

**Untersuchung langreichweitiger Wechselwirkungen
im Na_2 : Zeemaneffekt des Grundzustands und
Beobachtung der Ionenpaar-Asymptote**

Vom Fachbereich Physik der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

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

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Tanja Laue
geboren am 10.11.1972 in Hildesheim

2002

Referent: Prof. Dr. E. Tiemann

Koreferent: Prof. Dr. M. Kock

Tag der Promotion: 11.11.2002

Abstract

Tanja Laue

Untersuchung langreichweitiger Wechselwirkungen im Na_2 : Zeeman-effekt des Grundzustands und Beobachtung der Ionenpaar-Asymptote

Diese Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands bei großen Kernabständen im externen Magnetfeld sowie des ebenfalls bei großen Kernabständen lokalisierten zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands, das aufgrund einer ionisch-kovalenten Wechselwirkung existiert, im Na_2 -Molekül.

Die Magnetfeldabhängigkeit der letzten gebundenen Rotationsvibrationsniveaus an der Asymptote $3s+3s$ wurde mittels einer 3-Laser-Anregung in einem Molekülstrahl untersucht, wobei ein unterschiedliches Verhalten von Niveaus mit geradem und ungeradem Drehimpuls beobachtet wurde. Die theoretische Beschreibung beruht auf einer sog. coupled-channel-Rechnung, für die präzise Molekülpotentiale verwendet werden. Das Modell führt auf eine sehr gute, quantitative Übereinstimmung von Experiment und Theorie und erlaubt daher auch die Berechnung von Stoßeigenschaften von zwei kalten Na-Atomen im Magnetfeld wie Positionen und Breiten von magnetfeld-induzierten Feshbach-Resonanzen.

Durch Modifikation des experimentellen Schemas kann eine Anregung des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands erfolgen. Die Detektion nutzt die Tatsache, daß diese Niveaus prädissoziieren und die folgende atomare Fluoreszenz eines Fragments eine nahezu untergrundfreie Beobachtung erlaubt. Damit konnten fast alle Niveaus des zweiten Minimums bis zur Barriere untersucht werden. Die beobachteten Linienbreiten, die direkt die Prädissoziationsrate widerspiegeln, zeigen in Abhängigkeit der Vibrationsquantenzahl ein oszillierendes Verhalten zwischen einigen zehn MHz und mehreren GHz. Das Modell zur Beschreibung der Prädissoziation beruht auf zwei gekoppelten elektronischen Zuständen. Die unbekannte Kopplung zwischen den Zuständen wird modelliert, um Experiment und Theorie in Übereinstimmung zu bringen. Es konnte keine eindeutige Lösung für die Kopplung gefunden werden, aber Parameter für die Kopplung, die die beobachteten Linienbreiten gut reproduzieren, werden angegeben. Allerdings ist die Differenz von beobachteten und berechneten Linienpositionen größer als der experimentelle Fehler.

Schlagworte zum Inhalt

langreichweitige Wechselwirkungen, Feshbach-Resonanzen, Prädissoziation

Abstract

Tanja Laue

Investigation of long-range interactions in Na₂: Zeeman effect of the ground state and observation of the ion pair asymptote

In this thesis investigations of the $X^1\Sigma_g^+$ state of Na₂ at large internuclear distances within an external magnetic field are reported as well as investigations of the second well of the $6^1\Sigma_g^+$ state of Na₂ which is located at large internuclear distances and a result of the ionic-covalent interaction.

The magnetic field dependence of the last bound rovibrational levels at the asymptote $3s+3s$ was investigated using a three step laser excitation in a molecular beam experiment. The observations show a different behaviour for levels with even and odd angular momentum. The theoretical description relies on a coupled channel calculation using precise molecular potentials. This model leads to a very good, quantitative agreement between experiment and theory and is therefore able to describe as well collision properties of two cold Na atoms in an external magnetic field like positions and widths of magnetic field induced Feshbach resonances.

By changing the excitation scheme for the experiment it is possible to excite levels of the second well of the $6^1\Sigma_g^+$ state. The detection uses the fact that these levels predissociate and the following atomic fluorescence of one fragment allows an almost background free observation. With this method almost all levels of the second well up to the barrier were investigated. The observed linewidths which directly indicate the predissociation rate show depending on the vibrational quantum number an oscillating behaviour between a few times ten MHz and several GHz. The model to describe the predissociation relies on two coupled electronic states. The unknown coupling between both states is modeled to obtain agreement between experiment and theory. It was not possible to find a unique solution for the coupling, but parameters for the coupling are given which reproduce the observed linewidths quite well. Though the difference between calculated and observed line positions are larger than the experimental uncertainties.

Keywords of contents

long-range interactions, Feshbach resonances, predissociation

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Beschreibung der Grundzustandsasymptote	14
2.1. Resonanzphänomene in kalten Stößen	14
2.1.1. Feshbach-Resonanzen	14
2.1.2. Shape-Resonanzen	22
2.2. Potentialdarstellung	23
2.3. Zeemaneffekt an der Asymptote $3s+3s$ des Na_2	26
3. Beschreibung höher angeregter Zustände	32
3.1. Fourier Grid-Methode zur Lösung der Schrödingergleichung	32
3.1.1. Idee der Fourier Grid-Methode	33
3.1.2. Beispiel einer 1-Kanal-Rechnung: Der $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand	35
3.1.3. Berechnung von Linienbreiten mit der Fourier Grid-Methode	38
3.2. Adiabatische und diabatische Darstellung	39
3.2.1. Transformation zwischen adiabatischer und diabatischer Darstellung	42
3.2.2. Beispielrechnung: Prädissoziationslinienbreiten	44
4. Experimenteller Aufbau	48
4.1. Spektroskopie in der Nähe der Grundzustandsasymptote	48
4.2. Spektroskopie an höher angeregten Zuständen – Der $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand	51
4.3. Experimentelle Komponenten	52
4.3.1. Molekülstrahlapparatur	52
4.3.2. Lasersysteme	53
4.3.3. Fluoreszenzdetektion	59
4.3.4. Magnetfeld	61

5. Zeeman-Untersuchungen an der Asymptote 3s+3s	64
5.1. Struktur der Spektren ohne Magnetfeld	64
5.2. Zeemanmessungen	69
5.2.1. Das vorletzte Vibrationsniveau $v''_X = 64$	69
5.2.2. Das letzte gebundene Vibrationsniveau $v''_X = 65$ und die Shape- Resonanz	76
5.3. Vergleich von Experiment und Simulation	77
5.4. Berechnung von Feshbach-Resonanzen	83
5.4.1. Vorhersage weiterer Strukturen im Magnetfeld	90
6. Spektroskopie des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$-Zustands	93
6.1. Spektroskopische Untersuchungen	93
6.1.1. Beobachtete Niveaus	94
6.1.2. Prädissoziation und Linienbreiten	98
6.1.3. Tunneln in der Nähe der Barriere	106
6.2. Kalibration	109
6.3. Vibrationszuordnung und Potentialfit	111
6.4. Vergleich mit Rechnungen basierend auf <i>ab initio</i> -Potentialen	120
6.5. Vergleich von beobachteten und berechneten Linienbreiten	124
7. Zusammenfassung und Ausblick	133
A. Meßdaten der Zeemanmessungen an der Grundzustandsasymptote	138
B. Grundzustandspotentiale	146
C. Spektroskopische Daten des $6^1\Sigma_g^+$-Zustands	148
C.1. Termenergien des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands	149
C.2. Kalibration von Zwischenniveaus	155
Literaturverzeichnis	157

Symbolverzeichnis

α	Symbol für die Quantenzahlen (bis auf die Projektion auf die Magnetfeldachse), die Atom a beschreiben
β	Symbol für die Quantenzahlen (bis auf die Projektion auf die Magnetfeldachse), die Atom b beschreiben; Parameter, der die Genauigkeit bei der Mapped Fourier Grid-Methode beeinflusst
χ	Drehwinkel s. Gl. 3.27
Δ	Breite einer Feshbach-Resonanz
δ	asymptotische Phasenverschiebung
$\delta(R - R')$	δ -Funktion
δ_{ij}	Kroneckersymbol
ϵ_{LZ}	Landau-Zener-Parameter s. Gl. 5.2
Γ	Resonanzverschiebung
γ	Parameter für die Austauschwechselwirkung
$\gamma(R)$	elektronische Wellenfunktion
\hbar	Planksche Konstante
∞	unendlich
μ	reduzierte Masse
μ_B	Bohrsches Magneton

μ_i	magnetisches Moment
μ_l	Projektion von l auf die Magnetfeldachse
Ω	Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Molekülachse; Rabifrequenz
ϕ	radiale Wellenfunktion
Π	Symbol für einen elektronischen Zustand mit einer Projektion des Bahndrehimpuls $\Lambda = 1$
Ψ	Wellenfunktion
Σ	Symbol für einen elektronischen Zustand mit einer Projektion des Bahndrehimpuls $\Lambda = 0$
σ	Standardabweichung
$\tau_{\gamma\gamma'}^{(1)}(R)$	nichtadiabatischer Kopplungsterm s. Gl. 3.18
$\tau_{\gamma\gamma'}^{(2)}(R)$	nichtadiabatischer Kopplungsterm s. Gl. 3.19
\vec{f}_i	atomarer Gesamtdrehimpuls
\vec{F}	Gesamtdrehimpuls des Atompaars mit Rotation
\vec{f}	Gesamtdrehimpuls des Atompaars ohne Rotation
\vec{i}_i	atomarer Kernspin
\vec{I}	Kernspin eines Atompaars
\vec{s}_i	atomarer Elektronenspin
\vec{S}	Elektronenspin eines Atompaars
A	Amplitude der Radialkopplung; Multiplikator s. Gl. 2.7 und 2.8
a	s-Wellen-Streulänge
a_0	Bohrscher Radius
A_5	Amplitude des optischen Potentials

A_i	Potentialparameter zur Darstellung des repulsiven Astes
a_i	Parameter für die analytische Potentialdarstellung
A_{ex}	Parameter für die Austauschwechselwirkung
a_{hf}	Parameter der atomaren Hyperfeinstruktur
B	magnetische Flußdichte
b	Parameter zur Verbesserung der Konvergenz der Reihenentwicklung s. Gl. 2.27
B_i	Potentialparameter zur Darstellung des repulsiven Astes
B_{ex}	Parameter für die Austauschwechselwirkung
C	Koeffizient einer Multipolentwicklung; Multiplikator s. Gl. 2.22
D	Dissoziationsenergie, Drehmatrix
d	Dipolmoment
E	Energie
E_{ex}	Austauschwechselwirkung (Gl. 2.30)
E_{MD}	Hyperfeinwechselwirkungsenergie
$G(R, R')$	Greensche Funktion
g_e	g-Faktor des Elektronenspins
g_I	g-Faktor des Kernspins
H	Hamiltonoperator
J	Rotationsquantenzahl
L	Länge des Gitters
l	Partialwelle, Rotationsquantenzahl eines Atompaares
L_{opt}	Länge des optischen Potentials

M_F	Projektion von \vec{F} auf die Magnetfeldachse
m_f	Projektion von \vec{f} auf die Magnetfeldachse
m_i	Projektion von \vec{f}_i auf die Magnetfeldachse
m_S	Projektion von \vec{S} auf die Magnetfeldachse
m_{si}	Projektion von \vec{s}_i auf die Magnetfeldachse
N	Zahl der Gitterpunkte
n	Quantenzahl, natürliche Zahl; Anzahl der Messungen, ganze Zahl
N_{opt}	Normierungskonstante
O	hermitescher Operator
p	Impuls
P_{dia}	Wahrscheinlichkeit für diabatisches Verhalten
R	Kernabstand
R_K	Position der Radialkopplung
S	unitäre Streumatrix
T	kinetische Energie, Termenergie
V	Potential
v	Geschwindigkeit
v	Vibrationsquantenzahl
V_{opt}	optisches Potential
w	Breite der Radialkopplung
X	Satz von Variablen (siehe Abschnitt 2.1.1)
Y	Satz von Variablen (siehe Abschnitt 2.1.1)

a.u. atomare Einheiten

AOM akusto-optischer Modulator

Ca Kalzium-Atom

Cs Cäsium-Atom

Cs₂ zwei-atomiges, homonukleares Cäsium-Molekül

FCF Franck-Condon-Faktor

FPI Fabry-Perot-Interferometer

I₂ zwei-atomiges, homonukleares Iod-Molekül

K Kalium-Atom

L1 - L3 Bezeichnungen für die drei verwendeten Laser

Li Lithium-Atom

Na Natrium-Atom

Na₂ zwei-atomiges, homonukleares Natrium-Molekül

Rb Rubidium-Atom

RKR Rydberg-Klein-Rees

UV ultraviolett

1. Einleitung

In den letzten zwei Jahrzehnten sind auf dem Gebiet der Erzeugung dichter, kalter Teilchenensembles schnell Fortschritte gemacht worden. Es ist gelungen neutrale Atome auf immer tiefere Temperaturen abzukühlen und auch die Dichte der Atome in einer Falle zu erhöhen [Arimondo u. a. 1992, Metcalf und van der Straten 1999]. Damit ist auch das Interesse an langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen gewachsen. Eine Vielzahl dieser Experimente mit kalten Atomen werden dabei mit Alkalimetallen durchgeführt. Deshalb beschäftigt sich diese Arbeit mit Untersuchungen langreichweitiger Wechselwirkungen verschiedener molekularer Zustände am Beispiel des Na_2 -Moleküls.

Befinden sich beide Atome im Grundzustand (im Fall des Natriums im $3s^2S$ -Zustand), so wird der Bereich großer Kernabstände R durch die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Van der Waals-Wechselwirkung), die proportional zu R^{-6} ist, sowie durch höhere Ordnungen dieser sogenannten Dispersionskräfte mit Termen proportional zu R^{-8} , R^{-10} usw. bestimmt. Das Na_2 -Molekül hat aufgrund eines Valenzelektrons der Natriumatome einen Singulett- ($X^1\Sigma_g^+$) und einen Triplettgrundzustand ($a^3\Sigma_u^+$), die zur Grundzustandsasymptote $3s+3s$ korrelieren.

Während die Dispersionskräfte zwischen allen Teilchen existieren, tritt die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung nur auf, wenn sich zwei gleiche Atome in unterschiedlichen Zuständen befinden, zwischen denen ein elektrischer Dipol-Übergang erlaubt ist. Der Potentialverlauf ist, wie z.B. beim $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand, der zur Asymptote $3s+3p$ korreliert, langreichweitiger als der Grundzustand, da die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung proportional zu R^{-3} ist.

Um Aufschlüsse über den langreichweitigen Potentialverlauf zu erhalten, werden experimentell die Energien hoch angeregter Vibrationsniveaus vermessen. Diese schwach gebundenen Niveaus nahe der Dissoziationsgrenze besitzen bei großen Kernabständen eine sehr hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit, d.h. daß hier die Wellenfunktion langsam

oszilliert, während sie bei kleinen Kernabständen aufgrund der großen Potentialtiefe schnell oszilliert [Richling 1994]. Eine direkte Anregung von thermisch besetzten Grundzustandsniveaus in hoch angeregte Vibrationsniveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands ist aufgrund eines verschwindenden Überlappintegrals (Franck-Condon-Faktor) nicht möglich. Die Methode der optisch-optischen Doppelresonanz erlaubt jedoch den Zugang zu diesen Vibrationsniveaus [Knöckel u. a. 1991].

Damit ist eine Möglichkeit eröffnet worden, Niveaus zu präparieren, die einen großen Kernabstandsbereich (bis zu 200 Å [Richling 1994]) abdecken. Um Untersuchungen an anderen, energetisch höher oder tiefer liegenden elektronischen Zustände durchzuführen, bieten sich Niveaus des A -Zustands als Zwischenniveaus an, die je nach gewünschtem Kernabstand ausgewählt werden können.

So gelang es mit einem 3-Laser-Anregungsschema [Elbs 1998] die letzten gebundenen Niveaus an der Asymptote $3s+3s$ zu vermessen. Aus ihrer energetischen Lage konnte durch Extrapolation auf Energie Null die Streulänge bestimmt werden [Crubellier u. a. 1999]. Diese Methode erwies sich als genauer als die Bestimmung der Streulänge durch die Vermessung von Wirkungsquerschnitten für Stöße von kalten Atomen in einer Falle (siehe z.B. [Davis u. a. 1995 a] am Beispiel Na) oder die Auswertung von Photoassoziationsraten, um dann von positiven Energien auf Energie Null zu extrapolieren ([Tiesinga u. a. 1996] auch für Na).

Die Streulänge ist von entscheidender Bedeutung, wenn ein atomares Ensemble aus schwach wechselwirkenden, identischen Bosonen auf so tiefe Temperaturen abgekühlt und in dem verdünnten Gas die Phasenraumdicke soweit erhöht wird, daß der mittlere Abstand der Atome vergleichbar mit ihrer de-Broglie-Wellenlänge ist und damit ein Vorstoß in das Regime der Quantenentartung möglich wird. Wenn die atomaren Wellenfunktionen überlappen, findet ein Phasenübergang statt, die sogenannte Bose-Einstein-Kondensation, die Mitte der Neunziger Jahre erstmals beobachtet werden konnte [Anderson u. a. 1995, Davis u. a. 1995 b, Bradley u. a. 1995]. Dabei befindet sich auch bei endlichen Temperaturen ein makroskopischer Anteil der Atome im Grundzustand des Systems. Dieser Anteil, das sogenannte Kondensat, wird durch eine makroskopische Wellenfunktion beschrieben, da die Teilchen im Kondensat kohärent sind. Um diese Systeme, wie z.B. ihre Dynamik oder die Stabilität der Kondensate, quantitativ zu beschreiben, ist eine genaue Kenntnis der Wechselwirkung zwischen den beteiligten Atomen erforderlich, die bei diesen Temperaturen im μK -Bereich durch einen einzigen Parameter, die s -Wellen-Streulänge a charakterisiert wird. Die Streulänge eines Stoßes zweier Atome

hängt von den molekularen Wechselwirkungspotentialen ab. Obwohl sich die Atome im Mittel in einem großen Abstand voneinander befinden, ist nicht nur der langreichweitige Teil, sondern das gesamte Potential von Bedeutung, denn die im gesamten Potential aufgesammelte quantenmechanische Phase wird in der Streulänge zusammengefaßt.

Ist die Streulänge positiv, so ist die Wechselwirkung zwischen den Atomen effektiv repulsiv, und es dominieren elastische Zwei-Körper-Stöße, die bei der Erzeugung von Bose-Einstein-Kondensation meist für das Thermalisieren des Ensembles erwünscht sind. Bei negativer Streulänge ist die Wechselwirkung attraktiv, so daß verstärkt Teilchenverluste auftreten. Es lassen sich daher, im Gegensatz zu einer positiven Streulänge, nur metastabile Kondensate mit einer deutlich kleineren Teilchenanzahl (mehrere Größenordnungen) realisieren, da bei zu großer Teilchenzahl das Kondensat kollabiert.

Durch Variation der Streulänge läßt sich der Charakter der Wechselwirkung zwischen den Atomen gezielt einstellen und so z.B. durch Verändern des Vorzeichens der Streulänge von positiv nach negativ ein stabiles Kondensat in ein metastabiles Kondensat überführen und dessen Kollaps, der Aufschluß über die Dynamik in einem Bose-Einstein-Kondensat gibt, zu untersuchen [Cornish u. a. 2000]. Zum "Abstimmen" der Streulänge können externe Felder eingesetzt werden, um eine sogenannte Feshbach-Resonanz auszunutzen, in deren Umgebung die Streulänge einen Pol aufweist. Eine Feshbach-Resonanz kann z.B. durch ein Magnetfeld induziert werden, indem bei unterschiedlichen magnetischen Momenten der atomaren und molekularen Zustände ein gebundenes molekulares Niveau so verschoben wird, daß es resonant zur einlaufenden Streuwelle ist.

Magnetfeld-induzierte Feshbach-Resonanzen und die Abstimbarkeit der Streulänge konnten experimentell in einem Bose-Einstein-Kondensat aus Na-Atomen [Inouye u. a. 1998], bei der Photoassoziations-Spektroskopie von kalten Rb-Atomen [Courteille u. a. 1998] und durch Variation der Stoßrate in einer kalten Wolke aus Cs-Atomen [Vuletić u. a. 1999] beobachtet werden. Durch die somit eröffnete Möglichkeit die Wechselwirkung zwischen den Atomen "maßzuschneidern", sollte es möglich sein, mit einem passend gewählten Magnetfeld stabile Kondensate auch in einem System zu erzeugen, in dem dies aufgrund einer negativen Streulänge im feldfreien Fall nicht möglich wäre. In die quantitative Beschreibung von Feshbach-Resonanzen gehen wiederum die Molekülpotentiale entscheidend ein. Allerdings ist zusätzlich die Magnetfeldabhängigkeit der atomaren Asymptote und des gebundenen molekularen Niveaus, das zur Feshbach-Resonanz führt, von Bedeutung. Daher befaßt sich ein Teil dieser Arbeit mit der Untersuchung des Zee-

maneffekts von Vibrationsniveaus nahe der Grundzustandsasymptote $3s+3s$.

Ein wichtiger Schritt für die Realisation der oben beschriebenen und weiterer Experimente, die es erlauben, präzise Messungen an kalten, gefangenen Atomen durchzuführen, ist die Laserkühlung der Atome [Metcalf und van der Straten 1999]. Diese Technik kann aufgrund ihrer komplexen inneren Struktur im allgemeinen nicht auf Moleküle übertragen werden.

Um kalte Moleküle zu erzeugen, werden aktuell mehrere, prinzipiell unterschiedliche Ansätze verfolgt. Neben dem kryogenen Kühlen [Weinstein u. a. 1998] oder dem Abbremsen von Molekülen durch zeitlich-variierende elektrische Felder [Bethlem u. a. 2000] bietet die Photoassoziation von Molekülen [Lett u. a. 1995] aus kalten Atomen eine Möglichkeit, bezüglich der externen Freiheitsgrade kalte Moleküle zu erzeugen. Dabei entsteht nach der Absorption eines Photons zunächst ein Molekül im angeregten Zustand, das durch die Emission eines Photons wieder zerfallen kann. Dieser Zerfall kann wieder zu zwei freien Atomen, aber zu einem Teil auch zu gebundenen Molekülen im Grundzustand führen. Der Anteil der erzeugten Grundzustandsmoleküle ist dann besonders hoch, wenn das Potential des angeregten Zustands in einem geeigneten Kernabstandsbereich eine Barriere hat, so daß der Franck-Condon-Faktor zwischen der Wellenfunktion des angeregten Moleküls und einer gebundenen Grundzustandswellenfunktion groß wird. Da dies im Cs_2 -Molekül an der $6s+6p$ -Asymptote der Fall ist, konnten so auch erstmals kalte Moleküle durch Photoassoziation erzeugt werden [Fioretti u. a. 1998]. Dabei ist eine genaue Kenntnis der Molekülpotentiale mit einer Barriere oder einem zweiten Minimum bei größeren Kernabständen von Vorteil. Die mit dieser Methode erzeugten kalten Moleküle befinden sich jedoch in hoch angeregten Vibrationsniveaus, d.h. die internen Freiheitsgrade werden nicht gekühlt. Startend von kalten Kalium-Atomen gelang es mit Hilfe der Photoassoziation in zwei Schritten auch kalte Moleküle im Vibrationsgrundzustand nachzuweisen [Nikolov u. a. 2000]. Bei diesem Verfahren ist ein elektronisch höher angeregter Zustand beteiligt, um die Moleküle zu kleineren Kernabständen zu transferieren. Die Effektivität einer solchen Methode kann jedoch dadurch beschränkt sein, daß der höher angeregte Zustand zusätzliche Verluste (z.B. durch Prädissoziation) verursacht, d.h. Untersuchungen solcher Verlustmechanismen sind für die Erzeugung kalter Moleküle hilfreich.

Daher beschäftigt sich der zweite Teil dieser Arbeit mit der Untersuchung eines Doppelminimumpotentials im Na_2 -Molekül. Nach *ab initio*-Rechnungen [Magnier u. a. 1993] existiert für den $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand, der zur Asymptote $3s+5s$ korreliert, ein zweites Mini-

mum bei einem Kernabstand von 16,1 Å. Durch Wechselwirkung der kovalenten Konfiguration mit dem Ionenpaarzustand $\text{Na}^+ + \text{Na}^-$, dessen Potential proportional zu R^{-1} ist, kommt es im Fall des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands zur Ausbildung des zweiten Minimums. Messungen liegen bislang nur für das erste Potentialminimum bei kleinen Kernabständen vor [Tsai u. a. 1994]. Das zweite Minimum wurde nur theoretisch [Almazor u. a. 1999] untersucht. Dadurch, daß sich das zweite Minimum dieses Zustands bei großen Kernabständen befindet, könnte dieser Zustand, im Gegensatz zum experimentell bereits untersuchten Doppelminimumpotential des $(2)^1\Sigma_u^+$ im Na_2 mit einem zweiten Minimum bei 6,7 Å [Vergès u. a. 1984]), bei der Erzeugung kalter Moleküle durch Photoassoziation von Bedeutung sein.

Für die experimentelle Beobachtung des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands wird das für den Grundzustand verwendete Anregungsschema so verändert, daß nach der Präparation von Molekülen im A -Zustand eine Anregung in den energetisch höher gelegenen Zustand, statt in die energetisch tiefer liegende Grundzustandsasymptote wie im ersten Teil dieser Arbeit, erfolgen kann. Durch eine Modifikation des Nachweises, der auf die Detektion von prädissoziierenden Niveaus ausgelegt ist, können Verluste aus diesem Zustand detailliert untersucht werden.

2. Beschreibung der Grundzustandsasymptote

In diesem Kapitel werden zunächst Resonanzphänomene bei einem Stoß von kalten Atomen diskutiert, wobei der Schwerpunkt auf den Feshbach-Resonanzen liegt. Anschließend wird die Bestimmung von präzisen Molekülpotentialen aus experimentellen Daten erläutert. Diese Potentiale gehen dann in die theoretische Beschreibung des Zeemaneffekts asymptotischer Vibrationsniveaus des Grundzustands, die in Zusammenarbeit mit E. Tiesinga vom National Institute of Standards and Technology (NIST) in Gaithersburg/USA erfolgt, ein. Auf die Struktur des verwendeten Hamilton-Operators, dessen magnetfeldabhängige Eigenwerte mit dem Programm von E. Tiesinga berechnet werden können, wird im letzten Teil dieses Kapitels eingegangen.

2.1. Resonanzphänomene in kalten Stößen

In diesem Abschnitt soll auf zwei Resonanzphänomene (Feshbach- und Shape-Resonanzen), die bei einem Stoß von zwei kalten Atomen auftreten können, eingegangen werden.

2.1.1. Feshbach-Resonanzen

Zur Beschreibung von Feshbach-Resonanzen eignet sich das Bild der gekoppelten Kanäle (coupled channels) [Friedrich 1990]. Deshalb soll im folgenden, bevor auf die Feshbach-Resonanzen eingegangen wird, der Begriff "Kanal" erläutert werden.

Zunächst soll diese Erläuterung ganz allgemein gehalten werden. Das dazu betrachtete System wird durch den Hamiltonoperator H beschrieben und die zugehörige Wellenfunktion $\Psi(X, Y)$ hängt von zwei Sätzen X und Y von Variablen ab. Der hermitesche Operator \mathbf{O} wirke nur auf die Variable Y . Die Eigenwertgleichung

$$\mathbf{O}|Y\rangle_n = \omega_n|Y\rangle_n \quad (2.1)$$

definiert einen vollständigen Satz von Eigenfunktionen $|Y\rangle_n$. Für den Fall, daß \mathbf{O} mit dem Hamiltonoperator \mathbf{H} kommutiert, beschränkt sich das Lösen der vollständigen Schrödingergleichung auf die Lösung der reduzierten Schrödingergleichung zu jedem Eigenwert ω_n der Observablen \mathbf{O} . Dabei wird durch jeden Eigenwert ein *Kanal* definiert [Friedrich 1990], der durch die Variable X nicht an andere Kanäle koppelt.

Falls jedoch \mathbf{O} nicht mit \mathbf{H} kommutiert, tritt eine Kopplung der Kanäle auf. Eine Lösung der Schrödingergleichung, reduziert auf die durch $|Y\rangle_n$ definierten Unterräume, ist nicht mehr möglich. Aufgrund der Vollständigkeit der Funktionen $|Y\rangle_n$ kann jedoch die Wellenfunktion $\Psi(X, Y)$, die die Lösung der vollständigen Schrödingergleichung darstellt, nach den durch die Eigenwerte ω_n des reduzierten Problems definierten Kanälen entwickelt werden:

$$\Psi(X, Y) = \sum_n |X\rangle_n |Y\rangle_n, \quad (2.2)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten $|X\rangle_n$ als Kanalwellenfunktion bezeichnet wird. Einsetzen dieser Entwicklung in die stationäre Schrödingergleichung $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$ und anschließende Multiplikation mit ${}_m\langle Y|$ und Intergration über Y ergibt die *gekoppelten Kanalgleichungen* (coupled channel equations):

$$H_{mm}|X\rangle_m + \sum_{n \neq m} H_{mn}|X\rangle_n = E|X\rangle_m. \quad (2.3)$$

Der Hamiltonoperator setzt sich aus dem Diagonalanteil H_{mm} und einem Nichtdiagonalanteil $H_{mn} = {}_m\langle Y|H|Y\rangle_n$ zusammen, der zu der Kopplung führt. Sowohl H_{mm} als auch H_{mn} wirken nur noch im Raum der Kanalwellenfunktionen $|X\rangle$.

Die Beschreibung eines Systems mit den gekoppelten Kanalgleichungen eignet sich vor allem dann, wenn der Diagonalanteil des Hamiltonoperators dominiert und die Kopplung als "kleine" Störung eingestuft werden kann. Vorteile bieten die gekoppelten Kanalgleichungen auch dann, wenn aus Symmetriegründen nur wenige Kanäle miteinander koppeln können. Im Fall der hier zu betrachtenden kalten Stöße, handelt es sich um so kleine kinetische Energien, daß der benötigte Satz der gekoppelten Kanäle auf den Grundzustand beschränkt werden kann, und auch nur die niedrigsten Partialwellen l im Koordinatenraum X berücksichtigt werden müssen.

Abbildung 2.1 zeigt, daß für eine feste Energie E zwischen geschlossenen (gestrichelte Linie) und offenen (durchgezogene Linie) Kanälen unterschieden werden kann.

2. Beschreibung der Grundzustandsasymptote

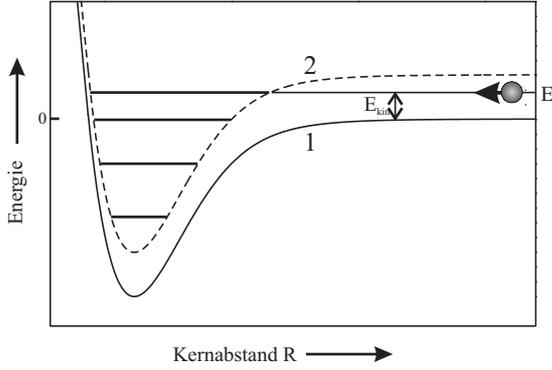


Abbildung 2.1.: Kopplung zwischen einem offenen (durchgezogene Linie) und einem geschlossenen (gestrichelte Linie) Kanal.

In einem geschlossenen Kanal gibt es gebundene Zustände, d.h. die Kanalwellenfunktion $|X\rangle_n$ verschwindet für große Kernabstände R , während es für einen offenen Kanal bei der Energie E nur ungebundene Zustände gibt. Der Wert von E , bei dem für einem bestimmten Kanal die kinetische Energie positiv wird, der Kanal sich also öffnet, wird Schwellenergie genannt. In Abbildung 2.1 ist die Energie E der einlaufenden Streuwelle so gewählt worden, daß sie mit einem gebundenen Zustand des geschlossenen Kanals übereinstimmt. Die Kopplung zwischen offenen und geschlossenen Kanälen ist, wie im

folgenden deutlich werden soll, von entscheidender Bedeutung für die Existenz von Feshbach-Resonanzen.

Ein Beispiel einer Feshbach-Resonanz soll anhand eines Zweikanalsystems erläutert werden, das die folgende Form hat:

$$\mathbf{H} \begin{pmatrix} \phi_1(R) \\ \phi_2(R) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T(R) & 0 \\ 0 & T(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1(R) & V_{12}(R) \\ V_{21}(R) & V_2(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1(R) \\ \phi_2(R) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1(R) \\ \phi_2(R) \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Dabei ist T die kinetische Energie

$$T(R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \quad (2.5)$$

und im Fall eines hermiteschen Hamiltonoperators gilt $V_{12}(R) = V_{21}(R)$. Der Kanal 1 wird als offen, Kanal 2 als geschlossen angenommen und der Energienullpunkt $E = 0$ an die Kanalschwelle E_1 des offenen Kanals gelegt.

In der Nähe der Energie, wo es im Kanal 2 ohne Kopplung zwischen den Kanälen einen gebundenen Zustands gäbe, erwartet man durch die Kopplung nun einen fast gebundenen Zustand, also eine Resonanz. Zum gebundenen Zustand im ungekoppelten Kanal 2 soll die Wellenfunktion $\phi_0(R)$ gehören, d.h. sie löst die folgende radiale Schrödingergleichung

$$H_{22}(R)\phi_0(R) = E\phi_0(R). \quad (2.6)$$

Durch die Existenz des Zustands $\phi_0(R)$ wird die Lösung des gekoppelten Kanalgleichungssystem 2.4 in der Nähe der Energie E_0 wesentlich beeinflusst. Um dies zu verdeutlichen, wird für die Wellenfunktion $\phi_2(R)$ des geschlossenen Kanals angenommen, daß sie ein Vielfaches $A\phi_0(R)$ dieses gebundenen Zustands sei. Damit ergibt sich für das gekoppelte System (Gleichung 2.4) ohne Verwendung der Matrixschreibweise:

$$(E - H_{11}(R)) \phi_1(R) = AV_{12}(R)\phi_0(R), \quad (2.7)$$

$$A(E - E_0)\phi_0(R) = V_{21}(R)\phi_1(R). \quad (2.8)$$

Zur Lösung der Gleichung 2.7 wird die Greensche Funktion $G(R, R')$ verwendet, die definiert ist durch:

$$(E - H_{11}(R)) G(R, R') = \delta(R - R'). \quad (2.9)$$

Damit ergibt sich für die Wellenfunktion des offenen Kanals 1

$$\phi_1(R) = \phi^{reg}(R) + A \int_0^\infty G(R, R') V_{12}(R') \phi_0(R') dR' = \phi^{reg} + A \hat{G} V_{12} \phi_0, \quad (2.10)$$

wenn $\phi^{reg}(R)$ eine reguläre¹ Lösung der homogenen Gleichung

$$(E - H_{11}(R)) \phi^{reg}(R) = 0 \quad (2.11)$$

ist und damit für $R = 0$ verschwindet. Unter der Voraussetzung, daß ϕ^{reg} in der Energie normiert ist, ergibt sich für $\phi^{reg}(R)$ die asymptotische Form

$$\phi^{reg}(R) \rightarrow \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k}} \sin(kR + \delta_1), \quad R \rightarrow \infty. \quad (2.12)$$

Dabei ist δ_1 die Phase, die vom diagonalen Potentialanteil $V_1(R)$ herrührt, und k die Wellenzahl der Streuwelle, d.h. k hängt mit der kinetischen Energie der streuenden

¹Für die radiale Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{eff}(R) \right) \phi(R) = E\phi(R)$$

gibt es für positive Energien reguläre und irreguläre Lösungen. Das effektive Potential, das den Zentrifugalterm $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}$ enthält, soll dabei in der Schrödingergleichung für große Kernabstände verschwinden. Die reguläre Lösung verhält sich für $R \rightarrow 0$ proportional zu R^{l+1} (d.h. sie geht gegen Null) und als asymptotisches Verhalten ergibt sich $\sin(kR + \delta_1)$. Im Fall der irregulären Lösung ist das asymptotische Verhalten $\cos(kR + \delta_1)$ und für $R \rightarrow 0$ proportional zu R^{-l} .

2. Beschreibung der Grundzustandsasymptote

Teilchen zusammen. Nach Einsetzen der Wellenfunktion aus Gleichung 2.10 in Gleichung 2.8 erhält man die folgende Gleichung

$$A \left[(E - E_0)\phi_0(R) - V_{21}(R)\hat{G}V_{12}(R)\phi_0(R) \right] = V_{21}(R)\phi_0(R), \quad (2.13)$$

die nach Multiplikation von links mit $\phi_0(R)$ und Integration über R einen Ausdruck für den Koeffizienten A liefert:

$$A = \frac{\langle \phi_0 | V_{21} | \phi^{reg} \rangle}{E - E_0 - \langle \phi_0 | V_{21}\hat{G}V_{12} | \phi_0 \rangle}. \quad (2.14)$$

Bei Kenntnis von $V_1(R)$ kann man die Greensche Funktion $G(R, R')$ durch die reguläre Lösung ϕ^{reg} der Gleichung 2.11 und die entsprechende irreguläre Lösung mit dem asymptotischen Verhalten

$$\phi^{irr}(R) \rightarrow \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} \cos(kR + \delta_1), \quad R \rightarrow \infty. \quad (2.15)$$

ausgedrückt werden. Es gilt:

$$G(R, R') = -\pi \begin{cases} \phi^{reg}(R)\phi^{irr}(R') & \text{für } R \leq R' \\ \phi^{reg}(R')\phi^{irr}(R) & \text{für } R' \leq R. \end{cases} \quad (2.16)$$

Da $\phi_0(R')$ ein gebundener Zustand ist, verschwindet die zugehörige Wellenfunktion für große R' , so daß für $\phi_1(R)$ (Gleichung 2.10) für hinreichend große R gilt, daß $R' < R$. Für die Greensche Funktion ist dann die zweite Zeile von Gleichung 2.16 zu verwenden. Nach Einsetzen von Gleichung 2.10 für $\phi_1(R)$ und Gleichung 2.13 für den Koeffizienten A in die Greensche Funktion ergibt sich nach Integration über R' die folgende asymptotische Form der Streuwelle:

$$\begin{aligned} \phi_1(R) &= \phi^{reg}(R) + \tan \delta \phi^{irr}(R) \\ &\rightarrow \frac{1}{\cos \delta} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} \sin(kR + \delta_1 + \delta), \quad R \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Dabei ist der Winkel δ gegeben durch

$$\tan \delta = -\pi \frac{|\langle \phi_0 | V_{21} | \phi^{reg} \rangle|^2}{E - E_0 - \langle \phi_0 | V_{21}\hat{G}V_{12} | \phi_0 \rangle}. \quad (2.18)$$

Die Streuwellenfunktion ϕ_1 muß nun noch normiert werden. Dazu wird diese (Gleichung 2.17) und die zugehörige Wellenfunktion im geschlossenen Kanal 2 ($A\phi_0$) mit $\cos\delta$ multipliziert, womit auch die gesamte Zweikanal-Wellenfunktion in der Energie normiert ist.

Wie anhand von Gleichung 2.17 zu erkennen, ergibt sich durch die Kopplung des gebundenen Zustands $\phi_0(R)$ im geschlossenen Kanal 1 an den offenen Kanal 2 eine zusätzliche asymptotische Phasenverschiebung δ , die die Feshbach-Resonanz charakterisiert. Diese Phasenverschiebung (Gleichung 2.18) wird durch das im Zähler stehende Matrixelement

$$\Delta = 2\pi |\langle \phi_0 | V_{12} | \phi^{reg} \rangle|^2 \quad (2.19)$$

bestimmt, das die Breite der Resonanz angibt. Die Energieabhängigkeit von δ wird im wesentlichen durch den Pol bei der Resonanzenergie E_{Res}

$$E_{Res} = E_0 + \langle \phi_0 | V_{21} \hat{G} V_{12} | \phi_0 \rangle \quad (2.20)$$

bestimmt. Das Matrixelement $\Gamma = \langle \phi_0 | V_{21} \hat{G} V_{12} | \phi_0 \rangle$ gibt die energetische Verschiebung der Resonanz gegenüber der Energie E_0 des gebundenen Niveaus im geschlossenen Kanal 2 ohne Kopplung an den offenen Kanal 1 an. Die Energieabhängigkeit von Δ und Γ ist im Vergleich zu dem Resonanzverhalten der Energie aufgrund der Nullstelle im Nenner von Gleichung 2.18 vernachlässigbar.

Zur theoretischen Beschreibung von Stößen wird häufig die unitäre Streumatrix S [Nikitin und Umanskii 1984] verwendet, die die einlaufende Wellenfunktion mit der auslaufenden Wellenfunktion nach dem Stoß verknüpft. Für den Fall, daß es nur einen offenen Kanal i gibt, ergibt sich mit der oben eingeführten Breite der Resonanz Δ und der Resonanzverschiebung Γ für die Diagonalelemente der Streumatrix nach Moerdijk u. a. [1995]:

$$S_{ii} = S_{ii}^0 \left(1 - \frac{i\Delta}{E - E_0 - \Gamma + \frac{i}{2}\Delta} \right). \quad (2.21)$$

Im folgenden wird der Spezialfall eines ultrakalten Stoßes betrachtet. Dabei sollen die stoßenden Atome identisch sein und sich vor dem Stoß im gleichen Spinzustand befinden. Bei einem ultrakalten Stoß sind die Stoßenergien $E_i = E - E_S$ (E_S : Schwellenergie) so klein, daß es sich um reine s-Wellen-Streuung handelt, wobei die Streulänge \tilde{a} von entscheidender Bedeutung ist. Die Streulänge \tilde{a} kann definiert werden als der Abszissenabschnitt der Asymptote an die Streuwellenfunktion zu $E_i = 0$ für große Kernabstände

2. Beschreibung der Grundzustandsasymptote

$R \rightarrow \infty$ (siehe z.B. [Elbs 1998]). Für kleine Stoßenergien E_i kann die Sinusfunktion in der reguläre Lösung ϕ^{reg} (Gleichung 2.12) durch ihr Argument ersetzt werden, womit ϕ^{reg} proportional zu $\sqrt{k_i}$ ist und die Hintergrundamplitude S_{ii}^0 kann durch die Streulänge \tilde{a} ausgedrückt ($S_{ii}^0 = e^{-2ik_i\tilde{a}}$) werden. Um einen Ausdruck für die Magnetfeldabhängigkeit der Streulänge zu bekommen, soll die gesamte Streumatrix 2.21 durch eine Exponentialfunktion ausgedrückt werden. Daher wird Gleichung 2.21 für den Fall kleiner Energien E_i wie folgt umgeschrieben:

$$S_{ii} = e^{2ik_i\tilde{a}} \left(1 - \frac{2iCk_i}{iCk_i - E_{Res}} \right). \quad (2.22)$$

Dabei ist $C > 0$ und $E_{Res} = E_0 + \Delta(E_i = 0) - E_S(B)$ die Resonanzposition relativ zur magnetfeldabhängigen Schwellenergie. E_{Res} hängt also davon ab, wie die Magnetfeldabhängigkeit des gebundenen Zustands ($E(B) = E_0 + \Delta(E_i = 0)$) relativ zur Asymptote ($E_S(B)$) verläuft. Dies soll in Abbildung 2.2 (obere Zeile) veranschaulicht werden, wobei der gebundene Zustand durch eine durchgezogene und die Asymptote durch eine strich-punktierte Linie dargestellt ist.

Im linken Teil der Abbildung hat der gebundene Zustand ein negatives magnetisches Moment und der Hyperfeinzustand der einzelnen Atome ein positives magnetisches Moment hat. D.h. die Energie des gebundenen Zustands nimmt mit zunehmendem Magnetfeld zu, während die Asymptote in Richtung kleinerer Energien verschoben wird. Im rechten Teil der Abbildung ist das Vorzeichen der magnetischen Momente gerade umgekehrt.

Aus Gleichung 2.22 folgt durch Vergleich mit der Streumatrix in Exponentialform ($S_{ii} = e^{-2ik_i a(B)}$) für die Magnetfeldabhängigkeit der Streulänge das folgende Resonanzverhalten

$$a(B) = \tilde{a} - \frac{C}{E_{Res}}. \quad (2.23)$$

Da \tilde{a} und C nur schwach vom Magnetfeld abhängen, wird der Hauptbeitrag zur Resonanz von E_{Res} geliefert und zwar für Magnetfelder in der Nähe des Magnetfelds B_0 , bei dem die Resonanz die Schwelle kreuzt. Die Magnetfeldabhängigkeit von E_{Res} hat die Form

$$E_{Res}(B) = [2\mu_i(B_0) - \mu_0(B_0)] (B - B_0), \quad (2.24)$$

wobei $\mu_i(B)$ das magnetische Moment eines einzelnen Atoms ($2\mu_i(B)$ entspricht in Ab-

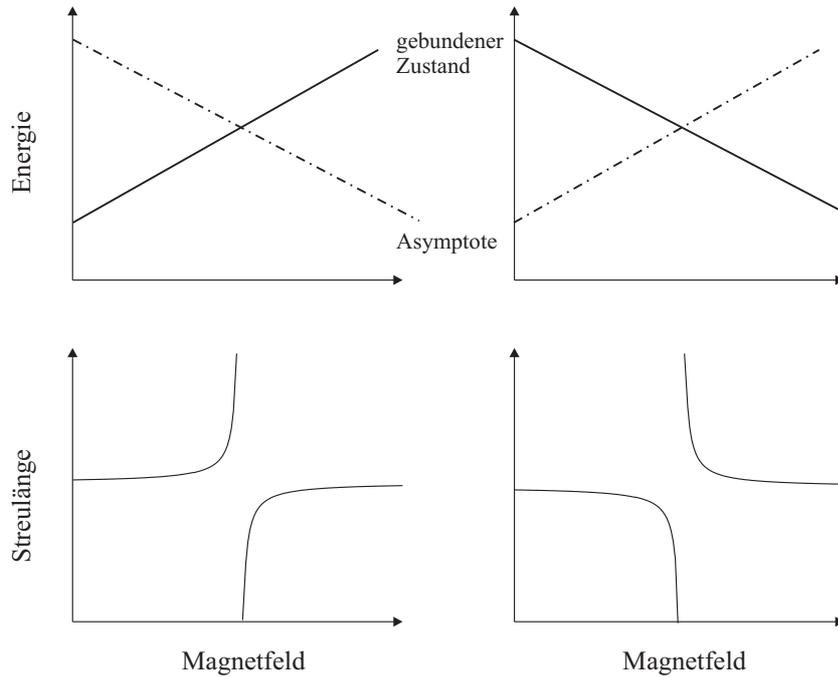


Abbildung 2.2.: Die beiden oberen Abbildungen zeigen die Magnetfeldabhängigkeit des gebundenen Zustands (durchgezogene Linie) und der Asymptote (strich-punktirierte Linie). Links kreuzt der gebundene Zustand die Asymptote von kleinen Energien her, rechts ist es genau umgekehrt. Darunter ist das zugehörige Verhalten der Streulänge als Funktion des Magnetfelds dargestellt.

bildung 2.2 der gestrich-punktirierten Linie) im Hyperfeinzustand vor dem Stoß und $\mu_0(B)$ das magnetische Moment des gebundenen Zustands (durchgezogene Linie in Abbildung 2.2), der zur Resonanz führt, bezeichnet. Damit erhält man schließlich für die Magnetfeldabhängigkeit der Streulänge

$$a(B) = \tilde{a} - \frac{C}{2\mu_i(B_0) - \mu_0(B_0)} \frac{1}{B - B_0}. \quad (2.25)$$

Bei dem Magnetfeld B_0 hat die Streulänge a einen Pol. Ob mit zunehmendem Magnetfeld die Streulänge zunächst gegen $+\infty$ oder $-\infty$ läuft, hängt von der Differenz der magnetischen Momente ab.

In Abbildung 2.2 ist neben der Magnetfeldabhängigkeit des gebundenen Zustands und der Asymptote in der zweiten Zeile jeweils die Magnetfeldabhängigkeit der Streulänge gezeigt. Wenn der gebundene Zustand die Asymptote mit zunehmendem Magnetfeld von kleineren Energien her kreuzt (linke Spalte der Abbildung), wird die Streulänge zunächst

2. Beschreibung der Grundzustandsasymptote

größer und nimmt Werte bis zu $+\infty$ an, um sich dann von unendlich großen negativen Werten wieder dem Wert vor der Resonanz zu nähern. Im rechten Teil ist das magnetische Moment des gebundenen Zustands positiv und das der Asymptote negativ, wodurch die Streulänge mit zunehmenden Magnetfeld zunächst negative Werte annimmt.

Beobachtet man also eine magnetfeld-induzierte Feshbach-Resonanz, so kann man am Verhalten der Streulänge erkennen, ob der gebundenen Zustand, der zur Resonanz führt, die Asymptote von oben oder von unten kreuzt.

2.1.2. Shape-Resonanzen

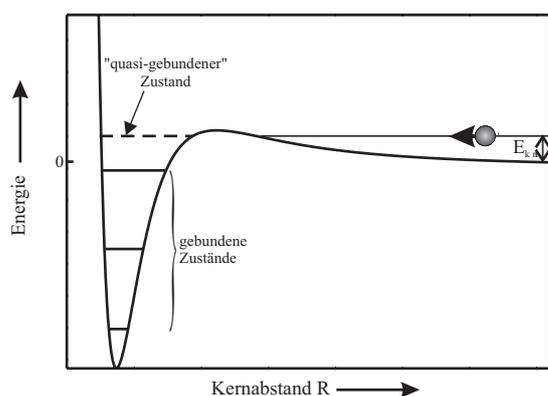


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung einer Shape-Resonanz

Die Überlagerung eines attraktiven Potentials mit dem repulsiven Zentrifugalpotential $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}$ (l : Rotationsquantenzahl, μ : reduzierte Masse) führt zu einer Potentialbarriere (siehe Abbildung 2.3). Neben den gebundenen Rotationsvibrationsniveaus (in der Abbildung für $E < 0$) gibt es oberhalb von $E = 0$ durch die Rotationsbarriere quasigebundene Niveaus, die mit nichtverschwindender Wahrscheinlichkeit durch die Barriere tunneln können und damit zerfallen, was zu einer Verbreiterung dieser Niveaus führt. Betrachtet man diese physikalische Situation nicht vom molekularen Standpunkt aus, sondern im Streubild, so wird die Amplitude der Streuwellenfunktion einer Partialwelle l , hinter der Potentialbarriere überhöht, falls die Energie der einlaufenden Streuwelle mit der Energie des quasigebundenen Niveaus übereinstimmt.

Im Gegensatz zu den eben vorgestellten Feshbach-Resonanzen handelt es sich bei den Shape-Resonanzen nicht um eine Kopplung von mehreren Potentials. Eine Shape-Resonanz (auch Potentialresonanz genannt) entsteht, wie der Name andeutet, durch die Form des Potentials und zwar durch eine Potentialbarriere, die den inneren Teil des Potentials vom Bereich mit großen Kernabständen R trennt.

Die Überlagerung eines attraktiven Potentials mit dem repulsiven Zentrifugalpotential $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}$ (l : Rotationsquantenzahl, μ : reduzierte Masse) führt zu einer Potentialbarriere (siehe Abbildung 2.3). Neben den gebundenen Rotationsvibrationsniveaus (in der Abbildung für $E < 0$) gibt es oberhalb von $E = 0$ durch die Rotationsbarriere quasigebundene Niveaus, die mit nichtverschwindender Wahrscheinlichkeit durch die Barriere tunneln können und damit zerfallen, was zu einer Verbreiterung dieser Niveaus führt. Betrachtet man diese physikalische Situation nicht vom molekularen Standpunkt aus, sondern im Streubild, so wird die Amplitude der Streuwellenfunktion einer Partialwelle l , hinter der Potentialbarriere überhöht, falls die Energie der einlaufenden Streuwelle mit der Energie des quasigebundenen Niveaus übereinstimmt.

2.2. Potentialdarstellung

Im Abschnitt 2.3 soll auf einen theoretischen Ansatz zur Beschreibung von asymptotischen Grundzustandsniveaus eingegangen werden, der präzise Molekülpotentiale benötigt, die von kleinen Kernabständen R bis in den asymptotischen Bereich gültig sind. Die Bestimmung dieser Potentiale wird in diesem Abschnitt erläutert.

Um diese sogenannten Born-Oppenheimer-Potentiale zu erhalten, wird für hinreichend tief gebundene Niveaus² angenommen, daß die Ein-Zustands-Näherung korrekt ist, d.h. es reicht ein Potential aus, um die beobachteten Niveaus zu beschreiben. Dann kann sowohl das Triplett- als auch das Singulettpotential jeweils durch einem separaten Fit bestimmt werden, wobei das Ziel des Fits ist, eine analytische Potentialdarstellung zu erhalten.

Als analytische Darstellung wird der folgende Potenzreihenansatz [Samuelis u. a. 2001]

$$V(R) = -D + a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + \dots \quad (2.26)$$

mit

$$\xi = \xi(R, b) = \frac{R - R_e}{R + bR_e} \quad (2.27)$$

gewählt. In Gleichung 2.26 wird der Energienullpunkt durch Subtrahieren der Dissoziationsenergie D (Differenz von $V(R = R_e)$ des $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustands zum Schwerpunkt der Hyperfeinstruktur an der $3s+3s$ -Asymptote) in den Schwerpunkt der Hyperfeinstruktur gelegt. Um beide Grundzustandspotentiale mit der gleichen Dissoziationsenergie anzugeben, ist in Gleichung 2.26 der Parameter a_0 enthalten. a_0 verschwindet für das Singulettpotential, ist für das Triplettpotential jedoch ungleich Null (siehe Anhang B), um die Dissoziationsenergie des Triplettgrundzustands korrekt wiederzugeben.

Da es sich mit diesem Ansatz um ein nichtlineares Problem handelt, ist es sinnvoll, als Startwerte eine schon möglichst gute Näherung für das Potential zu haben. Daher wird als Ausgangspunkt ein RKR-Potential mit dem Gleichgewichtskernabstand R_e in die Darstellung nach Gleichung 2.26 konvertiert. Durch den Parameter b verbessert sich das Konvergenzverhalten der Reihenentwicklung, da so der steile Ast des Potentials bei kleinem Kernabstand und das Verhalten des asymptotischen Astes bei großem Kernabstand besser gemeinsam dargestellt werden kann. Dabei wird b so gewählt, daß die Anzahl der benötigten Parameter a_i für die Umwandlung des RKR-Potentials in die Reihenentwick-

²Die Kopplung durch die Hyperfeinstruktur sollte verglichen mit dem Vibrationsabstand klein sein.

lung minimal ist. Durch einen Fit, bei dem die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Energieniveaus minimiert wird, erhält man die Parameter a_i . Gleichung 2.26 enthält einen linearen Term, da der Gleichgewichtskernabstand des analytischen Potentials nicht mit dem des RKR-Potentials übereinstimmen muß.

Da die Grundzustandspotentiale verwendet werden sollen, um Strukturen in der Nähe der Dissoziationsgrenze, d.h. sowohl die letzten gebundenen molekularen Niveaus als auch Resonanzen im Kontinuum, zu beschreiben, reicht die Potenzreihenentwicklung 2.26 als Potentialdarstellung nicht aus. Das Potential muß sowohl zu kleinen als auch zu großen Kernabständen hin erweitert werden. Der steile Potentialast V_i zu kleinen Kernabständen ($R \leq R_i$) hat die folgende exponentielle Form:

$$V_i(R) = A_i \cdot e^{-B_i(R-R_i)} - D. \quad (2.28)$$

Die beiden Koeffizienten A_i und B_i werden durch die Forderung, daß die Verbindung an das Potential aus Gleichung 2.26 stetig und differenzierbar bei R_i ist, festgelegt. Mit dem gleichen Energienullpunkt wie in Gleichung 2.26 und 2.28 hat der langreichweitige Teil des Potentials V_a ($R \leq R_a$) die Form

$$V_a(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots \pm E_{ex}(R) \quad (2.29)$$

mit

$$E_{ex}(R) = -A_{ex} \cdot R^\gamma \cdot e^{-B_{ex}R} \quad (2.30)$$

für die Austauschwechselwirkung. Für den Singulettgrundzustand $X^1\Sigma_g^+$ ist in Gleichung 2.29 das Vorzeichen ”+”, für den Triplettgrundzustand $a^3\Sigma_u^+$ das Vorzeichen ”-” für die Austauschwechselwirkung zu verwenden. Es werden künstlich die Dispersionsterme höherer Ordnung (C_{12} und C_{14}) eingeführt, damit gewährleistet ist, daß die Verbindung zum inneren Potentialteil stetig und differenzierbar bei R_a ist.

Details zu den in die Fits eingeflossenen Daten, die hier nur kurz rekapituliert werden sollen, findet man in [Samuelis u. a. 2001]. Genauer wird nur auf die seitdem erfolgten Änderungen eingegangen.

In den Potentialfit des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands gehen aus den Parametern der Analyse 2 nach Kusch und Hessel [1978] berechnete Energieniveaus, Daten aus [Barrow u. a. 1984] sowie Daten, die mit dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Experiment bestimmt wurden [Elbs u. a. 1999, Samuelis u. a. 2001], ein. Die Daten für das Potential des $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands

setzen sich zunächst aus Energieniveaus aus [Li u. a. 1985], der Rotationskonstante für $v''_a = 0$ [Färbert und Demtröder 1997] und Werten für $v''_a = 14$ aus dem in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Experiment zusammen. Zusätzlich gingen in den Fit für das in dieser Arbeit verwendete Potential [Tiemann 2000 a] noch weitere Daten für den Triplettgrundzustand ($v''_a = 12$ bis 15) (siehe auch Abschnitt 5.3) ein, die uns freundlicherweise von der Gruppe von P. Lett am National Institute of Standards and Technology (NIST) in Gaithersburg, USA zur Verfügung gestellt worden sind [Fatemi u. a. 2000 a].

Die Dispersionkoeffizienten [Derevianko u. a. 1999, Marinescu u. a. 1994] und Parameter für die Austauschwechselwirkung [Hadinger u. a. 1996] werden sowohl für das Singulett- als auch das Triplettpotential verwendet. Zu erwähnen ist, daß im Vergleich zu [Samuelis u. a. 2001] der Wert für den C_6 -Koeffizienten aktualisiert worden ist.

Da der überwiegende Teil der Daten für den Triplettgrundzustand $a^3\Sigma_u^+$ nur mit einer Genauigkeit von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ [Li u. a. 1985] bekannt sind, während die Unsicherheit für tiefgebundene Niveaus des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands $0,01 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, wird der steile Ast des Triplettpotentials (genauer der Parameter B_i) variiert, um die asymptotischen Niveaus mit der geringsten Unsicherheit beschreiben zu können. Dazu werden die im Abschnitt 2.3 erwähnten Rechnungen zur Lösung eines Systems aus gekoppelten Kanalgleichungen mit verschiedenen Triplettpotentialen durchgeführt, in denen manuell der Parameter B_i verändert worden ist. Für alle weiteren Rechnungen (z.B. für die Berechnung der Magnetfeldabhängigkeit asymptotischer Niveaus, Kapitel 5.3) wird das Potential verwendet, das die geringsten Abweichungen beim Vergleich von berechneten und beobachteten Eigenenergien liefert.

Um allerdings Fehler bei der Berechnung von Phänomenen in kalten Stößen, wie z.B. magnetfeld-induzierte Feshbach-Resonanzen (Kapitel 5.4), abschätzen zu können, wird die Steilheit des inneren Astes des Triplettpotentials so gewählt, daß die beobachteten Niveaus mit einer normierten Standardabweichung von $\sigma = 1$ beschrieben werden. Durch Vergleich mit Rechnungen mit dem optimalen Wert für B_i (entspricht einem σ von 0,64) werden Fehler, z.B. für die Position von Feshbach-Resonanzen, abgeschätzt.

Durch das Hinzufügen der neuen Daten für den Triplettgrundzustand [Fatemi u. a. 2000 a] ist der innere Ast des Triplettpotentials besser festgelegt worden. Während mit dem Potential aus [Samuelis u. a. 2001] B_i um bis zu 1,5% variiert werden konnte, ohne daß σ größer als 1 wurde, beträgt die Variationsmöglichkeit mit dem "neuen" Potential [Tiemann 2000 a] nur noch 0,4%.

2.3. Zeemaneffekt an der Asymptote 3s+3s des Na₂

Der langreichweitige Potentialverlauf des Grundzustands, der zur Asymptote 3s+3s korreliert, wird durch das van der Waals-Potential C_6/R^6 dominiert. Während bei einem Potential, dessen langreichweitiger Teil aufgrund einer resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung, wie sie an der Asymptote 3s+3p existiert, für Kernabstände $R > 40$ Å proportional zu C_3/R^3 ist (siehe z.B. [Richling 1994]), muß die Beschreibung des wesentlich kurzreichweitigeren $1/R^6$ -Potentials bei einem Kernabstand von 10 Å beginnen, so daß auch weitere Dispersionsbeiträge ($C_8/R^8, C_{10}/R^{10}$) und die Austauschwechselwirkung zu berücksichtigen sind [Elbs 1998] (siehe auch Abschnitt 2.2).

Nicht vernachlässigt werden darf bei der Beschreibung des langreichweitigen Potentials an der Asymptote 3s+3s die Hyperfeinstruktur, die bei Kernabständen $R > 12$ Å dominierend ist. Bei Kernabständen $R < 10$ Å überwiegt jedoch die Austauschwechselwirkung, d.h. es findet ein Umkoppeln statt. Diese Kopplungsregion wird nicht rein adiabatisch durchlaufen [Elbs 1998], so daß eine Beschreibung mit gekoppelten Kanalgleichungen erforderlich ist. Dazu besteht, wie zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt, eine Zusammenarbeit mit E. Tiesinga (NIST/ USA).

Im folgenden soll die Struktur des für die Rechnungen mit gekoppelten Kanälen verwendeten Hamiltonoperators erläutert und eine Beispielrechnung vorgestellt werden.

Der Hamiltonoperator für ein Molekül bestehend aus zwei Na-Atomen im Grundzustand im Magnetfeld hat die folgende Form [Stoof u. a. 1988, Mies u. a. 2000]:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + V^{Sing}(R) + V^{Trip}(R) + H^{Rot} + \sum_{i=a,b} (H_i^{HFS} + H_i^{Zee}). \quad (2.31)$$

Dabei ist der erste Term der Operator der kinetischen Energie für die Relativbewegung der beiden Atome. V^{Sing} und V^{Trip} sind die im Abschnitt 2.2 vorgestellten Potentiale für den $X^1\Sigma_g^+$ - und den $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand. Die Rotation der beiden Atome wird durch

$$H^{Rot} = \frac{\hbar^2 \hat{I}^2}{2\mu R^2} \quad (2.32)$$

beschrieben, wobei μ die reduzierte Masse und R der Kernabstand ist. Hinzu kommt die

Hyperfeinwechselwirkung für jedes Atom, die durch

$$H_i^{HFS} = \frac{a_{hf}}{\hbar^2} \vec{s}_i \cdot \vec{i}_i \quad (2.33)$$

gegeben ist und den Elektronenspin \vec{s}_i an den Kernspin \vec{i}_i koppelt. Für die atomare Masse wird der Wert aus [Audi und Wapstra 1995] verwendet und die Werte der atomaren Hyperfeinwechselwirkung stammen aus [Arimondo u. a. 1977]. Die schwache magnetische Spin-Spin- sowie die zweite Ordnung der Spin-Bahn-Wechselwirkung können im Rahmen der hier benötigten Genauigkeit vernachlässigt werden.

Um asymptotische Niveaus in einem externen Magnetfeld zu beschreiben, enthält der Hamiltonoperator 2.31 den Zeeman-Hamiltonoperator beider Atome. Dabei ist sowohl der Zeemaneffekt des Elektrons als auch des Kerns zu berücksichtigen. Nimmt man ein konstantes entlang der z-Achse ausgerichtetes Magnetfeld an, so kann der atomare Zeeman-Hamiltonoperator durch die Projektion des Spins $S_z = s_{az} + s_{bz}$ und des Kernspins $I_z = i_{az} + i_{bz}$ auf die Magnetfeldachse wie folgt ausgedrückt werden:

$$H^{Zee} = \mu_B (g_e S_z - g_I I_z) \cdot B. \quad (2.34)$$

Dabei ist \vec{I} der gesamte molekulare Kernspin und $\vec{s}_{a,b}$ und $\vec{i}_{a,b}$ sind der Elektronen- bzw. Kernspin von Atom a bzw. b . Somit ergibt sich für den gesamten atomaren Drehimpuls $f_{a,b}$ der einzelnen Atome $\vec{f}_{a,b} = \vec{s}_{a,b} + \vec{i}_{a,b}$ und für den gesamten atomaren Spin, d.h. den gesamten molekularen Drehimpuls ohne die Rotation des Kerngerüsts, $\vec{f} = \vec{S} + \vec{I}$. Für die g -Faktoren in Gleichung 2.34 werden die Werte aus [Arimondo u. a. 1977] verwendet.

Abbildung 2.4 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit eines ^{23}Na -Atoms, das einen Kernspin $i = 3/2$ hat, im Grundzustand. Zu erkennen sind acht atomare Eigenzustände (3 zur Hyperfeinkomponente $f_a = 1$ und 5 zur Hyperfeinkomponente $f_a = 2$), die den atomaren Hamiltonoperator der Hyperfeinstruktur und der Wechselwirkung im Magnetfeld diagonalisieren.

Für $B = 0$ ist f_a eine gute Quantenzahl und der energetische Abstand zwischen den Zuständen $f_a = 1$ und 2 entspricht der Hyperfeinstrukturaufspaltung von $2 \cdot a_{hf}$ ($a_{hf} = 885,813044(5)$ MHz [Arimondo u. a. 1977]). Gleiches gilt auch für Atom b . Im folgenden soll der atomare Zeemaneffekt jedoch weiter anhand von Atom a diskutiert werden.

2. Beschreibung der Grundzustandsasymptote

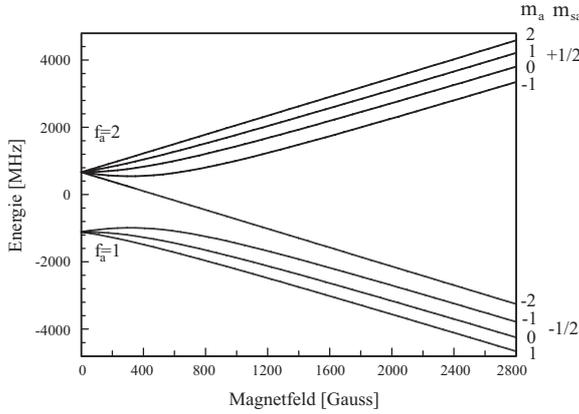


Abbildung 2.4.: Zeemaneffekt eines Na-Atoms im Grundzustand

werden, gehören zu $m_{sa} = -1/2$.

Für die gekoppelten Kanalgleichungen wird eine atomare Basis verwendet, in der der molekulare Hamiltonoperator 2.31 ohne die beiden Potentiale V^{Sing} und V^{Trip} diagonal ist. Konkret hat die Basis die folgende Form:

$$|\alpha m_a \beta m_b, l \mu_l\rangle. \quad (2.35)$$

Dabei sind, wie bereits erläutert, $m_{a,b}$ die Projektionen von $f_{a,b}$ auf die Magnetfeldachse, während α und β für die anderen Quantenzahlen stehen, die das Atom a bzw. b eindeutig beschreiben. Wie anhand der Abbildung 2.4 diskutiert, würden die Quantenzahlen α, β für $B = 0$ durch $f_{a,b}$ und für große Magnetfelder durch m_{sa} und m_{sb} gegeben sein. Außerdem enthält die Basis 2.35 die Quantenzahl l für die Rotation des Kerngerüsts des Atompaares sowie die Projektion μ_l von l auf die Magnetfeldachse. Nicht alle diese Basiszustände sind erlaubt oder können miteinander koppeln. Für zwei identische Bosonen, wie das Na-Atom, sind aus Symmetriegründen für einen bestimmten Drehimpuls l nur etwa die Hälfte aller Zustände vorhanden.

So können nur Zustände mit geradem bzw. ungeradem l miteinander koppeln (siehe auch Abschnitt 5.1) und für ungerade l gibt es keine Zustände mit $\alpha = \beta$ und $m_a = m_b$. Während im feldfreien Fall der Gesamtdrehimpuls $\vec{F} = \vec{f} + \vec{l}$ eine gute Quantenzahl ist, ist mit einem äußeren Magnetfeld nur M_F , die Projektion von \vec{F} auf die Magnetfeldachse eine Erhaltungsgröße. Ohne Spin-Spin- und zweite Ordnung Spin-Bahnkopplung ergibt sich aus der guten Quantenzahl M_F und dadurch daß nur gerade bzw. ungerade

Im Magnetfeld ist f_a nicht länger eine gute Quantenzahl, sondern m_a , die Projektion von \vec{f}_a auf die Magnetfeldachse. Die Quantenzahlen m_a der acht Zeemankomponenten sind im rechten Teil des Bildes angegeben. Außerdem ist in der Abbildung auch die Projektion m_{sa} des Elektronenspins \vec{s}_a auf die Magnetfeldachse enthalten. Für Komponenten, dessen Energie im Bereich großer Magnetfelder mit zunehmendem Magnetfeld zunimmt, ist $m_{sa} = +1/2$ und Komponenten, die zu niedrigen Energien verschoben

l miteinander koppeln, daß auch die Projektion m_f von f auf die Magnetfeldachse und l Erhaltungsgrößen sind. Ohne Magnetfeld ist auch f eine gute Quantenzahl.

Die Potentiale V^{Sing} und V^{Trip} , die in einer molekularen Basis (d.h. der gesamte Elektronenspin S ist eine Erhaltungsgröße) diagonal sind, werden in die atomare Basis transformiert, so daß anschließend die gekoppelten Kanalgleichungen für ein bestimmtes Magnetfeld gelöst werden können. Um die gebundenen Zustände des Hamiltonoperators (Gleichung 2.31) zu berechnen, wird der Operator der kinetischen Energie auf einem Gitter von diskreten Punkten in der sogenannten Fourier Grid-Darstellung angegeben [Tiesinga u. a. 1998] und das resultierende Eigenwertproblem gelöst. Auf die Idee der Fourier Grid-Methode wird im Kapitel 3 eingegangen. Die Eigenwerte werden mit den Quantenzahlen m_f und l und für schwache Magnetfelder mit f bezeichnet.

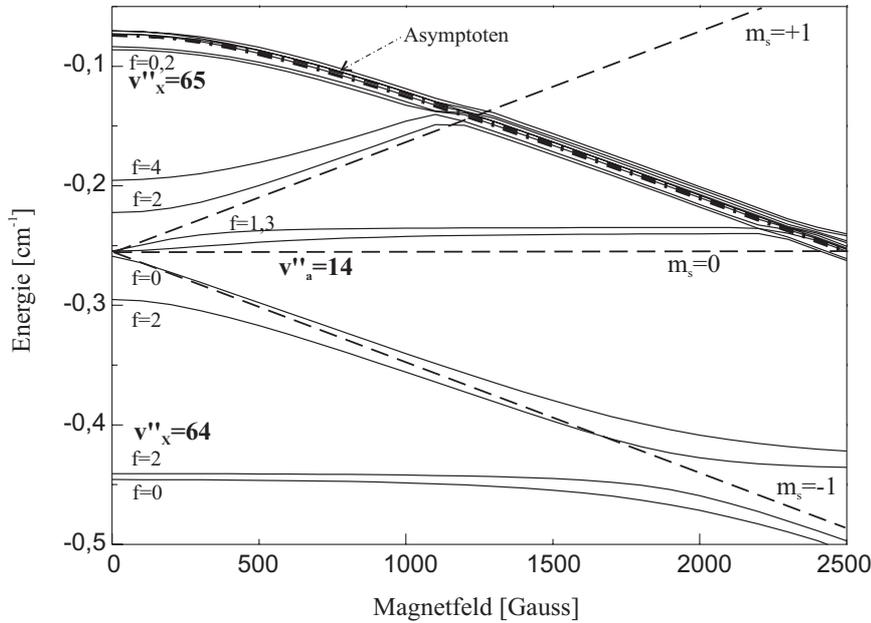


Abbildung 2.5.: Beispiel einer Rechnung mit gekoppelten Kanälen mit äußerem Magnetfeld für $l = 0$ und $m_f = 0$. Die Asymptoten sind durch Strich-Punkte, die gebundenen Zustände durch durchgezogene Linien dargestellt. Durch gestrichelte Linien sind die drei Projektionen $m_s = -1, 0, +1$ des Niveaus $v''_a = 14$ angedeutet. Der Nullpunkt der Energie liegt im Schwerpunkt der Hyperfeinstruktur.

Abbildung 2.5 zeigt ein Ergebnis einer Rechnung mit gekoppelten Kanälen für die Quantenzahlen $l = 0$ und $m_f = 0$, d.h. es ist $m_a = 0$ und $m_b = 0$ oder $m_a = +1$ und $m_b = -1$ bzw. umgekehrt. Die beiden Asymptoten, die für $B = 0$ zu $f_a = 1 + f_b = 1$ korrelieren, sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Da das Niveau $f_a = 1, m_a = 1$

eines einzelnen Atoms (siehe Abbildung 2.4) mit zunehmenden Magnetfeld zu niedrigeren Energien verschiebt, wird auch die Energie dieser Asymptote mit zunehmenden Magnetfeld kleiner.

Durchgezogene Linien in Abbildung 2.5 entsprechen gebundenen Zuständen. Zu sehen sind die beiden letzten gebundenen Vibrationsniveaus $v''_X = 64$ und 65 des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands, wobei diese Zuordnung auf einer adiabatischen Näherung [Elbs 1998] beruht. Beide Niveaus zeigen eine Hyperfeinstrukturaufspaltung in eine $f = 0$ - und eine $f = 2$ -Komponente. Zwischen den Niveaus $v''_X = 64$ und 65 liegt das Niveau $v''_a = 14$ des Triplettgrundzustands $a^3\Sigma_u^+$. Die Hyperfeinstrukturaufspaltung ist deutlich größer als bei den "Singulett-niveaus" und aufgrund des nichtverschwindenden Elektronenspins gibt es auch mehr Hyperfeinkomponenten mit einem maximalen $f = 4$.

Die in der Abbildung gezeigten Eigenwerte wurden in Magnetfeldschritten von 100 G bis zu einem maximalen Wert von 2500 G berechnet. (In Kapitel 5.3 werden dann für die Rechnungen im Experiment kalibrierte Magnetfelder verwendet.) Das Triplett-niveau spaltet entsprechend der Projektion m_S von S auf die Magnetfeldachse in drei Gruppen zu $m_S = -1, 0, +1$ auf, die durch gestrichelte Linien angedeutet sind (siehe auch Abbildung 5.5). Das Niveau $v''_X = 64$ ist für kleine Magnetfelder nahezu magnetfeldunabhängig, aber für größere Magnetfelder ergibt sich eine vermiedene Kreuzung der beiden Hyperfeinkomponenten mit Niveaus der Triplettmannigfaltigkeit. Dagegen verhält sich das Niveau $v''_X = 65$ anders, denn die hier berechnete Magnetfeldabhängigkeit verläuft praktisch parallel zur Asymptote.

In der Abbildung 2.5 ist zu erkennen, daß, nachdem die gebundenen Zustände die Asymptote gekreuzt haben, immer noch gebundene Zustände, die parallel zur Asymptote verlaufen, berechnet werden. Der Grund dafür ist, daß bei der Berechnung von gebundenen Eigenwerten bei großen Kernabständen eine unendlich-hohe Wand angenommen wird. Bei der hier gezeigten Rechnung befand sich die Wand bei $300 a_0^3$. Weiteres Verschieben der Wand zu noch größeren Kernabständen führt zu einer größeren Rechenzeit, während innerhalb der numerischen Genauigkeit kein Einfluß auf die Lage der gebundenen Niveaus festzustellen ist. Daher wurde auch bei den Simulationen im Kapitel 5.3 als maximaler Kernabstand $300 a_0$ gewählt. Diese Wand führt jedoch dazu, daß sich wie bei einem unendlich tiefen Potentialtopf diskrete Eigenzustände ergeben. Die resultierenden Eigenwerte werden durch das Molekülpotential gegenüber den Eigenwerten

³ $1 a_0 = 0,5291772083 \text{ \AA}$ [NIST 2000]

eines "reinen" unendlich tiefen Potentialtopfs verändert. Man erhält für die modifizierten Eigenwerte E mit der reduzierten Masse μ :

$$E(n) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu(L-a)^2} n^2. \quad (2.36)$$

Die Energie hängt quadratisch von der Quantenzahl n ab, wobei n eine natürliche Zahl ist. Allerdings ist die Länge L (hier $300 a_0$) des Potentialtopfs durch die Anwesenheit eines Molekülpotentials mit der Streulänge a verkürzt bzw. verlängert worden.

Oberhalb der Asymptote gibt es also viele dieser Zustände des unendlich tiefen Potentialtopfs, deren Abstände mit zunehmenden n immer größer wird. Diese sind in der Grafik jedoch nicht alle dargestellt. Aus Gleichung 2.36 folgt auch, daß sich aus der energetischen Lage der Eigenwerte bei bekannter Länge des Potentialtopfs in der gewählten Rechnung die Streulänge a (auch in Abhängigkeit vom Magnetfeld) berechnen läßt.

3. Beschreibung höher angeregter Zustände

In diesem Kapitel wird zunächst ein kurzer Einblick in die Fourier Grid-Methode gegeben und ihre Erweiterung auf die Berechnung von Linienbreiten erläutert. Es schließt sich eine Diskussion der adiabatischen und diabatischen Darstellung der Schrödingergleichung an, wobei auch auf die Transformation zwischen beiden Darstellungen eingegangen werden soll.

Für die in diesem Kapitel vorgestellte theoretische Beschreibung von zwei gekoppelten Kanälen wurde eine Zusammenarbeit mit P. Pellegrini und O. Dulieu aus der Gruppe von F. Masnou-Seeuws am Laboratoire Aimé Cotton in Orsay/Frankreich begonnen. Die in dieser Arbeit enthaltenden Rechnungen zur Linienbreite von molekularen Niveaus verwenden das in dieser Arbeitsgruppe entwickelte Programm, das mit Hilfe der Fourier Grid-Methode komplexe Energieeigenwerte (d.h. sowohl die Position als auch die Breite) des molekularen Hamiltonoperators berechnet.

3.1. Fourier Grid-Methode zur Lösung der Schrödingergleichung

Zur Berechnung von Vibrationsniveaus in einem zweiatomigen Molekül ist die radiale Schrödingergleichung zu lösen. Das Eigenwertproblem lautet in diesem Fall

$$H\Psi(R) = [T(R) + V(R)]\Psi(R) = E\Psi(R). \quad (3.1)$$

Dabei ist $T(R)$ der Operator der kinetischen, $V(R)$ der Operator der potentiellen Energie und R der Kernabstand zwischen den beiden Atomen.

Eine unter anderem durch Kosloff [1988] vorgeschlagene und mittlerweile in der Literatur häufig verwendete Methode (siehe z.B. [Dulieu und Julienne 1995] und [Monnerville und Robbe 1999]) ist die sogenannte Fourier Grid-Methode, auf die im folgenden

kurz eingegangen werden soll. Eine detaillierte Beschreibung kann z.B. [Kokoouline 1999] entnommen werden.

3.1.1. Idee der Fourier Grid-Methode

Es wird ein Gitter aus N Punkten, die äquidistant über die Kernabstandscoordinate R verteilt sind, als R_i ($i = 1, \dots, N$) angenommen und eine an den Gitterpunkten definierte Basis

$$\varphi_i(R_j) = \delta_{R_i, R_j}, \quad i, j = 1, \dots, N, \quad (3.2)$$

eingeführt [Dulieu und Julienne 1995]. Die Entwicklung der Wellenfunktion Ψ nach dieser Basis lautet [Tiemann 2002]

$$\Psi(R_j) = \sum_i \psi_i \varphi_{ij}, \quad (3.3)$$

d.h. die Darstellung einer Wellenfunktion Ψ durch die Punkte R_j ist identisch zur Entwicklung einer Wellenfunktion nach einem endlichen Satz von N analytischen und linear unabhängigen Funktionen [Kokoouline 1999]. Gleichung 3.1 ergibt sich damit in der folgenden Matrixschreibweise

$$\mathbf{H}\psi = (\mathbf{T} + \mathbf{V})\psi = E\psi. \quad (3.4)$$

Sowohl der Operator der kinetischen als auch der potentiellen Energie werden in der Basis 3.2 durch $N \times N$ -Matrizen dargestellt, wobei der Operator der potentiellen Energie \mathbf{V} in dieser Darstellung diagonal ist. Dagegen ist der Operator der kinetischen Energie \mathbf{T} in der Impulsdarstellung diagonal, die durch die Fourier-Transformation mit der Darstellung im Ortsraum verbunden ist. Durch Anwenden der Fourier-Transformation können die Matrixelemente von \mathbf{T} in der Ortsdarstellung in Abhängigkeit von der Anzahl der Gitterpunkte N angegeben werden. Bei einer Gesamtlänge L für das Gitter ergibt sich [Dulieu und Julienne 1995] für die Diagonalelemente

$$T_{ii} = \frac{h^2}{4\mu L^2} \frac{N^2 + 2}{6} \quad (3.5)$$

und für die Nichtdiagonalelemente

$$T_{ij} = (-1)^{i-j} \frac{h^2}{4\mu L^2} \frac{1}{\sin^2[(i-j)\pi/N]}, \quad (3.6)$$

3. Beschreibung höher angeregter Zustände

wobei μ die reduzierte Masse ist. Diagonalisieren der $N \times N$ -Matrix \mathbf{H} führt auf N Eigenwerte E_γ und N dazugehörigen Eigenvektoren ψ_γ mit den Komponenten $(\psi_\gamma)_j = \Psi_\gamma(R_j)$. Von den N berechneten Eigenwerten sind nur die am tiefsten gebundenen physikalisch sinnvoll, denn auch oberhalb der Asymptote werden Eigenzustände berechnet (siehe Abschnitt 2.3).

Im Gegensatz zu iterativen Methoden bei der Lösung der Schrödingergleichung kann die Fourier Grid-Methode auch verwendet werden, um gebundene Niveaus eines Potentials beliebiger Form zu bestimmen, wie zum Beispiel ein Potential mit zwei Minima (siehe dazu Abschnitt 3.1.2) oder auch für mehrere gekoppelte Potentiale. Eine Anwendung mit mehreren gekoppelten Kanälen ist auch im Kapitel 2.3 bei der Berechnung asymptotischer Grundzustandsniveaus zu finden. Bei einem Problem mit m Kanälen vergrößert sich die Matrix des Hamiltonoperators auf $mN \times mN$. Die Diagonalisierung dieser Matrix ergibt wiederum die Eigenenergien des Hamiltonoperators sowie die zugehörigen Eigenfunktionen.

Bei der Beschreibung der Fourier Grid-Methode wurde bisher ein äquidistantes Gitter angenommen, das an die maximale kinetische Energie des Problems angepaßt sein muß, d.h. je größer die irgendwo in der Kinematik auftretende kinetische Energie, desto feiner muß das Gitter sein. Diese konstante Schrittweite führt dazu, daß für die Darstellung eines Hamilton-Operators, der ein langreichweitiges Potential enthält, eine große Anzahl von Gitterpunkten notwendig ist. Daher wird die zu diagonalisierende Matrix, speziell wenn mehrere Potentiale miteinander koppeln, so groß, daß die Fourier Grid-Methode nicht mehr sinnvoll angewendet werden kann. Da eine asymptotische Wellenfunktion eines langreichweitigen Zustands jedoch bei großen Kernabständen wesentlich langsamer oszilliert als in der Nähe des Gleichgewichtskernabstands, wo die maximale kinetische Energie auftritt, ist bei großen Kernabständen eine geringere Schrittweite notwendig. Das Verfahren den Gitterabstand an die lokale Oszillation der Wellenfunktion anzupassen, wird als "Mapping" bzw. "Mapped Fourier Grid"-Methode bezeichnet. Damit läßt sich die Anzahl der benötigten Gitterpunkte und folglich die Größe der zu diagonalisierenden Matrix entscheidend verringern. Auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurde dieses Verfahren angewendet, um die Rechenzeit zu verkürzen. Allerdings soll hier nicht auf Details des "Mapping"-Verfahrens eingegangen werden. Die genaue Vorgehensweise findet man bei Kokoouline u. a. [1999]. Erwähnt werden soll jedoch, daß für die Koordinatentransformation die erste Ableitung nach R von entscheidender

Bedeutung ist. Um die erste Ableitung jedoch zu vermeiden¹, erfolgt bei der Mapping-Prozedur eine Transformation der Wellenfunktion. Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Anwendung der Mapped Fourier Grid-Methode ist, daß die Möglichkeit besteht durch einen Parameter (sogenannter β -Parameter) die Genauigkeit zu beeinflussen. Dieser Parameter bestimmt, wie viele Gitterpunkte bei der Rechnung verwendet werden, um eine Oszillation der Wellenfunktion zu beschreiben. Je mehr Gitterpunkte verwendet werden, als die minimal benötigten zwei pro Oszillation (entspricht $\beta = 1$), desto größer ist die Genauigkeit der Rechnung [Kokoouline 1999] und desto kleiner muß β sein. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen ist $\beta = 0,9$ gewählt worden. Ein Vergleich mit einer Rechnung, die mit $\beta = 0,7$ durchgeführt wurde, ergab für die berechneten Energieeigenwerte Abweichungen von maximal einigen hundert kHz, was deutlich unterhalb der experimentellen Genauigkeit liegt. Daher scheinen Rechnungen mit $\beta = 0,9$ und somit kürzerer Rechenzeit im Rahmen dieser Arbeit hinreichend genau zu sein.

3.1.2. Beispiel einer 1-Kanal-Rechnung: Der $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand

Im Abschnitt 3.1.1 wurde bereits erwähnt, daß die Fourier Grid-Methode gut dafür geeignet ist, Eigenwerte für Potentiale beliebiger Form zu berechnen. In dieser Arbeit soll das äußere Minimum eines Potentials mit zwei Minima untersucht werden, daher dient dieser Abschnitt dazu zu zeigen, daß die Fourier Grid-Methode für ein Potential mit zwei Minima geeignet ist.

Abbildung 3.1 zeigt mehrere *ab initio*-Potentialkurven der Symmetrie $^1\Sigma_g^+$ und die zugehörigen Asymptoten nach [Magnier u. a. 1993], wobei sowohl der Kernabstand als auch die Energie (Energienullpunkt an der Asymptote $\text{Na}^+ + \text{Na}^+$) in atomaren Einheiten² angegeben sind. In der Abbildung sind mehrere vermiedene Kreuzungen zu erkennen, die auf eine ionisch-kovalente Wechselwirkung zurückzuführen sind. Um dies zu verdeutlichen, enthält Abbildung 3.1 auch die diabatische Potentialkurve des Ionenpaarzustands (dicke graue Linie), der aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung proportional zu $1/R$ ist und zur Asymptote $\text{Na}^+ + \text{Na}^-$ (1S_0) korreliert. Entlang dieses Zustands kommt es zu den vermiedenen Kreuzungen. Im Fall des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands (in der Abbildung durch eine etwas dickere schwarze Linie hervorgehoben) führt der Wechsel im Charakter der

¹Enthält ein Operator eine erste Ableitung nach R , wie z.B. ein nichtadiabatischer Kopplungsterm in der adiabatischen Schrödingergleichung, so ist dieser in der Fourier Grid-Darstellung nicht hermitisch. Daraus resultiert eine deutlich längere Rechenzeit [Kokoouline 1999].

²1 Hartree = 219474,63137098 cm^{-1} , $1 a_0 = 0,5291772083 \text{ \AA}$ [NIST 2000]

3. Beschreibung höher angeregter Zustände

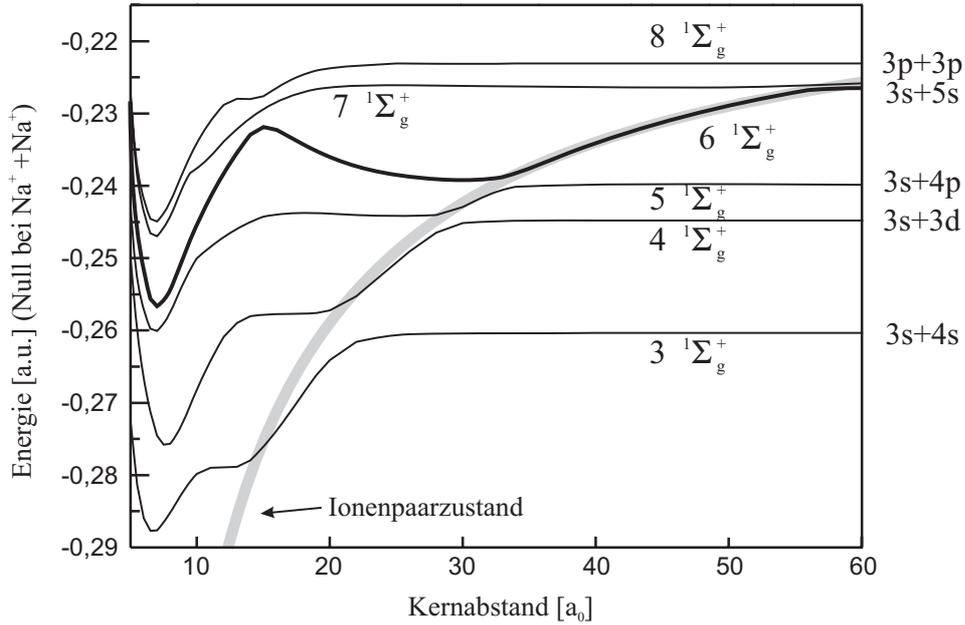


Abbildung 3.1.: *ab initio*-Potentialkurven (schwarze Linien) der Symmetrie $1\Sigma_g^+$ des Na_2 -Moleküls für die Asymptoten $3s+4s$ bis $3p+3p$. Entlang des Ionenpaarzustands (dicke graue Linie), dessen Asymptote $\text{Na}^- + \text{Na}^+$ bei $-0,20899$ a.u. liegt, weisen die adiabatischen Potentiale diverse vermiedene Kreuzungen auf. Alle Einheiten sind atomare Einheiten. Als Energienullpunkt ist die Asymptote $\text{Na}^+ + \text{Na}^+$ gewählt.

Konfiguration von kovalent zu ionisch zur Ausbildung eines zweiten Minimums bei einem Kernabstand von $30,5 a_0$ mit einer Tiefe von $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Zustand war Gegenstand einer theoretischen Untersuchung [Almazor u. a. 1999], bei der die zugehörigen Eigenwerte unter anderem auch mit der Fourier Grid-Methode berechnet worden sind. Die dabei erhaltenen Rotationskonstanten, die aus der berechneten Wellenfunktion bestimmt werden können, sind in Abbildung 3.2 in Abhängigkeit von der ebenfalls berechneten Eigenenergien des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands [Almazor 1999] für den Drehimpuls $J = 0$ dargestellt. Dieser Rechnung liegt das in Abbildung 3.1 gezeigte *ab initio*-Potential zugrunde, wobei hier jedoch die Asymptote $3s+5s$ als Energienullpunkt gewählt worden ist und die Energien in spektroskopischen Einheiten, d.h. in Wellenzahlen, angegeben sind.

Da die Rotationskonstante proportional zum Inversen des Trägheitsmoment ist, kann anhand der Größe der Rotationskonstanten zwischen den Niveaus des ersten (dunkelgraue Quadrate mit schwarzem Rand) und des zweiten Minimums (schwarze Quadrate) unterschieden werden. Da die Wellenfunktion eines Niveaus des ersten Minimums im

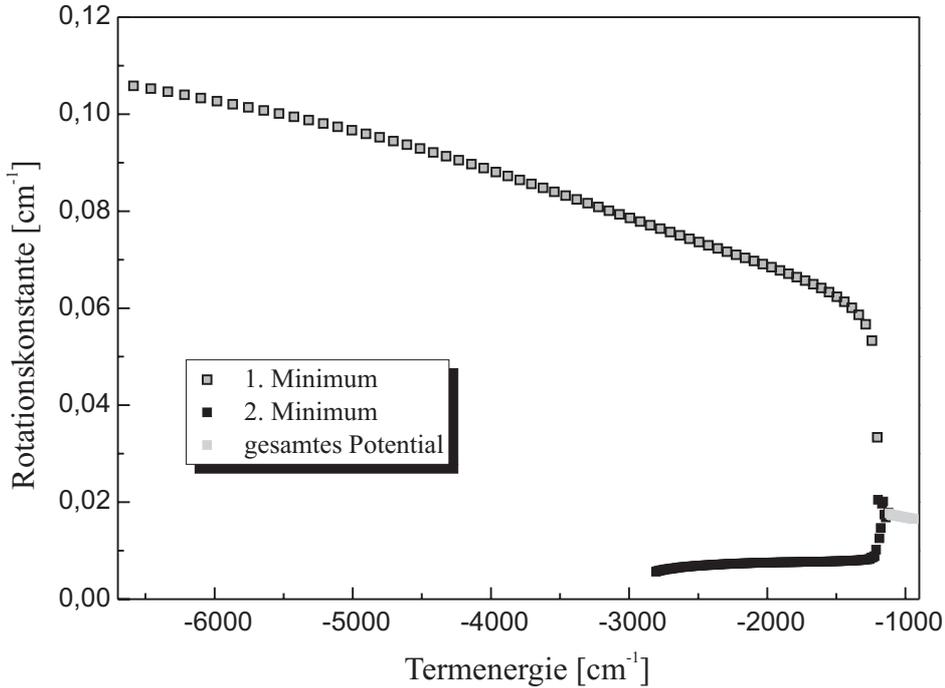


Abbildung 3.2.: Rotationskonstanten (in cm^{-1}) des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands in Abhängigkeit von der Termenergie (in cm^{-1}) bezogen auf die Asymptote $3s+5s$. Zu erkennen sind die unterschiedlichen Rotationskonstanten für Niveaus des ersten und zweiten Minimums bzw. Niveaus des gesamten Potentials oberhalb der Barriere.

Vergleich zu denen des zweiten Minimums bei kleineren Kernabständen lokalisiert ist, folgt daraus eine größere Rotationskonstante für erstere. Vibrationsniveaus oberhalb der Barriere (hellgraue Quadrate) gehören zum gesamten Potential, so daß für die zugehörige Rotationskonstante ein Wert zwischen dem für das erste und zweite Minimum zu erwarten ist (siehe auch Abschnitt 6.1.1). Dies Verhalten der Rotationskonstante ist in Abbildung 3.2 gut zu erkennen.

In dieser Arbeit wird das äußere Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands spektroskopisch untersucht, wobei durch die *ab initio*-Potentiale und die dieser Arbeit vorausgegangenen Berechnung der Eigenenergien dieses Potentials [Almazor u. a. 1999] die experimentelle Suche dieses bislang nur theoretisch vorhergesagten Zustands erleichtert wird. Auch wenn die absolute Lage der Niveaus nicht so genau bestimmbar ist, sollte doch die relative Genauigkeit des Potentials so gut sein, daß anhand der berechneten Vibrationsabstände bei Kenntnis eines Niveaus die benachbarten Niveaus in einem spektroskopischen Experiment relativ schnell zu finden sein sollten. Andererseits kann mit der experimentellen

Beobachtung des äußeren Minimums die Qualität der in [Magnier u. a. 1993] durchgeführten *ab initio*-Rechnungen überprüft und ein neues Potential bestimmt werden.

3.1.3. Berechnung von Linienbreiten mit der Fourier Grid-Methode

Die Fourier Grid-Methode ist nicht nur auf die Berechnung von gebundenen Zuständen beschränkt, sondern kann auch angewendet werden, um Lebensdauern prädissozierender Vibrationsniveaus zu berechnen (siehe z.B. [Monnerville und Robbe 1999] und [Kokouline u. a. 2000]). Um in der Fourier Grid-Darstellung mit Kontinuumszuständen umgehen zu können, wird am Ende des Gitters keine unendliche hohe Wand wie im Kapitel 2.3 verwendet, sondern ein komplexes absorbierendes Potential (genannt optisches Potential) addiert. Obwohl auch in diesem Fall die stationäre Schrödingergleichung gelöst wird, soll die Funktion des optischen Potentials im zeitabhängigen Bild deutlich gemacht werden. Das optische Potential stellt sicher, daß ein durch die Prädissoziation entstandenes Wellenpaket am Ende des Gitters vollständig absorbiert und nicht reflektiert wird. Durch die Reflexion könnten stehende Wellen in dem Potentialtopf, der durch das Gitter dargestellt wird, entstehen, die dann (wie im Abschnitt 2.3) als gebundene Zustände interpretiert werden könnten und so die berechneten Lebensdauern verlängern würden.

Durch das optische Potential setzt sich der Hamiltonoperator jetzt sowohl aus realen als auch aus imaginären Komponenten zusammen. Im Fall von zwei koppelnden Potentialen, der in dieser Arbeit im folgenden von Bedeutung sein wird, ergibt sich für den Hamiltonoperator:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{12} & V_{22} + iV_{opt} \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Dabei hat die Matrix der kinetischen Energie T für einen einzelnen Kanal die Dimension $N \times N$ (siehe Abschnitt 3.1.1). Der Operator $V(R)$ für das Potential zweier Kanäle hat die Komponenten $V_{11}(R)$, $V_{12}(R)$ und $V_{22}(R)$, wobei die $V_{\gamma\gamma'}$ jeweils Diagonalmatrizen mit der Dimension $N \times N$ sind. In diesem Beispiel ist $V_{22}(R)$, der dissoziierende Zustand (in dem hier zu diskutierenden Fall ist die Asymptote des dissoziierenden Zustands $3s+4p$), zu dem das optische Potential V_{opt} addiert worden ist, und $V_{11}(R)$ der attraktive Zustand, der durch die Wechselwirkung $V_{12}(R)$ an das Kontinuum koppelt. Diagonalisieren des komplexen Hamiltonoperators mit der Fourier Grid-Methode führt

auf komplexe Eigenwerte

$$E = E^{Res} + i\frac{\Gamma}{2}, \quad (3.8)$$

wobei E^{Res} die Energie und Γ die Breite des jeweiligen Niveaus ist.

Das optische Potential V_{opt} muß so gewählt werden, daß es in dem Kernabstandsbereich, wo das Molekülpotential nicht vernachlässigbar ist, Null ist, während es im asymptotischen Bereich, in dem die beiden Atome nicht mehr miteinander wechselwirken, rein imaginär ist. D.h. die Amplitude des optischen Potentials muß groß verglichen mit anderen Potentialbeiträgen sein. Von den verschiedenen Vorschlägen in [Vibók und Balint-Kurti 1992] für das optische Potential wird hier die folgende exponentielle Form verwendet:

$$V_{opt} = -A_5 N_{opt} \exp\left(-\frac{2L_{opt}}{R - R_0}\right). \quad (3.9)$$

Von dieser Exponentialfunktion wird nur der Teil $R_0 \leq R < \infty$ verwendet, es erfolgt also ein abruptes Einsetzen des optischen Potentials ab $R = R_0$. Die Parameter für die Amplitude A_5 sowie für die Länge L_{opt} des optischen Potentials lassen sich nach [Vibók und Balint-Kurti 1992] für das jeweilige Problem aus der Masse und der kinetischen Energie berechnen. N_{opt} ist eine Normierungskonstante, die in [Vibók und Balint-Kurti 1992] zu 13,22 bestimmt worden ist.

Durch das optische Potential enthalten die Diagonalelemente des Hamiltonoperators einen imaginären Teil, was zu einer Verlängerung der Rechenzeit führt, da die Diagonalisierung einer komplexen Matrix im Vergleich zu einer hermiteschen Matrix wesentlich länger dauert.

3.2. **Adiabatische und diabatische Darstellung**

In diesem Abschnitt wird zunächst auf den Unterschied zwischen einer adiabatischen und einer diabatischen Darstellung der Schrödingergleichung eingegangen. Anschließend soll eine Möglichkeit zur Transformation zwischen diesen beiden Darstellungen diskutiert werden, um die Fourier Grid-Methode effektiv anwenden zu können. Abschließend wird die Transformation auf die gekoppelten Zustände $6^1\Sigma_g^+$ und $5^1\Sigma_g^+$ des Na_2 angewendet und eine Beispielrechnung für Prädissoziationslinienbreiten gezeigt.

3. Beschreibung höher angeregter Zustände

Der nichtrelativistische Hamiltonoperator der stationären Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (3.10)$$

kann durch die Summe von drei Operatoren angenähert werden [Lefebvre-Brion und Field 1986]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}^{\mathbf{N}}(R, \theta, \phi) + \underbrace{\mathbf{T}^{\mathbf{e}}(r) + H_{int}(r, R)}_{\mathbf{H}_{el}}. \quad (3.11)$$

Dabei ist $\mathbf{T}^{\mathbf{N}}$ die kinetische Energie der Kerne³, $\mathbf{T}^{\mathbf{e}}$ die kinetische Energie der Elektronen und mit H_{int} wird der Operator der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Kernen bezeichnet. R ist der Kernabstand zwischen den beiden Atomen, θ und ϕ geben die Orientierung der Molekülachse im Laborsystem an und r stellt alle Elektronenkoordinaten im molekülfesten Bezugssystem dar. Die Summe aus den letzten beiden Termen ergibt den sogenannten elektronischen Hamiltonoperator \mathbf{H}_{el} , dessen Eigenwerte die adiabatischen Molekülzustände definiert, d.h., daß sich die Atomkerne also nur langsam bewegen. Die elektronischen Molekülzustände hängen nur noch parametrisch vom Kernabstand R ab:

$$\mathbf{H}_{el}(R) | \gamma_i(R) \rangle = V_\gamma | \gamma_i(R) \rangle. \quad (3.12)$$

Zu der elektronischen Wellenfunktion $| \gamma_i(R) \rangle$ bei festgehaltenen Kernen gehört die Energie V_γ . V_γ kann dabei als die Potentialkurve angesehen werden, in der sich die Kerne und die mitgeführten Elektronen bewegen [Lefebvre-Brion und Field 1986].

Eine Basis, in der der elektronische Hamiltonoperator diagonal ist (Gleichung 3.12), wird als *adiabatische* Basis bezeichnet. Daher ist per Definition:

$$\langle \gamma_{adia}(R) | \mathbf{H}_{el} | \gamma'_{adia}(R) \rangle_r = 0 \quad \forall R \quad \text{und} \quad \gamma_{adia} \neq \gamma'_{adia}, \quad (3.13)$$

wobei mit der Notation $\langle | \rangle_r$ eine Integration über die elektronischen Variable gemeint ist. Im Fall der adiabatischen Basis treten jedoch für den Operator der kinetischen Energie der Kerne nichtverschwindende Nichtdiagonalelemente auf

$$\langle \gamma_{adia}(R) | \mathbf{T}^{\mathbf{N}} | \gamma'_{adia}(R) \rangle_r \neq 0 \quad (3.14)$$

³ $\mathbf{T}^{\mathbf{N}}$ kann in einen Vibrations- und Rotationsterm aufgespalten werden. Der Vibrationsterm hängt dann nur noch von R ab [Lefebvre-Brion und Field 1986].

sowie weitere nichtadiabatische Kopplungsterme (siehe Gleichung 3.18 und 3.19), die weiter unten noch genauer diskutiert werden sollen.

Eine weitere Möglichkeit bei der Wahl einer geeigneten Basis, um ein gekoppeltes Kanal-Gleichungssystem zu lösen (z.B. Gleichung 3.7) ist eine Basis mit der Eigenschaft

$$\langle \gamma_{dia}(R) | \mathbf{T}^N | \gamma'_{dia}(R) \rangle_r = 0 \quad \forall R, \quad (3.15)$$

die als *diabatische* Basis bezeichnet wird. In dieser Basis ist jedoch der elektronische Hamiltonoperator nicht mehr diagonal:

$$\langle \gamma_{dia}(R) | \mathbf{H}_{el} | \gamma'_{dia}(R) \rangle_r \neq 0, \quad (3.16)$$

womit sich die diabatischen Potentialkurven, die zu den Funktionen γ^{dia} gehören, kreuzen können. Dagegen treten in der adiabatischen Basis vermiedene Kreuzungen zwischen Potentialkurven auf (siehe Abbildung 3.3). In der Nähe einer vermiedenen Kreuzung kann sich der elektronische Charakter einer adiabatischen Wellenfunktion abrupt ändern, so daß die Ableitung der elektronischen Wellenfunktion nach dem Kernabstand R groß wird [Lefebvre-Brion und Field 1986].

Für die adiabatische Schrödingergleichung ergibt sich die folgende Form [Kokoouline 1999]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{V}_\gamma \right) \psi_\gamma - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{\gamma'} \left(2\tau_{\gamma\gamma'}^{(1)} \frac{d}{dR} + \tau_{\gamma\gamma'}^{(2)} \right) \psi_{\gamma'} = E\psi_\gamma \quad (3.17)$$

mit den nichtadiabatischen Kopplungstermen

$$\tau_{\gamma\gamma'}^{(1)}(R) = \langle \gamma | \frac{\partial}{\partial R} | \gamma' \rangle_r \quad (3.18)$$

und

$$\tau_{\gamma\gamma'}^{(2)}(R) = \langle \gamma | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \gamma' \rangle_r, \quad (3.19)$$

die Zustände mit gleichem Ω koppeln (Ω : Projektion des Gesamtdrehimpulses J auf die Molekülachse). In Gleichung 3.17 fehlen Terme, die, wie z.B. die Rotationskopplung, nur für Zustände mit unterschiedlicher Symmetrie ungleich Null sind. Genauer dazu findet man in [Nikitin und Umanskii 1984]. Für den in dieser Arbeit zu untersuchenden Fall der Kopplung zweier Zustände mit gleicher Symmetrie ($6^1\Sigma_g^+$ - und $5^1\Sigma_g^+$ -Zustand, Ab-

bildung 3.1) kann Gleichung 3.17 angewendet werden. Ob diese Zwei-Zustandsnäherung gerechtfertigt ist, wird sich beim Vergleich von Experiment und Simulation (Kapitel 6.5) zeigen.

3.2.1. Transformation zwischen adiabatischer und diabatischer Darstellung

Da bei der Mapped Fourier Grid-Methode die erste Ableitung nach R für die Transformation der Schrödingergleichung verwendet wird [Kokoouline u. a. 1999], scheint es nicht möglich zu sein, bei Verwendung des an das Problem angepaßten Gitters eine hermitesche Form eines Hamiltonoperators in der Fourier Grid-Darstellung zu erhalten, wenn dieser adiabatische Terme enthält. Da ein an die lokale Wellenlänge angepaßtes Gitter jedoch aus weniger Punkten als ein äquidistantes Gitter besteht und somit Rechenzeit eingespart werden kann, wäre das "Mapping" auch bei einem Problem mit adiabatischen Termen hilfreich.

Andererseits liegen Potentiale häufig in der adiabatischen Darstellung vor (z.B. als Ergebnis einer *ab initio*-Rechnung oder durch Fit eines einzelnen Potentials aus gemessenen Eigenenergien), so daß es sinnvoll erscheint mit adiabatischen Potentialen trotz der oben erläuterten Probleme in der Fourier Grid-Darstellung zu starten. Eine Möglichkeit diese Schwierigkeiten zu umgehen ist, die adiabatischen Basisfunktionen in eine andere Basis, in der die erste Ableitung verschwindet (diabatische Basis), zu transformieren. Das "Diabatisieren" des Hamiltonoperators ist Thema dieses Abschnitts.

Die diabatische Schrödingergleichung lautet wie folgt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{V}^{dia} \right] \phi = E\phi, \quad (3.20)$$

wobei \mathbf{V}^{dia} im Fall von zwei gekoppelten Zuständen die Form

$$\mathbf{V}^{dia} = \begin{pmatrix} V_1(R) & V_{12}(R) \\ V_{12}(R) & V_2(R) \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

hat. Diagonalisieren des diabatischen Potentials ergibt das Potential \mathbf{V}^{adia} in der adia-

batischen Darstellung

$$\mathbf{V}^{adia} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} [V_1(R) + V_2(R) - \Delta V(R)] & 0 \\ 0 & [V_1(R) + V_2(R) - \Delta V(R)] \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

mit

$$\Delta V(R) = \sqrt{(V_1(R) - V_2(R))^2 + 4V_{12}^2(R)}. \quad (3.23)$$

Für die weiteren Betrachtungen erweist es sich als sinnvoll, die adiabatische Schrödingergleichung 3.17 auf die Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{V}^{adia} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\tau^{(1)} \frac{d}{dR} + \frac{d}{dR} \tau^{(1)} + \tilde{\tau}^{(2)} \right) \right] \psi = E\psi \quad (3.24)$$

unter Verwendung von

$$\tilde{\tau}^{(2)} = \tau^{(2)} - \left(\frac{d}{dR} \tau^{(1)} \right) \quad (3.25)$$

umzuschreiben. Diese Form der adiabatischen Schrödingergleichung soll bei der Transformation von der adiabatischen zur diabatischen Darstellung verwendet werden. Die Transformation zwischen \mathbf{V}^{dia} und \mathbf{V}^{adia} erfolgt mit Hilfe der Drehmatrix \mathbf{D} .

$$\mathbf{D}(\chi) = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi \\ -\sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Der Drehwinkel χ hängt von den Matrixelementen des diabatischen Potentials \mathbf{V}^{dia} ab:

$$\chi = \frac{1}{2} \arctan \left[\frac{V_{12}(R)}{V_2(R) - V_1(R)} \right]. \quad (3.27)$$

Somit erhält man das adiabatische Potential aus dem diabatischen Potential durch eine Drehung

$$\mathbf{V}^{adia} = \mathbf{D} \mathbf{V}^{dia} \mathbf{D}^{-1}. \quad (3.28)$$

Transformiert man die diabatische Gleichung 3.20 mit der Drehmatrix \mathbf{D} , so erhält man durch Vergleich mit der adiabatischen Schrödingergleichung 3.24 für die Matrizen der Radialkopplungen

$$\tau^{(1)} = \mathbf{D} \left(\frac{d\mathbf{D}}{dR} \right)^T = \begin{pmatrix} 0 & -\chi' \\ \chi' & 0 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

und

$$\tilde{\tau}^{(2)} = -\frac{d\mathbf{D}}{dR} \left(\frac{d\mathbf{D}}{dR} \right)^T = - \begin{pmatrix} \chi'^2 & 0 \\ 0 & \chi'^2 \end{pmatrix}, \quad (3.30)$$

wobei χ' die Ableitung von χ nach R ist. Gleichung 3.29 ist eine Differentialgleichung für die Matrix \mathbf{D} , die, bei Kenntnis von $\tau^{(1)}$, durch Integration (verwendet wird im Programm die Runge-Kutta-Methode) gelöst werden kann.

Nach der Transformation von der adiabatischen in die diabatische Darstellung ergibt sich die diabatische Schrödingergleichung für zwei gekoppelte Kanäle [Kokoouline 1999], unter der Bedingung, daß \mathbf{D} auch die zweite Differentialgleichung 3.30 löst, zu

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{D}^T (\mathbf{V}^{adia} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \tilde{\tau}^{(2)}) \mathbf{D} \right] \phi = E\phi, \quad (3.31)$$

wobei die Zustände der adiabatischen bzw. diabatischen Darstellung ψ und ϕ über die Drehmatrix \mathbf{D} miteinander verknüpft sind ($\psi = \mathbf{D}\phi$). Gleichung 3.31 kann dann mit der Fourier Grid-Methode gelöst werden.

3.2.2. Beispielrechnung: Prädissoziationslinienbreiten

Anhand eines Beispiels soll die Transformation vom adiabatischen zum diabatischen Hamiltonoperator veranschaulicht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll das zweite Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands mit der Asymptote $3s+5s$ spektroskopisch untersucht werden. Dieser Zustand kann mit dem zur Asymptote $3s+4p$ korrelierenden $5^1\Sigma_g^+$ -Zustand koppeln. Bei einem Kernabstand von etwa $33 a_0$ (siehe Abbildung 3.3(a)) ist zwischen diesen beiden Zuständen im adiabatischen Bild eine vermiedene Kreuzung zu erkennen. Für die Transformation zwischen adiabatischer und diabatischer Darstellung ist die Kenntnis der kernabstandsabhängigen Radialkopplung $\tau^{(1)}$ entscheidend. Da in dem vorliegenden Fall $\tau^{(1)}$ nicht bekannt ist, muß die Radialkopplung modelliert werden. Nach [Lefebvre-Brion und Field 1986] kann die Kopplung $\tau^{(1)}$ in der Nähe einer vermiedenen Kreuzung sehr groß sein, so daß hier eine Radialkopplung angenommen wird, deren Maximum nahe der vermiedenen Kreuzung liegt und sowohl zu großen als auch zu kleinen Kernabständen hin auf Null abfällt. Um dies zu realisieren, kann wahlweise eine lorentz- oder gaußförmige kernabstandsabhängigkeit von $\tau^{(1)}$ verwendet werden. Beide Linienformen werden durch drei

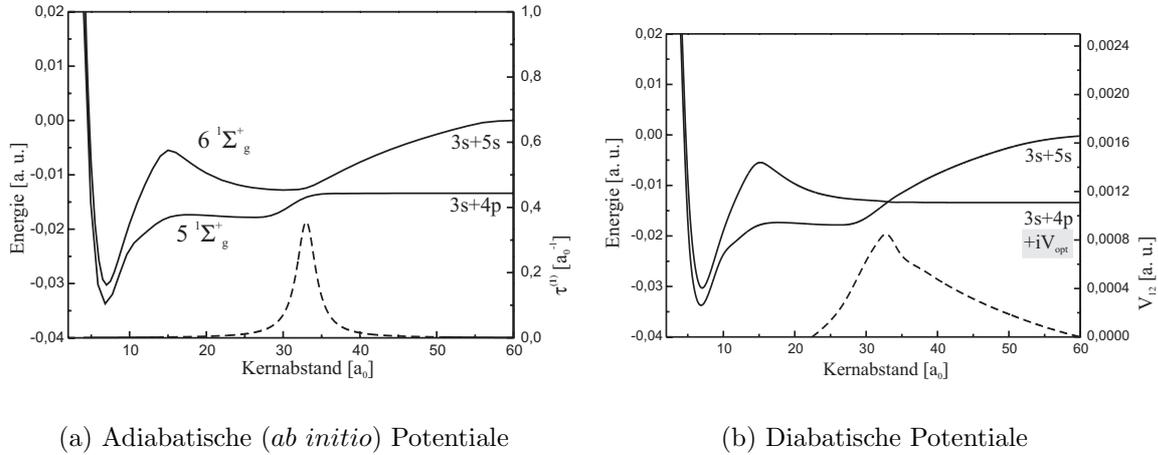


Abbildung 3.3.: Potentiale des $5^1\Sigma_g^+$ und $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands (durchgezogene Linien) vor (a) und nach (b) der Transformation von der adiabatischen in die diabatische Darstellung. Grafik (a) enthält als gestrichelte Linie die für die gezeigte Transformation angenommene Radialkopplung $\tau^{(1)}$, während in Grafik (b) die gestrichelte Linie die Kopplung V_{12} im diabatischen Bild darstellt.

Parameter für die Amplitude (A), die Breite (w) und die Position (R_K) bestimmt.

In Abbildung 3.3(a) ist neben den *ab initio*-Potentialen (angegeben in atomaren Einheiten) eine lorentzförmige Radialkopplung (gestrichelte Linie, verwendete Einheit ist a_0^{-1}) zu sehen. Als Parameter wurden für $\tau^{(1)}$ $A = 0,8 a_0^{-1}$, $w = 1,5 a_0$ und $R_K = 33,0 a_0$ verwendet. Transformiert man die adiabatischen Potentiale mit dieser Radialkopplung nach der obigen Vorgehensweise, so ergeben sich die in Abbildung 3.3(b) gezeigten diabatischen Potentiale, die sich bei einem Kernabstand von $33 a_0$ kreuzen. Die gestrichelte Linie in dieser Abbildung stellt die Kopplung V_{12} im diabatischen Bild (siehe Gleichung 3.21) dar. Diese Kopplung ist in atomaren Einheiten angegeben, womit das Maximum von V_{12} bei $33 a_0$ in etwa dem halben Abstand der beiden adiabatischen Potentiale an der vermiedenen Kreuzung in Abbildung 3.3(a) entspricht⁴. Insgesamt macht Abbildung 3.3 deutlich, daß die vorgestellte Transformation von der adiabatischen zur diabatischen Darstellung funktioniert.

Durch die Transformation erhält man also diabatische Potentiale sowie die Kopplung V_{12} für diese Darstellung, so daß damit Rechnungen für zwei gekoppelte Kanäle mit der

⁴Im Landau-Zener-Modell (siehe Abschnitt 5.4.1) entspricht V_{12} auch dem halben Abstand der Potentiale.

Mapped Fourier Grid-Methode durchgeführt werden können. In Abbildung 3.3(b) ist zu erkennen, daß der Zustand, der zur Asymptote $3s+4p$ korreliert, ab der bei einem Kernabstand von $15,2 a_0$ lokalisierten Potentialbarriere repulsiv ist. Das Kontinuum dieses Zustands muß bei einer Rechnung korrekt beschrieben werden. Dazu wird die in Abschnitt 3.1.3 vorgestellte Methode der Addition eines optischen Potential am Ende des Gitters verwendet. Das optische Potential hat eine exponentielle Form (Gleichung 3.9), wobei die Parameter für diesen Fall (d.h. bei den hier auftretenden Energien) anhand den in [Vibók und Balint-Kurti 1992] zu findenden optimierten Parametern zu $A_5 = 0,002$ a.u. und $L_{opt} = 12 a_0$ bestimmt wurden [Pellegrini 2001]. Ab welchem Kernabstand R_0 das optische Potential einsetzt, hängt im Programm davon ab, wie groß der Kernabstandsbereich gewählt wird, in dem die Rechnung durchgeführt werden soll. Das optische Potential beginnt ab $R_0 = L - L_{opt}$, wobei L die Gesamtlänge des Gitters ist. Es ist sicherzustellen, daß das optische Potential in dem Kernabstandsbereich, für den korrekte Berechnungen der Eigenenergien und Linienbreiten durchgeführt werden sollen, Null ist. Durch das optische Potential ist der Hamiltonoperator komplex, so daß die berechneten Eigenwerte einen Real- und einen Imaginärteil haben (Gleichung 3.1.3), d.h. man erhält neben der energetischen Position auch eine Breite des Niveaus, die durch die Kopplung mit dem Kontinuum entsteht (Prädissoziationslinienbreite).

In Abbildung 3.4 ist die berechnete Linienbreite von Niveaus des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands in Abhängigkeit der Termenergie (Energienullpunkt bei $3s+5s$) gezeigt, wobei die aus den *ab initio*-Potentialen mit der in Abbildung 3.3 gezeigten Kopplung berechneten diabatische Potentiale verwendet wurden. Der dargestellte Energiebereich erstreckt sich vom Minimum des äußeren Potentialminimums bis knapp unterhalb der Barriere. Das optische Potential setzte bei der gezeigten Rechnung ab einem Kernabstand von $48 a_0$ ein. Variiert man die Amplitude bzw. die Länge des optischen Potentials, sowohl zu größeren als auch zu kleineren Werten um den Faktor 2, so zeigt sich kein Einfluß auf die Rechenergebnisse. Auch gegenüber Verschieben des optischen Potentials zu größeren Kernabständen sind die berechneten Ergebnisse stabil, womit das optische Potential an das vorliegende Problem angepaßt zu sein scheint. Die in Kapitel 6.5 gezeigten Rechnungen wurden ebenfalls mit dem hier verwendeten optischen Potential durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt, daß die Prädissoziationslinienbreite der Niveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands (schwarze Quadrate) variiert. Die Prädissoziationsrate von Niveaus nahe des Minimums ist sehr klein und folglich auch die Linienbreite. Mit zunehmender Energie können die Niveaus jedoch prädissoziieren, wobei die berechnete Breite

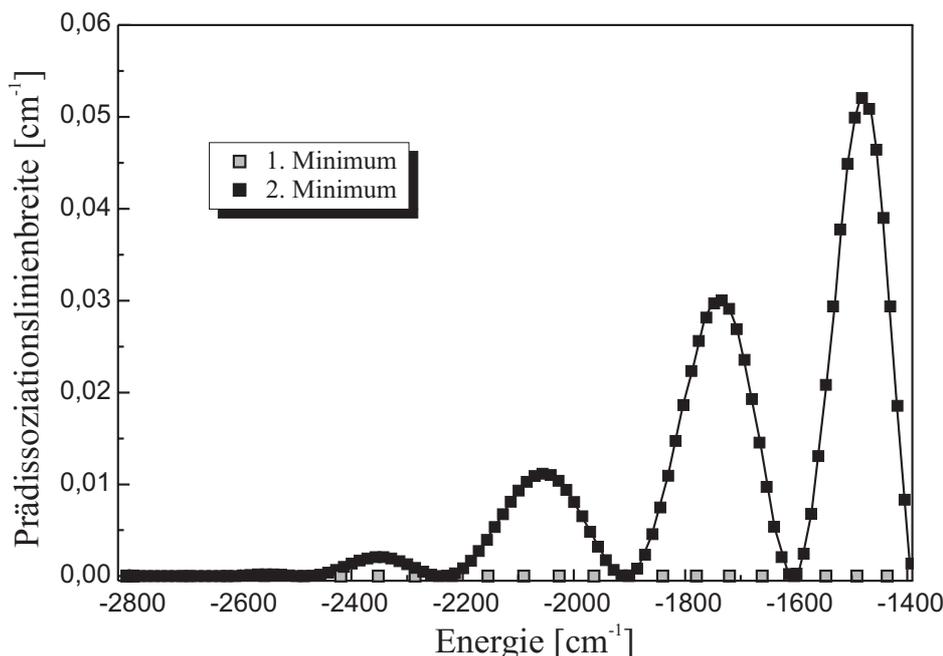


Abbildung 3.4.: Berechnete Prädissoziationslinienbreiten für Niveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands (schwarze Quadrate) in Abhängigkeit von der Termenergie. Verwendet wurde die in Abbildung 3.3(a) gezeigte Radialkopplung. Als Energienullpunkt ist die Asymptote $3s+5s$ gewählt worden. Niveaus des ersten Minimums (graue Quadrate) prädissoziieren in dem gezeigten Energiebereich nicht.

in Abhängigkeit von der Termenergie ein oszillierendes Verhalten zeigt. Sieht man von diesen Oszillationen, die auf einen mit der Energie variierenden Überlapp der gebundenen Niveaus mit den Kontinuumswellenfunktionen zurückzuführen ist, ab, nimmt die Breite vom Minimum zur Barriere hin zu. Zusätzlich sind in Abbildung 3.4 nicht-prädissozierende Niveaus (graue Quadrate) zu erkennen. Es handelt sich dabei um Niveaus des ersten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands, die aufgrund der Potentialbarriere praktisch nicht an das Kontinuum des $5^1\Sigma_g^+$ -Zustands koppeln können.

Diese Beispielrechnung macht deutlich, daß bei der Beobachtung des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands eine variierende Linienbreite der Niveaus zu erwarten ist. Durch Vergleich von experimentell beobachteter und berechneter Linienbreitenoszillation sollten sich so Aussagen über die zu verwendende Radialkopplung ergeben. Allerdings scheint ein Fit der Radialkopplung, um eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erreichen, aufgrund der Rechenzeit des Fourier Grid-Programms für einen Satz von Parametern für die Radialkopplung nicht praktikabel zu sein.

4. Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel sollen zunächst die grundlegenden Ideen zur hochauflösenden Spektroskopie asymptotischer Niveaus des Grundzustands sowie zur Spektroskopie höher angeregter molekularer Zustände beschrieben werden. Nach der Diskussion der jeweiligen Anregungsschemata wird der zu ihrer Realisierung verwendete experimentelle Aufbau erläutert, wobei insbesondere auf die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Veränderungen (z.B. für die Detektion höher angeregter Zustände) eingegangen werden soll.

4.1. Spektroskopie in der Nähe der Grundzustandsasymptote

In einem Molekülstrahl sind hauptsächlich nur wenige tiefgebundene Vibrationsniveaus ($v_X = 0, 1, 2$) des elektronischen Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$ thermisch besetzt. Da Übergänge zwischen Vibrationsniveaus innerhalb des gleichen elektronischen Zustands in einem homonuklearen Molekül aufgrund des verschwindenden Dipolmoments nicht erlaubt sind, ist eine direkte Anregung von asymptotischen Vibrationsniveaus (z.B.: $v_X'' = 64$) startend von $v_X = 0$ nicht möglich. Auch ein direkter Raman-ähnlicher Prozess, der $v_X = 0$ direkt mit asymptotischen Vibrationsniveaus verbindet, lässt sich nicht realisieren, da es weder im $A^1\Sigma_u^+$ - noch im $B^1\Pi_u$ -Zustand ein Zwischenniveau gibt, das mit diesen beiden Vibrationsniveaus einen nichtverschwindenden Franck-Condon-Faktor hat, denn die Wellenfunktion des Vibrationsgrundzustand ist im wesentlichen um den Gleichgewichtskernabstand (für Na_2 im Grundzustand etwa 3 \AA) konzentriert, während die Wellenfunktion asymptotischer Vibrationsniveaus im inneren Teil des Potentials schnell oszilliert und ihr Maximum bei großen Kernabständen ($R > 10 \text{ \AA}$) zu finden ist. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wird ein Zwischenschritt eingefügt, der sogenannte Franck-Condon-Pumpschritt.

Das gesamte Pumpschema zur Spektroskopie von Rotationsvibrationsniveaus na-

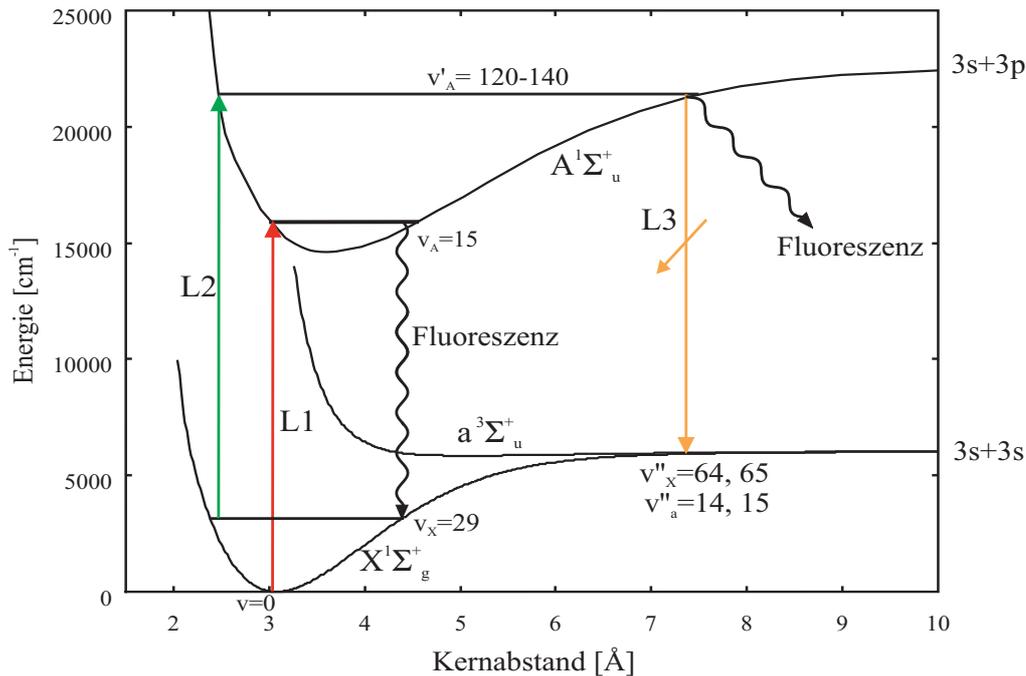


Abbildung 4.1.: Anregungsschema zur Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote des Na₂-Moleküls

he der Grundzustandsasymptote des Na₂ ist in Abb. 4.1 gezeigt und soll im folgenden erläutert werden. In einem ersten Schritt werden höherliegende, thermisch im Molekülstrahl nicht besetzte Energieniveaus ($v_X \approx 29$) besetzt. Dazu wird mit einem Laser (L1), der den Molekülstrahl in einer ersten Wechselwirkungszone senkrecht kreuzt, selektiv ein Rotationsvibrationsniveau des A-Zustands (z.B. $v_A=15$, $J_A=J_X \pm 1$) startend von ($v_X=0$, J_X) im X-Grundzustand angeregt. Danach wird spontan ein Photon emittiert, wobei sich die Fluoreszenz auf die verschiedenen Vibrationsniveaus des Grundzustands gemäß den Franck-Condon-Faktoren verteilt. Wie für den Anregungsprozeß gilt auch hier für die Rotation die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$, so daß je Vibrationsniveau im Grundzustand nur die beiden Rotationsniveaus $J_X = J_A \pm 1$ besetzt werden. Durch geeignete Wahl des Zwischenniveaus für das Franck-Condon-Pumpen kann aus dem Startniveau ($v_X = 0$, J_X) etwa 10% der Besetzung in das gewünschte Niveau ($v_X \approx 29$, J_X oder $J_X \pm 2$) transferiert werden. Die restliche Besetzung verteilt sich auf andere Rotationsvibrationsniveaus des Grundzustands. Die Lebensdauer der so präparierten Niveaus ist lang gegenüber der Flugzeit der Teilchen bis zur zweiten Wechselwirkungszone, da keine Dipolübergänge innerhalb eines elektronischen Zustands eines homonuklearen Moleküls

erlaubt sind und Verluste durch Stöße bei den vorhandenen experimentellen Bedingungen (siehe 4.3.1) vernachlässigbar sind.

Startend von einem dieser Niveaus ist eine Anregung asymptotischer Grundzustandsniveaus durch einen Raman-ähnlichen Prozeß mit Laser 2 und 3 möglich, da die Franck-Condon-Faktoren für beide Übergänge hinreichend groß sind. Dazu wird mit Laser 2 in der zweiten Wechselwirkungszone ein gewünschtes Niveau im A -Zustand ($v'_A \approx 120-140$ für $v''_X=64$ und 65) besetzt und die Fluoreszenz zurück in den Grundzustand detektiert. Der räumlich mit Laser 2 überlappende Laser 3 wird durchgestimmt und schließt den Raman-Zyklus, wenn seine Frequenz mit einem Übergang (v'_A, J'_A) \rightarrow (v''_X, J''_X) resonant ist. Das Schließen des Raman-Zyklus wird durch eine verringerte Fluoreszenz aus dem A -Zustand beobachtet.

Um den beobachteten Rückgang der Fluoreszenz von mehr als 50% [Elbs 1998] erklären zu können, reicht ein Ratenmodell nicht aus, stattdessen muß die Kohärenz der beiden beteiligten Laser berücksichtigt werden. Denn dadurch ist es möglich, in der zweiten Wechselwirkungszone Dunkelzustände aus beiden beteiligten Grundzustandsniveaus zu präparieren, die nicht mehr an das kohärente, aus beiden Lasern bestehende Strahlungsfeld koppeln können. Bei geeigneter Anordnung der Laserfelder befindet sich das Molekül während der gesamten Wechselwirkungszeit in diesem Dunkelzustand, so daß das Zwischenniveaus im A -Zustand nie besetzt wird und somit auch keine Fluoreszenz auftreten kann. Der Durchflug durch eine solche Feldkombination ergibt einen Besetzungstransfer zwischen den beiden Niveaus. Dieser Prozeß wird in der Literatur (z.B. in [Gaubatz u. a. 1990]) als STIRAP (STImulated Raman scattering involving Adiabatic Passage) bezeichnet.

Auf die genaueren Bedingungen für STIRAP soll im folgenden kurz eingegangen werden. Zur Präparation des Dunkelzustands wechselwirken die Moleküle, die sich zu Beginn im Niveau $v_X=29$ befinden (siehe Abb. 4.1), zuerst mit dem dritten Laser und am Ende, wenn sie z.B. in das Niveau $v''_X=64$ transferiert wurden, nur mit dem zweiten Laser. Im Übergangsbereich muß die zeitliche Variation der Rabifrequenzen $\Omega(t)$ ¹ der jeweiligen von den beiden Laserfeldern gepumpten Übergängen hinreichend langsam sein, so daß sich das System immer in dem Dunkelzustand befindet. Um diese adiabatische Entwicklung zu gewährleisten, müssen die Rabifrequenzen groß gegenüber der inversen Wechselwirkungszeit der Moleküle mit beiden Laserfeldern sein. Die passende

¹ $\Omega(t) = \frac{d \cdot E(t)}{\hbar}$. Dabei ist d das Übergangsdipolmoment zwischen den von einem Laser mit der elektrische Feldstärke $E(t)$ gekoppelten Niveaus.

zeitliche Abfolge wird in einem Strahlexperiment durch den räumlichen Überlapp der beiden Laserstrahlen realisiert, die bei den vorhandenen Laserleistung auf etwa $200\ \mu\text{m}$ fokussiert werden, um das Adiabaskriterium zu erfüllen. Detaillierte Beschreibungen des STIRAP-Schemas findet man in [Elbs 1998] und [Lisdat 1997].

Theoretisch ließe sich somit beim Schließen des Raman-Zyklus die Fluoreszenz vollständig auslöschen. Der beobachtete Rückgang der Fluoreszenz ist jedoch deutlich geringer [Elbs 1998], was zum einen daran liegt, daß das Zielniveau in mehrere Hyperfeinkomponenten aufgespalten ist. Zusätzlich gibt es im Experiment durch die Verwendung von gaußförmigen Strahlprofilen einen Fluoreszenzuntergrund, der daher rührt, daß die Intensität im Randbereich von Laser 2 zwar für eine Anregung der Moleküle ausreicht, aber nicht für den adiabatischen Transfer.

Da in dieser Arbeit der Zeemaneffekt asymptotischer Grundzustandniveaus Gegenstand der Untersuchung ist, wurde bei der Auswahl des geeigneten Zwischenniveaus im A -Zustand für den adiabatischen Transfer darauf geachtet, daß dieses eine geringe Magnetfeldabhängigkeit hat. Dies ist bei Niveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands der Fall, solange es sich nicht um gestörte [Kiss 1991] oder asymptotische Niveaus [Laue 1997, Elbs u. a. 1998] handelt. Damit läßt sich der beobachtete Zeemaneffekt auf das Zielniveau des kohärenten Prozesses zurückführen und ein kombinierter Zeemaneffekt von intermediärem und Zielniveau, der die Analyse der Beobachtungen erschweren würde, vermeiden.

4.2. Spektroskopie an höher angeregten Zuständen – Der $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand

Die Methode der Beobachtung des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands ist ähnlich zu der in 4.1 beschriebenen Vorgehensweise. Auch hier werden hoch angeregte Vibrationsniveaus des A -Zustands ($v'_A \approx 90\text{-}120$) rotationsselektiv nach einem vorgeschalteten Franck-Condon-Pumpschritt besetzt (siehe Abb. 4.2). Jedoch ergibt sich nicht wie in 4.1 ein Lambda-Schema, sondern ein kaskadenförmiger Zwei-Photonenprozeß. Diese Kaskade führt nicht wie obiges Lambda-Schema zu Niveaus mit einer langen Lebensdauer, denn die Niveaus des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands können sowohl durch Emission eines Photons zerfallen, als auch in ein $3s$ - und ein $4p$ -Atom prädissoziieren. Die kurze Lebensdauer des Zielniveaus führt zu einem reduzierten Besetzungstransfer in dem Raman-ähnlichen Prozeß, so daß bei den zur Verfügung stehenden Laserleistungen eine

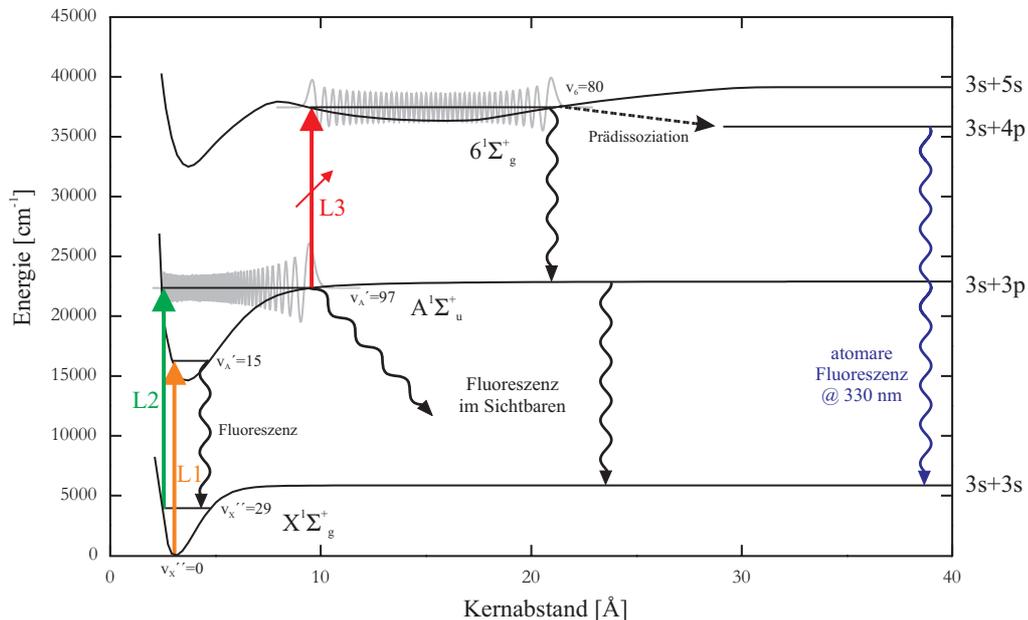


Abbildung 4.2.: Anregungsschema zur Beobachtung des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands im Na_2

merkliche Reduktion der Fluoreszenz aus dem A -Zustand nicht erwartet werden kann.

Allerdings lässt sich der Effekt der Prädissociation zum Nachweis der Niveaus des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ nutzen, indem die atomare Fluoreszenz $4p \rightarrow 3s$ beobachtet wird, während Laser 3 durchgestimmt wird. Die molekulare Fluoreszenz aus dem $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand zurück in den $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand ist nach den Rechnungen in [Almazor u. a. 1999] gegenüber der anregenden Laserwellenlänge nur wenig rotverschoben und daher nur schwer vom Laserstreulicht zu trennen, womit der Nachweis der atomaren Fluoreszenz zu bevorzugen ist.

4.3. Experimentelle Komponenten

4.3.1. Molekülstrahlapparatur

Die verwendete Vakuumapparatur [Kröckertskothén 1987, Richter 1989] besteht aus zwei Kammern, einer Ofen- und einer Strahlkammer, die beide jeweils mit einer Diffusionspumpe und einer Drehschieberpumpe als Vorvakuum Pumpe evakuiert werden. Zur Erzeugung des Molekülstrahls befindet sich in der ersten Kammer ein mit elementarem

Natrium gefüllter Ofen, der im Experiment auf etwa 500°C erhitzt wird. Der Teilchenstrahl aus Na-Atomen und Na-Dimeren expandiert durch eine geheizte Düse (Durchmesser der Öffnung etwa 300 μm) ins Vakuum (etwa 10^{-4} mbar), wobei die Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade der Moleküle gekühlt werden. Bevor der Molekülstrahl durch eine Blende (\varnothing 5 mm) in die Strahlkammer mit niedrigerem Druck (einige 10^{-6} mbar) gelangt, wird durch einen ebenfalls geheizten Skimmer (\varnothing 2 mm) der transversal höherenergetische Teil des Strahl abgeschnitten. In der Strahlkammer befinden sich in einem Abstand von etwa 35 cm die beiden Wechselwirkungszone, in denen die Laserstrahlen den Molekülstrahl zur Reduktion des Dopplereffekts senkrecht kreuzen. Eine etwa 50 cm vom Ofen entfernte Blende (\varnothing 5 mm) führt in der zweiten Wechselwirkungszone zu einem Kollimationsverhältnis von etwa $5 \cdot 10^{-3}$. Daraus resultiert eine Restdopplerbreite für einen optischen Übergang von etwa 8 MHz.

Die Trennung der Wechselwirkungszone für das Franck-Condon-Pumpen von der zweiten verhindert, daß die Moleküle gleichzeitig mit allen drei Lichtfeldern wechselwirken. Somit werden Mehrphotonenprozesse zu höheren elektronischen Zuständen vermieden, denn die Lebensdauer des *A*-Zustands ist klein im Vergleich zur Flugzeit der Moleküle zwischen den beiden Wechselwirkungszone. Die Lebensdauer der Grundzustandniveaus ist jedoch groß genug, so daß für den weiteren Anregungsprozeß genügend Moleküle in hoch angeregten Niveaus des Grundzustands vorhanden sind.

Für die Messungen des Zeemaneffekts befindet sich zentriert um die zweite Wechselwirkungszone ein Helmholtz-Spulenpaar (siehe Kapitel 4.3.4).

4.3.2. Lasersysteme

Zur Realisierung der in 4.1 und 4.2 beschriebenen spektroskopischen Methode werden drei durchstimmbare cw single-mode Farbstofflaser verwendet, die alle von einem Argon-Ionenlaser (Coherent Innova 400) gepumpt werden (Abb. 4.3 und 4.5). Die Ausgangsleistung von etwa 17 W im Multiline-Visible-Betrieb verteilt sich im wesentlichen auf die beiden stärksten Ar^+ -Linien bei 488 bzw. 514 nm, die mittels eines dichroitischen Strahlteilers getrennt werden. Das transmittierte Licht bei 488 nm (etwa 7 W) wird zum Pumpen eines mit Coumarin 6 betriebenen Ringlasers (Coherent CR 699, Laser 2) verwendet, während das reflektierte Licht bei 514 nm nochmals mit einem 50%-Strahlteiler aufgeteilt zum Pumpen von zwei linearen Lasern (Coherent CR 599) dient. Ein Laser (Laser 1) wird mit einem Farbstoffgemisch aus Rhodamin 6G und Sulforhodamin B und

4. Experimenteller Aufbau

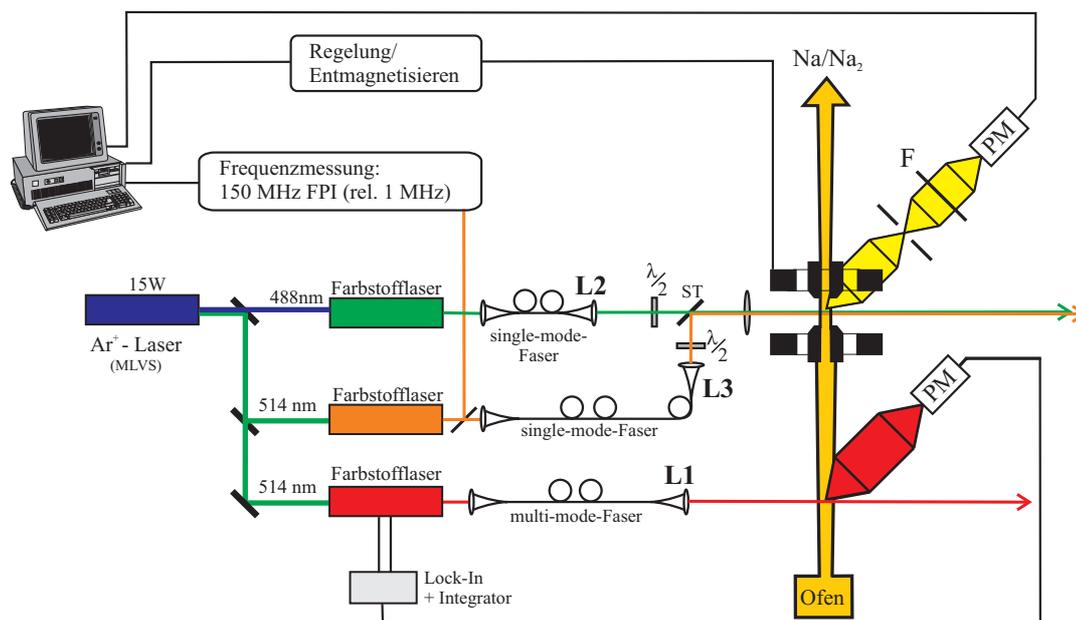


Abbildung 4.3.: Schema des experimentellen Aufbaus für die Zeemanmessungen an der $3s+3s$ -Asymptote, ST: dichroitischer Strahlteiler, PM: Photomultiplier, F: Farbglasfilter

der andere (Laser 3) für die Spektroskopie an der $3s+3s$ -Asymptote mit Rhodamin 6G betrieben. Zur Anregung in den $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand wird in Laser 3 entweder DCM oder Pyridin 2 eingesetzt, wobei jedoch in beiden Fällen in Ermangelung eines Spiegelsatzes für Pyridin 2 ein DCM-Spiegelsatz verwendet wurde. Die Ausgangsleistung von Laser 2 liegt je nach Alter des Farbstoffs zwischen 80 und 200 mW, die der linearen Laser bei etwa 100 mW. Bei Verwendung von Pyridin 2 liegt die maximale Leistung bei etwa 80 mW (bei 715 nm), während für Messungen bei 705 bzw. 735 nm nur 10-15 mW zur Verfügung standen. Auch DCM wurde für das Experiment bis zum Rand des Verstärkungsprofils (690 nm) betrieben, wobei die Ausgangsleistung in diesem Fall 30 mW betrug.

Laserstabilisierung und optischer Aufbau

Zur Reduktion der Linienbreite werden alle drei Farbstofflaser auf konfokale Fabry-Perot-Interferometer (reference cavity) mit einem freien Spektralbereich von etwa 1 GHz und geringer Finesse stabilisiert. Ein Spiegel des Interferometers ist auf einem Piezo-Element befestigt, so daß durch Anlegen einer Steuerspannung ein synchrones Abstimmen zur Laserfrequenz möglich ist. Laser 1 wird auf die molekulare Fluoreszenz in der ersten

Wechselwirkungszone langzeitstabilisiert (siehe 4.3.3). Diese Methode kann für Laser 2 nicht verwendet werden, da hier der Rückgang der Fluoreszenz bei der Spektroskopie an der Asymptote $3s+3s$ als Detektion der Resonanzen dient. Daher sind bei diesem Laser und Laser 3 die reference cavities temperaturstabilisiert, wodurch die Langzeitdriften der Frequenz auf einige MHz pro Stunde [Elbs 1998] herabgesetzt werden. Damit werden für die Signalmittelung, welche vor allem bei den Zeemanmessungen eingesetzt wurde, gleiche Frequenzmaßstäbe der Einzelmessungen gewährleistet.

Für die Messungen am $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand stand für die Regelung des zweiten Laser zusätzlich ein weiteres externes Fabry-Perot-Interferometer (FPI), das wiederum auf einen Iod-stabilisierten He-Ne-Laser geregelt wird, zur Verfügung. Diese Regelung, mit der sich eine Stabilisierung über mehrere Stunden realisieren läßt, ist in Abbildung 4.4 gezeigt, und soll im folgenden kurz erläutert werden. Als Koppelinterferometer wird ein

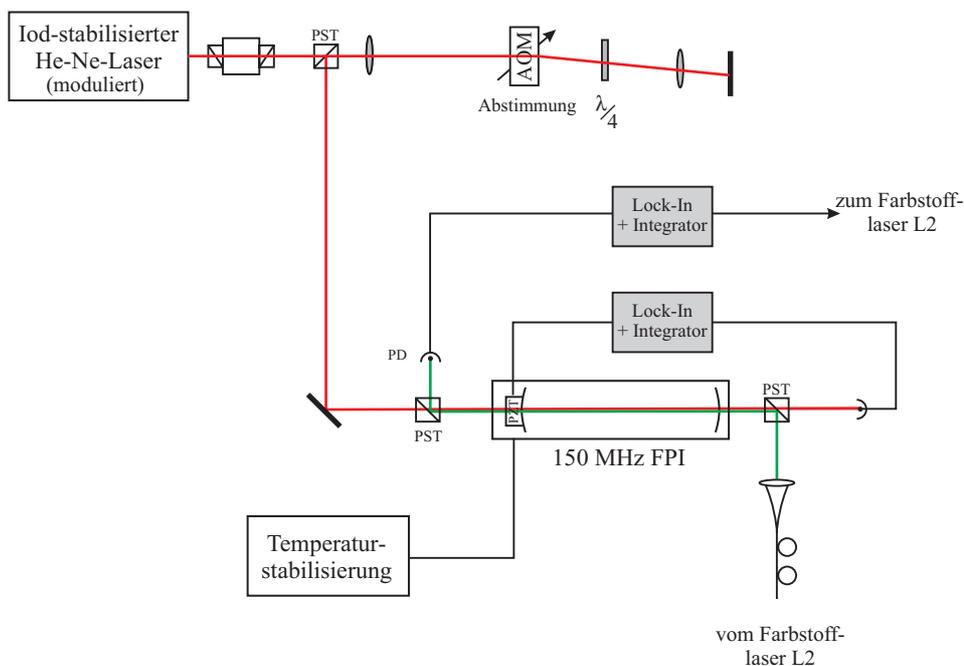


Abbildung 4.4.: Aufbau zur externen Langzeitstabilisierung des zweiten Farbstofflasers, PST: Polarisationsstrahlteiler, PD: Photodiode, PZT: Piezoelement

konfokales FPI mit einem freien Spektralbereich von 150 MHz und einer Finesse von etwa 100 (für Wellenlängen von 450 bis 850 nm) verwendet, das mit Peltier-Elementen temperaturstabilisiert ist. Zur Regelung des FPI auf den Iod-stabilisierten He-Ne-Laser, der mit einer Amplitude von 6 MHz moduliert ist, detektiert eine Photodiode das transmit-

tierte Licht. Aus diesem Signal wird mittels Lock-In-Technik ein Regelsignal erzeugt, das die Spannung des Piezo-Elements, auf dem ein Spiegel des FP-Interferometers befestigt ist, nachregelt. Um den so festgelegten Modenkamm des FPI verschieben zu können, wird der He-Ne-Laser durch einen akusto-optischen Modulator (AOM) in seiner Frequenz verschoben. Der AOM (IntraAction ATM-3501A1) hat eine Mittenfrequenz von 350 MHz und einen Durchstimmbereich von ± 87 MHz, womit jede beliebige Zwischenfrequenz erzeugt werden kann. Um Strahlversatz bei Variation der Frequenz des AOM's zu vermeiden, wird der AOM im doppelten Durchgang betrieben. Auf dieses FPI wird dann der Farbstofflaser 2, dessen Licht mittels einer multi-mode-Faser dorthin gelangt, mit einem weiteren Regelkreis (Lock-In+Integrator) stabilisiert. Um die Trennung der beiden Lichtfelder zu ermöglichen, sind diese beide linear, aber senkrecht zueinander polarisiert. Mit diesem Aufbau ergibt sich eine resultierende Drift des Lasers, die bei unter 1 MHz/h liegt [Samuelis 2002].

Neben stabilen Laserfrequenzen sollte auch der optische Aufbau über lange Zeit stabil sein. Daher werden für die Strahlführung zwischen Lasersystem und Vakuumapparatur Lichtleitfasern eingesetzt. Für den ersten Laser wird eine multi-mode-Faser verwendet, für Laser 2 und 3 aufgrund der höheren Anforderung an das Strahlprofil für die Fokussierung single-mode-Fasern. Um Rückreflexionen vom Faserende in die linearen Laser und somit Instabilitäten zu vermeiden, befinden sich vor diesen Fasereinkopplern optische Dioden (30 dB). Aufgrund der internen optischen Diode des Ringlaser kann hier direkt in die Faser eingekoppelt werden. An der Vakuumapparatur wird das Licht aus den Fasern wieder kollimiert und anschließend fokussiert. In der ersten Wechselwirkungszone beträgt der Fokusbereich etwa 1 mm.

Für das Experiment am Grundzustand wird das Licht von Laser 2 und 3 auf der Vakuumseite nach der Kollimation mit einem dichroitischen Strahlteiler überlagert, so daß beide Laserfelder parallel zueinander und auch parallel zum Molekülstrahl sowie zum Magnetfeld polarisiert sind. Die überlagerten Strahlen werden mittels einer achromatischen Linse (600 mm Brennweite) auf etwa 200 μm fokussiert. Durch Verschieben der Faserauskoppler (MB04, Firma Linos Photonics) kann der Überlapp der Foki variiert und somit das Signal während des Experiments optimiert werden. Zur Untersuchung des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands wurde für Laser 2 und 3 nur eine single-mode-Faser verwendet, deren Kerndurchmesser für 633 nm optimiert ist. Ein kleinerer Kerndurchmesser würde zu große Verluste im Wellenlängenbereich von 625-735 nm bedeuten. Allerdings sollte darauf geachtet werden, das mit der verwendeten Faser im grünen Spektralbereich (hier:

525-540 nm) keine höheren Moden auftreten. Es zeigte sich jedoch, daß sich durch richtige Justage immer eine gaußförmige Intensitätsverteilung realisieren ließ. Die Überlagerung der Strahlen vor der Faser erfolgte auch hier mit einem dichroitischen Strahlteiler. Die Einkoppeleffizienz ist bei Verwendung von nur einer Faser für zwei spektral relativ weit auseinanderliegenden Frequenzen gegenüber dem Einsatz von zwei getrennten Fasern reduziert, da die Optik des Einkopplers (M-F-1015, Firma Newport) nicht achromatisch ist und somit die optimale Fokusgröße für die Einkopplung nicht für beide Wellenlängen gleichzeitig erreicht werden kann. Dennoch ließen sich Einkoppeleffizienzen von etwa 40% für jede Wellenlänge erzielen. Auch hier werden die beiden Strahlen zunächst kollimiert und anschließend mit dem oben erwähnten Achromat fokussiert. Zu beachten ist, daß das rote bis infrarote Licht schlechter fokussiert werden kann, so daß unter der Annahme, daß nur im Überlappbereich der beiden Laserfelder eine Anregung erfolgen kann, nicht die gesamte Laserleistung für das Experiment zur Verfügung steht.

Frequenzkalibration

Für die Zeemanmessungen am Grundzustand müssen Relativfrequenzen bestimmt werden. Dazu wird ein konfokales Eichmarken-Fabry-Perot-Interferometer, dessen Gehäuse auf 36 °C temperaturstabilisiert ist und mit einer Drehschieberpumpe zur Reduktion der Wärmekopplung an die Umgebung evakuiert werden kann. Mit diesem Aufbau beträgt die Drift weniger als 2 MHz pro Stunde [Elbs 1998]. Da Linienpositionen mit Magnetfeld relativ zu den unverschobenen Linien gemessen werden sollten, wurden Referenzmessungen ohne Magnetfeld etwa alle 30 min. durchgeführt, womit Fehler durch einen verschobenen Bezugspunkt bei Linienbreiten der zu vermessenden Strukturen von etwa 20 MHz nahezu auszuschließen sind. Der freie Spektralbereich des Eichmarken-Fabry-Perots beträgt unter den obigen Bedingungen 149,7446(60) MHz bzw. $4,99494 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ [Elbs 1998], womit im feldfreien Fall Linienabstände mit einer Genauigkeit von 10 MHz bestimmt werden können. Mit äußerem Magnetfeld liegt der Fehler bei der Bestimmung der Linienposition zwischen 15 und 20 MHz, was vor allem an den schwächeren Signalen liegt, da die Entartung durch das Magnetfeld aufgehoben wird. Bevor die einzelnen Zeemankomponenten aufgelöst werden können, wird die Linie breiter und somit die Bestimmung des Minimums in der Fluoreszenz schwieriger und der Fehler vergrößert sich. Zusätzlich kommt es in einigen Fällen zur Überlagerung von Linien, so daß die Position der einzelnen Linien schwierig festzulegen ist.

4. Experimenteller Aufbau

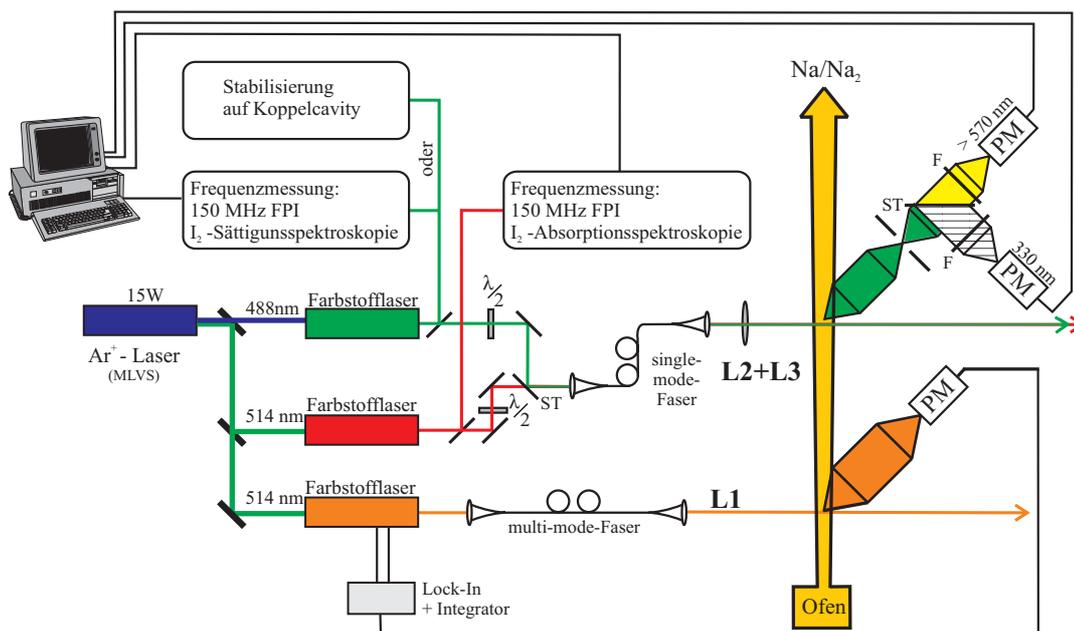


Abbildung 4.5.: Schema des experimentellen Aufbaus für die Spektroskopie am zweiten Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands, ST: dichroitischer Strahlteiler, PM: Photomultiplier, F: Farbglasfilter

Die Absolutkalibration der Frequenz von Laser 3 (siehe Abbildung 4.5) für die Messungen am $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands erfolgte mit Iodabsorptionsmessungen, wobei die Dopplerbreite je nach Zelltemperatur und Übergangsfrequenz bei etwa 450 bis 600 MHz liegt. Zur Berechnung der Übergangsfrequenzen im I₂-Molekül wurde das Programm *Iodine-Spec* [Iodinespec 2000] verwendet, womit eine Genauigkeit von 60 MHz zu erreichen ist [Knöckel 2001 a], die für die Messung von Linien mit Breiten bis zu einigen 100 MHz oder sogar GHz hinreichend präzise ist. Die Iodzelle zur Kalibration von Wellenlängen, die mit DCM als Farbstoff erreicht wurde, ist ca. 30 cm lang und die Temperatur beträgt etwa 60°C. Bei Wellenlängen über 700 nm kam eine längere Zelle (ca. 50 cm) bei einer Temperatur von etwa 450°C zum Einsatz. Für diesen Wellenlängenbereich wurde zusätzlich ein anderes Eichmarken-Fabry-Perot mit einem freien Spektralbereich von 149,853(54) MHz [Lisdat 2001] verwendet. Das Gehäuse ist ebenfalls temperaturstabilisiert und evakuiert.

Zur Kalibration der Übergangsfrequenzen vom Grundzustand in den *A*-Zustand für den zweiten Schritt wird Sättigungsspektroskopie am Iodmolekül durchgeführt, da hiermit präzisere Messungen realisiert werden können. Dadurch wird sichergestellt, daß die Unsicherheit der Termenergien des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands wenig durch die Unsicherheit des Zwi-

schnenniveaus bestimmt wird. Mit einem 50% Strahlteilerwürfel wird die Leistung von Laser 2 auf das Experiment und den Aufbau zur Iod-Sättigungspektroskopie aufgeteilt. Eine Skizze des verwendeten Aufbaus mit einer 4 cm langen Iod-Zelle bei Zimmertemperatur findet man bei [Elbs 1998]. Bei dem hier realisierten Aufbau wurde jedoch Pump- und Probestrahl getrennt voneinander fokussiert. Mit dem Programm *IodineSpec* [Iodinespec 2000] ist es auch möglich Iod-Übergangsfrequenzen inklusive Hyperfeinstruktur zu berechnen, so daß dies auch Grundlage für die Kalibration der Linien des A-X-Systems war. Die hier erreichte Genauigkeit liegt bei etwa 10 MHz.

Zur Auswertung der Messungen wurde das Programm *AW2* [Lindner und Gerke 1993] verwendet.

4.3.3. Fluoreszenzdetektion

Zur Beobachtung der Fluoreszenz werden in beiden Wechselwirkungszone Photomultiplier eingesetzt. Das Signal in der ersten Wechselwirkungszone wird zur Stabilisierung des ersten Lasers auf den gewünschten Übergang für das Franck-Condon-Pumpen verwendet. Dazu wird dieser Laser in seiner Frequenz moduliert und mittels Lock-In-Technik ein Regelsignal aus dem Fluoreszenzsignal erzeugt. Um das Signal-zu-Untergrundverhältnis für die Stabilisierung zu optimieren, wird mit einem Farbglasfilter RG630 (2 mm) das Laserstreulicht reduziert.

Für das Experiment an der Grundzustandsasymptote wird die Fluoreszenz aus der zweiten Wechselwirkungszone mit einer Abbildungsoptik bestehend aus vier Linsen im Verhältnis 1:2 auf einen Peltier-gekühlten Photomultiplier (Hamamatsu R955) abgebildet. Mit einem Farbglasfilter OG570 (5 mm) wird das Streulicht des zweiten Lasers reduziert. Die Wellenlänge des dritten Lasers liegt im selben Spektralbereich wie die zu beobachtende molekulare Fluoreszenz. Die Unterdrückung des Streulichts erfolgt daher geometrisch mittels Blendenrohren für die Führung des Laserstrahls in die Vakuumkammer und durch Einsatz von Blenden in der Abbildungsoptik. Zur Verdopplung des detektierten Raumwinkels wird ein sphärischer Hohlspiegel verwendet, der allerdings bei Zeemanmessungen aufgrund der verwendeten Spulen keinen Platz findet.

Simultane Detektion von molekularer und atomarer Fluoreszenz

Für die Spektroskopie am $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand soll die Fluoreszenz mit zwei Photomultipliern beobachtet werden, da dieser Zustand in ein 3s- und ein 4p-Natriumatom prädissoziiert

4. Experimenteller Aufbau

ren kann. Die Detektion der atomaren Fluoreszenz $4p \rightarrow 3s$ liegt mit 330 nm in einem anderen Spektralbereich als die molekulare Fluoreszenz sowie die anregenden Laserfrequenzen. Dadurch läßt sich ein empfindlicher, untergrundfreier Nachweis realisieren. Ein Photomultiplier (Hamamatsu R928) dient also zur Beobachtung der atomaren Fluoreszenz, während der andere (wie oben: Hamamatsu R955) gleichzeitig die molekulare Fluoreszenz nachweist, um sicherzustellen, daß das gewünschte Zwischenniveau im A -Zustand durch Laser 2 besetzt wird.

Die vorgenommenen Änderungen an der Abbildungsoptik in der zweiten Wechselwirkungszone zur Realisierung der oben beschriebenen Detektion werden im folgenden beschrieben. Die vorhandenen Linsen aus BK7 sind durch Quarzlinsen mit gleichen Brennweiten (1. Linse über der Wechselwirkungszone $f = 5$ cm, alle weiteren $f = 10$ cm) und ähnlichen Durchmessern ersetzt worden. Dies war durch den bisherigen Aufbau (Abbildung 4.3 und 4.5) vorgegeben, da der verwendete Vakuumtopf durch eine Linse geschlossen wird. Bei Verwendung von Linsen aus BK7 würde man bei den vier vorgesehenen Linsen gegenüber Quarz bei einer Wellenlänge von 330 nm etwa einen Faktor 2 verlieren.

Die Aufteilung der Gesamtfluoreszenz in atomaren und molekularen Anteil erfolgt nach der dritten Linse im parallelen Strahlengang mit einem dichroitischen Strahlteiler. Dazu wird als preisgünstige Lösung ein Sperrfilter für ultraviolettes (UV) Licht der Firma Linos Photonics (Artikel-Bezeichnung: UV-B) verwendet. Bei einem Einfallswinkel von 0° wird Licht mit einer Wellenlänge λ unter 400 nm fast vollständig reflektiert, während die Transmission für $\lambda > 400$ nm etwa 95% beträgt. Diese Kante wird bei einem Winkel von 45° zu kleineren Wellenlängen verschoben, jedoch nur etwa um 10%. Dieser Filter wurde daher für den in Abbildung 4.5 skizzierten Aufbau verwendet. Zusätzlich werden vor jedem Photomultiplier noch Farbglasfilter eingesetzt, im Teil mit der Fluoreszenz im Sichtbaren (molekular) wie schon oben beschrieben ein OG570 (5 mm) zur Streulichtunterdrückung von Laser 2 und für die UV-Fluoreszenz (atomar) ein UG11 (5 mm). Dieser Filter hat ein Transmissionmaximum bei 330 nm und unterdrückt Wellenlängen zwischen 400 und 670 nm, die zum Teil noch von dem UV-Sperrfilter reflektiert werden. Um den parallelen Lichtstrahl auf die Kathode des jeweiligen Photomultipliers zu fokussieren, wird in beiden Fällen eine Linse mit einer Brennweite von 10 cm verwendet. Mit dieser Anordnung läßt sich die atomare Fluoreszenz praktisch ohne Untergrund beobachten.

Signalmittelung

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses kann die Methode der Signalmittelung eingesetzt werden. Dazu wird ein Spektrum mehrmals registriert, wobei eine mit dem Softwarepaket LabView [National Instruments 1998] angesteuerte Analog/Digital-Wandlerkarte benutzt wird. Details dazu sind in [Samuelis 1999] zu finden. Anschließend werden die Spektren mit dem Programm *Mp2* [Keck 1996] gemittelt. Nach den Untersuchungen in [Elbs 1998] ist diese Form der Mittelung der Methode des langsamen Durchstimmens des Lasers vorzuziehen, denn dadurch wird, wie theoretisch für weißes Rauschen erwartet, eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis von \sqrt{n} (n : Anzahl der Messungen) erreicht. Für diese Art der Mittelung darf jedoch der Durchstimmbereich der einzelnen Messungen nicht gegeneinander verschoben sein, was z.B. durch eine Drift des Lasers verursacht werden kann. Durch die thermisch stabilisierte reference cavities für Laser 2 und 3 (siehe 4.3.2) und Eichmarken-Fabry-Perots ist der Frequenzmaßstab hinreichend stabil. Die Signalmittelung wurde in dieser Arbeit im wesentlichen für die Zeemanmessungen eingesetzt, um auch schwache Linien zu beobachten. Durch den untergrundfreien Nachweis bei der Beobachtung des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands war das Signal-Rausch-Verhältnis auch ohne Mittelung in fast allen Fällen hinreichend gut.

4.3.4. Magnetfeld

Zur Erzeugung eines statischen Magnetfeld wird zentriert um die zweite Wechselwirkungszone ein Helmholtzspulenpaar in die Strahlkammer eingebaut. Die Spulen bestehen jeweils aus 322 Windungen Kupferlackdraht (\varnothing 2,12 mm, hitzebeständig bis 205 °C) und haben einen Radius von 10,5 cm. An den Innenseiten der Spulenkörper ist ein Kupferrohr angelötet, das zur Kühlung von Wasser durchflossen wird. Um die erreichbaren Feldstärken zu erhöhen, werden die Helmholtzspulen durch zwei zylindrische Eisenkerne ergänzt, die außerdem durch ein Eisenjoch verbunden sind. Die Polschuhe sind mit einer Bohrung (\varnothing 12 mm) für den Molekülstrahl versehen und haben für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen einen Abstand von 2 cm. Der gewählte Abstand stellt einen Kompromiß zwischen Erhöhung der Magnetfeldstärke einerseits und Homogenität des Magnetfelds sowie Verringerung des Laserstreulichts andererseits dar. Die Stromversorgung der Spulen erfolgt mit einem Netzgerät der Firma Hewlett Packard (HP 6269B). Mit dieser Anordnung lassen sich Feldstärken von bis zu 2800 Gauss realisieren (Inhomogenität < 2 %), wobei allerdings die Meßzeit aufgrund der großen Verlustwärme

(ca. 350 W bei einem Spulenstrom von 12 A) in den Spulen auf etwa 15 Minuten beschränkt ist. Durch eine neue Spulenkonstruktion mit einer effektiveren Kühlung (z.B. wasserdurchflossene Kupferrohre) ließe sich dies Problem lösen. Genaueres über die oben beschriebene Spulenkonstruktion und ihre Eigenschaften ist in [Laue 1997] zu finden.

Steuerung und Kalibration des Magnetfelds

Um möglichst gut reproduzierbar Feldstärken einstellen zu können, soll das Magnetfeld von einem Computer gesteuert werden. Dazu wird der externe Eingang des Netzteils für die Spulen zu Regelung des Stroms verwendet. Die benötigte analoge Spannung wird von einer Digital/Analog-Wandlerkarte erzeugt, die wie die Karte für die Meßdatenaufnahme durch ein LabView-Programm angesteuert wird. Dies enthält eine Tabelle, worin geeichte Magnetfeldwerte eingetragen sind, mit der die benötigte Steuerspannung aus der eingegebenen gewünschten Magnetfeldstärke bestimmt wird. Zur Errechnung von Zwischenwerten wird interpoliert. Um daraus resultierende Fehler zu umgehen, wurden jedoch immer kalibrierte Magnetfelder für die Messungen eingestellt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Eisenkerne rechnergesteuert zu entmagnetisieren, um immer auf der Neukurve der Hystereseschleife zu starten und damit Fehler beim Einstellen der Magnetfeldstärke zu vermeiden. Genaueres über die Steuerung des Magnetfelds sowie die im folgenden beschriebene Kalibration ist in [Samuelis 1999] zu finden.

Zur Kalibration des Magnetfeldes wird der gut bekannte Zeemaneffekt der atomaren Natrium-D₁-Linie genutzt. In diesem Fall haben sowohl das obere $3p \ ^2P_{1/2}$ Niveau als auch das Grundzustandsniveau $3s \ ^2S_{1/2}$ einen elektronischen Drehimpuls von $J = 1/2$, so daß sich für den atomaren Gesamtdrehimpuls $F = I \pm 1/2$ ergibt. Für diesen speziellen Fall kann die Magnetfeldabhängigkeit der Niveaus für alle Magnetfeldstärken geschlossen durch die Breit-Rabi-Formel [Windholz 1985, Mayer-Kuckuk 1997] beschrieben werden. Damit läßt sich die Aufspaltung zweier beliebiger Komponenten der Na-D₁-Linie unter Berücksichtigung der Auswahlregeln berechnen, wobei die g- und A-Faktoren aus [Arimondo u. a. 1977] verwendet wurden. Aus der in der zweiten Wechselwirkungszone gemessenen Aufspaltung kann somit auf das Magnetfeld zurückgerechnet werden. Zur Vereinfachung der registrierten Spektren ist das Laserlicht linear und parallel zur Magnetfeldachse polarisiert und damit nur Übergänge mit $\Delta M = 0$ erlaubt. Mit dieser Methode wurden Magnetfelder zwischen 0 und 2800 Gauss mit einer absoluten Unsicherheit von 10 G kalibriert. Diese Unsicherheit schließt auch Variationen beim Einstellen des

Felds mit der oben beschriebenen Steuerung mit ein. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die Kalibration bei einem Wiedereinbau der Spulen in den Vakuumtopf erneut durchgeführt werden muß, da die Position der Spulen nicht gut genug reproduziert werden kann.

Mit Hilfe der Na-D₁-Linie wurde auch die oben angegebene Inhomogenität des Magnetfelds von etwa 2% abgeschätzt. Ausgewertet wird dazu die Linienbreite, die mit zunehmenden Magnetfeld größer wird. Diese zusätzliche Verbreiterung (von ca. 18 MHz für $B = 0$ G auf ca. 30 MHz für $B \approx 2500$ G) wird auf ein inhomogenes Feld zurückgeführt. Auch ohne Strom und nach dem Entmagnetisieren ist die Na-D₁-Linie zusätzlich verbreitert, obwohl das mit einer Hallsonde gemessene Restmagnetfeld nach der Entmagnetisierung bei 0,1 G lag. Diese Messung wurde jedoch außerhalb des Vakuumtopfs durchgeführt, der leider nicht aus nichtmagnetischem Stahl besteht. Daher beträgt in der Strahlkammer das Restmagnetfeld etwa 7 G.

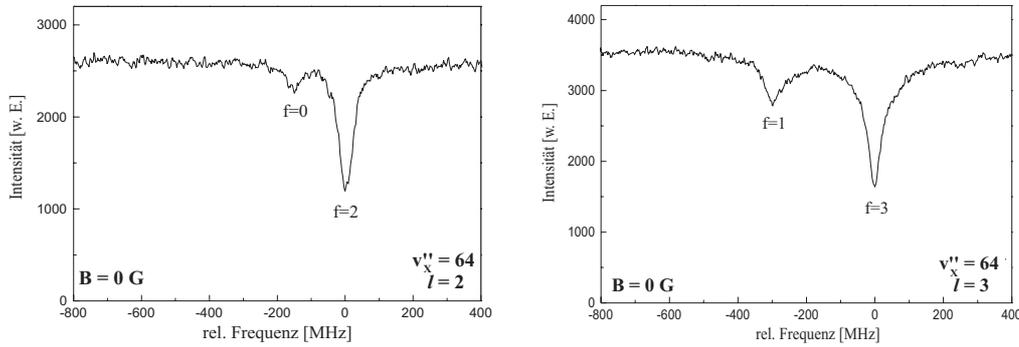
5. Zeeman-Untersuchungen an der Asymptote 3s+3s

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Zeemanuntersuchungen an Energieniveaus nahe der Asymptote 3s+3s nach einer einleitenden Erläuterung der Spektren ohne Magnetfeld vorgestellt. Es folgt ein Vergleich der Meßergebnisse mit den Resultaten der in Kapitel 2 erläuterten theoretischen Beschreibung. Im letzten Teil wird auf die Vorhersage von Feshbach-Resonanzen sowie weiterer Strukturen im Magnetfeld eingegangen. Weite Teile dieses Kapitel wurden bereits vorab veröffentlicht [Laue u. a. 2002].

5.1. Struktur der Spektren ohne Magnetfeld

In Kapitel 4.1 wurde das Anregungsschema zur Spektroskopie asymptotischer Grundzustandsniveaus vorgestellt. Die Struktur der beobachteten Spektren der letzten gebundenen Niveaus als auch in der Umgebung der 3s+3s-Asymptote sollen im folgenden zunächst ohne externes Magnetfeld erläutert werden.

Abbildung 5.1 zeigt das vorletzte Vibrationsniveau des $X^1\Sigma_g^+$ Grundzustands ohne Magnetfeld sowohl für einen geraden Drehimpuls $l = 2$ (Abb. 5.1(a)) als auch für einen ungeraden Drehimpuls $l = 3$ (Abb. 5.1(b)). In beiden Fällen ist eine Aufspaltung der Linie in zwei Hyperfeinkomponenten mit unterschiedlichen Intensitäten zu beobachten, wobei sich das Verhältnis der Linienintensitäten für gerade und ungerade Drehimpulse unterscheidet. Um dies zu verstehen, ist die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion des homonuklearen Na_2 -Moleküls zu beachten, wodurch der gesamte Raum in zwei Unterräume zerlegt werden kann, die nicht miteinander koppeln. Bei ^{23}Na -Kernen handelt es sich um Fermionen mit einem Kernspin $3/2$, womit die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung beider Kerne sein muß. Für den $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand wird diese Bedingung für Kombinationen von geradem Drehimpuls mit geradem Gesamtkernspin



(a) Gerader Drehimpuls $l = 2$: Franck-Condon-Pumpen P(4) (15-0), Raman-Prozeß ($v_X = 29, J_X = 2$) – ($v'_A = 120, J'_A = 1$) – ($v''_X = 64, l = 2$)

(b) Ungerader Drehimpuls $l = 3$: Franck-Condon-Pumpen P(5) (15-0), Raman-Prozeß ($v_X = 29, J_X = 3$) – ($v'_A = 120, J'_A = 2$) – ($v''_X = 64, l = 3$)

Abbildung 5.1.: Registrierung des vorletzten Vibrationsniveaus $v''_X=64$ des Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$ ohne äußeres Magnetfeld, Polarisation: linear \parallel linear

($I = 0,2$) und ungeradem Drehimpuls mit ungeradem Gesamtkernspin ($I = 1,3$) erfüllt.

Die einzelnen Hyperfeinkomponenten in Abbildung 5.1 sind jedoch nicht mit I , sondern mit f bezeichnet. Der totale atomare Gesamtdrehimpuls f ergibt sich aus den möglichen Kombinationen der atomaren Drehimpulse der einzelnen Atome f_a und f_b ($\vec{f} = \vec{f}_a + \vec{f}_b$). Da es sich an der Grundzustandsasymptote $3s+3s$ um Elektronen ohne Bahndrehimpuls handelt, ist der atomare Drehimpuls $\vec{f}_{a,b} = \vec{s}_{a,b} + \vec{i}_{a,b}$, wobei $\vec{s}_{a,b}$ der Elektronenspin und $\vec{i}_{a,b}$ der Kernspin von Atom a bzw. b bezeichnet. f kann auch durch den molekularen Elektronen- und Kernspin ausgedrückt werden: $\vec{f} = \vec{S} + \vec{T}$. Da das hier betrachteten Vibrationsniveau in guter Näherung ein Niveau des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands ist, ist $S = 0$ und daher $f = I$.

Zu jedem Drehimpuls f gibt es $2f+1$ Hyperfeinkomponenten, was bei geradem Drehimpuls zu einer ($f = 0$) bzw. fünf ($f = 2$) Komponenten und somit zu einem Intensitätsverhältnis von 1:5 führt (siehe Abb. 5.1(a)). Bei ungeradem Drehimpuls (Abb. 5.1(b)) ergibt sich ein Intensitätsverhältnis der beiden beobachteten Linien von 3:7, wobei zu $f = 1$ drei und zu $f = 3$ sieben Hyperfeinkomponenten gehören. Diese Betrachtung des Intensitätsverhältnisses geht davon aus, daß die einzelnen Hyperfeinkomponenten im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand durch Laser 2 gleichbesetzt worden sind, da weder die Hyperfeinstruktur

5. Zeeman-Untersuchungen an der Asymptote $3s+3s$

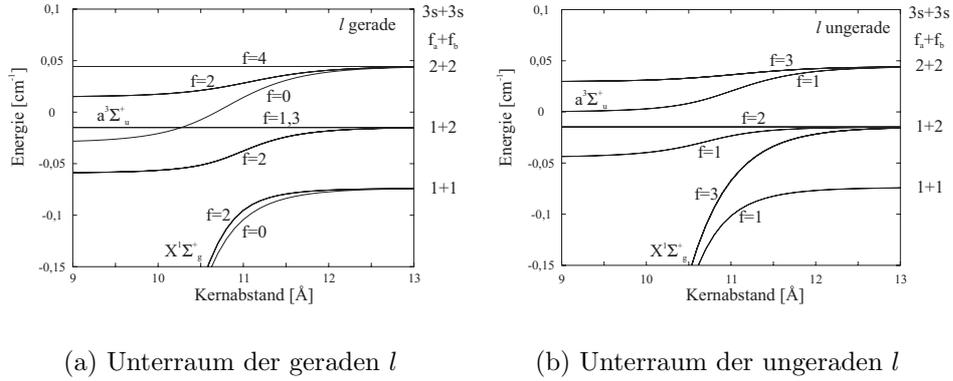


Abbildung 5.2.: Adiabatische Potentiale an der Asymptote $3s+3s$ nach [Elbs 1998]. Um den Bereich des Umkoppelns von Austausch- und Hyperfeinwechselwirkung besser darzustellen, wurde die reine Triplettenergie $-C_6/R^6 - C_8/R^8 - C_{10}/R^{10} + E_{ex}$ subtrahiert. Energie Null entspricht dem Schwerpunkt der Hyperfeinasymptoten.

des A -Zustands um $v'_A = 120$ noch die des Startniveaus $v_X = 29$ im Grundzustand aufgelöst wird. Mit dieser Annahme konnten auch Linienprofile zwischen den drei Hyperfeinasymptoten des Grundzustands gut beschrieben werden [Samuelis u. a. 2001].

Bei der Beobachtung von geraden und ungeraden Drehimpulsen ist nicht nur das Intensitätsverhältnis unterschiedlich, sondern auch die Größe der Hyperfeinaufspaltung. In Abbildung 5.1 ist die deutlich größere Hyperfeinaufspaltung für ungerade l zu erkennen. Während für $l = 2$ die Aufspaltung $151(10)$ MHz beträgt, ist sie für $l = 3$ mit $294(10)$ MHz fast doppelt so groß. Obwohl zur Beschreibung asymptotischer Grundzustandsniveaus die durch die Hyperfeinstruktur gekoppelten $X^1\Sigma_g^+$ - und $a^3\Sigma_u^+$ -Zustände betrachtet werden müssen (siehe Kapitel 2), kann dieser Unterschied qualitativ auch in einem rein adiabatischen Bild verstanden werden. Abbildung 5.2 zeigt adiabatische Potentiale an der Asymptote $3s+3s$ sowohl für den Unterraum mit geradem Rotationsdrehimpuls l (Abb. 5.2(a)) als auch für den Unterraum mit ungeradem l (Abb. 5.2(b)). Im Fall von geradem l korrelieren beide Hyperfeinpotentiale ($f = 0$ und 2) des "Singulettzustands" zur untersten Hyperfeinasymptote $f_a = 1 + f_b = 1$, während sich für ungerade l die Potentiale aufspalten und $f = 3$ nicht wie $f = 1$ zur untersten Asymptote korreliert, sondern zur $f_a = 1 + f_b = 2$ -Asymptote. Damit ergibt sich die beobachtete, sehr unterschiedliche Größe der Hyperfeinaufspaltung.

In Abbildung 5.3 ist eine Registrierung der Umgebung der drei Hyperfeinasymptoten

(dargestellt durch gestrichelte Linien) für gerade l gezeigt, wobei als Zwischenniveau im A -Zustand $v'_A = 139$, $J_A = 1$ verwendet wurde. Etwa 320 MHz unter der Asymptote $f_a = 1 + f_b = 1$ (im Bild verkürzt mit 1+1 bezeichnet) ist das letzte gebundene Niveau $v''_X = 65$, $l = 0$ des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands zu erkennen, wobei die Zuordnung [Elbs 1998, Elbs u. a. 1999] auf adiabatischen Potentiale beruht. Aufgrund der Kopplung von Singulett- und Triplettzustand im asymptotischen Bereich ist dies nur eine Näherung, die aber im folgenden für die Bezeichnung der Niveaus weiter verwendet werden soll. Bei der in Abbildung 5.3 gezeigten Ausschnittsvergrößerung des Bereichs der untersten Hyperfeinasymptote ist im Vergleich zur anderen gezeigten Registrierung die Intensität von Laser 3 um etwa einen Faktor 2 kleiner, was zum einen durch eine reduzierte Leistung, aber auch durch einen größeren Fokusbereich zu erklären ist. Im Fall kleiner Intensität kann die Hyperfeinstrukturaufspaltung von 75 MHz des Niveaus $v''_X = 65$, $l = 0$ in eine $f = 0$ und eine $f = 2$ Komponente aufgelöst werden, während für größere Intensitäten aufgrund von Sättigungsverbreiterung auf der niederenergetischen Seite der Linie nur eine Schulter zu erkennen ist. Die drei mit Pfeilen markierten Linien, die als Anstieg der Fluoreszenz zu erkennen sind, sind zufällig nur durch Laser 3 angeregte Übergänge im $A - X$ -System. Bei Variation des Zwischenniveaus im A -Zustand gäbe es keine Linien nach oben oder sie lägen bei einer anderen Frequenz. So läßt sich eine unerwünschte Koinzidenz einer zu beobachteten Struktur mit einer Anregung des $A - X$ -Systems vermeiden.

Die Strukturen zwischen den Hyperfeinasymptoten sind auf Resonanzphänomene im Kontinuum (siehe Kapitel 2.1.1) zurückzuführen und daher deutlich breiter als die gebundenen Niveaus. Direkt über der $f_a = 1 + f_b = 1$ -Asymptote befindet sich das Niveau $v''_X = 65$, $l = 2$, das durch die Zentrifugalbarriere quasi-gebunden ist. Die Breite und Asymmetrie dieser so genannten Shape-Resonanz (Kapitel 2.1.2) ergibt sich durch Tunneln durch die Zentrifugalbarriere [Elbs 1998], so daß keine Hyperfeinstruktur aufgelöst werden kann.

Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den Linien (bezeichnet als $f = 2$, $l = 0$ und $f = 2$, $l = 2$) nahe der $f_a = 1 + f_b = 2$ -Asymptote um Feshbach-Resonanzen, die in einem System mit mehreren Kanälen (siehe Abschnitt 2.1.1) und somit nur zwischen den Asymptoten auftreten können. Ein geschlossener Kanal mit gebundenen Zuständen (hier ein Potential, das zur Triplettmannigfaltigkeit gehört und somit zu den beiden oberen Asymptoten dissoziiert) koppelt an einen energetisch offenen Kanal (hier das Singulettpotential, siehe Abb. 5.2(a)), was zu den beobachteten Resonanzen führt. Während bei

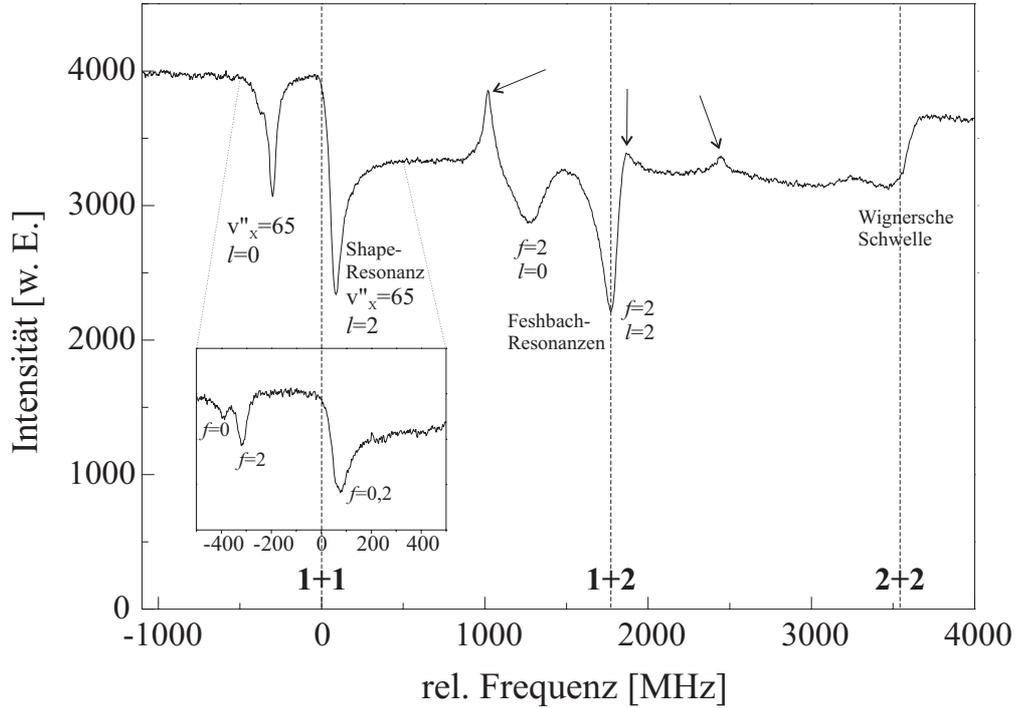


Abbildung 5.3.: Spektrum in der unmittelbaren Umgebung der Dissoziationsgrenzen für $l = 0$ und 2 . Energienullpunkt bei $f_a = 1 + f_b = 1$. Franck-Condon-Pumpen P(4) (15-0), Raman-Prozeß ($v_X = 29, J_X = 2$) – ($v'_A = 139, J'_A = 1$) – ($v''_X = 65$ bis zur 2+2-Asymptote, $l = 0, 2$), Polarisation: linear \parallel linear

den magnetfeld-induzierten Feshbach-Resonanzen (z. B. [Inouye u. a. 1998]) zum Einstellen der Resonanzbedingung das äußere Magnetfeld variiert wird, ist hier, wenn man die Beobachtung im Bild der kalten Stöße interpretiert, die variable Größe die Stoßenergie. Die Breite der Resonanzen ergibt sich aus der Kopplungsstärke des gebundenen Zustands mit dem Kontinuumszustand, was auch zu asymmetrischen Linienformen (z.B. bei der Resonanz $f = 2, l = 2$) führen kann.

Außerdem ist in der Abbildung 5.3 zu erkennen, daß oberhalb der untersten Dissoziationsgrenze auch außerhalb der Resonanzen die Fluoreszenz im Vergleich zur Fluoreszenz aus dem A -Zustand ohne geschlossenen Raman-Zyklus (im Bild ganz links) reduziert ist. Diese Anregung in das nichtresonante Kontinuum ist abhängig von der Intensität von Laser 3 und zeigt ein anderes Sättigungsverhalten als die Resonanzen [Samuelis u. a. 2001]. An der $f_a = 2 + f_b = 2$ -Asymptote ist wiederum ein steiler Anstieg der Fluoreszenz zu beobachten, der mit dem Wignerschen Schwellengesetz [Friedrich 1990] erklärt

werden kann. An den anderen beiden Asymptoten ist dieser Effekt durch die starken Resonanzen verdeckt.

Die in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Zeemanmessungen an $v''_X = 65$ umfassen nicht den gesamten Bereich zwischen den Asymptoten, sondern beschränken sich aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für die aufgespaltenen Niveaus und den daraus resultierenden langen Mittelungszeiten auf den im Ausschnitt (Abbildung 5.3) gezeigten Bereich. Die dafür verwendeten Intensitäten entsprechen in etwa auch denen in dieser Ausschnittsvergrößerung.

5.2. Zeemanmessungen

Im folgenden sollen die Zeemanmessungen nahe der Grundzustandsasymptote vorgestellt werden. Gegenstand der Untersuchung sind die letzten beiden gebundenen Vibrationsniveaus des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands, da hier die Kopplung von Singulett- und Triplettzustand nicht mehr vernachlässigbar klein ist. Ein reiner $^1\Sigma$ -Zustand zeigt bis auf das magnetische Moment des Kernspins keinen Zeemaneffekt. Der Einfluß des Kerns liegt in der Größenordnung eines Kernmagnetons ($\mu_N = 7,6 \cdot 10^{-4}$ MHz/Gauss) und somit die zu erwartende Aufspaltung bei den verwendeten Magnetfeldstärken bis 2800 G wenige MHz, was mit der in 4.1 beschriebenen Meßmethode nicht aufgelöst werden kann. Durch die Beimischung des Triplettzustands, dessen magnetisches Moment in der Größenordnung eines Bohrschen Magnetons ($\mu_B = 1,4$ MHz/Gauss) liegt, ist für die erwähnten Niveaus ein beobachtbarer Zeemaneffekt zu erwarten.

5.2.1. Das vorletzte Vibrationsniveau $v''_X = 64$

Gerade Drehimpulse

Abbildung 5.4 enthält mehrere Registrierungen des vorletzten gebundenen Vibrationsniveaus $v''_X = 64$ des X -Grundzustands für verschiedene Magnetfeldstärken für den Fall gerader Drehimpulse. Die ganz linke Spur zeigt ein Spektrum ohne äußeres Magnetfeld. Die zu erkennenden Rotationslinien $l = 0$ und 2 von $v''_X = 64$, die beide jeweils in zwei Hyperfeinkomponenten $f = 0$ und 2 (siehe Abschnitt 5.1) aufgespalten sind, haben einen Abstand von 1557(10) MHz (bezogen auf die jeweilige $f = 2$ -Komponente). Die Hyperfeinaufspaltung von $l = 0$ ist mit 145(10) MHz etwas kleiner als für $l = 2$ (151(10) MHz).

Als Energienullpunkt ist in Abbildung 5.4 die $f = 2$ -Komponente von $v''_X = 64$, $l = 2$ gewählt. Niveaus, die bei negativen Energien bzw. Frequenzen liegen, befinden sich tiefer im Potential, während Niveaus oberhalb dieses Energienullpunkts näher an der Asymptote liegen. Die waagerechten gestrichelten Linien geben die energetische Positionen der $f = 2$ -Komponenten der beiden Rotationslinien ohne äußeres Magnetfeld an, und somit die Magnetfeldabhängigkeit dieses Niveaus unter der Annahme eines reinen $^1\Sigma$ -Zustands und Vernachlässigung des Kern-Zeemaneffekts.

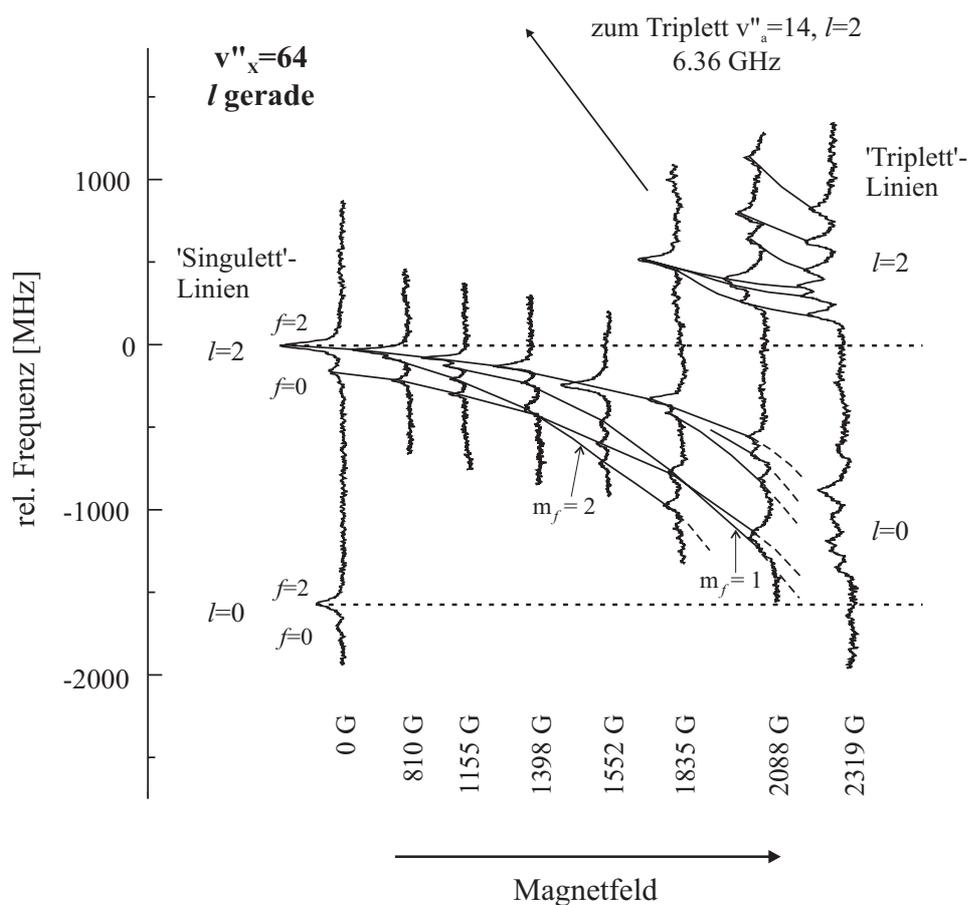


Abbildung 5.4.: Zeemaneffekt des vorletzten gebundenen Vibrationsniveaus $v''_X = 64$ des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands für $l = 2$. Energienullpunkt liegt bei $v''_X = 64$, $l = 2$, $f = 2$. Franck-Condon-Pumpen P(4) (15-0), Raman-Prozeß ($v_X = 29$, $J_X = 2$) - ($v'_A = 120$, $J'_A = 1$) - ($v''_X = 64$, $l = 2$), Polarisation: linear \parallel linear

Die Spektren für $B > 0$ G zeigen den Zeemaneffekt des Rotationsvibrationsniveaus $v''_X = 64$, $l = 2$. Mit zunehmenden Magnetfeld werden beide Hyperfeinkomponenten zu niedrigen Energien hin verschoben, wobei außerdem für die $f = 2$ -Komponente ei-

ne Aufspaltung zu beobachten ist. Während man bei einer Magnetfeldstärke von $B = 810(10)$ G statt einer Linie für $f = 2$ zwei noch nicht vollständig aufgelöste Linien erkennen kann, zeigt das Spektrum für $B = 1155(10)$ G schon drei Linien, wobei eine schon völlig von den beiden anderen getrennt ist. Die Magnetfeldabhängigkeit dieser abgespaltenen Unterkomponente ist größer als die der $f = 0$ -Komponente, so daß für $B = 1398(10)$ G eine überlagerte Linie zu beobachten ist. Zur besseren Übersicht sind daher in Abbildung 5.4 durchgezogene Verbindungslinien eingezeichnet, die die Magnetfeldabhängigkeit jeder einzelnen Komponente darstellen. Bei weiterer Erhöhung des Magnetfelds (bis 2088 G) kann ein Aufspalten der $f = 2$ -Hyperfeinkomponente in 5 Linien beobachtet werden, was dadurch zu erklären ist, daß es maximal $2f+1$ Komponenten geben kann. Jede dieser Komponenten kann mit der Quantenzahl m_f , also der Projektion von f auf die Magnetfeldachse, bezeichnet werden. In der Abbildung 5.4 ist für einen Teil die Verbindungslinien m_f angegeben. Die oben schon erwähnten überlagerten Linien bei $B = 1398(10)$ G ergeben sich also dadurch, daß die $m_f = 2$ -Komponente von $f = 2$ aufgrund der unterschiedlichen Magnetfeldabhängigkeit die $f = 0$ -Komponente kreuzt. Eine weitere Kreuzung von $f = 0$ in diesem Fall mit $m_f = 1$ von $f = 2$ ist für $B = 1835(10)$ G zu sehen. Zusätzlich fällt auf, daß mit zunehmenden Magnetfeld die Intensität aller zu negativen Energien verschobenen Linien abnimmt. Oberhalb von 2100 G sind sie innerhalb des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht mehr zu beobachten. Trotzdem zeigt das Spektrum für $B = 2319$ G um -1000 MHz deutlich mehrere Linien, die jedoch, wie weiter unten erklärt wird, nicht zum Rotationsniveau $l = 2$ gehören, sondern zu $l = 0$. Daher endet die durchgezogene Verbindungslinie zwischen den Spektren zu $B = 2088$ G und 2319 G.

Ab einem Magnetfeld von 1694 G tauchen zusätzliche Linien bei positiven Frequenzen auf, die sich mit zunehmenden Magnetfeld immer mehr der Position von $v''_X = 64$, $l = 2$, $f = 2$ für $B = 0$ G, also an den in diesem Bild gewählten Energienullpunkt, nähern und dabei an Linienintensität gewinnen. Diese Linien stammen aus dem Rotationsvibrationsniveau $v''_a = 14$, $l = 2$ des Triplett-Grundzustands $a^3\Sigma_u^+$, das für $B = 0$ G 6,36 GHz oberhalb von $v''_X = 64$, $l = 2$, $f = 2$ liegt.

Abbildung 5.5 zeigt zum besseren Verständnis stark vereinfacht den Zeemaneffekt von asymptotischen Vibrationsniveaus. Einflüsse der Kerne wie Hyperfeinstruktur und nuklearer Zeemaneffekt sind nicht berücksichtigt, so daß Niveaus des Singulettgrundzustands (hier $v''_X = 64$, siehe auch gestrichelte Linien in Abb. 5.4) magnetfeldunabhängig sind. Niveaus des Triplettgrundzustandes (hier $v''_a = 14$) spalten mit dieser Vereinfachung

chung im Magnetfeld in drei m_S -Komponenten auf (siehe Kapitel 2.3), wobei m_S die Projektion des Spins S auf die Magnetfeldachse ist. Der molekulare Zeemaneffekt eines $^3\Sigma$ -Zustands ist durch $2 \cdot \mu_B \cdot m_S = 2,8 \text{ MHz/G}$ (μ_B : Bohrsches Magneton) in guter Näherung zu beschreiben. Die $m_S = -1$ -Komponente wird also, wie in Abbildung 5.5 zu erkennen, mit zunehmenden Magnetfeld zu niedrigeren Energien, d.h. in Richtung $v''_X = 64$ verschoben, was bei etwa 2300 Gauss zu einer Kreuzung dieser beiden Niveaus führen würde. Durch die bisher in diesem Bild vernachlässigte Hyperfeinwechselwirkung koppeln jedoch diese Niveaus, was zu einer vermiedenen Kreuzung der Singulett- und Triplett-niveaus führt, die in Abbildung 5.4 zu erkennen ist. Das Auftreten der vermiedenen Kreuzung erklärt das oben beschriebene Verhalten der Linienintensitäten, d.h. das kleiner werdende Signal für Singulettlinien bei gleichzeitig zunehmenden Signal für Triplettlinien mit zunehmenden Magnetfeld. Die Variation der Linienintensität ist auf ein verändertes Dipolmoment des Übergangs vom Zwischenniveau im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand und den gebundenen Niveaus des Grundzustands zurückzuführen und somit auf eine Veränderung des Singulett-Triplettcharakters dieser Niveaus. Während der Triplettanteil des "Singulett-niveaus" $v''_X = 64$ im Magnetfeld zunimmt, nimmt dieser gleichzeitig im "Triplett-niveau" $v''_a = 14$ ab.

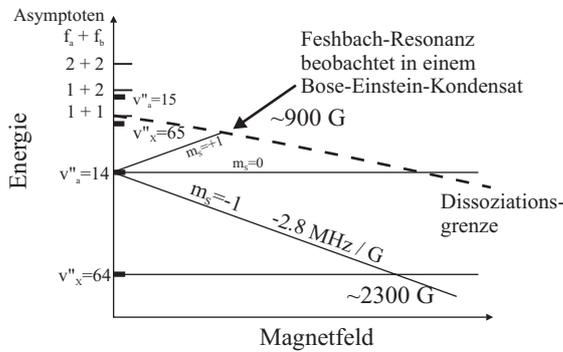


Abbildung 5.5.: Vereinfachte Darstellung des beobachteten Zeemaneffekts

ren Zusammenhang zwischen den hier vorgestellten Messungen und den Feshbach-Resonanzen soll in Kapitel 5.4 eingegangen werden.

Die Beobachtungen für $v''_X = 64$, $l = 0$ ähneln den eben beschriebenen für $l = 2$. Allerdings sind weniger Linien, die ihren Ursprung im Triplett-niveau $v''_a = 14$, $l = 0$ haben, meßbar, da diese "Triplettlinien" für große Magnetfelder mit den "Singulettlinien" von l

Abbildung 5.5 enthält auch die Lage des letzten gebundenen Niveaus $v''_X = 65$ sowie die drei Hyperfeinasymptoten, wobei für die $f_a=1+f_b=1$ -Dissoziationsgrenze auch die Magnetfeldabhängigkeit (gestrichelt) eingezeichnet ist. Diese Asymptote wird für ein Magnetfeld von etwa 900 G von der $m_S = +1$ Zeemankomponente des Triplett-niveaus $v''_a = 14$ gekreuzt, was zu den in einem Bose-Einstein-Kondensat beobachteten Feshbach-Resonanzen [Inouye u. a. 1998] führt. Auf den genaueren

= 2 überlagert sind und mit der verwendeten Meßmethode $l = 0$ allein nicht beobachtbar ist. Zur Zuordnung der Linien wurde daher ein ähnliches Experiment wie in Abbildung 5.4 durchgeführt, wobei als Zwischenniveau $v'_A = 120$, $J'_A = 3$ statt $J'_A = 1$ diene. In diesem Fall sind dann nur Rotationsniveaus mit $l = 2$ und 4 zugänglich und Niveaus mit $l = 0$ im Spektrum nicht enthalten. Die Linien, die sich in der Registrierung für 2319 G in Abbildung 5.4 zwischen 0 und -1500 MHz und damit nahe der Position von $v''_X = 64$, $l = 0$, $f = 2$ ohne Magnetfeld befinden, können daher eindeutig dem Drehimpuls $l = 0$ zugeordnet werden. Diese Linien stammen, wie bei der Beobachtung von $l = 2$, aus dem Triplettniveau $v''_a = 14$ und sind durch das Magnetfeld in die Nähe der feldfreien Position von $v''_X = 64$, $l = 0$ geschoben worden.

Ungerade Drehimpulse

Die Beobachtungen des Zeemaneffekts für ungerade Drehimpulse l unterscheiden sich von denen im vorherigen Abschnitt beschriebenen für gerade l . Abbildung 5.6 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit von $v''_X = 64$, $l = 3$. Wie schon in Abschnitt 5.1 erwähnt, ist die Aufspaltung in die beiden Hyperfeinkomponenten $f = 1$ und 3 ohne äußeres Magnetfeld (Spur ganz links) etwa doppelt so groß wie im Fall gerader l , also knapp 300 MHz. Auch in dieser Abbildung ist der Energienullpunkt in die stärkere Hyperfeinkomponente gelegt worden, also ist $E = 0$ bei $v''_X = 64$, $l = 3$, $f = 3$. Wie in Abbildung 5.4 sind auch hier Verbindungslinien zur besseren Übersicht eingezeichnet. Mit zunehmenden Magnetfeld ist eine Verschiebung der $f = 1$ -Hyperfeinkomponente hin zu niedrigeren Energien zu erkennen. Dies Verhalten sowie die beobachtete Aufspaltung in $m_f = 2f + 1$ also drei Zeemankomponenten (siehe Registrierung für 1072 G bzw. 2088 G) ist nach den Beobachtungen für gerade l zu erwarten. Auch hier nimmt die Intensität der "Singulettlinien" mit zunehmenden Magnetfeld ab. Anders verhält sich dagegen die $f = 3$ -Komponente. Zwar spalten sich auch hier m_f -Zeemankomponenten ab, die zu niedrigeren Energien verschieben, allerdings können keine $2f + 1$ -Niveaus aufgelöst werden. Statt dessen ist eine Linie, die sich, wie in Abschnitt 5.3 durch die Simulation bestätigt wird, aus mehreren m_f -Komponenten zusammensetzt, nahezu magnetfeldunabhängig bzw. wird für große Magnetfelder sogar etwas zu größeren Energien hin verschoben. Zusätzlich fällt auf, daß diese Linie mit zunehmenden Magnetfeld nur wenig an Intensität verliert.

Ab einem Magnetfeld von $B = 1694$ G werden auch im Fall von $l = 3$ zusätzliche Linien im beobachteten Bereich sichtbar, die sich mit zunehmendem Magnetfeld der

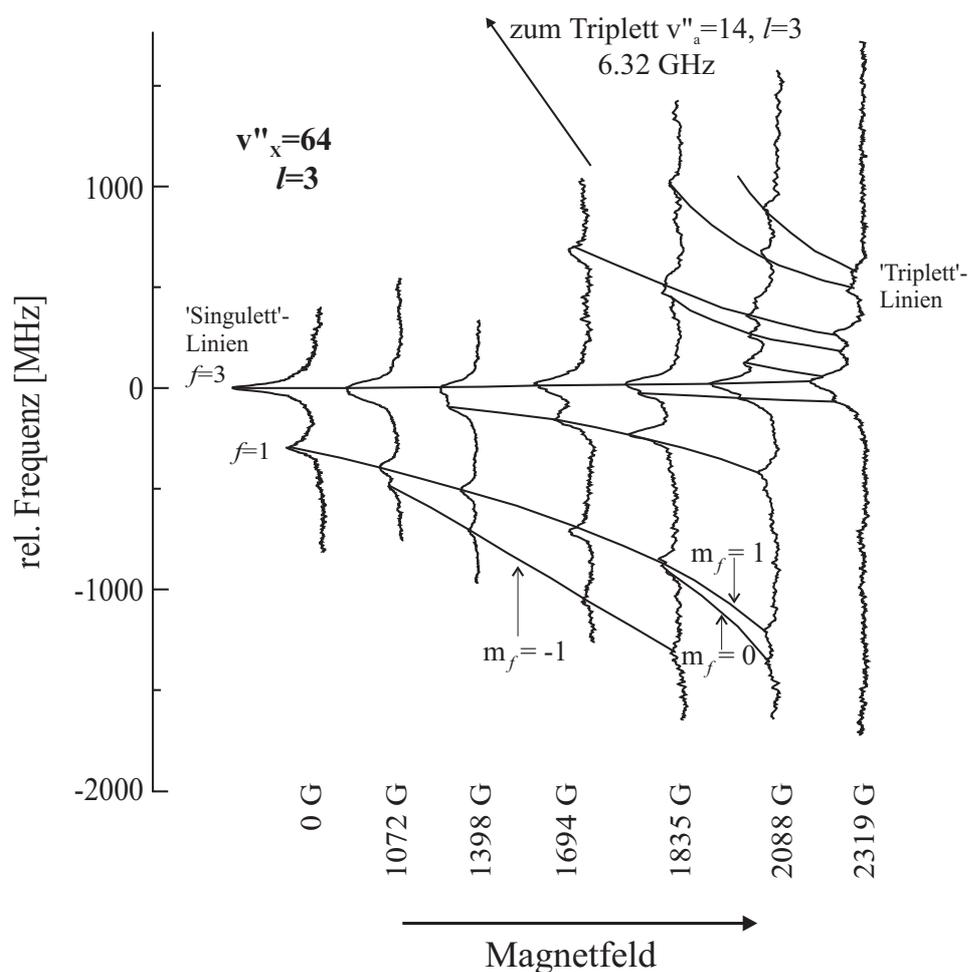


Abbildung 5.6.: Zeemaneffekt des vorletzten gebundenen Vibrationsniveaus $v''_X = 64$ des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands für $l = 3$. Energienullpunkt liegt bei $v''_X = 64$, $l = 3$, $f = 3$. Franck-Condon-Pumpen P(5) (15-0), Raman-Prozeß ($v_X = 29$, $J_X = 3$) – ($v'_A = 120$, $J'_A = 2$) – ($v''_X = 64$, $l = 3$), Polarisation: linear \parallel linear

unverschobenen Linie von $v''_X = 64$, $l = 3$, $f = 3$ annähern und aus dem Triplettniveau $v''_a = 14$, $l = 3$ stammen, das für $B = 0$ G 6,32 GHz oberhalb $v''_a = 14$, $l = 3$, $f = 3$ liegt.

Bei der Untersuchung des Zeemaneffekts am Vibrationsniveau $v''_X = 64$ für den Drehimpuls $l = 1$ kann wie bei $l = 3$ eine nahezu magnetfeldunabhängige Linien beobachtet werden. Wie im Fall gerader l , bei dem die Beobachtungen für $l = 0$ und 2 sehr ähnlich waren, sind auch für den Zeemaneffekt von Niveaus mit ungeradem l (d.h. 1 und 3) untereinander nur wenig Unterschiede festzustellen. Durch den größeren Drehimpuls ist der Abstand der beiden Rotationsniveaus $l = 1$ und 3 um $5/3$ größer als der Abstand

zwischen $l = 0$ und 2 und beträgt zwischen den $f = 3$ -Komponenten 2572 MHz [Elbs u. a. 1998]. Daher sind hier im Gegensatz zu den Messungen mit geradem l Überlagerungen von "Singulettlinien" mit $l = 3$ und "Tripletlinien" mit $l = 1$ bei den hier durchgeführten Messungen praktisch auszuschließen.

Obwohl ein adiabatisches Bild zur Beschreibung der Zeemaneffekte an der Asymptote $3s+3s$ sicherlich nicht korrekt ist, kann man anhand der in Abbildung 5.2 gezeigten adiabatischen Potentiale doch das unterschiedliche Verhalten von geraden und ungeraden Drehimpulsen l im Magnetfeld qualitativ verstehen, bevor in Kapitel 5.3 auf die Simulationen eingegangen wird, die dann die Kopplung zwischen Singulett- und Triplettmannigfaltigkeit berücksichtigen.

Es wird angenommen, daß nur Zustände mit gleichem f koppeln können, d.h. f eine gute Quantenzahl ist. Unter Vernachlässigung der schwachen Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen sowie höherer Ordnungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist diese Näherung für den feldfreien Fall hinreichend gut erfüllt. Mit äußerem Magnetfeld ist jedoch nur noch m_f , die Projektion von f auf die Magnetfeldachse eine gute Quantenzahl. Trotzdem kann unter dieser Annahme der Unterschied für gerade und ungerade l plausibel gemacht werden.

Für den Unterraum gerader l (siehe Abbildung 5.2(a)) korrelieren beide Hyperfeinkomponenten $f = 0$ und 2 des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands zur untersten Hyperfeinasymptote $f_a = 1 + f_b = 1$ (im folgenden kurz $(1+1)$ genannt). Während es zwei $f = 2$ -Komponenten des $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands gibt, wovon eine zur $(1+2)$ - und die andere zur $(2+2)$ -Asymptote dissoziieren, ist nur eine weitere $f = 0$ -Triplettkomponente mit der Asymptote $(2+2)$ vorhanden. Daher werden die Zeemankomponenten der Hyperfeinkomponente $f = 2$ durch das äußere Magnetfeld weiter verschoben als die der Hyperfeinkomponente $f = 0$, so daß die in Abbildung 5.4 zu sehenden Überlagerungen entstehen. Im Fall ungerader l (siehe Abbildung 5.2(b)) ist das Verhalten umgekehrt. Hier ist die Zeemaneffekt für die Hyperfeinkomponente mit dem kleinerem f (d.h. 1) größer als die für $f = 3$ (Abbildung 5.6). Für ungerade l korreliert die Hyperfeinkomponente $f = 1$ zur untersten Asymptote $(1+1)$ und die Komponente $f = 3$ zu $(1+2)$, also nicht wie im Fall gerader l , wo beide Komponenten der Singulettmannigfaltigkeit zur gleichen Hyperfeinasymptote dissoziieren. Der Tripletgrundzustand enthält zwei Komponenten mit $f = 1$, wobei die zugehörigen Asymptoten $(1+2)$ und $(2+2)$ sind, und eine Hyperfeinkomponente mit $f = 3$, die zur höchsten Hyperfeinasymptote $(2+2)$ korreliert. Damit ist die Wechselwirkung zwischen Triplet- und Singulettzuständen für $f = 1$ stärker als für $f = 3$, was in der

unterschiedlichen Magnetfeldabhängigkeit der beiden Hyperfeinkomponenten erkennbar wird.

5.2.2. Das letzte gebundene Vibrationsniveau $v''_X = 65$ und die Shape-Resonanz

Die Beobachtung des Zeemaneffekts in der unmittelbaren Umgebung der untersten Hyperfeinasymptote ($f_a = 1 + f_b = 1$) ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Zu sehen ist, wie in Abschnitt 5.1 erläutert, das letzte gebundene Vibrationsniveaus $v''_X = 65$, $l = 0$ mit den beiden Hyperfeinkomponenten $f = 0$ und 2 sowie die Shape-Resonanz $v''_X = 65$, $l = 2$. Das Spektrum für $B = 0$ G entspricht der Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 5.3, allerdings ist hier der Energienullpunkt nicht die (1+1)-Asymptote, sondern $v''_X = 65$, $l = 0$, $f = 2$. Die volle Halbwertsbreite dieses letzten gebundenen Niveaus beträgt etwa 40 MHz. Im Gegensatz zu $v''_X = 64$, wo durch Reduktion der Leistung die Linienbreite von 37 MHz auf 14 MHz reduziert werden konnte [Elbs u. a. 1998], kann diese Linienbreite nicht durch Sättigung erklärt werden. Da die Tripletbeimischung zum letzten gebundenen Niveau wesentlich größer ist als für das vorletzte Niveau, ist die Verbreiterung dieses Niveaus auf das in Abschnitt 4.3.4 erwähnte Restmagnetfeld von 7 G in der Vakuumapparatur zurückzuführen.

Mit zunehmenden Magnetfeld ist zunächst nur eine Verbreiterung der Linien erkennbar, wobei dann auch für $l = 0$ die beiden Hyperfeinkomponenten überlagert sind und nur eine breite Struktur beobachtbar ist. Ab einem Magnetfeld von 62 G ist die Aufspaltung der Zeemankomponenten so groß, daß zumindest teilweise einzelne Linien aufgelöst werden können, wobei aufgrund des schlechteren Signals eine längere Mittelungszeit als bei den in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Messungen erforderlich ist. Für jedes Rotationsniveau sind wie im Fall von $v''_X = 64$ bei geraden Drehimpulsen jeweils sechs m_f -Zeemanniveaus zu erwarten. Wie in Abbildung 5.7 zu erkennen, können diese für das Rotationsniveau $l = 0$ aufgelöst werden. Die Magnetfeldabhängigkeit der einzelnen Komponenten ist durch Verbindungslinien angedeutet. Der beobachtete Zeemaneffekt der Hyperfeinkomponente $l = 0$, $f = 2$ hängt fast linear von der Magnetfeldstärke ab (siehe dazu auch Abbildung 5.10), wodurch der hohe Tripletanteil dieses Niveaus deutlich wird und somit nur noch wenig Umkoppeln stattfindet. Die in Abbildung 5.7 markierte Komponente $m_f = 2$ des Niveaus $v''_X = 65$, $l = 0$, $f = 2$ wird im Magnetfeld am stärksten zu niedrigen Energien hin verschoben. Die Steigung dieser Linie beträgt $\approx -1,3$ MHz/G,

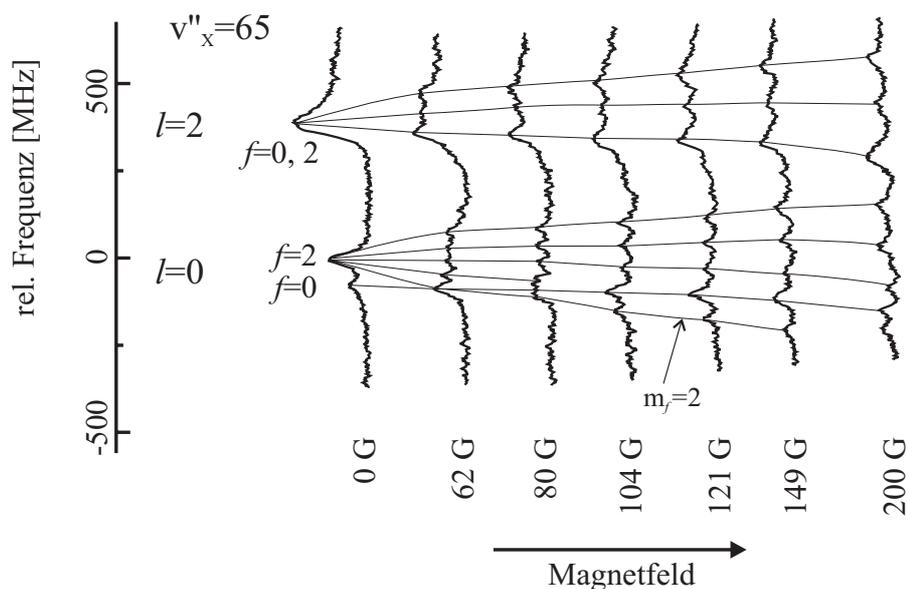


Abbildung 5.7.: Zeemaneffekt des letzten gebundenen Vibrationsniveaus $v''_X = 65$, $l = 0$ und der Shape-Resonanz $v''_X = 65$, $l = 2$ des X-Grundzustands. Der Energienullpunkt liegt bei $v''_X = 65$, $l = 0$, $f = 2$ und damit 318 MHz unterhalb der $(f_a = 1 + f_b = 1)$ -Asymptote. Franck-Condon-Pumpen P(4) (15-0), Raman-Prozeß ($v_X = 29$, $J_X = 2$) – ($v'_A = 139$, $J'_A = 1$) – ($v''_X = 65$, $l = 0$ und 2), Polarisation: linear || linear

was etwa nur einen Faktor 2 kleiner ist als für ein reines Triplettniveau mit einem Bohrschen Magneton von 2,8 MHz/G. Die Triplettsbeimischung nimmt mit dem Magnetfeld zu, so daß die Linien zu $v''_X = 65$, $l = 0$ und 2 immer schwächer werden und ab einem Magnetfeld von $B > 300$ G bei dem gegenwärtigen Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht mehr beobachtbar sind, da die verwendete Meßmethode nur den Singulettanteil eines Niveaus nachweisen kann. Dagegen konnte das vorletzte Vibrationsniveau $v''_X = 64$, wie in Abschnitt 5.2.1 dargestellt, für wesentlich größere Magnetfelder detektiert werden.

5.3. Vergleich von Experiment und Simulation

Abbildung 5.8 zeigt die Linienpositionen von $v''_X = 64$, $l = 0$ und 2 als Funktion des Magnetfelds bis zu 2800 G. Wie in der Abbildung 5.4, die einen Teil der dazugehörigen Spektren enthält, ist der Energienullpunkt in die Hyperfeinkomponente $f = 2$ von $v''_X = 64$, $l = 2$ gelegt worden. Meßwerte mit Drehimpuls $l = 2$ sind durch gefüllte Quadrate dargestellt, offene Quadrate entsprechen $l = 0$. Im Überlappbereich der bei-

den Drehimpulse erfolgte, wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt, die eindeutige Zuordnung durch ein Zusatzexperiment über ein anderes Zwischenniveau im A -Zustand. Die Linien sind Ergebnisse der in Kapitel 2.3 vorgestellten Rechnung mit gekoppelten Kanälen, wobei Rechnungen für $l = 2$ durch gestrichelte und $l = 0$ durch durchgezogene Linien repräsentiert werden.

In Abbildung 5.8 sind für beide Drehimpulse l zwei Zeemankomponenten des Triplettniveaus $v''_a = 14$ zu erkennen, die die vermiedene Kreuzung unverändert passieren. Diese Komponenten, denen die Quantenzahlen $m_f = -3$ und -4 zuzuordnen sind, können nicht mit dem Singulettniveau koppeln und behalten ihren Triplettscharakter. Daher können sie mit dem verwendeten Anregungsschema nicht beobachtet werden. Wie für ein Molekül mit nichtverschwindender Projektion des Bahndrehimpulses und Spin auf die Molekülachse zu erwarten (siehe auch Abbildung 5.5), zeigen die zwei unbeeinflussten Triplettskomponenten einen linearen Zeemaneffekt. Das Erscheinen dieser Triplettniveaus ist durch die am Anfang des Kapitels erläuterten Symmetrieüberlegungen zu erklären. Der dort erwähnte Zerfall des gesamten Raums in zwei Unterräume, die nicht miteinander koppeln können, kann auch durch die Forderung, daß $S + I + l$ gerade sein muß, ausgedrückt werden. Für ein Singulettniveau im Fall gerader l ist daher nur $f = 0$ und 2 möglich, womit $m_f = -3$ und -4 für $S = 0$ nicht vorhanden sind. Für den Triplettsgrundzustand sind jedoch $m_f = -3$ und -4 für die Komponente $m_S = -1$, die hier in den Bereich der Beobachtungen geschoben wird (Abbildung 5.5), vorhanden.

In Abbildung 5.8 ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erkennen. Für die hier gezeigten Rechnungen wurden die im Anhang B angegebenen Potentiale verwendet [Tiemann 2000 a], für deren Fit neben den in [Samuelis u. a. 2001] erwähnten Daten zusätzliche Daten ($v''_a = 12$ bis 15) für den Triplettsgrundzustand [Fatemi u. a. 2000 a] eingegangen sind. In den Fit geht die energetische Lage der Triplettniveaus ohne den Einfluß der Hyperfeinstruktur ein, die unter der Annahme, daß es sich um eine magnetische Dipolwechselwirkung¹ handelt, berechnet wurde.

Um die experimentellen Ergebnisse quantitativ mit den Resultaten der Rechnungen mit gekoppelten Kanälen vergleichen zu können, wurden diese Rechnungen für die Magnetfelder durchgeführt, die im Experiment verwendet und mit der Na-D1-Linie geeicht wurden (siehe Abschnitt 4.3.4). Für jeden Meßwert wurde die Abweichung zur Rechnung

¹In diesem Fall ergibt sich die Hyperfeinwechselwirkungsenergie E_{MD} wie folgt: $E_{MD} = \frac{a}{2} \cdot [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]$ (z.B. [Townes und Schawlow 1975]), wobei a die Kopplungskonstante ist.

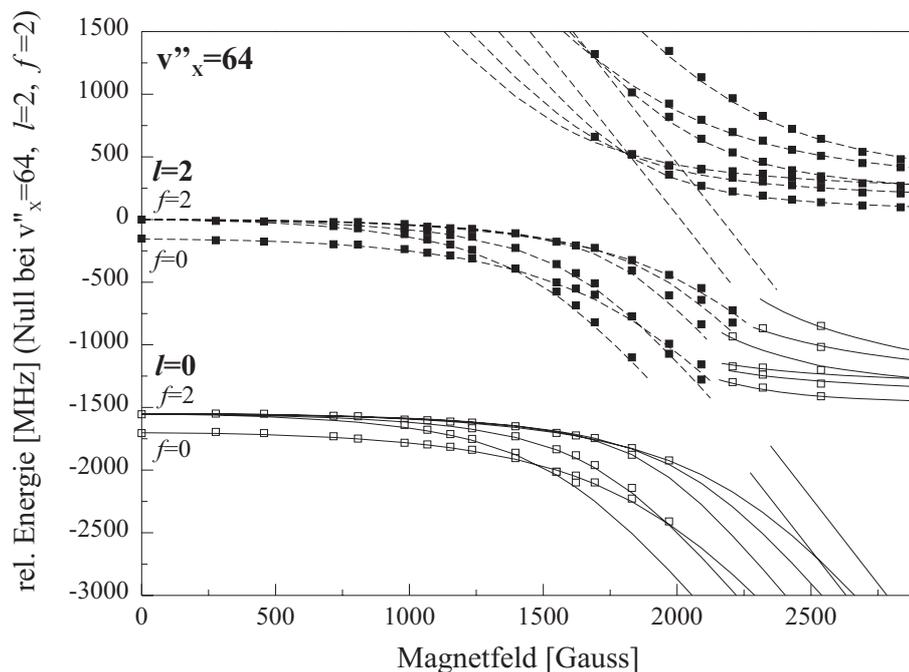


Abbildung 5.8.: Vergleich von Experiment (Quadrate) und Simulation (Linien) für die Magnetfeldabhängigkeit des vorletzten gebundenen Vibrationsniveaus $v''_x = 64$ im Fall gerader Drehimpulse. Durchgezogene Linien und offene Quadrate gehören zu $l = 0$, gestrichelte Linien und gefüllte Quadrate zu $l = 2$.

bestimmt und anschließend alle Abweichungen ungewichtet gemittelt. Diese gemittelte Abweichung beträgt für alle Meßwerte, die zu $l = 0$ gehören, 17 MHz. Wie im Abschnitt über die Frequenzkalibration in Kapitel 4.3.2 diskutiert, liegt der Fehler bei der Bestimmung der Linienposition bei den Messungen mit Magnetfeld zwischen 15 und 20 MHz, so daß für den Fall $l = 0$ die Theorie die experimentelle Beobachtung im Rahmen der Meßfehler reproduziert. Zu beachten ist hierbei, daß der Fehler bei der Eichung des Magnetfelds für diesen Vergleich nicht berücksichtigt ist. Es wurden auch Rechnungen durchgeführt, wobei das in [Samuelis u. a. 2001] veröffentlichte Potential verwendet worden ist. Der Vergleich mit dem Experiment fällt etwas schlechter aus, vor allem Niveaus mit höherem Triplettanteil, d.h. die stark verschobenen "Singulettlinien" und die "Triplettlinien" für Magnetfeldstärken im mittleren Bereich, zeigen größere Abweichungen. In Zahlen ausgedrückt verschlechtert sich die mittlere Abweichung von Experiment und Theorie von den oben erhaltenen 17 MHz auf 28 MHz und liegt somit außerhalb der Meßfehler. Dies macht die Notwendigkeit von präzisen Daten für die Potentialbestimmung

deutlich, denn in [Samuelis u. a. 2001] konnten für das Triplettpotential im Vergleich zum Singulettpotential bis auf $v_a'' = 14$ nur relativ ungenaue Daten verwendet werden.

Beim Vergleich von Experiment und Rechnung ergibt sich für den Fall von $l = 2$ eine mittlere Abweichung von 23 MHz, während sich mit dem Potential aus [Samuelis u. a. 2001] 27 MHz ergeben. Auch hier zeigt sich eine Verbesserung mit dem "neuen" Potential, jedoch weniger deutlich als bei $l = 0$, so daß sich Abweichungen ergeben, die etwas größer als die experimentellen Fehler in der Frequenzkalibration sind. Der Grund für eine geringere Verbesserung könnte an der Struktur des Datensatzes aus [Fatemi u. a. 2000 a] liegen, denn der überwiegende Teil der neuen Triplettdata gehört zu $l = 0$.

Nicht nur die Beschreibung der Magnetfeldabhängigkeit von $v_X'' = 64$, l gerade ist durch die zusätzlichen Triplettdata verbessert worden, sondern auch die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Niveaus für $B = 0$ G. Diese war vorher in der Rechnung im Vergleich zum Experiment etwa 15 MHz zu groß und lag außerhalb des Fehlers von 10 MHz. Auch mit dem "neuen" Potential ist die berechnete Hyperfeinstrukturaufspaltung noch etwas zu groß, allerdings nur noch 5 MHz, also kleiner als der experimentelle Fehler.

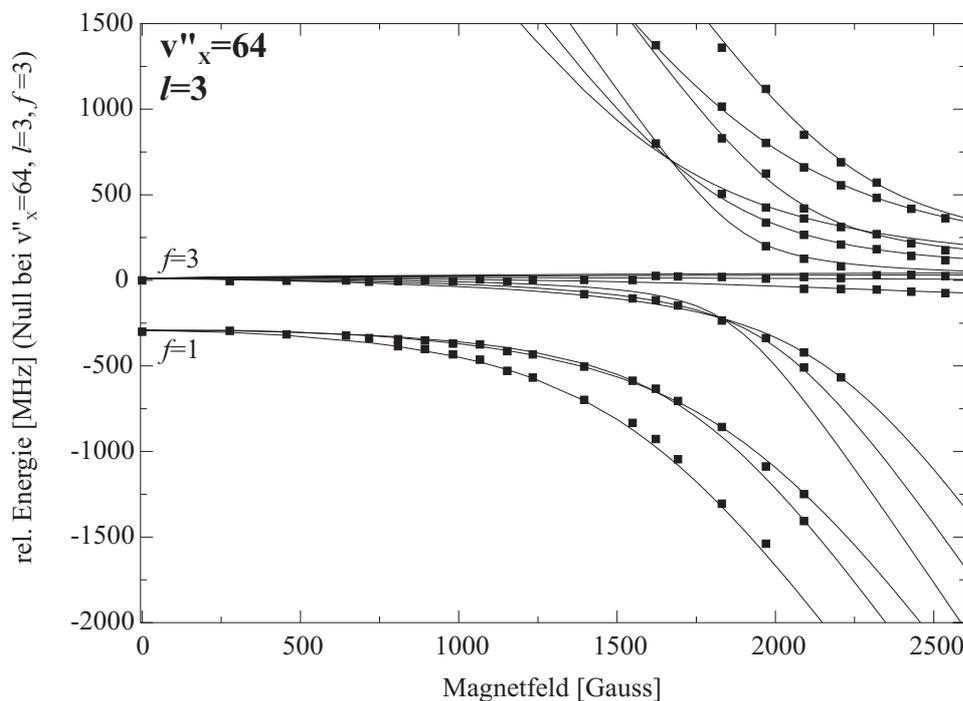


Abbildung 5.9.: Vergleich von Experiment (Quadrate) und Simulation (Linien) für die Magnetfeldabhängigkeit des vorletzten gebundenen Vibrationsniveaus $v_X'' = 64$ für den ungeraden Drehimpuls $l = 3$

Abbildung 5.9 enthält einen Vergleich der beobachteten Linienpositionen (Quadrate) mit den Ergebnissen von Rechnungen mit gekoppelten Kanälen (Linien) für das vorletzte Vibrationsniveau $v''_X = 64$ im Fall des ungeraden Drehimpulses $l = 3$. Wie bei geraden Drehimpulsen ist die Übereinstimmung von Experiment und Theorie sehr überzeugend. Bei Verwendung des "neuen" Potentials [Tiemann 2000 a] ergibt sich für $l = 3$ eine mittlere Abweichung aller Meßwerte von 20 MHz, während eine Rechnung mit dem Potential aus [Samuelis u. a. 2001] einen Wert von 27 MHz ergibt, der außerhalb der Fehler liegt. Wie für gerade l bereits erwähnt, ist die berechnete Hyperfeinstrukturaufspaltung ohne äußeres Magnetfeld durch das "neue" Potential erheblich verbessert worden, denn da für ungerade l im Vergleich zu geraden l die Hyperfeinstrukturaufspaltung etwa doppelt so groß ist, war auch die Abweichung zur Beobachtung größer (etwa 30 MHz) und lag damit deutlich außerhalb des experimentellen Fehlers. Eine gleiche Rechnung mit dem verbesserten Potential führt auf eine Abweichung von Experiment und Theorie von 8 MHz, wobei der berechnete Wert wie im Fall gerader Drehimpulse zu groß ist.

Die Rechnung gibt das unterschiedliche Verhalten der beiden Hyperfeinkomponenten wieder, d.h. das Aufspalten von $f = 1$ in drei Zeemankomponenten, während für $f = 3$ nur drei der insgesamt sieben Unterkomponenten zu niedrigen Energien hin verschoben werden und die anderen nahezu magnetfeldunabhängig sind. Den drei verschobenen Komponenten sind die Quantenzahlen $m_f = -3, -2, -1$ zuzuordnen. Wie für gerade l werden "Tripletlinien" in Richtung des "Singulett-niveaus" geschoben. Es gibt jedoch keine Triplettkomponenten, die nicht mit der Singulettmannigfaltigkeit wechselwirken und einen linearen Zeemaneffekt behalten. Stattdessen ändert sich für alle sechs Triplettkomponenten die lineare Magnetfeldabhängigkeit aufgrund der Singulett-Triplett-Mischung und endet in einer nahezu magnetfeldunabhängigen Linienposition, die wie bei geraden l nahe der energetischen Position der oberen Hyperfeinkomponente (hier $f = 3$) des Singulett-niveaus ohne Magnetfeld liegt. Das Fehlen reiner Triplettkomponenten kann wieder durch die unterschiedliche Symmetrie der beiden Zustände erklärt werden, aber für ungerade l im Vergleich zu geradem l gerade umgekehrt. Für ungerades l ist der Kernspin I im Singulettgrundzustand auch ungerade, während I im Tripletzustand gerade (0 und 2) ist. Daher werden sechs Triplettkomponenten mit $m_s = -1$ in Richtung von $v''_X = 64$ geschoben (Abbildung 5.5), so daß diese als zugehörige Projektion auf die Magnetfeldachse $m_f = -3$ bis 1 haben, wobei $m_f = -1$ zweimal vorhanden ist. Sechs der zehn Singulettkomponenten zu ungeradem I (1 und 3) wechselwirken also mit der Triplettmannigfaltigkeit und die Komponenten mit $m_f = 0$ bis 3, die bei den zu nied-

rigeren Energie hin verschobenen Triplettkomponenten nicht vorhanden sind, bleiben im wesentlichen magnetfeldunabhängig.

Rechnungen der Linienverschiebung von $l = 1$ für kalibrierte Magnetfelder zeigen wie alle vorgestellten Vergleiche für das vorletzte gebundene Vibrationsniveau $v''_X = 64$ eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die mittlere Abweichung von 26 MHz bei Verwendung des Potentials aus [Samuelis u. a. 2001], ist durch das "neue" Potential [Tiemann 2000 a] deutlich auf 15 MHz verbessert worden, so daß diese vergleichbar mit dem experimentellen Fehler ist.

Der Zeemaneffekt für das letzte gebundene Vibrationsniveau $v''_X = 65$, $l = 0$ und der Shape-Resonanz oberhalb der $(1+1)$ -Asymptote (Abschnitt 5.2.2) unterscheidet sich aufgrund der größeren Triplettbeimischung deutlich von den Beobachtungen am vorletzten Vibrationsniveau. Berechnet man den Erwartungswert des Spinoperators \hat{S}^2 für die $f = 2$ -Hyperfeinkomponente von $v''_X = 65$, $l = 0$, so liegt dieser Wert bei etwa 1,4. Wenn eine Eigenfunktion im wesentlichen Singulettcharakter hat, was z.B. bei tief gebundenen Niveaus der Fall ist, sollte der Erwartungswert von \hat{S}^2 nahe bei Null liegen und der Eigenzustand dem $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand zugeordnet werden. Für ein Niveau des $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand sollte $\langle \hat{S}^2 \rangle$ nahe bei 2 liegen. Ein Wert zwischen 0 und 2 für $\langle \hat{S}^2 \rangle$ macht also deutlich, daß es sich um ein Niveau handelt, dessen Wellenfunktion in beiden Potentialen nicht-verschwindende Amplitude hat. Konkret heißt das für $v''_X = 65$, $l = 0$, $f = 2$, daß ohne Magnetfeld die Wellenfunktion zu 70% Triplettcharakter hat.

Auch in diesem Fall ergibt sich, wie in Abbildung 5.10 zu sehen, zwischen der Rechnung (verwendetes Potential: [Tiemann 2000 a]) und dem Experiment eine sehr gute Übereinstimmung. Die experimentellen Ergebnisse für $l = 2$ sind durch gefüllte Quadrate dargestellt und die dazugehörigen Rechnungen mit gestrichelten Linien, während offene Quadrate und durchgezogene Linien zu $l = 0$ gehören. Zusätzlich enthält die Abbildung auch die Magnetfeldabhängigkeit der untersten Hyperfeinasymptote ($f_a = 1 + f_b = 1$ und $m_f = 2$), die hier jedoch nicht als Energienullpunkt gewählt worden ist. Zum besseren Vergleich mit den in Abbildung 5.7 gezeigten Spektren ist auch hier Energie Null in die $f = 2$ -Komponente von $v''_X = 65$, $l = 0$ gelegt. Die fast lineare Magnetfeldabhängigkeit ist gut zu erkennen, speziell für die $m_f = 2$ -Komponente von $l = 0$, die fast parallel zur eingezeichneten Asymptote verläuft. Die Zeemankomponenten zu $l = 0$ und 2 beginnen für $B \geq 150$ G zu überlappen. Um die in Abbildung 5.10 gezeigte Zuordnung zu überprüfen, wurden für verschiedene Magnetfelder in Schritten von

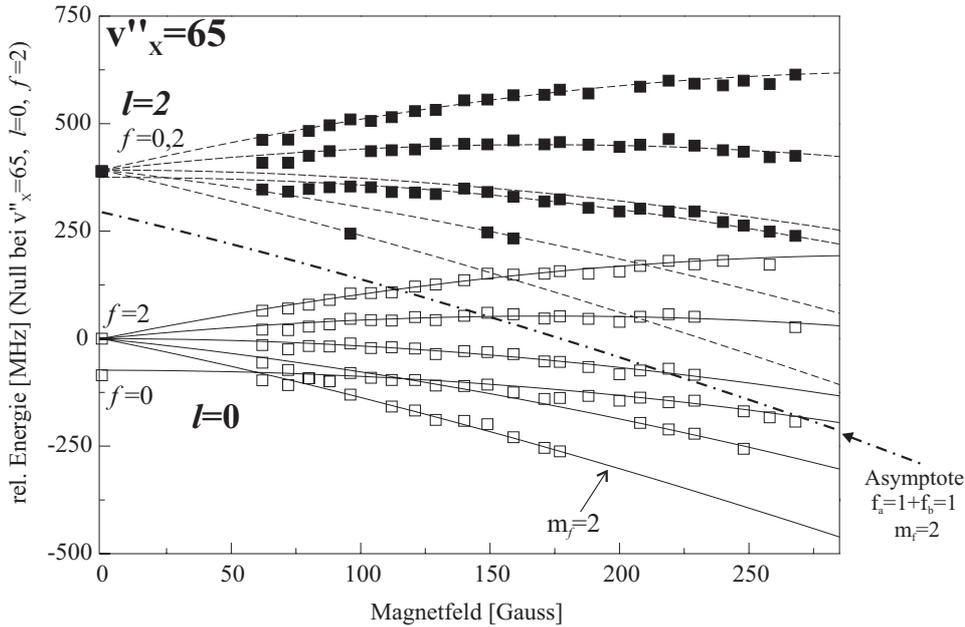


Abbildung 5.10.: Vergleich von Experiment (Quadrate) und Simulation (Linien) für die Magnetfeldabhängigkeit des letzten gebundenen Vibrationsniveaus $v''_X = 65$, $l = 0$ sowie der Shape-Resonanz $v''_X = 65$, $l = 2$. Durchgezogene Linien und offene Quadrate gehören zu $l = 0$, gestrichelte Linien und gefüllte Quadrate zu $l = 2$. Die Magnetfeldabhängigkeit der untersten Hyperfeinasymptote, die für $B = 0$ G zu $(f_a = 1, m_a = 1) + (f_b = 1, m_b = 1)$ korreliert, ist durch die Linie mit Strich-Punkten angedeutet.

50 G Messungen durchgeführt, die durch Verwendung von $v'_A = 139$, $J'_A = 3$ als Zwischenniveau nur den Zeemaneffekt der Shape-Resonanz $l = 2$ enthalten. Zwischen diesen überprüften Magnetfeldern konnte die Magnetfeldabhängigkeit der jeweiligen Komponenten hinreichend gut verfolgt werden.

Insgesamt zeigt sich für alle in diesem Abschnitt vorgestellten Vergleiche von experimenteller Beobachtung und der theoretischen Beschreibung sowohl für das vorletzte als auch das letzte Vibrationsniveau des $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustands im Na_2 eine sehr gute Übereinstimmung.

5.4. Berechnung von Feshbach-Resonanzen

Präzise Grundzustandspotentiale, die aus Daten für gebundene Zustände gewonnen wurden, können verwendet werden, um Streueigenschaften von zwei kalten Na-Atomen im

Grundzustand zu beschreiben [Samuelis u. a. 2001]. Für $B = 0$ G sind sehr genaue Streulängen, die die s-Wellenstreuung charakterisieren, bestimmt worden. Wie im Abschnitt 5.3 dargestellt, kann das Verhalten der letzten, schwach gebundenen Vibrationsniveaus des Grundzustands in einem äußeren Magnetfeld unter Verwendung von verbesserten Potentialen [Tiemann 2000 a] in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen beschrieben werden. Daher sollte, wie im feldfreien Fall, die Beobachtung des Zeemaneffekts von Niveaus nahe der $3s+3s$ -Asymptote Aufschlüsse über Stößeigenschaften in einem Magnetfeld geben.

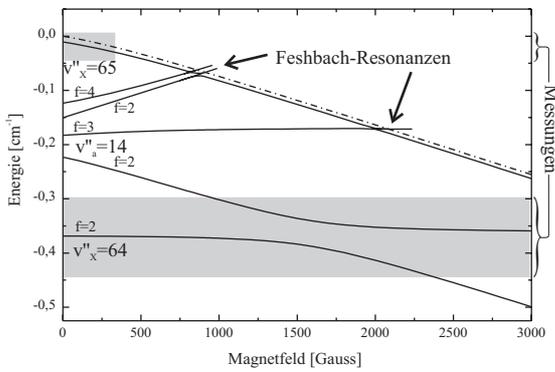


Abbildung 5.11.: Magnetfeldabhängigkeit der letzten gebundenen Singulett- und Tripletzustände für $l = 0$, $m_f = 2$ sowie der $|11\rangle + |11\rangle$ Dissoziationsgrenze

gebundenen Niveaus zu $l = 0$ und der Projektion $m_f = 2$ auf die Magnetfeldachse. Die Abbildung zeigt die Magnetfeldabhängigkeit von zwei "Singulett-niveaus" ($v''_x = 64$ und 65) und eines "Triplet-niveaus" ($v''_a = 14$) jeweils als durchgezogene Linien. Außerdem ist die Dissoziationsgrenze des Kanals für die Streuung von zwei Na-Atomen im Zustand $f = 1$, $m_f = 1$ (wie auch in Abbildung 5.10) als gestrichelt-gepunktete Linie enthalten.

Eine Kreuzung eines gebundenen Zustands mit der Dissoziationsgrenze führt aufgrund ihrer unterschiedlichen Magnetfeldabhängigkeit zu einer magnetfeld-induzierten Feshbach-Resonanz bei Stoßenergie Null. Bei genauem Betrachten von Abbildung 5.11 fällt auf, daß für jede der drei Feshbach-Resonanzen eine vermiedene Kreuzung für etwas kleinere Magnetfelder zu sehen ist. Diese vermiedenen Kreuzungen treten zwischen dem gebundenen Zustand auf, der für $B = 0$ G zu $v''_x = 65$ korreliert, und dem gebun-

In einem äußeren Magnetfeld können mehr Streuphänomene auftreten als im feldfreien Fall, wie zum Beispiel die in Kapitel 2.1.1 vorgestellten magnetfeld-induzierten Feshbach-Resonanzen. Diese treten auf, wenn im Kontinuum eines Streukanals ein gebundener, aber koppeln-der Zustand eines geschlossenen Kanals zu finden ist. Abbildung 5.11 enthält drei mit Pfeilen markierte Kreuzungen von gebundenen Niveaus mit der Asymptote, an denen eine Feshbach-Resonanz, d.h. ein Pol in der Streulänge, auftritt (siehe Abbildung 2.2). Dabei gehören die hier gezeigten gebundenen Niveaus zu $l = 0$ und der Pro-

denen Zustand, der die Dissoziationsgrenze kreuzt. Die Vorhersage dieser vermiedenen Kreuzungen und der Feshbach-Resonanzen erfordert die Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen. Die grau unterlegten Bereiche in Abbildung 5.11 deuten die Frequenzbereiche an, in denen Messungen durchgeführt wurden und somit das physikalische Modell zur Beschreibung getestet werden konnte.

Tabelle 5.1 vergleicht berechnete (3. Spalte) und in einem Bose-Einstein-Kondensat gemessene Positionen (letzte Spalte) [Inouye u. a. 1998, Stenger u. a. 1999] von magnetfeld-induzierten Feshbach-Resonanzen. Die erste Spalte gibt den Streukanal an, so beziehen sich die ersten drei Zeilen der Tabelle auf einen Stoß von zwei Atomen im Zustand $f = 1$, $m_f = 1$, während die letzten drei Zeilen zu einem Stoß von $f = 1$, $m_f = -1$ Na-Atomen korrespondieren. Der zu der Resonanz führende Zustand (bzw. der atomare Gesamtdrehimpuls f zu dem dieser für $B = 0$ G korreliert) ist in der zweiten Spalte angegeben. Für $|11\rangle$ -Stöße können diese koppelnden Zustände auch der Abbildung 5.11 entnommen werden.

$ f_a m_a\rangle + f_b m_b\rangle$	Koppelnder Zustand f	berechnetes B_0	beobachtetes B_0
$ 11\rangle$	4	847 (9) G	853 (20) G *
$ 11\rangle$	2	901 (9) G	907 (20) G *
$ 11\rangle$	3	2048 (20) G	-
$ 1 - 1\rangle$	2	1219 (22) G	1195 (20) G \diamond
$ 1 - 1\rangle$	4	1497 (10) G	-
$ 1 - 1\rangle$	3	2634 (20) G	-

Tabelle 5.1.: Berechnete und experimentell beobachtete (* [Inouye u. a. 1998], \diamond [Stenger u. a. 1999]) Positionen B_0 von magnetfeld-induzierten Feshbach-Resonanzen in ultrakalten Stößen von Na-Atomen. In der ersten Spalte ist der Streukanal mit den entsprechenden Quantenzahlen für $B = 0$ G beschrieben, während die zweite Spalte den gesamten atomaren Drehimpuls f des Zustands, der zu der Resonanz führt, ohne Magnetfeld enthält. Die experimentellen Fehler sowie eine Unsicherheit der Rechnung, der eine Stoßenergie von 1 nK zugrunde liegt, ist in Klammern angegeben.

In der Umgebung einer Feshbach-Resonanz hat das Verhalten der Streulänge in Abhängigkeit vom Magnetfeld die folgende dispersive Form [Moerdijk u. a. 1995] (siehe auch Kapitel 2.1.1:

$$a(B) = \tilde{a} \left(1 - \frac{\Delta}{B - B_0} \right). \quad (5.1)$$

Dabei ist \tilde{a} die Streulänge hinreichend weit außerhalb der Resonanz², B_0 die Resonanzposition und Δ die "Breite" der Resonanz. Die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte für B_0 resultieren aus einer gekoppelten Kanal-Rechnung, für die 1 nK als Stoßenergie angesetzt und die verbesserten Potentiale verwendet worden sind. Die Streulänge wird in kleinen Schritten in der Magnetfeldstärke ausgerechnet. In der Nähe der Resonanz beträgt die Schrittweite im Magnetfeld etwa 1% der Resonanzbreite Δ . Die erhaltenen Streulängen werden mit der Software *Origin 6.1* [OriginLab Corporation] an die Gleichung 5.1 angefitet und somit die in den Tabellen 5.1 und 5.2 angegebenen Parameter \tilde{a} , B_0 und Δ bestimmt.

Zunächst sollen anhand von Tabelle 5.1 die berechneten und beobachteten Positionen der Resonanzen verglichen werden. Diese stimmen innerhalb der Fehler, wobei die Unsicherheit für die berechneten Positionen in einem $|11\rangle + |11\rangle$ -Stoß um einen Faktor 2 kleiner als der experimentelle Fehler ist, sehr gut überein. Erwähnt werden sollte, daß der Abstand der ersten beiden Resonanzen in einem $|f_a = 1, m_a = 1\rangle + |f_b = 1, m_b = 1\rangle$ -Stoß genauer vermessen wurde und bei 54(1) G [Inouye u. a. 1998] liegt. Auch in diesem Fall stimmt der berechnete Abstand von 54,0(4) G (siehe auch Abbildung 5.12) mit dem Experiment sehr gut überein.

Eine gleiche Rechnung mit den Grundzustandspotentialen aus [Samuelis u. a. 2001] gibt die absoluten Positionen für einen $|11\rangle + |11\rangle$ -Stoß innerhalb der Fehler wieder, jedoch nicht den Abstand zwischen den Feshbach-Resonanzen, der dann bei 51 G liegt. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, wurde der innere Ast des Potentials 2.28 (speziell der Faktor B_i im Exponenten) variiert, um eine optimale Beschreibung der asymptotischen Niveaus sicherzustellen. Mit den Positionen von Feshbach-Resonanzen kommt ein weiteres Kriterium hinzu. Daher wurde versucht, das Potential, das auf einen zu kleinen Abstand der Resonanzen führt, durch Variation von B_i zu optimieren. Besonders empfindlich geht dabei das auf ungenaueren Daten basierend Triplettpotential ein. Vergrößern von B_i in Gleichung 2.28 für den $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand, ergibt auch einen vergrößerten Abstand der beiden Feshbach-Resonanzen. Es ist jedoch nicht möglich, gleichzeitig diesen Abstand anzupassen und die letzten gebundenen Niveaus gut zu beschreiben, d.h. eine Standardabweichung von $\sigma < 1$ zu erhalten. Um dies zu gewährleisten, kann B_i maximal um 1,5 % erhöht werden, womit sich ein Abstand der Resonanzen von 52 G ergibt und daher immer noch außerhalb des experimentellen Fehlers liegt. Zusätzlich befindet sich

²Die Streulänge \tilde{a} entspricht nicht der Streulänge \tilde{a} für $B = 0$, denn auch außerhalb der Resonanz ist die Streulänge schwach magnetfeldabhängig (siehe Abschnitt 2.1.1).

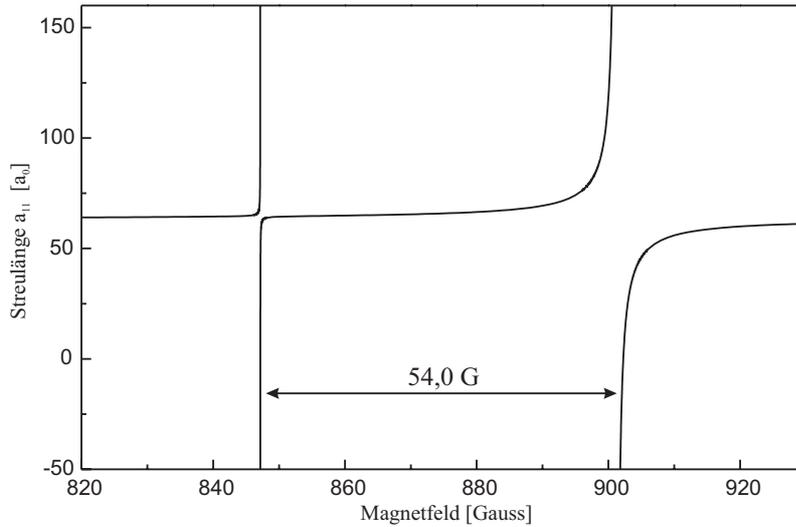


Abbildung 5.12.: Berechnete Magnetfeldabhängigkeit der Streulänge a_{11} für einen Stoß von Na-Atomen im Zustand $f = 1$, $m_f = 1$. Gezeigt sind zwei Feshbach-Resonanzen bei 847 und 901 G. Nicht dargestellt ist das langsame Anwachsen der Streulänge mit zunehmenden Magnetfeld von $54,8 a_0$ für $B = 0$ G auf $64,5 a_0$ kurz vor der ersten Resonanz.

mit dem Potential aus [Samuelis u. a. 2001] die Feshbach-Resonanz zwischen Atomen im $f = 1$, $m_f = -1$ -Zustand, die auch beobachtet wurde, bei 1141 G und damit deutlich außerhalb des experimentellen Fehlers. Erst durch das Potential, zu dessen Bestimmung genaue Triplettdaten [Fatemi u. a. 2000 a] verwendet wurden, konnten diese Diskrepanzen behoben werden.

Zur Abschätzung der Fehler bei der Berechnung der Feshbach-Resonanzen ist die eben beschriebene Vorgehensweise der Variation des inneren Potentialastes verwendet worden. Dazu ist der Faktor B_i im Exponenten des Triplettpotentials, der sich als sehr empfindliche Größe erwiesen hat, soweit vergrößert bzw. verkleinert worden, daß die asymptotischen Niveaus gerade mit einer Standardabweichung von $\sigma = 1$ beschrieben werden. Das so veränderte Potential dient dann zur Berechnung der Feshbach-Resonanzen, die dann für diese Fälle um einen um den Faktor 2 kleineren Wert variieren als die angegebenen Unsicherheiten.

Die experimentell nicht beobachteten Feshbach-Resonanzen aus Tabelle 5.1 können mit Rechnungen anderer Autoren verglichen werden. In [van Abeelen und Verhaar 1999 b] sind Positionen von Feshbach-Resonanzen auf der Grundlage von experimentellen Daten für den $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand bis zum Vibrationsniveau $v''_X = 62$ sowie ungenauen Daten

für den $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand bis zu $v_a'' = 12$ berechnet worden. Um den langreichweitigen Teil des Potentials besser darstellen zu können, sind die beiden beobachteten Feshbach-Resonanzen bei einem Stoß von $f = 1$, $m_f = 1$ -Atomen [Inouye u. a. 1998] in die Analyse mit eingeflossen. Die so erhaltenen Positionen der vier anderen Resonanzen (eine für $|11\rangle$ und drei für $|1-1\rangle$) stimmen innerhalb der Fehlerbalken mit den Werten aus Tabelle 5.1 überein, wobei hier die Fehler im Vergleich zu [van Abeelen und Verhaar 1999 b] in fast allen Fällen reduziert sind.

Mies u. a. [2000] beschäftigen sich mit Feshbach-Resonanzen in einem zeitabhängigen Magnetfeld, geben aber auch Positionen der beiden benachbarten Resonanzen in einem $|11\rangle + |11\rangle$ -Stoß um 900 G an. Die Autoren geben keine Fehlerabschätzung an, aber ihre Werte stimmen mit den hier berechneten Positionen innerhalb der in dieser Arbeit angegebenen Fehlern überein. Allerdings ist der experimentell recht genau bekannte Abstand der beiden Resonanzen mit 52 G zu klein und liegt sowohl außerhalb des experimentellen Fehlers als auch der Unsicherheit für die hier vorgestellte Rechnung.

$ f_a m_a\rangle + f_b m_b\rangle$	berechnetes B_0	berechnetes Δ	beobachtetes Δ
$ 11\rangle$	847 (9) G	0,009 G	0,0025 G $^\diamond$
$ 11\rangle$	901 (9) G	1,04 G	1 G *
$ 11\rangle$	2048 (20) G	0,1 G	-
$ 1-1\rangle$	1219 (22) G	-1,35 G	-4 G $^\diamond$
$ 1-1\rangle$	1497 (10) G	0,4 G	-
$ 1-1\rangle$	2634(20) G	0,2 G	-

Tabelle 5.2.: Berechnete und experimentell beobachtete (* [Inouye u. a. 1998], $^\diamond$ [Stenger u. a. 1999]) Breiten Δ der in Tabelle 5.1 aufgelisteten Feshbach-Resonanzen. Die erste Spalte gibt auch hier den Streukanal an, während die zweite Spalte zur besseren Übersicht nochmal die berechneten Resonanzpositionen B_0 enthält. Die für die Rechnung verwendete Stoßenergie beträgt 1 nK.

Neben der Position ist auch die Breite Δ der Feshbach-Resonanz, wie Gleichung 5.1 zu entnehmen und in Abbildung 5.12 zu erkennen, ein entscheidende Größe, die die Kopplung des gebundenen Zustands zum Kontinuum wieder gibt. Tabelle 5.2 vergleicht berechnete Breiten (3. Spalte), die sich, wie schon erwähnt, durch einen Fit der Magnetfeldabhängigkeit der Streulänge an Gleichung 5.1 ergibt, mit experimentellen Daten (letzte Spalte). Auch diese Tabelle enthält in der ersten Spalte den Streukanal und in der zweiten zur besseren Orientierung die berechnete Resonanzpositionen. Die weitere

Struktur gleicht Tabelle 5.1. Für die experimentellen Daten sind keine Fehler angegeben, während die berechneten Breiten wie auch die Positionen eine Unsicherheit von maximal 10 % haben. Damit wird deutlich, daß für die Breite der Resonanz bei 901 G (Streukanal $|11\rangle$) Experiment und Rechnung sehr gut übereinstimmen, während bei der benachbarten, sehr scharfen Resonanz (847 G) eine wesentliche Abweichung erkennbar ist. Die berechnete Breite Δ ist um einen Faktor 4 größer als die beobachtete. Um diesen deutlichen Unterschied zu verstehen, muß die experimentelle Vorgehensweise zur Bestimmung von Δ etwas genauer betrachtet werden. Im Fall der breiteren Resonanz bei 901 G wurde für mehrere Magnetfelder sowohl unterhalb als auch oberhalb der Resonanz eine normierte Streulänge, d.h. die jeweilige Streulänge im Verhältnis zur Streulänge außerhalb der Resonanz (\tilde{a}), bestimmt, so daß das dispersive Verhalten (Gleichung 5.1) gut festgelegt ist. Dabei wird hier die Streulänge mit zunehmenden Magnetfeld vor der Polstelle zunächst größer, während nach Passieren der Resonanz sich die Streulänge von großen negativen Werten wieder dem Wert \tilde{a} außerhalb der Resonanz annähert. Für die schmale Resonanz bei 847 G ist das Dispersionsprofil jedoch nicht vermessen worden, sondern es wurde nur der Verlust der Atome aus dem Bose-Einstein-Kondensat, nachdem das Magnetfeld über die Resonanz hinaus erhöht worden ist, gemessen. Durch ein gleiches Experiment für die Resonanz bei 901 G, dessen Breite vorher bestimmt worden ist, wird mittels eines Vergleichs des jeweiligen Atomverlusts eine Skalierung der Breiten vorgenommen. Diese Vorgehensweise ist jedoch weniger präzise als das Vermessen des kompletten Dispersionsprofils.

Ähnliches gilt auch für die Feshbach-Resonanz bei 1219 G im Streukanal $|1 - 1\rangle$. Die berechnete und beobachtete Breite weichen, um einen Faktor 3 voneinander ab, wobei diesmal jedoch die berechnete Breite zu klein ist. Aber in beiden Fällen ist das Vorzeichen von Δ anders als für die anderen Resonanzen, d.h. die Streulänge geht bei dieser Resonanz mit zunehmenden Magnetfeld zunächst zu negativen Werten. Das unterschiedliche Vorzeichen ergibt sich dadurch, daß der gebundene Zustand die Asymptote (d.h. Energie Null) nicht ausgehend von Energien kleiner Null, sondern ausgehend von positiven Energien (siehe auch Kapitel 2.1.1) kreuzt. Die Diskrepanz im Betrag von Δ kann auch hier dadurch plausibel gemacht werden, daß es experimentell nicht möglich war, beide Zweige des dispersiven Verhaltens der Streulänge zu bestimmen. Um den Zweig oberhalb der Resonanz zu erreichen, muß das Magnetfeld zuerst über die Resonanz hinweg erhöht werden, was aufgrund zu großer Verluste nicht realisierbar war [Stenger u. a. 1999]. Durch die starke Korrelation der Resonanzposition B_0 und der Breite Δ in Gleichung

chung 5.1, ist es schwierig mit nur einem Ast beide Parameter zu bestimmen. Würde man allerdings die berechnete Breite zum Fitten des experimentellen Ergebnisses verwenden, würde die Position der Resonanz zu kleineren Magnetfelder hin verschoben und sich damit weiter von der berechneten Position entfernen.

5.4.1. Vorhersage weiterer Strukturen im Magnetfeld

Der hohe Triplettanteil des letzten gebundenen Niveaus unterhalb der Asymptote $f_a = 1 + f_b = 1$ ($v''_X = 65$, $l = 0$) wurde bereits erwähnt. Dies wird durch die Beobachtung des Zeemaneffekts bestätigt (Kapitel 5.2.2) und auch die zunehmende Triplettbeimischung mit zunehmenden Magnetfeld. Denn mit dem verwendeten Anregungsschema können nur Niveaus mit hinreichend großem Singulettanteil detektiert werden, womit das beobachtete abnehmende Signal von $v''_X = 65$ mit zunehmenden Magnetfeld (Abbildung 5.7) den zunehmenden Triplettanteil widerspiegelt. Gleichzeitig müssen jedoch im Kreuzungsgebiet Niveaus vorhanden sein, deren Singulettcharakter mit zunehmenden Magnetfeld immer größer wird.

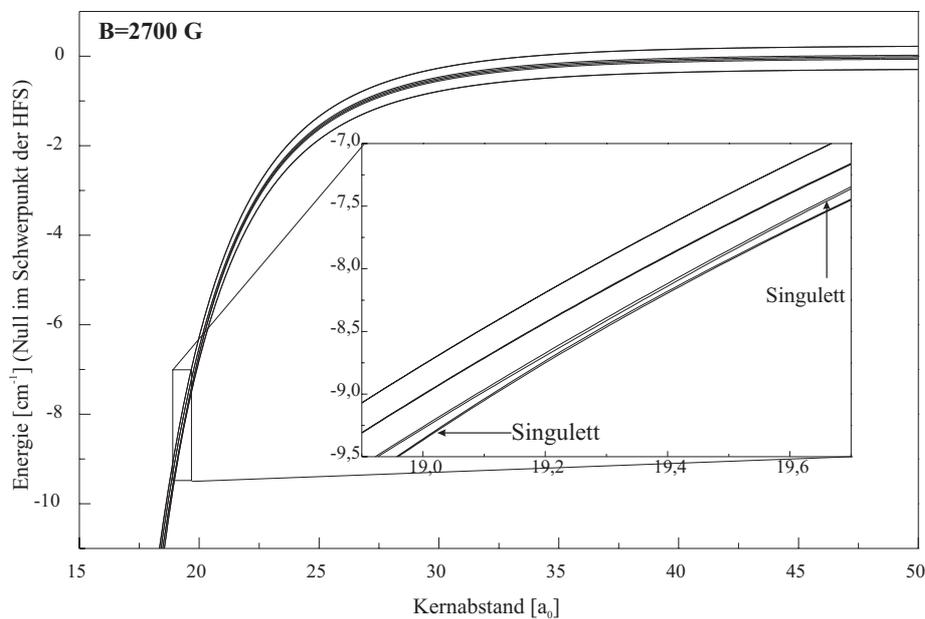


Abbildung 5.13.: Adiabatische Potentialkurven für die Projektion $M = 0$ bei einem Magnetfeld von $B = 2700$ G. In der Ausschnittsvergrößerung ist eine vermiedene Kreuzung zu erkennen.

Abbildung 5.13 zeigt adiabatische Potentialkurven für ein äußeres Magnetfeld von $B = 2700$ G, wobei als Projektion auf die Magnetfeldachse $m_f = 0$ gewählt worden ist. Diese Magnetfeldstärke ist in etwa die obere Grenze der momentan verwendeten Spulenanordnung (siehe Abschnitt 4.3.4). Das Magnetfeld ist jedoch so groß, daß die Zeeman-Wechselwirkungsenergie groß gegenüber der Hyperfeinwechselwirkung ist. Damit ergeben sich bei großen Kernabständen, wie in der Ausschnittvergrößerung zu erkennen, vermiedene Kreuzungen der Potentialkurven, die zur Singulett- und Triplettmannigfaltigkeit gehören. Um abzuschätzen, ob für hohe Vibrationsniveaus das Verhalten an dieser Kreuzung eher adiabatisch oder diabatisch ist, wird das Landau-Zener-Modell (LZ) [Child 1976] verwendet. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Kreuzung diabatisch durchlaufen wird, ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$P_{dia} = e^{-2\pi\epsilon_{LZ}}, \quad \epsilon_{LZ} = \frac{|V_{12}|^2}{\hbar v \Delta \frac{dE}{dR}}. \quad (5.2)$$

Dabei ist V_{12} das Kopplungsmatrixelement zwischen den beiden elektronischen Zuständen, das gerade der Hälfte des Abstands der beiden Potentiale entspricht. v ist die Geschwindigkeit, mit der die Teilchen die Kreuzung passieren, und $\Delta \frac{dE}{dR}$ die Differenz in den Steigungen der beiden Potentiale. Das Resultat dieser Rechnung ergibt für $B = 2700$ G einen Wert von $P_{dia} = 0,996$ und damit eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit, daß die Kreuzung diabatisch durchlaufen wird. Damit erhält man für hohe Magnetfelder ein "reines" Singulettpotential, das zum Schwerpunkt der Hyperfeinstruktur korreliert.³ Es sollte daher möglich sein, in der Nähe der Asymptote des Singulettpotentials gebundene Zustände, die unter Vernachlässigung des Kernspins magnetfeldunabhängig sind, in diesem Potential zu finden. Diese Zustände können verwendet werden, um unabhängig die Singulettstreulänge zu bestimmen. Diese Vorgehensweise ist vergleichbar mit der Bestimmung der reinen Tripletstreulänge in einem Ensemble von kalten polarisierten Atomen [Gardner u. a. 1995]. Durch Beobachtung von Stößen in einer Falle ist es jedoch nicht möglich die reine Singulettstreulänge zu erhalten.

Daher wurden Rechnungen durchgeführt, um solche Singulettzustände, d.h. magnetfeldunabhängige Zustände, in dem Kontinuum von Tripletzuständen für hohe Magnetfelder zu finden. Tatsächlich zeigen die Rechnungen, daß es solche gebundenen Zustände, die zur Singulettmannigfaltigkeit gehören, geben sollte. Für $l = 0$, $M = 0$ (passend

³Der Schwerpunkt der Hyperfeinstruktur liegt ohne äußeres Magnetfeld 2215 MHz oberhalb der ($f_a = 1 + f_b = 1$)-Asymptote.

zu den in Abbildung 5.13 gezeigten Potentialen) ergibt sich 512 MHz unterhalb der Asymptote $|m_{s_a} = 1/2, m_{I_a} = -3/2\rangle + |m_{s_b} = -1/2, m_{I_b} = +3/2\rangle$ eine Resonanz mit $m_{f_a} = -1, m_{f_b} = +1$. Die erwähnte Asymptote befindet sich für ein Magnetfeld von $B = 2700$ G 1311 MHz unterhalb des Schwerpunkts. Die Breite dieser Resonanz beträgt nur 5 MHz und zeigt keine Kopplung zum Streukanal $m_{f_a} = 0, m_{f_b} = 0$, so daß eine Beobachtung dieses Niveaus möglich ist. Variiert man das Magnetfeld um 50 G, so verschiebt sich die Resonanz nur um etwa 1 MHz, wodurch deutlich wird, daß diese von der Triplettmannigfaltigkeit entkoppelt ist. Außerdem wurde für $l = 0, M = 0$ noch eine zweite Resonanz gefunden und zwar 770 MHz unterhalb der Asymptote $|m_{s_a} = 1/2, m_{I_a} = -1/2\rangle + |m_{s_b} = -1/2, m_{I_b} = +1/2\rangle$, die für $B = 2700$ G 443 MHz unterhalb des Schwerpunkts liegt. Diese Resonanz ist in den beiden Streukanälen $|m_{f_a}, m_{f_b}\rangle = | +1, -1\rangle$ und $|0, 0\rangle$ mit einer Breite von etwa 25 MHz zu finden. Auch diese Struktur sollte beobachtbar sein und daher zusammen mit der zuvor erwähnten Resonanz wichtige Informationen über die Singulett-Triplett-Wechselwirkung und ihrer Entkopplung durch Magnetfelder liefern.

6. Spektroskopie des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Anregung in das äußere Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands vorgestellt, wobei nicht nur die energetische Lage dieser Niveaus, sondern auch ihre Linienbreite von Bedeutung ist sowie die Beobachtung von Niveaus, die zwischen beiden Potentialminima des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands tunneln. Neben der Kalibration der Termenergien wird dann auch die Zuordnung diskutiert und die Bestimmung eines Potentials aus den Meßergebnissen. Da für den $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand *ab initio*-Potentiale vorhanden sind, werden im vierten Abschnitt Rechnungen basierend auf den *ab initio*-Potentialen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Abschließend werden im Vergleich mit beobachteten Linienbreiten Simulationen zur Prädissoziation vorgestellt.

6.1. Spektroskopische Untersuchungen

Spektroskopische Daten für den $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand des Na_2 lagen bislang nur für das erste Minimum bei kleinen Kernabständen vor [Taylor u. a. 1983, Tsai u. a. 1994]. Die ersten Beobachtungen umfassen die Vibrationsniveaus 0 bis 20 und wurden mit Zwei-Photonen-Anregung von Taylor u. a. [1983] in einem Natrium-Ofen durchgeführt, wobei zur Vereinfachung der Spektren Polarisationsmarkierungsspektroskopie eingesetzt worden ist. Tsai u. a. [1994] regen Niveaus im $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand mittels optisch-optischer Doppelresonanz in einer Heatpipe an, wobei als Zwischenniveau der $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand verwendet worden ist. Nach Bevölkung des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands entstehen entweder durch Stöße des angeregten Moleküls mit Na-Atomen oder durch Multiphotonenionisation positiv geladene Moleküle, die dann von einem Ionendetektor nachgewiesen werden. Damit wurden Vibrationsniveaus von 0 bis 39 beobachtet, wobei das höchste Niveau nach den *ab initio*-Rechnungen von Magnier u. a. [1993] energetisch in etwa mit niedrigsten Niveaus

des äußeren Potentialminimums zusammenfällt.

In dieser Arbeit wurden spektroskopische Untersuchungen an diesem bisher nur theoretisch studierten äußerem Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands [Magnier u. a. 1993, Almazor u. a. 1999] durchgeführt. Im folgendem bezeichnen in Anlehnung an Almazor u. a. [1999] Quantenzahlen mit dem Index 6 Niveaus des äußeren Minimums und nicht eine Zuordnung, die sich auf das gesamte Doppelminimumpotential bezieht.

6.1.1. Beobachtete Niveaus

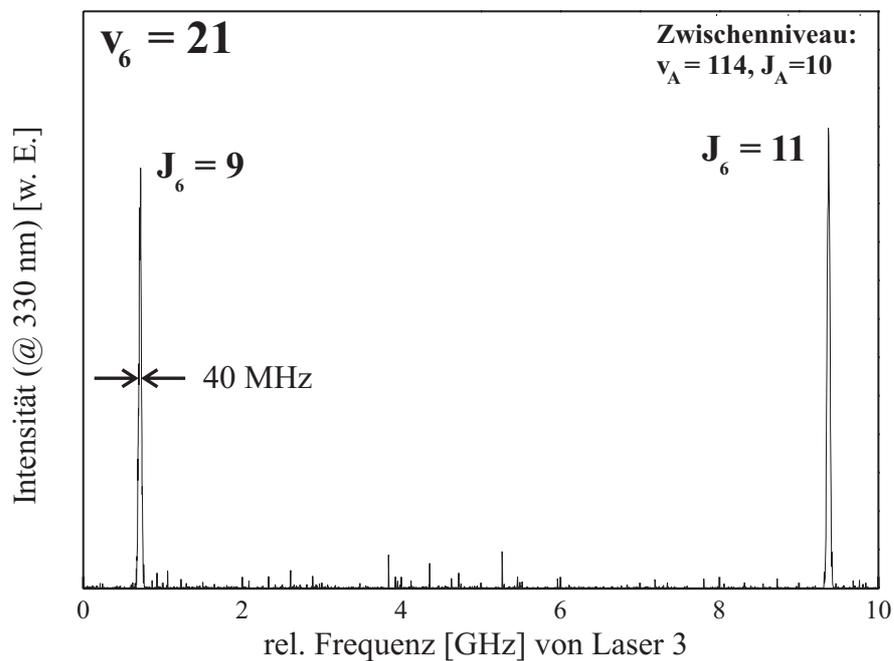


Abbildung 6.1.: Beobachtung des Vibrationsniveaus $v_6 = 21$ des zweiten Minimums. Franck-Condon-Pumpen: P(13) (15-0), Zweiphotonen-Prozeß: $(v_X = 29, J_X = 11)$ - $(v'_A = 114, J'_A = 10)$ - $(v_6 = 21, J_6 = 9, 11)$.

In Abbildung 6.1 ist ein Beispiel für die Beobachtung von Niveaus, die zum äußeren Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands gehören gezeigt. Durch Franck-Condon-Pumpen wird hier im Grundzustand das höher angeregte Niveau $v_X = 29, J_X = 11$ populiert. Laser 2 besetzt von dort aus das Niveau $v'_A = 114, J'_A = 10$, dessen Fluoreszenz zurück in den Grundzustand beobachtet wird. Laser 3 wird in der Nähe des Übergangs von $v'_A = 114, J'_A = 10$ nach $v_6 = 21, J_6 = 9, 11$ ($\lambda \approx 718$ nm) durchgestimmt und gleichzeitig auch die atomare Fluoreszenz bei 330 nm für den Übergang $4p \rightarrow 3s$ detektiert (siehe Ka-

pitel 4.3.3), um prädissozierende Niveaus untergrundfrei nachzuweisen. Direkt auf dem Übergang ist die Zweiphotonen-Resonanz erfüllt und es kann die in Abbildung 6.1 gezeigte atomare Fluoreszenz mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis beobachtet werden. Zu sehen sind hier im Abstand von etwa 8,6 GHz zwei Rotationslinien. Im A -Zustand ist ein Rotationsniveau (hier $J'_A = 10$) populiert worden, von dem aus zwei Rotationsniveaus entsprechend der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ im $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand angeregt werden können. Laser 3 wird wie bei allen vorgestellten Messungen von niedrigen zu hohen Frequenzen durchgestimmt, so daß in der Abbildung die höherenergetische Linie auch der Rotationslinie mit dem höheren J (hier 11) entspricht. Die volle Halbwertslinienbreite (im folgenden kurz: Linienbreite) der in Abbildung 6.1 gezeigten Niveaus beträgt etwa 40 MHz. Auf die Linienbreiten wird später noch genauer eingegangen.

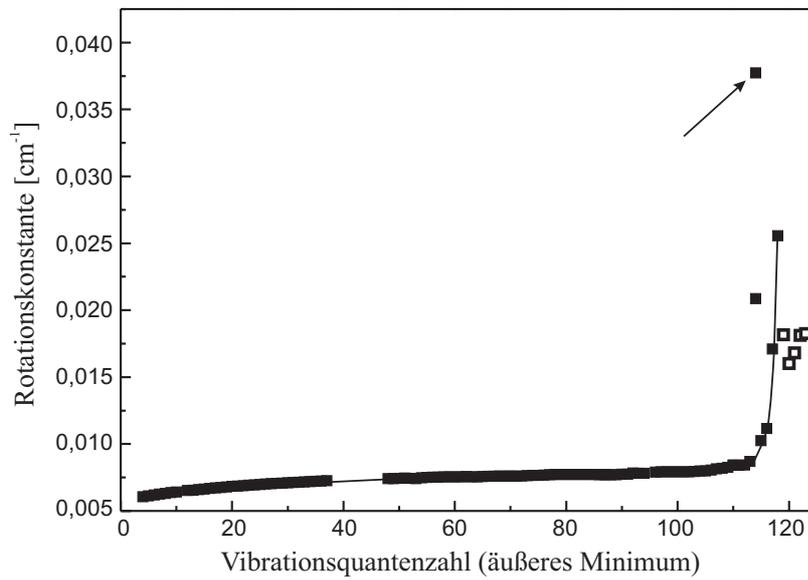
Die Polarisation beider Laserfelder ist hier und auch in allen weiteren Messungen linear und parallel zueinander. Obwohl durch die Beobachtung der atomaren Fluoreszenz die Besetzung eines Niveaus im äußeren Minimum eindeutig nachgewiesen ist, konnte ein Rückgang der molekularen Fluoreszenz aus dem A -Zustand wie bei der Spektroskopie des Grundzustands bei dem gegenwärtigen Signal-zu-Rausch-Verhältnis der molekularen Fluoreszenz und den zur Verfügung stehenden Laserleistungen nicht beobachtet werden. Alle beobachteten Rotationsvibrationsniveaus konnten nur mittels der Detektion der atomaren Fluoreszenz nachgewiesen werden, womit der Nachweis auf der Prädissoziation der Niveaus beruht.

Insgesamt konnten 106 Vibrationsniveaus des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands beobachtet werden, das niedrigste ist $v_6 = 4$, das höchste $v_6 = 118$. Die Anregung erfolgt wie in Abbildung 4.2 angedeutet am inneren Umkehrpunkt des zweiten Minimums. Für die Spektroskopie der höher angeregten Vibrationsniveaus des äußeren Minimums müssen im A -Zustand energetisch tiefer gelegene Vibrationsniveaus als Zwischenniveau gewählt werden, um einen ausreichend großen Franck-Condon-Faktor zu gewährleisten. Eine Anregung am äußeren Umkehrpunkt ist aufgrund des kleinen elektronischen Dipolmoments [Almazor u. a. 1999] nicht wahrscheinlich. Der Grund für die Abnahme des elektronischen Dipolmoments bei großen Kernabständen ist im Wechsel des Charakters der Bindung von kovalent zu ionisch zu finden, der auch zu der Ausbildung des zweiten Minimums führt.

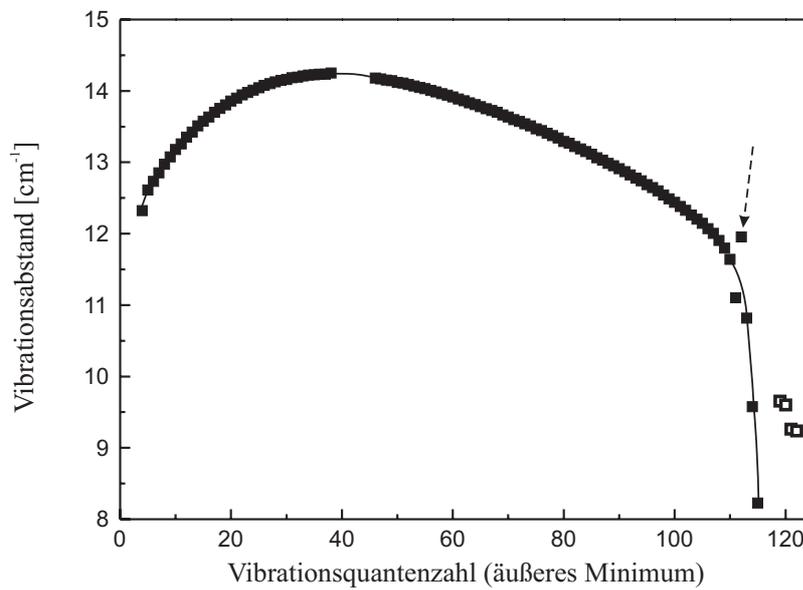
Für den überwiegenden Teil der Messungen wurde für das Zwischenniveau im A -Zustand eine Rotationsquantenzahl von $J'_A = 10$ gewählt. Diese Daten sind in Abbildung 6.2 in Form von Rotationskonstanten (6.2(a)) sowie Vibrationsabständen (6.2(b)) dar-

gestellt. Beide spiegeln die ungewöhnliche Potentialform für das zweite Minimum wider. Für ein Potential, das sich um den Gleichgewichtskernabstand durch einen harmonischen Oszillator annähern läßt, für höher angeregte Niveaus jedoch anharmonisch wird, nimmt sowohl die Rotationskonstante als auch der Vibrationsabstand mit zunehmender Energie der Niveaus monoton ab. Abbildung 6.2(a) zeigt, daß hier die Rotationskonstante mit der Vibrationquantenzahl zunimmt, wobei mit höheren Vibrationquantenzahl diese Zunahme langsamer wird. Nähert man sich energetisch allerdings der Barriere zwischen beiden Potentialminima, steigt die Rotationskonstante, die proportional zum Inversen des Trägheitsmoments ist, sehr schnell an, da sich das zweite Minimum zu kleinen Kernabständen hin öffnet. Niveaus oberhalb der Barriere haben, da die Wellenfunktion im ganzen Potential lokalisiert ist, eine deutlich andere Rotationskonstante und zwar sollte sie verglichen mit den tiefgebundenen Niveaus des äußeren Minimums größer sein. Die abrupte Änderung in der Rotationskonstante beim Überschreiten der Barriere ist in Abbildung 6.2(a) gut zu erkennen. Die Niveaus des gesamten Potentials (dargestellt durch offene Quadrate) sind hier mit Vibrationsquantenzahlen bezeichnet, die sich direkt an die des zweiten Minimum anschließen. Sicherlich ist diese Zuordnung nicht diejenige für den gesamten Zustand $6^1\Sigma_g^+$, aber wie schon erwähnt, gibt es für das erste Minimum nur Messungen bis zu einer Energie, die knapp unterhalb derer für das zweite Minimum liegt. Aufgrund dieser Lücke konnte keine korrekte Zuordnung dieser Niveaus erfolgen. Obwohl die absolute Zuordnung fehlt, ist aber die relative Zuordnung eindeutig, d.h. es ist sicher, welches das erste, zweite usw. Niveau oberhalb der Barriere ist. Insgesamt konnten fünf Niveaus, die zum gesamten Potential gehören, angeregt werden, da oberhalb der Barriere durch die langsame Oszillation der Wellenfunktion der Franck-Condon-Faktor mit den hier verwendeten Zwischenniveaus groß genug ist. Je höher sich ein Niveau oberhalb der Barriere befindet, desto weniger ausgeprägt ist dies lokale Maximum in der Wellenfunktion und desto geringer der Franck-Condon-Faktor und damit die Anregungswahrscheinlichkeit bei den hier gewählten Zwischenniveaus. Daher waren mit dem verwendeten Pumpschema nicht mehr Niveaus des gesamten Potentials beobachtbar.

Die Vibrationsabstände des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands nehmen, wie Abbildung 6.2(b) zeigt, zunächst mit zunehmender Vibrationsquantenzahl bis $v_6 = 38$ zu. Ab $v_6 = 48$ wird der Vibrationsabstand je weiter man sich der Barriere nähert wieder kleiner. Dazwischen gibt es wie auch bei den Rotationskonstanten eine Lücke für die keine Messungen vorliegen, da für den benötigten Wellenlängenbereich kein Laser zur Verfügung stand. Messungen für $v_6 > 48$ wurden mit DCM als Farbstoff durchgeführt,



(a) Rotationskonstanten (aus Rotationsdublett $J_6 = 9$ und 11)



(b) Vibrationsabstände (für $J_6 = 9$)

Abbildung 6.2.: Experimentelle Daten der Niveaus des äußeren Minimums (gefüllte Quadrate) sowie einiger Niveaus des gesamten Potentials (offene Quadrate). Auf die mit Pfeilen markierten Niveaus wird im Abschnitt 6.1.3 eingegangen.

während für die Spektroskopie tiefgebundener Niveaus Pyridin2 verwendet worden ist. Mit den vorhandenen Spiegeln sowie Pumpleistungen konnte jedoch der Bereich von 690 bis etwa 700 nm nicht abgedeckt werden. Durch die Kenntnis der Vibrationsabstände sowohl unterhalb als auch oberhalb dieser Lücke, kann eindeutig die Zahl der fehlenden Niveaus bestimmt werden, so daß in der relativen Zuordnung der Vibrationsquantenzahl keine Unsicherheit entsteht. Auf die Zuordnung der Vibrationsniveaus wird in Abschnitt 6.3 noch detaillierter eingegangen.

Je näher die Niveaus an der Barriere liegen, desto kleiner wird der Vibrationsabstand, was simultan mit dem oben beschriebenen Anwachsen der Rotationskonstante verläuft, also auch durch das Öffnen des Potentials an der Barriere zu erklären ist, wobei jedoch der Vibrationsabstand im Gegensatz zur Rotationskonstanten nicht sensitiv darauf ist, zu welcher Seite sich das Potential öffnet. Werden Niveaus oberhalb der Barriere angeregt (offene Quadrate in Abbildung 6.2(b)), kann wie auch bei den Rotationskonstanten eine abrupte Änderung des Vibrationsabstands beobachtet werden. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 6.2 Verbindungslinien zwischen den Niveaus des äußeren Minimums eingezeichnet, wodurch zum einen die erwähnte Lücke um $v_6 = 43$ überbrückt als auch die Änderungen in der Rotationskonstanten und des Vibrationsabstands nahe der Barriere zwischen den beiden Minima deutlicher wird. Auf die in Abbildung 6.2 mit einem Pfeil markierten Niveaus soll im Abschnitt 6.1.3 eingegangen werden.

6.1.2. Prädissoziation und Linienbreiten

Im vorigen Abschnitt wurde nur die energetische Lage der Rotationsvibrationsniveaus diskutiert, da aber der Nachweis dieser Linien auf der Prädissoziation beruht, ist auch die Linienbreite der durch die atomare Fluoreszenz bei 330 nm detektierten Niveaus von Bedeutung. Diese Linienbreite wird, von experimentellen Verbreiterungsmechanismen (Restdopplerbreite, Linienbreite der Laser) abgesehen, durch die Lebensdauer der prädissozierenden Niveaus bestimmt. Abbildung 6.3 zeigt ein energetisch hoch gelegenes Vibrationsniveau mit den Quantenzahl $v_6 = 103$ und $J_6 = 9$ und 11. Als Zwischenniveau im A -Zustand ist $v'_A = 93$, $J'_A = 10$ verwendet worden, womit die schon erwähnte Tatsache, daß die Anregung am inneren Umkehrpunkt des äußeren Minimums erfolgt, bestätigt wird. Die beobachtete Linienbreite beträgt 1,2 GHz und ist damit um einen Faktor 30 größer als bei dem in Abbildung 6.1 gezeigten Vibrationsniveau $v_6 = 21$. Zu beachten ist, daß die beiden gezeigten Spektren nicht die gleiche Frequenzskala haben.

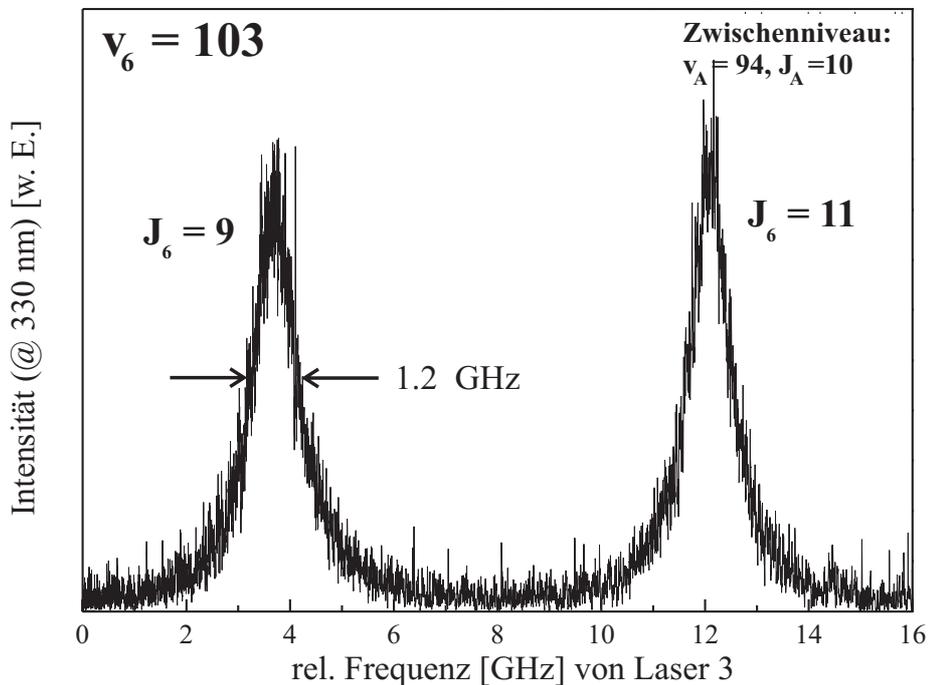


Abbildung 6.3.: Beobachtung des Vibrationsniveaus $v_6 = 103$ des zweiten Minimums. Franck-Condon-Pumpen: P(13) (12-0), Zweiphotonen-Prozeß: ($v_X = 26, J_X = 11$)-($v'_A = 93, J'_A = 10$)-($v_6 = 103, J_6 = 9, 11$).

Der in Abbildung 6.3 gezeigte Bereich um $v_6 = 103$ ist größer als im Fall des tiefer gebundenen Niveaus $v_6 = 21$, da die Rotationskonstante für $v_6 = 103$ etwa 15% größer ist und somit auch die Aufspaltung der beiden Rotationslinien. Zusätzlich kommt hinzu, daß bei einer Linienbreite von 1,2 GHz andere Verbreiterungsmechanismen als die natürliche Linienbreite aufgrund der Lebensdauer des Niveaus vernachlässigbar klein sind. Somit hat diese homogen verbreiterte Linie ein lorentzförmiges Profil [Demtröder 1996], das in den Flügeln relativ langsam (verglichen mit einem gaussförmigen Profil) abfällt, so daß der Durchstimmbereich des Lasers entsprechend vergrößert werden muß.

Zur Bestimmung der Linienbreite wurde im Fall eines schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses mit dem Programm *AW2* [Lindner und Gerke 1993] ein Linienprofil angefitet, wobei für sehr breite Linien, wie schon erwähnt, ein lorentzförmiges Profil und für schmale Linien (z.B. nahe des Potentialminimums) eine Faltung aus Lorentz- und

Gaussprofil (Voigtprofil) verwendet wurde.

Wenn nach Anregung ins äußere Minimum atomare Fluoreszenz auf dem Übergang $4p \rightarrow 3s$ nachgewiesen werden kann, muß es zwischen dem $6^1\Sigma_g^+$ - und dem zu der Asymptote $3s+4p$ korrelierenden $5^1\Sigma_g^+$ - Zustand, die im adiabatischen Bild eine vermiedene Kreuzung aufweisen (siehe Abbildung 3.1), eine Kopplung geben, so daß die Kreuzung diabatisch passiert werden kann. Die Wahrscheinlichkeit für ein diabatisches Verhalten kann mit dem schon in Kapitel 5.4.1 vorgestellten Landau-Zener-Modell [Child 1976] abgeschätzt werden.

Die vermiedene Kreuzung zwischen den beiden Potentialen führt zu der Ausbildung des äußeren Minimums im $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand und befindet sich nahe dieses Potentialminimums. Daher passieren energetisch höher gelegene Vibrationsniveaus v_6 die Kreuzung mit einer größeren Geschwindigkeit, so daß (siehe Gleichung 5.2) die Wahrscheinlichkeit für ein diabatisches Verhalten mit zunehmenden v_6 größer wird und damit auch die Linienbreite aufgrund der Prädissoziation. Dies wird durch die beiden in den Abbildungen 6.1 und 6.3 gezeigten Spektren bestätigt, da die Linienbreite für das höher angeregte Vibrationsniveau $v_6 = 103$ wesentlich größer ist als für $v_6 = 21$.

Die in [Almazor u. a. 1999] angegebenen Prädissoziationslebensdauern für die Niveaus des äußeren Minimums beruhen auf dem erwähnten Landau-Zener-Modell, mit dessen Hilfe die Wahrscheinlichkeit, daß die Kreuzung bei einer einzigen Passage diabatisch durchlaufen wird, abgeschätzt wurde. Durch inkohärentes Aufsummieren der Passagen läßt sich unter Berücksichtigung der Zeitverzögerung zwischen zweimaligen Passieren der Kreuzung die Besetzung in einem Niveau v_6 und somit auch die Prädissoziationslebensdauer berechnen [Almazor u. a. 1999]. Nach dieser Berechnung sollte das Vibrationsniveau $v_6 = 100$ eine Lebensdauer von 0,8 ns und folglich eine Linienbreite von 1,25 GHz haben. Dieser Wert ist vergleichbar mit der in Abbildung 6.3 gezeigten Beobachtung des Niveaus $v_6 = 103$ mit einer Linienbreite von 1,2 GHz. In diesem einfachen Modell ist jedoch ein monotonen Ansteigen der Linienbreite mit der Vibrationsquantenzahl v_6 zu erwarten.

Abbildung 6.4 zeigt mehrere Spektren für fünf Vibrationsniveaus von $v_6 = 61$ bis 79 im Abstand von jeweils vier bzw. fünf Vibrationsquantenzahlen, wobei die Rotationsquantenzahl $J_6 = 9$ ist. Zu erkennen ist, das startend von $v_6 = 61$ (untere Spur) die Linienbreite bis $v_6 = 70$ (mittlere Spur) von 109 auf 480 MHz ansteigt. In der Abbildung ist links neben der Meßkurve das Vibrationsniveau und rechts die zugehörige Linienbreite angegeben. Weiteres Erhöhen der Vibrationquantenzahl führt jedoch nicht, wie nach

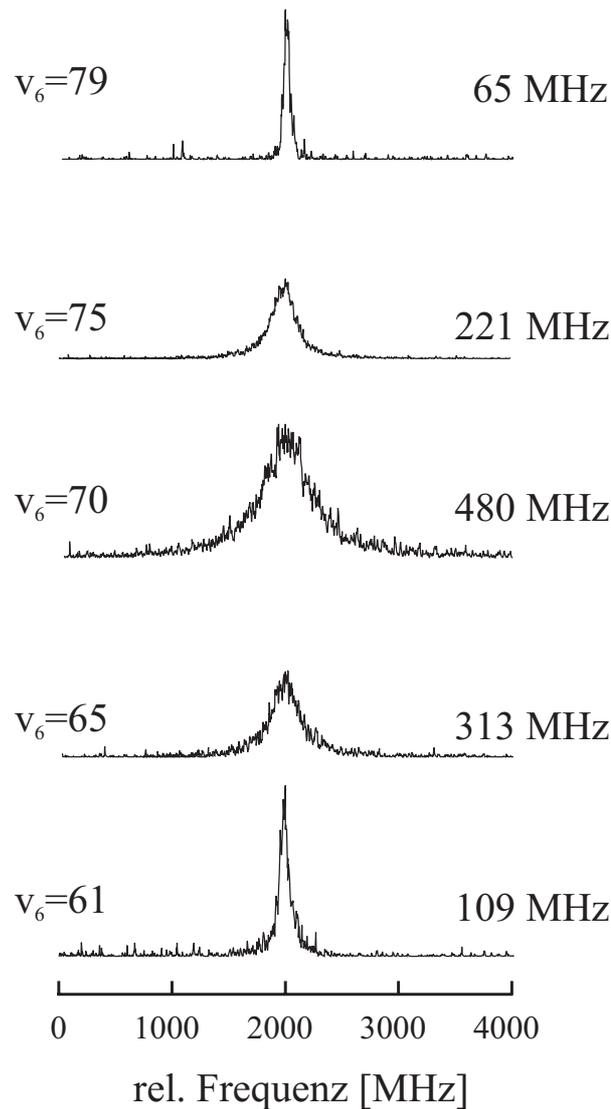


Abbildung 6.4.: Beobachtete Linienbreiten für $v_6 = 61$ bis 79 und $J_6 = 9$. Zwischenniveau für alle Spektren ist $v'_A = 100$, $J'_A = 10$ (startend von $v_X = 27$, $J_X = 11$). Franck-Condon-Pumpen: P(13) (13-0)

einfacher Passage der Kreuzung und inkohärenter Summation zu erwarten, zu größeren Linienbreiten, statt dessen wird ein Abnehmen der Linienbreite auf 65 MHz für $v_6 = 79$ (obere Spur) beobachtet.

Abbildung 6.5 zeigt die Variation der Linienbreite in Abhängigkeit von der Termenergie ($T(v,J)$) aller beobachteten Vibrationsniveaus mit Drehimpuls $J_6 = 9^1$. Dabei ist

¹Diese Breite ist die direkt im Experiment beobachtete Linienbreite, d.h. neben der Prädissoziation

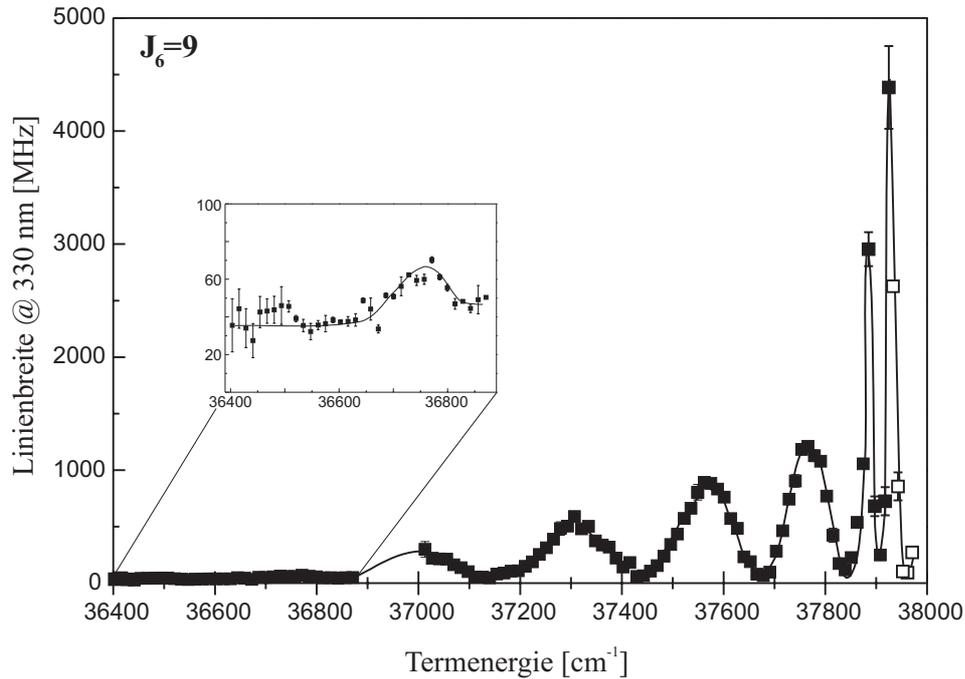


Abbildung 6.5.: Variation der Linienbreite (beobachtet bei 330 nm) in Abhängigkeit von der Termenergie für alle beobachteten Niveaus mit dem Drehimpuls $J_6 = 9$. Gefüllte Quadrate: Niveaus des äußeren Minimums, offene Quadrate: Niveaus des gesamten Potentials. Für Niveaus ohne Fehlerbalken ist die Unsicherheit der Linienbreite kleiner oder gleich der Kästchengröße.

die in Wellenzahlen angegebene Termenergie bezogen auf $v_X = 0$, $J_X = 0$ des Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$. Gefüllte Quadrate stellen die etwa 100 beobachteten Vibrationsniveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ dar, während offene Quadrate die Niveaus darstellen, die zum gesamten Potential gehören. Zur besseren Übersicht, speziell in der Nähe der Barriere, sind die einzelnen Punkte mit einer Linie verbunden worden. Die Lücke zwischen 36900 und 37000 cm^{-1} stimmt mit den 10 in Abbildung 6.2 fehlenden Vibrationsniveaus überein.

Wie in Abbildung 6.5 zu erkennen, liegt für alle tiefgebundenen Vibrationsniveaus (bis 36870 cm^{-1}) die Linienbreite deutlich unter 100 MHz. Allerdings ist die Linienbreite nicht konstant, sondern variiert in diesem Energiebereich zwischen 30 und 70 MHz. Für die ersten 10 beobachteten Niveaus ist innerhalb des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses die Linienbreite als konstant anzusehen. Das niedrigste Vibrationsniveau $v_6 = 4$ liegt energie-

tragen noch weitere am Ende dieses Abschnitts diskutierte Verbreiterungsmechanismen bei.

tisch nur etwa 190 cm^{-1} oberhalb der Asymptote $3s+4p$, so daß die Prädissoziationsrate klein ist. Zusätzlich standen in diesem Wellenlängenbereich ($\lambda = 734 \text{ nm}$) auch nur wenige mW Laserleistung zur Verfügung, so daß mit dem erreichten Signal-zu-Rausch-Verhältnis die Linienbreite nicht sehr genau bestimmt werden konnte. Ein Vergleich der Breiten verschiedener Registrierungen, ergibt eine Streuung um den Mittelwert von etwa 40 %. Ab $v_6 = 15$ (d.h. 36548 cm^{-1}) ist dann innerhalb der Fehler zunächst eindeutig ein Anwachsen der Linienbreite auf 70 MHz ($v_6 = 31$, $T(v, J) \approx 36771 \text{ cm}^{-1}$), gefolgt von einem Rückgang auf 45 MHz, festzustellen.

Für Energien größer 37000 cm^{-1} ist in Abbildung 6.5 ein oszillierendes Verhalten der Linienbreite zu beobachten, wobei nach jeder Periode die Breite im Maximum der Oszillation zunimmt. Bei der energetisch ersten vollständig registrierten Oszillation (d.h. das Maximum kann eindeutig festgelegt werden) beträgt die maximale Linienbreite 500 MHz, während sie zwei Perioden weiter schon bei 1,2 GHz liegt. Gleichzeitig nimmt auch die beobachtete Breite in den Minima der Linienbreitenoszillation zu (erstes Minimum: 50 MHz, viertes Minimum : 116 MHz).

Weiterhin zeigt Abbildung 6.5, daß die Frequenz der Oszillation mit höheren Termenergien zunimmt. Der Abstand zwischen den ersten beiden (komplett registrierten) Maxima beträgt 269 cm^{-1} und reduziert sich zum nächsten Maximum um etwa 30% auf 190 cm^{-1} . Die erwähnte Zunahme der Breite in den Minima der Oszillation könnte in Korrelation mit der zunehmenden Frequenz der Linienbreitenvariation stehen, denn die für eine bestimmte Energie zu erwartende minimale Linienbreite fällt nicht unbedingt mit der Energie eines Vibrationsniveaus zusammen und ist daher nicht beobachtbar. Gleiches gilt natürlich auch für die Maxima der Linienbreitenoszillation.

Für Termenergien knapp unterhalb der Barriere nimmt die Oszillationsfrequenz sowie die maximale Linienbreite noch weiter zu. Für das Vibrationsniveau $v_6 = 114$ (bei etwa 37885 cm^{-1}), auf das im nächsten Kapitel noch genauer eingegangen wird, beobachtet man eine Linienbreite von 3 GHz und für das letzte Niveau des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands ($v_6 = 118$) sogar 4,3 GHz, die bei diesem Experiment größte beobachteten Linienbreite. Nach Überschreiten der Barriere nimmt die Linienbreite wieder ab, aber auch hier deutet sich durch das bei etwa 37690 cm^{-1} erkennbare Minimum ein oszillatorisches Verhalten in der Linienbreite an.

Die Energieabhängigkeit der Linienbreite kann nicht nur durch die Anregung verschiedener Vibrationsniveaus untersucht werden. Auch die Variation der Rotationsquan-

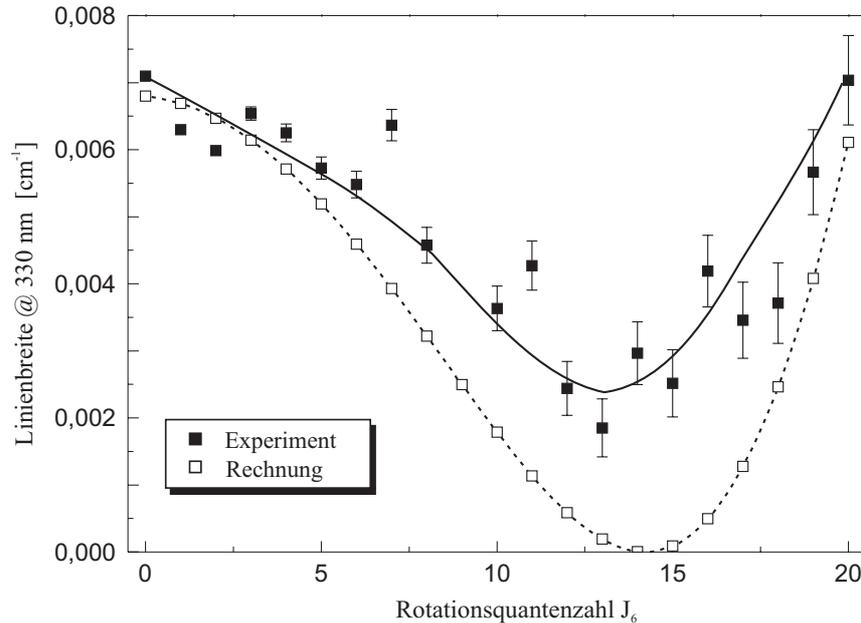


Abbildung 6.6.: Beobachtete Variation der Linienbreite von $v_6 = 77$ in Abhängigkeit der Rotationsquantenzahl J_6 (schwarze Quadrate). Die offenen Quadrate zeigen eine Simulation der Linienbreite auf die in Kapitel 6.5 eingegangen wird.

tenzahl J_6 für ein bestimmtes Vibrationsniveau sollte einen Einfluß auf die Linienbreite haben. Damit ist es möglich die Termenergie im Vergleich zur Variation der Vibrationsquantenzahl in viel kleineren Abständen zu variieren. Das bedeutet aber gleichzeitig, daß der Effekt auf die Linienbreite bei Variieren von J_6 kleiner sein wird. Daher sind die Ergebnisse der Linienbreite für die zweite Linie des beobachteten Rotationsdubletts ($J_6 = 11$) sehr ähnlich den in Abbildung 6.5 gezeigten Breiten für $J_6 = 9$.

An einem Beispiel, dem Vibrationsniveau $v_6 = 77$, wurde J_6 jedoch über einen größeren Bereich variiert und so die Rotationsabhängigkeit der Linienbreite (Abbildung 6.6) untersucht. Das ausgewählte Niveau $v_6 = 77$ ist eine eher schmale Linie und befindet sich in der Nähe des zweiten Minimums in Abbildung 6.5. Die Untersuchung der Rotationsabhängigkeit umfaßt einen Bereich von 20 Drehimpulsen (von $J_6 = 0$ bis 20). Die Linienbreite liegt für $J_6 = 0$ bei 215 MHz² und wird mit zunehmendem J_6 schmaler. Für $J_6 = 13$ kann eine minimale Breite von 77 MHz beobachtet werden. Anschließend scheint die Linienbreite innerhalb des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für $J_6 = 14$ bis

²Für den Vergleich mit der Simulation sind die in Abbildung 6.6 gezeigten Linienbreiten jedoch in cm^{-1} angegeben.

18 konstant bei etwa 100 MHz zu liegen. Weiteres Vergrößern von J_6 führt wieder zu einem Ansteigen der Linienbreite, wobei die Linie für $J_6 = 20$ 160 MHz breit ist. Wie zu erwarten, ist der Einfluß von J_6 auf die Linienbreite nicht sehr groß, aber die Variation des Drehimpuls J_6 erlaubt ein feines "Abstimmen" der Linienbreite.

Bei der obigen Diskussion der Linienbreite der Niveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands wurde bislang nur der strahlungslose Zerfall der Moleküle durch Prädissoziation erwähnt. Daher soll im folgenden auf die Strahlungslebensdauer dieser Niveaus eingegangen werden. Dazu werden Ergebnisse der in [Almazor u. a. 1999] durchgeführten Rechnungen zum Strahlungszerfall verwendet. Da danach der Zerfall zurück in den $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand den in den $B^1\Pi_u$ -Zustand um bis zu einer Größenordnung übertrifft, wird nur der Strahlungszerfall in den A -Zustand berücksichtigt.

Wie auch die Prädissoziation ist der Strahlungszerfall in den A -Zustand energieabhängig, wobei dieser von den niedrigsten zu den höchsten Niveaus des äußeren Minimums etwa um einen Faktor 5 ansteigt. Nahe des Minimums liegt die Strahlungslebensdauer bei $1,4 \mu\text{s}$ (entsprechend einer Breite von 700 kHz), womit dieser Molekülzustand bezüglich des Strahlungszerfalls fast als metastabil betrachtet werden kann. Das Anwachsen dieser Zerfallsrate für höhere Vibrationsniveaus ergibt eine maximale Linienbreite aufgrund der Fluoreszenz von etwa 4 MHz (Lebensdauer etwa 260 ns), so daß für alle Niveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands der Strahlungszerfall verglichen mit den im Experiment beobachteten Linienbreiten (siehe Abbildung 6.5) eine untergeordnete Rolle spielt.

Bei der Durchführung des Experiments kommen neben der Linienbreite aufgrund der endlichen Lebensdauer des Moleküls noch weitere Verbreiterungsmechanismen hinzu. Ein Beitrag ergibt sich durch die Flugzeitverbreiterung, die bei Laserstrahldurchmessern von etwa $200 \mu\text{m}$ und einer Geschwindigkeit der Moleküle von etwa 1000 m/s zu einer Linienbreite in der Größenordnung von einigen MHz führt. Zusätzlich geht die Linienbreite der beiden Laser für den Zweiphotonenübergang ein, die jeweils bei ungefähr einem MHz liegt. Den größten Anteil dieser zusätzlichen Verbreiterungen nimmt sicherlich die Rest-Dopplerbreite des Zweiphotonenübergangs ein, da durch die Verwendung nur einer Lichtleitfaser (siehe Kapitel 4.3.2) die beiden Laserfelder kollinear eingestrahlt werden. Dies führt bei dem vorliegenden Leiterschema dazu, daß der Rest-Dopplereffekt durch die Summe der beiden Laserfrequenzen bestimmt wird. Die daraus resultierende Linienbreite liegt bei etwa 15 MHz, für tief gebundene Niveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands ist sie etwas kleiner, für höher angeregte Niveaus etwas größer.

6.1.3. Tunneln in der Nähe der Barriere

Bei der Betrachtung von einem Potential mit zwei Minima muß der quantenmechanische Tunneleffekt mitberücksichtigt werden.

Weit unterhalb der Barriere zwischen den beiden Minima ist die Tunnelwahrscheinlichkeit so gering, daß die beiden Potentialtöpfe so behandelt werden können, als wären sie sehr weit voneinander getrennt. Die Wellenfunktion ist dann eindeutig entweder in dem einen oder dem anderen Minimum lokalisiert und zu jedem Potentialtopf gibt es ein vom anderem Minimum unabhängiges Eigenwertspektrum.

Nähert sich die Energie des Moleküls jedoch der Barriere, von der angenommen wird, daß sie mit zunehmender Energie schmaler wird, ohne sie zu überschreiten, so kann das Molekül zwischen beiden Minima tunneln. Die Wellenfunktion ein Niveaus, für das Tunneln sehr wahrscheinlich ist, hat also Amplitude in beiden Potentialminima. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt von der Breite der zu durchtunnelnden Barriere ab, sie ist aber dann besonders groß, wenn zwei Niveaus, die jeweils zu einem der Minima gehören, energetisch sehr nahe beieinander liegen. Es sollte folglich ein Resonanzverhalten zu beobachten sein. Durch den Tunneleffekt können also diese energetisch fast entarteten Niveaus miteinander wechselwirken, was sich in einer Abstoßung bzw. einer Aufspaltung der Niveaus äußert. Statt eines Niveaus ist ein Pärchen von zwei Niveaus zu beobachten, wobei eines energetisch höher, das andere niedriger als das "ursprüngliche" Niveau (d.h. die Niveaus, die ohne Wechselwirkung zwischen den Töpfen energetisch fast entartet waren, werden hier als ein Niveau angesehen) liegt. Das Auftreten solcher Pärchen wird in [Townes und Schawlow 1975] anhand des NH_3 -Moleküls ausführlich diskutiert.

Abbildung 6.7 ist eine Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 6.2(a) und zeigt das Verhalten der Rotationskonstante in Abhängigkeit von der Termenergie für Energien knapp unterhalb der Barriere zwischen den beiden Minima des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands. Betrachtet man das Verhalten der Rotationskonstante, die aus dem Rotationsdublett $J_6 = 9$ und 11, also unter der Verwendung von $J'_A = 10$ als Zwischenniveau, bestimmt worden ist (gefüllte Quadrate in der Abbildung), so ist diese zunächst konstant und steigt dann, wie in Abschnitt 6.1.1 bereits vorgestellt, zur Barriere hin an.

Anders verhält sich jedoch das in der Abbildung beschriftete Vibrationsniveau $v_6 = 114$ mit einer Termenergie von etwa 37885 cm^{-1} , da hier verglichen mit den anderen Niveaus, die eine Rotationskonstante um $0,008 \text{ cm}^{-1}$ haben, die Rotationskonstante mit

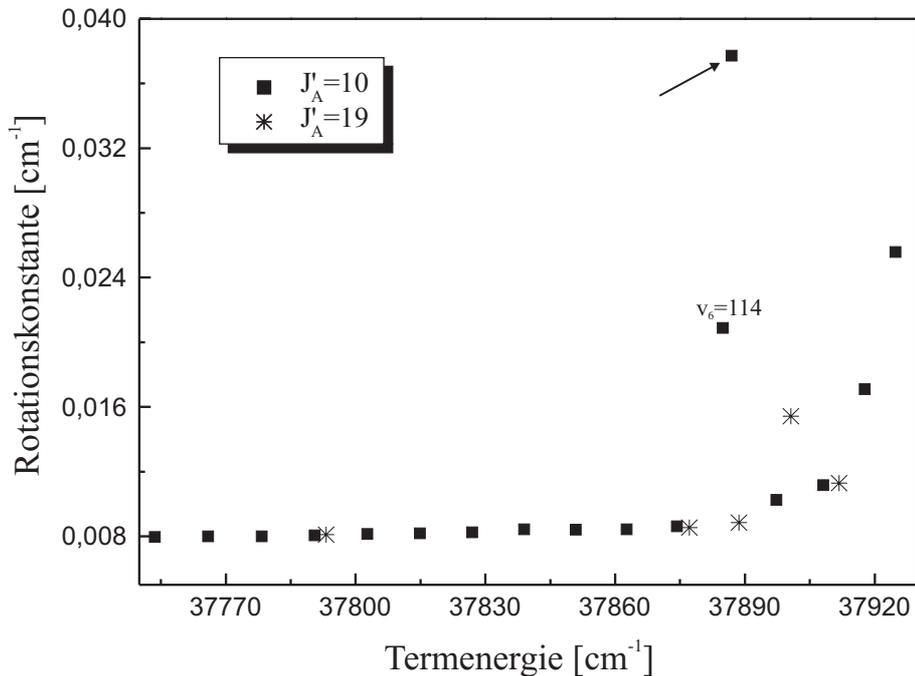


Abbildung 6.7.: Beobachtetes Verhalten der Rotationskonstante in der Nähe der Barriere zwischen den beiden Minima des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands bei Variation der Rotationsquantenzahl des Zwischenniveaus.

$0,021\text{ cm}^{-1}$ deutlich größer ist. Zusätzlich hat dieses Niveau bezogen auf die benachbarten Vibrationsniveaus im Vergleich zum energetisch tiefer bzw. höher liegenden Niveau einen Vibrationsabstand, der von dem in diesem Teil des Potentials beobachteten nach unten bzw. oben hin abweicht. In Abbildung 6.2(b) ist dieser "Sprung" im Vibrationsabstand mit einem gestrichelten Pfeil markiert. Auffällig ist in Abbildung 6.7 außerdem, daß in nur 2 cm^{-1} Abstand zu $v_6 = 114$ ein weiteres Niveau beobachtet worden ist, dessen Rotationskonstante mit $0,038\text{ cm}^{-1}$ nochmal größer ist als die von $v_6 = 114$. Dieses zusätzliche, in den Abbildungen 6.5 und 6.7 mit einem Pfeil markierte Niveau hat verglichen mit der ersten Linie ($v_6 = 114$), dessen Breite mit 3 GHz eines der breitesten, beobachteten Niveaus ist, eine geringere Linienbreite³ von 480 MHz .

Erklärt werden können diese Beobachtungen mit dem oben beschriebenen Tunneleffekt, durch den ein Niveau in zwei aufspaltet. Ein Niveau wird dann, wie durch den zu geringen Vibrationsabstand von $v_6 = 113$ nach 114 beobachtet, zu niedrigeren Energien hin verschoben, während das andere bei höheren Energien zu finden ist. Obwohl beide

³Dieses Niveau ist in der Abbildung 6.5 zur Linienbreitenvariation nicht gezeigt.

Linien des Vibrationsniveaus $v_6 = 114$ ergeben, wurde bislang und auch im folgenden das niederenergetische Niveau als 114 bezeichnet. Das zusätzliche Niveau wird daher im Anhang C.1 ohne Vibrationsquantenzahl angegeben. Eine Extrapolation des Vibrationsabstands unter der Annahme, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen den beiden Potentialminima vernachlässigbar klein wäre, zu $v_6 = 114$ ergäbe eine Position etwa in der Mitte zwischen den beiden tatsächlich beobachteten Linien. Durch den Tunneleffekt ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Moleküls in beiden Minima nicht Null, das heißt, daß sich die Wellenfunktion über einen größeren Kernabstandsbereich erstreckt, der in dem vorliegenden Fall zu kleineren Kernabständen ausgedehnt wird. Damit ergibt sich (siehe Abschnitt 6.1.1) eine größere Rotationskonstante, die mit zunehmender Amplitude der Wellenfunktion im ersten Potentialminimum größer wird. Folglich kann aus der unterschiedlichen Rotationskonstante der beiden Niveaus, die jeweils kleiner als die Rotationskonstante für Niveaus des ersten Minimums ist [Tsai u. a. 1994], geschlossen werden, daß zwar beide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in beiden Minima haben, diese jedoch für das Niveau mit der kleineren Termenergie im äußeren Minimum bzw. für das höherenergetische Niveau dagegen im ersten Minimum größer ist. Dies zeigt andererseits auch, daß dieses Niveau nicht jeweils zur Hälfte in jedem der beiden Minima lokalisiert ist.

Aus der obigen Diskussion der Rotationskonstante, die aus dem Abstand von zwei Rotationslinien bestimmt wird, folgt, daß sowohl für $J_6 = 9$ als auch 11 eine zusätzliche Linie aufgrund des Tunneleffekts beobachtet worden ist. Wie bereits erwähnt, sollte jedoch die Tunnelwahrscheinlichkeit besonders groß sein, wenn die beiden Niveaus fast entartet sind. Offenbar ist diese Resonanzbedingung für beide Linien des Rotationsdoublets $J_6 = 9$ und 11 des Vibrationsniveaus $v_6 = 114$ hinreichend gut erfüllt. Durch eine größere Variation von J_6 sollte man sich jedoch soweit von der Resonanzbedingung für dieses Vibrationsniveau entfernen, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit kleiner sein wird. Diese könnte statt dessen bei einem veränderten J_6 für ein anderes Vibrationsniveau erfüllt werden. In Abbildung 6.7 ist (dargestellt durch Sternchen) für einige Niveaus auch die Rotationskonstante enthalten, die aus dem Abstand von $J_6 = 18$ zu 20 bestimmt worden ist. Befindet sich das Niveau weit unterhalb der Barriere, so stimmen die beiden aus verschiedenen Rotationsdoublets extrahierten Rotationskonstanten innerhalb der Fehler überein. Die Rotationskonstante für das Niveau $v_6 = 114$ ist nicht wie bei dem niedrigen J_6 sehr viel größer, sondern wächst nur aufgrund des Öffnens des äußeren Minimums zu kleinen Kernabständen hin an. Obwohl auch für die benachbarten Nive-

aus für dieses J_6 bei dem gegenwärtigem Signal-zu-Rausch-Verhältnis kein Tunneln, das heißt, eine zusätzliche Linie detektiert werden konnte, liegt der Wert der Rotationskonstante für $v_6 = 115$ mit $0,015 \text{ cm}^{-1}$ deutlich über dem, der ohne Tunneln zu erwarten wäre. Daher muß dieses Niveau durch Tunneln an das erste Minimum gekoppelt sein. Durch weitere Variation von J_6 müßte sich auch für $v_6 = 115$ eine zusätzliche Linie im Spektrum ergeben. Bei geeigneter Wahl des Rotationsvibrationsniveaus kann folglich ein Tunneln zwischen den beiden Potentialminima erreicht werden, um so z.B. Moleküle von großen zu kleinen Kernabständen zu transferieren.

6.2. Kalibration

Die Termenergien des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands sind im vorausgegangenen Kapitel und auch im Anhang C.1 bezüglich des Niveaus $v_X = 0, J_X = 0$ im $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand angegeben. Dazu sind mehrere Kalibrationschritte notwendig, auf die jetzt eingegangen werden soll.

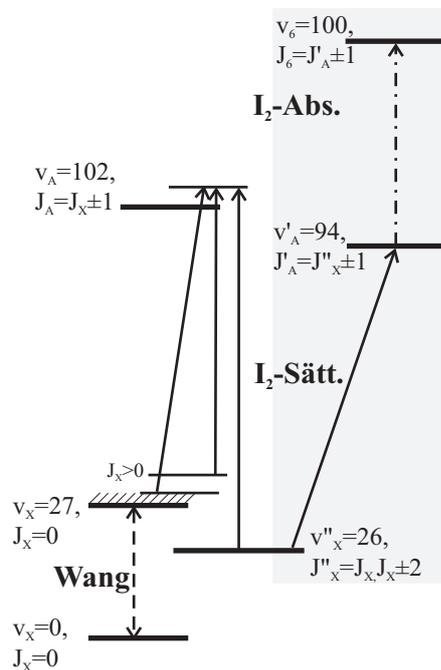


Abbildung 6.8.: Schema zur Kalibration der Termenergien des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

Durch den Franck-Condon-Pumpschritt (Kapitel 4.1 und 4.2) werden höhere Vibrationsniveaus im Grundzustand besetzt. Um die Energie dieser Niveaus zu kalibrieren, wird der von Wang [1995] in einem Raman-Prozeß mit einer Unsicherheit von $0,001 \text{ cm}^{-1}$ gemessene Abstand von $v_X = 0, J_X = 0$ nach $v_X = 27, J_X = 0$ verwendet (gestrichelter Pfeil in Abbildung 6.8).

Da die vorgestellten Messungen für höhere Rotationsquantenzahlen durchgeführt worden sind, muß die Rotationsleiter dieses Niveaus ($v_X = 27$) bekannt sein. Die Differenz von zwei Rotationsenergien im Abstand von z.B. $\Delta J_x = +2$ wird dadurch bestimmt, daß zu einem festgehaltenen Niveau im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand (v_A, J_A) die R- und die P-Linie mit Iodsättigungsspektroskopie kalibriert wird. Wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, liegt die Unsicherheit der Frequenz bei $0,0003 \text{ cm}^{-1}$. Durch Kalibration mehrerer aneinander anschließender

Differenzen kann man so die Rotationsleiter von $v_X = 27$ entweder für gerade oder ungerade J_X erhalten (linker Teil der Skizze 6.8). Für ungerade J_X lagen von 1 bis 13 Messungen [Samuelis 2001] vor, die im Rahmen dieser Arbeit bis zu $J_X = 19$ erweitert wurden. Alle neu mit Iodsättigungsspektroskopie kalibrierten Niveaus des A-X-Systems sind im Anhang C.2 zu finden. Der nun noch unbekannte Abstand von $v_X = 27$, $J_X = 0$ nach $J_X = 1$ (in der Abbildung schraffiert dargestellt) kann, da durch die obigen Messungen die Rotation dieses Niveaus gut bestimmt ist, ohne große zusätzliche Fehler angefügt werden.

Da nicht nur $v_X = 27$ als Startniveau für den Zwei-Photonenprozeß zur Anregung in das äußere Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands verwendet worden ist, wurden mit der oben beschriebenen Methode auch Differenzen von Vibrationsniveaus für das benötigte J_X bestimmt, so daß damit insgesamt die Energien der verwendeten Grundzustandsniveaus bekannt sind.

Anschließend werden die beiden am Zwei-Photonenprozeß beteiligten Laser kalibriert (grau hinterlegter Teil). Als Beispiel ist in der Abbildung 6.8 ein verwendetes Pumpschema angegeben ($v_X'' = 26 \rightarrow v_A' = 94 \rightarrow v_6 = 100$). Zur Kalibration des Pumpschritts von Laser 2 in den A-Zustand wird wieder ein Iodsättigungsaufbau eingesetzt, während der letzte Schritt, das heißt, die Anregung von Niveaus im $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand startend von den präparierten Niveaus des A-Zustands (strich-punktierter Pfeil), mit einem Iodabsorptionsspektrum (Unsicherheit 60 MHz, siehe Kapitel 4.3.2) kalibriert wird.

Schließt man die Unsicherheit bei der Bestimmung der Maxima sowohl der I_2 - als auch der Na_2 -Linien mit ein, die durch Vergleichen unabhängiger Messungen abgeschätzt werden kann, so ergibt sich insgesamt ein Fehler der Termenergien des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands von $0,005 \text{ cm}^{-1}$, solange die Linien nicht breiter als $\approx 1 \text{ GHz}$ sind. Für breitere Linien, die gleichzeitig auch ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen, ist die Bestimmung des Maximums nur mit einer größeren Unsicherheit möglich, so daß der Gesamtfehler der Termenergie $0,008 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Eine Auflistung der Termenergien und ihrer Fehler sind im Anhang C.1 zu finden. Der Frequenzabstand von zwei Rotationslinien kann, sofern der Abstand kleiner $0,5 \text{ cm}^{-1}$, genauer bestimmt werden, da in diesem Fall zur Kalibration nur das Eichmarken-Fabry-Perot verwendet wird. Die relative Genauigkeit wird im wesentlichen dadurch bestimmt, wie gut das Maximum der Linien festgelegt werden kann. Solange die Linien nicht zu breit sind, ist die Unsicherheit dieses Frequenzabstands etwa $0,001 \text{ cm}^{-1}$, womit die Rotationskonstante auf einige Promille genau ist. Bei der Messung des Vibrationsabstands wird Laser 3 mit Iodabsorption

kalibriert, so daß jeder Abstand zwischen nicht zu breiten Niveaus auf etwa $0,003 \text{ cm}^{-1}$ genau bestimmt ist.

6.3. Vibrationszuordnung und Potentialfit

Da das verwendete Pumpschema genau bekannt ist, weiß man aufgrund der Auswahlregeln auch, welche Rotationsniveaus startend vom $A^1\Sigma_u^+$ - zum $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand angeregt werden können. Daher stellt die Zuordnung der Rotationsquantenzahl J_6 keine Schwierigkeit dar. Anderes verhält es sich mit der Vibrationsquantenzahl v_6 , da hier keine strenge Auswahlregel vorliegt, sondern von einem Vibrationsniveau v'_A als Zwischenniveau im A-Zustand mehrere Vibrationsniveaus v_6 im $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand nach dem Franck-Condon-Prinzip angeregt werden können. Die relative Zuordnung der Vibrationsniveaus kann, wie in Kapitel 6.1 bereits erwähnt, durch einfaches Abzählen erfolgen, während für die absolute Zuordnung die Kenntnis von $v_6 = 0$ erforderlich ist.

Die Bestimmung von $v_6 = 0$ ist nicht gelungen, da auch dadurch, daß unter einem Niveau keine weiteres gefunden wurde, nicht gefolgert werden kann, daß es sich bei diesem Niveau um $v_6 = 0$ handelt. Speziell in dem hier vorliegenden Fall wäre das sicherlich eine falsche Schlußfolgerung, da der Nachweis der Niveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands auf der Prädissoziation beruht. Da die Prädissoziationslebensdauer (siehe Abbildung 6.5) mit zunehmender Termenergie, vom oszillatorischen Verhalten abgesehen, größer wird, ist nicht auszuschließen, daß es nahe dem Potentialminimum Niveaus gibt, die nicht meßbar prädissoziieren.

Trotzdem ist in Kapitel 6.1 eine Vibrationszuordnung angegeben, die, wie im folgenden erläutert werden soll, bestimmt worden ist. Zunächst wurden die gemessenen Termenergien mit Rechnungen verglichen, denen ein *ab initio*-Potential zugrunde liegt, das energetisch so verschoben worden ist, daß die Asymptote mit der experimentell bestimmten Asymptote⁴ übereinstimmt. Damit haben Experiment und Theorie den gleichen Nullpunkt. Ein Vergleich ergab für das niedrigste beobachtete Niveau, daß in nur 3 cm^{-1} Abstand bei einem Vibrationsabstand von etwa 12 cm^{-1} ein berechnetes Niveau zu finden ist und sich somit ein erster Ansatz für die Zuordnung ergibt.

Um weitere im Experiment bestimmbare Hinweise auf eine Zuordnung zu erhalten, wurden für ein Niveau des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands Linienintensitäten in Abhängigkeit des ver-

⁴Summe aus atomarer Energie des Niveaus 5s [NIST 2001] und Abstand von $v_X = 0$, $J_x = 0$ zur Dissoziationsgrenze $3s+3s$ (z. B. Samuelis u. a. [2001])

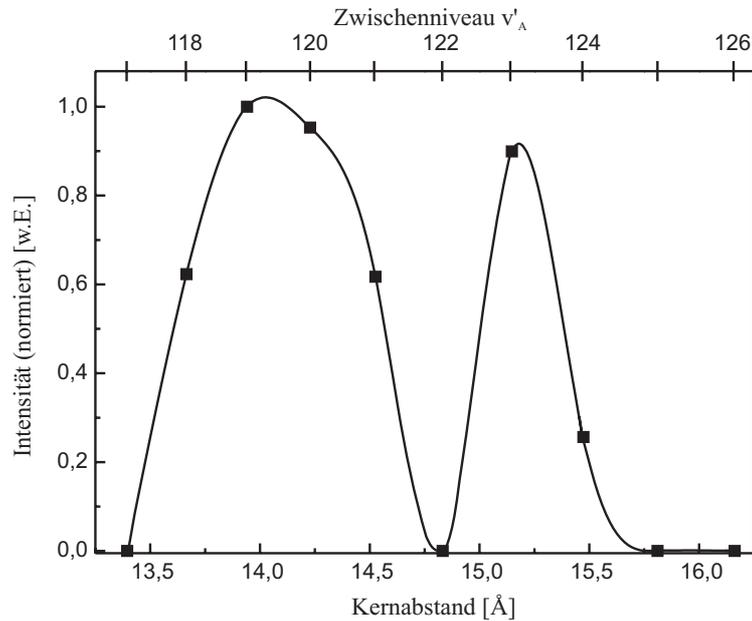


Abbildung 6.9.: Gemessene relative Linienintensitäten für die Anregung von $v_6 = 6$ bei Variation des Zwischenniveaus bzw. des Kernabstands als Umkehrpunkt bei großen Kernabständen

wendeten Zwischenniveaus gemessen, um so die Franck-Condon-Faktoren für dieses Niveau und die Niveaus im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands zu erhalten. Damit können grob die Knoten in der Wellenfunktion des Niveaus im $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand für eine Zuordnung bestimmt werden. Dies ist nur dann möglich, wenn das verwendete Niveau eine niedrige Vibrationsquantenzahl hat, da die diskreten Niveaus im A -Zustand es nicht erlauben, ein schnell oszillierendes Verhalten zu verfolgen. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des energetisch niedrigsten Niveaus, das im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden konnte, für diese Untersuchungen nicht ausreichte, wurde ein Niveau ausgewählt, das energetisch zwei Vibrationsquanten höher liegt. Außerdem können für dies energetisch höher liegende Niveau aufgrund der zur Verfügung stehenden Laserfrequenzen mehr Zwischenniveaus im A -Zustand verwendet werden.

Das Ergebnis dieser Meßreihe ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die gezeigte Linienintensität wurde auf die im Experiment verwendete Laserleistung normiert. Willkürlich ist die stärkste Linie auf 1 gesetzt worden, so daß alle weiteren Intensitäten relativ zu dieser Linie angegeben sind. Aufgrund des teilweise schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (2:1) und des Fehlers bei der Messung der Laserleistung ist für die Linienintensität ein Fehler von bis zu 0,2 Skalenteilen anzunehmen. Entscheidend für die Zuordnung ist

jedoch vor allem die Position von Knoten in einer Intensitätsverteilung. Abbildung 6.9 enthält zwei Abzissen. Die obere gibt das verwendete Vibrationsniveau v'_A im A -Zustand an, während die untere den äußeren Umkehrpunkt dieses Niveaus [Kiss 1991] angibt und damit den Kernabstand bei dem die Anregung (als vertikaler Übergang interpretiert) zu dem Niveau v_6 im $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand erfolgt. Zur besseren Übersicht wurde zwischen den einzelnen Meßpunkten mit einer Spline-Funktion interpoliert. Charakteristisch für das gezeigte Niveau ist der Knoten in der Intensität bei $v'_A = 122$. Ab dem Zwischenniveau $v'_A = 125$ konnte mit der bei über 730 nm verfügbaren Laserleistung von 1-2 mW im Experiment keine Anregung mehr beobachtet werden.

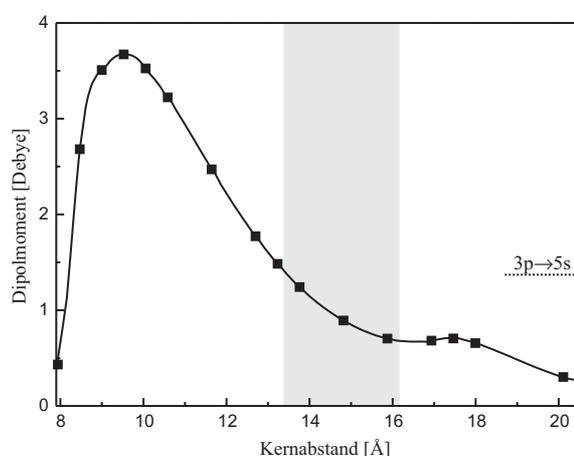


Abbildung 6.10.: Variation des elektronischen Dipolmoments für den Übergang vom $A^1\Sigma_u^+$ in den $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand in Abhängigkeit des Kernabstands

Bei der obigen Betrachtung ist zu beachten, daß die Linienintensität nicht nur vom Franck-Condon-Faktor abhängt, sondern auch von elektronischen Dipolmoment für den Übergang vom $A^1\Sigma_u^+$ in den $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand, das nicht für alle Kernabstände konstant ist [Almazor u. a. 1999]. Abbildung 6.10 zeigt diese Kernabstandsabhängigkeit, wobei das gezeigte elektronische Dipolmoment das Ergebnis von *ab initio*-Rechnungen [Magnier u. a. 1993, Dulieu 2001] darstellt. Zwischen den Punkten dieser Rechnung wurde eine Spline-Funktion zur Interpolation in der Grafik verwendet. In der Abbildung ist rechts das Dipolmoment für den atomaren Übergang $3p \rightarrow 5s$ eingezeichnet. Um anzudeuten, welchen Kernabstandsbereich die in Abbildung 6.9 gezeigten Messungen und damit die verwendeten Zwischenniveaus v'_A abdecken, wurde dieser Bereich in der Abbildung 6.10 grau unterlegt. In diesem Bereich ändert sich das elektronische Dipolmoment etwa um einen Faktor 2. Da jedoch die Knoten in der Intensitätsverteilung durch die kleine Franck-

Condon-Faktoren hervorgerufen werden, sollen die gemessenen Linienintensitäten trotzdem mit Franck-Condon-Faktoren des $A^1\Sigma_u^+$ - und $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands verglichen werden, um Aufschluß über die absolute Vibrationszuordnung zu geben.

Berechnung der Franck-Condon-Faktoren

Um die Franck-Condon-Faktoren zu berechnen, wurde mit einer angenommenen Zuordnung aus den Meßdaten für die Energien des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands Dunham-Koeffizienten [Dunham 1932] bestimmt, wofür das Programm *Zweiat* [Tiemann] eingesetzt wurde. Ein Fit von etwa 200 Niveaus, wobei das oberste in diesem Fit verwendete 200 cm^{-1} also 18 Vibrationsniveaus unterhalb der Barriere zwischen den beiden Minima liegt, ergab bei Verwendung von 13 Dunham-Parametern eine Standardabweichung von $\sigma = 0,54$. In diesen 13 Parametern sind keine Terme für die Zentrifugalkorrekturen enthalten, da nur relativ niedrige J_6 gemessen wurden und auch nur wenige verschiedene Rotationsniveaus. Aus den 13 Dunham-Parametern wird mit dem Programm *fcrkr* [Telle und Telle] ein RKR-Potential bestimmt, das anschließend als Eingabe für das Programm *Cdist* [Hutson 1981], das aus einem gegebenen Potential Zentrifugalkorrekturen berechnet, verwendet wurde. Die erhaltenen Zentrifugalkorrekturen gehen dann wiederum in den nächsten Dunham-Fit als nicht freigegebene Parameter ein. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt, führte aber im abschließendem Dunham-Fit ebenfalls auf ein σ von 0,54. Obwohl keine Verbesserung des Fits erreicht werden konnte, sind die Zentrifugalkorrekturen in der Tabelle 6.1 der Dunham-Parameter enthalten. Die in der mittleren Spalte angegebenen Dunham-Parameter gehen in Übereinstimmung mit dem Anhang C.1 von einer Zuordnung aus, daß das niedrigste beobachtete Niveau $v_6 = 4$ und damit das in Abbildung 6.9 gezeigte Niveau $v_6 = 6$ ist. Die Tabelle enthält in der rechten Spalte zusätzlich noch die auf die gleiche Weise bestimmten Dunham-Parameter, wobei allerdings eine um ein v_6 zu kleineren Vibrationsniveaus verschobene Zuordnung für den Fit verwendet worden ist. Die Bedeutung dieser verschobene Zuordnung wird bei dem Fit eines analytischen Potentials deutlich werden.

Mit dem Programm *fcrkr* können nicht nur aus Dunham-Parametern Potentiale berechnet werden, sondern auch bei Vorgabe von zwei Potentialen die zugehörigen Franck-Condon-Faktoren. Für den $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand wird dazu ein punktweises, aus experimentellen Daten bestimmtes Potential [Knöckel 2001 b] verwendet, und für das äußere Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands, das aus den Parametern der Tabelle 6.1 erhaltene RKR-

Parameter	Zuordnung wie im Anhang	Zuordnung -1 v_6 verschoben
T_e	0,36347692461307E+05	0,3635959288885900E+05
Y_{10}	0,11823465522828E+02	0.1200319849270852E+02
Y_{20}	0,91454976480885E-01	0.8549606133503090E-01
Y_{30}	-0,19585318597895E-02	-0,1825781099226729E-02
Y_{40}	0,29961666481222E-04	0,2760306215206297E-04
Y_{50}	-0,35966238943041E-06	-0,3296610692349380E-06
Y_{60}	0,29231550768755E-08	0,2673844337400848E-08
Y_{70}	-0,13811239002845E-10	-0,1260940947791331E-10
Y_{80}	0,28144598272297E-13	0,2559576661432010E-13
Y_{01}	0,57927518043335E-02	0,5936252686670763E-02
Y_{11}	0,66944212100514E-04	0,5686904000139927E-04
Y_{21}	-0,89315557740053E-06	-0,6925336835393431E-06
Y_{31}	0,44220514031488E-08	0,3282230229936627E-08
Y_{02}	-0,59861995589000E-08	-0,5814854359000000E-08
Y_{12}	0,58541472188000E-11	-0,1284582618300000E-10
Y_{22}	-0,16883013700000E-11	-0,1489107472600000E-11
σ	0,54	0,65

Tabelle 6.1.: Dunham-Parameter (in cm^{-1}) für das zweite Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands für zwei unterschiedliche Vibrationszuordnungen und die resultierende Standardabweichung σ

Potential.

Abbildung 6.11 zeigt die unter den obigen Voraussetzungen berechneten Franck-Condon-Faktoren (FCF) von verschiedenen Zwischenniveaus v'_A im A-Zustand zu dem Niveau $v_6 = 6$ des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands, wobei in der Grafik die mit dem Faktor 1000 multiplizierten Franck-Condon-Faktoren dargestellt sind. Zum besseren Vergleich mit beobachteten Linienintensitäten aus Abbildung 6.9 sind diese auch in dieser Abbildung als offene Quadrate enthalten. Die Verbindungslinien dienen nur der besseren Anschauung. In Übereinstimmung mit den Messungen ist der Franck-Condon-Faktor von $v'_A = 122$ zu diesem Niveau sehr klein, während über die Niveaus $v'_A = 118$ bis 121 eine Anregung von $v_6 = 6$ möglich sein sollte. Die relativen Linienintensitäten bzw. Franck-Condon-Faktoren weichen jedoch etwas voneinander ab. Dabei ist zu beachten, daß sich das elektronische Dipolmoment, wie Abbildung 6.10 zeigt, mit dem Kernabstand ändert und zusätzlich die Linienintensität im Experiment aufgrund des teilweise schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht sehr genau bestimmt werden kann. Auch über die

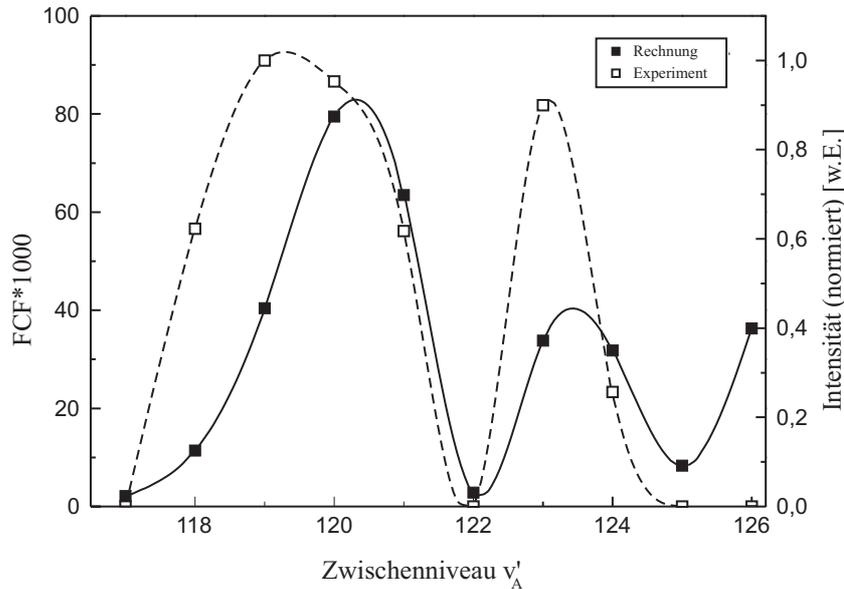


Abbildung 6.11.: Vergleich von berechneten Franck-Condon-Faktoren (schwarze Quadrate) für den $A^1\Sigma_u^+$ - und den $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand (2. Minimum) und den beobachteten Linienintensitäten aus Abbildung 6.9 (offene Quadrate)

Zwischenniveaus $v'_A = 123$ und 124 konnte $v_6 = 6$ beobachtet werden, wobei sich die gemessenen Linienintensitäten deutlich unterscheiden, die Franck-Condon-Faktoren aber vergleichbar sind. Neben den schon bei $v'_A = 118$ - 121 diskutierten Gründen geht hier zusätzlich noch die geringe Laserleistung ein. Dadurch ist auch die Diskrepanz für das Zwischenniveau $v'_A = 126$ in den Abbildungen 6.9 und 6.11 zu erklären.

Es wurden nicht nur unter der Voraussetzung dieser Zuordnung Franck-Condon-Faktoren berechnet, sondern auch für mehrere Fälle bei denen die gesamte Zuordnung um bis zu drei Vibrationsniveaus in beide Richtungen verschoben worden ist.

Zusammengefaßt ergibt sich durch die Betrachtung der Franck-Condon-Faktoren eine Zuordnung für das in Abbildung 6.9 gezeigte Niveau, das demnach mit einer Unsicherheit von ± 1 Vibrationsniveau $v_6 = 6$ sein wird. Entsprechend dieser Auswertung ist in diesem Kapitel sowie im Anhang C.1 bis C.3 die Vibrationszuordnung verwendet worden. Denn verschiebt man die Zuordnung um ein oder sogar bis zu drei Vibrationsquanten zu kleineren Vibrationsniveaus, so folgt aus den berechneten Franck-Condon-Faktoren, wobei wie schon angesprochen besonderer Wert auf die Übereinstimmung des minimalen Franck-Condon-Faktors für $v'_A = 122$ gelegt wird, daß das Niveau im $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand $v_6 = 5$ sein sollte. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei Verschieben der Zuordnung zu

höheren Vibrationsniveaus. Variation um ein oder mehr Vibrationsquanten führt auf ein Niveau im äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands, das wahrscheinlich $v_6 = 7$ sein wird.

Fit eines analytischen Potentials

Das aus den Dunham-Parametern erhaltene RKR-Potential wird als Ausgangspunkt verwendet, um ein analytisches Potential entsprechend der im Abschnitt 2.2 vorgestellten Potenzreihenentwicklung zu bestimmen. Das Konvertieren des RKR-Potentials in die analytische Darstellung erfolgte mit 28 Parametern ($a_1 - a_{28}$), die im anschließenden Fit variiert werden. Die Extrapolation zu kleinen und großen Kernabständen entspricht der im Abschnitt 2.2, der sich mit den Grundzustandspotentialen befaßte. Das heißt, auch hier werden Dispersionskoeffizienten ab C_6 zur Beschreibung des langreichweitigen Teils zwischen den beiden Atomen im $3s$ - bzw. $5s$ -Zustand verwendet. Da hier nur das äußere Minimum gefittet wird, erfolgt auch die Extrapolation zu kleinen Kernabständen mit der exponentiellen Form (siehe Gleichung 2.28). Sicherlich ist es damit nicht möglich Niveaus, nahe der Barriere zwischen beiden Minima korrekt zu beschreiben, da sich dort die Krümmung des Potentials ändert. Daher werden Niveaus nahe der Barriere, die auch zwischen beiden Minima tunneln und damit mit der verwendeten Methode zum Eigenwertsuchen [Tiemann 2000 b] nicht beschrieben werden können, nicht für den Potentialfit verwendet.

Ein Fit der Niveaus $v_6 = 4$ bis 100 ergibt eine Standardabweichung von $\sigma = 4,2$, wobei jedoch, wie in Abbildung 6.12 zu erkennen, die Abweichung der beobachteten von den berechneten Werten (obs-cal) in Abhängigkeit des Vibrationsniveaus variiert. Es gibt Niveaus, die innerhalb ihrer Fehler mit dem erhaltenen Potential beschrieben werden können, während andere sowohl in positiver als auch in negativer Richtung um mehr als das 6-fache des Fehlers abweichen. Vergleicht man die Oszillation der Differenz der beobachteten und berechneten Werte (gefüllte Quadrate) mit der in Abbildung 6.12 durch die zweite Ordinate dargestellte Variation der Linienbreite (graue Quadrate), so ist dort für Vibrationsniveaus $v_6 > 48$ zwischen beiden eine Korrelation zu erkennen, da die Abhängigkeit der Oszillation von der Vibrationsquantenzahl in beiden Fällen in etwa übereinstimmen. Niveaus nahe der Lücke in den Messungen von $v_6 = 38$ bis 48 bzw. dem Potentialminimum, für das ebenfalls keine Meßwerte vorliegen, zeigen jeweils größere Abweichungen.

Verschiebt man die Zuordnung um ein Vibrationsniveau in Richtung des Minimums,

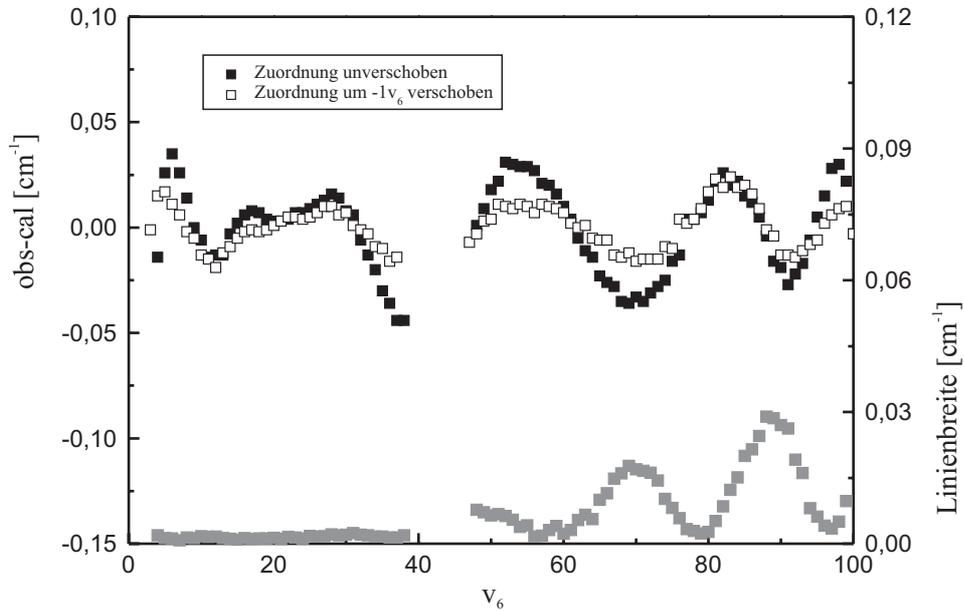


Abbildung 6.12.: Abhängigkeit der Differenz von beobachteten und berechneten Niveaus des Potentialfits mit der im Anhang verwendeten Zuordnung (gefüllte Quadrate) und einer um ein Vibrationsquant nach unten verschobenen Zuordnung sowie der Linienbreite (graue Quadrate) von der Vibrationsquantenzahl für $J_6 = 9$

wobei das als Startpotential verwendete RKR-Potential (bestimmt aus den Dunham-Parametern der rechten Spalte in Tabelle 6.1) auch mit dieser Zuordnung bestimmt worden ist, so ergibt ein Fit der Niveaus bis $v_6 = 100$ die deutlich bessere Standardabweichung von $\sigma = 2,1$. Die Abweichung der beobachteten von den berechneten Werten dieses Fitergebnisses ist in Abbildung 6.12 durch offene Quadrate dargestellt, die auch in diesem Fall ein oszillierendes Verhalten zeigt. Allerdings sind die maximalen Abweichungen von Beobachtung und Rechnung kleiner als bei dem Fit, dem eine andere Zuordnung zugrunde liegt, so daß die Standardabweichung des Fits durch Verschieben der Zuordnung um ein Vibrationsquant halbiert werden konnte. Abbildung 6.12 zeigt auch, daß mit dem neuen Fit Niveaus, die nahe am Rand der vorhandenen Messdaten liegen, besser beschrieben werden können.

Weiteres Verschieben der Zuordnung in dieselbe Richtung verringert die Standardabweichung auf einen Wert unter 2 und zwar sowohl für die Verschiebung von einem ($\sigma = 1,8$) bzw. zwei ($\sigma = 1,6$) weiteren Vibrationsquanten. Die Verbesserung ist jedoch nicht so signifikant wie bei den beiden in Abbildung 6.12 gezeigten Fitergebnissen. Die

Variation der Abweichung der beobachteten von den berechneten Werten oszilliert auch in diesen beiden Fällen. Nimmt man an, daß das letzte beobachtete Niveau $v_6 = 0$ wäre, was einer Änderung der Zuordnung um insgesamt 4 Vibrationsquanten v_6 entspricht, so steigt σ wieder an und zwar auf einen Wert von 2,3.

Durch den Fit des analytischen Potentials läßt sich nach den eben erläuterten Ergebnissen anhand der Standardabweichungen für verschiedene Zuordnungen die "richtige" Zuordnung nicht eindeutig identifizieren, aber es scheint sinnvoll zu sein, die gesamte Zuordnung zumindest um ein Vibrationsquant in Richtung des Potentialminimums zu verschieben. Denn die Variation der Zuordnung um $\pm 1v_6$ ist nach der vorausgegangenen Diskussion der Franck-Condon-Faktoren zu einem festgehaltenen Niveau im zweiten Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands wahrscheinlich und in diesem Fall (v_6 um -1 verschoben) konnte eine eindeutige Verbesserung des Fits erzielt werden, während ein Verschieben der Zuordnung um ein Vibrationsquant in die andere Richtung die Fitqualität verschlechtert ($\sigma = 6,3$).

R_e	15,71588650 Å	b	0,28
a_0	36359,51006215	a_{15}	0,507427547330157375E+15
a_1	0,317608066731297889E+01	a_{16}	0,393752682629907400E+16
a_2	0,101518314945147940E+05	a_{17}	0,228002714769646100E+16
a_3	0,440646022510864277E+05	a_{18}	-0,411969000046539520E+17
a_4	0,220970685266362270E+06	a_{19}	-0,116942344234570176E+18
a_5	0,309992153206165042E+07	a_{20}	0,798368231570059840E+17
a_6	0,513219884561955780E+08	a_{21}	0,992010575135863296E+18
a_7	0,108892592110597551E+09	a_{22}	0,173307403193062426E+19
a_8	-0,452350475119575119E+10	a_{23}	-0,867084271710388736E+18
a_9	-0,316145667741904564E+11	a_{24}	-0,844881449494793216E+19
a_{10}	0,116100042405064575E+12	a_{25}	-0,157821110720653885E+20
a_{11}	0,177795725960559546E+13	a_{26}	-0,152630398106442629E+20
a_{12}	0,154533337556303247E+13	a_{27}	-0,791415921823116083E+19
a_{13}	-0,464244469540534609E+14	a_{28}	-0,175141383867954509E+19
a_{14}	-0,161574306671675500E+15		

Tabelle 6.2.: Parameter für das Potential des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands. Die a_i haben die Dimension cm^{-1} . Nicht alle angegebenen Stellen haben eine physikalische Bedeutung. Sie sind zur Vermeidung numerischer Abweichungen angegeben. Gültigkeitsbereich: 8,773 – 22,195 Å.

Daher enthält Tabelle 6.2 die Parameter für das Potential des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands⁵, für dessen Bestimmung die Zuordnung im Vergleich zum Anhang C.1 um ein v_6 Richtung Minimum verschoben worden ist. Diese Potential kann jedoch, wie oben diskutiert, mit einem σ von 2,1 die Energien nicht innerhalb der experimentellen Fehler wiedergeben.

Der Zusammenhang zwischen der Variation der Differenz von Beobachtung und Rechnung und der Linienbreite der Niveaus (Abbildung 6.12) legt die Schlußfolgerung nahe, daß das verwendete Modell eines einzelnen Potentials zur Beschreibung der Energieniveaus, die alle aufgrund der Kopplung von zwei Potentialen prädissoziieren, nicht korrekt ist. Die Prädissoziation führt nicht nur zu einer Verbreiterung der Linien, sondern auch zu einer Linienverschiebung, die in etwa in der gleichen Größenordnung wie die Linienbreite liegt [Lefebvre-Brion und Field 1986].

6.4. Vergleich mit Rechnungen basierend auf *ab initio*-Potentialen

Vor der hier vorgestellten Beobachtung von Niveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands wurde die Existenz des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands nur in *ab initio*-Rechnungen [Magnier u. a. 1993] vorhergesagt. Weitere theoretische Untersuchungen [Almazor u. a. 1999] beruhen auf diesem *ab initio*-Potential, dessen Eigenwerte mit der in Kapitel 3.1.1 genannten Fourier-Grid-Methode berechnet worden sind. Jetzt ist es jedoch möglich die Qualität des *ab initio*-Potentials durch Vergleich von Experiment und Theorie zu überprüfen.

Dabei zeigt sich, daß die beobachteten Rotationskonstanten (Abbildung 6.2(a)) mit den berechneten (Abbildung 3.2) innerhalb der experimentellen Fehler sehr gut übereinstimmen. Für die Vibrationsabstände ergeben sich jedoch Abweichungen, wobei die berechneten [Almazor 1999] im Vergleich mit der Beobachtung immer mindestens $0,1 \text{ cm}^{-1}$ zu groß sind. Dies ist in Abbildung 6.13 gut zu erkennen, da neben den im unteren Teil dargestellten gemessenen (schwarze Quadrate) und berechneten Vibrationsabständen (offene Quadrate) im oberen Teil der Grafik auch die Differenz von Expe-

⁵Die Verknüpfungspunkte R_i und R_a an den asymptotischen Bereich (siehe Kapitel 2.2) fehlen in der Tabelle, da sie außerhalb des Gültigkeitsbereich dieses Potentials liegen und daher nur geringen Einfluß auf die Ergebnisse haben.

riment und Rechnung angegeben ist. In der Nähe des Potentialminimums sowie der Barriere wird diese Differenz größer und beträgt z.B. für das Niveau $v_6 = 113$ $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Für tiefgebundene Vibrationsniveaus treten sogar Diskrepanzen bis zu $0,4 \text{ cm}^{-1}$ auf, da hier, widergespiegelt durch das ungewöhnlichen Verhaltens des Vibrationsabstands, für $v_6 < 14$ das *ab initio*-Potential eine zusätzliche Struktur aufweist, die experimentell nicht bestätigt wird.

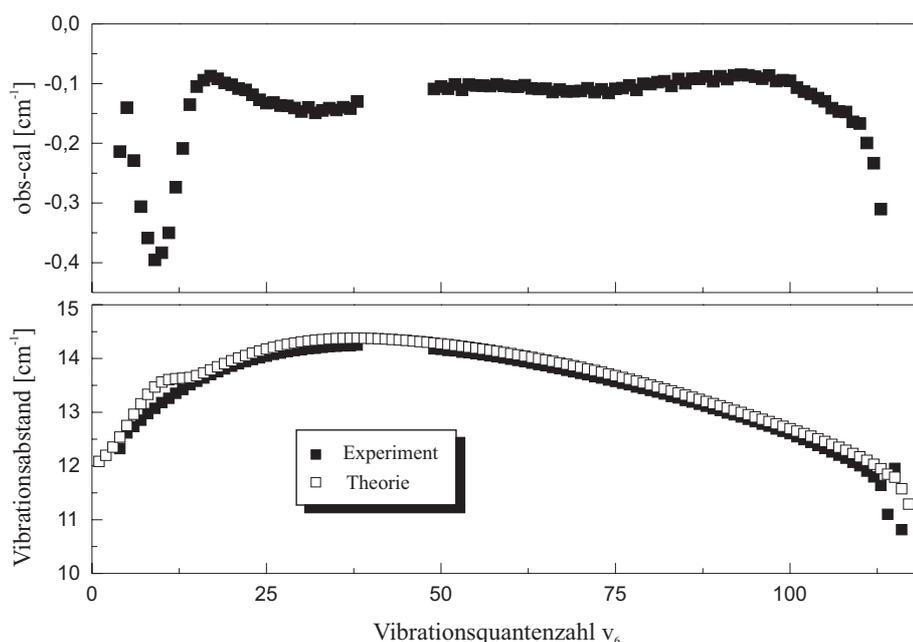


Abbildung 6.13.: Gemessene (schwarze Quadrate) und mit dem *ab initio*-Potential berechnete Vibrationsabstände (offene Quadrate) für das äußere Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands. Zusätzlich ist im oberen Teil der Abbildung die Differenz zwischen Experiment und Rechnung (obs-cal) dargestellt.

Damit sind bis auf wenige Ausnahmen die mit dem *ab initio*-Potential berechneten Vibrationsabstände auf etwa 1% genau, wobei das äußere Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand weiter ist als es die *ab initio*-Rechnungen vorhersagen.

Unter Verwendung von *ab initio*-Potentialen wurden auch Franck-Condon-Faktoren für den Übergang vom $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand in das äußeren Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands berechnet [Almazor 1999]. Diese stimmen für die niedrigen Vibrationsniveaus, die für die Zuordnung relevant sind, sehr gut mit den im letzten Abschnitt vorgestellten Rechnungen (Abbildung 6.11) überein. Würde man für die Vibrationszuordnung die Franck-Condon-Faktoren, die auf *ab initio*-Potentialen beruhen, mit den gemessenen Linienintensitäten

6. Spektroskopie des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

vergleichen, ergäbe sich auch in diesem Fall für das in Abbildung 6.9 angeregte Niveau die Vibrationsquantenzahl $v_6 = 6$.

Im Abschnitt 6.1.3 wurde die Beobachtung von Niveaus, die zwischen den beiden Minima des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands tunneln, vorgestellt. Daher soll im folgenden noch etwas genauer auf Rechnungen mit dem *ab initio*-Potential eingegangen werden, die sich auf Niveaus in der Nähe der Potentialbarriere konzentrieren.

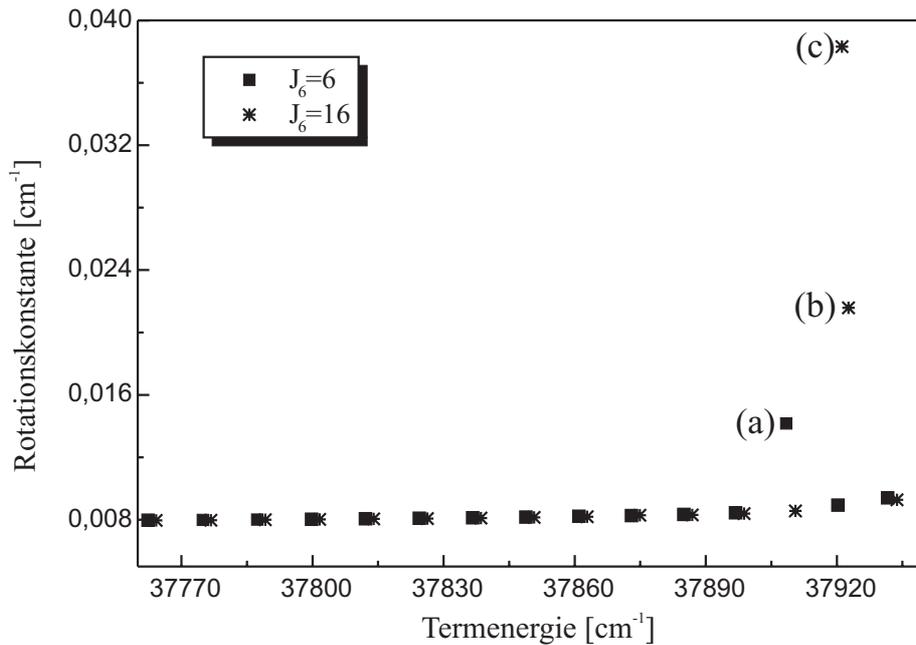
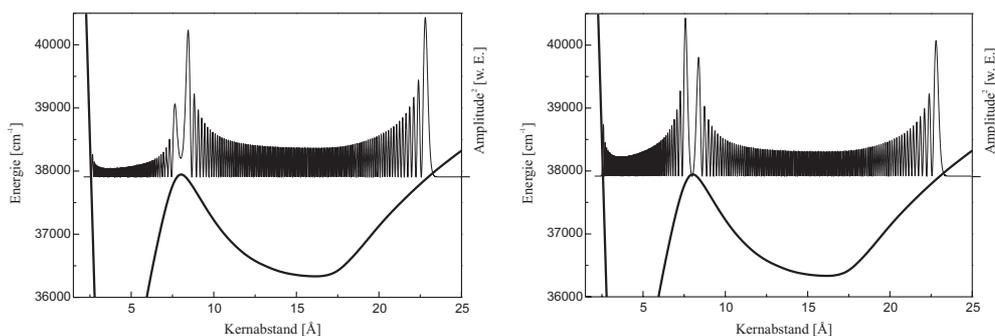


Abbildung 6.14.: Mit dem *ab initio*-Potential berechnete Rotationskonstanten in der Nähe der Barriere zwischen den beiden Minima des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands für verschiedene Drehimpulse J_6

Abbildung 6.14 zeigt berechnete Rotationskonstanten für Niveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands etwas unterhalb der Barriere, wobei der hier gezeigte Ausschnitt im Vergleich zu Abbildung 6.7 um $+10 \text{ cm}^{-1}$ verschoben worden ist. Dargestellt sind die beiden Drehimpulse $J_6 = 6$ (Quadrate) und 16 (Sternchen). Wie auch im Experiment (Abbildung 6.7) unterscheiden sich die Rotationskonstanten für Niveaus hinreichend weit unterhalb der Barriere für die verschiedenen Drehimpulse J_6 nicht. Das im Experiment beobachtete Ansteigen der Rotationskonstante knapp unterhalb der Barriere deutet sich in den Rechnungen in dem gezeigten Energiebereich nur an, d.h. die Barriere ist hier weiter entfernt als es die Beobachtungen zeigen. Sobald jedoch ein Niveau zwischen beiden Minima tunneln kann, ändert sich in Übereinstimmung mit den Be-

obachtungen für ein bestimmtes Rotationsvibrationsniveau, das die Resonanzbedingung für das Tunneln erfüllt, abrupt die Rotationskonstante.

Für die Niveaus mit $J_6 = 6$ in Abbildung 6.14 ist dies für das mit (a) gekennzeichnete Niveau der Fall, während bei diesem Niveau mit $J_6 = 16$ kein ungewöhnliches Verhalten der Rotationskonstante festzustellen ist. Im Experiment (siehe auch Abbildung 6.7) wurde eine ähnlich weit abweichende Rotationskonstante bei der Anregung von Niveaus startend von einem Drehimpuls $J'_A = 19$ im Zwischenniveau beobachtet. Das Auftreten einer zusätzlichen Linie durch eine große Tunnelwahrscheinlichkeit für beobachtete Niveaus mit $J_6 = 9$ und 11 (d.h. Zwischenniveau mit $J'_A = 10$) entspricht in der in Abbildung 6.14 gezeigten Rechnung für $J_6 = 16$, da hier im Abstand von $\approx 1,5 \text{ cm}^{-1}$ zwei Niveaus mit einer Rotationskonstante von $0,022 \text{ cm}^{-1}$ (in der Abbildung mit (b) gekennzeichnet) bzw. $0,038 \text{ cm}^{-1}$ (in der Abbildung mit (c) gekennzeichnet) zu erkennen sind.



(a) Wellenfunktion des in Abbildung 6.14 mit (a) gekennzeichneten Niveaus ($J_6 = 6$)

(b) Wellenfunktion des in Abbildung 6.14 mit (b) gekennzeichneten Niveaus ($J_6 = 16$)

Abbildung 6.15.: Berechnete Wellenfunktionen in der Nähe der Barriere zwischen den beiden Minima des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

In Kapitel 6.1.3 wurde die sprunghafte Variation der Rotationskonstante dadurch erklärt, daß durch den Tunneleffekt die Wellenfunktionen dieser Niveaus in beiden Minima Amplitude haben und die Größe der Rotationskonstanten ein Maß dafür ist, wieviel Amplitude in jedem Minimum vorhanden ist. Um dies zu belegen, zeigt Abbildung 6.15 zwei berechnete Wellenfunktionen von Niveaus mit unterschiedlichen Rotationskonstanten in der Nähe der Potentialbarriere. Abbildung 6.15(a) gehört zu dem in Abbildung 6.14 mit (a) gekennzeichneten Niveau mit einer Rotationskonstanten von $0,014 \text{ cm}^{-1}$,

während Abbildung 6.15(b) die Wellenfunktion zu dem mit (b) gekennzeichneten Niveau mit einer größeren Rotationskonstante darstellt. Zur besseren Orientierung enthalten beide Grafiken auch das *ab initio*-Potential. Gut zu erkennen ist, daß die Amplitude der Wellenfunktion für das Niveau mit der größeren Rotationskonstanten im ersten Minimum größer ist.

Diese Betrachtungen zeigen, daß die Rechnungen mit dem *ab initio*-Potential Niveaus vorhersagen, die zwischen beiden Minima des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands tunneln können, wobei für unterschiedliche Drehimpulse die Tunnelwahrscheinlichkeit der Niveaus variiert. Qualitativ ergibt sich also eine Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Da die Resonanzbedingung für die Tunnelwahrscheinlichkeit sehr empfindlich auf die Form des Potentials ist, ergeben sich quantitativ Abweichungen von Experiment und Rechnung, da das *ab initio*-Potential für diese detaillierten Betrachtungen nicht hinreichend genau ist. Daher ergeben sich in der Rechnung die Niveaus, die tunneln können, an einer anderen energetischen Position als im Experiment, d.h. sowohl für andere Vibrations- als auch Rotationsniveaus.

6.5. Vergleich von beobachteten und berechneten Linienbreiten

In Kapitel 3.2 wurde eine Methode erläutert, wie man mit der Mapped Fourier Grid-Methode startend von adiabatischen Potentialen, wenn eine Radialkopplung angenommen wird, Linienbreiten berechnen kann. Die Ergebnisse solcher Rechnungen sollen in diesem Abschnitt mit den beobachteten Linienbreiten des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands (siehe Abbildung 6.5) verglichen werden.

Für die Rechnungen werden für den $5^1\Sigma_g^+$ - und den $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand die *ab initio*-Potentiale nach [Magnier u. a. 1993] verwendet, wobei das zweite Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand jedoch durch das Ergebnis des analytischen Potentialfits (Abschnitt 6.3) ersetzt worden ist. Da die *ab initio*-Potentiale punktweise vorliegen (zwischen den Punkten wird in der Rechnung mit einer Spline-Funktion interpoliert), wird auch das Potential des Fits punktweise ausgegeben, dessen Punkte dann bis an den Rand seines Gültigkeitsbereichs statt des *ab initio*-Potential verwendet werden. Um einen gleichen Energienullpunkt zu gewährleisten, beziehen sich die *ab initio*-Potentiale vor der Kombination mit dem Potentialfit für das zweite Minimum wie die Meßwerte im Anhang auf $v_X = 0$, $J_X = 0$

des $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand. Die *ab initio*-Potentiale wurden so verschoben, daß die Asymptoten mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmen, wobei die atomaren Übergangsfrequenzen [NIST 2001] sowie die Dissoziationsenergie des Grundzustands bezogen auf $v_X = 0$, $J_X = 0$ eingehen. Der Übergang vom *ab initio*-Potential zum Potentialfit ist nach der Spline-Interpolation glatt und zeigt kein Überschwingen.

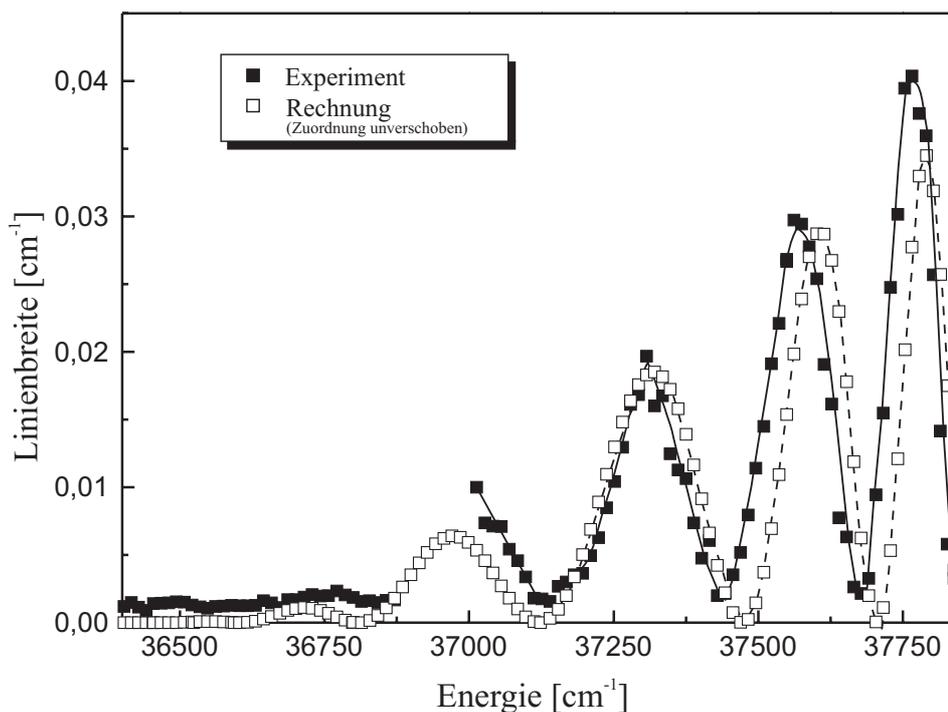


Abbildung 6.16.: Beobachtete (gefüllte Quadrate) und berechnete (offene Quadrate) Linienbreiten für $J_6 = 9$. Das verwendete Potential für das zweite Minimum beruht auf der im Anhang angegebenen Zuordnung. Parameter für die Radialkopplung: $A = 0,11 a_0^{-1}$, $R_K = 32,6 a_0$ und $w = 0,7 a_0$

Abbildung 6.16 zeigt das Ergebnis einer Linienbreitenrechnung (offene Quadrate) bei der das Potential des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands durch das Ergebnis des Fits mit der im Anhang C.1 angegebenen Vibrationszuordnung repräsentiert wird. Die nicht-prädissoziierenden Niveaus des ersten Potentialminimums sind, im Gegensatz zur in Abbildung 3.4 gezeigten Rechnung, nicht in der Grafik enthalten. Für die Radialkopplung ist eine gaußförmige Verteilung mit den Parametern $A = 0,11 a_0^{-1}$ für die Amplitude, $R_K = 32,6 a_0$ für die Position und $w = 0,7 a_0$ für die Breite (siehe auch Abschnitt 3.2) angenommen worden. Abbildung 6.16 enthält außerdem das experimentelle Ergebnis der Linienbreiten für alle beobachteten Vibrationsniveaus unterhalb des

6. Spektroskopie des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

tunnelnden Niveaus $v_6 = 114$ für den Drehimpuls $J_6 = 9$. (Die gezeigte Rechnung wurde für die gleiche Rotationsquantenzahl durchgeführt.) Zu erkennen ist, daß die erste vollständig beobachtete Oszillation mit einem Maximum bei 37300 cm^{-1} sowohl in der Amplitude als auch in der Position gut beschrieben wird. Die anderen beobachteten Oszillationen in der Linienbreite können durch die Rechnung, je weiter die Termenergie von der gut beschriebenen Oszillation entfernt liegt, weniger gut wiedergegeben werden. So findet man im Fall der Oszillation, dessen Maximum bei einer Energie von etwa 37575 cm^{-1} zu finden ist, daß zwar die Amplitude, jedoch nicht die Position des Maximums übereinstimmt. Die Differenz der beiden Maxima von $\approx 25 \text{ cm}^{-1}$ tritt auch bei der nächsten energetisch höher gelegenen Oszillation auf, allerdings gibt es hier zusätzlich auch Abweichungen in der Amplitude von etwa 15%.

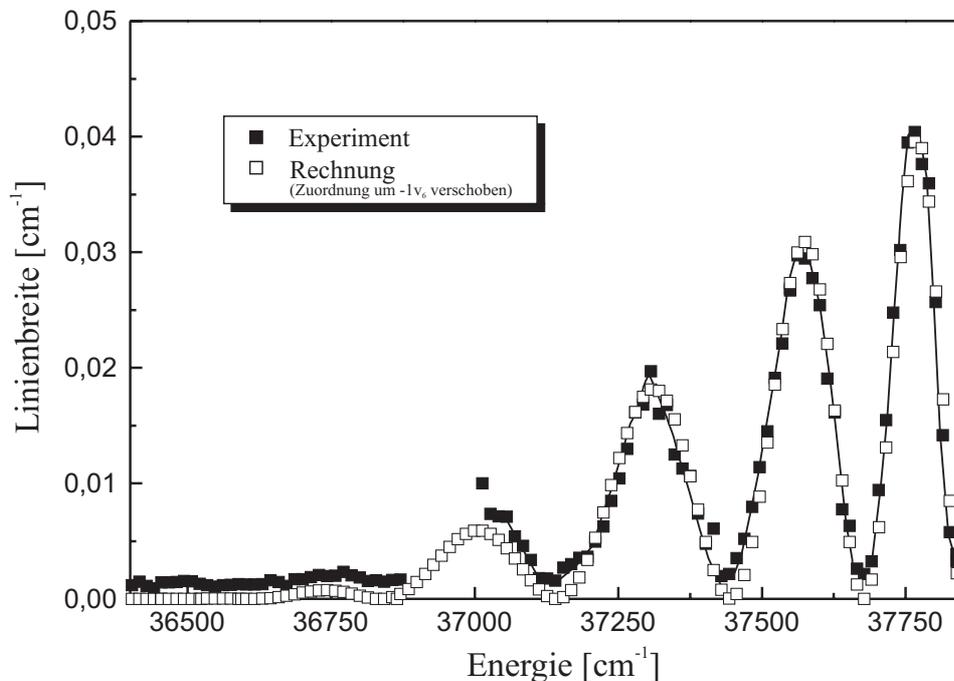


Abbildung 6.17.: Beobachtete (gefüllte Quadrate) und berechnete (offene Quadrate) Linienbreiten für $J_6 = 9$. Das verwendete Potential für das zweite Minimum beruht auf einer um ein Vibrationsquant verschobenen Zuordnung. Parameter für die Radialkopplung: $A = 0,15 \text{ a}_0^{-1}$, $R_K = 32,3 \text{ a}_0$ und $w = 0,7 \text{ a}_0$

Wird für die Beschreibung des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands das Potential verwendet, für dessen Fit die Zuordnung um ein Vibrationsquant in Richtung Potentialminimum verschoben wurde (siehe Tabelle 6.2), so ist die Übereinstimmung von

Experiment und Theorie, wie in Abbildung 6.17 zu erkennen, deutlich besser, da sowohl die Amplituden und die Positionen der Linienbreitenoszillationen durch die Rechnung sehr gut beschrieben werden. Für das gezeigte theoretische Ergebnis mußte die Radialkopplung im Vergleich zu der Rechnung mit dem anderen Potential angepaßt werden. Aufgrund der zu langen Rechenzeit (siehe Kapitel 3.1.3) erfolgt kein Fit der Parameter für die Radialkopplung, sondern die Anpassung erfolgt von Hand. Nach einigen Rechnungen wird deutlich, wie das berechnete Ergebnis von den drei zu variierenden Parametern abhängt, so daß für die Anpassung der Radialkopplung nicht beliebig viele Rechnungen durchzuführen sind. Da das Potentialminimum nach dem Fit mit der verschobenen Zuordnung energetisch höher und bei kleineren Kernabständen liegt, muß die Stärke der Kopplung vergrößert und die Position zu kleineren Kernabständen verschoben werden. Dementsprechend ist die Radialkopplung für die in Abbildung 6.17 gezeigte Rechnung durch die Parameter $A = 0,15 a_0^{-1}$, $R_K = 32,3 a_0$ und die unveränderte Breite $w = 0,7 a_0$ gegeben.

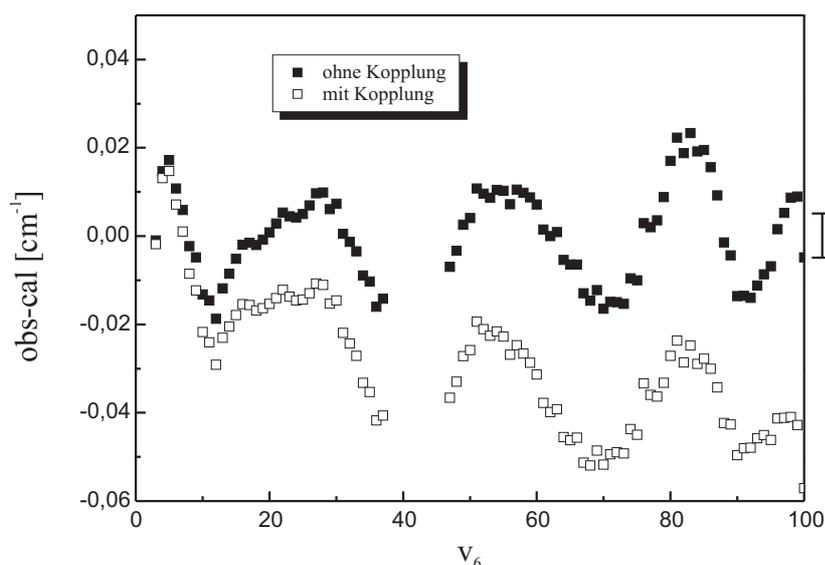


Abbildung 6.18.: Abhängigkeit der Differenz von beobachteten und berechneten Niveaus des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands basierend auf dem Potential mit verschobener Zuordnung ohne Kopplung (gefüllte Quadrate) und mit Kopplung (offene Quadrate) an den $5^1\Sigma_g^+$ -Zustand. Rechts neben der Grafik ist durch einen Fehlerbalken die experimentelle Unsicherheit der Linienpositionen angedeutet.

Eine genaue Betrachtung der mit dieser Radialkopplung berechneten Termenergien ergibt jedoch, daß die Differenz von Beobachtung und Rechnung mit zunehmender Ener-

6. Spektroskopie des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

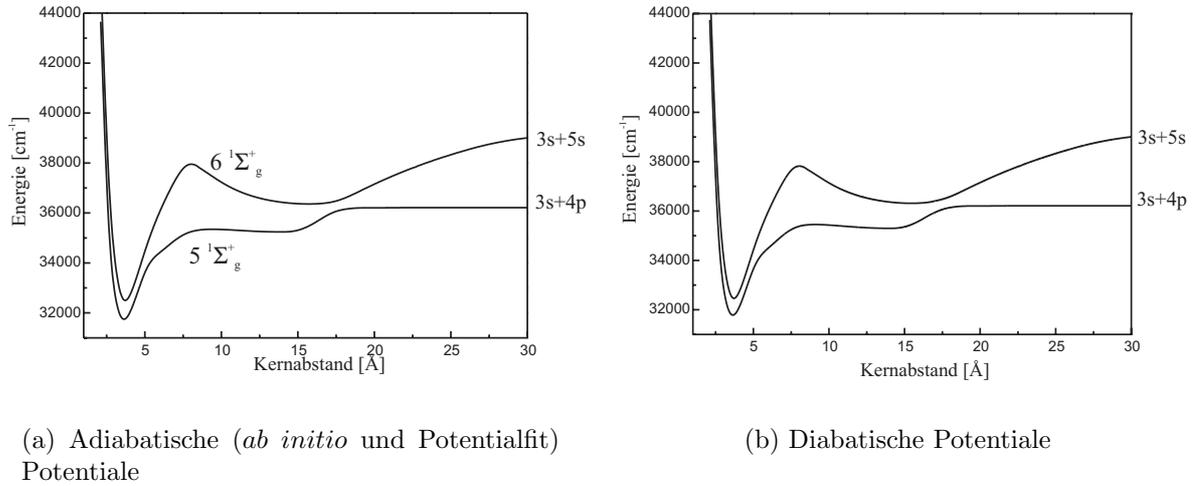


Abbildung 6.19.: Potentiale des $5^1\Sigma_g^+$ und $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands vor (a) und nach (b) der Transformation von der adiabatischen in die diabatische Darstellung unter Verwendung der gleichen Radialkopplung wie bei der in Abbildung 6.17 gezeigten Rechnung.

gie größer wird. Daher wurde zunächst überprüft, ob ohne Kopplung die mit der Fourier Grid-Methode berechneten Eigenenergien mit den im Rahmen des Potentialfits mit der Numerov-Methode berechneten Eigenenergien übereinstimmen. Dabei konnte unter Berücksichtigung der numerischen Genauigkeit keine Abweichung festgestellt werden. Abbildung 6.18 enthält die Differenz zwischen Experiment und Rechnung in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl sowohl für den Fall ohne (gefüllte Quadrate) als auch mit Kopplung (offene Quadrate). Auch nach Einführen einer Kopplung sind die Oszillationen in der Differenz von Beobachtung und Rechnung unverändert vorhanden. Die Kopplung führt stattdessen dazu, daß mit zunehmender Termenergie, die berechneten Werte gegenüber den beobachteten beinahe linear größer werden. Diesem linearen Abfall ist die aus dem Potentialfit stammende Oszillation überlagert, so daß für hohe Vibrationsniveaus die Abweichung zum Experiment das 10-fache des experimentellen Fehlers beträgt. Dieses Verhalten zeigt sich auch, wenn man die in Abbildung 6.16 gezeigte Rechnung mit dem Experiment vergleicht.

Die Kopplung führt dazu, daß die Linienpositionen schlechter als im Potentialfit reproduziert werden, obwohl die Radialkopplung schwach sein wird. Denn wie in Abbildung 6.19 zu erkennen, kreuzen sich die durch die Transformation ins diabatische Bild erhaltenen Potentiale nicht. Die Amplitude der hier verwendeten Radialkopplung ist im

Vergleich zu der in Abbildung 3.3 gezeigten Beispielrechnung kleiner, bei gleichzeitig größerem Abstand zwischen den beiden adiabatischen Potentialen. Denn durch den Potentialfit mit der um $-1 v_6$ verschobenen Zuordnung, liegt das Minimum des zweiten Potentialminimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands energetisch höher. Die Potentiale sind hier im Gegensatz zur Abbildung 3.3 in spektroskopischen Einheiten gegeben. Die verwendete Radialkopplung führt nach der Transformation auf eine Kopplung V_{12} im diabatischen Bild an der Position $R_K = 32, 3a_0$ von 50 cm^{-1} , während V_{12} bei der Beispielrechnung in Abschnitt 3.2 bei einem Wert von 180 cm^{-1} lag. Trotz der Kopplung verhalten sich die transformierten Potentiale also eher adiabatisch als diabatisch.

Ersetzt man den langreichweitigen Teil des $5^1\Sigma_g^+$ -Zustands durch einen Dispersionsansatz, wobei die Terme proportional zu R^{-3} und R^{-6} verwendet wurden, so ändert sich dies Verhalten nicht. Beim Anpassen der Radialkopplung ist es nicht gelungen Parameter zu finden, die die Linienbreiten und -positionen besser wiedergeben als die in Abbildung 6.17 gezeigten. Sowohl die Beschreibung der Breiten als auch der Termenergien zeigen größere Abweichungen als bei Verwendung des unveränderten *ab initio*-Potentials für den $5^1\Sigma_g^+$ -Zustand.

In Kapitel 6.3 ist erwähnt worden, daß es möglich war mit einer um zwei bzw. drei Vibrationsniveaus Richtung Minimum verschobenen Zuordnung jeweils ein Potential mit guter Qualität $\sigma < 2$ zu bestimmen. Es wurden auch mit diesen Potentialen für das zweite Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands Linienbreiterechnungen durchgeführt. Dabei konnten für die Radialkopplung kein Satz von Parametern gefunden werden, der die Linienbreiten genauso gut reproduziert wie die in Abbildung 6.17 gezeigte Rechnung. Die Abweichung von den beobachteten Linienbreiten nimmt mit der Verschiebung der Zuordnung zu, während die Beschreibung der Linienposition in beiden Fällen etwa den in Abbildung 6.18 gezeigten Daten entspricht. Insgesamt läßt sich also feststellen, daß das Potential, das auf der um ein Vibrationsquant verschobenen Zuordnung beruht, mit dem bislang untersuchten Parameterbereich für die Radialkopplung die experimentellen Beobachtungen am besten reproduzieren kann.

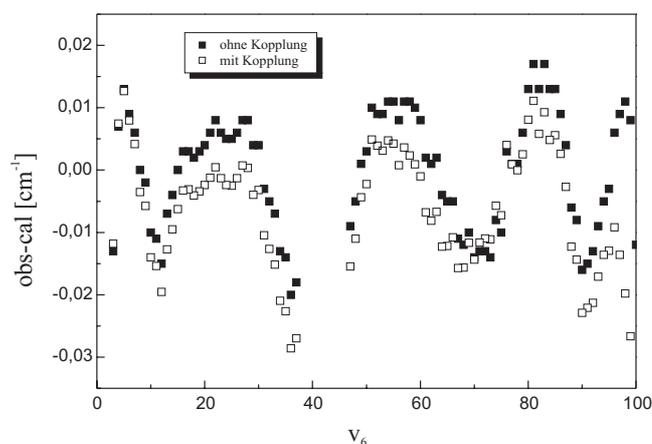
Durch die in Abschnitt 3.2 beschriebene Methode ergibt sich keine eindeutige Lösung für die Radialkopplung. Daher wurde für die Berechnung der Linienbreiten neben der oben beschriebenen schwachen Kopplung auch ein anderer Bereich von Parametern für die Radialkopplung getestet, so daß die Transformation in die diabatische Darstellung diabatischen Potentiale mit einer Kreuzung ergibt. Um dies zu erreichen, ist bei Verwendung des Potentials aus Tabelle 6.2 die Amplitude der Kopplung bei den obigen,

festgehaltenen Parametern für die Breite und Position etwa um den Faktor 4 zu erhöhen. Paßt man davon ausgehend, die anderen Parameter und auch die Amplitude an die beobachteten Linienbreiten an, so ergibt sich für $A = 0,75 \text{ a}_0^{-1}$, $R_K = 31,7 \text{ a}_0$ und $w = 1,5 \text{ a}_0$ eine gute Übereinstimmung bezüglich der Positionen der Minima und Maxima der Linienbreitenoszillation. Die Amplitude der Maxima kann jedoch nur an einer Stelle das Experiment korrekt beschreiben. Bei energetisch tiefer (bzw. höher) gelegenen Maxima der Linienbreitenvariation ist die berechnete maximale Amplitude zu klein (bzw. zu groß). Mit dieser Radialkopplung zeigen sich für die beobachteten und berechneten energetischen Positionen der Linien große Abweichungen. Wie im Fall schwacher Kopplung steigt die Differenz von Beobachtung und Rechnung mit zunehmender Termenergie allerdings wesentlich schneller an. Für Vibrationsniveaus $v_6 > 65$ liegen die berechneten Eigenenergien schon 1 cm^{-1} oberhalb der beobachteten. Bei noch stärkerer Kopplung werden die Abweichungen in der Linienposition noch größer.

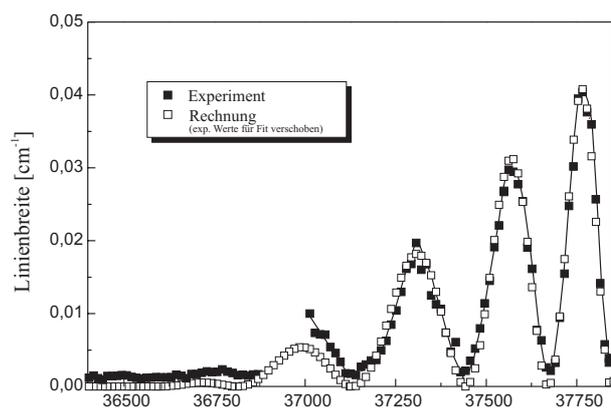
Da insgesamt die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse mit der verwendeten Zwei-Zustandsnäherung nicht innerhalb der Fehler möglich ist, stellt sich die Frage, ob ein weiterer Zustand, der z.B. aufgrund der Rotation ankoppelt, berücksichtigt werden muß. Ein Vergleich der beobachteten Linienbreiten für das Vibrationsniveau $v_6 = 77$ in Abhängigkeit der Rotationsquantenzahl J_6 mit den berechneten Breiten gibt jedoch keinen Hinweis darauf. Die in der Abbildung 6.6 durch offene Quadrate dargestellten berechneten Linienbreiten, wobei das Potential und die Parameter für die Radialkopplung wie in Abbildung 6.17 verwendet wurden, geben die Rotationsabhängigkeit der Linienbreite gut wieder. Die Position des Minimum in der Linienbreite stimmt in Experiment und Rechnung überein. Allerdings geht die berechnete Prädissoziationsbreite praktisch auf Null zurück, da die Linie aber experimentell beobachtet worden ist, muß die Prädissoziationsbreite größer als Null sein. Bei der beobachteten Breite gehen jedoch noch weitere Verbreiterungsmechanismen als die Prädissoziation ein.

Insgesamt scheint es sinnvoll zu sein, im Modell zweier gekoppelter Zustände eine schwache Radialkopplung wie bei der in Abbildung 6.17 gezeigten Rechnung anzunehmen, da in diesem Fall sowohl die Linienbreiten als auch ihre Positionen bislang am besten mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen.

Durch die experimentelle Beobachtung werden Linienpositionen bestimmt, die zum kompletten gekoppelten System gehören. Die Bestimmung des analytischen Potentials für einen einzelnen Zustand ist ein Zwischenschritt zur theoretischen Beschreibung des Systems. Durch die Kopplung werden die Eigenenergien zu größeren Energien verscho-



(a) Abhängigkeit der Differenz von beobachteten und berechneten Niveaus ohne Kopplung (gefüllte Quadrate) und mit Kopplung (offene Quadrate)



(b) Beobachtete (gefüllte Quadrate) und berechnete (offene Quadrate) Linienbreiten für $J_6 = 9$

Abbildung 6.20.: Vergleich von beobachteter und berechneter Linienposition und -breite bei Verwendung von künstlich verschobenen gemessenen Energien für den Potentialfit. Parameter der Radialkopplung: $A = 0,16 a_0^{-1}$, $R_K = 32,1 a_0$ und $w = 0,7 a_0$

ben, wobei die Verschiebung, wie oben erwähnt, linear von der Energie abhängt. Daher wurden entsprechend der Radialkopplung, die die Linienbreitenvariation am besten beschreibt (siehe Abbildung 6.17, die zugehörige Verschiebung zeigt Abbildung 6.18), die Meßwerte künstlich verändert. Da die Kopplung zu einer positiven Energieverschiebung

führt, wurden also die Meßwerte, die in den Potentialfit eingehen, zu niedrigeren Energien entsprechend des linearen Zusammenhangs verschoben. Mit diesen Werten verändert sich die Fitqualität gegenüber den unverschobenen Meßwerten nur unwesentlich. Auch in diesem Fall, der in Abbildung 6.20(a) durch gefüllte Quadrate dargestellt ist, ist die Standardabweichung $\sigma = 2,1$ und die Differenz der beobachteten (veränderten) zu den berechneten Werten oszilliert wie in Abbildung 6.12 in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl. Verwendet man dieses "neue" Potential für die Berechnung von Linienbreiten und eine leicht veränderte Radialkopplung, so ergibt sich auch hier, wie in Abbildung 6.20(b) zu erkennen, eine gute Übereinstimmung von beobachteter und berechneter Linienbreite. Gleichzeitig zeigt die Differenz der tatsächlich beobachteten (d.h. unverschobenen) Energiepositionen zu den berechneten des gekoppelten Systems im wesentlichen nur die Oszillationen, die aus dem Potentialfit resultieren (siehe Abbildung 6.20(a), offene Quadrate). Die aus der Kopplung der beiden Zustände resultierende Abweichung bezüglich der Linienpositionen von Experiment und Rechnung ist damit deutlich kleiner als bei Verwendung des Potentials, das aus den unveränderten Meßwerten bestimmt wurde.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden langreichweitige Wechselwirkungen im Na₂-Molekül untersucht. Dabei beschäftigte sich ein Teil der Arbeit mit dem Zeemaneffekt asymptotischer Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustands, während in einem weiteren Teil ein höher angeregter Zustand mit einem zweiten Minimum bei großen Kernabständen, das aufgrund einer ionisch-kovalenten Wechselwirkung existiert, Gegenstand der Untersuchungen war.

Zeemanuntersuchungen an der Asymptote 3s+3s

Für die Beobachtung des Zeemaneffekts an der Asymptote 3s+3s konnte auf ein bestehendes 3-Laser-Experiment [Elbs 1998] zur Spektroskopie der letzten gebundenen Vibrationsniveaus des $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustands aufgebaut werden. Durch Hinzunahme eines externen Magnetfelds konnte der Zeemaneffekt des vorletzten Vibrationsniveaus $v''_X = 64$ des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands für die Drehimpulse $l = 0$ bis 3 bis zu einem Magnetfeld von 2800 G detailliert untersucht werden. Die Kopplung dieses Singulett-niveaus mit einem energetisch höher gelegenen Triplett-niveau führt zu einer vermiedenen Kreuzung zwischen diesen Niveaus, wobei sich ein unterschiedliches Verhalten von Niveaus mit geradem und ungeradem Drehimpuls zeigte. Aufgrund der hohen Triplettbeimischung des letzten Niveaus $v''_X = 65$, das nur dicht unterhalb der $3s(f_a = 1)+3s(f_b = 1)$ -Asymptote liegt, konnte dessen Magnetfeldabhängigkeit mit dem verwendeten singulett-sensitiven Anregungsschema nur bis 300 G vermessen werden. Der hier beobachtete, relativ starke Zeemaneffekt hängt fast linear vom Magnetfeld ab.

Die Beobachtung des Zeemaneffekts dieser schwach gebundenen Grundzustandsniveaus gibt Aufschluß über die Kopplung von Singulett- und Triplettmannigfaltigkeit in einem äußeren Magnetfeld, zu dessen theoretischer Beschreibung die Lösung von gekoppelten Kanalgleichungen erforderlich ist. Die in Zusammenarbeit mit E. Tiesinga (NIST Gaithersburg/ USA) durchgeführten Rechnungen, in die präzise Molekülpotentiale für

den $X^1\Sigma_g^+$ - und $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand eingehen, zeigen eine sehr gute, quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Daher erlaubt das verwendete Modell auch Stöße zwischen zwei kalten Na-Atomen in einem Magnetfeld zu berechnen und somit genaue Vorhersagen über magnetfeld-induzierte Feshbach-Resonanzen zu machen. Die bislang experimentell beobachteten Feshbach-Resonanzen stimmen mit diesen Rechnungen überein, d.h. die Qualität der Berechnungen ist mindestens ebenso gut wie die Messungen.

Durch das externe Magnetfeld ändert sich die Singulett-Triplett-Mischung, was sich im Experiment dadurch äußert, daß das Niveau $v_X'' = 65$ für größere Magnetfelder nicht mehr beobachtet werden konnte. Daher sollten sich andererseits oberhalb der $3s(f_a = 1) + 3s(f_b = 1)$ -Asymptote im Kontinuum nahezu magnetfeldunabhängige Resonanzen, d.h. Resonanzen mit Singulettcharakter, ergeben. Die dazu durchgeführten Rechnungen ergaben, daß diese Resonanzen experimentell beobachtbar sein sollten, womit sich eine Möglichkeit eröffnet, die reine Singulettstreuränge bestimmen zu können.

Das zweite Minimum des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

Für die Beobachtung des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands wird das dritte Laserfeld nicht wie bei dem Experiment am Grundzustand dazu verwendet, um startend vom $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand energetisch tiefer, sondern höher liegende Zustände spektroskopisch zu untersuchen. Da die Niveaus des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands, der zu der Asymptote $3s+5s$ korreliert, zu der Asymptote $3s+4p$ prädissoziieren können, wurde durch die Detektion der atomaren Fluoreszenz $4p \rightarrow 3s$ ein sensitiver und praktisch untergrundfreier Nachweis dieser Niveaus erstmals experimentell möglich. Auf diese Weise konnten fast alle Vibrationsniveaus dieses bis dahin nur theoretisch untersuchten äußeren Minimums, das sich bei großen Kernabständen befindet, beobachtet werden. Zusätzlich konnten auch einige Niveaus oberhalb der Barriere dieses Doppelminimumpotentials registriert werden. Die gemessenen Linienbreiten, aus denen sich direkt die Prädissoziationslebensdauer der Niveaus ableiten läßt, zeigen in Abhängigkeit der Termenergie ein oszillierendes Verhalten zwischen 30 MHz und einigen GHz.

Ein System aus zwei gekoppelten Kanälen, wobei die Kopplung zwischen den Kanälen modelliert wird, dient dazu, die beobachteten Linienbreiten in Zusammenarbeit mit P. Pellegrini und O. Dulieu (Laboratoire Aimé Cotton, Orsay/Frankreich) theoretisch zu beschreiben. Mit einem aus den experimentellen Daten bestimmten Potential für das

äußere Minimum und einer geeigneten Wahl für die Radialkopplung ist es möglich, die Linienbreiten in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen. Allerdings zeigen die berechneten Linienpositionen sowohl im Potentialfit als auch in der Rechnung des gekoppelten Systems Abweichungen die außerhalb des experimentellen Fehlers liegen.

Da jedoch die absolute Zuordnung der Vibrationsniveaus des zweiten Minimums nicht eindeutig festliegt, wären weitere Experimente mit einem geeigneten Laser zur Festlegung der Zuordnung hilfreich. Denn bei einer eindeutigen Zuordnung reduziert sich das Problem darauf für dieses Potential eine geeignete Kopplung zu finden, die vielleicht auch eine andere Form, als die hier verwendete um einen Kernabstand lokalisierte, haben könnte. Um die Zuordnung zu überprüfen, könnten an mehr als einem Niveau des zweiten Minimums Linienintensitäten bei Variation des Zwischenniveaus im A -Zustand erfolgen. Da die niedrigsten Niveaus des zweiten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands wenig prädissoziieren oder vielleicht sogar bezüglich der Prädissoziation stabil sind, muß ein Experiment zur Beobachtung von Niveaus unterhalb der in dieser Arbeit gemessenen Niveaus einen anderen Nachweis verwenden. Bei ausreichenden Rabifrequenzen könnte als Nachweis, ähnlich wie bei dem Experiment am Grundzustand, auch der Rückgang der Fluoreszenz aus dem A -Zustand bei Anregung eines Niveaus im $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand dienen.

Hinsichtlich der Erzeugung kalter Moleküle durch Photoassoziation kalter Atome wird durch dieses Experiment deutlich, daß es bei der Suche nach geeigneten Schemata Wege gibt, bei denen die Verluste durch Prädissoziation zu groß sind. Es lassen sich aber auch Rotationsvibrationsniveaus finden, die relative geringe Verluste aufweisen. Von besonderem Interesse im Hinblick auf kalte Moleküle sind Niveaus nahe der Barriere, die durch den Tunneleffekt in beiden Potentialminima, also auch bei kleinen Kernabständen, eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben. Um solche Niveaus korrekt beschreiben zu können, ist auch die Kenntnis des inneren Potentialminimums bis zur Barriere erforderlich. Anschluß an vorhandene Messungen für das erste Minimum, die energetisch etwa bis zum Minimum des zweiten Potentialminimums und bis zu einer Vibrationsquantenzahl $v = 39$ reichen, ließe sich durch Präparation von geeigneten Zwischenniveaus im A -Zustand mit anschließender Anregung am inneren Umkehrpunkt in den $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand erreichen. So sollte z.B. der Franck-Condon-Faktor für einen Übergang von $v'_A = 40$ zu dem Niveau $v = 40$ des ersten Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands mit $\approx 8\%$ ausreichend groß sein. Die zur Anregung benötigte Wellenlänge liegt mit etwa 565 nm in einem Bereich, der mit Farbstofflasern erreicht werden kann. Bei einem Molekülstrahlexperiment ist auch hier, um das Zwischenniveau $v'_A = 40$ zu besetzen,

zunächst ein Franck-Condon-Pumpschritt nötig. Da die tiefgebundene Niveaus des ersten Minimums nicht prädissoziieren, muß ein modifizierter Nachweis eingesetzt werden. Eine Möglichkeit wäre die in der Frequenz gegenüber dem Anregungslaser verschobene Fluoreszenz zurück in den A -Zustand mit geeigneter Filterung oder bei ausreichenden Rabi-Frequenzen auch hier den Rückgang der Fluoreszenz aus dem A -Zustand zu detektieren.

Ausblick

Neben dem bereits diskutierten Ausblick der sich direkt an diese Arbeit anschließt, wie die Messung von Resonanzen im Kontinuum mit Magnetfeld zur Bestimmung der Singulett-Streulänge und die weitere Charakterisierung des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands, bietet der hier verwendete Zugang zu den langreichweitigen Wechselwirkungen noch weitere Perspektiven.

Das in dieser Arbeit durchgeführte Experiment an der Grundzustandsasymptote $3s+3s$ gab Aufschluß über kalte Stöße in einem externen Magnetfeld. Aber auch andere externe Felder wie ein nah-resonantes Laserfeld [Fedichev u. a. 1996], ein elektrisches Feld [Marinescu und You 1998] oder ein Radiofrequenz-Feld [Moerdijk u. a. 1996] können Stößeigenschaften wie z. B. die Streulänge beeinflussen. Wie im Fall eines Magnetfelds ist genaue Kenntnis der Abhängigkeit von diesen Felder nötig, um Stößeigenschaften gezielt zu manipulieren und dem Experiment anzupassen. Dabei könnte sich je nach Anforderung ein Laserfeld zur Manipulation besonders gut eignen, da sich dies bei der Durchführung des Experiments günstiger als ein Magnetfeld erweisen könnte. Eine durch ein Laserfeld induzierte Feshbach-Resonanz konnte in einem Photoassoziationsexperiment bereits nachgewiesen werden [Fatemi u. a. 2000 b].

Eine Übertragung der hier verwendeten Anregungsschemata zur Untersuchung langreichweitiger Wechselwirkungen ist auch auf andere Moleküle realisierbar. Dabei eignet sich sicherlich die Übertragung auf andere Alkali-Systeme, da hier analoge Pumpschemata möglich sein sollten. Da bei den verschiedenen Alkali-Metall-Atomen und -molekülen die Stärke der diversen Wechselwirkungen unterschiedlich ist, ergeben sich neue Aspekte für die Untersuchungen. So ist z.B. im Lithium und Kalium die Hyperfeinstruktur kleiner als im hier untersuchten Natrium.

Andere Alkali-Metalle haben außerdem mehr als ein natürliches Isotop, wie z.B. Kalium mit den drei Isotopen ^{39}K , ^{40}K und ^{41}K . Damit besteht auch die Möglichkeit he-

teronukleare Moleküle, die dann aufgrund der verstimzten Dipol-Dipol-Wechselwirkung ein anderes Verhalten aufweisen können, sehr genau zu untersuchen. Das fermionische Isotop ^{40}K des Kaliums dürfte für ein Molekülstrahlexperiment allerdings nicht in ausreichender Menge vorhanden sein, um ein Mischisotop bestehend aus einem Fermion und einem Boson zu beobachten. Für eine solche Analyse bietet sich Lithium mit einem fermionischen (^6Li) und einem bosonischen (^7Li) Isotop an. Dieses heteronukleare Molekül ($^6\text{Li}^7\text{Li}$) konnte in einem Photoassoziationsexperiment beobachtet werden [Schlöder u. a. 2001].

Die Untersuchung langreichweitiger Wechselwirkungen von heteronuklearen Molekülen, die aus zwei verschiedenen Atomen und nicht nur aus zwei verschiedenen Isotopen bestehen, kann hilfreich sein, wenn die Methode des sympathetischen Kühlens angewendet werden soll. Denn die Größe des Stoßquerschnitts ist entscheidend, ob diese Methode erfolgreich angewendet werden kann. Das sympathetische Kühlen war von entscheidender Bedeutung bei der Realisation eines Bose-Einstein-Kondensats aus Kalium-Atomen [Modugno u. a. 2001].

Da die Erdalkalien für die Realisation eines optischen Frequenznormals (siehe z.B. [Zinner 1997]) verwendet werden, ist eine Untersuchung der langreichweitigen Wechselwirkungen auch in diesen Systemen von Interesse. Denn in diesem Fall ist eine genaue Kenntnis der Auswirkung von Stößen auf die Übergangsfrequenz entscheidend für die Genauigkeit des Frequenznormals wie anhand des auf einer Fontäne aus kalten Cäsium-Atomen basierenden Frequenzstandards deutlich wurde [Gibble und Chu 1993]. Aufgrund verbesserter Techniken bei der Laserkühlung von Erdalkalien [Katori u. a. 1999, Binnewies u. a. 2001] scheint es auch hier, wie bei den Alkalien, möglich zu sein, in das Regime der Quantenentartung vorzudringen. Der entscheidende Parameter für die Stabilität des Bose-Einstein-Kondensats, die Streulänge, ließe sich wie am Beispiel Natrium [Elbs u. a. 1999, Samuelis u. a. 2001] sehr präzise durch die Spektroskopie langreichweitiger Molekülpotentiale bestimmen. Dabei sollte die Analyse der Daten aufgrund des Kernspins Null für das jeweils häufigste Isotop (z.B. ^{40}Ca [Allard u. a. 2002]) und damit fehlender Hyperfeinstruktur vereinfacht sein.

A. Meßdaten der Zeemanmessungen an der Grundzustandsasymptote

Die Tabellen A.1 bis A.8 enthalten die Ergebnisse der Zeemanmessungen an $v''_X = 64$ für die Drehimpulse $l = 0$ bis 3. Die Linienpositionen sind im Fall gerader l relativ zu $v''_X = 64$, $l = 2$, $f = 2$ und im Fall ungerader l relativ zu $v''_X = 64$, $l = 3$, $f = 3$ in MHz angegeben. Den Spalten der Tabellen ist die jeweilige Projektion m_f auf die Magnetfeldachse zu entnehmen, sowohl für die "Singulett-" als auch die "Tripletlinien", die für $B = 0$ G zur Triplettmannigfaltigkeit ($v''_a = 14$) gehören. Zusätzlich ist auch für die zu negativen Energien verschobenen "Singulett-niveaus" von $v''_X = 64$ angegeben zu welcher Hyperfeinkomponente f die jeweiligen Zeemankomponenten für $B = 0$ G korrelieren. Wenn die Aufspaltung zwischen den einzelnen Zeemankomponenten kleiner als die experimentelle Auflösung ist, so sind im Kopf der Spalte alle m_f angegeben, die in der beobachteten Linie zu finden sind. Entsprechend sind die Tabellen A.9 und A.10, die die Ergebnisse für das Niveau $v''_X = 65$ für $l = 0$ und 2 relativ zu $v''_X = 65$, $l = 0$, $f = 2$ zeigen, aufgebaut. In diesem Fall entfallen jedoch die "Tripletlinien". Die experimentellen Fehler bei der Bestimmung der Linienposition (Kap. 5.3) und bei der Kalibration des Magnetfeldes (Kap. 4.3.4) sind jeweils in Klammern angegeben.

B [G]	$f = 0$	$f = 2$			
	$m_f = 0$	$m_f = +2$	$m_f = +1$	$m_f = 0$	$m_f = -1, -2$
0(7)	-1704(10)				-1554(10)
277(10)	-1695(15)				-1549(15)
457(10)	-1704(15)				-1550(15)
717(10)	-1730(15)				-1566(15)
808(10)	-1748(15)				-1570(15)
982(10)	-1781(15)	-1639(15)			-1596(15)
1067(10)	-1795(15)	-1678(15)			-1602(15)
1153(10)	-1813(15)	-1712(15)			-1613(15)
1234(10)	-1837(15)	-1751(15)	-1666(15)		-1621(15)
1396(10)	-1904(20)	-1861(20)	-1730(20)		-1650(20)
1549(10)	-2013(20)	-2013(20)	-1834(20)		-1703(20)
1622(10)	-2044(20)	-2098(20)	-1881(20)		-1723(20)
1692(10)	-2098(20)		-1960(20)		-1744(20)
1831(10)	-2227(20)		-2142(20)	-1877(20)	-1824(20)
1970(10)			-2409(20)		-1923(20)

Tabelle A.1.: Zeemanmessungen an dem "Singulettniveau" $v_X'' = 64$, $l = 0$. Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v_X'' = 64$, $l = 2$, $f = 2$ angegeben.

B [G]	$m_f = 0$	$m_f = +1$	$m_f = +2$	$m_f = -1$	$m_f = 0$	$m_f = -2$
2207(10)	-1298(20)		-1172(20)	-933(20)		
2320(10)	-1341(20)	-1237(20)	-1181(20)		-868(20)	
2429(10)						
2537(10)	-1411(20)	-1310(20)	-1200(20)		-1017(20)	-849(20)
2692(10)						
2835(10)						

Tabelle A.2.: Zeemanmessungen an $v_X'' = 64$, $l = 0$: In die Beobachtungsregion geschobene Triplettlinien. Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v_X'' = 64$, $l = 2$, $f = 2$ angegeben.

B[G]	$f = 1$		$f = 3$				
	$m_f = +1$	$m_f = 0, -1$	$m_f = -3$	$m_f = -2$	$m_f = -1$	$m_f = 0$	$m_f = +1, +2, +3$
0(7)		-2852(10)					-2579(10)
277(10)		-2871(15)					-2588(15)
456(10)		-2868(15)					-2586(15)
644(10)		-2872(15)					-2586(15)
717(10)		-2878(15)					-2579(15)
808(10)	-2919(15)	-2886(15)					-2580(15)
893(10)	-2941(15)	-2894(15)					-2587(15)
982(10)	-2963(15)	-2917(15)					-2586(15)
1067(10)	-2987(15)	-2923(15)					-2594(15)
1153(10)	-3013(15)	-2939(15)					-2605(15)
1234(10)	-3067(15)	-2967(15)	-2634(20)				-2589(20)
1396(10)	-3139(20)	-3014(20)	-2654(20)				-2571(20)
1549(10)	-3269(20)	-3065(20)	-2666(20)				-2566(20)
1622(10)		-3111(20)	-2673(20)				-2560(20)
1692(10)	-3426(20)	-3161(20)	-2712(20)				-2578(20)
1831(10)	-3607(20)	-3267(20)	-2721(20)				-2566(20)
1970(10)		-3459(20)	-2815(20)				-2581(20)
2090(10)				-2893(20)	-2951(20)	-2621(20)	-2567(20)
2207(10)			-2972(20)	-3033(20)		-2627(20)	-2568(20)
2320(10)						-2635(20)	-2563(20)
2429(10)						-2630(20)	-2546(20)
2537(10)						-2644(20)	-2553(20)

Tabelle A.3.: Zeemannmessungen an dem "Singulettniveau" $v_X'' = 64$, $l = 1$. Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v_X'' = 64$, $l = 3$, $f = 3$ angegeben.

B[G]	$m_f = -1$	$m_f = 0$	$m_f = +1$	$m_f = -2$	$m_f = -1$	$m_f = -3$
1970 (10)	-2170(20)	-2060(20)				
2090 (10)	-2324(20)	-2200(20)	-2119(20)	-1912(20)	-1730(20)	
2207 (10)	-2430(20)	-2287(20)	-2193(20)	-2097(20)	-1881(20)	-1642(20)
2320 (10)	-2479(20)	-2353(20)	-2244(20)		-1986(20)	
2429 (10)	-2501(20)	-2387(20)	-2281(20)		-2054(20)	-1956(20)
2537 (10)		-2406(20)	-2331(20)			-2096(20)

Tabelle A.4.: Zeemanmessungen an $v_X'' = 64$, $l = 1$: In die Beobachtungsregion geschobenen "Tripletlinien". Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v_X'' = 64$, $l = 3$, $f = 3$ angegeben.

B[G]	$f = 0$	$f = 2$		$f = 2$		
	$m_f = 0$	$m_f = +2$	$m_f = +1$	$m_f = 0$	$m_f = -1$	$m_f = -2$
0 (7)	-152(10)					0
277 (10)	-165(15)					-11(15)
457 (10)	-176(15)					-15(15)
717 (10)	-197(15)	-52(15)				-21(15)
808 (10)	-200(15)	-70(15)				-20(15)
982 (10)	-236(15)	-116(15)	-67(15)			-36(15)
1067 (10)	-265(15)	-159(15)	-95(15)			-57(15)
1153 (10)	-287(15)	-199(15)	-124(15)			-69(15)
1234 (10)	-311(15)	-242(15)	-138(15)			-75(15)
1396 (10)	-391(20)	-391(20)	-226(20)			-109(20)
1549 (10)	-502(20)	-575(20)	-355(20)			-177(20)
1622 (10)	-551(20)	-686(20)	-427(20)			-206(20)
1692 (10)	-601(20)	-820(20)	-508(20)			-227(20)
1831 (10)	-773(20)	-1101(20)	-773(20)	-408(20)		-324(20)
1970 (10)	-991(20)		-1071(20)	-605(20)		-442(20)
2090 (10)	-1157(20)		-1278(20)	-836(20)	-641(20)	-547(20)
2207 (10)					-823(20)	-724(20)

Tabelle A.5.: Zeemanmessungen an dem "Singulettniveau" $v_X'' = 64$, $l = 2$. Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v_X'' = 64$, $l = 2$, $f = 2$ angegeben.

A. Meßdaten der Zeemanmessungen an der Grundzustandsasymptote

B[G]	$m_f = 0$	$m_f = 1$	$m_f = 2$	$m_f = -1$	$m_f = 0$	$m_f = -2$
1692(10)			660(20)		1321(20)	
1831(10)	520(20)	520(20)	520(20)	1014(20)		
1970(10)	359(20)	432(20)	432(20)	820(20)	925(20)	1346(20)
2090(10)	268(20)	400(20)	404(20)	645(20)	796(20)	1136(20)
2207(10)	224(20)	333(20)	385(20)	536(20)	698(20)	968(20)
2320(10)	191(20)	304(20)	366(20)	461(20)	630(20)	827(20)
2429(10)	159(20)	274(20)	336(20)	393(20)	557(20)	723(20)
2537(10)	138(20)	255(20)	319(20)	346(20)	508(20)	644(20)
2692(10)	113(20)	216(20)	290(20)		451(20)	539(20)
2835(10)	98(20)	208(20)	268(20)		417(20)	481(20)

Tabelle A.6.: Zeemanmessungen an $v_X'' = 64$, $l = 2$: In die Beobachtungsregion geschobene "Tripletlinien". Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v_X'' = 64$, $l = 2$, $f = 2$ angegeben.

B[G]	$m_f = -1$	$m_f = 0$	$m_f = +1$	$m_f = -2$	$m_f = -1$	$m_f = -3$
1622(10)	800(20)				1374(20)	
1692(10)			689(20)	1082(20)	1211(20)	
1831(10)			505(20)	830(20)	1015(20)	1359(20)
1970(10)	200(20)	337(20)	425(20)	624(20)	803(20)	1118(20)
2090(10)	126(20)	266(20)	361(20)	420(20)	660(20)	850(20)
2207(10)	82(20)	209(20)	311(20)		555(20)	690(20)
2320(10)		182(20)		270(20)	482(20)	571(20)
2429(10)		143(20)		216(20)	418(20)	
2537(10)		118(20)		176(20)	363(20)	

Tabelle A.7.: Zeemanmessungen an $v_X'' = 64$, $l = 3$: In die Beobachtungsregion geschobene "Tripletlinien". Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v_X'' = 64$, $l = 3$, $f = 3$ angegeben.

B[G]	$f = 1$			$f = 3$			
	$m_f = +1$	$m_f = 0$	$m_f = -1$	$m_f = -2$	$m_f = -3$	$m_f = 0$	$m_f = +1, +2, +3$
0(7)			-300(10)				0
277(10)			-295(15)				-4(15)
456(10)			-316(15)				-2(15)
644(10)			-323(15)				-1(15)
717(10)			-337(15)				-8(15)
808(10)	-385(15)		-344(15)				-5(15)
893(10)	-402(15)		-351(15)				1(15)
982(10)	-433(15)		-370(15)				-6(15)
1067(10)	-464(15)		-375(15)				5(15)
1153(10)	-529(15)		-414(15)				-6(15)
1234(10)	-568(15)		-433(15)				2(15)
1396(10)	-699(20)		-504(20)		-81(20)		3(20)
1549(10)	-833(20)		-587(20)		-106(20)		2(20)
1622(10)	-927(20)		-633(20)		-116(20)		26(20)
1692(10)	-1045(20)		-705(20)		-147(20)		23(20)
1831(10)	-1305(20)		-857(20)		-235(20)		19(20)
1970(10)	-1640(20)		-1027(20)		-338(20)		10(20)
2090(10)		-1406(20)	-1249(20)	-509(20)	-421(20)	-50(20)	20(20)
2207(10)					-567(20)	-51(20)	13(20)
2320(10)						-54(20)	30(20)
2429(10)						-66(20)	32(20)
2537(10)						-75(20)	25(20)

Tabelle A.8.: Zeemanmessungen an dem "Singulettniveau" $v_X'' = 64$, $l = 3$. Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v_X'' = 64$, $l = 3$, $f = 3$ angegeben.

A. Meßdaten der Zeemanmessungen an der Grundzustandsasymptote

B[G]	$f = 0$		$f = 2$			
	$m_f = 0$	$m_f = +2$	$m_f = +1$	$m_f = 0$	$m_f = -1$	$m_f = -2$
0 (7)	-85 (10)	0	0	0	0	0
62 (10)	-97 (15)	-56 (15)		-15 (15)	21 (15)	65 (15)
72 (10)	-108 (15)	-73 (15)		-25 (15)	20 (15)	70 (15)
80 (10)	-92 (15)	-92 (15)		-17 (15)	28 (15)	79 (15)
88 (10)	-99 (15)	-99 (15)		-18 (15)	33 (15)	90 (15)
96 (10)	-80 (15)	-130 (15)		-11 (15)	46 (15)	105 (15)
104 (10)	-91 (15)	-144 (15)		-22 (15)	43 (15)	106 (15)
112 (10)	-96 (15)	-158 (15)		-20 (15)	42 (15)	108 (15)
121 (10)	-96 (15)	-167 (15)		-23 (15)	50 (15)	121 (15)
129 (10)	-109 (15)	-189 (15)		-36 (15)	43 (15)	126 (15)
140 (10)	-110 (15)	-191 (15)		-29 (15)	53 (15)	136 (15)
149 (10)	-107 (15)	-199 (15)		-31 (15)	60 (15)	151 (15)
159 (10)	-125 (20)	-229 (20)		-36 (20)	57 (20)	149 (20)
171 (10)	-140 (20)	-254 (20)		-53 (20)	47 (20)	151 (20)
177 (10)	-138 (20)	-262 (20)		-54 (20)	52 (20)	157 (20)
188 (10)	-133 (20)			-66 (20)	46 (20)	151 (20)
200 (10)	-144 (20)			-83 (20)	39 (20)	156 (20)
208 (10)	-137 (20)		-196 (20)	-74 (20)	51 (20)	169 (20)
219 (10)	-148 (20)		-211 (20)	-70 (20)	57 (20)	181 (20)
229 (10)	-144 (20)		-221 (20)	-84 (20)	51 (20)	173 (20)
240 (10)						181 (20)
248 (10)	-169 (20)		-256 (20)			
258 (10)	-183 (20)					172 (20)
268 (10)	-193 (20)				27 (20)	

Tabelle A.9.: Zeemanmessungen an $v''_X = 65$, $l = 0$. Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v''_X = 65$, $l = 0$, $f = 2$ angegeben.

B[G]	$m_f = +2$	$m_f = +1$	$m_f = 0$	$m_f = -1$	$m_f = -2$
0 (7)	389 (10)	389(10)	389 (10)	389 (10)	389 (10)
62 (10)			347 (15)	409 (15)	462 (15)
72 (10)			342 (15)	409 (15)	463 (15)
80 (10)			348 (15)	425 (15)	483 (15)
88 (10)			352 (15)	436 (15)	496 (15)
96 (10)	244 (20)		354 (15)		510 (15)
104 (10)			352 (15)	436 (15)	506 (15)
112 (10)			341 (15)	438 (15)	515 (15)
121 (10)			340 (15)	440 (15)	529 (15)
129 (10)			336 (15)	453 (15)	532 (15)
140 (10)			349 (15)	453 (15)	554 (15)
149 (10)		247 (20)	341 (15)	452 (15)	556 (15)
159 (10)		233 (20)	330 (20)	461 (20)	566 (20)
171 (10)			319 (20)	452 (20)	567 (20)
177 (10)			324 (20)	457 (20)	579 (20)
188 (10)			304 (20)	451 (20)	570 (20)
200 (10)			296 (20)	446 (20)	
208 (10)			302 (20)	451 (20)	586 (20)
219 (10)			296 (20)	464 (20)	600 (20)
229 (10)			296 (20)	449 (20)	593 (20)
240 (10)			271 (20)	438 (20)	589 (20)
248 (10)			263 (20)	435 (20)	600 (20)
258 (10)			249 (20)	422 (20)	592 (20)
268 (10)			239 (20)	425 (20)	614 (20)

Tabelle A.10.: Zeemanmessungen an der Shape-Resonanz $v_X'' = 65$, $l = 2$. Linienpositionen sind relativ zur feldfreien Position von $v_X'' = 65$, $l = 0$, $f = 2$ angegeben.

B. Grundzustandspotentiale

Die Tabellen B.1 bis B.3 enthalten die für die Simulationen in Kapitel 5.3 und 5.4 verwendeten Potentialparameter für den $X^1\Sigma_g^+$ - und den $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands nach [Tiemann 2000 a]. Die Bestimmung der Potentiale ist in Kapitel 2.2 bzw. in [Samuelis u. a. 2001] zu finden.

R_e	5,09110000 Å	R_i	4,40 Å
R_a	9,00Å	b	-0,2
A_i	0,595700295E+04 cm ⁻¹	B_i	0,71801075E-01 Å ⁻¹
C_{12}	0,2853583E+12 cm ⁻¹ Å ¹²	C_{14}	-0,2859594E+14 cm ⁻¹ Å ¹⁴
D	6022,03976E+00 cm ⁻¹		
a_0	5849,331494300000E+00	a_1	-0.694500760128302659E+02
a_2	0,184374588067099035E+04	a_3	-0.857720735334105711E+03
a_4	-0,176231976725804407E+04	a_5	-0.201435756613776211E+05
a_6	0,599524180039276325E+05	a_7	-0.460157084429315582E+05

Tabelle B.1.: Parameter für das Potential des $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand. Die Dimension der a_i ist cm⁻¹. Der b Parameter ist dimensionslos. Um das Potential numerisch korrekt zu beschreiben, sind die Koeffizienten mit achtzehn Stellen angegeben. Dies spiegelt nicht die Genauigkeit wider, mit der das Potential die experimentellen Eigenenergien wiedergibt.

R_e	3,07857466 Å	R_i	2,24 Å
R_a	9,00 Å	b	-0,4
A_i	0,503545241E+04 cm ⁻¹	B_i	0,29073876E+01 Å ⁻¹
C_{12}	0,3843216E+12 cm ⁻¹ Å ¹²	C_{14}	-0,2232341E+14 cm ⁻¹ Å ¹⁴
D	6022,03976E+00 cm ⁻¹		
a_0	0,0000000000E+00	a_1	-0,149002441154628151E+01
a_2	0,147297313687108744E+05	a_3	0,121477594603700909E+05
a_4	0,941116851679288857E+03	a_5	-0,989747692800168079E+04
a_6	-0,894429408296810652E+04	a_7	-0,276236600872660565E+05
a_8	-0,255627714845453796E+06	a_9	0,226169826385345892E+06
a_{10}	0,538843925734205171E+07	a_{11}	-0,510575613956866413E+07
a_{12}	-0,964363043009740412E+08	a_{13}	0,397842754718110561E+08
a_{14}	0,120638158560416675E+10	a_{15}	0,135115813749302983E+09
a_{16}	-0,105481785660651703E+11	a_{17}	-0,577602573660786533E+10
a_{18}	0,655110695059836960E+11	a_{19}	0,601611120896137314E+11
a_{20}	-0,291981622029539490E+12	a_{21}	-0,369890125462120117E+12
a_{22}	0,931341683729132202E+12	a_{23}	0,153825346765448828E+13
a_{24}	-0,207002754417737207E+13	a_{25}	-0,452860991462818945E+13
a_{26}	0,293752239181208057E+13	a_{27}	0,955650226913696289E+13
a_{28}	-0,176550075858049683E+13	a_{29}	-0,143185459100996895E+14
a_{30}	-0,222433768475411035E+13	a_{31}	0,147122134846837090E+14
a_{32}	0,640989986264004004E+13	a_{33}	-0,955519484920069531E+13
a_{34}	-0,688834959268847852E+13	a_{35}	0,312161800984062695E+13
a_{36}	0,377637982075348389E+13	a_{37}	0,242656918938222771E+11
a_{38}	-0,872613116534944336E+12	a_{39}	-0,236755791026801300E+12

Tabelle B.2.: Parameter für das Potential des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands. Die Dimension der a_i ist cm⁻¹. Der b Parameter ist dimensionslos.

C_6	0,7499052E+07 cm ⁻¹ Å ⁶	C_8	0,1509850E+09 cm ⁻¹ Å ⁸
C_{10}	0,4181980E+10 cm ⁻¹ Å ¹⁰	γ	5,504
A_{ex}	8690,0	B_{ex}	2,3250 Å ⁻¹

Tabelle B.3.: Dispersionskoeffizienten und Parameter der Austauschwechselwirkung, die sowohl für das Potential des $X^1\Sigma_g^+$ - als auch des $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands verwendet wurden. $A_{ex} \cdot R^\gamma$ und R haben die Einheit cm⁻¹ bzw. Å. [Derevianko u. a. 1999, Marinescu u. a. 1994, Hädinger u. a. 1996]

C. Spektroskopische Daten des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

Die Tabellen C.1 bis C.3 enthalten die gemessenen Termenergien der Niveaus des äußeren Minimums des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands in cm^{-1} bezogen auf $v_X = 0$, $J_X = 0$ des $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustands (siehe Abschnitt 6.2) sowie das verwendete Zwischenniveau im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Die Niveaus in Tabelle C.1 gehören alle zu den Rotationsquantenzahlen $J_6 = 9$ und 11, wobei es sich bei den letzten fünf mit einem * gekennzeichneten Niveaus nicht um Niveaus des äußeren Minimums handelt, sondern um Niveaus oberhalb der Barriere und damit Niveaus des gesamten Potentials. Bei dem Niveau oberhalb von $v_6 = 114$, dem keine Vibrationsquantenzahl zugeordnet worden ist, handelt es sich um die durch den Tunneleffekt (Abschnitt 6.1.3) zusätzlich beobachtete Linie. Tabelle C.2 enthält nur Niveaus mit $J_6 = 18$ und 20, während in Tabelle C.3 die Rotationsabhängigkeit des Vibrationsniveaus $v_6 = 77$ dargestellt ist. Die in den Tabellen verwendete Vibrationszuordnung ist wie im Kapitel 6.3 diskutiert nicht eindeutig festgelegt. Allerdings ist die dort bevorzugte Zuordnung gegenüber den Tabellenangaben in diesem Anhang um ein v_6 zu kleineren Vibrationquanten hin verschoben, so daß das niedrigste, beobachtete Niveau dann $v_6 = 3$ ist. Die in Klammern angegebenen Fehler sind Absolutfehler.

C.1. Termenergien des $6^1\Sigma_g^+$ -ZustandsTabelle C.1.: Daten $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand (J= 9 und 11)

Niveau v_6	Zwischenniveau v'_A	Energie [cm^{-1}] $J_6 = 9$	Energie [cm^{-1}] $J_6 = 11$
4	121	36403,130(5)	36403,385(5)
5	121	36415,742(5)	36416,000(5)
6	118	36428,478(5)	36428,738(5)
7	118	36441,331(5)	36441,594(5)
8	118	36454,304(5)	36454,569(5)
9	118	36467,379(5)	36467,646(5)
10	117	36480,557(5)	36480,826(5)
11	118	36493,818(5)	36494,089(5)
12	117	36507,168(5)	36507,442(5)
13	118	36520,594(5)	36520,869(5)
14	114	36534,103(5)	36534,380(5)
15	114	36547,678(5)	36547,956(5)
16	114	36561,317(5)	36561,598(5)
17	114	36575,017(5)	36575,300(5)
18	114	36588,771(5)	36589,055(5)
19	114	36602,577(5)	36602,862(5)
20	114	36616,433(5)	36616,720(5)
21	114	36630,335(5)	36630,623(5)
22	114	36644,277(5)	36644,567(5)
23	114	36658,258(5)	36658,549(5)
24	110	36672,271(5)	36672,563(5)
25	110	36686,315(5)	36686,608(5)
26	110	36700,389(5)	36700,684(5)
27	110	36714,491(5)	36714,787(5)
28	110	36728,618(5)	36728,914(5)
29	110	36742,764(5)	36743,062(5)
30	110	36756,926(5)	36757,225(5)

C. Spektroskopische Daten des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

Tabelle C.1.: Daten $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand (J= 9 und 11)

Niveau	Zwischenniveau	Energie [cm^{-1}]	Energie [cm^{-1}]
v_6	v'_A	$J_6 = 9$	$J_6 = 11$
31	110	36771,111(5)	36771,410(5)
32	110	36785,302(5)	36785,603(5)
33	110	36799,512(5)	36799,814(5)
34	110	36813,733(5)	36814,035(5)
35	110	36827,959(5)	36828,262(5)
36	110	36842,196(5)	36842,500(5)
37	110	36856,433(5)	36856,737(5)
38	110	36870,680(5)	36870,985(5)
48	103	37012,938(5)	37013,250(5)
49	103	37027,119(5)	37027,431(5)
50	103	37041,290(5)	37041,602(5)
51	103	37055,443(5)	37055,756(5)
52	103	37069,586(5)	37069,899(5)
53	103	37083,707(5)	37084,017(5)
54	103	37097,811(5)	37098,125(5)
55	103	37111,900(5)	37112,215(5)
56	103	37125,969(5)	37126,285(5)
57	103	37140,016(5)	37140,332(5)
58	103	37154,050(5)	37154,367(5)
59	103	37168,058(5)	37168,376(5)
60	100	37182,041(5)	37182,358(5)
61	100	37196,008(5)	37196,325(5)
62	100	37209,943(5)	37210,261(5)
63	100	37223,859(5)	37224,176(5)
64	100	37237,751(5)	37238,068(5)
65	100	37251,611(5)	37251,929(5)
66	100	37265,449(5)	37265,768(5)
67	100	37279,260(5)	37279,579(5)
68	100	37293,038(5)	37293,357(5)

Tabelle C.1.: Daten $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand (J= 9 und 11)

Niveau	Zwischenniveau	Energie [cm^{-1}]	Energie [cm^{-1}]
v_6	v'_A	$J_6 = 9$	$J_6 = 11$
69	100	37306,791(5)	37307,110(5)
70	100	37320,519(5)	37320,838(5)
71	100	37334,210(5)	37334,529(5)
72	100	37347,877(5)	37348,196(5)
73	100	37361,510(5)	37361,831(5)
74	100	37375,112(5)	37375,433(5)
75	100	37388,687(5)	37389,009(5)
76	100	37402,223(5)	37402,546(5)
77	100	37415,740(5)	37416,055(5)
78	100	37429,209(5)	37429,533(5)
79	100	37442,647(5)	37442,971(5)
80	98	37456,055(5)	37456,379(5)
81	98	37469,430(5)	37469,755(5)
82	98	37482,768(5)	37483,093(5)
83	98	37496,062(5)	37496,387(5)
84	98	37509,329(5)	37509,653(5)
85	98	37522,551(5)	37522,876(5)
86	98	37535,741(5)	37536,065(5)
87	98	37548,890(5)	37549,215(5)
88	95	37561,998(5)	37562,322(5)
89	95	37575,063(5)	37575,388(5)
90	95	37588,096(5)	37588,421(5)
91	95	37601,082(5)	37601,409(5)
92	95	37614,034(5)	37614,363(5)
93	95	37626,944(5)	37627,272(5)
94	95	37639,812(5)	37640,141(5)
95	95	37652,636(5)	37652,967(5)
96	95	37665,414(5)	37665,746(5)
97	95	37678,153(5)	37678,486(5)

C. Spektroskopische Daten des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

Tabelle C.1.: Daten $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand (J= 9 und 11)

Niveau	Zwischenniveau	Energie [cm ⁻¹]	Energie [cm ⁻¹]
v_6	v'_A	$J_6 = 9$	$J_6 = 11$
98	95	37690,843(5)	37691,177(5)
99	94	37703,489(5)	37703,820(5)
100	94	37716,088(5)	37716,422(5)
101	94	37728,632(5)	37728,965(5)
102	94	37741,120(5)	37741,454(5)
103	93	37753,559(5)	37753,892(5)
104	93	37765,940(5)	37766,276(5)
105	93	37778,265(5)	37778,603(5)
106	92	37790,530(5)	37790,869(5)
107	92	37802,733(5)	37803,074(5)
108	92	37814,878(5)	37815,222(5)
109	92	37826,947(5)	37827,294(5)
110	90	37838,949(5)	37839,303(5)
111	90	37850,854(5)	37851,208(5)
112	90	37862,651(5)	37863,008(5)
113	90	37874,291(5)	37874,655(5)
113	89	37874,293(5)	37874,658(5)
114	88	37884,883(8)	37885,764(8)
	88	37886,918(5)	37888,504(5)
115	89	37897,286(5)	37897,716(5)
116	89	37908,102(5)	37908,571(5)
117	89	37917,683(5)	37918,402(5)
118	88	37924,798(8)	37925,870(8)
119*	88	37933,033(5)	37933,794(5)
120*	88	37942,687(5)	37943,358(5)
121*	88	37952,286(5)	37952,991(5)
122*	88	37961,548(5)	37962,311(5)
123*	88	37970,787(5)	37971,552(5)

Tabelle C.2.: Daten $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand (J= 18 und 20)

Niveau	Zwischenniveau	Energie [cm^{-1}]	Energie [cm^{-1}]
v_6	v'_A	$J_6 = 18$	$J_6 = 20$
56	103	37127,865(5)	37128,454(5)
66	100	37267,357(5)	37267,950(5)
77	100	37417,679(5)	37418,274(5)
86	98	37537,680(5)	37538,279(5)
96	95	37667,407(5)	37668,019(5)
106	92	37792,569(5)	37793,201(5)
113	89	37876,465(5)	37877,131(5)
114	89	37887,943(6)	37888,636(6)
115	89	37899,433(5)	37900,634(5)
116	89	37910,863(5)	37911,744(5)

C. Spektroskopische Daten des $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands

Tabelle C.3.: Daten $6^1\Sigma_g^+$ -Zustand für $v_6=77$

Niveau $J_6 (v_6 = 77)$	Zwischenniveau $J'_A (v'_A = 100)$	Energie [cm^{-1}]
0	1	37415,043(5)
1	2	37415,053(5)
2	1	37415,088(5)
3	2	37415,130(5)
5	6	37415,269(5)
6	7	37415,362(5)
7	6	37415,470(5)
8	7	37415,593(5)
9	10	37415,742(5)
10	11	37415,886(5)
11	10	37416,057(5)
12	11	37416,240(5)
13	14	37416,443(5)
14	15	37416,654(5)
15	14	37416,888(5)
16	15	37417,136(5)
17	18	37417,398(5)
18	19	37417,679(5)
19	18	37417,967(5)
20	19	37418,274(5)

C.2. Kalibration von Zwischenniveaus

Tabelle C.4 enthält alle die im Rahmen dieser Arbeit mit Iodsättigungsspektroskopie durchgeführten Kalibrationen von Linien des $A - X$ -Systems, die neben vorhandenen Messungen nötig waren, um die Termenergien der Niveaus des äußeren Minimums des $6\ ^1\Sigma_g^+$ -Zustands zu bestimmen. Auch hier sind die angegebenen Fehler Absolutfehler.

Tabelle C.4.: Kalibrierte Übergänge im $A - X$ -System

Übergang	Frequenz [cm^{-1}]
88 - 24 P(11)	18675,5564(3)
88 - 24 P(20)	18652,3651(3)
89 - 24 P(11)	18716,5382(3)
89 - 25 P(11)	18598,6813(3)
89 - 24 P(20)	18693,0281(3)
90 - 25 P(11)	18638,2913(3)
90 - 25 P(20)	18614,8515(3)
92 - 25 P(11)	18713,3887(3)
92 - 25 P(20)	18689,2928(3)
93 - 25 P(11)	18748,8733(3)
93 - 25 P(20)	18724,4468(3)
93 - 26 P(11)	18632,9973(3)
94 - 26 P(11)	18667,1135(3)
94 - 25 P(20)	18758,2289(3)
95 - 24 P(11)	18933,5973(3)
95 - 25 P(11)	18815,7446(3)
95 - 26 P(11)	18699,8685(3)
95 - 26 P(20)	18675,1755(3)
95 - 27 P(11)	18586,0114(3)
98 - 27 P(11)	18676,2790(3)
98 - 27 P(20)	18650,9976(3)
100 - 24 P(20)	19050,4609(3)
100 - 25 P(20)	18932,9970(3)
100 - 26 P(20)	18817,5212(3)
100 - 27 P(2)	18741,7427(3)

Tabelle C.4.: Kalibrierte Übergänge im $A - X$ -System

Übergang	Frequenz [cm^{-1}]
100 - 27 P(3)	18741,1414(3)
100 - 27 R(2)	18742,0867(3)
100 - 27 P(7)	18736,9812(3)
100 - 27 P(8)	18735,5018(3)
100 - 27 P(9)	18733,8469(3)
100 - 27 R(9)	18735,2428(3)
100 - 27 P(11)	18730,0116(3)
100 - 27 R(10)	18733,5586(3)
100 - 27 P(12)	18727,8307(3)
100 - 27 R(11)	18731,6980(3)
100 - 27 P(13)	18725,4741(3)
100 - 27 R(13)	18727,4509(3)
100 - 27 P(15)	18720,2356(3)
100 - 27 P(16)	18717,3538(3)
100 - 27 R(15)	18722,5006(3)
100 - 27 P(17)	18714,2968(3)
100 - 27 R(17)	18716,8481(3)
100 - 27 P(20)	18704,0763(3)
100 - 27 R(19)	18710,4932(3)
102 - 27 R(9)	18784,1012(3)
103 - 27 P(11)	18801,5634(3)
103 - 27 P(20)	18774,6734(3)
110 - 29 P(11)	18710,2503(3)
114 - 29 P(11)	18765,7492(3)
117 - 29 P(11)	18800,1975(3)
118 - 29 P(11)	18810,4852(3)
119 - 29 P(11)	18820,2224(3)
120 - 29 P(11)	18829,4357(3)
121 - 29 P(11)	18838,1515(3)
122 - 29 P(11)	18846,3886(3)
123 - 29 P(11)	18854,1758(3)

Literaturverzeichnis

- [Allard u. a. 2002] ALLARD, O. ; PASHOV, A. ; KNÖCKEL, H. ; TIEMANN, E.: Ground-state potential of Ca dimer from Fourier transform spectroscopy. In: *Phys. Rev. A* 66 (2002), S. 042503
- [Almazor 1999] ALMAZOR, M.-L.: 1999. – private Mitteilung
- [Almazor u. a. 1999] ALMAZOR, M.-L. ; DULIEU, O. ; ELBS, M. ; TIEMANN, E. ; MASNOU-SEEUWS, F.: How to get access to long range states of highly excited molecules. In: *Eur. Phys. J. D* 5 (1999), S. 237
- [Anderson u. a. 1995] ANDERSON, M.H. ; ENSHER, J.R. ; MATTHEWS, M.R. ; WIEMAN, C.E. ; CORNELL, E.A.: Observation of Bose-Einstein Condensation in a dilute atomic vapor. In: *Science* 269 (1995), S. 198
- [Arimondo u. a. 1977] ARIMONDO, E. ; INGUSCIO, M. ; VIOLINO, P.: Experimental determinations of the hyperfine structure in the alkali atoms. In: *Rev. Mod. Phys.* 49 (1977), S. 31
- [Arimondo u. a. 1992] ARIMONDO, E. ; PHILLIPS, W.D. ; STRUMIA (ED.), F.: *Laser Manipulation of Atoms and Ions*. North-Holland, 1992
- [Audi und Wapstra 1995] AUDI, G. ; WAPSTRA, A.H.: The 1995 update to the atomic mass evaluation. In: *Nucl. Phys. A* 595 (1995), S. 409
- [Barrow u. a. 1984] BARROW, R.F. ; VERGÈS, J. ; EFFANTIN, C. ; HUSSEIN, K. ; D'INCAN, J.: Long-range potentials for the $X^1\Sigma_g^+$ and $(1) ^1\Pi_g$ states and the dissociation energy of Na_2 . In: *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984), S. 179
- [Bethlem u. a. 2000] BETHLEM, H.L. ; BERDEN, G. ; CROMPVOETS, F.M.H. ; JOUGMA, R.T. ; VAN ROIJ, A.J.A. ; MEIJER, G.: Electrostatic trapping of ammonia molecules. In: *Nature* 406 (2000), S. 491

- [Binnewies u. a. 2001] BINNEWIES, T. ; WILPERS, G. ; STERR, U. ; RIEHLE, F. ; HELMCKE, J. ; MEHLSTÄUBLER, T.E. ; RASEL, E.M. ; ERTMER, W.: Doppler Cooling and Trapping on Forbidden Transitions. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 123002
- [Bradley u. a. 1995] BRADLEY, C.C. ; SACKETT, C.A. ; TOLLETT, J.J. ; HULET, R.G.: Evidence of Bose-Einstein Condensation in an Atomic Gas with Attractive Interactions. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 1687
- [Child 1976] CHILD, M.S.: Predissociation and photodissociation of IBr. A case of intermediate coupling strength. In: *Mol. Phys.* 32 (1976), S. 1495. – siehe Gleichungen 1 und 2
- [Cornish u. a. 2000] CORNISH, S.L. ; CLAUSSEN, N.R. ; ROBERTS, J.L. ; CORNELL, E.A. ; WIEMAN, C.E.: Stable ^{85}Rb Bose-Einstein Condensates with Widely Tunable Interactions. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 1795
- [Courteille u. a. 1998] COURTEILLE, Ph. ; FREELAND, R.S. ; HEINZEN, D.J. ; ABEELEN, F.A. van ; VERHAAR, B.J.: Observation of a Feshbach Resonance in Cold Atom Scattering. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 69
- [Crubellier u. a. 1999] CRUBELLIER, A. ; DULIEU, O. ; MASNOU-SEEUWS, F. ; ELBS, M. ; KNÖCKEL, H. ; TIEMANN, E.: Simple determination of Na_2 scattering lengths using observed bound levels at the ground state asymptote. In: *Eur. Phys. J. D* 6 (1999), S. 211
- [Davis u. a. 1995 b] DAVIS, K.B. ; MEWES, M.-O. ; ANDREWS, M.R. ; VAN DRUTEN, N.J. ; DURFEE, D.S. ; KURN, D.M. ; KETTERLE, W.: Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995 b), S. 3969
- [Davis u. a. 1995 a] DAVIS, K.B. ; MEWES, M.-O. ; JOFFE, M.A. ; ANDREWS, M.R. ; KETTERLE, W.: Evaporative Cooling of sodium atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995 a), S. 5202
- [Demtröder 1996] DEMTRÖDER, W.: *Laser Spectroscopy*. Springer Verlag, 1996
- [Derevianko u. a. 1999] DEREVIANKO, A. ; JOHNSON, W.R. ; SAFRONOVA, M.S. ; BABB, J.F.: High-Precision Calculations of Dispersion Coefficients, Static Dipole

-
- Polarizabilities, and Atom-Wall Interaction Constants for Alkali-Metal Atoms. In: *Phys. Rev. Lett* 82 (1999), S. 3589
- [Dulieu 2001] DULIEU, O.: 2001. – private Mitteilung
- [Dulieu und Julienne 1995] DULIEU, O. ; JULIENNE, P.S.: Coupled channel bound states calculations for alkali dimers using the Fourier grid method. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), S. 60
- [Dunham 1932] DUNHAM, J.L.: The Energy Levels of a Rotating Vibrator. In: *Physical Review* 41 (1932), S. 721
- [Elbs 1998] ELBS, M.: *Experimentelle und theoretische Untersuchung asymptotischer Zustände molekularer Zustände am Beispiel Na₂*, Universität Hannover, Dissertation, 1998
- [Elbs u. a. 1999] ELBS, M. ; KNÖCKEL, H. ; LAUE, T. ; SAMUELIS, C. ; TIEMANN, E.: Observation of the last bound states near the Na₂ ground-state asymptote. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999), S. 3665
- [Elbs u. a. 1998] ELBS, M. ; LAUE, T. ; KNÖCKEL, H. ; TIEMANN, E.: Asymptotic Molecular States and the Influence of Magnetic fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 959
- [Färbert und Demtröder 1997] FÄRBERT, A. ; DEMTRÖDER, W.: Fine and hyperfine structure of the triplet states $1^3\Sigma_u^+$ and $1^3\Sigma_g^+$ of the Na₂ molecule. In: *Chem. Phys. Lett.* 264 (1997), S. 225
- [Fatemi u. a. 2000 a] FATEMI, F.K. ; JONES, K.M. ; LETT, P.D.: 2000 a. – private Mitteilung
- [Fatemi u. a. 2000 b] FATEMI, F.K. ; JONES, K.M. ; LETT, P.D.: Observation of Optically Induced Feshbach Resonances in Collisions of Cold Atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000 b), S. 4462
- [Fedichev u. a. 1996] FEDICHEV, P.O. ; KAGAN, Yu. ; SHLYAPNIKOV, G.V. ; WALRAVEN, J.T.M.: Influence of Nearly Resonant Light on the Scattering Length in Low-Temperature Atomic Gases. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 2913

- [Fioretti u. a. 1998] FIORETTI, A. ; COMPARAT, D. ; CRUBELLIER, A. ; DULIEU, O. ; MASNOU-SEEUWS, F. ; PILLET, P.: Formation of Cold Cs₂ Molecules through Photoassociation. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), S. 4402
- [Friedrich 1990] FRIEDRICH, H.: *Theoretische Atomphysik*. Springer Verlag, 1990
- [Gardner u. a. 1995] GARDNER, J.R. ; CLINE, R.A. ; MILLER, J.D. ; HEINZEN, D.J. ; BOESTEN, H.M.J.M. ; VERHAAR, B.J.: Collisions of Doubly Spin-Polarized, Ultracold ⁸⁵Rb Atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), S. 3764
- [Gaubatz u. a. 1990] GAUBATZ, U. ; RUDECKI, P. ; SCHIEMANN, S. ; BERGMANN, K.: Population transfer between molecular levels by stimulated Raman scattering with partially overlapping laser fields. In: *J. Chem. Phys.* 92 (1990), S. 5363
- [Gibble und Chu 1993] GIBBLE, K. ; CHU, S.: Laser-cooled Cs frequency standard and a measurement of the frequency shift due to ultracold collisions. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), S. 1771
- [Hadinger u. a. 1996] HADINGER, G. ; HADINGER, G. ; MAGNIER, S. ; AUBERT-FRÉCON, M.: A Particular Case of Asymptotic Formulas for Exchange Energy between Two Long-Range Interacting Atoms with Open Valence Shells of Any Type: Application to the Ground State of Alkali Dimers. In: *J. Mol. Spect.* 175 (1996), S. 144
- [Hutson 1981] HUTSON, J.M.: Programm *Cdist*. 1981. – Programm zur Berechnung von u.a. Zentrifugalkorrekturen aus einer Potentialkurve
- [Inouye u. a. 1998] INOUE, S. ; ANDREWS, M.R. ; STENGER, J. ; MIESNER, H.-J. ; STAMPER-KURN, D.M. ; KETTERLE, W.: Observation of Feshbach resonances in a Bose-Einstein condensate. In: *Nature* 392 (1998), S. 151
- [Iodinespec 2000] IODINESPEC: Programm zur Berechnung von Übergängen im I₂-Molekül (Version vom 05.09.2000). Institut für Quantenoptik, Universität Hannover. 2000. – Vertrieb durch die Firma Toptica Photonics AG
- [Katori u. a. 1999] KATORI, H. ; IDO, T. ; ISOYA, Y. ; KUWATA-GONOKAMI, M.: Magneto-Optical Trapping and Cooling of Strontium Atoms down to the Photon Recoil Temperature. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 1116

-
- [Keck 1996] KECK, O.: *Laserspektroskopie an der atomaren 3s-3p-Asymptote des Na₂ – Test eines adiabatischen Modells*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1996
- [Kiss 1991] KISS, Z.: *Laserspektroskopische Untersuchungen des langreichweitigen A¹Σ_u⁺-Zustandes des Na₂-Moleküls*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1991
- [Knöckel 2001 a] KNÖCKEL, H.: 2001 a. – private Mitteilung
- [Knöckel 2001 b] KNÖCKEL, H.: 2001 b. – private Mitteilung
- [Knöckel u. a. 1991] KNÖCKEL, H. ; JOHR, T. ; RICHTER, H. ; TIEMANN, E.: The influence of the spin-orbit and hyperfine interaction on the behaviour of the A¹Σ_u⁺ state of Na₂. In: *Chem. Phys.* 152 (1991), S. 399
- [Kokoouline 1999] KOKOULINE, V.: *Traitement théorique des molécules froides: mise au point de méthodes numériques*, Université Paris XI, U.F.R. Scientifique d'Orsay, Dissertation, 1999
- [Kokoouline u. a. 1999] KOKOULINE, V. ; DULIEU, O. ; KOSLOFF, R. ; MASNOU-SEEUWS, F.: Mapped Fourier methods for long-range molecules: Application to perturbations in the Rb₂(0_u⁺) photoassociation spectrum. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), S. 9865
- [Kokoouline u. a. 2000] KOKOULINE, V. ; DULIEU, O. ; KOSLOFF, R. ; MASNOU-SEEUWS, F.: Theoretical treatment of channel mixing in excited Rb₂ and Cs₂ ultracold molecules: Determination of predissociation lifetimes with coordinate mapping. In: *Phys. Rev. A* 62 (2000), S. 032716
- [Kosloff 1988] KOSLOFF, R.: Time-dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics. In: *J. Phys. Chem.* 92 (1988), S. 2087
- [Kröckertskothén 1987] KRÖCKERTSKOTHEN, T.: *Untersuchungen zur Rotationsfeinstruktur im X⁵Δ-Zustand des FeO mit der Laser-Mikrowellenspektroskopie am Molekülstrahl*, Universität Hannover, Dissertation, 1987
- [Kusch und Hessel 1978] KUSCH, P. ; HESSEL, M.M.: An analysis of the B¹Π_u - X¹Σ_g⁺ band system of Na₂. In: *J. Chem. Phys.* 68 (1978), S. 2591

- [Laue 1997] LAUE, T.: *Zeeman-Untersuchungen an asymptotischen Vibrationsniveaus des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands im Na_2* , Universität Hannover, Diplomarbeit, 1997
- [Laue u. a. 2002] LAUE, T. ; TIESINGA, E. ; SAMUELIS, C. ; KNÖCKEL, H. ; TIEMANN, E.: Magnetic field imaging of weakly bound levels of the ground state Na_2 dimer. In: *Phys. Rev. A* 65 (2002), S. 023412
- [Lefebvre-Brion und Field 1986] LEFEBVRE-BRION, H. ; FIELD, R.W.: *Perturbations in the spectra of diatomic molecules*. Academic Press, 1986
- [Lett u. a. 1995] LETT, P.D. ; JULIENNE, P.S. ; PHILLIPS, W.D.: Photoassociative Spectroscopy of Laser-Cooled Atoms. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46 (1995), S. 423
- [Li u. a. 1985] LI, L. ; RICE, S.F. ; FIELD, R.W.: The Na_2 $a^3\Sigma_u^+$ state. Rotationally resolved OODR $^3\Pi_u - a^3\Sigma_u^+$. In: *J. Chem. Phys.* 82 (1985), S. 1178
- [Lindner und Gerke 1993] LINDNER, J. ; GERKE, C.: Programm AW2 Version 2.62. 1993. – Programm zur Auswertung von Meßdaten
- [Lisdat 1997] LISDAT, C.: *Experimente zum kohärenten Besetzungstransfer mit zwei Lasern in einem K_2 -Molekülstrahl*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1997
- [Lisdat 2001] LISDAT, C. private Mitteilung. 2001
- [Magnier u. a. 1993] MAGNIER, S. ; MILLIÉ, Ph. ; DULIEU, O. ; MASNOU-SEEUWS, F.: Potential curves for the ground and excited states of the Na_2 molecule up to the (3s+5p) dissociation limit: Results of two different effective potential calculations. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 7113
- [Marinescu u. a. 1994] MARINESCU, M. ; SADEGHPOUR, H.R. ; DALGARNO, A.: Dispersion coefficients for alkali-metal dimers. In: *Phys. Rev. A* 49 (1994), S. 982
- [Marinescu und You 1998] MARINESCU, M. ; YOU, L.: Controlling Atom-Atom Interaction at Ultralow Temperatures by dc Electric Field. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 4596
- [Mayer-Kuckuk 1997] MAYER-KUCKUK, T.: *Atomphysik*. Teubner Verlag Stuttgart, 1997

-
- [Metcalf und van der Straten 1999] METCALF, H.J. ; VAN DER STRATEN, P.: *Laser Cooling and Trapping*. Springer, 1999
- [Mies u. a. 2000] MIES, F.H. ; TIESINGA, T. ; JULIENNE, P.S.: Manipulation of Feshbach resonances in ultracold atomic collisions using time-dependent magnetic fields. In: *Phys. Rev. A* 61 (2000), S. 022721
- [Modugno u. a. 2001] MODUGNO, G. ; FERRARI, G. ; ROATI, G. ; BRECHA, R.J. ; SIMONI, A. ; INGUSCIO, M.: Bose-Einstein condensation of potassium atoms by sympathetic cooling. In: *Science* 294 (2001), S. 1320
- [Moerdijk u. a. 1995] MOERDIJK, A.J. ; VERHAAR, B.J. ; AXELSSON, A.: Resonances in ultracold collisions of ^6Li , ^7Li , and ^{23}Na . In: *Phys. Rev. A* 51 (1995), S. 4852
- [Moerdijk u. a. 1996] MOERDIJK, A.J. ; VERHAAR, B.J. ; NAGETAAL, T.M.: Collisions of dressed ground-state atoms. In: *Phys. Rev. A* 53 (1996), S. 4343
- [Monnerville und Robbe 1999] MONNERVILLE, M. ; ROBBE, J.M.: Optical potential discrete variable representation method in the adiabatic representation – Application to the $\text{CO}(\text{B}^1\Sigma^+ - \text{D}'^1\Sigma^+, J = 0)$ predissociation process. In: *Eur. Phys. J. D* 5 (1999), S. 381
- [National Instruments 1998] NATIONAL INSTRUMENTS. *LabView 5.0*. 1998
- [Nikitin und Umanskii 1984] NIKITIN, E.E. ; UMANSKII, S.Ya.: *Theory of Slow Atomic Collisions*. Springer Verlag, 1984
- [Nikolov u. a. 2000] NIKOLOV, A.N. ; ENSHER, J.R. ; EYLER, E.E. ; WANG, H. ; STWALLEY, W.C. ; GOULD, P.L.: Efficient Production of Ground-State Potassium Molecules at Sub-mK Temperatures by Two-Step Photoassociation. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 246
- [NIST 2000] NIST: *Reference on Constants, Units, and Uncertainty (CODATA)*. <http://www.physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>. 2000. – NIST: National Institute of Standards and Technology/ USA
- [NIST 2001] NIST: *Atomic Spectra Database*. http://www.physics.nist.gov/cgi_bin/AtData/main_asd. 2001. – NIST: National Institute of Standards and Technology/ USA

- [OriginLab Corporation] ORIGINLAB CORPORATION: *Origin 6.1*. – Northampton/USA
- [Pellegrini 2001] PELLEGRINI, P.: 2001. – private Mitteilung
- [Richling 1994] RICHLING, H.: *Der $Na_2 A^1\Sigma_u^+$ -Zustand bei sehr großem Kernabstand: Beobachtung von Hyperfeinstruktur und Zeeman-Effekt und Simulation des Molekülspektrums aus atomaren Konstanten*, Universität Hannover, Dissertation, 1994
- [Richter 1989] RICHTER, H.: *Laserspektroskopische Untersuchung der Energien und Profile von Resonanzen im Bereich der Potentialbarriere des $Na_2 B^1\Pi_u$ -Zustands*, Universität Hannover, Dissertation, 1989
- [Samuelis 1999] SAMUELIS, C.: *Untersuchung langreichweitiger Wechselwirkungen zwischen Na-Atomen im Magnetfeld*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1999
- [Samuelis 2001] SAMUELIS, C.: 2001. – private Mitteilung
- [Samuelis 2002] SAMUELIS, C.: 2002. – private Mitteilung
- [Samuelis u. a. 2001] SAMUELIS, C. ; TIESINGA, E. ; LAUE, T. ; ELBS, M. ; KNÖCKEL, H. ; TIEMANN, E.: Cold atomic collisions studied by molecular spectroscopy. In: *Phys. Rev. A* 63 (2001), S. 012710
- [Schlöder u. a. 2001] SCHLÖDER, U. ; SILBER, C. ; ZIMMERMANN, C.: Photoassociation of heteronuclear lithium. In: *Appl. Phys. B* 73 (2001), S. 801
- [Stenger u. a. 1999] STENGER, J. ; INOUYE, S. ; ANDREWS, M.R. ; MIESNER, H.-J. ; STAMPER-KURN, D.M. ; KETTERLE, W.: Strongly Enhanced Inelastic Collisions in a Bose-Einstein Condensate near Feshbach Resonances. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 2422
- [Stoof u. a. 1988] STOOF, H.T.C. ; KOELMAN, J.M.V.A. ; VERHAAR, B.J.: Spin-exchange and dipole relaxation rates in atomic hydrogen: Rigorous and simplified calculations. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 4688
- [Taylor u. a. 1983] TAYLOR, A.J. ; JONES, K.M. ; SCHAWLOW, A.L.: Scanning pulsed-polarization spectrometer applied to Na_2 . In: *J. Opt. Soc. Am* 73 (1983), S. 994

-
- [Telle und Telle] TELLE, U. ; TELLE, H. Programm *fcrkr* zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren und RKR-Potentialen aus Dunham-Parametern
- [Tiemann] TIEMANN, E.: Programm *Zweiat* Version von 18.01.1999. – Programm zum Fit von Energien und Energiedifferenzen an die Dunham-Reihe
- [Tiemann 2000 a] TIEMANN, E.: 2000 a. – private Mitteilung
- [Tiemann 2000 b] TIEMANN, E.: Programm *Potential* Version vom 17.02. 2000 b. – Programm zum Fit eines analytischen Potentials
- [Tiemann 2002] TIEMANN, E.: 2002. – private Mitteilung
- [Tiesinga u. a. 1998] TIESINGA, E. ; WILLIAMS, C.J. ; JULIENNE, P.S.: Photoassociative spectroscopy of highly excited vibrational levels of alkali-metal dimers: Green-Function approach for eigenvalue solvers. In: *Phys. Rev. A* 57 (1998), S. 4257
- [Tiesinga u. a. 1996] TIESINGA, E. ; WILLIAMS, C.J. ; JULIENNE, P.S. ; JONES, K.M. ; LETT, P.D. ; PHILLIPS, W.D.: A spectroscopic determination of scattering lengths for sodium atom collisions. In: *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 101 (1996), S. 505
- [Townes und Schawlow 1975] TOWNES, C.H. ; SCHAWLOW, A.L.: *Microwave Spectroscopy*. Dover Publications, Inc., 1975
- [Tsai u. a. 1994] TSAI, C.C. ; BAHNS, J.T. ; STWALLEY, W.C.: Optical-Optical Double Resonance Spectroscopy of the $6^1\Sigma_g^+$ "Shelf" State of Na_2 Using an Ultrasensitive Ionization Detector. In: *J. Mol. Spectrosc.* 167 (1994), S. 429
- [van Abeelen und Verhaar 1999 b] VAN ABEELEN, F.A. ; VERHAAR, B.J.: Determination of collisional properties of cold Na atoms from analysis of bound-state photo-association and Feshbach resonance field data. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999 b), S. 578
- [Vergès u. a. 1984] VERGÈS, J. ; EFFANTIN, C. ; D'INCAN, J. ; COOPER, D.L. ; BARROW, R.F.: Double-Minimum $(2)^1\Sigma_u^+$ State of Na_2 . In: *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), S. 46
- [Vibók und Balint-Kurti 1992] VIBÓK, Á. ; BALINT-KURTI, G.G.: Parametrization of complex absorbing potentials for time-dependent quantum dynamics. In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), S. 8712

- [Vuletić u. a. 1999] VULETIĆ, V. ; KERMAN, A.J. ; CHIN, C. ; CHU, S.: Observation of Low-Field Feshbach Resonances in Collisions of Cesium Atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 1406
- [Wang 1995] WANG, H.: 1995. – private Mitteilung
- [Weinstein u. a. 1998] WEINSTEIN, J.D. ; DECARVALHO, R. ; GUILLET, T. ; FRIEDRICH, B. ; DOYLE, J.M.: Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. In: *Nature* 395 (1998), S. 148
- [Windholz 1985] WINDHOLZ, L.: Zeeman- and Paschen-Back-Effect of the Hyperfine Structure of the Sodium D₁-Line. In: *Z. Phys. A - Atoms and Nuclei* 322 (1985), S. 203
- [Zinner 1997] ZINNER, G.: *Ein optisches Frequenznormal auf der Basis lasergekühlter Calciumatome*, Universität Hannover, Dissertation, 1997. – erschienen als PTB-Bericht PTB-Opt-58, Braunschweig (1998)

Lebenslauf

Name, Vorname	Laue, Tanja
Geburtsdatum, -ort	10.11.1972 in Hildesheim
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1979 – 1983	Grundschule in Sibbesse
1983 – 1985	Orientierungsstufe in Lamspringe
1985 – 1992	Gymnasium Himmelsthür (Hildesheim)
Mai 1992	Abschluß Abitur

Studium

1992 – 1996	Grund- und Hauptstudium der Physik an der Universität Hannover
Dez. 1996 – Dez. 1997	Diplomarbeit im Institut für Quantenoptik
Feb. 1998	Abschluß des Studiums als Diplomphysikerin

seit März 1998	Promotion im Institut für Quantenoptik der Universität Hannover
----------------	---

März 1998 – Aug. 1998	Kollegiatin im Graduiertenkolleg "Photonen, atomare Teilchen und deren Wechselwirkungen", Stipendiatin bis Sept. 1998
-----------------------	---

seit Spet. 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 407 "Quantenlimitierte Meßprozesse mit Atomen, Molekülen und Photonen"
-----------------	--

Hannover, im Juni 2002

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben auf verschiedene Art und Weise viele Personen beigetragen, denen ich an dieser Stelle danken möchte. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. E. Tiemann, für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können. Seine Bereitschaft zu hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung bei der Interpretation der Meßergebnisse hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. H. Knöckel für seine Aufmunterungen und Hilfsbereitschaft bei allen angefallenen Problemen, besonders gegen Ende dieser Arbeit war seine Hilfe bei der Erläuterung diverser „Progrämmchen“ sehr wertvoll.

Herrn Dipl.-Phys. Ch. Samuelis für die gute Zusammenarbeit, die eine oder andere „Meßpizza“ und den Taxiservice nach langen Meßtagen sowie Einblicke in die mir bis dahin unbekannt Welt der Modellhubschrauber.

Der Theoriegruppe in Orsay, Herrn Dr. O. Dulieu, Frau Dr. F. Masnou-Seeuws und ganz besonders Herrn Dipl.-Phys. Philippe Pellegrini, für „ihr“ Fourier Grid-Programm und die angenehme Zusammenarbeit speziell während der gegenseitigen Besuche.

Herrn Dr. E. Tiesinga für das zur Verfügung stellen des NIST-Programms.

Allen jetzigen und inzwischen ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe (speziell Herrn Dr. Ch. Lisdat) für Hilfe und Gespräche über und auch neben der Physik.

Meinen Eltern dafür, daß sie meinen Studienwunsch stets unterstützt und immer an mich geglaubt haben.

Meinem Freund Manuel für seine stete Hilfsbereitschaft und Verständnis, ein stets offenes Ohr und dafür, daß er da ist.

