbekannt, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wurde.

Im Folgenden werden Vorschläge zur Verbesserung der experimentellen Durchführung gemacht und die Untersuchung weiterer Zustände von KCa diskutiert.

### 6.1.1 Experiment

In der Aufnahme des thermischen Spektrums bei KCa wie auch bei LiCa kam ein Intensitätsuntergrund vor, der stark temperaturabhängig war. In späteren Experimenten mit LiCa konnte dieser Untergrund in der Aufnahme fast vollständig eliminiert werden.



**Abbildung 6.1:** Design der Heatpipe für KCa mit einem inneren Rohr, welches ein Kristallwachstum in den Strahlengang verhindern soll.

Daher ist es wahrscheinlich, dass auch bei KCa durch bessere Anpassung der Temperaturverteilung der Heatpipe eine Reduktion dieser Intensität erreicht werden kann. Dadurch würde sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhöhen. Außerdem wäre die Ähnlichkeit im Bezug auf die Intensitätsverteilung mit dem simulierten Spektrum höher. Damit könnten mögliche bis jetzt nicht beobachtete Störungen gefunden und analysiert werden, was die  $F$ -Komponentenzuordnung festlegen würde.

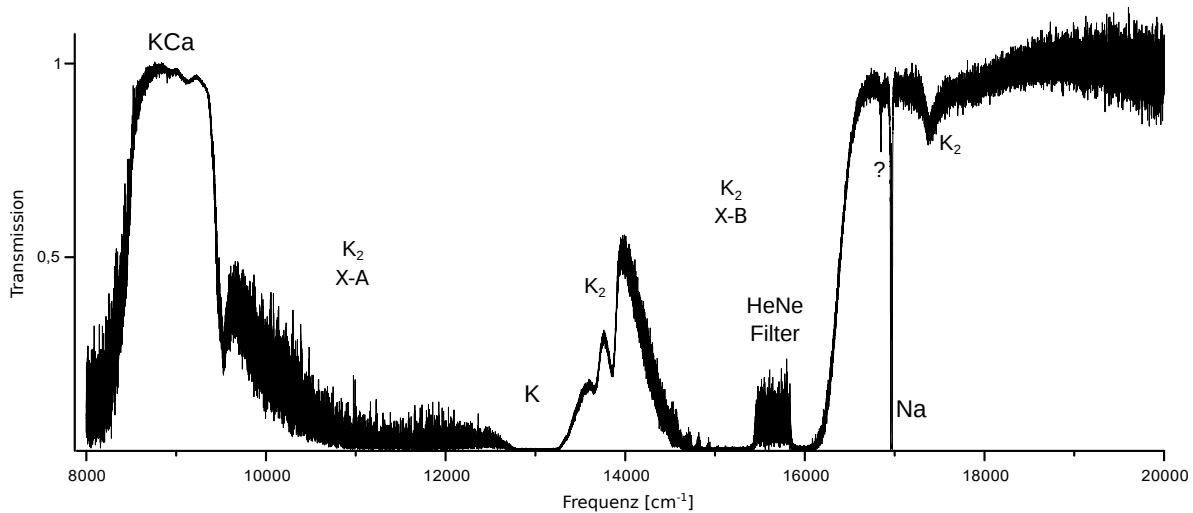
Es wurden nur wenige LIF-Experimente mit Wellenzahlen oberhalb  $9000\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Bei Übergängen aus höheren  $v'$ -Zuständen wie z. B. für die Banden (9–5), (10–6) und (11–6) sind die mit den gefitteten Potenzialen (Tabelle 4.2) bestimmten FCF-Faktoren (vgl. Abb. 7.2) vergleichbar mit anderen Übergängen (z. B. Linien der (1–3)-Bande mit  $N = 89$ ), deren Fluoreszenz gemessen werden konnte. Daher könnte es sich lohnen, weitere LIF-Experimente bei höheren Frequenzen durchzuführen, um Linien aus weiteren  $v''$ -Niveaus zu finden, die im thermischen Spektrum aufgrund der schwachen Intensität nicht zu sehen sind, aber Störungen zeigen könnten.

Um der Kristallbildung in der KCa-Heatpipe entgegenzuwirken, wurde in dieser Arbeitsgruppe ein neues Design für die Heatpipe entwickelt (Abb. 6.1). Diese Heatpipe hat einen größeren Durchmesser als unsere üblichen und im Inneren befindet sich ein weiteres Rohr mit Öffnungen in der Mitte, durch das die Metallgase in das Zentrum der Heatpipe eindringen können, um Moleküle zu bilden. In den Heatpipebereichen mit

der Kristallbildung sollte das innere Rohr die Kristalle daran hindern, in den optischen Weg hineinzuwachsen. Damit wurde eine längere Benutzung einer Heatpipeladung erhofft. Denn eine KCa-Heatpipe konnte nur einige Tage verwendet werden, während die Heatpipe mit LiCa oder LiSr mehrere Monate ein konstant gutes Signal lieferte. Die Temperaturmessungen an dem neuen Heatpipedesign haben gezeigt, dass das innere Rohr an den Enden maximal  $550^{\circ}\text{C}$  heiß wurde, was zur Kristallbildung im inneren Rohr führen könnte. Daher wurde die große Heatpipe ohne das innere Rohr mit 20 g Ca und 10 g K ausprobiert und lieferte ein Signal mit einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das könnte mehrere Ursachen haben, z. B. ungünstige Positionierung der Metalle beim Beladen der Heatpipe oder zu niedrige Metallmengen. Deshalb und aus Zeitgründen wurde die Heatpipe mit dem neuen Design nicht weiter benutzt und weiterhin die mit der alten Geometrie verwendet. In weiteren KCa-Experimenten kann man jedoch diese noch vorhandene Heatpipe mit dem inneren Rohr unter Verwendung eines neuen Ca-Granulats ausprobieren, wobei das Design der Heatpipe ggf. modifiziert werden sollte, um einen besseren Temperatenausgleich im inneren Rohr zu erhalten, falls eine Kristallbildung beobachtet wird. Dafür könnte man die Kontaktfläche des Innenrohrs mit dem Außenrohr vergrößern oder ein anderes Material mit einer besseren thermische Leitfähigkeit für das Innenrohr verwenden.

### 6.1.2 Untersuchung weiterer Zustände von KCa

Die Untersuchung weiterer Zustände von KCa in Heatpipe-Experimenten ist durch die Überlagerung großer KCa-Spektralbereiche mit dem  $\text{K}_2$ -Spektrum erschwert. Eine Absorptionaufnahme der KCa-Heatpipe mit einer Weißlichtquelle (Halogenlampe) ist in Abb. 6.2 dargestellt. Die Transmission ist auf die Intensität der Lichtquelle normiert. Im Bereich um  $9000\text{ cm}^{-1}$  erkennt man das Spektrum von KCa, gefolgt von der starken Absorption des X-A-Systems von  $\text{K}_2$ , K-Atomlinien um  $13000\text{ cm}^{-1}$ , das  $\text{K}_2$ -Band des Übergangs  $x^3\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_g$  um  $13900\text{ cm}^{-1}$  und einer starken Absorption des X-B-Systems von  $\text{K}_2$ . Der Bereich zwischen  $15400\text{ cm}^{-1}$  und  $15800\text{ cm}^{-1}$  ist unterdrückt, da ein Filter zum Abschirmen des spektrometerinternen HeNe-Lasers benutzt wird. Auch die Struktur bei  $17400\text{ cm}^{-1}$  gehört zu  $\text{K}_2$ . Außerdem sind die D1- und D2-Linien von Na zu erkennen, welches in den K- und Ca-Proben als Verunreinigung enthalten ist. Die Absorption bei  $16847,6\text{ cm}^{-1}$  (siehe Fragezeichen in 6.4) konnte nicht zugeordnet werden. Diese Linie wurde neben weiteren unbekanntem Absorptionen in einer Heatpipe beobachtet, die nur mit Ca gefüllt war. Näheres zu den Absorptionsspektren der K- und Ca-Heatpipe wird im Anhang Abschnitt 7.4 beschrieben. Da diese nicht zugeordneten Absorptionen auch bereits in der nur mit Ca gefüllten Heatpipe vorhanden sind, gehören

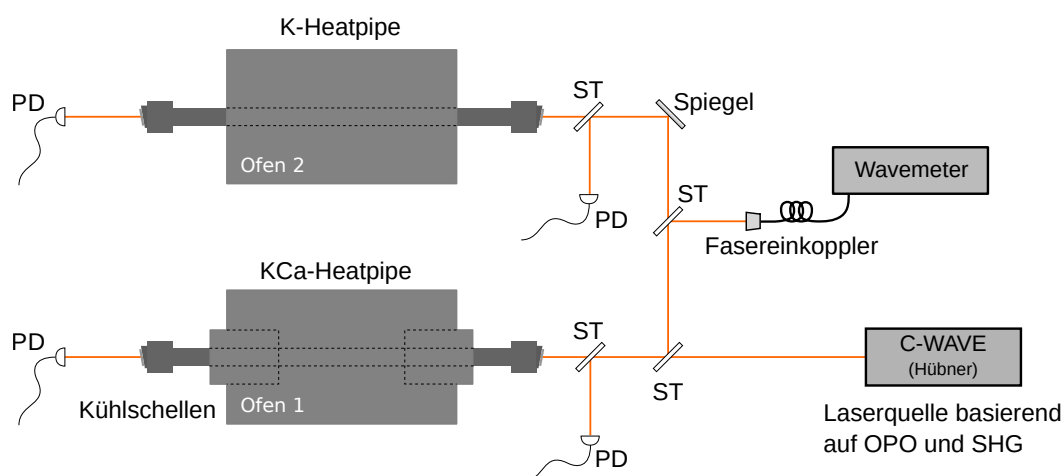


**Abbildung 6.2:** Absorption von Weißlicht (Halogenlampe) einer KCa-Heatpipe bei 820 °C. Die Transmission ist in Bezug auf die Intensität der Lichtquelle dargestellt.

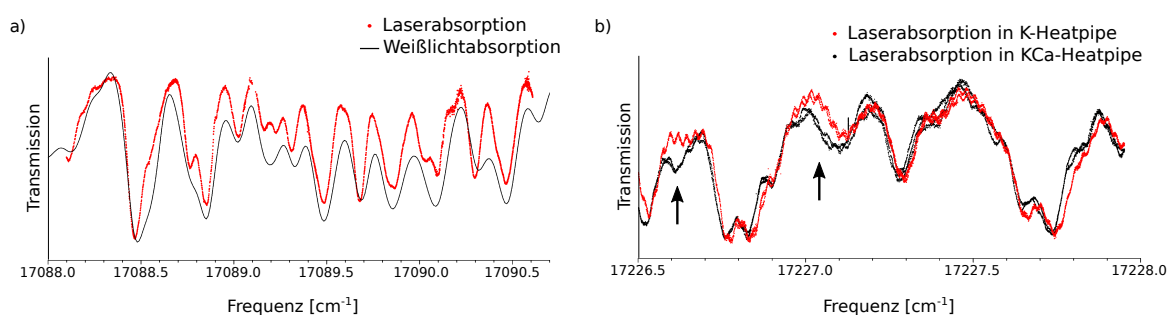
sie nicht zum KCa-Molekül. Dass dies die Absorptionen der KCa- oder NaCa-Moleküle sind, die aus den Verunreinigungen mit K und Na in der Ca-Heatpipe zustande kommen, halte ich für unwahrscheinlich.

Laut Ab-initio-Rechnungen [Pot17] liegt der  $4^2\Sigma^+$ -Zustand von KCa im Abstand von  $16400\text{ cm}^{-1}$  zum Grundzustand. Etwa in dem Bereich endet das starke X-B-Spektrum von  $\text{K}_2$ . Daher wurde gehofft, in dem folgenden freien Bereich ein KCa-Spektrum zu finden. Dazu wurden Laserabsorptionsspektren einer KCa-Heatpipe direkt mit dem Spektrum einer reinen K-Heatpipe verglichen. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 6.3 gezeigt. Dabei wird das Licht eines durchstimmbaren Lasers (C-Wave, Hübner) in beide Heatpipes geleitet, wobei ein Teil des Laserlichts vor jeder Heatpipe für eine Intensitätsreferenz abgezweigt wird. Im Vergleich zur Weißlichtabsorption zeigt die Laserabsorption bei der KCa-Heatpipe eine etwas mehr detaillierte Struktur der Linien (Abb. 6.4 a)). Da der Laser nur für eine kurze Zeit zur Verfügung stand, wurden nur wenige Messungen durchgeführt. Ein Beispiel für eine Laserabsorptionsmessung zum Vergleich der beiden Heatpipes im Bereich zwischen  $17226,5\text{ cm}^{-1}$  und  $17228\text{ cm}^{-1}$  ist in Abb. 6.4 b) gezeigt. Es konnten kleine Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren der Heatpipes festgestellt werden. Ob deren Ursache im Vorhandensein von KCa-Molekülen oder an möglichen Temperaturunterschieden liegt, ist unklar geblieben. Auch LIF-Experimente mit einer reinen K-Heatpipe als Referenz sind denkbar. Daher sollten mehr Experimente in diesem Spektralbereich durchgeführt werden, um die Übergänge aus dem  $4^2\Sigma^+$ -Zustand





**Abbildung 6.3:** Experimenteller Aufbau zur Laserabsorptionsspektroskopie von KCa mit der K-Heatpipe als Referenz. PD: Photodiode; ST: Strahlteiler.



**Abbildung 6.4:** a) Laserabsorption (rot) und Weißlichtabsorption (schwarz) der KCa-Heatpipe. b) Laserabsorption von K-Heatpipe (rot) und KCa-Heatpipe (schwarz).

in den Grundzustand von KCa zu finden. Dies könnte Informationen zu höheren, noch nicht beobachteten Vibrationszuständen des Grundzustandes von KCa liefern.

Eine weitere Möglichkeit, KCa in diesem Spektralbereich zu untersuchen, ist die Methode, bei der ultrakalte Moleküle an Helium-Nanotröpfchen angelagert und z. B. in LIF-Experimenten untersucht werden. Dies wurde mit homonuklearen und heteronuklearen Alkalidimeren ([Hig98], [Mud04]) sowie dem Alkali-Erdalkali-Molekül LiCa [Kro13] durchgeführt. Der Vorteil dieser Methode wäre das Fehlen des störenden  $K_2$ -Spektrums. Aufgrund der Wechselwirkung der Moleküle mit dem Tröpfchen gibt es einige Nachteile. Z. B. konnte bei den LiCa-Experimenten die Rotationsstruktur nicht gemessen werden und wegen der niedrigen Temperaturen nur Übergänge zum  $v'' = 0$ -Zustand

detektiert werden. Die Vibrationsstruktur des angeregten Zustandes lässt sich jedoch gut mit diesem Verfahren analysieren. Die Lage der Vibrationsbanden für den Übergang  $X^2\Sigma^+ - 4^2\Sigma^+$  von LiCa stimmte bis auf wenige  $\text{cm}^{-1}$  mit der aus Experimenten mit freien Molekülen überein [Kro13].

## 6.2 LiCa

Ergänzend zu der Arbeit [Ste13] wurden für den Übergang  $1^2\Sigma^+ - 2^2\Sigma^+$  von LiCa weitere LIF-Experimente durchgeführt, sowie ein neues Spektrum der thermischen Emission mit einer höheren Auflösung ( $0,02 \text{ cm}^{-1}$  statt  $0,05 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen. Linien, die zu den Isotopologen  $^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  und  $^7\text{Li}^{44}\text{Ca}$  gehören, wurden in dem Spektrum der thermischen Emission und als Fluoreszenz beobachtet. Die Analyse des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes konnte um  $v' = 2$  (bei  $v' = 2$  wurden in [Ste13] nur 2 Linien gemessen),  $v' = 3$  und  $v' = 4$  von  $N' = 92$  bis  $N' = 120$  erweitert werden. Die dabei entdeckten Störungen lieferten im Rahmen der Entstörung Eigenschaften des Zustandes  $1^2\Pi$ . Außerdem konnte das Vorzeichen der Spin-Rotationskonstante  $\gamma$  festgestellt werden.

Aufgrund der im Experiment auftretenden hohen Temperaturen und der daraus folgenden Dopplerverbreiterung der Linien konnte keine Hyperfeinstruktur beobachtet werden. Mit einer Modifizierung des Heatpipe-Experiments für eine Doppler-freie Sättigungsspektroskopie [Dem13] könnte die Hyperfeinstruktur-Aufspaltung der Rotationslinien gemessen werden.

### 6.2.1 Die Zustände $2^2\Sigma^+$ und $1^2\Pi$

Für den Zustand  $2^2\Sigma^+$  konnte ein Potenzial (Tabelle 5.1) gefittet werden. Dabei blieben viele gestörten Linien, die besonders bei  $v' = 3$  und  $v' = 4$  vorkommen, unberücksichtigt. Dennoch gab das simulierte Spektrum bei vielen Spektralbereichen lokal (außerhalb der gestörten Bereiche) und als ein Gesamtbild gut das gemessene Spektrum wieder (vgl. Abb. 5.3 und Abb. 5.8). Dies liegt daran, dass die stärksten Linien den Übergängen aus  $v' = 0$  und  $v' = 1$  entsprechen und deren Rotationsleitern nur wenig gestört sind.

Bei der Entstörung wurden Dunham-Parameter sowie Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstanten für den  $1^2\Pi$ -Zustand gefittet. Der nächste Schritt wäre, Potenzialkurven für die Zustände  $1^2\Pi_{1/2}$  und  $1^2\Pi_{3/2}$  zu finden. Die Berücksichtigung der Kopplungen zwischen den drei Zuständen bei dem Fitten der Potenziale würde ein besseres  $2^2\Sigma^+$ -Potenzial liefern und erkennen lassen, wie groß der Beitrag der Spin-Rotation-Wechselwirkung aus diesem  $2^2\Pi$ -Zustand im Vergleich zu höheren  $2^2\Pi$ -Zuständen ist. Ein Poten-

zialfit aus einer kleinen Menge von Daten, die das Potenzial nur bei höheren Vibrationszuständen beschreiben, ist schwierig. Es sind mehr Messdaten notwendig. Wenn die Übergänge aus dem  $1^2\Pi$ -Zustand nicht direkt gemessen werden können, sollten mehr Störungen der  $2^2\Sigma^+$ -Energieleiter beobachtet werden, die möglichst lückenlos hinsichtlich der Rotationslinien in LIF-Experimenten gemessen werden. Die bereits durchgeführte Entstörung kann bei der Suche nach den gestörten Linien im Spektrum helfen, um gezielt weitere LIF-Experimente durchzuführen. Dies ist jedoch mit einem großen Zeitaufwand verbunden.

Es wäre empfehlenswert, eine Simulation des thermischen Spektrums mithilfe des Grundzustandspotenzials und der drei Potenziale der o. g. Zustände, unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zu erstellen. Der Vergleich des simulierten Spektrums mit der Aufnahme würde einen zusätzlichen Hinweis auf die Qualität der gefundenen Lösung darstellen. Außerdem sollte das Isotopolog  $^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  berücksichtigt werden. Da der größte Beitrag dieses Isotopologs nur die Übergänge aus  $v' = 0$  und  $v' = 1$  umfasst, kann die Kopplung zum  $1^2\Pi$ -Zustand dabei vernachlässigt werden.

Laut Ab-initio-Rechnungen [Gop13] ist die Amplitude des Übergangsdipolmoments von LiCa für Übergänge in den Grundzustand bei Kernabständen ab  $4,5 \text{ \AA}$  für  $1^2\Pi$  genau so groß wie für den  $2^2\Sigma^+$ -Zustand und halb so groß wie das Maximum für den Übergang nach  $2^2\Sigma^+$ . Daher könnten im thermischen Spektrum auch Linien aus dem  $1^2\Pi$ -Zustand zu finden sein. Bei der Analyse der LIF-Spektren konnten einige kleine Fluoreszenz-Linien nicht zugeordnet werden. Eine mögliche Erklärung für diese Linien wäre die Zugehörigkeit der Linien zum Übergang  $1^2\Pi - 1^2\Sigma^+$ . Außerdem könnte der Vergleich der o. g. verbesserten Simulation mit dem aufgenommenen Spektrum der thermischen Emission Linien dieses Übergangs ggf. sichtbar machen. In einer anderen Ab-initio-Arbeit [Pot17] ist das Quadrat des Übergangsdipolmoments für den Zustand  $1^2\Pi$  für LiCa angegeben, der ab ca.  $7 \text{ \AA}$  auf einen ähnlichen Wert wie bei  $2^2\Sigma^+$  ansteigt. Der weitere Verlauf der Kurven des Übergangsdipolmoments unterscheidet sich bei beiden Arbeiten erheblich, da es sich aufgrund asymptotischen Entartung den Übergängen verschiedener Atome nähert. Für Kernabstände bis  $4 \text{ \AA}$  zeigt das Übergangsdipolmoment bei beiden Ab-initio-Arbeiten den gleichen Verlauf mit ähnlich großen Werten für den  $2^2\Sigma^+$ -Zustand und einem Wert sehr nahe bei Null für den  $1^2\Pi$ -Zustand. Dies entspricht der Beobachtung bzgl. der Intensitätsverteilung der gestörten Linien. Bis auf eine gestörte Linie, deren Intensität etwa auf die Hälfte abgefallen ist (Abb. 5.4) wurden bei anderen gemessenen gestörten Linien kein merklicher Intensitätsabfall im thermischen Spektrum von LiCa beobachtet.

### 6.3 Vergleich mit anderen Alkali-Erdalkali-Molekülen

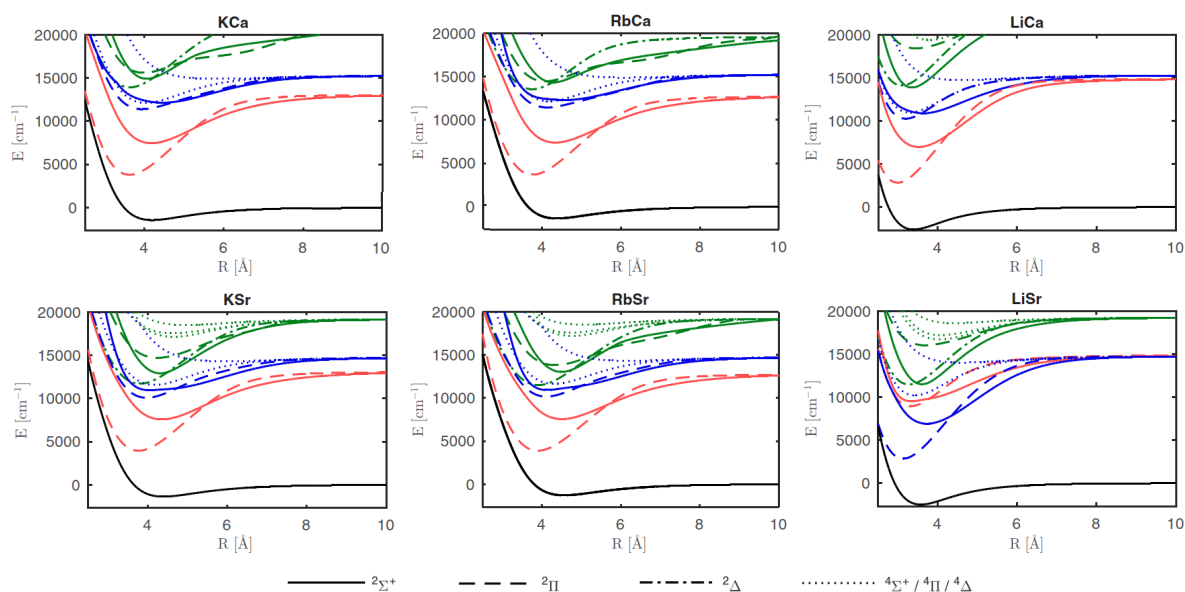
Die Untersuchung verschiedener Alkali-Erdalkali-Moleküle in Heatpipe-Experimenten kann mit unterschiedlichem Aufwand verbunden sein. Während bei dem Molekül LiSr aufgrund ähnlicher Dampfdruckkurven beider Metalle eine Heatpipe mit nur einer Temperatursektion ausreichend ist [Sch17], muss besonders bei einer KCa-Heatpipe viel Aufwand betrieben werden, da der Dampfdruck von K viel größer als der von Ca ist. Außerdem wird die Rotationskonstante bei Molekülen mit höherer reduzierter Masse kleiner (z. B. KCa:  $B_e = 0,0475 \text{ cm}^{-1}$ , LiSr:  $B_e = 0,207 \text{ cm}^{-1}$ ), was zu dichteren Spektren führt, wobei Linien in der Aufnahme der thermischen Emission oft aus zwei ähnlich starken und mehreren kleineren Linien bestehen. In diesem Fall müssen viele LIF-Experimente durchgeführt werden, um die Quantenzahlenzuordnung der Linien feststellen zu können.

KCa	19,39 $\text{cm}^{-1}$	[Pot17]	RbCa	81,95 $\text{cm}^{-1}$	[Pot17]	LiCa	36,65 $\text{cm}^{-1}$	[Gop13]	39,43 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
KSr	19,40 $\text{cm}^{-1}$	[Pot17]	RbSr	81,87 $\text{cm}^{-1}$	[Pot17]	LiSr	117,85 $\text{cm}^{-1}$	[Gop13]	155,68 $\text{cm}^{-1}$ <sup>b</sup>

**Tabelle 6.1:** Ab-initio-Rechnungen und experimentelle Werte (<sup>a</sup> diese Arbeit, <sup>b</sup> [Sch20]) für die Spin-Bahn-Konstante  $A^{\Pi}$  für verschiedene Alkali-Erdalkali-Moleküle.

Bei vielen Alkali-Erdalkali-Molekülen sind die Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi$  mit der Asymptote des Alkaliatoms im niedrigsten  $^2P$ -Zustand verbunden. Daher werden bei der Spin-Bahn-Wechselwirkung der Molekülen mit gleichen Alkaliatomen ähnliche Werte erwartet (Tabelle 6.1). In der Ab-initio-Arbeit [Pot17] berechnete Werte für die Spin-Bahn-Konstanten der Moleküle KCa, KSr, RbCa und RbSr betragen ungefähr die Hälfte der Spin-Bahn-Konstante des Alkaliatoms. Bei den Molekülen LiSr und LiCa liegen die Asymptoten  $^2P+^1S$  und  $^2S+^3P$  sehr nah beieinander im Vergleich zu anderen Molekülen (Abb. 6.5). Daher zeigen die theoretischen ([Gop13]) und die experimentell bestimmten (LiSr, [Sch20]) Spin-Bahn-Konstanten bei LiCa und LiSr Werte, die fast so groß wie die atomaren Spin-Bahn-Konstanten des  $^3P$ -Zustandes von Ca bzw. Sr und nicht des  $^2P$ -Zustandes von Li (ca.  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ) sind.

Obwohl die Spin-Bahn-Konstante von  $1^2\Pi$  für KCa laut Ab-initio-Rechnungen 6.1 halb so groß wie bei LiCa ist, wurden keine lokalen Störungen beobachtet. Dies ist mit zu kleinen Überlappintegralen zwischen den Vibrationszuständen von  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi$  in dem beobachteten Bereich zu erklären. Der Vergleich der Überlappintegrale, die mithilfe des FCFRKR-Programms aus Ab-initio-Potenzialen [Pot17] berechnet wurden (Anhang: 7.2 und 7.3), zeigt, dass ein ähnlicher Wert des Überlappintegrals ( $\approx 0,01$ ) wie der, bei dem die kleinste Störung bei LiCa als solche identifiziert werden konnte,



**Abbildung 6.5:** Ab-initio-Potenziale (MRCI) verschiedener Alkali-Erdalkali-Moleküle [Pot17].

erst bei  $v' = 8$  ab hohen Rotationszahlen  $N > 150$  und sonst ab  $v' = 9$  vorkommt. Die gemessenen Zustände von KCa ab  $v \geq 2$  enthalten viele Lücken, sodass kleine Störungen übersehen worden sein könnten. Die vollständiger beschriebenen Banden mit  $v' = 0$  und  $v' = 1$  werden von  $v'' > 28$  gekreuzt. Die Überlappintegrale für diese Zustände betragen ungefähr  $1 \times 10^{-5}$  und sind damit zu klein, um Störungen zu zeigen. Es wäre möglich, in weiteren LIF-Experimenten gezielt Linien aus der (9-5)-Bande zu untersuchen, die die größten Franck-Condon-Faktoren laut der Extrapolation aus den Messungen (Anhang, Abb. 7.2) haben, um das Vorzeichen der Spin-Rotation aus der Beobachtung von möglichen Störungen feststellen zu können.

Mit den Erkenntnissen der Herstellung von KCa-Molekülen in einer 3-Sektionen-Heatpipe und anschließender Analyse ihres dichten Spektrums der thermischen Emission kann analog dazu das Molekül RbSr unter ähnlichen experimentellen Bedingungen gebildet und die beiden ersten  $^2\Sigma^+$ -Zustände analysiert werden. Aufgrund von Dampfdruckkurven für Rb und Sr muss ein ähnlicher Temperaturunterschied wie bei KCa in der Heatpipe erzeugt werden, wobei beide Temperaturen etwas niedriger sein dürfen. Da die reduzierte Masse von RbSr höher als bei KCa ist, wird das Spektrum noch dichter sein, kann aber analog zu KCa mit Laser-induzierter Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht werden. Für das Molekül RbSr werden derzeit Experimente zur Herstellung ultrakalter Moleküle im rovibronischen Grundzustand durchgeführt [Pas13] [Dev21].

Rb-Sr-Feshbach-Resonanzen konnten beobachtet werden [Bar18]. Es gibt jedoch nur wenige spektroskopische Untersuchungen des Moleküls. Vibrationsaufgelöste Spektren wurden im Bereich  $11600\text{-}23000\text{ cm}^{-1}$  in einem an He-Nanotröpfchen gebundenen Zustand ([Kro14], [Lac14]) und der  $1^2\Sigma^+ \text{-} 2^2\Sigma^+$ -Übergang um  $8850\text{ cm}^{-1}$  in einem Heatpipe-Experiment ([Cia18]) untersucht. Diese Experimente lösen allerdings nicht die Rotationsstruktur des Spektrums auf. Diese wäre nötig, um z. B. eine Kopplung des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes mit dem  $1^2\Pi$ -Zustand wie in LiCa zu entdecken und zu beschreiben.

Aufgrund dieses gegenwärtigen Interesses an RbSr und der bereits demonstrierten experimentellen Zugänglichkeit wäre RbSr mit den Experiment- und Analyse-Erfahrungen von KCa ein guter nächster Kandidat für die hochauflösende Spektroskopie.

# 7 Anhang

## 7.1 Dampfdruckkurven

Für die Bestimmung der Temperaturverteilung in der Heatpipe wurden die Dampfdruckkurven (Abb. 7.1) der entsprechenden Metalle berücksichtigt, die mithilfe der Antoine-Gleichung  $T = B/(A - \log_{10}p) - C$  mit der Temperatur  $T$  (in °C), dem Druck  $p$  (in mmHg) und den Koeffizienten A, B und C aus [Yaw06] berechnet wurden. Die Temperaturen für die Heatpipe-Sektionen mit den Metallen richten sich nach den Werten bei einem Druck in der Größenordnung von 10 mbar und wurden im Experiment an das beste Emissionssignal angepasst. Man erkennt, dass für die KCa- und RbSr-Heatpipe ein deutlich größerer Temperaturunterschied gebraucht wird als für eine LiCa-Heatpipe.

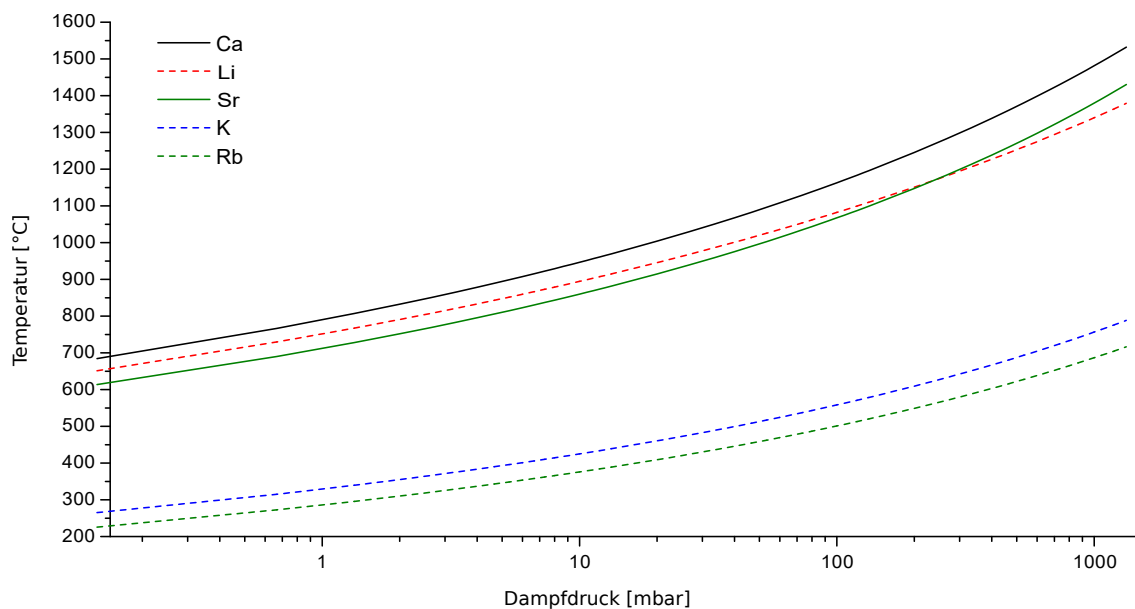
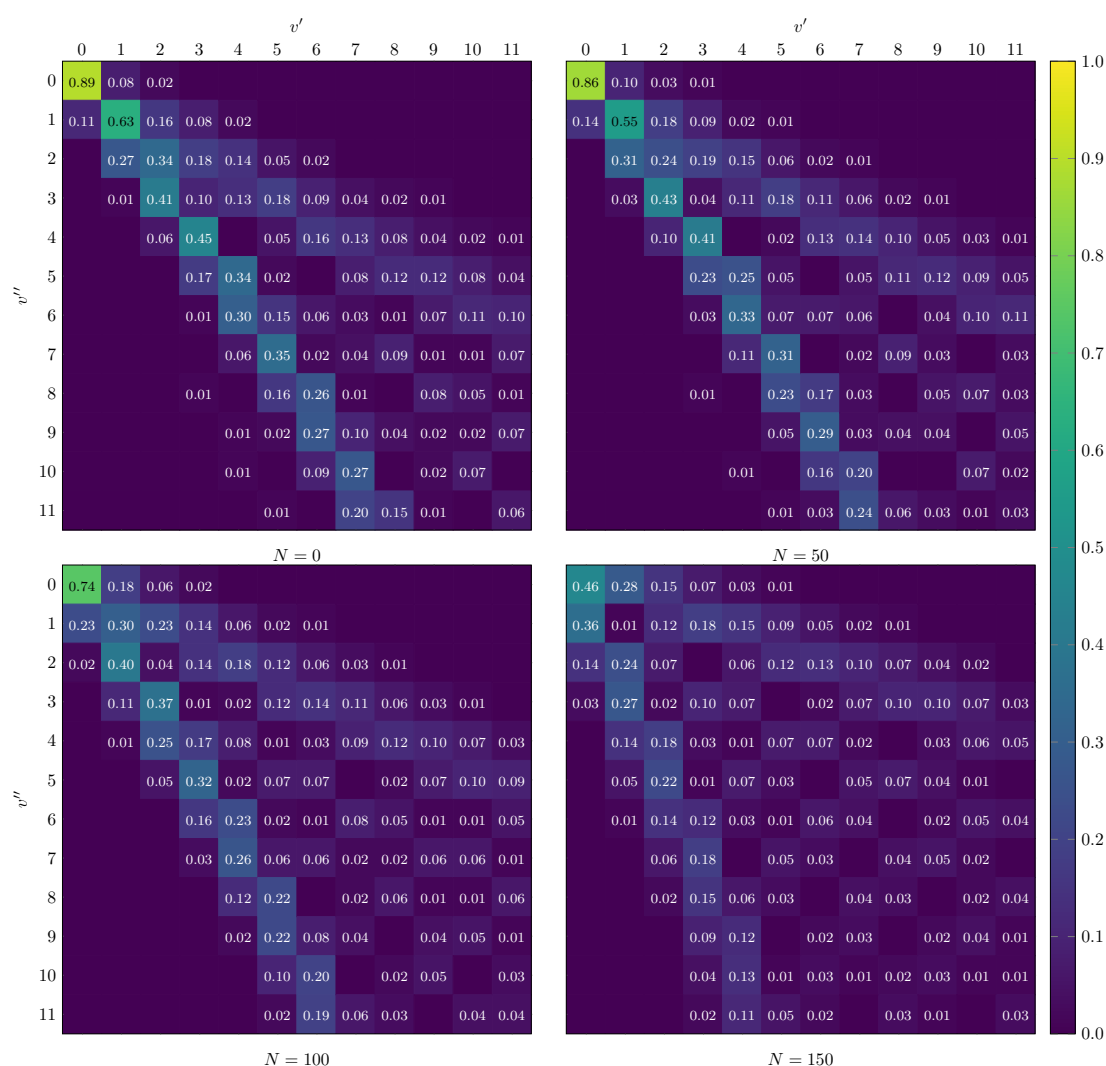


Abbildung 7.1: Dampfdruckkurven für verschiedene Metalle [Yaw06].

## 7.2 Franck-Condon-Faktoren für KCa und LiCa

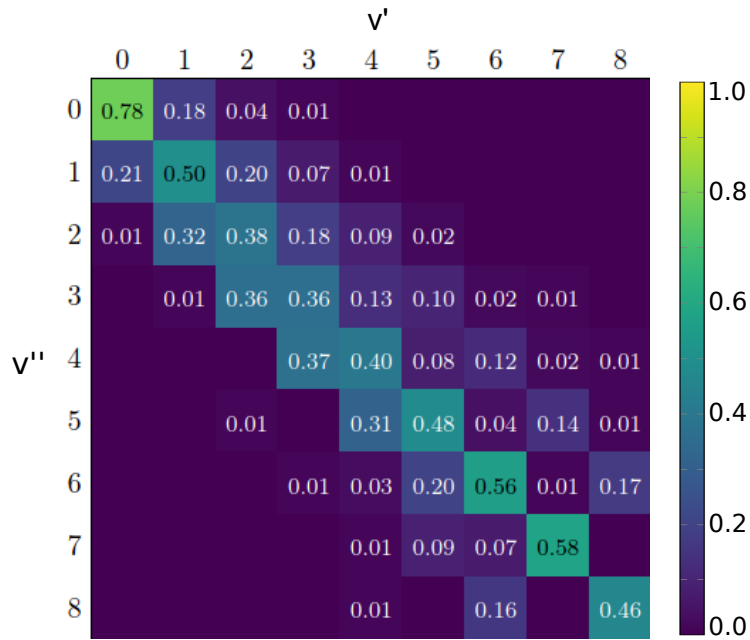
Die Franck-Condon-Faktoren von KCa (Abb. 7.2) wurden mithilfe des FCFRKR-Programms aus experimentell ermittelten analytischen Potenzialen (Tabelle 4.2) berechnet. Da der Potenzialfit auf Messdaten bis  $v' = 8$  und  $v'' = 10$  basiert, sind höhere Franck-Condon-Faktoren extrapoliert. Die Franck-Condon-Faktoren aus den Ab-initio-Arbeiten [Pot17] und [Mou21] zeigen auch eine Gabelung entlang der Diagonalen ( $v' = v''$ ) wie in Abb. 7.2, wobei sie um ein  $v$  später als bei den experimentell ermittelten Werten beginnt.



**Abbildung 7.2:** Franck-Condon-Faktoren von KCa für Rotationsquantenzahlen  $N = 0, 50, 100$  und  $150$ . Die Rechnung basiert auf den experimentell ermittelten Potenzialen (Tabelle 4.2). Werte für  $v'' > 10$  und  $v' > 8$  sind extrapoliert.



In Abb. 7.3 sind die Franck-Condon-Faktoren für LiCa dargestellt, die aus experimentell gefundenen Potenzialen Tabelle 5.1 berechnet wurden.



**Abbildung 7.3:** Franck-Condon-Faktoren von LiCa für Rotationsquantenzahlen  $N = 0$ . Die Rechnung basiert auf den experimentell ermittelten Potenzialen (Tabelle 5.1). Werte für  $v' > 4$  sind extrapoliert.

## 7.3 Ergänzungen zur Analyse von LiCa

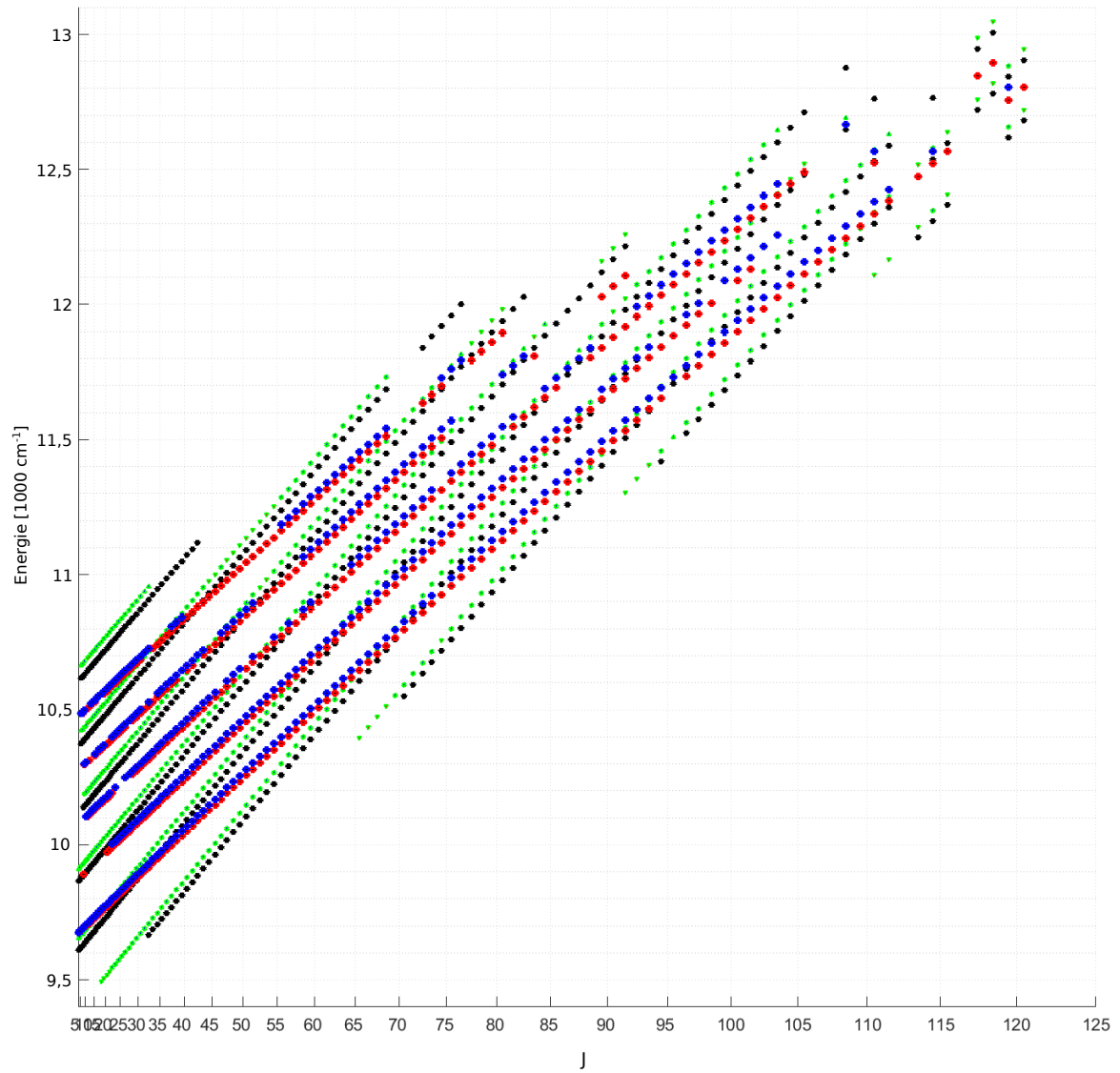
In Tabelle 7.1 sind Dunham-Koeffizienten im Hund'schen Kopplungsfall (b) für die Zustände  $1^2\Sigma^+$  und  $2^2\Sigma^+$  als Ergebnis des Fits des ungekoppelten Modells (siehe Abschnitt 2.3.1) gezeigt.

$1^2\Sigma^+$		$2^2\Sigma^+$	
n	m	n	m
1	0	0	0
2	0	1	0
3	0	2	0
6	0	0	1
7	0	1	1
8	0	2	1
0	1	3	1
1	1	0	2
2	1	1	2
4	1	2	2
5	1	3	2
7	1	0	3
0	2	1	3
1	2	2	3
2	2	0	4
4	2	$\gamma_{00}$	
5	2	$\gamma_{10}$	
7	2		
1	3		
2	3		
7	3		
0	4		
1	4		
2	4		
3	4		
0	5		
1	5		
6	5		
$\gamma_{00}$			
$\gamma_{10}$			

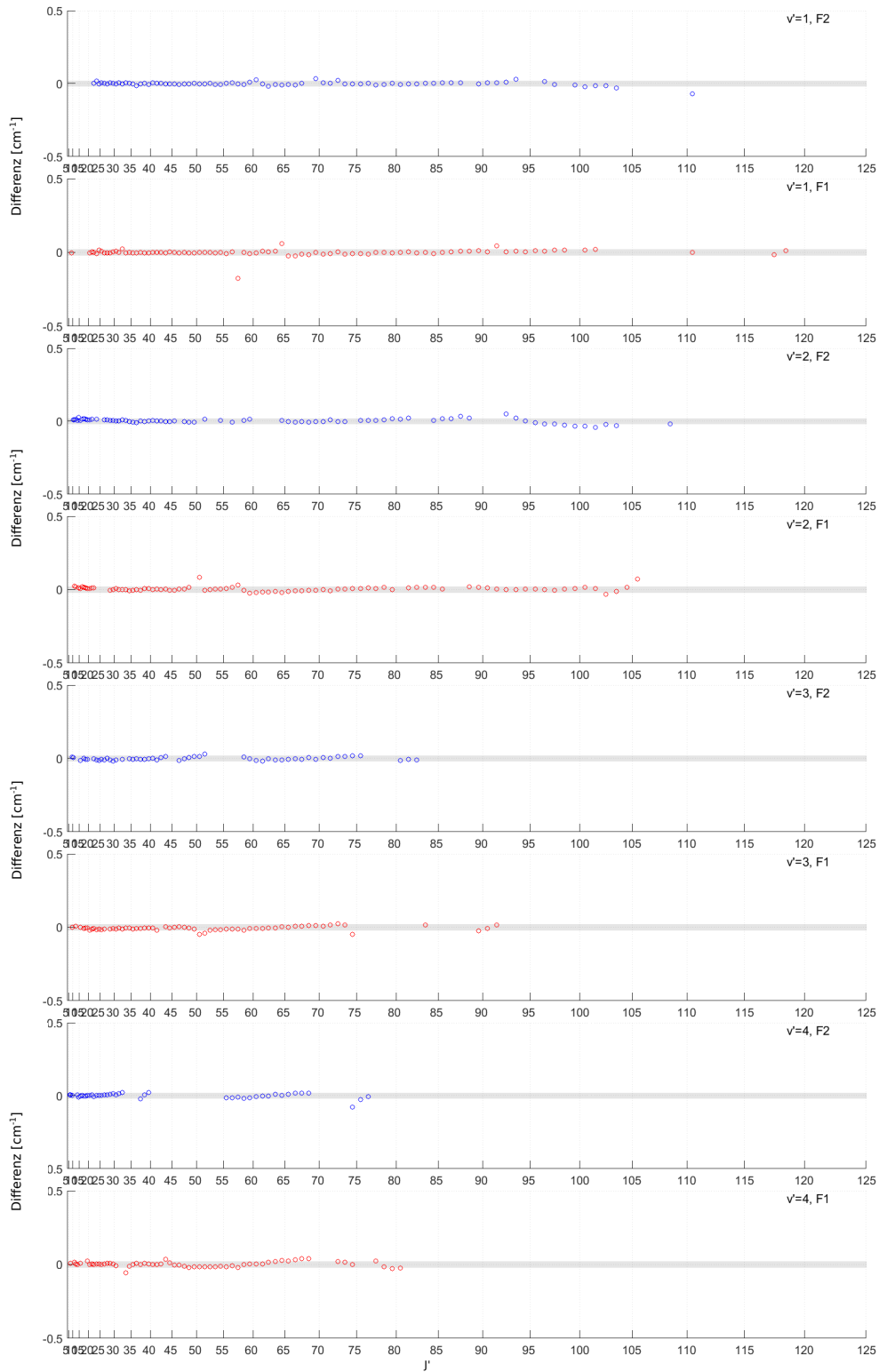
**Tabelle 7.1:** Dunham-Koeffizienten  $Y_{nm}$  im Hund'schen Kopplungsfall (b) und Spin-Rotationskoeffizienten  $\gamma$  für LiCa. Alle Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Energieleitern für die Zustände  $2^2\Sigma^+$ ,  $1^2\Pi_{1/2}$  und  $1^2\Pi_{3/2}$ , die im Rahmen der Entstörung bestimmt wurden, sind in Abb. 7.4 dargestellt.

In Abb. 7.5 sind die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Energien für  $v = 1$  bis  $v = 4$  des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes von LiCa nach der Entstörung gezeigt.



**Abbildung 7.4:** Energieleiter für die Zustände  $2^2\Sigma^+$  (rot  $F_1$ , blau  $F_2$ ),  $1^2\Pi_{1/2}$  (schwarz) und  $1^2\Pi_{3/2}$  (grün).

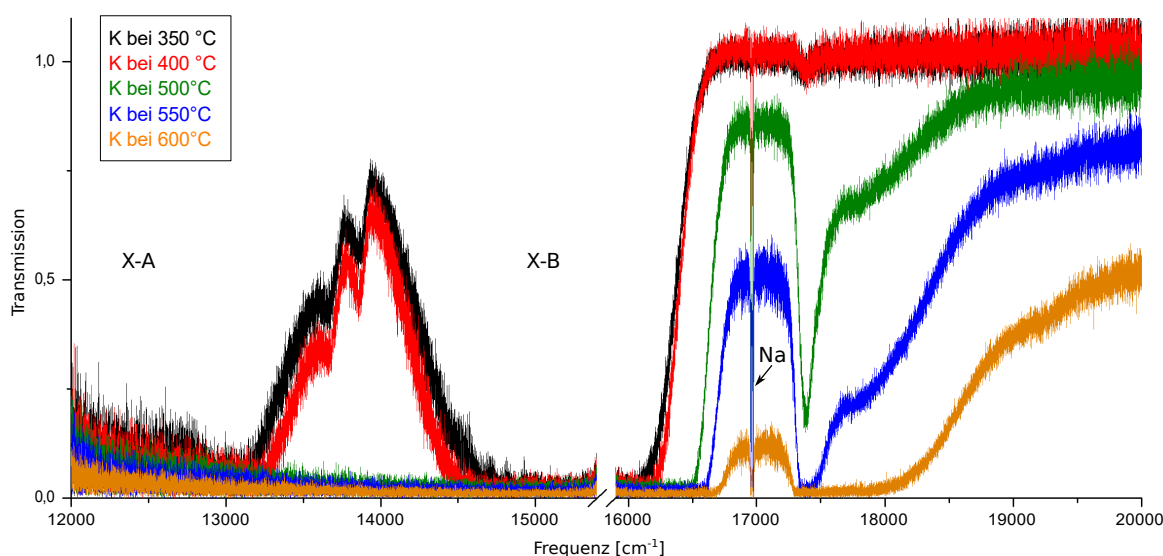


**Abbildung 7.5:** Differenz zwischen beobachteten und berechneten Energien für  $v = 1$  bis  $v = 4$  des  $2^2\Sigma^+$ -Zustandes von LiCa nach der Entstörung, skaliert mit  $J(J + 1)$ . Der graue Bereich gibt die angenommene Unsicherheit an.

## 7.4 Absorptionsspektren der K- und Ca-Heatpipe

Für ein besseres Verständnis des KCa-Absorptionsspektrums in Abb. 6.2 wurden Absorptionsspektren für jeweils eine Heatpipe, die nur mit K bzw. nur mit Ca gefüllt ist, bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.

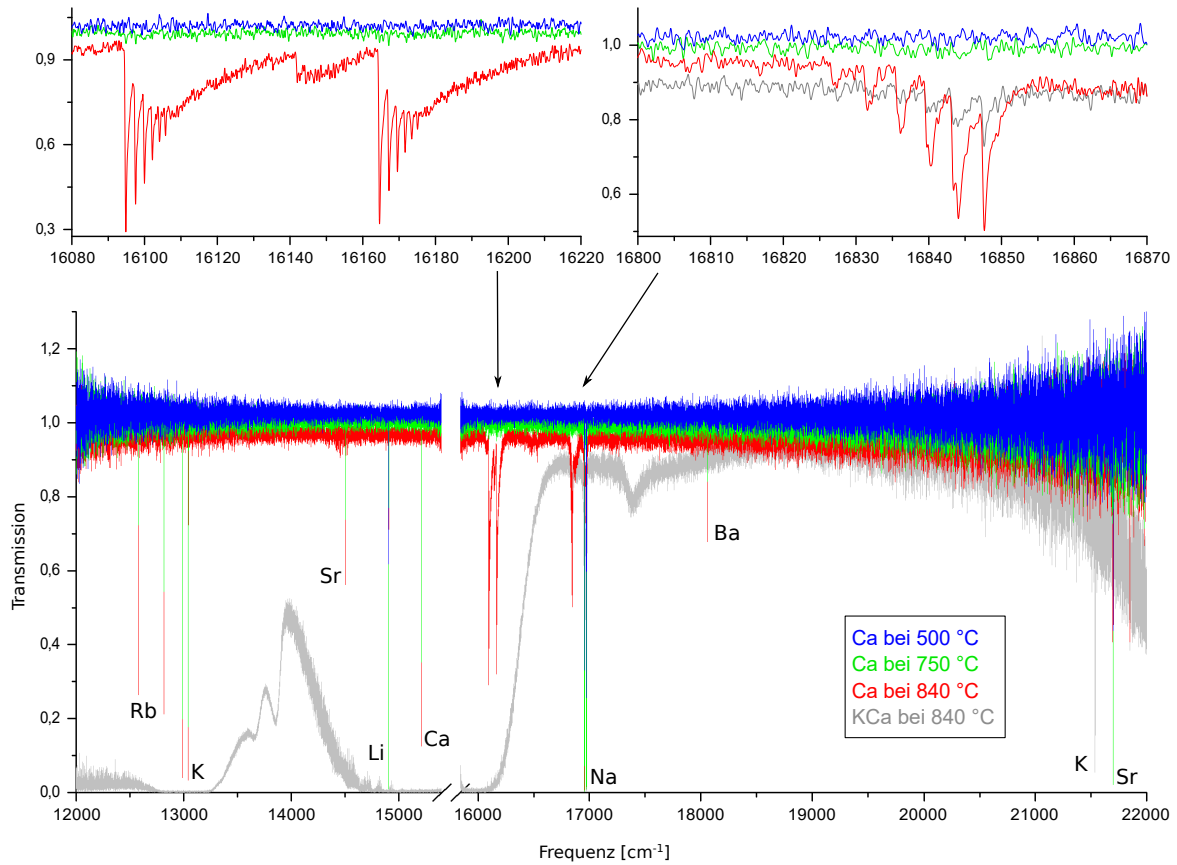
In Abb. 7.6 ist das Absorptionsspektrum der K-Heatpipe abgebildet. Dabei wurde auf die Intensität der Lichtquelle (Halogenlampe) normiert. Man erkennt starke Absorption der Systeme  $X^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  und  $X^1\Sigma_g^+ - B^1\Pi_u$ , sowie diffuse Banden um  $13900\text{ cm}^{-1}$  ( $x^3\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_g$ ) und  $17400\text{ cm}^{-1}$  ( $x^3\Sigma_u^+ - 2^3\Pi_g$ ) [Vad06].



**Abbildung 7.6:** Absorptionsspektren einer K-Heatpipe bei verschiedenen Temperaturen. Die Transmission ist in Bezug auf die Intensität der Lichtquelle (Halogenlampe) dargestellt.

In Abb. 7.7 ist die Absorption einer spektral breiten Lichtquelle in einer mit Ca gefüllten Heatpipe bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Man erkennt mehrere Atomlinien der Alkali- und Erdalkalimetalle, die als Verunreinigungen im Ca-Granulat vorhanden waren bzw. bei der Experimentvorbereitung in die Heatpipe gelangten, da in dem Labor auch mit K, Li und Sr gearbeitet wurde. Ab der Temperatur  $840\text{ °C}$  werden in der Absorption Bandenstrukturen bei  $16094,8\text{ cm}^{-1}$ ,  $16164,6\text{ cm}^{-1}$  und  $16847,6\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Diese sind in Abb. 7.7 vergrößert dargestellt. Zu welchen Molekülen diese Absorptionen gehören, konnte nicht festgestellt werden. Die bekannten X-A- und X-B-Systeme von  $\text{Ca}_2$  liegen um  $15000\text{ cm}^{-1}$  und  $19500\text{ cm}^{-1}$  ([BAL74] [Bon84]) und sind hier nicht zu sehen. Bei der KCa-Heatpipe kann nur die Absorption bei  $16847,6\text{ cm}^{-1}$

gemessen werden, da die anderen Strukturen mit dem  $K_2$ -Spektrum überlagert werden (graues Spektrum in 7.7).



**Abbildung 7.7:** Absorptionsspektren einer Ca-Heatpipe bei verschiedenen Temperaturen. Die Transmission ist in Bezug auf die Intensität der Lichtquelle (Halogenlampe) dargestellt.

## 7.5 Überlappintegrale für Ab-initio-Potenziale der Zustände $2^2\Sigma^+$ und $1^2\Pi_{1/2}$ von KCa und LiCa

Die Überlappintegrale von KCa (Tabelle 7.2) und LiCa (Tabelle 7.3) wurden mithilfe des FCFRKR-Programms aus Daten der MRCI-Potenziale aus [Pot17] berechnet.

		$v^\Sigma$						
$v^\Pi$	0	1	2	3	4	5	6	
28	1,2E-05							
29	1,4E-06	3,7E-05						
30	2,2E-06	9,5E-06	1,0E-04					
31		2,4E-06	3,4E-05	2,4E-04				
32			4,7E-06	9,7E-05	5,3E-04	2,6E-03		
33				3,2E-05	2,2E-04	1,1E-03	4,8E-03	
34					8,7E-05	4,6E-04	2,1E-03	
35							9,1E-04	
		$v^\Sigma$						
$v^\Pi$	7	8	9	10	11	12		
34	8,2E-03							
35	3,8E-03	1,3E-02						
36	1,7E-03	6,6E-03	2,1E-02					
37		3,1E-03	1,1E-02	3,1E-02				
38			5,1E-03	1,6E-02	4,5E-02	1,1E-01		
39				8,2E-03	2,4E-02	6,3E-02		
40					1,2E-02	3,5E-02		

**Tabelle 7.2:** Überlappintegrale für ab-initio-gerechnete Potenziale der Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi_{1/2}$  von KCa. Die Überlappintegrale wurden mithilfe des FCFRKR-Programms aus Daten zu [Pot17] berechnet. Für jedes  $v^\Sigma$  werden drei kreuzende Zustände  $v^\Pi$  betrachtet, wobei die Kreuzung mit dem niedrigsten  $v^\Pi$  bei  $N \approx 150$  liegt und die anderen zwei sich bei  $N \approx 100$  und  $N \approx 50$  befinden.

$v_\Sigma$	$v_\Pi^{Fit}$	$J$	$v_\Pi^{Fit} + 9$	$v_\Pi^{Fit} + 10$	$v_\Pi^{Fit} + 11$	$v_\Pi^{Fit} + 12$	$v_\Pi^{Fit} + 13$
0	0	130	2,1E-01	1,3E-01	7,1E-02	3,5E-02	1,5E-02
0	1	115	1,3E-01	7,4E-02	3,8E-02	1,7E-02	6,9E-03
0	2	96	7,6E-02	4,0E-02	1,9E-02	7,7E-03	2,9E-03
0	3	71	4,0E-02	1,9E-02	8,4E-03	3,2E-03	1,1E-03
0	4	32	1,9E-02	8,6E-03	3,5E-03	1,2E-03	3,9E-04
0	5	0	8,6E-03	3,5E-03	1,3E-03	4,1E-04	1,2E-04
1	1	128	3,4E-01	2,4E-01	1,5E-01	8,3E-02	3,9E-02
1	2	112	2,5E-01	1,6E-01	8,9E-02	4,4E-02	1,9E-02
1	3	91	1,6E-01	9,3E-02	4,8E-02	2,1E-02	8,5E-03
1	4	65	9,5E-02	5,0E-02	2,3E-02	9,5E-03	3,5E-03
1	5	15	5,0E-02	2,4E-02	1,0E-02	3,9E-03	1,3E-03
1	6	0	2,4E-02	1,0E-02	3,9E-03	1,3E-03	3,8E-04
2	2	124	3,9E-01	3,3E-01	2,4E-01	1,5E-01	7,5E-02
2	3	107	3,4E-01	2,5E-01	1,5E-01	8,3E-02	3,9E-02
2	4	86	2,5E-01	1,6E-01	8,9E-02	4,3E-02	1,8E-02
2	5	58	1,6E-01	9,3E-02	4,6E-02	2,0E-02	7,9E-03
2	6	0	9,4E-02	4,8E-02	2,2E-02	8,7E-03	3,0E-03
3	4	103	3,7E-01	3,2E-01	2,2E-01	1,3E-01	6,6E-02
3	5	82	3,2E-01	2,3E-01	1,4E-01	7,3E-02	3,3E-02
3	6	51	2,3E-01	1,5E-01	7,9E-02	3,7E-02	1,5E-02
3	7	0	1,5E-01	8,1E-02	3,9E-02	1,6E-02	6,0E-03
4	5	98	3,5E-01	3,6E-01	2,9E-01	1,9E-01	1,0E-01
4	6	76	3,6E-01	2,9E-01	2,0E-01	1,1E-01	5,3E-02
4	7	43	3,0E-01	2,0E-01	1,2E-01	5,9E-02	2,6E-02
4	8	0	2,1E-01	1,2E-01	6,2E-02	2,7E-02	1,0E-02

**Tabelle 7.3:** Überlappintegrale  $V^{\Sigma\Pi}$  für ab-initio-gerechnete Potenziale der Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $1^2\Pi_{1/2}$  von LiCa. Die Überlappintegrale wurden mithilfe des FCFRKR-Programms aus Daten zu [Pot17] berechnet.



# Literaturverzeichnis

- [All94] ALLOUCHE A, AUBERT-FRÈCON M, Theoretical study of low-lying electronic states of the CaLi molecule, *Chemical Physics Letters*, **222** (5): 524–528, 1994.
- [BAL74] BALFOUR WJ, WHITLOCK RF, The Visible Absorption Spectrum of Diatomic Calcium, *Can J Phys*, **53**: 472–485, 1974.
- [Bar12] BARANOV MA, DALMONTE M, PUPILLO G, ZOLLER P, Condensed Matter Theory of Dipolar Quantum Gases, *Chemical Reviews*, **112** (9): 5012–5061, 2012, pMID: 22877362.
- [Bar18] BARBÉ V, CIAMEI A, PASQUIOU B, REICHSÖLLNER L, SCHRECK F, ŻUCHOWSKI PS, HUTSON JM, Observation of Feshbach resonances between alkali and closed-shell atoms, *Nature Physics*, **14**: 881–884, 2018.
- [Bon84] BONDYBEY V, ENGLISH J, Laser-induced fluorescence of the calcium dimer in supersonic jet: The red spectrum of Ca<sub>2</sub>, *Chemical Physics Letters*, **111** (3): 195–200, 1984.
- [Car09] CARR LD, DEMILLE D, KREMS RV, YE J, Cold and ultracold molecules: science, technology and applications, *New Journal of Physics*, **11** (5): 055.049, 2009.
- [Chi09] CHIN C, FLAMBAUM VV, KOZLOV MG, Ultracold molecules: new probes on the variation of fundamental constants, *New Journal of Physics*, **11** (5): 055.048, 2009.
- [Cia18] CIAMEI A, SZCZEPKOWSKI J, BAYERLE A, BARBÉ V, REICHSÖLLNER L, TZANOVA SM, CHEN CC, PASQUIOU B, GROCHOLA A, KOWALCZYK P, JASTRZEBSKI W, SCHRECK F, The RbSr  $^2\Sigma^+$  ground state investigated via spectroscopy of hot and ultracold molecules, *Phys Chem Chem Phys*, **20**: 26.221–26.240, 2018.

- [DeM02] DEMILLE D, Quantum Computation with Trapped Polar Molecules, *Phys Rev Lett*, **88**: 067.901, 2002.
- [Dem13] DEMTRÖDER W, *Laserspektroskopie 2 : Experimentelle Techniken*, Springer, Berlin, 2013.
- [Dev21] DEVOLDER A, DESOUTER-LECOMTE M, ATABEK O, LUC-KOENIG E, DULIEU O, Laser control of ultracold molecule formation: The case of RbSr, *Phys Rev A*, **103**: 033.301, 2021.
- [Dun32] DUNHAM JL, The Energy Levels of a Rotating Vibrator, *Phys Rev*, **41**: 721–731, 1932.
- [Fit21] FITCH N, TARBUTT M, Chapter Three - Laser-cooled molecules, Academic Press, 2021, *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, Band 70, Seiten 157–262.
- [Ger17] GERSCHMANN J, SCHWANKE E, PASHOV A, KNÖCKEL H, OSPELKAUS S, TIEMANN E, Laser and Fourier-transform spectroscopy of KCa, *Phys Rev A*, **96**: 032.505, 2017.
- [Gop11a] GOPAKUMAR G, ABE M, HADA M, KAJITA M, Magnetic-field effects in transitions of  $X$  Li molecules ( $X$ : even isotopes of group II atoms), *Phys Rev A*, **84**: 045.401, 2011.
- [Gop11b] GOPAKUMAR G, ABE M, KAJITA M, HADA M, Ab initio study of permanent electric dipole moment and radiative lifetimes of alkaline-earth-metal–Li molecules, *Phys Rev A*, **84**: 062.514, 2011.
- [Gop13] GOPAKUMAR G, ABE M, HADA M, KAJITA M, Ab initio study of ground and excited states of  ${}^6\text{Li}{}^{40}\text{Ca}$  and  ${}^6\text{Li}{}^{88}\text{Sr}$  molecules, *The Journal of Chemical Physics*, **138** (19): 194.307, 2013.
- [Gop14] GOPAKUMAR G, ABE M, HADA M, KAJITA M, Dipole polarizability of alkali-metal (Na, K, Rb)–alkaline-earth-metal (Ca, Sr) polar molecules: Prospects for alignment, *The Journal of Chemical Physics*, **140** (22): 224.303, 2014.
- [Her39] HERZBERG G, *Molekülspektren und Molekülstruktur*, Verlag von Theodor Steinkopf, 1939.

- 
- [Her50] HERZBERG G, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold Company, 1950, 2. Auflage.
- [Hig98] HIGGINS J, CALLEGARI C, REHO J, STIENKEMEIER F, ERNST WE, GUTOWSKI M, SCOLES G, Helium Cluster Isolation Spectroscopy of Alkali Dimers in the Triplet Manifold, *The Journal of Physical Chemistry A*, **102** (26): 4952–4965, 1998.
- [Iva11] IVANOVA M, STEIN A, PASHOV A, STOLYAROV AV, KNOECKEL H, TIEMANN E, The  $X^2\Sigma^+$  state of LiCa studied by Fourier-transform spectroscopy, *J Chem Phys*, **135** (174303), 2011.
- [Joh72] JOHANSSON I, SVENDENIUS N, An Intensity Problem in the Spectrum of Potassium, *Physica Scripta*, **5** (3): 129–131, 1972.
- [Kö06] KÖHLER T, GÓRAL K, JULIENNE PS, Production of cold molecules via magnetically tunable Feshbach resonances, *Rev Mod Phys*, **78**: 1311–1361, 2006.
- [Kaj13] KAJITA M, GOPAKUMAR G, ABE M, HADA M, Sensitivity of vibrational spectroscopy of optically trapped SrLi and CaLi molecules to variations in  $m_p/m_e$ , *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **46** (2): 025.001, 2013.
- [Kaj14] KAJITA M, GOPAKUMAR G, ABE M, HADA M, Characterizing of variation in the proton-to-electron mass ratio via precise measurements of molecular vibrational transition frequencies, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **300**: 99–107, 2014, spectroscopic Tests of Fundamental Physics.
- [Kot11] KOTOCHIGOVA S, PETROV A, LINNIK M, KŁOS J, JULIENNE PS, Ab initio properties of Li-group-II molecules for ultracold matter studies, *The Journal of Chemical Physics*, **135** (16): 164.108, 2011.
- [Kre08] KREMS RV, Cold controlled chemistry, *Phys Chem Chem Phys*, **10**: 4079–4092, 2008.
- [Kro13] KROIS G, POTOTSCHNIG JV, LACKNER F, ERNST WE, Spectroscopy of Cold LiCa Molecules Formed on Helium Nanodroplets, *The Journal of Physical Chemistry A*, **117** (50): 13.719–13.731, 2013, pMID: 24028555.

- [Kro14] KROIS G, LACKNER F, POTOTSCHNIG JV, BUCHSTEINER T, ERNST WE, Characterization of RbSr molecules: spectral analysis on helium droplets, *Phys Chem Chem Phys*, **16**: 22.373–22.381, 2014.
- [Lac14] LACKNER F, KROIS G, BUCHSTEINER T, POTOTSCHNIG JV, ERNST WE, Helium-Droplet-Assisted Preparation of Cold RbSr Molecules, *Phys Rev Lett*, **113**: 153.001, 2014.
- [LB04] LEFEBVRE-BRION H, FIELD RW, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Elsevier Academic Press, 2004.
- [Mey09] MEYER ER, BOHN JL, Electron electric-dipole-moment searches based on alkali-metal- or alkaline-earth-metal-bearing molecules, *Phys Rev A*, **80**: 042.508, 2009.
- [Mic06] MICHELI A, BRENNEN G, ZOLLER P, A toolbox for lattice spin models with polar molecules, *Nat Phys*, **2**, 2006.
- [Mit03] MITROY J, MWBROMLEY, *Phys Rev A*, **68** (68): 052.714, 2003.
- [Mou21] MOUSSA A, EL-KORK N, KOREK M, Laser cooling and electronic structure studies of CaK and its ions  $\text{CaK}^\pm$ , *New Journal of Physics*, **23** (1): 013.017, 2021.
- [Mud04] MUDRICH M, BÜNERMANN O, STIENKEMEIER F, DULIEU O, WEIDEMÜLLER M, Formation of cold bialkali dimers on helium nanodroplets, *European Physical Journal D*, **31**: 291–299, 2004.
- [Neu80] NEUMANN D, BENARD D, MICHELS H, Laser chemiluminescence of LiCa, *Chemical Physics Letters*, **73** (2): 343–347, 1980.
- [Pas13] PASQUIOU B, BAYERLE A, TZANOVA SM, STELLMER S, SZCZEPKOWSKI J, PARIGGER M, GRIMM R, SCHRECK F, Quantum degenerate mixtures of strontium and rubidium atoms, *Phys Rev A*, **88**: 023.601, 2013.
- [Pot16] POTOTSCHNIG JV, HAUSER AW, ERNST WE, Electric dipole moments and chemical bonding of diatomic alkali–alkaline earth molecules, *Phys Chem Chem Phys*, **18**: 5964–5973, 2016.
- [Pot17] POTOTSCHNIG J, MEYER R, HAUSER A, ERNST W, Vibronic transitions in the alkali-metal (Li, Na, K, Rb) - Alkaline-earth-metal (Ca, Sr) series:

- A systematic analysis of de-excitation mechanisms based on the graphical mapping of Frank-Condon integrals, *Physical Review A*, **95**, 2017.
- [Que12] QUEMENER G, JULIENNE PS, Ultracold Molecules under Control!, *Chemical Reviews*, **112** (9): 4949–5011, 2012, pMID: 22921011.
- [Roy16] ROY R, SHRESTHA R, GREEN A, GUPTA S, LI M, KOTOCHIGOVA S, PETROV A, YUEN CH, Photoassociative production of ultracold heteronuclear  $\text{YbLi}^*$  molecules, *Phys Rev A*, **94**: 033.413, 2016.
- [Rus98] RUSSON LM, ROTHSCHOPF GK, MORSE MD, BOLDYREV AI, SIMONS J, Two-photon ionization spectroscopy and all-electron ab initio study of LiCa, *The Journal of Chemical Physics*, **109** (16): 6655–6665, 1998.
- [Sam00] SAMUELIS C, TIESINGA E, LAUE T, ELBS M, KNÖCKEL H, TIEMANN E, Cold atomic collisions studied by molecular spectroscopy, *Phys Rev A*, **63**: 012.710, 2000.
- [Sch17] SCHWANKE E, KNÖCKEL H, STEIN A, PASHOV A, OSPELKAUS S, TIEMANN E, Laser and Fourier transform spectroscopy of  ${}^7\text{Li}^{88}\text{Sr}$ , *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **50** (23): 235.103, 2017.
- [Sch20] SCHWANKE E, GERSCHMANN J, KNÖCKEL H, OSPELKAUS S, TIEMANN E, The coupled system  $(2)^2\Sigma^+$  and  $(1)^2\Pi$  of  ${}^7\text{Li}^{88}\text{Sr}$ , *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **53** (6): 065.102, 2020.
- [Ste13] STEIN A, IVANOVA M, KNOECKEL APH, TIEMANN E, Spectroscopic study of the  $2^2\Sigma^+$  and the  $4^2\Sigma^+$  excited states of LiCa, *J Chem Phys*, **138** (114306), 2013.
- [Stu14] STUHL BK, HUMMON MT, YE J, Cold State-Selected Molecular Collisions and Reactions, *Annual Review of Physical Chemistry*, **65** (1): 501–518, 2014, pMID: 24423374.
- [Tel82] TELLE H, TELLE U, FCFRKR — A procedure to evaluate Franck-Condon type integrals for diatomic molecules, *Computer Physics Communications*, **28** (1): 1–25, 1982.
- [Ulm12] ULMANIS J, DEIGLMAYR J, REPP M, WESTER R, WEIDEMUELLER M, Ultracold Molecules Formed by Photoassociation: Heteronuclear Dimers, Inela-

- stic Collisions, and Interactions with Ultrashort Laser Pulses, *Chem Rev*, **112**: 4890–4927, 2012.
- [Vad06] VADLA C, BEUC R, HORVATIĆ V, MOVRE M, QUENTMEIER A, NIEMAX K, Comparison of theoretical and experimental red and near infrared absorption spectra in overheated potassium vapour, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, **37**: 37–49, 2006.
- [Vit17] VITANOV NV, RANGELOV AA, SHORE BW, BERGMANN K, Stimulated Raman adiabatic passage in physics, chemistry, and beyond, *Rev Mod Phys*, **89**: 015.006, 2017.
- [Yaw06] YAWS C, Antoine coefficients for vapor pressure of the elements, *Chemical Engineering*, **113**: 52–54, 2006.

## Danksagung

Ich möchte mich bei meiner ganzen Familie bedanken, die mich stets unterstützt hat und besonders bei meinen beiden Söhnen Viktor und Konstantin, deren Begeisterung für meine Arbeit sehr motivierend für mich war. Mein großer Dank gilt Herrn Tiemann und Frau Ospelkaus, die nicht nur diese Arbeit für mich ermöglicht haben, sondern mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Für die Einführung in die Arbeit im Labor bin ich Herrn Pashov und Herrn Knöckel sehr dankbar. Mein Dank geht auch an meinen Labor- und Bürokollegen Erik Schwanke dafür, dass ich mich im Labor niemals mit einem Problem allein gelassen fühlen musste, für wissenschaftliche (und manchmal sprachwissenschaftliche) Diskussionen und einfach für ein gutes Arbeitsklima. Für die moralische Unterstützung außerhalb des Labors bin ich Mariia und Wuying sehr dankbar. Außerdem möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen POLAR und SLOMO für das tolle Gemeinschaftsgefühl, gemeinsame (und lustige) Mittagspausen, Ausflüge und Feiern bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich bei der Firma Hübner dafür, dass wir den Laser C-WAVE in unseren Experiment ausprobieren durften.