

**Spektroskopie und optische Manipulation  
kalter Stöße  
in einem Natrium-Molekülstrahl**

Vom Fachbereich Physik der  
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

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

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Christian Michael Samuelis  
geboren am 20.01.1975 in Celle

2003

Referent: Prof. Dr. E. Tiemann  
Koreferent: Prof. Dr. M. Kock  
Tag der Promotion: 03.02.2003

## Abstract

Christian Michael Samuelis

## Spektroskopie und optische Manipulation kalter Stöße in einem Natrium-Molekülstrahl

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung und optische Manipulation langreichweitiger Wechselwirkungen in  $\text{Na}_2$ -Molekülen.

Der erste Teil befasst sich mit der Spektroskopie des asymptotischen Bereichs des  $X^1\Sigma_g^+$ - und des  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands, die bei großen Kernabständen durch die Hyperfeinwechselwirkung koppeln. Es wurden Niveaus mit dominierendem Triplettcharakter in einem Bereich bis  $0.25 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der niedrigsten Hyperfeinasymptote untersucht und ihre energetische Lage relativ zur Dissoziationsgrenze mit einer Unsicherheit kleiner als  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Darüber hinaus wurden im Bereich zwischen den Grundzustandshyperfeinasymptoten Shape- und Feshbach-Resonanzen beobachtet.

Die gewonnenen spektroskopischen Daten wurden zur Herstellung von präzisen Potentialen des  $X^1\Sigma_g^+$ - und des  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands mit Daten aus der Literatur ergänzt. Mit diesen Potentialen kann in Coupled Channel-Rechnungen die asymptotische Molekülstruktur innerhalb der experimentellen Fehler beschrieben werden. Gleichzeitig sind sie geeignet, in einer Streusimulation die zwischen den Grundzustandsasymptoten beobachteten Resonanzstrukturen zu reproduzieren.

Ein weiterer Teil der Arbeit befasst sich mit der spektroskopischen Untersuchung einer optischen Dipolkopplung asymptotischer Niveaus des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an Molekülzustände, die zur Asymptote  $3s + 3d$  korrelieren. Neben den Experimenten wird eine Coupled Channel-Simulation vorgestellt, die die im Experiment beobachtete Abhängigkeit der Linienverschiebungen asymptotischer Vibrationsniveaus des A-Zustands von der Frequenz und Intensität des Koppellasers beschreiben kann.

Abschließend wird eine optische Kopplung zwischen asymptotischen Niveaus an der Natriumgrundzustandsasymptote und Niveaus des A-Zustands untersucht.

## Schlagworte zum Inhalt

langreichweitige Wechselwirkungen, Shape-/ Feshbach-Resonanzen, kalte Stöße,  $\text{Na}_2$



## Abstract

Christian Michael Samuelis

### Spectroscopy and optical manipulation of cold collisions on a molecular beam of sodium dimers

This thesis deals with investigations on long range interactions in  $\text{Na}_2$  molecules and their optical manipulation.

In the first part spectroscopic results in the asymptotic region of the  $X^1\Sigma_g^+$ - and the  $a^3\Sigma_u^+$ -state are reported. At large internuclear separations both states are strongly coupled by the hyperfine interaction. The investigations are focused on the spectroscopy of weakly bound levels with mainly triplet character and a binding energy less than  $0.25 \text{ cm}^{-1}$ . Their energies relative to the dissociation limit is determined with uncertainties of less than  $0.002 \text{ cm}^{-1}$ . In addition shape- and Feshbach-resonances between the ground state hyperfine asymptotes are observed.

With the new spectroscopic data and additional data from the literature high precision molecular ground state potentials for the  $X^1\Sigma_g^+$ - and the  $a^3\Sigma_u^+$ -state were constructed. Coupled channel calculations based on this potentials are able to describe the asymptotic molecular structure at the ground state asymptote within the experimental uncertainties. Additionally the potentials are used for a simulation of the scattering process on the ground state asymptotes. The agreement between simulated resonance structures between the ground state hyperfine asymptotes and the ones observed in the experiment is convincing.

A further experiment investigates spectroscopically the effect of an optical coupling between asymptotic levels of the  $A^1\Sigma_u^+$ -state and molecular states at the  $3s + 3d$  asymptote. For the theoretical description of the experimentally observed dependence of the induced lineshifts on the coupling laser frequency and intensity a coupled channel code based on a 'dressed molecule' picture is developed.

Finally the experiments on optical manipulation of long range interactions are extended to coupling schemes which couple asymptotic ground state levels to vibrational levels of the A-state.

#### keywords

long range interactions, shape-/ Feshbach-resonances, cold collision,  $\text{Na}_2$



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Beschreibung der Asymptote <math>3s + 3s</math></b>	<b>21</b>
2.1	Potentiale zur Beschreibung der $\text{Na}_2$ -Grundzustände . . . . .	22
2.2	Coupled Channel-Simulation der asymptotischen Struktur an der $3s + 3s$ -Asymptote . . . . .	26
2.3	Simulation von Linienprofilen zwischen den Grundzustandsasymptoten . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Modellierung des lichtgekoppelten Systems <math>A^1\Sigma_u^+-4^1\Sigma_g^+-2^1\Pi_g</math></b>	<b>37</b>
3.1	Dipolkopplung des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an den $4^1\Sigma_g^+$ - und den $2^1\Pi_g$ -Zustand . . . . .	38
3.2	Fein- und Hyperfeinstruktur an der Asymptote $3s + 3d$ . . . . .	40
3.3	Fouriergrid-Simulation des gekoppelten Systems $A^1\Sigma_u^+ - (4^1\Sigma_g^+ - 2^1\Pi_g)$ . . . . .	44
3.3.1	Darstellung der Eigenfunktionen und des Hamiltonoperators	44
3.3.2	Verwendete Potentiale und Dipolmomente . . . . .	49
3.3.3	Lösung der radialen Schrödingergleichung . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Experimentelle Aufbauten</b>	<b>61</b>
4.1	Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote . . . . .	61
4.2	Optische Manipulation an der Asymptote des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands . . . . .	63
4.3	Lightshiftuntersuchungen an der Grundzustandsasymptote . . . . .	65
4.4	Experimentelle Realisierung . . . . .	66
4.4.1	Lasersysteme . . . . .	66
4.4.2	Frequenzkalibration . . . . .	69
4.4.3	Langzeitstabilisierung der Laser . . . . .	74

4.4.4	Molekülstrahlapparatur und Fluoreszenzdetektion . . . . .	78
4.4.5	Optischer Aufbau . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen an der Grundzustandsasymptote</b>	<b>83</b>
5.1	Spektroskopie asymptotischer Vibrationsniveaus an der Asymptote $3s + 3s$ . . . . .	84
5.2	Anschluss asymptotischer Messungen des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands an Literaturdaten . . . . .	92
5.3	Vergleich mit Coupled Channel-Simulationen . . . . .	97
5.4	Untersuchung von Resonanzstrukturen zwischen den Grundzustandsasymptoten . . . . .	100
5.5	Direkte Kalibration asymptotischer Niveaus an der $2 + 2$ -Asymptote	115
<b>6</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen zur optischen Manipulation langreichweitiger Wechselwirkungen</b>	<b>119</b>
6.1	Spektroskopie an der Asymptote $3s + 3d$ . . . . .	120
6.2	Kopplung des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an die Asymptote $3s + 3d$ . . . . .	123
6.2.1	Experimentelle Beobachtungen . . . . .	123
6.2.2	Bestimmung optisch induzierter Linienverschiebungen . . . . .	128
6.2.3	Vergleich mit den Fouriergrid-Simulationen . . . . .	142
6.3	Optische Manipulation asymptotischer Strukturen im Bereich der Grundzustandsasymptoten . . . . .	149
6.4	Kopplung des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an asymptotische Grundzustandsniveaus . . . . .	153
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>163</b>
<b>A</b>	<b>Matrizelemente des Dipoloperators</b>	<b>169</b>
<b>B</b>	<b>Spektroskopische Daten</b>	<b>173</b>
B.1	Präzise Differenzmessungen im Bereich um die $3s + 3s$ -Grundzustandsasymptoten . . . . .	173
B.2	Neuauswertung (19-0)-und (19-6)-Bande . . . . .	176
B.3	$\text{Na}_2$ -A-X-Linien . . . . .	177



C Potentialdaten zur Beschreibung des Na <sub>2</sub> -Grundzustands	179
D Ergebnisse der Linienprofilfits - Kopplung des A <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> -Zustands an die 3s + 3d-Asymptote	181
Literaturverzeichnis	185



# Symbolverzeichnis

$\beta$	Abkürzung für mehrere Quantenzahlen im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand, bzw. Gridparameter
$\chi$	Vibrationswellenfunktion
$\delta\omega$	Abstand eines Vibrationsniveaus von der $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ -Asymptote (Dressed State Bild)
$\Delta\Omega$	Differenz in $\Omega$
$\Delta\omega$	Differenz von Laserfrequenzen
$\delta\omega$	Laserverstimmung
$\Delta E$	Energieverschiebung
$\Delta F$	Differenz im molekularen Gesamtdrehimpuls
$\Delta J$	Differenz von J's
$\Delta$	Linienverschiebung
$\delta$	skalärer Hyperfeinparameter
$\delta_{ij}$	Kroneckersymbol
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\gamma$	Exponent der Austauschwechselwirkung
$\gamma_{\beta,F'}$	Linienbreite
$\hat{T}$	Operator der kinetischen Energie

$\hat{W}$	Operator der optischen Dipolkopplung
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum dividiert durch $2\pi$
$\mathfrak{S}(\hat{U}_i)$	Optisches Potential
$\langle D \rangle$	Matrizelement des Dipoloperators
$\mu$	reduzierte Masse bzw. Dipolmoment (eine Komponente)
$\nu$	aktuelle Frequenz
$\nu_0$	Resonanzfrequenz
$\Omega$	Projektion von $J$ auf die Molekülachse
$\Omega$	Rabifrequenz
$\omega$	Laserfrequenz
$\omega_0$	Resonanzfrequenz eines optischen Übergangs
$\Phi$	elektronische Wellenfunktion
$\Psi$	Zustandswellenfunktion
$\sigma$	g/u-Symmetrie
$\Theta$	Rotationswellenfunktion
$\epsilon_0$	Einheitsvektor des elektrischen Feldes
$\vec{D}$	Dipolmoment
$\vec{E}$	elektrisches Feld
$\vec{e}_R$	Einheitsvektor in Richtung der Kernverbindungsachse
$\vec{F}$	Betrag des molekularen Gesamtdrehimpulses
$\vec{f}$	Betrag des molekularen Gesamtspins
$\vec{I}$	molekularer Kernspin
$\vec{i}$	atomarer Kernspin

$\vec{l}$	Drehimpuls des Kerngerüsts
$\vec{p}$	Impuls
$\vec{r}_{a,b}$	Ortsvektor von Atom a, b
$\vec{S}$	molekularer Spin
$\vec{s}$	atomarer Spin
$A$	Amplitude des optischen Potentials
$a$	s-Wellen-Streulänge
$A_i$	Amplitudenfaktor
$a_i, b$	Parameter einer Potentialentwicklung
$A_{ex}$	Amplitudenfaktor der Austauschwechselwirkung
$a_{HFS}$	Hyperfeinparameter
$B_i$	Exponentialfaktor
$B_{ex}$	Exponentialfaktor der Austauschwechselwirkung
$C$	Koeffizient einer Multipolentwicklung
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$D$	Dissoziationsenergie
$d$	tensorieller Hyperfeinparameter
$E$	Energie
$E_0$	Amplitude des elektrischen Feldes
$f$	Brennweite oder Choppfrequenz
$f_a, f_b$	Gesamtdrehimpuls von Atom a, b
$FCF$	Franck-Condon-Faktor
$g^{+/-}$	Gewicht der Autler-Townes-Komponenten

$H$	Hamiltonoperator
$HWHM$	Halbwertsbreite
$i$	elektronische Quantenzahl
$I_q$	Linienintensität
$J$	Rotationsquantenzahl
$L$	Länge des optischen Potentials
$L1, \dots, L4$	Laser 1, ..., Laser 4
$M$	Projektion von $J$ bzw. Zahl der Kanäle
$M_a, M_b$	Atommasse eines Natriumatoms
$N$	Zahl der Gridpunkte
$P$	Laserleistung
$p, p_0$	Zahl der Intensitätsklassen
$PD$	Photodiode
$PST$	Polarisationsstrahlteiler
$q$	Summationsindex
$R$	Kernabstand
$R_0$	Anfangspunkt des optischen Potentials
$R_e$	Gleichgewichtskernabstand
$t$	Zeit
$T^{+/-}$	Autler-Townes-Komponenten
$U_i$	elektronisches Potential des Zustands $i$
$V$	Molekülpotential
$v$	Vibrationsquantenzahl

$V^{Sing}$	Singulettpotential
$V^{Trip}$	Triplettpotential
$V_i$	Potentialfortsetzung bei kleinen Kernabständen (Grundzustand)
$V_{ex}(R)$	Austauschwechselwirkung
a.u.	atomare Einheiten
AOM	akusto-optischer Modulator
Ca	Kalzium-Atom
Cs	Cäsium-Atom
Cs <sub>2</sub>	zwei-atomiges, homonukleares Cäsium-Molekül
D	Drehmatrix
FPI	Fabry-Perot-Interferometer
I <sub>2</sub>	zwei-atomiges, homonukleares Iod-Molekül
K	Kalium-Atom
Li	Lithium-Atom
LIF	laserinduzierte Fluoreszenz
Na	Natrium-Atom
Na <sub>2</sub>	zwei-atomiges, homonukleares Natrium-Molekül
RKR-Potential	Rydberg-Klein-Rees-Potential





# Kapitel 1

## Einleitung

Durch die großen Fortschritte, die in der Präparation und der Speicherung von kalten Neutralatomen in den letzten zwei Jahrzehnten gemacht worden sind, ist das Interesse an Zweiteilchenwechselwirkungen zwischen kalten und ultrakalten Atomen stark gewachsen. Durch Ausnutzung von Zweiteilchenstößen beim evaporativen Kühlen ist es 1995 erstmalig gelungen, sowohl in einem ultrakalten Ensemble von Rubidium- als auch von Natriumatomen ein Bose-Einstein-Kondensat herzustellen [An95, Da95] und damit in den bereits 1924 von Bose und Einstein vorhergesagten [BE24] Zustand der Quantenentartung, bei dem die de Broglie-Wellenlänge der Atome in der Größenordnung ihres mittleren Atomabstands liegt, vorzustößen. Inzwischen wurde das Regime der Quantenentartung auch in Wasserstoff [Fr98] und weiteren Alkalien, zuletzt im Oktober 2002 in Caesium [Gri02], erreicht.

Von herausragendem Interesse ist es, quantitative Vorhersagen über das zeitliche Verhalten und die Stabilität der Kondensate machen zu können. Auch hier ist die Art der Wechselwirkung der beteiligten Atome von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung des Kondensats und für das Verständnis von Dephasierungseffekten. Generell besteht nur bei sich effektiv abstoßenden Atomen die Möglichkeit, dass sich ein stabiles Kondensat bildet. Bei effektiv attraktiven Zweiteilchenwechselwirkungen finden vermehrt Dreiteilchenstöße statt, die zur Bildung von gebundenen Dimeren und damit zum Teilchenverlust führen, weshalb man nur metastabile Kondensate kleiner Teilchenzahl ( $\sim 1500$ ) [Sa98] erreichen kann.

Häufig werden zur Beschreibung von interatomaren Zweiteilchenwechselwir-

kungen bei ultrakalten Temperaturen die wesentlichen Eigenschaften der Wechselwirkung in einem einzigen Parameter, der sogenannten s-Wellen-Streulänge, zusammengefasst. Sie wird durch die Streuphase der stoßenden Atome bei verschwindender kinetischer Relativenergie bestimmt und hängt somit von der Form der molekularen Wechselwirkungspotentiale, auf denen der Stoß der Atome stattfindet, ab. Um präzise aus den molekularen Potentialen auf die Streulänge schließen zu können, muss die Form der Potentiale sehr genau bekannt sein, da die Streulänge sich bei Variation der Streuphase um  $\pi$  bereits von  $-\infty$  nach  $+\infty$  ändert, d. h. die Wechselwirkung zwischen den Atomen sich von attraktiv nach repulsiv ändern kann.

Auf Grund der sensiblen Abhängigkeit von der Potentialform wurde in den bisherigen Ansätzen zur Bestimmung der Streulänge zumeist so vorgegangen, dass z. B. in Photoassoziationsexperimenten in kalten atomaren Ensembles die Knotenpositionen der Streuwellenfunktion stoßender Atome bei sehr niedrigen Relativenergien untersucht wurden und anschließend zur Bestimmung der Streulänge auf eine Relativenergie Null der beiden stoßenden Atome extrapoliert wurde [Ties96]. In unserer Arbeitsgruppe wurde ein hierzu komplementärer Ansatz verfolgt: Es wurde die energetische Position des letzten gebundenen Singulett-niveaus hochpräzise relativ zur Dissoziationsgrenze gemessen und dann vom gebundenen Molekül her auf die Streuwellenfunktion  $E = 0$  extrapoliert [Elbs98, Cru99]. Beide Verfahren basieren auf einer genauen Kenntnis des van der Waals-Koeffizienten  $C_6$ , der den langreichweitigen Potentialverlauf an der Grundzustandsasymptote bestimmt und in *ab initio*-Rechnungen aus atomaren Eigenschaften bestimmt werden kann.

Ansätze, Eigenschaften ultrakalter Stöße ausgehend von Grundzustandsmolekülpotentialen vorherzusagen, waren bislang, in Ermangelung ausreichender Daten zur genauen Bestimmung der Form der asymptotischen Bereiche der Grundzustandspotentiale, mit relativ großen Unsicherheiten behaftet [Ho00, Ab99]. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit in Erweiterung der Messungen aus [Elbs98] hochauflösende Molekülspektroskopie im Bereich der  $\text{Na}_2$ -Grundzustandshyperfeinasymptoten durchgeführt. Die neuen spektroskopischen Daten ermöglichen eine präzise Beschreibung kalter Stöße ausgehend von molekularen Wechselwirkungspotentialen.

Ein weiterer Gegenstand der aktuellen Forschung ist die Suche nach Möglich-

keiten zur Beeinflussung von atomaren Stößen. Durch den Einsatz externer Felder können die molekularen Wechselwirkungspotentiale und damit die Stößeigenschaften kalter Atome gezielt manipuliert werden. In der Literatur wurden hierzu neben magnetischen Feldern [Ties93, Hou98] und elektrischen Feldern [Mar98] auch nahresonante Laserfelder [Fed96, Bo97] vorgeschlagen. Es wird dabei ausgenutzt, dass durch das äußere Feld ein molekulares Niveau in Resonanz zur Energie einer einlaufenden Streuwelle gebracht wird. Besteht eine Kopplung zwischen der Asymptote, auf der der Stoß zwischen den Atomen stattfindet und dem molekularen Niveau, so kommt es zu einer endlichen Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich die streuenden Teilchen im gebundenen Molekülzustand aufhalten. Die auslaufende Streuwelle erfährt dadurch eine Phasenänderung, die zu einer Änderung der Streulänge führt.

Experimentell wurde die Manipulation kalter Stöße durch magnetfeldinduzierte Feshbach-Resonanzen als Teilchenverlust aus einem Bose-Einstein-Kondensat [In98] und durch die Änderung der Rethermalisierungsrate in einem kalten Ensemble von Atomen beobachtet [Chi00]. Die Breite einer Feshbach-Resonanz hängt dabei von der Stärke der Kopplung zwischen dem offenen und geschlossen Kanal, die miteinander wechselwirken und vom Unterschied der magnetischen Momente, des gebundenen Niveaus im geschlossenen Kanal und der Asymptote, auf der die Atome des kalten Ensembles stoßen, ab.

In [Fat00] wurde ein optisches Analogon zur magnetisch induzierten Feshbach-Resonanz untersucht. In einem Photoassoziationsexperiment mit kalten Natrium-Atomen wurde ein zusätzlicher Laser eingestrahlt, der die Grundzustandsasymptote an Vibrationsniveaus in angeregten elektronischen Molekülzuständen koppeln kann. Beim Durchstimmen des Lasers über verschiedene Resonanzen wurde ein dispersionsförmiges Verhalten der Photoassoziationsrate beobachtet, was mit einem großen zusätzlichen Verlust von Atomen aus der Falle verbunden ist.

Für ein quantitatives Verständnis der Änderung von Streuquerschnitten, die zu solchen Fallenverlusten führen können, ist es notwendig, die Kopplung zwischen dem Kontinuum an der Grundzustandshyperfeinasymptote, auf der die Atome in der Falle stoßen und den angeregten Zuständen, die mit dem Koppellaser erreicht werden können, zu untersuchen. Prinzipiell ist dies direkt durch Bestimmung von Streuquerschnitten in Abhängigkeit von der Frequenz und Intensität des Koppellasers möglich. Solche Messungen sind jedoch technisch kom-

pliziert und mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Da es sich bei der Kopplung vorwiegend um eine Dipolkopplung handelt, deren Größe durch das asymptotische Dipolmoment zwischen den beteiligten Molekülzuständen bestimmt wird, ist es naheliegend, die hohe Genauigkeit eines spektroskopischen Experiments am Molekülstrahl auszunutzen, um den Effekt der Kopplung auf den langreichweitigen Potentialverlauf zu untersuchen.

Der zweite Teil dieser Arbeit widmet sich daher der spektroskopischen Untersuchung des Effekts nahresonanter optischer Dipolkopplungen auf den asymptotischen Bereich molekularer Wechselwirkungspotentiale. Zuerst wird eine Kopplung der Asymptote des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an die Asymptote  $3s + 3d$  untersucht, anschließend wird ein Schema zur optischen Manipulation an der Natriumgrundzustandsasymptote vorgestellt.

# Kapitel 2

## Theoretische Beschreibung der Asymptote $3s + 3s$

Die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen zwei Natriumatomen im  $3s$ -Zustand werden durch die van der Waals oder induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung, bei welcher sich das Wechselwirkungspotential für große Kernabstände  $R$  wie  $1/R^6$  verhält, bestimmt. Sie ist deutlich kurzreichweitiger als z. B. die resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der Asymptote  $3s+3p$ , die sich asymptotisch wie  $1/R^3$  verhält. Dies hat zur Folge, dass für die Beschreibung des langreichweitigen Potentialverlaufs bei relativ kurzen Kernabständen begonnen werden muss, wo sowohl die Austauschwechselwirkung als auch höhere Terme der Dispersionswechselwirkungen mit in Betracht gezogen werden müssen. Zusätzlich kommt es durch die große Hyperfeinstrukturaufspaltung des Natrium Grundzustands zu einer starken Kopplung von Singulett- und Triplettssystem, welche bei der Beschreibung der asymptotischen Struktur nicht vernachlässigt werden darf.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird erläutert, welche Unzulänglichkeiten ein adiabatisches Modell zur Beschreibung des Bereiches direkt unterhalb der Grundzustandsasymptoten hat, wie es in [Elbs98] verwendet wurde. Danach werden die Potentiale vorgestellt, welche für Coupled Channel-Simulationen benötigt werden, die die im adiabatischen Modell vernachlässigte Singulett-Triplett-Kopplung durch Hyperfein- und Austauschwechselwirkung berücksichtigen und im zweiten Abschnitt des Kapitels beschrieben werden. Im letzten Abschnitt werden Linienprofilsimulationen im Bereich zwischen den Grundzustandsasymptoten vorgestellt, die auf einer Simulation des Streuprozesses zweier



Zur Darstellung der asymptotischen Struktur an den Natrium-Grundzustands-asymptoten werden Potentiale für den  $X^1\Sigma_g^+$ -Singulettgrundzustand und  $a^3\Sigma_u^+$ -Tripletgrundzustand benötigt, die beide Zustände über den gesamten Kernabstandsbereich vom repulsiven inneren Ast bis in den langreichweitigen asymptotischen Bereich beschreiben können. Um solche Potentiale zu konstruieren, verwenden wir in der Literatur vorhandene experimentelle Daten der Natriumgrundzustände, welche im asymptotischen Bereich durch Messungen aus unserer Arbeitsgruppe ergänzt wurden. Konkret wurden die folgenden Daten verwendet:

Für den Singulettgrundzustand im Bereich der Vibrationsniveaus  $v_X = 0$  bis 45 und für Gesamtdrehimpulse  $J_X = 0$  bis 60 werden Termenergien aus Dunhamparametern der Analyse 2 aus [KH78] berechnet. Die primären Daten, welche den Parametern zu Grunde liegen, sind nicht mehr verfügbar. Sie stammen aus Laser induzierter Fluoreszenz (LIF), die mit einem 10m Monochromator aufgenommen wurden. Die experimentellen Unsicherheiten der Daten lag bei etwa  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Die Qualität des Dunhamfits war jedoch so gut, dass der Fit die Daten innerhalb der Messgenauigkeit hat reproduzieren können. Für den Bereich oberhalb von  $v_x = 45$  bis  $v_x = 62$  existieren experimentelle Daten aus LIF-Messungen, die mit einem Fouriertransformspektrometer von Barrow et al. [Bar84] durchgeführt wurden. Diese Daten haben eine Unsicherheit, die bei etwa  $0.007 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Allerdings basiert die Kalibration der Energien auf einem Energiewert für das Startniveau des Pumplasers, welcher aus Analyse 1 von Kusch und Hessel [KH78] berechnet wurde. Der berechnete Wert weicht vom gemessenen Wert um  $0.018 \text{ cm}^{-1}$  ab [Elbs99], so dass die Werte aus [Bar84] um  $\Delta E = -0.018 \text{ cm}^{-1}$  verschoben werden müssen. Für den Bereich von  $v_X = 61$  bis 65 wurden neben Messungen aus [Elbs98] Messungen verwendet, die in Abschnitt 5.1 und 5.2 dieser Arbeit beschrieben werden.

Für den Tripletgrundzustand stammen die verwendeten Daten für den Bereich  $v_a = 0$  bis 12 aus einem Rydberg-Klein-Rees-Potential (RKR), das aus experimentellen Daten, die aus LIF-Messungen mit einem 1m-Monochromator stammen [Li85], extrahiert wurde. Die Unsicherheit dieser Daten liegt bei  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich wurde die Rotationskonstante für  $v_a = 0$  aus [Fär97] verwendet. Für den asymptotischen Bereich werden neben den in Kapitel 5.1 beschriebenen Tripletmessungen für  $v_a = 14, 15$  außerdem Energien für Niveaus  $v_a = 13 - 15$ , die aus Zweifarbenphotoassoziationsexperimenten stammen, verwendet [Lett00]. Ihre

Unsicherheit liegt bei etwa  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$ .

Bei der Konstruktion des Gesamtpotentials wird sowohl für den Singulett- als auch für den Triplettgrundzustand ähnlich vorgegangen. Die Vorgehensweise soll zunächst am Beispiel des Singulettpotentials erläutert werden. Der niederenergetische Bereich (Vibrationsniveaus  $v_X = 0$  bis 63) kann, da die Hyperfeinstruktur in diesem Bereich klein gegenüber dem Vibrationsabstand ist, durch ein Einkanalmodell dargestellt werden. Hierzu wird zuerst aus den oben beschriebenen experimentellen Daten ein RKR-Potential bestimmt und durch eine Potenzreihe

$$V(R) = -D + a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + \dots \quad (2.1)$$

mit

$$\xi = \xi(R, b) = \frac{R - R_e}{R + bR_e} \quad (2.2)$$

dargestellt.  $R_e$  stellt dabei näherungsweise den Gleichgewichtskernabstand des RKR-Potentials dar, die Parameter  $b, a_0, a_1 \dots$  werden durch Minimierung der quadratischen Abweichung an das RKR-Potential angefitet. Der Parameter  $b$  wird benutzt, um die Asymmetrie des Molekülpotentials zwischen kleinen und großen Kernabständen besser anpassen zu können. Er wird so gewählt, dass sich das RKR-Potential mit einer möglichst kleinen Anzahl von Entwicklungskoeffizienten  $a_i$  durch die analytische Form (2.1) darstellen lässt. Der lineare Term  $a_1$  wird benutzt, um im späteren Fit eine Verschiebung des Potentialminimums zu erlauben.  $D$  ist die Energie des Schwerpunkts der Hyperfeinstruktur in Bezug auf das Potentialminimum bei  $R_e$ , d. h. durch Subtraktion von  $D$  liegt der gemeinsame Nullpunkt (s. u.) des Potentials am Schwerpunkt der Hyperfeinstruktur.

Nachdem aus dem RKR-Potential ein erster Parametersatz für die Potentialdarstellung aus (2.1) abgeleitet ist, führt man einen zweiten Fit durch, der mit Hilfe des Numeroverfahrens die aus dem analytischen Potential resultierenden Eigenwerte berechnet und anschließend Energiedifferenzen zwischen Grundzustandsniveaus bestimmt und mit experimentellen Daten vergleicht. Die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen gerechneten und gemessenen Werten wird durch Anpassen der Potentialparameter  $a_i$  minimiert. Das Fitten von Energiedifferenzen zwischen Grundzustandsniveaus hat den Vorteil, dass hierdurch vermieden wird, dass die Struktur von anderen elektronischen Zuständen, die für die Kalibration von Levelenergien als Zwischenniveau benutzt wurden, auf das



Grundzustandspotential projiziert wird. Das resultierende Potential, welches man aus dem Fit erhält, muss für asymptotische Coupled Channel-Rechnungen bzw. für die Simulation des Streuproblems an den Grundzustandsasymptoten noch zu höheren Energien, d. h. zu kleinen und großen Kernabständen erweitert werden.

Hierfür wird im Fall des Singulettpotentials der innere steile Ast ( $R \leq R_i = 2.24 \text{ \AA}$ ) durch die Exponentialdarstellung

$$V_i(R) = A_i \cdot e^{-B_i(R-R_i)} - D \quad (2.3)$$

beschrieben.  $A_i$  und  $B_i$  müssen dabei so gewählt werden, dass der Anschluss an den mittleren Potentialbereich stetig differenzierbar erfolgt. Für große Kernabstände ( $R \geq R_o = 9 \text{ \AA}$ ) wird das Singulettpotential dargestellt als

$$V_o(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \frac{C_{12}}{R^{12}} - \frac{C_{14}}{R^{14}} + E_{ex}(R) \quad (2.4)$$

mit der Austauschwechselwirkung

$$E_{ex}(R) = -A_{ex} \cdot R^\gamma \cdot e^{-B_{ex}R}. \quad (2.5)$$

Die Koeffizienten  $C_{12}$  und  $C_{14}$  werden zum stetig differenzierbaren Anschluß an den mittleren Potentialbereich verwendet.

Für die Beschreibung des  $a^3\Sigma_u^+$ -Potentials wird in ähnlicher Weise wie für den Singulettgrundzustand vorgegangen. Der Übergang zum abstoßenden Ast bei kleinen Kernabständen erfolgt bereits bei  $4.4 \text{ \AA}$  und das Vorzeichen der Austauschwechselwirkung ist umgekehrt. Im Gegensatz zum Singulettpotential werden nicht Energiedifferenzen sondern Termenergien gefittet. Die für beide Potentiale verwendeten Parameter sind im Anhang zusammengefasst. Der Fit ist jeweils so genau, dass in Energiebereichen, in denen die Einkanalnäherung sinnvoll ist, die für den Fit benutzten Daten, innerhalb der angegebenen experimentellen Unsicherheiten reproduziert werden können. Für Bindungsenergien, die kleiner als etwa  $5 \text{ cm}^{-1}$  sind, ist die Kopplung zwischen Singulett- und Triplettssystem so groß, dass zur Simulation von Termenergien die im folgenden Kapitel beschriebenen Coupled Channel-Rechnungen verwendet werden müssen.

## 2.2 Coupled Channel-Simulation der asymptotischen Struktur an der $3s + 3s$ -Asymptote

Der Hamiltonoperator, der sowohl zur Beschreibung der asymptotischen molekularen Struktur als auch zur Simulation von Stößen von zwei kalten  $3s$ -Natriumatomen (vgl. 2.3) herangezogen werden muss, hat die Form [Stoof88, Ties96, Sam01]

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V^{Sing}(R) + V^{Trip}(R) + \frac{\hbar^2 \hat{l}^2}{2\mu R^2} + \sum_{i=a,b} \frac{a_{HFS}}{\hbar^2} \vec{s}_i \cdot \vec{i}_i. \quad (2.6)$$

Er soll im Folgenden kurz erläutert werden: Der erste Beitrag stellt die relative radiale kinetische Energie der beiden Natriumatome dar,  $\mu$  ist dabei die reduzierte Masse der beiden Atome. Die für die Bestimmung von  $\mu$  notwendige Atommasse des Natriumatoms ist [Audi95] zu entnehmen. Ferner enthält der Hamiltonoperator die beiden Born-Oppenheimer-Potentiale für den Singulett- und den Triplettgrundzustand wie sie im Kapitel 2.1 beschrieben wurden und außerdem einen Beitrag, der die Rotation der beiden Kerne beschreibt. Darüber hinaus enthält der Hamiltonoperator die Hyperfeinwechselwirkung beider Atome. Die  $a_{HFS}$ -Koeffizienten der Hyperfeinwechselwirkung stammen aus [Ar77]. Die Beiträge der magnetischen Spin-Spin-Wechselwirkung und der Beitrag der Spin-Bahn-Wechselwirkung zweiter Ordnung Störungstheorie liefern nur geringe Beiträge zur Gesamtenergie und können bei den in unserem Experiment erreichbaren Auflösungen vernachlässigt werden.

Durch die Vernachlässigung dieser beiden spinabhängigen Beiträge zum Hamiltonoperator ist der Drehimpuls des Kerngerüsts  $\vec{l}$  eine Erhaltungsgröße. Weitere gute Quantenzahlen sind der atomare Gesamtspin  $\vec{f} = \vec{f}_a + \vec{f}_b$  und außerdem der molekulare Gesamtdrehimpuls  $\vec{F} = \vec{l} + \vec{f}$ . Zur Beschreibung der im Hamiltonoperator 2.6 enthaltenen Kopplungen sind die zwei folgenden Basisdarstellungen besonders geeignet: In der atomaren Basis  $|Flf(f_a, f_b)\rangle$  ist die Rotation des Kerngerüsts und die Hyperfeinwechselwirkung diagonal, die elektrostatischen Wechselwirkungen jedoch nicht, da  $\vec{S}$  keine gute Quantenzahl darstellt. In einer molekularen Basis für den Hundschen Kopplungsfall e)  $|Flf(S, I)\rangle$ , wobei  $\vec{f} = \vec{S} + \vec{I}$  ist, sind dagegen die elektronischen Potentiale und die Rotation des Kerngerüsts diagonal, während die Hyperfeinwechselwirkung Nichtdiagonalele-

mente besitzt. Die Transformation zwischen den beiden Basen erfolgt über

$$|Flf(S, I)\rangle = \sum_{f_a, f_b} \sqrt{(2S+1)(2I+1)(2f_a+1)(2f_b+1)} \quad (2.7)$$

$$\times \begin{Bmatrix} s_a & i_a & f_a \\ s_b & i_b & f_b \\ S & I & f \end{Bmatrix} |Flf(f_a, f_b)\rangle.$$

Für die möglichen Quantenzahlen von  $l$  und  $f$  ergeben sich, da bei einem homonuklearen Molekül mit zwei fermionischen Kernen die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch bei der Vertauschung der beiden Kerne sein muss, Einschränkungen für die möglichen Quantenzahlen. Es gilt, dass  $(-1)^{l+\sigma+I} = 1$  ist, wobei  $\sigma$  für die g/u Symmetrie des Molekülzustands steht ( $\sigma = 0$  für g-Zustände,  $\sigma = 1$  für u-Zustände). An der Grundzustandsasymptote existieren jeweils nur ein g- und ein u-Zustand: der  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand hat den Spin  $S = 0$ , während der  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand  $S = 1$  hat. Daher folgt direkt, dass  $(-1)^{l+S+I} = 1$  sein muss.

In der atomaren Basis ist die Forderung nach Antisymmetrie gleichbedeutend mit  $(-1)^{l+f-f_a-f_b} = 1$ . Hieraus resultiert, dass z. B. für gerade  $l$  an der untersten Hyperfeinasymptote  $f_a = 1 + f_b = 1$  nur  $f = 0, 2$  erlaubt sind, während für ungerade  $l$  lediglich  $f = 1$  erlaubt ist. An höheren Asymptoten ergeben sich entsprechend ähnliche Einschränkungen für  $f$ , welche man in Abbildung 2.1 für alle drei Hyperfeinasymptoten und gerade sowie ungerade Drehimpulse  $l$  ablesen kann.

Für die Lösung der Schrödingergleichung, die aus dem Hamiltonoperator 2.6 resultiert, wurde im gebunden Bereich unterhalb der  $f_a = 1 + f_b = 1$  Hyperfeinasymptote, das Fouriergrid-Verfahren verwendet, wie es z. B. in [Ties98] beschrieben wurde. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass einerseits automatisch sichergestellt wird, dass die Wellenfunktion der gefundenen Eigenzustände am inneren und äußeren Umkehrpunkt Null sind und andererseits die Anzahl der für die Darstellung der Wellenfunktion notwendigen Stützstellen lokal an die kinetische Energie der beiden Atome angepasst wird, was eine sehr effiziente Nutzung des verfügbaren Arbeitsspeichers ermöglicht. Numerisch wird die Lösung der Schrödingergleichung zur Suche der Energieeigenwerte auf die Bestimmung der Eigenwerte einer Matrix zurückgeführt, was mit Routinen aus Standard Paketen der linearen Algebra sehr effizient möglich ist.

Das relative Gewicht der verschiedenen Energiebeiträge zum Hamiltonoperator 2.6 ändert sich mit dem Kernabstand bzw. mit der Bindungsenergie der Zustände. Im tiefer gebundenen Bereich (Bindungsenergie  $\gg 1 \text{ cm}^{-1}$ ) ist die Aufspaltung zwischen den Born-Oppenheimer-Potentialen des Triplett- und des Singulettgrundzustands deutlich größer als die Hyperfeinenergie, was dazu führt, dass die molekulare Basis, in welcher die Hyperfeinenergie nicht diagonal ist, die für die Beschreibung am geeignetste ist. Im vorhergehenden Kapitel 2.1 wurde dies ausgenutzt und jeweils der Einkanalansatz zur Bestimmung der Born-Oppenheimer-Potentiale für den Singulett- und Triplettzustand benutzt.

Im asymptotischen Bereich für Bindungsenergien, die deutlich geringer als etwa  $1 \text{ cm}^{-1}$  sind, ändert sich die Situation. Hier wird die Hyperfeinwechselwirkung dominierend gegenüber der den energetischen Abstand zwischen Singulett- und Triplettpotential bestimmenden Austauschwechselwirkung und die Einkanalnäherung liefert nicht mehr die exakten Energieeigenwerte der experimentell beobachtbaren Strukturen. Dennoch hatte es sich in [Elbs98] für die Zuordnung von Quantenzahlen an Strukturen, die vornehmlich  $X^1\Sigma_g^+$ -Charakter haben, als sehr hilfreich erwiesen, im gesamten Kernabstandsbereich für jede einzelne Kombination von  $F, l, f$  die Potentialmatrix zu diagonalisieren und anschließend die Eigenwerte der zugehörigen Schrödingergleichung zu berechnen. Die erhaltenen adiabatischen Potentiale folgen im tief gebundenen Bereich sehr gut dem  $X^1\Sigma_g^+$ - bzw. dem  $a^3\Sigma_u^+$ -Potential und laufen asymptotisch, wie in Abbildung 2.1 zu erkennen ist, zu einer der drei Hyperfeinasymptoten.

In Kapitel 5 werden die beobachteten Strukturen direkt unterhalb und auch zwischen den Grundzustandsasymptoten neben der Bezeichnung mit den guten Quantenzahlen  $f, l$  auch mit Vibrationsquantenzahlen  $v''_X$  und  $v''_a$ , die der Nummerierung in einem adiabatischen Bild entsprechen, bezeichnet. Diese Labels sollen den dominierenden Charakter des Niveaus verdeutlichen, sind aber mit großer Vorsicht zu behandeln, da entsprechende Energieeigenwerte im Einkanalbild und in den Coupled Channel-Simulationen Abweichungen in der Größenordnung der Hyperfeinstruktur aufweisen können.

Zur Verdeutlichung des Effekts der Kopplung zwischen den verschiedenen Singulett- und Triplettkanälen, die die Hyperfeinstruktur verursacht, ist es interessant, die Erwartungswerte von  $\hat{S}$  oder  $\hat{f}_a$  und  $\hat{f}_b$ , die die Coupled Channel-Simulation liefert, zu untersuchen. Eigenzustände, die viel  $S = 0$ -Charakter be-

sitzen, z. B. tief gebundene Niveaus des Singulettgrundzustands, haben einen Erwartungswert von  $\hat{S}$ , der sehr nahe an 0 liegt. Es ist daher naheliegend, solch ein Niveau mit einer Quantenzahl  $v_X''$  für den  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand und den restlichen drei guten Quantenzahlen  $Flf$  zu bezeichnen. Im Bereich direkt unterhalb und zwischen den Grundzustandsasymptoten ist die  $X^1\Sigma_g^+$ - $a^3\Sigma_u^+$ -Mischung jedoch sehr deutlich zu erkennen. Für das letzte gebundene Niveau unterhalb der  $f_a = 1 + f_b = 1$ -Hyperfeinasymptote, welches in Tabelle 5.1 eine Energie von  $-0.106 \text{ cm}^{-1}$  hat und mit den Quantenzahlen  $v_X = 65$ ,  $l = 0$ ,  $f = 2$  und zur Asymptote  $f_a = 1 + f_b = 1$  gehörig bezeichnet worden ist, liegt der Erwartungswert des Spins  $S$  bei 0.724. Dies bedeutet, dass der Triplettcharakter schon recht deutlich den Singulettcharakter überwiegt und somit eigentlich nicht mehr vom letzten gebundenen Singulettniveau gesprochen werden kann. Die Erwartungswerte von  $f_a$  und  $f_b$  liegen jedoch bei 1.037 bzw. 1.021, was bedeutet, dass die Hauptamplitude der Coupled Channel-Wellenfunktion dieses Niveaus in einem Kanal, der zur  $f_a = 1 + f_b = 1$ -Asymptote dissoziiert, liegt. Im adiabatischen Bild dissoziiert zur unteren Hyperfeinasymptote nur ein Singulettkanal mit  $f = 2$ , so dass man diesen Eigenzustand daher als zum Singulettssystem gehörig bezeichnen kann.

Die für die Coupled Channel-Rechnungen verwendeten Potentiale für den  $X^1\Sigma_g^+$ - und den  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand, welche in Kapitel 2.1 beschrieben wurden, wurden neben den dort beschriebenen Potentialfits zusätzlich durch Vergleich von experimentellen asymptotischen Energien mit den Resultaten der Coupled Channel-Simulationen im Bereich von  $9 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der niedrigsten Hyperfeinasymptote optimiert. Es wurde manuell der repulsive Teil des Triplettpotentials angepasst. In Abschnitt 5.3 werden mit Hilfe der Coupled Channel-Rechnungen simulierte Linienpositionen mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

## 2.3 Simulation von Linienprofilen zwischen den Grundzustandsasymptoten

In diesem Abschnitt soll auf die Simulation von Linienprofilen verschiedener Resonanzstrukturen zwischen den Grundzustandshyperfeinasymptoten eingegangen werden, die in unserem Molekülstrahlexperiment untersucht wurden. In Abbildung 2.2 a) ist skizziert, wie experimentell in einem kohärenten ramanähnlichen

Prozess, ausgehend von einem Grundzustandsniveau um  $v_X = 29$ , über ein Zwischenniveau im elektronisch angeregten A-Zustand, der Bereich zwischen den Grundzustandsasymptoten spektroskopiert werden kann und somit eine Möglichkeit zur Untersuchung kalter Stöße eröffnet wird, welche komplementär zu Photoassoziationsexperimenten in Atomfallen ist. Eine detaillierte Erläuterung des Experiments erfolgt in Abschnitt 4.1 und 5.4.

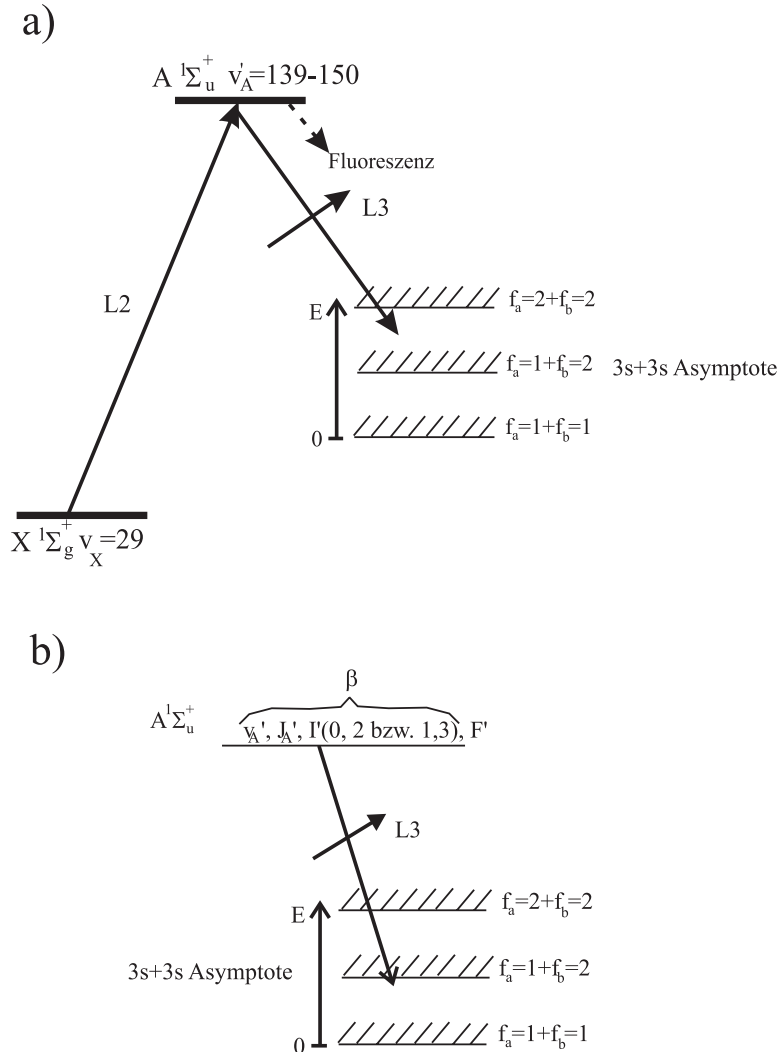


Abbildung 2.2: a): Experimentelles Schema zur Untersuchung von Resonanzstrukturen zwischen den  $\text{Na}_2$ -Grundzustandsasymptoten b): Schema zur theoretischen Beschreibung von Linienprofilen im Bereich der Grundzustandsasymptoten.

Im Bereich der Grundzustandsasymptoten können zwei unterschiedliche Re-

sonanzphänomene [Fr90] auftreten, die den Streuquerschnitt beim Stoß zweier kalter Natriumgrundzustandsatome beeinflussen können: Zu den sogenannten Shape-Resonanzen kommt es, wenn im Fall von Drehimpulsen  $l \neq 0$  unterhalb der Rotationsbarriere, aber oberhalb der Asymptote eines bestimmten Kanals, ein quasigebundener Zustand existiert. Die Lebensdauer und damit die Breite eines solchen Zustands hängt von der Tunnelrate durch die Barriere ab. Im Bild eines Stoßes zweier kalter Atome im Grundzustand entwickelt sich hinter der Potentialbarriere ein Maximum der Amplitude der Streuwellenfunktion, was zu Phasenänderungen der auslaufenden Streuwelle führt. Neben diesem Einkanalphänomen können im Bereich zwischen der untersten und der höchsten Hyperfeinasymptote Feshbach-Resonanzen auftreten. Von einer solchen spricht man, wenn bei einer positiven Energie, bezogen auf die untere oder mittlere Hyperfeinasymptote, in einem bei dieser Energie noch geschlossenen Kanal ein gebundener Zustand existiert, dieser jedoch an energetisch schon geöffnete Kanäle koppeln kann. Eine solche Kopplung kann z. B. wie im Fall der Alkalien durch die Hyperfeinwechselwirkung verursacht werden. Beim Stoß kalter Atome können Interferenzeffekte der Streuwellenfunktion des offenen Kanals, auf dem der Stoß stattfindet, mit der Streuwellenfunktion im geschlossenen Kanal zu einer signifikanten Beeinflussung des Streuquerschnitts bei der Energie der Feshbach-Resonanz führen. Die s-Wellen-Streulänge weist im Bereich einer Feshbach-Resonanz einen Pol auf, was zur Manipulation ultrakalter Stöße ausgenutzt werden kann [In98, Laue02, Fat00]. Die energetische Breite der Feshbach-Resonanz wird durch die Stärke der Kopplung zwischen offenem und geschlossenem Kanal bestimmt.

Im hier vorgestellten Molekülstrahlexperiment besteht im Gegensatz zu Stoß- oder Photoassoziationsexperimenten in kalten Ensembles, in denen die Stoßenergie mit der Falltemperatur weitgehend festgelegt ist, die Möglichkeit, die beiden genannten Resonanzphänomene im Energiebereich von der unteren bis zur letzten Hyperfeinasymptote zu untersuchen. Um die im Experiment beobachteten Strukturen zu interpretieren, und für die Zuordnung von Quantenzahlen, wurde in Zusammenarbeit mit E. Tiesinga eine Simulation des Streuprozesses entwickelt, die die in unserem Raman-Experiment beobachteten Strukturen zwischen den Hyperfeinasymptoten reproduzieren kann. Zur Vereinfachung der Simulation wurde darauf verzichtet, die kohärente Zweilaseranregung an die Grundzustandsasymptote zu simulieren. Es wurde für die Simulation von Spektren ein

vereinfachtes Schema verwendet, welches in 2.2 b) dargestellt ist.

Für die Simulation gehen wir davon aus, dass Laser L2 eine gleichmäßige Population aller Hyperfeinkomponenten des verwendeten Zwischenniveaus  $v'_A, J'_A$  herstellt. Diese, wie auch die Hyperfeinkomponenten des Startniveaus von L2, sind im Experiment auf Grund der geringen Hyperfeinaufspaltung nicht einzeln auflösbar und wir gehen davon aus, dass bei der Präparation des Startniveaus von L2 (vgl. Kap. 4.1) ebenfalls eine gleichmäßige Besetzung aller Hyperfeinzustände erreicht wurde. Laser L3 wird durchgestimmt und stimuliert aus dem Zwischen-niveau im A-Zustand in den Bereich zwischen den Grundzustandsasymptoten. Durch die Vernachlässigung der kohärenten Zweiphotonenanregung muss man davon ausgehen, dass die relativen Intensitäten von Resonanzen zwischen den Asymptoten von den im Experiment beobachteten abweichen. Wir gehen jedoch davon aus, dass auch bei einer vollständigen Simulation des kohärenten Anregungsprozesses, keine zusätzlichen Strukturen auftreten und das hier im Folgenden vorgestellte vereinfachte theoretische Modell vollständig zur Interpretation der im Experiment beobachteten (Abschnitt 5.4) Strukturen genügt.

Mit diesem Modell eines einfachen Einphotonenprozesses kann man das zu erwartende Signal beim Durchstimmen von Laser L3 beschreiben als

$$I_q(\omega_3) \propto \sum_{\beta F' M'} \frac{\gamma_{\beta F'}}{2\pi} \int_0^\infty dE \sum_{\alpha FM} \frac{|\langle \alpha E^{(-)} FM | d_q | A \beta F' M' \rangle|^2}{(E + \hbar\omega_3 - E_{\beta F'})^2 + (\gamma_{\beta F'}/2)^2}. \quad (2.8)$$

Es werden die Wellenfunktionen des Zwischenzustands, welche mit  $|A\beta F' M'\rangle$  bezeichnet sind, benötigt.  $\beta$  steht dabei für die Quantenzahlen  $v'_A, J'_A$  und  $I'$ .  $E_{\beta F'}$  ist die Energie,  $\gamma_{\beta F'}$  die natürliche Linienbreite des rovibronischen Zustands  $F', \beta$ .  $|\alpha E^{(-)} FM\rangle$  ist die Coupled Channel-Streuwellenfunktion in einem Spin Channel  $|\alpha FM\rangle$ , wobei  $\alpha$  hier für die Quantenzahlen  $(f_a, f_b)f$  und  $l$  steht.  $E$  ist die Stoßenergie.  $\omega_3$  stellt die aktuelle Frequenz von L3 dar. Die beiden Summationen berücksichtigen alle besetzten Niveaus im Zwischenniveau des A-Zustands sowie die erlaubten Kanäle an der Grundzustandsasymptote. Je nachdem, ob das Zwischenniveau im elektronisch angeregten  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand dabei geraden oder ungeraden Drehimpuls  $J'$  hat, ergeben sich unterschiedliche Kombinationsmöglichkeiten von  $F', J', I'$ , die für die Synthese eines Spektrums berücksichtigt werden müssen. Sie sind in den Tabelle 2.1 für gerade und ungerade elektronische Parität zusammengefasst, wobei nur solche  $F'$  berücksichtigt wurden, die für  $J' \leq 3$



Parität -			Parität +		
$F'$	$J'$	$I'$	$F'$	$J'$	$I'$
0	-	-	0	-	-
1	1	0,2	1	0	1
	3	2		2	3,1
				4	3
2	1	2	2	2	1,3
	3	2		4	3
3	1	2	3	0	3
	3	0,2		2	1,3
	5	2		4	1,3
				6	3
4	3	2	4	2	3
	5	2		4	1,3
				6	3
5	3	2	5	2	3
	5	0,2		4	1,3
	7	2		6	1,3
				8	3
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Tabelle 2.1: Mögliche Kombinationen von  $F'$ ,  $J'$ ,  $I'$  für ungerade und gerade elektronische Parität des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands.

vorkommen können.

Für den Gesamtdrehimpuls  $F$  gilt bei dem optischen Dipolübergang aus dem Zwischenniveau im A-Zustand an die Grundzustandsasymptote die Auswahlregel  $\Delta F = 0, \pm 1$ . Für die Simulation eines Spektrums an der Grundzustandsasymptote, ausgehend von einem Niveau mit  $J'_A = 1$  im A-Zustand, muss man daher z. B. nach Tabelle 2.1 vier Startzustände mit  $F' = 1..3$  berücksichtigen. Von jedem dieser vier Niveaus sind jeweils drei unterschiedliche  $F$  an der unteren Asymptote erreichbar. Dabei ist zu beachten, dass verschiedene Kombinationen von  $f, l$  zum selben  $F$  führen können. In der Doppelsumme in (2.8) müssen daher die Beiträge aller energetisch offenen Kanäle zu jedem  $F$  berücksichtigt werden. In Abbildung 2.1 kann man ablesen, zu welchen Asymptoten die Kanäle zu den verschiedenen  $f$  öffnen. Die adiabatischen Potentiale, die horizontal verlaufen, sind reine Triplettkanäle, die nicht an die Singulettmannigfaltigkeit koppeln und daher auch nicht zu den simulierten bzw. experimentellen Spektren beitragen

können. Durch die Integration über die Stoßenergie  $E$  in Gleichung (2.8) wird eine Faltung des energieabhängigen Quadrats des Übergangsdipolmoments mit der natürlichen Linienbreite des Zwischenniveaus vorgenommen und so die minimale Linienbreite der simulierten Strukturen auf die Lebensdauer des Zwischenniveaus begrenzt.

Die Berechnung der Matrixelemente des Dipoloperators  $\langle \alpha E^{(-)} FM | d_q | A \beta F' M' \rangle$  erfolgt in mehreren Schritten: Da im Experiment nur linear polarisiertes Licht verwendet wurde, ist jeweils nur die Komponente  $q = 0$  zu berücksichtigen. Die benötigten Vibrationswellenfunktionen und Energien des Startniveaus im A-Zustand werden auf die gleiche Weise berechnet, wie die Energien gebundener Vibrationsniveaus im Grundzustand (siehe Kapitel 2.2). Durch den nichtverschwindenden elektronischen Bahndrehimpuls des 3p-Elektrons beinhaltet der Hamiltonoperator zusätzlich zu den in (2.6) vorhandenen Beiträgen auch noch einen Beitrag für die Spin-Bahn-Kopplung. Durch die Vielzahl der an der 3s + 3p-Asymptote koppelnden elektronischen Zustände sind ferner acht Born-Oppenheimer-Potentiale (jeweils mit  $S = 0, 1$ ,  $\sigma = u/g$  und  $\Lambda = 0, 1$ ) anstelle der zwei an der Grundzustandsasymptote zu berücksichtigen. Um Speicherplatz bei der Berechnung der Wellenfunktionen zu sparen, werden Kopplungen zweiter Ordnung zwischen elektronischen Zuständen mit  $\Delta\Omega \neq 0$  durch eine van Vleck-Transformation in der Matrix zu festem  $\Omega$  behandelt.

Zur Berechnung der Mehrkanal-Streuwellenfunktionen bei positiven Energien wird derselbe Hamiltonoperator 2.6 verwendet, der im vorherigen Kapitel zur Beschreibung gebundener Zustände im gebundenen Bereich verwendet wurde. Die Streuwellenfunktionen werden mit Hilfe eines renormalisierten Numerov Propagators [Jo77] berechnet, wobei für große Kernabstände, in denen die Energie der elektronischen Potentiale klein gegenüber der kinetischen Energie ist, die auslaufende Streuwelle sinusförmig oszilliert.

In der Abbildung 2.3 ist an einem Beispiel für das Zwischenniveau  $v'_A = 139$ ,  $J'_A = 1$  gezeigt, wie sich die simulierten Spektren aus mehreren Beiträgen zu verschiedenen Gesamtdrehimpulsen  $F$  (Bild a) - e)), die an der Grundzustandsasymptote auf Grund der Dipolauswahlregeln erreichbar sind, zusammensetzen. Das in f) gezeigte Spektrum ist die Summe, die sich aus allen offenen Kanälen zu den verschiedenen dipolerlaubten Kombinationen von  $F, F'$  und den verschiedenen möglichen  $f, l$  zusammensetzt. Die Zuordnung von Quantenzahlen  $f, l$  zu

den beobachteten Strukturen kann durch Vergleich der Einzelspektren zu den verschiedenen  $F$  erfolgen. Lediglich für die mit \* bezeichnete Feshbach-Resonanz wird zusätzlich für die Festlegung von  $l$  ein Spektrum, welches vom Zwischen-niveau  $v'_A = 139, J'_A = 3$  startet, benötigt. Alternativ bietet der verwendete Streucode für die Zuordnung von Quantenzahlen auch die Möglichkeit, direkt die Streuamplitude in den verschiedenen Kanälen an der Grundzustandsasymptote auszugeben. Weitere Ergebnisse der Linienprofilsimulationen im Bereich zwischen den Grundzustandshyperfeinasymptoten werden in Kapitel 5.4 zusammen mit den Ergebnissen der Spektroskopie in diesem Bereich vorgestellt.

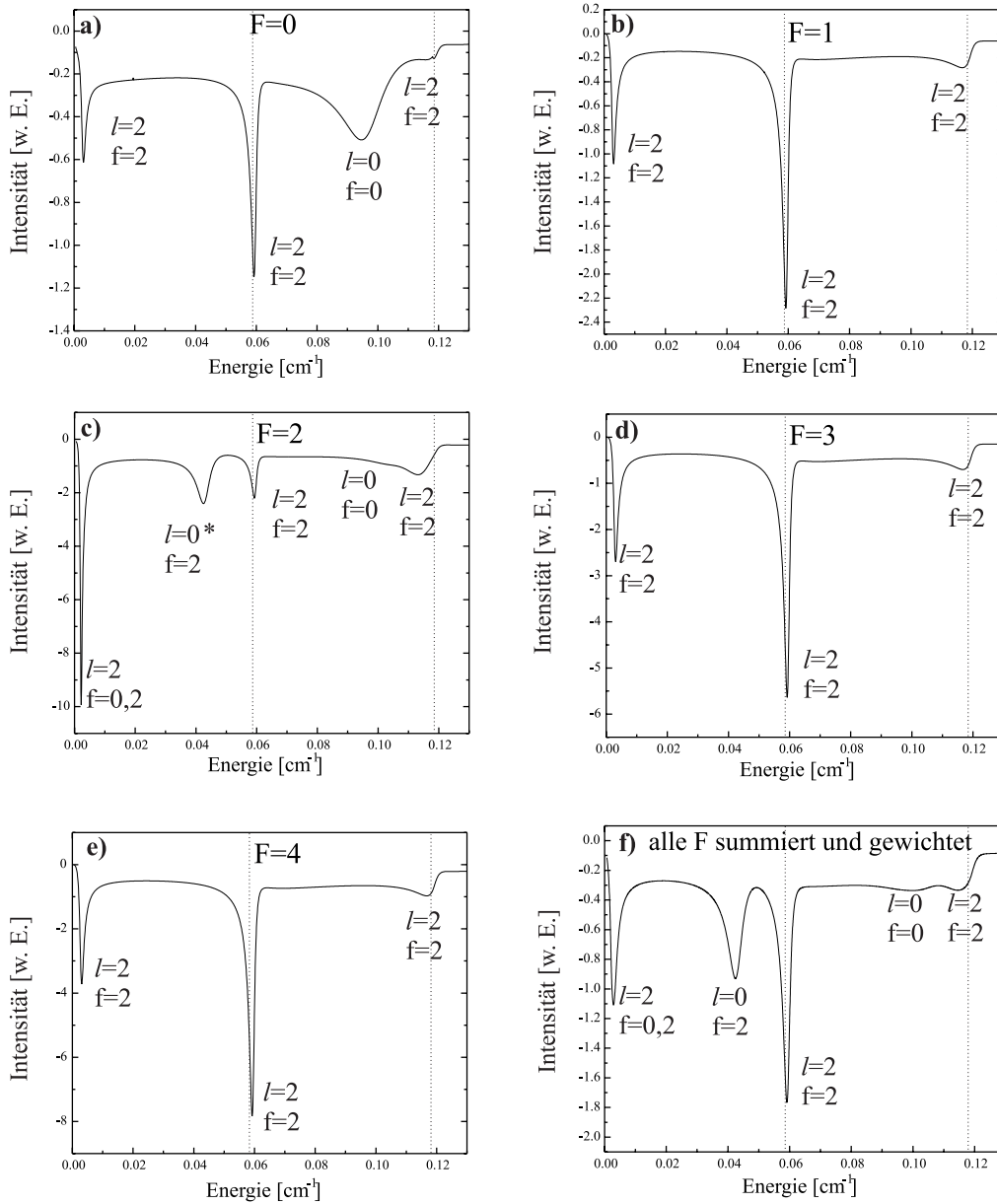


Abbildung 2.3: Resonanzstrukturen zwischen den  $\text{Na}_2$ -Grundzustandsasymptoten: Gezeigt sind die Beiträge verschiedener Gesamtdrehimpulse  $F$  simuliert durch stimulierte Entvölkerung von  $v'_A = 139, J'_A = 1$ . Das dem realen Experiment entsprechende Spektrum ist in f) dargestellt und entsteht durch Überlagerung aller erlaubten Kombinationen von  $F$  und  $F'$ . Die Quantenzahlen in Bild a) - e) entsprechen den Drehimpulsen  $\vec{f}, \vec{l}$ , mit denen man den jeweiligen Gesamtdrehimpuls  $\vec{F} = \vec{f} + \vec{l}$  bilden kann. Der mit \* markierte Drehimpuls ergibt sich durch Vergleich mit Spektren, die vom Zwischenniveau  $v'_A = 139, J'_A = 3$  ausgehen. Der Energieursprung ist die  $f_a = 1 + f_b = 1$ -Hyperfeinasymptote, die Lagen der  $1 + 2$ - und  $2 + 2$ -Asymptoten sind gepunktet eingezeichnet. In a) - e) wird eine einheitliche Intensitätsskala verwendet, so dass direkt das relative Gewicht der unterschiedlichen  $F$  abgelesen werden kann.

# Kapitel 3

## Modellierung des lichtgekoppelten Systems $A^1\Sigma_u^+ - 4^1\Sigma_g^+ - 2^1\Pi_g$

In diesem Kapitel wird ein theoretisches Modell zur Beschreibung einer laserinduzierten Kopplung des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an den  $4^1\Sigma_g^+$ - und den  $2^1\Pi_g$ -Zustand, die beide zur  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ -Asymptote korrelieren, vorgestellt. Der verwendete Koppellaser ist nahresonant zum atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Übergang und das gekoppelte System kann daher mit Hilfe der Rotating-Wave-Approximation (RWA) in einem Dressed Molecule Bild beschrieben werden. Zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung wird ein Computerprogramm verwendet, das auf einem Computercode der Theoriegruppe in Orsay basiert und die Fouriergrid-Methode verwendet.

Im ersten Abschnitt des Kapitels soll das im Experiment verwendete Koppplungsschema beschrieben und außerdem die Auswahlregeln für eine Dipolkopplung zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen erläutert werden. Anschließend wird das verwendete theoretische Modell vorgestellt, das auf einem Modell zur Beschreibung von Photoassoziationsexperimenten basiert [Vata99], das auf sechs gekoppelte Kanäle erweitert wurde.

### 3.1 Dipolkopplung des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an den $4^1\Sigma_g^+$ - und den $2^1\Pi_g$ -Zustand

Zur Manipulation asymptotischer Niveaus im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand wird ein Diodenlaser verwendet, der nahresonant zum atomaren Übergang  $\text{Na } 3^2p_{1/2} \rightarrow \text{Na } 3^2d_{3/2}$  ist und, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, eine Verstimmung  $\Delta\omega = \omega_L - \omega_0$  gegenüber der atomaren Resonanz hat. Auf Grund der Auswahlregeln für einen optischen Dipolübergang kann man eine elektrische Dipolkopplung an Zustände  $\Omega = 0$  oder 1 mit  $g$ -Symmetrie induzieren. Dabei müssen  $\Sigma$ -Zustände  $\Sigma^+$ -Symmetrie besitzen. Wie man im Kopplungsschema 3.1 erkennt, erfüllen an der  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$ -Asymptote der  $4^1\Sigma_g^+$ - und der  $2^1\Pi_g$ -Zustand diese Forderungen. Zustände gleicher Symmetrie an anderen Asymptoten können auf Grund der dann resultierenden großen Verstimmung  $\Delta\omega$  vernachlässigt werden.

Da nicht resonant gekoppelt wird, müssen alle dipolerlaubten  $\Delta J$ -Übergänge zu beiden Zuständen an der oberen Asymptote berücksichtigt werden. Für die Kopplung  $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 4^1\Sigma_g^+$  kann an Zustände mit  $J = J_A \pm 1$  gekoppelt werden. Für den  $2^1\Pi_g$ -Zustand gibt es auf Grund der  $\Lambda$ -Verdopplung jedes  $J$  doppelt. Betrachtet man jedoch die  $e/f$ -Symmetrie, so erkennt man, dass beide  $\Lambda$ -Komponenten jeweils die entgegengesetzte Symmetrie aufweisen. Aus den Auswahlregeln für einen elektrischen Dipolübergang (siehe z. B. [Lef86]) folgt somit, dass von einem Niveau  $J_A$  des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands, welches immer  $e$ -Symmetrie aufweist, nur ein  $\Delta J = 0$ -Übergang zu einem Niveau mit  $f$ -Symmetrie erlaubt ist, während  $\Delta J = \pm 1$ -Übergänge nur zu Zuständen mit  $e$ -Symmetrie erlaubt sind. Insgesamt gibt es daher für die Kopplung  $A^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow 2^1\Pi_g$  also die P-, Q- und R-Linie jeweils nur einmal. In Abbildung 3.1 ist das gekoppelte System für  $J_A = 7$  im A-Zustand dargestellt. Auf dem vergrößerten Potentialausschnitt erkennt man, wie der A-Zustand durch den nahresonanten Koppellaser an insgesamt fünf unterschiedliche Potentialkurven der  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$ -Asymptote gekoppelt wird. Deutlich zu erkennen ist jeweils die Rotationsbarriere bei Kernabständen um 35 Bohr. Aus Franck-Condon-Gründen wird bei einer Koppellaserfrequenz, die nahe der atomaren  $\text{Na } 3^2p_{1/2} \rightarrow \text{Na } 3^2d_{3/2}$  Übergangsfrequenz liegt, der Hauptbeitrag der Kopplung aus einem Kernabstandsbereich größer als 50 Å resultieren: Die im Experiment untersuchten asymptotischen Vibrationsniveaus des A-Zustands haben auf Grund der  $1/R^3$ -Abhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung einen äuße-

ren Umkehrpunkt bei Kernabständen von 50-250 Å. Bei diesen Kernabständen existieren an der Asymptote  $3s + 3d$  durch das  $1/R^5$ -Verhalten der Quadrupolwechselwirkung keine gebunden Zustände mehr, so dass die Kopplung zu einem großen Teil an Kontinuumswellenfunktionen an dieser Asymptote erfolgt. Auf die numerische Lösung dieses Systems mit sechs gekoppelten Kanälen wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

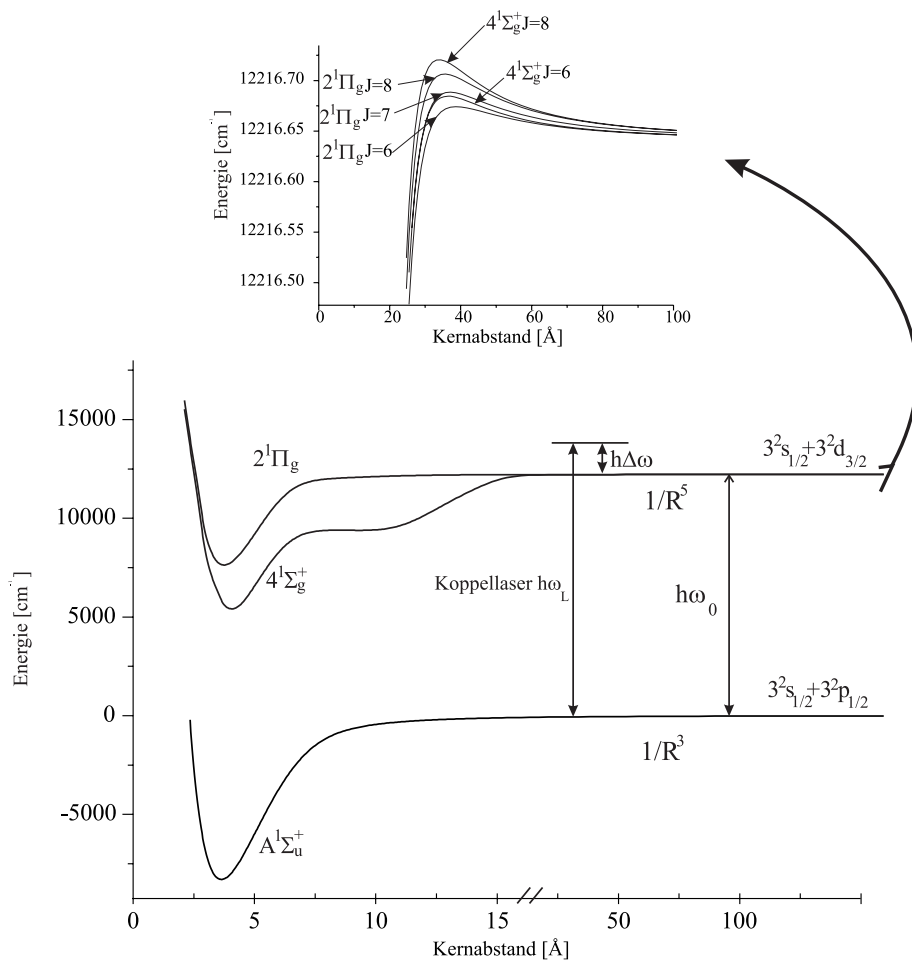


Abbildung 3.1: Kopplungsschema zur optischen Kopplung des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an Zustände an der Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ . Es wird ein fester Drehimpuls im A-Zustand  $J_A = 7$  zu Grunde gelegt.

## 3.2 Fein- und Hyperfeinstruktur an der Asymptote $3s + 3d$

Im Bereich nahe der  $3s + 3d$ -Asymptote kommt es durch die gegenüber den Dispersionswechselwirkungen immer dominanter werdende Fein- und Hyperfeinstruktur zu einer Verkopplung der verschiedenen elektronischen Zustände, die zu dieser Asymptote korrelieren. Die elektronischen Drehimpulse entkoppeln von der Molekülachse und der Hundsche Kopplungsfall a), der zur Beschreibung der molekularen Drehimpulse bei kleinen Kernabständen geeignet ist, verliert seine Gültigkeit. Anders als z. B. an der Asymptote  $3s + 3p$  haben die Feinstrukturwechselwirkung des  $3d$ -Atoms und die Hyperfeinwechselwirkung des  $3s$ -Atoms an der  $3s + 3d$ -Asymptote in etwa dieselbe Größenordnung. Die Feinstrukturaufspaltung des  $3d$ -Atoms liegt bei  $0.0498 \text{ cm}^{-1}$  ( $\hat{=}$  1492.9 MHz) [Bur87] und ist invertiert, d. h. das  $5/2$ -Niveau liegt unterhalb des  $3/2$ -Niveaus. Die Hyperfeinaufspaltung des  $3s$ -Atoms liegt bei etwa  $0.059 \text{ cm}^{-1}$  ( $\hat{=}$  1771 MHz) [Ar77]. Die Hyperfeinstruktur des  $3d$  Atoms ist dagegen sehr klein, der A-Koeffizient für das Niveau  $3^2d_{3/2}$  beträgt etwa 527 kHz und für das Niveau  $3^2d_{5/2}$  sogar nur 108 kHz, so dass sie nur einen kleinen Effekt auf den asymptotischen Potentialverlauf hat [Bur87]. Vernachlässigt man den Beitrag der Hyperfeinwechselwirkung des  $3d$  Atoms, so folgt, dass die  $3s + 3d$ -Asymptote in vier dicht beieinander liegende Asymptoten aufspaltet.

Der langreichweitige Potentialverlauf an der Asymptote  $3s + 3d$  ist in Abbildung 3.2 dargestellt [Tie02]. Die gezeigten Potentiale berücksichtigen die Fein- und Hyperfeinkopplung und wurden für positive Parität und einen Gesamtdrehimpuls von  $F = 0$  simuliert. Hierfür wurde eine abgewandelte Version des Coupled Channel-Codes, der in den Abschnitten 2.2 und 2.3 für die Berechnung gebundener Eigenzustände an der Grundzustandsasymptote bzw. im A-Zustand verwendet wurde, benutzt. Neben den atomaren Werten für die Fein- und Hyperfeinenergie des  $3s$ - bzw. des  $3d$ -Zustands wurden langreichweitige Potentiale, die aus *ab initio*-Long-Range-C-Koeffizienten aus [Mar95] berechnet wurden, verwendet.

Man erkennt, wie die verschiedenen Hyperfeinpotentiale bei großen Kernabständen alle in insgesamt vier Asymptoten münden, deren Lagen durch die atomaren Termenergien bestimmt sind. Im Kernabstandsbereich von 40-100 Bohr



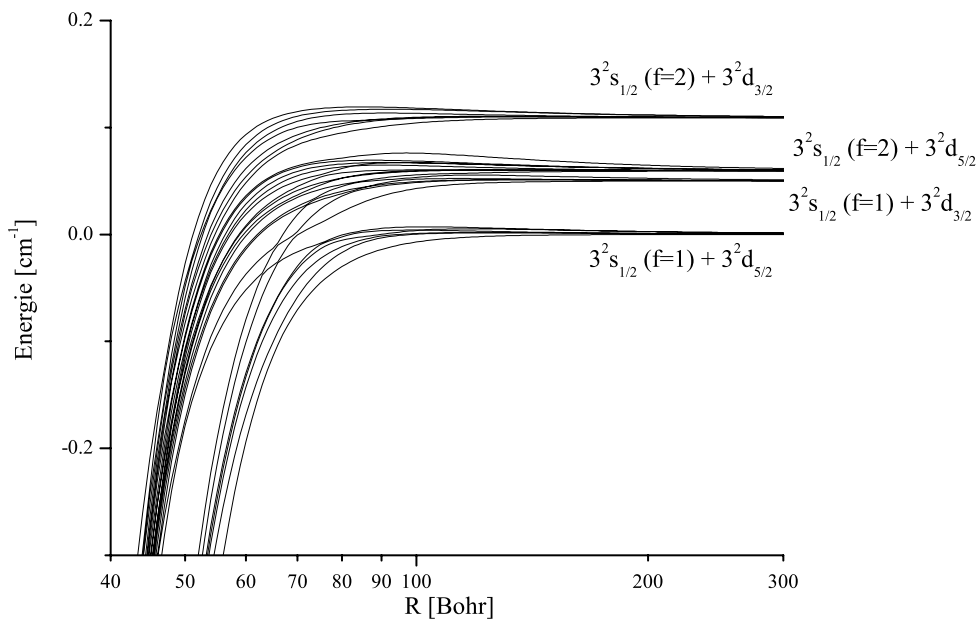


Abbildung 3.2: Hyperfeinpotentiale an der Asymptote  $3s + 3d$  für positive Parität und einen Gesamtdrehimpuls  $F=0$  [Tie02].

(1 Bohr  $\hat{=} 0.5291772083 \text{ \AA}$ ) erkennt man mehrere Kreuzungen zwischen unterschiedlichen Hyperfeinpotentialen. Oberhalb von 100 Bohr laufen die Potentiale dagegen schon wieder weitgehend parallel. Dies bedeutet, dass die Potentiale bei großen Kernabständen stark miteinander gekoppelt sind. Für die Beschreibung dieses sehr langreichweitigen Potentialbereichs ist der Hundsche Kopplungsfall a), wie bereits oben gesagt wurde, ungeeignet. Ähnlich wie bei der Beschreibung der Grundzustandsasymptote, kann man das Molekül am besten als Paar von zwei nur schwach gekoppelten Atomen betrachten, so dass der Hundsche Kopplungsfall e) für die Beschreibung solcher Zustände am geeignetsten erscheint. Aus Gründen, die in den folgenden Absätzen erläutert werden, scheint es dennoch für die Simulation des in Abschnitt 3.1 beschriebenen optisch gekoppelten Systems eine sinnvolle Näherung zu sein, für die Beschreibung der im Experiment beobachteten Linienverschiebungen für jeden Drehimpuls  $J$  jeweils nur einen Zustand mit  $\Omega = 0$  bzw.  $\Omega = 1$  an der Asymptote  $3s + 3d$  zu berücksichtigen. Diese werden im Folgenden mit den im Hundschen Kopplungsfall a) üblichen Bezeichnungen

$4^1\Sigma_g^+$  und  $2^1\Pi_g$  benannt.

In Abbildung 3.1 ist zu erkennen, wie der Koppellaser eine Kopplung des A-Zustands an den  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand und den  $2^1\Pi_g$ -Zustand induziert. Der Kernabstandsbereich, in dem die Kopplung stattfindet, wird dabei durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt, d. h. der Hauptbeitrag zur Kopplung resultiert aus Bereichen, in denen das Überlappintegral der Vibrationswellenfunktion der asymptotischen A-Zustandsniveaus mit der Vibrationswellenfunktion von Zuständen an der oberen Asymptote groß ist. Für die im Experiment untersuchten asymptotischen Vibrationsniveaus des A-Zustands (vgl. Abschnitt 6.2) haben die Vibrationswellenfunktionen auf Grund des  $1/R^3$ -Verhaltens der resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die den langreichweitigen Potentialverlauf des A-Zustands bestimmt, ihren äußeren Umkehrpunkt und damit auch ein Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei großen Kernabständen im Bereich von 50-250 Å. In diesen Kernabstandsbereichen existieren in dem für eine dipolerlaubte Kopplung an der s + d-Asymptote in Frage kommenden  $4^1\Sigma_g^+$ - bzw.  $2^1\Pi_g$ -Zustand keine gebundenen Zustände mehr, da auf Grund des durch den  $1/R^5$ -Charakter der Quadrupolwechselwirkung bzw. den  $1/R^6$ -Charakter der van der Waals-Wechselwirkung die Potentiale deutlich kurzreichweitiger sind, so dass der wesentliche Anteil der Kopplung von einer Kopplung an Kontinuumswellenfunktionen an der Asymptote herrührt. Da allerdings der A-Zustand zur Asymptote  $3^2s_{1/2}(f = 1) + 3^2p_{1/2}$  korreliert, kann eine effektive Kopplung durch den Koppellaser auf Grund der Auswahlregeln für einen optischen Dipolübergang nur an die Asymptote  $3^2s_{1/2}(f = 1) + 3^2d_{3/2}$  erfolgen.

In Abbildung 3.3 sind für einen Gesamtdrehimpuls  $J = 2$  Feinstrukturpotentiale ohne Berücksichtigung der Hyperfeinwechselwirkung dargestellt. Sie wurden mit demselben Programmcode wie die oben gezeigten Hyperfeinpotentiale berechnet, wobei allerdings ein Kernspin der beiden Natriumatome von  $I = 0$  angenommen wurde. Es sind fünf Potentialkurven als durchgezogene Linien hervorgehoben. Bei den ersten beiden handelt es sich um zwei  $0_g$ -Zustände, die durch die Feinstruktur asymptotisch gekoppelt werden. Zu kleinen Kernabständen geht der mit 1 bezeichnete Zustand in den  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand über, in den vom A-Zustand dipolerlaubt gekoppelt werden kann. Man erkennt, wie er asymptotisch zum atomaren Limit  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$  läuft und deshalb als  $0_g(5/2)$ -Zustand bezeichnet ist. Man muss daher davon ausgehen, dass vom A-Zustand aus bei großen Kern-

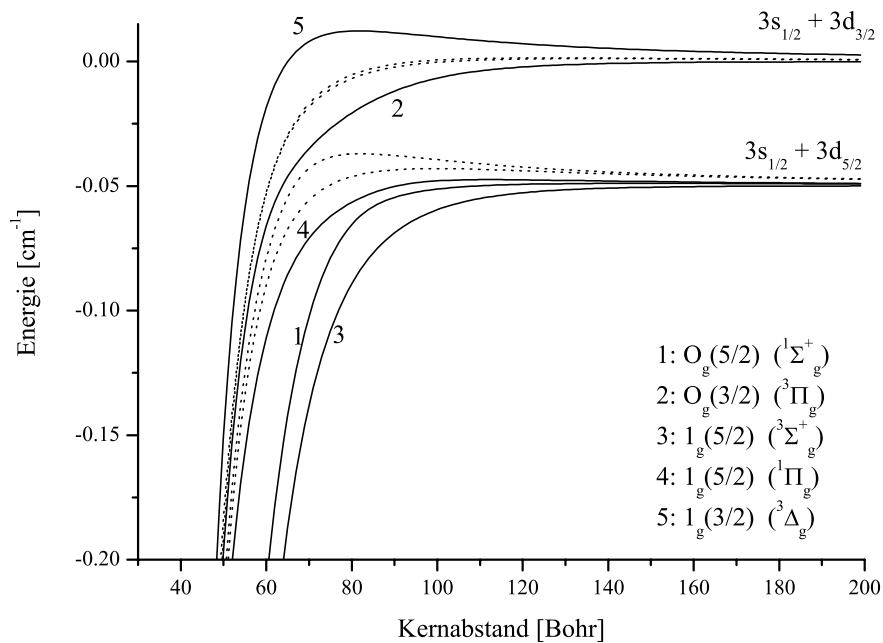


Abbildung 3.3: Feinstrukturpotentiale an der Asymptote  $3s + 3d$ , gerechnet wurde für einen Gesamtdrehimpuls  $J = 2$  und gerader Parität. Die fünf durchgezogenen Potentiale koppeln durch die Feinstruktur direkt an die Zustände, die bei kleinen Kernabständen entweder in den in den  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand oder den  $2^1\Pi_g$ -Zustand übergehen.

abständen keine Dipolkopplung in diesen Zustand mehr möglich ist. Der mit 2 bezeichnete Zustand geht für kleine Kernabstände in einen  ${}^3\Pi_g$ -Zustand über, der nicht vom A-Zustand aus erreichbar ist. Asymptotisch läuft er zur  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$ -Asymptote, an die eine Dipolkopplung möglich ist. Beide Zustände werden durch die Feinstruktur stark gemischt. Eine vermiedene Kreuzung zwischen Zustand 1 und 2 ist nur schlecht zu erkennen, da sich beide Zustände stark abstoßen und sich deshalb nicht sehr nahe kommen. Das Dipolübergangsmoment für eine Dipolkopplung an den A-Zustand geht durch die Feinstrukturkopplung von Zustand 1 an Zustand 2 über. Es kann daher asymptotisch nur an den Zustand, der zur Asymptote  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$  läuft, gekoppelt werden. Für die Interpretation von im Experiment beobachteten Linienverbreiterungen ist es jedoch wichtig, dass der Zustand 2 durch die Feinstrukturkopplung über den Zustand 1 zu unteren

$3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$ -Asymptote prädissoziieren kann.

Für die  $1_g$ -Zustände 3 - 5 verhält es sich ähnlich. Bei kleinen Kernabständen ist vom A-Zustand aus nur eine Kopplung an Zustand 4, der dort in den  $2^1\Pi_g$ -Zustand übergeht, möglich. Asymptotisch läuft er aber zur dipolverbotenen  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$ -Asymptote. Die Feinstruktur koppelt ihn an die  $1_g$ -Zustände 3 und 5. Das Dipolmoment zum A-Zustand geht dabei an Zustand 5 über, der zur  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$ -Asymptote läuft. Wie bei den  $O_g$ -Zuständen kann Zustand 5 über die Zustände 3 und 4 über die niederenergetischen Feinstrukturasympote prädissoziieren. Effektiv wird also jeweils an einen  $O_g$ - und einen  $1_g$ -Zustand gekoppelt, die energetisch die Lage der  $3^2s_{1/2}(f = 1) + 3^2d_{3/2}$ -Asymptote haben.

### 3.3 Fouriergrid-Simulation des gekoppelten Systems $A^1\Sigma_u^+ - (4^1\Sigma_g^+ - 2^1\Pi_g)$

In diesem Abschnitt wird zuerst die Struktur des Hamiltonoperators zur Beschreibung des gekoppelten System, das in Kap. 3.1 eingeführt wurde, erläutert. Dabei wird eine Darstellung, angelehnt an [Vata99, Vata01], verwendet, wo ein ähnliches System mit zwei gekoppelten Kanälen behandelt wird. Anschließend werden die für die Rechnungen verwendeten Potentiale und Dipolmomente für die Kopplung beschrieben, die für die im letzten Teil dieses Abschnitts beschriebenen Fouriergrid-Simulationen verwendet wurden.

#### 3.3.1 Darstellung der Eigenfunktionen und des Hamiltonoperators

In der Born-Oppenheimer-Näherung [Lef86], die auf der Annahme basiert, dass die langsame Kernbewegung von der schnellen Bewegung der Elektronen entkoppelt, kann man die Wellenfunktion eines Moleküls im elektronischen Zustand  $i$   $|ivJ\Omega M\rangle$  für ganzzahlige Drehimpulse  $J$  faktorisieren in ein Produkt aus elektronischer Wellenfunktion, Vibrationswellenfunktion und einem Rotationsanteil:

$$|ivJ\Omega M\rangle = \Phi_i(\vec{r}_{a,b}, R)\chi_{iv}(R)\Theta_{J\Omega M}(\vec{e}_R). \quad (3.1)$$

Dabei sind  $\vec{r}_{a,b}$  die Ortskoordinaten der beiden Valenzelektronen,  $R$  der Kernabstand und  $\vec{e}_R$  der Einheitsvektor in Richtung der Kernverbindungsachse. Die Gesamtwellenfunktion des Moleküls in Anwesenheit des koppelnden Laserfelds, das den A-Zustand für festen Drehimpuls  $J_A$  an den  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand ( $J = J_A \pm 1$ ) und den  $2^1\Pi_g$ -Zustand ( $J = J_A \pm 1, 0$ ) koppelt, lässt sich somit unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung als sechskomponentiger Vektor schreiben:

$$\vec{\Psi}(R, t) = \begin{pmatrix} \Psi_G^{(J)}(\vec{r}_{a,b}, R, t) \\ \Psi_\Sigma^{(J-1)}(\vec{r}_{a,b}, R, t) \\ \Psi_\Sigma^{(J+1)}(\vec{r}_{a,b}, R, t) \\ \Psi_\Pi^{(J-1)}(\vec{r}_{a,b}, R, t) \\ \Psi_\Pi^{(J)}(\vec{r}_{a,b}, R, t) \\ \Psi_\Pi^{(J+1)}(\vec{r}_{a,b}, R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{R}\Phi_G(\vec{r}_{a,b}, R) & \chi_G(R, t) & \Theta_{GJM}(\vec{e}_R) \\ \frac{1}{R}\Phi_\Sigma(\vec{r}_{a,b}, R) & \chi_\Sigma(R, t) & \Theta_{\Sigma J-1M}(\vec{e}_R) \\ \frac{1}{R}\Phi_\Sigma(\vec{r}_{a,b}, R) & \chi_\Sigma(R, t) & \Theta_{\Sigma J+1M}(\vec{e}_R) \\ \frac{1}{R}\Phi_\Pi(\vec{r}_{a,b}, R) & \chi_\Pi(R, t) & \Theta_{\Pi J-1M}(\vec{e}_R) \\ \frac{1}{R}\Phi_\Pi(\vec{r}_{a,b}, R) & \chi_\Pi(R, t) & \Theta_{\Pi JM}(\vec{e}_R) \\ \frac{1}{R}\Phi_\Pi(\vec{r}_{a,b}, R) & \chi_\Pi(R, t) & \Theta_{\Pi J+1M}(\vec{e}_R) \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Zur Verkürzung der Notation wurden dabei  $G$ ,  $\Sigma$  und  $\Pi$  an Stelle von  $A^1\Sigma_u^+$ ,  $4^1\Sigma_g^+$  und  $2^1\Pi_g$  geschrieben.

Der Hamiltonoperator zur Beschreibung des optisch gekoppelten Systems besteht aus zwei Teilen

$$\hat{\underline{\mathbf{H}}} = \hat{\underline{\mathbf{H}}}^{\text{mol}} + \hat{\underline{\mathbf{W}}}. \quad (3.3)$$

Dabei stellt  $\hat{\underline{\mathbf{H}}}^{\text{mol}} = \left( \hat{\mathbf{H}}_i^{\text{mol}} \right)$  den molekularen Anteil des Hamiltonoperators in Abwesenheit des koppelnden Laserfelds dar. Der zweite Teil des Hamiltonoperators  $\hat{\underline{\mathbf{W}}} = \left( \hat{\mathbf{W}}_{ij} \right)$  beschreibt die Dipolkopplung zwischen dem A-Zustand und Zuständen an der  $s + d$  Asymptote. Für Operatoren soll im Folgenden die in 3.3 eingeführte Schreibweise benutzt werden: Mit einem Unterstrich markierte Operatoren, wie z. B.  $\hat{\underline{\mathbf{H}}}^{\text{mol}}$ , wirken auf alle sechs Kanäle bei jedem Kernabstand während Operatoren ohne Unterstrich entweder nur auf einem einzelnen Kanal wirken oder die Kopplung zwischen zwei speziellen Kanälen darstellen.

Der molekulare Anteil des Hamiltonoperators lässt sich in jedem Kanal als

$$\hat{\underline{\mathbf{H}}}_i^{\text{mol}} = \hat{\mathbf{T}}_i + \mathbf{U}_i + \frac{\hbar^2 [J(J+1) + S(S+1) + L(L+1) - \Omega^2 - \Sigma^2 - \Lambda^2]_i}{2\mu R^2} \quad (3.4)$$

darstellen. Dabei ist  $\hat{\mathbf{T}}_i$  der Operator der kinetischen Energie der Radialbewegung und  $\mathbf{U}_i$  das elektronische Potential des Zustands  $i$ . Der dritte Beitrag im

molekularen Hamiltonoperator 3.4 ist der Operator der Rotation des Kerngerüsts.  $\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}$  ist die reduzierte Masse der beiden Kerne, wobei für die Masse der Natriumatome der Wert aus [Audi95] verwendet wurde.

Das Feld des Manipulationslasers, der den A-Zustand an Zustände an der s + d-Asymptote koppelt, wird durch eine ebene, monochromatische Welle

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_L t = \vec{\varepsilon}_0 E_0 \cos \omega_L t \quad (3.5)$$

beschrieben.  $E_0$  ist die Feldstärke des elektrischen Felds,  $\vec{\varepsilon}_0$  der Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldvektors. Die Kopplung zwischen zwei Kanälen i, j ergibt sich somit in Dipolnäherung zu

$$W_{ij}(t) = -\vec{D}_{ij}(R) \cdot \vec{\varepsilon} E_0 \cos \omega_L t. \quad (3.6)$$

$\vec{D}_{ij}(R)$  ist das Dipolmoment für einen elektronischen Übergang aus einem elektronischen Zustand  $\Phi_i$  in einen Zustand  $\Phi_j$ . Es verschwindet für  $g \leftrightarrow g$  Übergänge, wodurch der Koppellaser keine Kopplung zwischen dem  $4^1\Sigma_g^+$ - und  $2^1\Pi_g$ -Zustand verursacht. Auf die Berechnung der Matrixelemente  $\vec{D}_{ij}(R)$  wird in einem gesonderten Abschnitt im Anhang (A) eingegangen.

Mit dem in Gleichung 3.4 dargestellten Hamiltonoperator kann die zeitabhängige Schrödingergleichung für die sechskomponentige, das gekoppelte System beschreibende, Wellenfunktion  $\vec{\Psi}(t)$  geschrieben werden als

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \vec{\Psi}(R, t) = \left[ \hat{\mathbf{H}}^{\text{mol}} + \hat{\mathbf{W}}(t) \right] \vec{\Psi}(R, t). \quad (3.7)$$

### Dressed Molecule-Beschreibung

Zur Lösung der Schrödingergleichung werden zuerst die Radialwellenfunktionen an beiden Asymptoten via

$$\begin{aligned} \chi_G(R, t) &= \tilde{\chi}_G(R, t) \exp(i\Delta\omega t), \\ \chi_\Sigma(R, t) &= \tilde{\chi}_\Sigma(R, t) \exp(-i\omega_0 t), \\ \chi_\Pi(R, t) &= \tilde{\chi}_\Pi(R, t) \exp(-i\omega_0 t) \end{aligned} \quad (3.8)$$

transformiert.  $\omega_0$  ist die Frequenz des atomaren Übergangs  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$ .  $\Delta\omega$  ist die Verstimmung des Koppellasers zum atomaren Übergang, d. h.  $\Delta\omega = \omega_L - \omega_0$ .

Durch die Transformation (3.8) der Radialwellenfunktionen wird gleichzeitig der Ursprung der elektronischen Potentiale verschoben. Aus (3.8) folgt, dass gilt:

$$\begin{aligned}\tilde{U}_G(R) &= U_G(R) + \hbar\Delta\omega, \\ \tilde{U}_\Sigma(R) &= U_\Sigma(R) - \hbar\omega_0, \\ \tilde{U}_\Pi(R) &= U_\Pi(R) - \hbar\omega_0.\end{aligned}\tag{3.9}$$

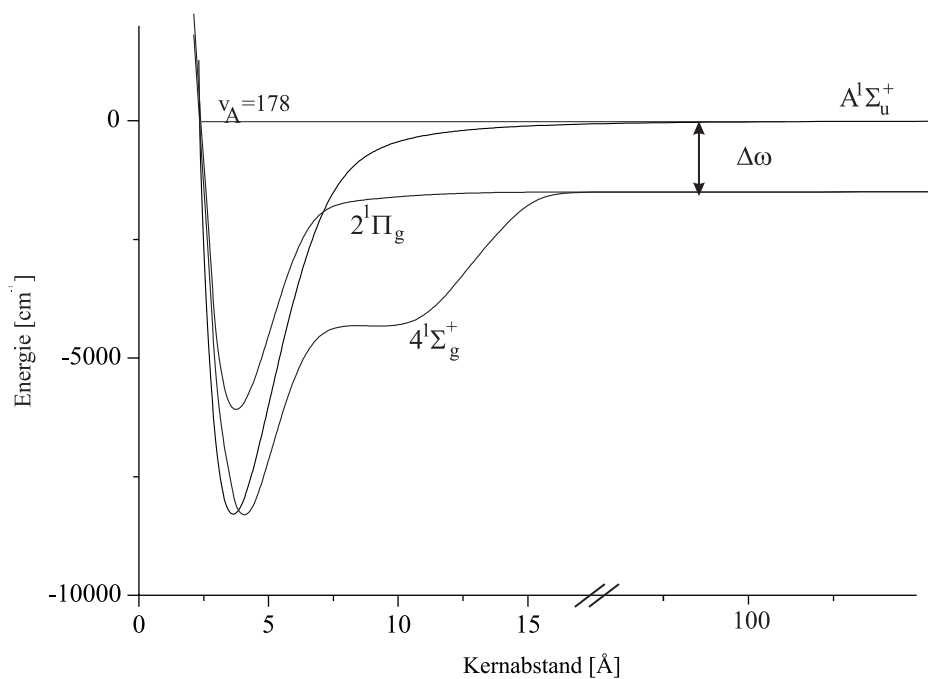


Abbildung 3.4: Gekoppelte elektronische Potentiale gedressed mit einem Laserphoton des Koppellasers. Die verbleibende Energiedifferenz hängt von der Verstimmung des Koppellasers gegenüber dem atomaren Übergang ab. Zur besseren Darstellung ist die Verstimmung um vier Größenordnungen größer dargestellt. Die verschiedenen  $J$ , an die im  $2^1\Pi_g$ - und  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand gekoppelt wird (vgl. Abbildung 3.1), sind nicht dargestellt.

In Abbildung 3.4 sind die für die Simulation verwendeten Potentiale gedressed mit einem gegenüber dem atomaren Übergang blau verstimmt Laserphoton des Koppellasers dargestellt. Aus maßstäblichen Gründen sind die Potentiale  $2^1\Pi_g$  und  $4^1\Sigma_g^+$  jeweils mit nur einer Kurve dargestellt, für die Rechnung wurden jedoch für jeden Startdrehimpuls  $J$  im A-Zustand, wie in Abbildung 3.1 dargestellt drei rotationskorrigierte Potentiale für den  $2^1\Pi_g$ -Zustand und zwei für den  $4^1\Sigma_g^+$ -

Zustand berücksichtigt. Durch Einsetzen der beiden Transformationen (3.8) für die Vibrationswellenfunktionen und (3.9) für die elektronischen Potentiale in die Schrödingergleichung (3.7) lässt sich die Vibrationsbewegung in den sechs gekoppelten Kanälen beschreiben durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_G^J(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Sigma^{J-1}(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Sigma^{J+1}(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Pi^{J-1}(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Pi^J(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Pi^{J+1}(R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{G^J}^{\text{mol}} & \hbar\Omega_\Sigma^{-1} & \hbar\Omega_\Sigma^{+1} & \hbar\Omega_\Pi^{-1} & \hbar\Omega_{E2}^0 & \hbar\Omega_{E2}^{+1} \\ \hbar\Omega_\Sigma^{-1} & \mathbf{H}_{\Sigma_{J-1}}^{\text{mol}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hbar\Omega_\Sigma^{+1} & 0 & \mathbf{H}_{\Sigma_{J+1}}^{\text{mol}} & 0 & 0 & 0 \\ \hbar\Omega_\Pi^{-1} & 0 & 0 & \mathbf{H}_{\Pi_{J-1}}^{\text{mol}} & 0 & 0 \\ \hbar\Omega_\Pi^0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_{\Pi_J}^{\text{mol}} & 0 \\ \hbar\Omega_\Pi^{+1} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_{\Pi_{J-1}}^{\text{mol}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_G^J(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Sigma^{J-1}(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Sigma^{J+1}(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Pi^{J-1}(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Pi^J(R, t) \\ \tilde{\chi}_\Pi^{J+1}(R, t) \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

### Rotating Wave Approximation

Zur Lösung dieses Mehrkanalproblems muss zunächst die explizite Zeitabhängigkeit aus dem Hamiltonoperator entfernt werden. Dies geschieht mit Hilfe der Rotating Wave Approximation (RWA) [Sho90]. Sie basiert auf der Unterdrückung der schnell oszillierenden Terme in den Koppelmatrixelementen des Hamiltonoperators. Dies ist dann sinnvoll, wenn Terme deutlich schneller oszillieren als die molekulare Vibration, so dass sich ihre Beiträge über die Vibrationsperiode herausmitteln. Es ergibt sich für die Matrixelemente von  $W_{ij}$  aus Gleichung (3.6) zwischen dem A-Zustand und einem Zustand an der oberen Asymptote unter Benutzung der Transformation der Radialwellenfunktionen (3.8):

$$\begin{aligned} \langle G|W_{ij}|E\rangle &= -\langle G|\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\varepsilon} \cdot E_0 \cos \omega_L t|E\rangle \\ &= -E_0 \langle \tilde{G}|\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\varepsilon}|\tilde{E}\rangle \cdot e^{-i\Delta\omega t} e^{-i\omega_0 t} \frac{e^{i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t}}{2} \\ &= -\frac{1}{2} E_0 \langle \tilde{G}|\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\varepsilon}|\tilde{E}\rangle \cdot e^{-i\omega_L t} (e^{i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t}) \\ &= -\frac{1}{2} E_0 \langle \tilde{G}|\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\varepsilon}|\tilde{E}\rangle (1 + e^{-i2\omega_L t}). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Dabei wurden die Wellenfunktionen anstelle der Darstellung aus Gleichung (3.1) verkürzt als  $|G\rangle$  für den A-Zustand und  $|E\rangle$  für die Zustände an der 3s + 3d-Asymptote geschrieben. In  $|\tilde{G}\rangle$  und  $|\tilde{E}\rangle$  wurde jeweils der Radialteil  $\chi_{iv}$  der Wellenfunktion durch  $\tilde{\chi}_{iv}$  ersetzt. Der Beitrag in Gleichung (3.11), der mit der doppelten Frequenz des Laserfelds oszilliert, mittelt sich über die Vibrationsperiode



heraus und kann daher vernachlässigt werden. Es folgt daher für das zeitunabhängige Koppelmatrixelement in Rotating Wave Approximation

$$\langle G|W_{ij}|E\rangle \approx -\frac{1}{2} E_0 \langle \tilde{G}|\vec{D}_{GE}(R) \cdot \vec{\epsilon}|\tilde{E}\rangle. \quad (3.12)$$

Die Kopplung zwischen dem A-Zustand und den elektronischen Zuständen an der oberen Asymptote kann so für einen linear polarisierten Koppellaser durch eine zeitunabhängige Rabifrequenz  $\Omega_E^\beta(R)/2\pi$  ( $E = \Sigma, \Pi$ ) ausgedrückt werden, wobei  $\beta = 0, \pm 1$  die Differenz in der Rotationsquantenzahl  $J$  zwischen dem A-Zustand und dem Zustand an der oberen Asymptote darstellt. Es ist

$$\begin{aligned} \hbar\Omega_E^\beta(R) &= -\frac{1}{2}E_0 \langle \vec{D}_{G,E}(R) \rangle \begin{pmatrix} J + \beta & 1 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \\ &= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2I_{L3}}{c\epsilon_0}} \langle \vec{D}_{G,E}(R) \rangle \begin{pmatrix} J + \beta & 1 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die Herleitung von (3.13) zusammen mit der Berechnung der Matrixelemente des Dipolmoments  $\langle \vec{D}_{G,E}(R) \rangle$  aus kernabstandsabhängigen elektronischen Dipolmomenten  $\mu(R)$  findet man im Anhang A. Das Wignersche  $3J$ -Symbol berücksichtigt die lineare Polarisation des Koppellasers. Die molekularen Rabifrequenzen für die optische Kopplung hängen also von  $M$ , der Projektion von  $J$  auf die Polarisationsachse des Lasers, ab, eine Kopplung verschiedener  $M$  findet jedoch nicht statt. Das durch die radiale Schrödingergleichung (3.10) beschriebene gekoppelte System kann daher für jedes  $M$  einzeln gelöst werden.

### 3.3.2 Verwendete Potentiale und Dipolmomente

Bevor im folgenden Abschnitt auf die Lösung der radialen Schrödingergleichung eingegangen wird, soll in diesem Abschnitt auf die für die Simulation verwendeten Potentiale und Dipolmomente eingegangen werden.

Zur Beschreibung des A-Zustands wird ein RKR-Potential verwendet, das aus Messdaten aus unserer Arbeitsgruppe gewonnen wurde, die auch die letzten asymptotischen Vibrationsniveaus bis  $v_A = 185$  mit einschließen [Knö01]. In Einkanalrechnungen liefert es für  $J = 0$  186 gebundene Vibrationsniveaus, deren absolute Unsicherheit im asymptotischen Bereich bei etwa  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  liegt.

Zustand	$C_5$	$C_6$
$4^1\Sigma_g^+$	-578.3	40590
$2^1\Pi_g$	-385.5	33030

Tabelle 3.1: Verwendete  $C_n$ -Koeffizienten für den  $4^1\Sigma_g^+$ - und den  $2^1\Pi_g$ -Zustand entnommen aus [Mar95]. Verwendete Einheit ist jeweils [Bohr<sup>n</sup>·Hartree<sup>n</sup>] 1 Hartree  $\hat{=}$  219474.63137098 cm<sup>-1</sup>, 1 Bohr  $\hat{=}$  0.5291772083 Å.

Für die beiden Zustände an der Asymptote 3s + 3d existieren nur wenige experimentelle Daten: In der Gruppe von Stwalley wurden im tief gebundenen Bereich sowohl des  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustands als auch des  $2^1\Pi_g$ -Zustands spektroskopische Untersuchungen durchgeführt und RKR-Potentiale bestimmt [Wang91, Whang91], jedoch reichen die experimentellen Daten nicht bis in den langreichweitigen Kernabstandsbereich, der für die Beschreibung der optischen Kopplung notwendig ist. Es existieren jedoch *ab initio*-Potentiale aus Rechnungen von Magnier et al. [Mag93] für einen Kernabstandsbereich bis 35 Bohr. Wir verwenden die nach der dort besprochenen Methode B berechneten Potentiale. Zu großen Kernabständen hin werden diese Potentiale durch einen Dispersionsansatz

$$V_{longrange} = -\frac{C_5}{R^5} - \frac{C_6}{R^6} \quad (3.14)$$

beschrieben, wobei die entsprechenden  $C$ -Koeffizienten, die verwendet wurden, in Tabelle 3.1 stehen und aus [Mar95] entnommen wurden.

Besonders auffällig ist, wie Abbildung 3.1 entnommen werden kann, die Form des  $4^1\Sigma_g^+$ -Potentials. Sie kommt durch vermiedene Kreuzungen mit anderen Molekülzuständen gleicher Symmetrie, die durch das „Durchkreuzen“ eines ionischen Zustands verursacht werden.

Die für die optische Kopplung des A-Zustands an die Zustände an der Asymptote 3s + 3d notwendigen Dipolmomente stammen aus *ab initio*-Rechnungen, die ebenfalls in der Arbeitsgruppe in Orsay durchgeführt wurden [Du01]. Sie decken einen Kernabstandsbereich von 14 - 100 Bohr ab. Für den Bereich kleinerer Kernabstände wurden die Dipolmomente manuell stetig differenzierbar fortgesetzt und es wurde dabei angenommen, dass das Dipolmoment bei kleinen Kernabständen einen ähnlichen Wert hat, wie bei großen. Der Bereich unter 14 Bohr trägt auf Grund des geringen Franck-Condon-Überlapps kaum zur optischen Kopplung bei,

so dass auch eine Änderung des Dipolmoments von  $\pm 40\%$  nur einen Effekt auf die Linienverschiebung der im Experiment untersuchten asymptotischen Vibrationsniveaus des A-Zustands hat, der kleiner als 1 MHz ist. Dies liegt in etwa der Größenordnung der numerischen Unsicherheit in diesem Energiebereich. Zu großen Kernabständen hin wurde das Dipolmoment als konstant angenommen und der letzte Wert der *ab initio*-Dipolmomente verwendet. Der asymptotische Wert der *ab initio*-Dipolmomente wurde mit Dipolmomenten verglichen, die aus der atomaren Lebensdauer des Na  $3d_{3/2}$ -Niveaus für den Übergang vom A- in den  $1^1\Sigma_g^+$ - und den  $2^1\Pi_g$ -Zustand berechnet wurden. Die *ab initio*-Werte sind etwa 5 % kleiner als die aus der atomaren Lebensdauer berechneten Werte. In Abbildung 3.5 a) ist die nicht verschwindende z-Komponente des Dipolmoments für den Übergang  $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 4^1\Sigma_g^+$  gezeigt, in Abbildung b) die +1- bzw. -1-Komponente für den Übergang  $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 2^1\Pi_g$ .

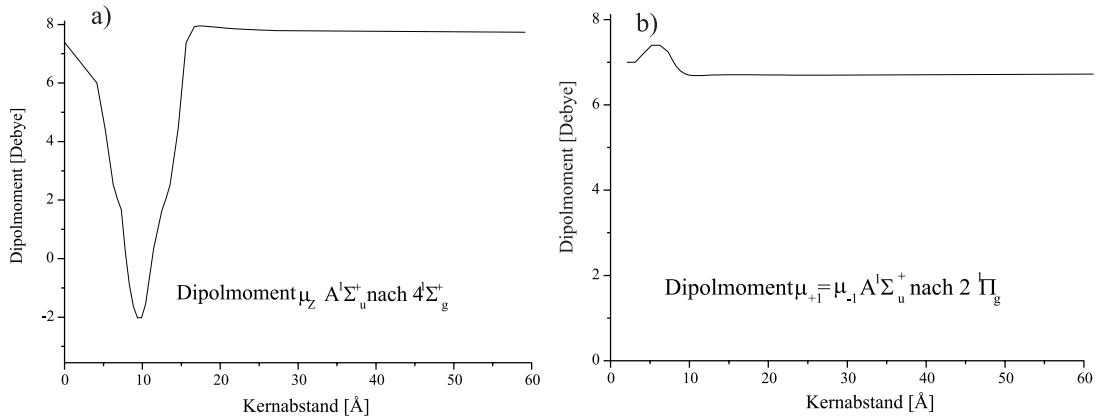


Abbildung 3.5: Dipolmomente in sphärischen Koordinaten: a) Z-Komponente für den Übergang  $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 4^1\Sigma_g^+$ . b) +1 bzw. -1 Komponente für den Übergang  $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 2^1\Pi_g$ . Bei beiden Kurven handelt es sich um *ab initio*-Rechnungen aus der Arbeitsgruppe in Orsay [Du01].

### 3.3.3 Lösung der radialen Schrödingergleichung

Zur Berechnung der Eigenwerte des durch (3.10) beschriebenen gekoppelten Systems wird das Fouriergrid-Verfahren verwendet, das detailliert in [Ko99] beschrieben ist. Bei diesem Verfahren wird die Wellenfunktion auf einem diskreten Gitter von orthogonalen Basisfunktionen im Ortsraum mit einer festen Anzahl  $N$  von

Stützstellen pro Kanal dargestellt. Operatoren lassen sich als  $N \times N$ -Matrizen beschreiben. Die Darstellung der Basis wird dabei so gewählt, dass die Transformation zwischen der Darstellung im Orts- und im Impulsraum durch eine Fouriertransformation erfolgen kann. Hierdurch kann der in der Impulsdarstellung diagonale Operator der kinetischen Energie auf eine relativ einfache Weise im Ortsraum dargestellt werden, in dem die Operatoren der potentiellen Energie bereits diagonal sind. Der Fouriergrid-Formalismus ist sehr flexibel bezüglich der Erweiterung auf mehrere gekoppelte Kanäle: Bei  $M$  gekoppelten Kanälen hat die das System beschreibende Gesamthamiltonmatrix die Dimension  $MN \times MN$ . Die Berechnung der Energieeigenwerte, auch bei einem Mehrkanalproblem, kann mit Hilfe der Fouriergrid-Methode auf die Bestimmung der Eigenwerte einer  $MN \times MN$  Hamiltonmatrix zurückgeführt werden, die mit verfügbaren lineare Algebra Paketen effizient berechnet werden können.

Der minimale Abstand der für die Fouriergrid-Darstellung notwendigen Stützstellen hängt von der lokalen kinetischen Energie der beiden Atomkerne relativ zueinander ab und muss so gewählt sein, dass auch in Bereichen hoher kinetischer Energie die Anzahl von Stützstellen hinreichend groß ist, um das Samplingtheorem für die Vibrationswellenfunktion zu erfüllen. Für die Darstellung der Wellenfunktion müssen in jedem Fall zumindest zwei Gitterpunkte pro Oszillationsperiode vorhanden sein. Aus dieser Notwendigkeit resultiert, dass, um die schnelle Oszillation der Vibrationswellenfunktion im Kernabstandsbereich um das Minimum eines Molekülpotentials darstellen zu können, eine relativ kleine Schrittweite verwendet werden muss. Bei Verwendung einer äquidistanten Darstellung würde man also in Bereichen höherer potentieller Energie, was niedriger kinetischer Energie der Kerne entspricht, eine deutlich höhere Anzahl Stützstellen bereitstellen als für eine Beschreibung der Eigenfunktionen notwendig ist. Dies würde besonders bei Rechnungen, die bis in den asymptotischen Bereich gehen, wo die Oszillationsperiode der Wellenfunktion um Größenordnungen länger als im Kernabstandsbereich um das Potentialminimum ist, zu einer Verschwendung von Speicherplatz und Rechenzeit führen. Es wurde daher in [Ko99] ein Verfahren entwickelt, das die Dichte der Stützstellen an die lokale kinetische Energie des Problems anpasst. Diese Anpassung einer lokalen Schrittweite an die kinetische Energie der Kernbewegung wird als Mapping bezeichnet, woraus der Name „Mapped-Fouriergrid“-Methode resultiert.

Das Minimum an Stützstellen, die nach dem Samplingtheorem für die Bestimmung der Eigenwerte eines Potentials benötigt werden, entspricht der Anzahl der Eigenwerte. Aus numerischen Gründen ist es notwendig, eine etwas größere Anzahl von Stützstellen zu verwenden. Im verwendeten Fouriergrid-Code wird hierfür ein Parameter  $\beta$  benutzt, mit dem die lokale Schrittweite multipliziert wird, d. h.  $1/\beta$  stellt einen Faktor dar, mit dem die minimale über das Samplingtheorem gegebene Zahl von Stützstellen multipliziert wird, um die numerische Unsicherheit zu verringern. Vergleichsrechnungen mit verschiedenen  $\beta$ -Parametern haben gezeigt, dass, um eine hinreichende Genauigkeit zu erreichen, mit der man die durch die optische Manipulation hervorgerufenen Linienverschiebungen in der Größenordnung von wenigen MHz bis zu einigen 10 MHz vorhersagen kann, ein Wert von 0.2 bis 0.3 des  $\beta$ -Parameters notwendig ist. Für die Bestimmung der nach dem Samplingtheorem notwendigen Stützstellen wird im verwendeten Mehrkanal-Fouriergrid-Code ein Potential bestimmt, welches in allen Kernabstandsbereichen unterhalb aller gekoppelten Einzelpotentiale liegt deren Eigenwerte bestimmt werden sollen. Bei jedem Kernabstand wird aus der Differenz dieser minimal möglichen potentiellen Energie und der maximal erlaubten potentiellen Energie, welche in der Regel der Energie der höchsten Asymptote entspricht, die maximal im Problem vorkommende kinetische Energie bestimmt.

Für die Berechnung von Linienverschiebungen, die durch das Koppellaserfeld hervorgerufen werden, werden die Eigenenergien, die das gekoppelte System von sechs Kanälen liefert, mit den Eigenenergien, die eine Einkanalrechnung des A-Zustands allein liefert, verglichen. Hierfür werden die Projektionen der Eigenfunktionen des gekoppelten Systems auf jeden der sechs Kanäle berechnet und für jedes Niveau der Kanal mit maximalem Überlapp bestimmt. Anschließend werden für jeden Kanal die Eigenwerte in energetisch aufsteigender Reihenfolge sortiert. Beim Vergleich der Einkanalrechnung mit der Coupled Channel-Rechnung wird dabei jeweils darauf geachtet, dass die Gridparameter, mit denen beide Rechnungen durchgeführt werden, dieselben sind. Für verschwindende Intensität des Koppellasers liefert, wie erwartet, die Mehrkanalrechnung die gleichen Energien für den A-Zustand wie die Einkanalrechnung.

In Abbildung 3.6 ist eine Simulation von Linienverschiebungen für Vibrationsniveaus des A-Zustands mit einem Drehimpuls  $J_A = 7$  dargestellt. Gezeigt ist für jedes  $v_A$  die Verschiebung, die durch einen Koppellaser mit einer Intensität von

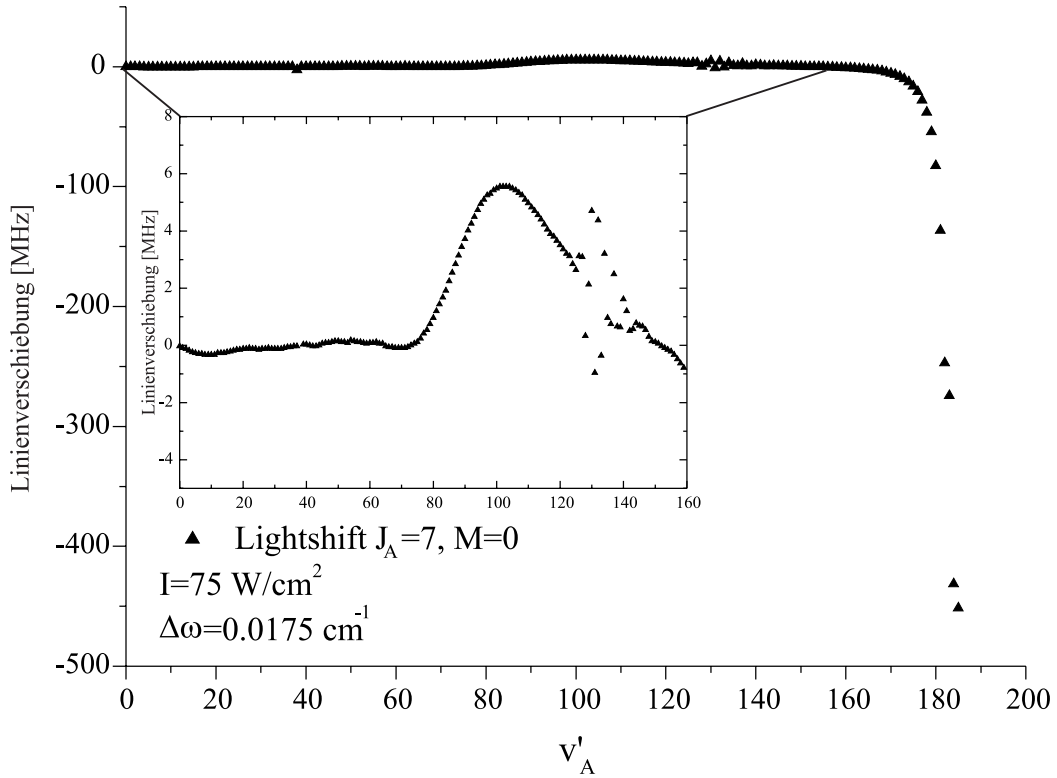


Abbildung 3.6: Simulation optisch induzierter Linienverschiebungen für Vibrationsniveaus des A-Zustands. Die Simulation erfolgte für  $J_A = 7$ . Es wurden Verschiebungen für Niveaus mit  $M = 0$  berechnet. Die Intensität des Koppellers lag bei  $75 \text{ W/cm}^2$ , wobei eine Verstimmung von  $0.0175 \text{ cm}^{-1}$  blau ( $\omega_L > \omega_0$ ) gegenüber der atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Resonanz simuliert wurde. Es wurde ein  $\beta$  von 0.2 bei einem Kernabstandsbereich für die Fouriergrid-Darstellung von 4 bis 1250 Bohr verwendet.

$75 \text{ W/cm}^2$  und einer Verstimmung von  $0.0175 \text{ cm}^{-1}$  blau gegenüber der atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Resonanz hervorgerufen wird. Dabei wurde ein Niveau mit  $M = 0$  für die Kopplung angenommen. Für die Simulation wurde ein  $\beta$  von 0.2 verwendet, um eine geringe numerische Unsicherheit zu erreichen. Das Gitter für die Fouriergrid-Darstellung erstreckte sich von 4 bis 1250 Bohr, was beim verwendeten  $\beta$  etwa 1200 Gitterpunkten entspricht. Bei allen Simulationen, die im Folgenden vorgestellt werden, wurden, sofern nichts anderes erwähnt wird, diese Parameter verwendet. Für Vibrationsniveaus unterhalb von  $v_A = 160$  ist bei der erreichten numerischen Unsicherheit kein Effekt der Kopplung zu erkennen. Im Bereich von  $v_A = 80 - 150$  erkennt man auf der Vergrößerung eine Verschiebung

von bis zu 6 MHz zu positiven Energien. Diese kommt durch die numerische Unsicherheit zustande und stellt keinen physikalischen Effekt dar. Oberhalb von  $v_A = 160$  kann man erkennen, wie die Vibrationsniveaus zu negativen Energien, d. h. ins Potential hinein, verschoben sind und wie die Verschiebung mit wachsendem  $v_A$  zunimmt. Für das letzte gebundene Vibrationsniveau  $v_A = 184$ , welches der Koppellaser fast resonant an die Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$  koppelt, ergibt die Simulation eine Linienverschiebung von -431 MHz.

Neben der Simulation der durch den Koppellaser induzierten Linienverschiebungen von asymptotischen Vibrationsniveaus ist auch die Untersuchung von Prädissoziationseffekten, die bei gegenüber der atomaren Resonanz blau verstimmt Koppellaser für asymptotische Vibrationsniveaus, deren Bindungsenergie kleiner als die Verstimmung des Koppellasers gegenüber der atomaren Resonanz ist, auftreten können. Für diesen Fall liegt im Dressed Molecule-Bild die Asymptote des A-Zustands oberhalb der Asymptote  $3s + 3d$ , ähnlich wie es in Abbildung 3.4 dargestellt ist, so dass energetisch eine Prädissoziation möglich ist.

Zur Simulation der dann auftretenden Linienverbreiterungen werden die Potentiale der Molekülzustände, an die an der angeregten Asymptote gekoppelt wird und über die der A-Zustand prädissoziiert, bei großen Kernabständen mit einem absorbierenden komplexen Anteil versehen. Ein solcher komplexer Anteil, welcher häufig als „optisches Potential“ bezeichnet wird, bewirkt, dass auslaufende Streuwellen mit positiven Energien bei großen Kernabständen gedämpft werden. Ohne ein solches optisches Potential kommt es zur Bildung von sogenannten „Boxed States“, welche die Eigenzustände einer durch die untere und obere Grenze des für die Rechnungen verwendeten Gitters definierten Box sind. Gleichzeitig kommt es durch das optische Potential zu einem Verlust von Wahrscheinlichkeitsamplitude, aus dem eine endliche Breite von Eigenzuständen resultiert, die im Dressed State-Bild oberhalb der Asymptote  $3s + 3d$  liegen. Wichtig ist, dass das optische Potential erst bei Kernabständen beginnt, die deutlich größer sind als die äußeren Umkehrpunkte der letzten asymptotischen Vibrationsniveaus.

Das verwendete optische Potential wurde aus [Vib92] entnommen. Es hat die Form

$$\Im(\hat{U}_i) = \begin{cases} -iAe^{\frac{-2L}{R-R_0}} & \text{für } R > R_0 = R_{\max} - L, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.15)$$

$L$  ist die Länge des optischen Potentials,  $R_{\max}$  ist die äußere Grenze des für die

Fouriergrid-Darstellung verwendeten Gitters und  $A$  ist die Amplitude des optischen Potentials. Die Länge und die Amplitude des optischen Potentials müssen an die Energie und Wellenlänge der auslaufenden Streuwelle, welche durch das optische Potential gedämpft werden soll, angepasst werden. In unserem Fall ergibt sich die maximal vorkommende positive Energie, die auslaufende Streuwellen haben können, aus der Verstimmung des Koppellasers gegenüber der atomaren Resonanz. Für die typischen, im Experiment verwendeten Verstimmungen, von etwa  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  blau relativ zur atomaren Resonanz, ergibt sich nach [Vib92] als Länge des optischen Potentials etwa  $L = 210$  Bohr und eine Amplitude  $A$  von etwa  $7.53 \cdot 10^{-6}$  Hartree. Die Linienbreiten, die sich aus komplexen Rechnungen mit diesen Parametern ergeben, variieren kaum, wenn man die Amplitude und die Länge des absorbierenden Potentials in sinnvollen Grenzen verändert. Die Parameter sind daher passend gewählt, um den wesentlichen Anteil auslaufender Wellen zu absorbieren.

Durch die Addition des komplexen Anteils nach (3.15) ist die Hamiltonmatrix aus (3.10), welche mit dem Fouriergrid-Code diagonalisiert werden soll, für jeden Gitterpunkt als komplexe Matrix zu speichern. Bei einem  $\beta$  von 0.2, welches sich bei den reellen Rechnungen mit sechs Kanälen als guter Kompromiss zwischen Speicherplatzbedarf und in Kauf genommener numerischer Unsicherheit erwiesen hat, ist die Hamiltonmatrix größer als der zur Verfügung stehende Hauptspeicher von 1GB. Daher wurden komplexe Rechnungen mit einem  $\beta$  von 0.3 durchgeführt. Außerdem wurden komplexe Rechnungen nur für  $M = 0$  durchgeführt, da für  $M = 0$  die Kopplung vom  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand an den  $2^1\Pi_g$ -Zustand auf der Q-Linie verschwindet und daher mit nur fünf gekoppelten Kanälen gerechnet werden kann, was wiederum Speicher spart.

Ein Vergleich zwischen einer komplexen Fünfkkanalrechnung und einer reellen Rechnung mit sechs Kanälen ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Die Rechnung mit komplexer Matrix zeigt im Gegensatz zur reellen Rechnung im Bereich von  $v_A = 50$  bis etwa  $v_A = 150$  deutliche Linienverschiebungen. Diese Verschiebungen stellen ein numerisches Artefakt dar und nicht einen Effekt, der durch den Koppellaser induziert worden ist. Führt man die reelle Rechnung ebenfalls mit einem  $\beta$  von 0.3 durch, so zeigt auch sie im selben Bereich Verschiebungen, die mit der komplexen Rechnung vergleichbar sind. Auf der Vergrößerung in Abbildung 3.7 sieht man die Verschiebungen für den Bereich von  $v_A = 160$  bis zum letzten Vibrationsniveau



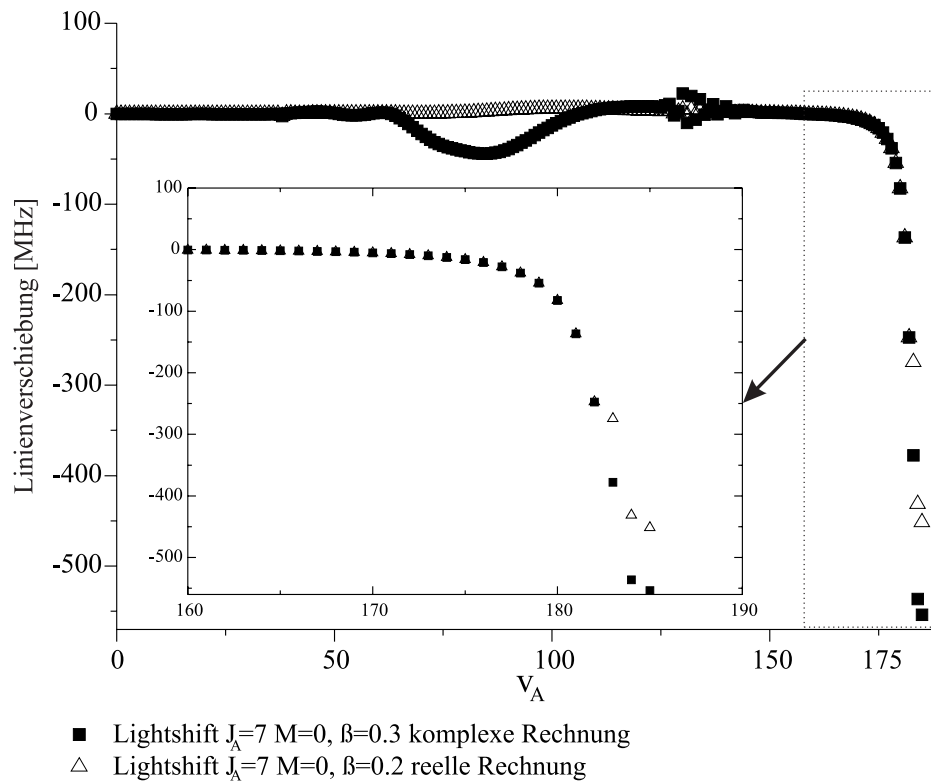


Abbildung 3.7: Vergleich von Linienverschiebungen für  $J_A = 7$ ,  $M = 0$  berechnet in einer reellen Sechskanalsimulation mit einem  $\beta$ -Parameter von 0.2 mit Linienverschiebungen aus einer komplexen Fünfkkanalsimulation mit einem  $\beta$  von 0.3. In beiden Fällen erstreckte sich das Gitter von 4 bis 1250 Bohr. Die Intensität des Koppellasers lag jeweils bei  $75\text{W}/\text{cm}^2$ , wobei eine Verstimmung von  $0.0175\text{ cm}^{-1}$  blau gegenüber der atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Resonanz simuliert wird.

genauer. Vom Vibrationsniveau  $v_A = 170$  bis zum viertletzten Vibrationsniveau 182 liegen die Linienverschiebungen aus beiden Simulationen sehr dicht beisammen. Sie unterscheiden sich in keinem Fall um mehr als 3 MHz. Ab  $v_A = 183$  gibt es wieder größere Abweichungen zwischen reeller und komplexer Rechnung. Diese sind darin begründet, dass  $v_A = 183$  nur mit  $-0.00769\text{ cm}^{-1}$  gebunden ist, und daher, bei der simulierten Laserverstimmung von  $0.0175\text{ cm}^{-1}$  blau gegenüber der atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Resonanz, im dressed Molekül-Bild oberhalb der Asymptote  $3s + 3d$  liegt. Die Linienverschiebung wird in einem solchen Fall in der reellen Simulation durch die Wechselwirkung mit Boxed States verursacht und variiert sehr stark mit ihrer energetischen Dichte. Eine Vergrößerung des für die Simulation verwendeten Kernabstandsgitters würde die Dichte von Boxed States

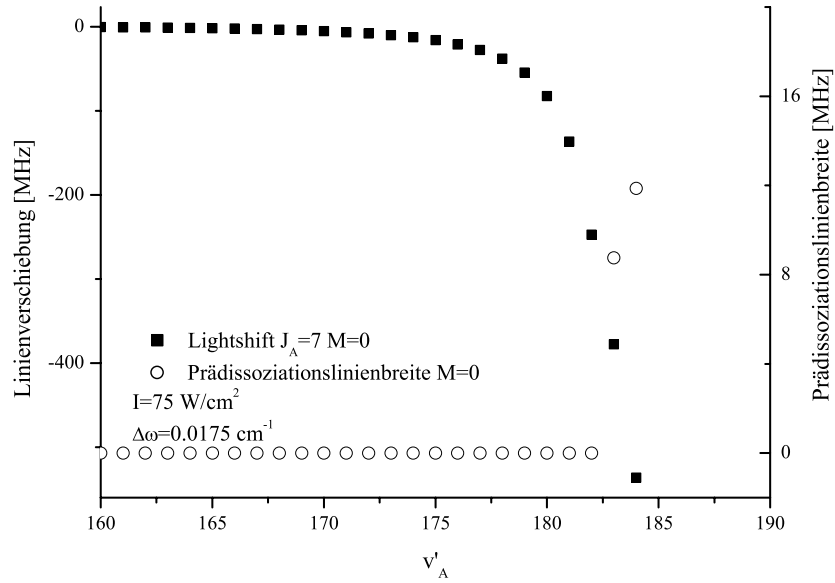


Abbildung 3.8: Simulation von laserinduzierter Prädissociation und Linienverschiebung asymptotischer A-Zustandsniveaus.  $I_{L3} = 75 \text{ W/cm}^2$ , Verstimmung  $L_3$   $0.0175 \text{ cm}^{-1}$  blau gegenüber der atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$ -Resonanz.

oberhalb der  $3s + 3d$  Asymptote erhöhen und somit auch die simulierten Linienverschiebungen vergrößern, so dass prinzipiell ein Anpassen des Kontinuums auch in der reellen Simulation möglich ist. Den gleichen Effekt hätte eine Erhöhung der Referenzenergie, relativ zu welcher die kinetische Energie bei der Bestimmung der Stützstellen, berechnet wird. Praktisch limitiert jedoch der zur Verfügung stehende Arbeitsspeicher die maximale Anzahl der Stützstellen und damit auch die Dichte des Kontinuums. Aus dem Vergleich von reeller und komplexer Simulation kann man erkennen, dass die komplexe Simulation im asymptotischen Bereich des A-Zustands, trotz des relativ großen verwendeten  $\beta$  Parameters verlässliche Ergebnisse liefert und daher zur Vorhersage von Prädissociationsverbreiterungen, induziert durch den Koppellaser, verwendbar sein sollte.

Ein Beispiel für die Vorhersage von laserinduzierter Prädissociation ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Simulationsparameter stimmen mit den aus Abbildung 3.7 überein. Für  $v_A = 183$  liefert die Simulation eine Linienverbreiterung von etwa 8 MHz, die für  $v_A = 184$  auf ca. 12 MHz weiter zunimmt.

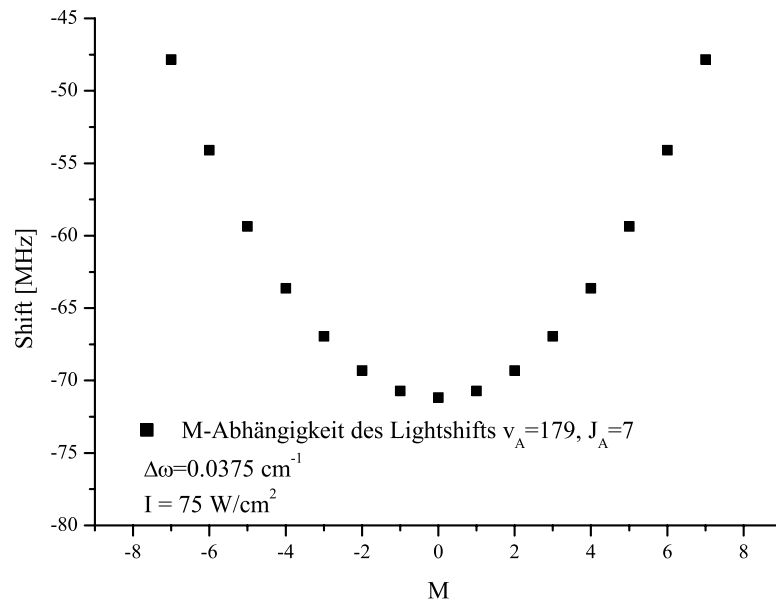


Abbildung 3.9: M-Abhängigkeit der Linienverschiebung von  $v_A = 179, J_A = 7$  für eine Laserintensität  $I_{L3} = 75 \text{ W/cm}^2$  und eine Verstimmung  $L_3$   $0.0375 \text{ cm}^{-1}$  blau gegenüber der atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Resonanz.

Neben den bisher gezeigten Rechnungen, in denen für die Berechnung der Kopplung immer Projektionen  $M = 0$  des Drehimpulses  $J$  auf die Polarisationsachse des Koppellasers angenommen wurden, wurde auch die M-Abhängigkeit der durch den Koppellaser verursachten Linienverschiebungen simuliert. In Abbildung 3.9 ist ein Beispiel der M-Abhängigkeit für das Vibrationsniveau  $v_A = 179, J_a = 7$ , welches aus einer reellen Simulation stammt, gezeigt. Der Shift der Niveaus hängt parabelförmig von  $M$  ab. Für  $|M| = 7$  ist die Linienverschiebung nur etwa 65 % so groß, wie für  $M = 0$ . Wichtig ist die parabelförmige Abhängigkeit des Shifts von der magnetischen Quantenzahl  $M$  für die Interpretation experimenteller Linienverschiebungen und -verbreiterungen in Kapitel 6.2, da experimentell immer ein überlagerter Effekt mehrerer  $M$ 's untersucht wird, der auf Grund der unterschiedlichen Kopplung zu einer Verbreiterung der verschobenen Linien führt.



# Kapitel 4

## Experimentelle Aufbauten

In diesem Kapitel werden zuerst die verwendeten Pumpschemata zur Spektroskopie und optischen Manipulation langreichweitiger Zustände im Natrium-Molekülstrahl erläutert, bevor anschließend die zur Realisierung der vorgestellten Experimente notwendigen experimentellen Aufbauten erläutert werden. Der Schwerpunkt liegt auf den Veränderungen und Erweiterungen im Vergleich zu [Elbs98].

### 4.1 Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote

Für die Spektroskopie hochangeregter Vibrationsniveaus und Resonanzen an der Grundzustandsasymptote  $3s + 3s$  des  $\text{Na}_2$  verwenden wir ein dreischrittiges Anregungsschema, um im Molekülstrahl zu großen Kernabständen zu gelangen. Das Pumpschema ist in Abbildung 4.1 dargestellt und wird im Folgenden erklärt.

Die Moleküle im Strahl befinden sich nach dem Verlassen des Ofens zu einem wesentlichen Teil ( $\approx 98\%$ ) im niedrigsten Vibrationsniveau  $v_X = 0$ . Von dort aus ist wegen schlechter Franck-Condon-Faktoren kein direkter Raman-ähnlicher Anregungsprozess in asymptotische Vibrationsniveaus um  $v_X'' = 64 - 65$  möglich, da ein eventuelles Zwischenniveau in einem anderen elektronischen Zustand sowohl bei kleinen Kernabständen als auch bei sehr großen Kernabständen eine hinreichend große Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben müsste. Ein solches Niveau existiert leider in einem Einminimumpotential nicht. Wir führen daher die

Anregung in drei Schritten durch.

Es wird zunächst ein Franck-Condon-Pumpschritt durchgeführt, um eine Besetzung in höheren Vibrationsniveaus des Grundzustands zu erzeugen. Hierfür wird in einer ersten Wechselwirkungszone ein Laser L1, der resonant zu einem A-X-Übergang ( $v_X = 0, J_X$ )  $\rightarrow$  ( $v_A \approx 15, J_A = J_X \pm 1$ ) ist, senkrecht zum Molekülstrahl eingestrahlt. Die Rabi-Frequenz des Koppellasers ist dabei so groß, dass die Besetzung des Vibrationsgrundzustands während der Durchflugzeit durch die Wechselwirkungszone mehrere Rabi-Oszillationen durchführt. Der spontane Zerfall aus dem A-Zustand verteilt sich über mehrere Vibrationsniveaus des Grundzustands. Die Gewichtung der verschiedenen so besetzten Vibrationsniveaus wird dabei durch die Franck-Condon-Faktoren bestimmt (für  $v_A = 15$  als Zwischen-niveau liegt das Maximum der Verteilung bei  $v_X = 29$ ). Der Drehimpuls der besetzten Vibrationsniveaus ist  $J_X = J_A \pm 1$ . Bei geeigneter Wahl des Zwischen-niveaus im A-Zustand kann man durch Franck-Condon-Pumpen etwa 10 % der Besetzung aus ( $v_X = 0, J_X$ ) in ein ausgewähltes Niveau ( $v_X, J_X$ ) transferieren. Das Startniveau ( $v_X = 0, J_X$ ) wird während des Durchflugs fast vollständig entleert.

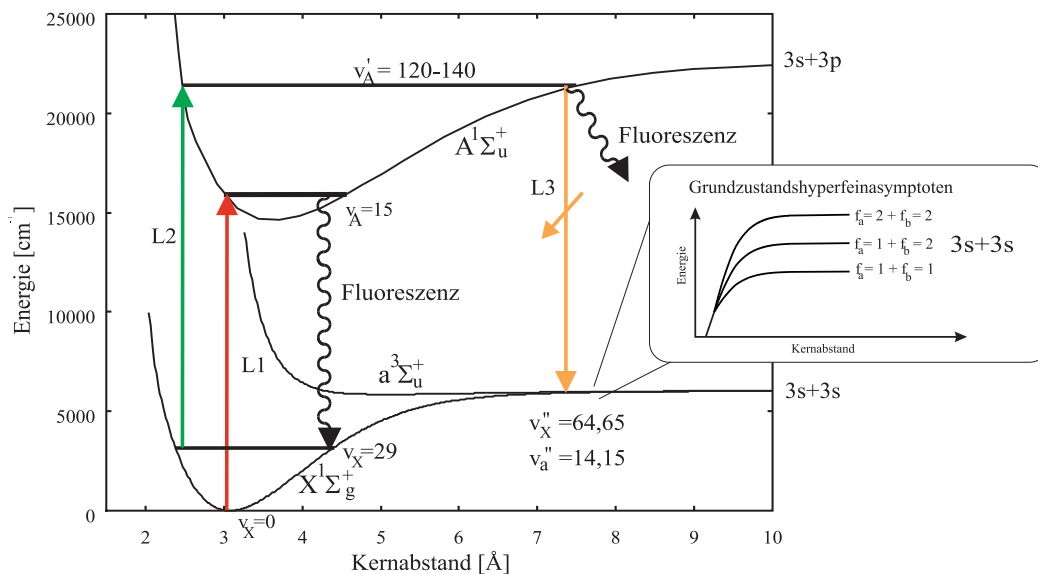


Abbildung 4.1: Anregungsschema zur Spektroskopie von asymptotischen Vibrationsniveaus und Resonanzen an der Asymptote  $3s + 3s$ .

Ausgehend von diesen Vibrationsniveaus kann mit einem  $\Lambda$ -förmigen Raman-

ähnlichen Anregungsschema die Grundzustandsasymptote mit hinreichend großen Franck-Condon-Faktoren erreicht werden. Hierfür werden in einer separaten Wechselwirkungszone zwei weitere Laser eingestrahlt. L2 ist resonant zu einem Übergang ( $v_X = 29, J_X$ )  $\rightarrow$  ( $v'_A = 120 - 140, J'_A = J_X \pm 1$ ). L3 dagegen wird durchgestimmt und stimuliert in den Bereich unter und um die Grundzustandsasymptoten. Trifft L3 eine Resonanz ( $v'_A = 120 - 140, J'_A$ ) nach ( $v''_X = 61 - 65, l = J'_A \pm 1$ ), bzw. einen Übergang in ein asymptotisches „Triplet“-Niveau oder in eine Resonanz zwischen den Grundzustandsasymptoten, so wird die Fluoreszenz aus dem A-Zustand, die durch L2 angeregt und im Experiment zur Detektion verwendet wird, zurückgehen.

## 4.2 Optische Manipulation an der Asymptote des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands

In einem zweiten Experiment werden Energieverschiebungen asymptotischer Vibrationsniveaus im A-Zustand, die durch eine laserinduzierte Kopplung des A-Zustands an Molekülzustände, die zur energetisch höher gelegenen  $3s + 3d$ -Asymptote korrelieren, untersucht. Das verwendete Anregungs- und Manipulationsschema ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Koppellaser ist nahresonant zum atomaren Natrium  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Übergang. Er koppelt somit den A-Zustand an den  $4^1\Sigma_g^+$ - und an den  $2^1\Pi_g$ -Zustand, an der Asymptote  $3s + 3d$ .

Der Nachweis der vom Koppellaser induzierten Energieverschiebungen erfolgt mittels eines optischen Doppelresonanzexperiments am Molekülstrahl. Eine direkte Anregung vom im Strahl besetzten  $v_X = 0$  an die Asymptote des A-Zustands ist wegen des verschwindend kleinen Überlappintegrals von Start- und Zielvibrationswellenfunktion nicht möglich. Es wird daher zuerst, wie bei der Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote, in der ersten Wechselwirkungszone Franck-Condon-Pumpen durchgeführt: L1 regt einen Übergang ( $v_X = 0, J_X$ )  $\rightarrow$  ( $v_A = 17, J_A = J_X \pm 1$ ) an. Die Fluoreszenz aus  $v_A = 17$  verteilt sich über mehrere Vibrationsniveaus im Grundzustand, wobei der größte Anteil nach  $v''_X = 31$  fluoresziert. Ausgehend von dieser Besetzung kann mit einem zweiten Laser L2 ein Übergang ( $v''_X = 31, J''_X$ )  $\rightarrow$  ( $v'_A = 170 - 185, J'_A = J''_X \pm 1$ ) an die A-Zustandsasymptote angeregt werden. Die Fluoreszenz aus diesen hochangeregten Vibrationsniveaus wird detektiert. Dabei wird zur einfacheren Detektion

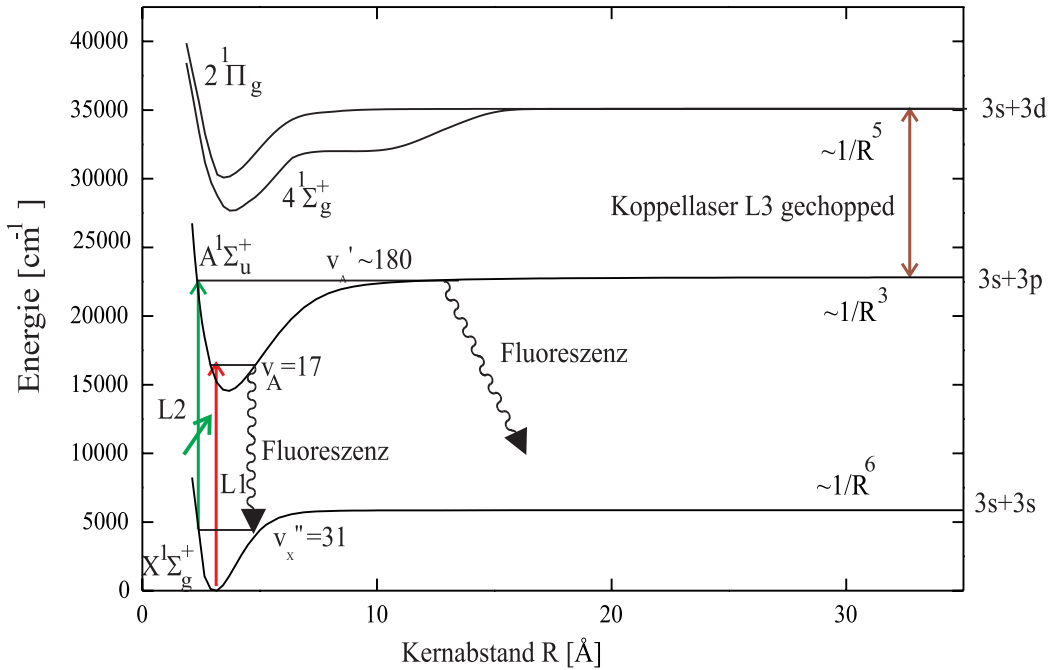


Abbildung 4.2: Anregungs- und Manipulationsschema zur Untersuchung einer nahresonanten Dipolkopplung des A-Zustands an Zustände an der Asymptote  $3s + 3d$ . Die Kopplung wird induziert durch ein Laserfeld welches nahresonant zum atomaren  $3p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$  Übergang ist. Die Form des Potentials des  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustands kommt durch vermiedene Kreuzungen mit dem  $3^1\Sigma_g^+$ - und dem  $5^1\Sigma_g^+$ -Zustand zustande.

der kleinen Verschiebungen, die durch die Kopplung mit dem Laserfeld induziert werden, der Koppellaser gechopppt und somit eine Effektmodulation durchgeführt. Die Energieverschiebungen werden mit einem phasensensitiven Schalter, der vom Chopper getriggert wird und das Fluoreszenzsignal schaltet, somit direkt sichtbar.

Eine Abwandlung dieses Manipulations- und Anregungsschemas wird in Abschnitt 6.1 zur Spektroskopie im Bereich um die Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$  benutzt. In diesen Experimenten werden mit L1 und L2 in optisch-optischer Doppelresonanz Vibrationsniveaus  $v_A = 142$  besetzt und anschließend mit dem Koppellaser an die Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$  angeregt. Zur Detektion von Resonanzen beim Durchstimmen des gechopppten Koppellasers wird die Fluoreszenz aus dem A-Zustand und zusätzlich die von der Asymptote  $3s + 3d$  ausgehende Fluoreszenz mit einem Lock-In-Nachweis beobachtet.



### 4.3 Lightshiftuntersuchungen an der Grundzustandsasymptote

Es werden im Folgenden die Anregungsschemata für zwei unterschiedliche Experimente zur Untersuchung einer nahresonanten Dipolkopplung von asymptotischen Vibrationsniveaus und Resonanzen im Grundzustand an Vibrationsniveaus im A-Zustand vorgestellt. Sie unterscheiden sich darin, dass im ersten Experiment die durch die Kopplung verursachte Energieverschiebung direkt an einer Resonanz zwischen den Hyperfeinasymptoten des Grundzustands nachgewiesen wird, während im anderen Experiment der Effekt der Kopplung über die Energieverschiebung des Vibrationsniveaus im A-Zustand untersucht wird.

In Abbildung 4.3 ist das Nachweis- und Koppelschema für das erste Experiment dargestellt. Die Kopplung zwischen einem asymptotischen Grundzustandsniveau ( $v_X'' = 65, l = 2$  Shape Resonanz) und einem Vibrationsniveau im A-Zustand ( $v_A' = 142, J_A' = 1$ ) wird durch einen Koppellaser L4 realisiert. Die von diesem Laser induzierten Energieverschiebungen werden, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, spektroskopisch nachgewiesen. Dabei erfolgt der Raman-ähnliche Anregungsschritt an die Grundzustandsasymptote von  $v_X = 29$  im Grundzustand aus über  $v_A' = 139$  als Zwischenniveau. Zur besseren Übersicht wurde der Franck-Condon-Pumpschritt im Anregungsschema weggelassen. Die Detektion der Linienverschiebungen erfolgt wie im Lightshiftexperiment am A-Zustand über eine Effektmodulation durch Choppen des Koppellasers und einen Lock-In-Nachweis.

Für die alternative Nachweismethode zur Untersuchung der Kopplung zwischen asymptotischen Niveaus des Grundzustands und Vibrationsniveaus des A-Zustands, wird ein Anregungsschema verwendet, welches im Wesentlichen dem in Abbildung 4.1 gezeigten Anregungsschema zur Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote entspricht. Abweichend von der Skizze wird Laser L2 gescannt, um den Effekt von L3, der auf eine Resonanz zwischen einem Vibrationsniveau im A-Zustand im Bereich  $v_A = 120 - 140$  und einem Vibrationsniveau oder einer Resonanz an der Grundzustandsasymptote stabilisiert ist, nachzuweisen. Um bei der Detektion der Linienverschiebungen einen Lock-In-Nachweis zum simultanen Nachweis des manipulierten und unmanipulierten Spektrums verwenden zu können, wird L3 choppt.

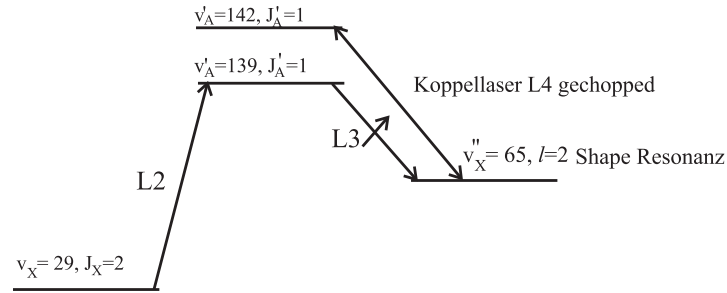


Abbildung 4.3: Detektions- und Manipulationsschema zur Untersuchung der resonanten Dipolkopplung der Shape-Resonanz  $v''_X = 65, l = 2$  an ein Vibrationsniveau des A-Zustands.

## 4.4 Experimentelle Realisierung

### 4.4.1 Lasersysteme

Zur Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote werden drei single-mode cw-Farbstofflaser verwendet (siehe Skizze 4.4), welche von einem gemeinsamen Ar-Ionen-Pumplaser Coherent Innova 400 gepumpt werden. Der Pumplaser wird dabei im all-line-Modus mit einer Ausgangsleistung von etwa 17 W betrieben. An einem dichroitischen Strahlteiler werden die beiden starken Argonlinien bei 514 nm und 488 nm voneinander getrennt. Der transmittierte blaue Strahl ( $\approx 7$  W) wird zum Pumpen eines mit Coumarin 6 betriebenen Coherent CR 699-21 single-mode Ringlasers (Laser 2), welcher das Licht für den zweiten Pumpschritt liefert, verwendet. Die Ausgangsleistung liegt je nach Alter des Farbstoffs zwischen 250 und 50 mW, die typische Lebensdauer des Farbstoffes bei 20 Betriebsstunden.

Der grüne Anteil des Pumplaserlichts wird mit einem 50 %-Strahlteiler nochmals aufgeteilt und dann zum Pumpen zweier linearer single mode Farbstofflaser CR 599-21 benutzt. Der erste wird mit einem Farbstoffgemisch aus Sulforhodamin B und Rhodamin 6G betrieben und liefert das Licht für den Franck-Condon-Pumpschritt (L1). Im anderen, Laser 3, wird Rhodamin 6G als Laserfarbstoff eingesetzt. Die linearen Laser liefern eine Ausgangsleistung von  $\approx 100$  mW.

Die Farbstofflaser werden zur Reduktion ihrer Linienbreite auf eine 1 GHz-Referenzcavity stabilisiert, welche bei Laser 2 und 3 zusätzlich temperaturstabilisiert ist, um die Langzeitdrift zu reduzieren.

Für die Experimente an der Asymptote des A-Zustands werden für die ersten

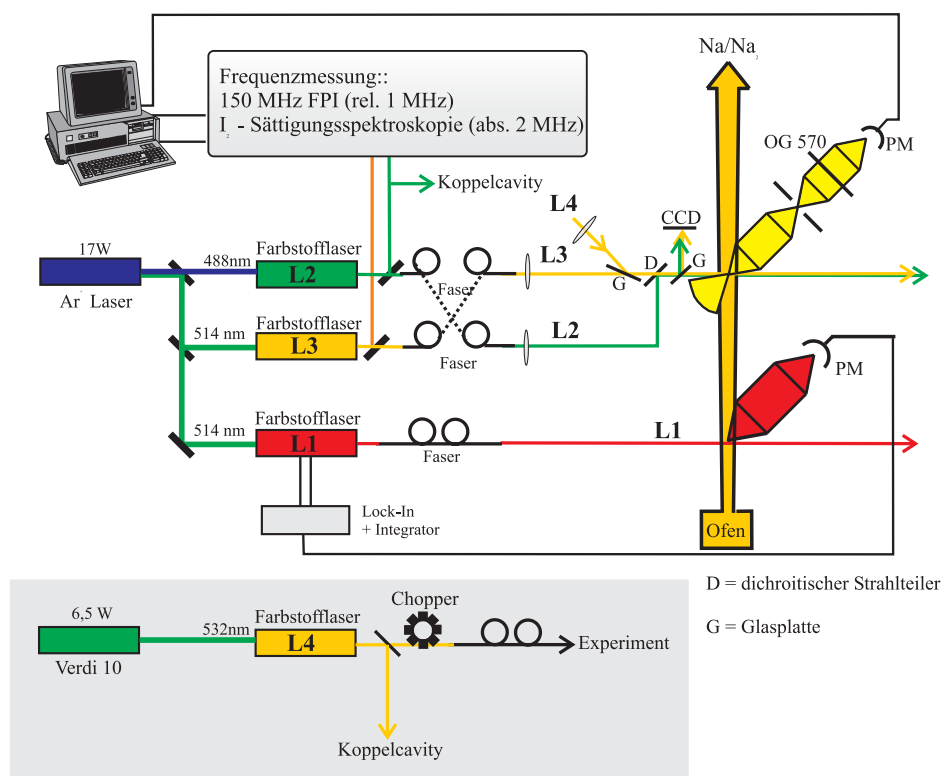


Abbildung 4.4: Skizze des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung der Grundzustandsasymptote. Der grau unterlegte vierte Farbstofflaser wird nur bei den Experimenten zur optischen Manipulation an der Grundzustandsasymptote verwendet. In diesen Experimenten erfolgt die Fluoreszenzdetektion mit dem Channelswitch wie in Abbildung 4.5.

beiden Pumpschritte dieselben Farbstofflaser wie im Experiment an der Grundzustandsasymptote verwendet. Das Laserfeld für die Kopplung an die Asymptote  $3s + 3d$  (818nm) wird mit einem Diodenlaser in Littrowanordnung erzeugt. Es wird der Aufbau aus [Frank99] benutzt. Wir benutzen eine SDL G5311 Laserdiode mit einer Ausgangsleistung von 100 mW bei einer Zentralwellenlänge von 815 nm. Bei der benötigten Wellenlänge 818 nm werden Leistungen um etwa 45 mW erreicht.

Zur Untersuchung der Kopplung gebundener asymptotischer Grundzustandsniveaus sowie von Resonanzen zwischen den Grundzustandsasymptoten an Vibrationsniveaus des A-Zustands  $v_A = 120 - 140$ , ließe sich im Prinzip derselbe Laser wie für L3 bei der Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote verwenden. Da

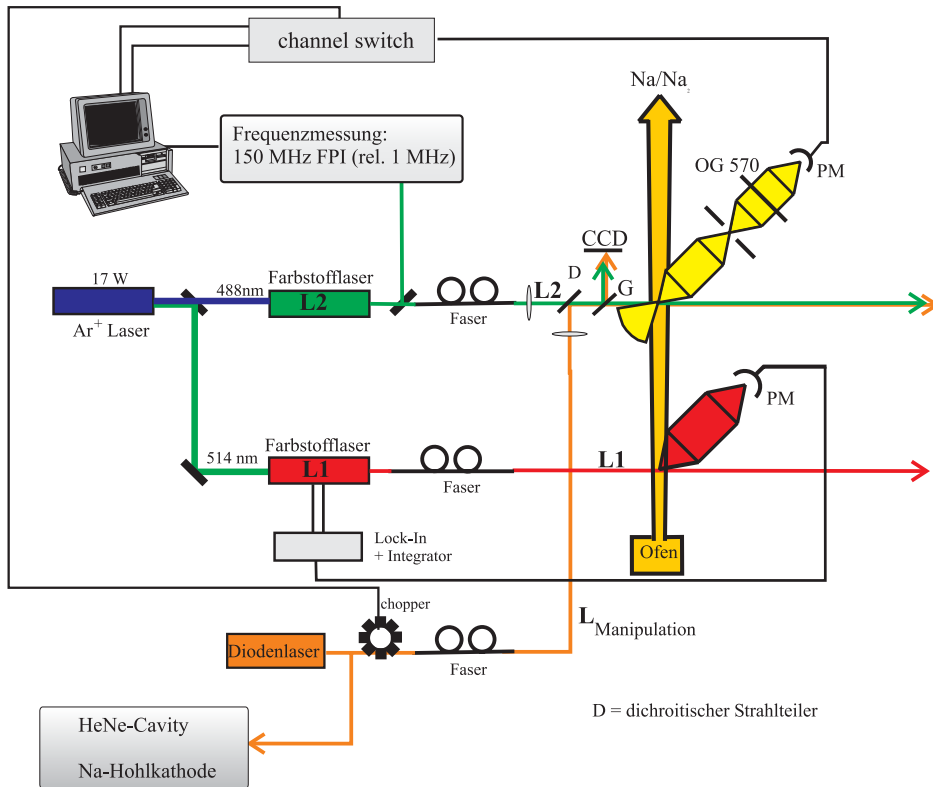


Abbildung 4.5: Skizze des experimentellen Aufbaus zur optischen Manipulation an der Asymptote des A-Zustands. Für die Experimente zur Untersuchung der optischen Kopplung von Niveaus an der Grundzustandsasymptote an Vibrationsniveaus um  $\nu_A = 120 - 140$  im A-Zustand, wird anstatt des Diodenlasers ein mit R6G betriebener Farbstoffringlaser verwendet.

jedoch für die Lightshiftuntersuchungen hohe Rabi-Frequenzen benötigt werden, verwenden wir einen Verdi 10 gepumpten, mit Rhodamin 6G betriebenen, Coherent 699-21 Farbstoffringlaser. Hiermit lassen sich bei einer Pumpleistung von 10 Watt single-mode Ausgangsleistungen von bis zu 800 mW erreichen. Typischerweise pumpen wir jedoch nur mit etwa 6.5 Watt, da nicht deutlich mehr als 300 mW in die single-mode Faser eingekoppelt werden kann, die wir zum Transport des Lichtes zur Vakuumapparatur benutzen (Details in Abschnitt 4.4.5). Auch dieser Laser wird zur Reduktion der Linienbreite auf eine temperaturstabilisierte Referenzcavity gelockt.

## 4.4.2 Frequenzkalibration

In diesem Abschnitt wird auf die Frequenzkalibration der bei der Spektroskopie verwendeten Laser eingegangen. Zur groben Frequenzbestimmung während des Experiments steht ein travelling Michelson Wavemeter zur Verfügung, das einen Helium-Neon Laser als Referenzlaser verwendet. Die absolute Unsicherheit dieses Wavemeters von etwa  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus dem relativ großen Winkelbereich, in dem das Licht eingekoppelt werden kann. Für die präzise Frequenzkalibration, wie sie die Spektroskopie erfordert, ist es somit ungeeignet. Hierzu benutzen wir daher eine temperaturstabilisierte Eichmarkencavity in Verbindung mit Jodsättigungsspektroskopie. Für die Frequenzbestimmung des atomaren  $3^2\text{p}_{1/2} \rightarrow 3^2\text{d}_{3/2}$  Übergangs wird optogalvanische Spektroskopie in einer Hohlkathode betrieben.

### Eichmarken-Interferometer

Als relativer Frequenzmaßstab wird ein konfokales Eichmarken-Fabry-Perot-Interferometer verwendet, wie es in [Elbs98] beschrieben ist. Es besitzt Spacer aus Zerodur und befindet sich in einem auf  $36^\circ\text{C}$  temperaturstabilisierten Gehäuse. Zusätzlich kann man zur besseren thermischen Entkopplung vom Labor das Gehäuse des Fabry-Perots mit einer Drehschieberpumpe evakuieren. Der freie Spektralbereich des Interferometers wurde in [Elbs98] mit Hilfe von acht kalibrierten hyperfeinaufgelösten Jodkomponenten zu  $149.7446(60) \text{ MHz}$  bei  $36^\circ\text{C}$  bestimmt. Eine frühere Messung, bei der die Schwebungsfrequenz zweier auf unterschiedliche Ordnungen des Fabry-Perots stabilisierter Diodenlaser untersucht wurde, lieferte einen Wert von  $149.75(1) \text{ MHz}$ . Die Abweichung der beiden Werte liegt unter  $10 \text{ kHz}$ . Daraus resultieren für die weitesten durchgeführten Einzel-scans, welche einen Bereich von etwa  $15 \text{ GHz}$  abdecken, Unsicherheiten von etwa  $1 \text{ MHz}$  in der relativen Frequenz. Dies ist gegenüber der Unsicherheit, die bei der Festlegung der Linienmitten der untersuchten Strukturen angenommen werden muss, zu vernachlässigen. Die Langzeitdrift des Eichmarken-Fabry-Perots wurde in [Elbs98] auf kleiner als  $2 \text{ MHz/h}$  abgeschätzt. Untersuchungen der Intensitätsschwankungen des transmittierten Lichts eines stabilisierten Farbstofflaser, welcher auf die Flanke einer Eichmarke des Fabry-Perots gesetzt wurde, liefern Drifts kleiner als  $1 \text{ MHz/h}$  (vgl. Kap. 4.4.3).

## Jodsättigungsspektroskopie

Zur absoluten Frequenzkalibration der Pumplinien und Zwischenniveaus, die zur Kalibration asymptotischer Grundzustandsniveaus benötigt wird, wird Jodsättigungsspektroskopie benutzt. In unserer Arbeitsgruppe wurde innerhalb der letzten Jahre intensiv am  $I_2$  B-X System gemessen. Aus den verfügbaren Daten wurde ein Jodatlas in Form eines PC-Programms entwickelt [Iod02], welches hyperfein aufgelöst das Jodspektrum in einem Bereich von  $12200\text{ cm}^{-1}$  -  $19430\text{ cm}^{-1}$  berechnen kann. Die Vorhersagegenauigkeit für nicht überlagerte Jodhyperfeinkomponenten ist dabei besser als 3 MHz. Einige Jodlinien mit hohen Drehimpulsen wurden zur Sicherheit mit gemessenen Werten aus [Kato00] verglichen.

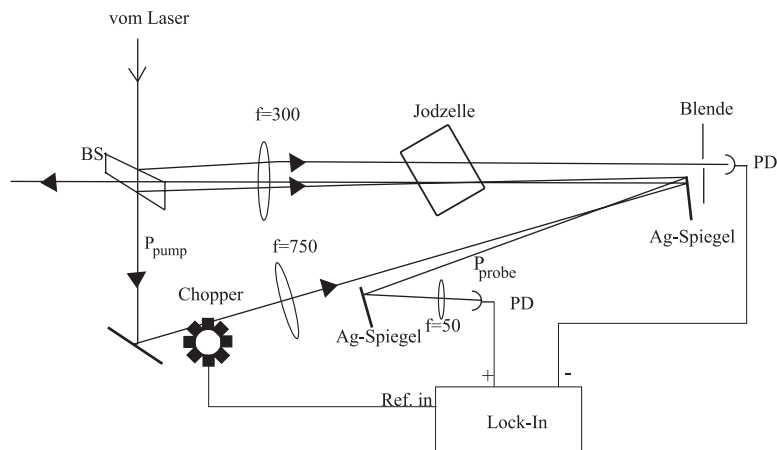


Abbildung 4.6: Experimenteller Aufbau zu Jodsättigungsspektroskopie:  $P_{\text{gesamt}} \approx 30\text{ mW}$ ,  $P_{\text{Probe}} = 1/10 P_{\text{Pump}}$ , Focusdurchmesser des Pumpstrahl in der Zelle etwa  $300\mu\text{m}$ , Winkel zwischen Pump- und Probestrahl  $\approx 5\text{ mrad}$ .

In Abbildung 4.6 ist der experimentelle Aufbau, der zur Jodsättigungsspektroskopie verwendet wird, dargestellt. Aus dem Strahl, der vom Laser kommt, werden an einer Keilplatte zwei 10 % Reflexe ausgekoppelt. Beide werden über eine Linse mit 30 cm Brennweite in die Jodzelle fokussiert. Im grünen Spektralbereich um 530 - 540 nm wird eine Zelle mit 4 cm Länge bei Zimmertemperatur verwendet. Im rotgelben müssen hingegen Zellen mit einer Länge von 25 cm verwendet werden, welche in einigen Fällen auch auf etwa  $80^\circ\text{C}$  geheizt werden, um eine hinreichend große Absorption zu bekommen. Einer der beiden Strahlen trifft direkt nach der Zelle auf eine Fotodiode und dient als Referenzstrahl, um die

Leistungsschwankungen des Lasers und den Doppleruntergrund elektronisch subtrahieren zu können. Der zweite Strahl (Probestrahl) wird unter kleinem Winkel (5 mrad) gegenläufig mit dem Strahl, der durch die Keilplatte hindurchgegangen ist (Pumpstrahl), überlagert. Letzter wird ebenfalls über eine Linse in die Zelle fokussiert. Der Probestrahl wird hinter der Zelle auf eine Fotodiode abgebildet. Zum Nachweis des Sättigungssignals wird ein Modulationsnachweis verwendet. Hierzu wird der Pumplaser mit einem Chopper intensitätsmoduliert und dann auf der Choppfrequenz ( $\approx 1$  kHz) mit einem Lock-In-Verstärker der Effekt des Pumplasers auf der Differenz aus Probelaser-Referenzlaser nachgewiesen. Ein ty-

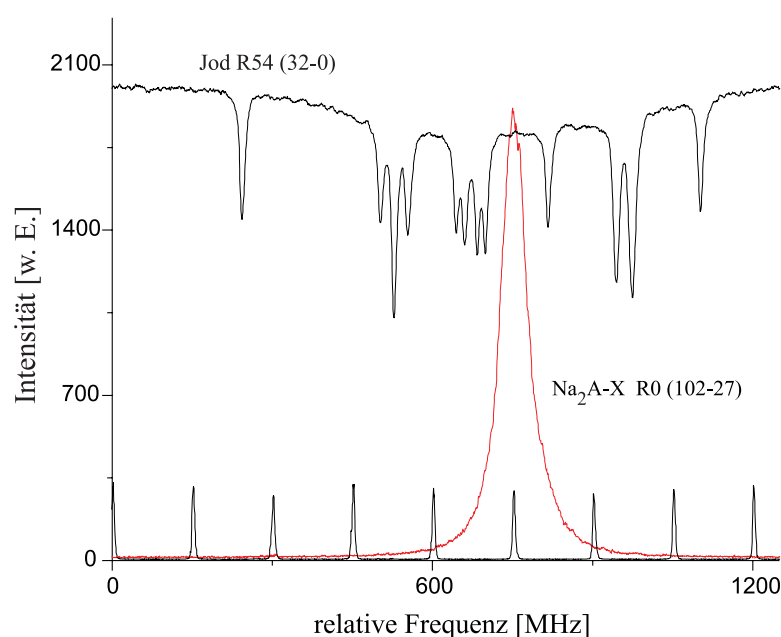


Abbildung 4.7: Beispiel für ein hyperfeinaufgelöstes Jodspektrum zur Kalibrierung einer  $\text{Na}_2$  A-X-Linie.

phisches Jodspektrum, wie es zur Kalibrierung von A-X-Linien in der Nähe von 540 nm aufgenommen wurde, ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Der erkennbare Restdoppleruntergrund erklärt sich durch leicht unterschiedliche Verstärkungen der Fotodioden, die für den Referenzstrahl und den Probestrahl verwendet wurden. Die aufgenommenen Jodspektren haben eine Linienbreite von 8-10 MHz. Eine zusätzliche Linienverschiebung, die aus dem Restdoppleruntergrund resultiert, liegt unter 0.1 MHz und kann daher vernachlässigt werden. Mit dem erreichten Signal-zu-Rausch-Verhältnis kann das Minimum der Jodlinien mit einer

Unsicherheit, die unter einem MHz liegt, bestimmt werden. Die Unsicherheit, die die Kalibration von Natriumlinien mit Jodsättigungsspektroskopie dominiert, resultiert im Wesentlichen aus der Unsicherheit, das Maximum der Natrium-Linie festzulegen (diese Unsicherheit kann bei der Festlegung von Resonanzpositionen an der Grundzustandsasymptote bis zu 10 MHz groß sein) und aus der Unsicherheit des Jodprogramms [Iod02], welche unter 3 MHz liegt. Die zu erwartende Gesamtunsicherheit liegt also zwischen etwa 5 MHz für schmale zu kalibrierende Linien und 11 MHz für sehr breite.

### Optogalvanische Spektroskopie in einer Natriumhohlkathode

Für die Experimente zur optischen Manipulation an der Asymptote des A-Zustands wird als Koppellaser ein Diodenlaser verwendet, dessen Frequenz nahresonant zum atomaren Natrium  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Übergang ist. Prinzipiell könnte man als absolute Frequenzreferenz direkt die Atome im Molekülstrahl verwenden und an ihnen ein zwei-Laser-Doppelresonanzexperiment durchführen. Da jedoch zum Zeitpunkt der ersten Experimente kein Laser zur Verfügung stand, der die Natrium D-Linie als ersten Anregungsschritt für ein solches Doppelresonanzexperiment hätte anregen können, wird als Frequenzreferenz eine Natriumhohlkathode verwendet, die zur optogalvanischen Spektroskopie verwendet wird.

In Abbildung 4.8 ist der für die optogalvanische Spektroskopie [Smy79] verwendete experimentelle Aufbau dargestellt. Wir benutzen eine konventionelle Hohlkathode von LOT Oriol Typ 3UNX Na, wie sie eigentlich als Spektrallampe in Spektrometern eingesetzt wird. Das Licht des Lasers wird über mehrere Spiegel in den Kathodenbecher der Hohlkathode eingestrahlt. Die Hohlkathode wird über einen Widerstand, welcher die Aufgabe hat, den Strom der Hohlkathodenentladung konstant zu halten, an einem stabilisierten Netzteil des Typs WSHV-2.5 BN651 der Firma Knott Elektronik betrieben. In der Entladungszone der Hohlkathode werden durch Elektronenstoßanregung neben der vorhandenen Besetzung im  $3^2s_{1/2}$ -Zustand auch Atome in den  $3^2p_{1/2}$  und  $3^2p_{3/2}$ -Zustand angeregt. Trifft die Frequenz des eingestrahlt Laserlichts einen elektronischen Übergang bei dem eines der drei bevölkerten Niveaus beteiligt ist, so ändert sich die für die Elektronenstoßionisation notwendige Spannung und damit auch die Brennspannung der Entladung. Je nachdem ob durch die Laseranregung höher angeregte elektronische Zustände als das Startniveau bevölkert werden oder ob das Startni-



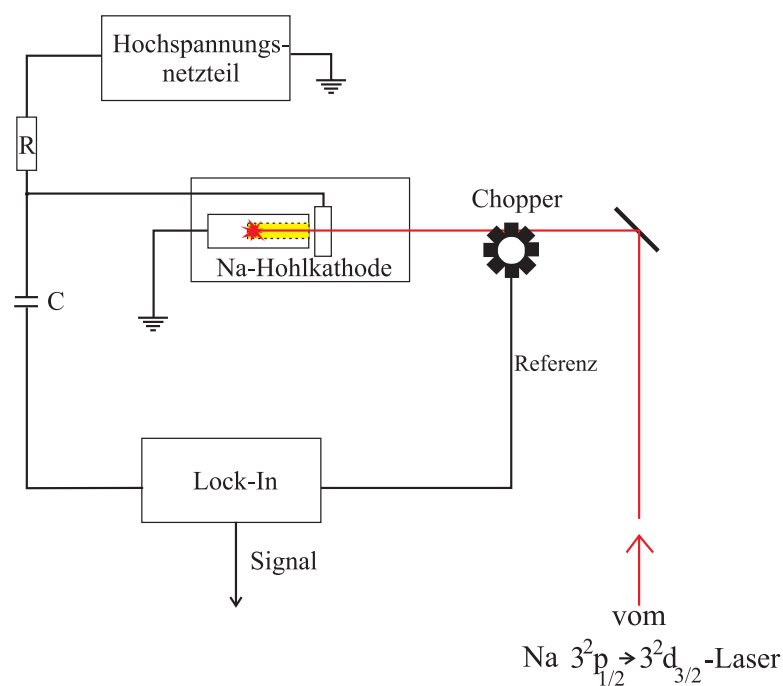


Abbildung 4.8: Aufbau zur optogalvanischen Spektroskopie in der Natrium Hohlkathode

veau durch den Laser in niederenergetischere Zustände entvölkert wird, sinkt oder steigt die für die Ionisation notwendige Energie und damit die Brennspannung der Entladung. Zum Nachweis der relativ kleinen Änderung der Brennspannung modulieren wir den Laser mit einem Chopper mit etwa einem kHz in der Intensität und beobachten die Änderung der Brennspannung mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers. Dazu wird die Hohlkathodenspannung kapazitiv über einen Kondensator zwischen Vorwiderstand und Hohlkathode abgenommen und dabei der DC Anteil unterdrückt. Ein typisches Spektrum des atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Übergangs, aufgenommen mit einem Diodenlaser, ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Trotz der Halbwertsbreite von etwa einem GHz und des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, kann man das Maximum der Linie auf etwa 30 MHz genau festlegen. Für eine höhere Genauigkeit, wäre es sinnvoll, anstatt einer normalen Hohlkathode eine see-through-Hohlkathode zu verwenden, in der dopplerfreie Spektroskopie gemacht werden kann.

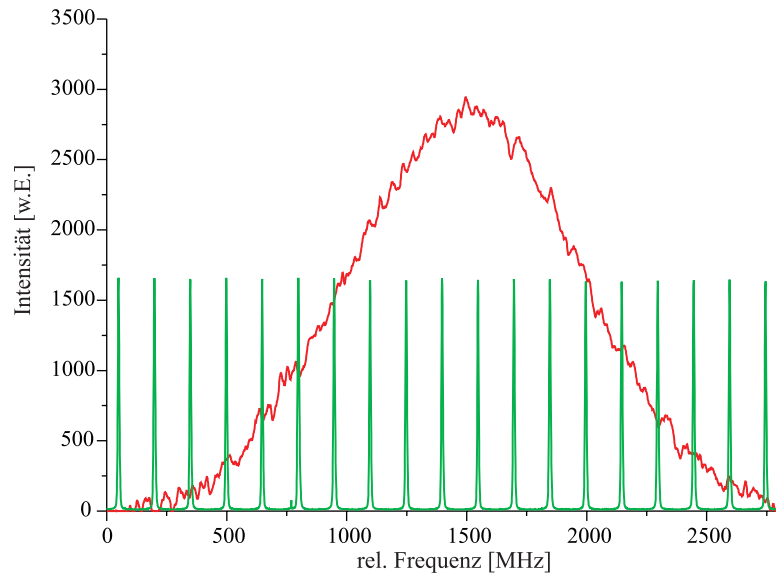


Abbildung 4.9: Spektrum des atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Übergangs aufgenommen mit optogalvanischer Spektroskopie in einer Natriumhohlkathode.

### 4.4.3 Langzeitstabilisierung der Laser

In diesem Kapitel wird die Stabilisierung der bei der Spektroskopie verwendeten Laser auf eine Cavity beschrieben, deren Eichmarkenkamm auf einen jodstabilisierten Helium-Neon-Laser gelockt ist. Die restliche Frequenzdrift konnte so deutlich unter 2 MHz/h reduziert werden. Dies stellt gegenüber den Drifts von bis zu 30 MHz/h, die die verwendeten Farbstofflaser bei Stabilisierung auf ihre interne Referenzcavity zeigen, eine deutliche Verbesserung dar.

Eine schematische Skizze des verwendeten Aufbaus ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Ein iodstabilisierter Helium-Neon Laser der Firma PMT wird als sekundäres Frequenznormal verwendet. Seine Emissionsfrequenz lässt sich mit Hilfe einer intra-Cavity-Absorptionszelle auf die Hyperfeinkomponente „i“ der (11-5) R127 Linie des  $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls stabilisieren und besitzt eine absolute Unsicherheit von unter 10 kHz bei Driften unter 5 kHz/h. Der Resonator des Helium-Neon-Lasers wird hierzu mit einer Frequenz von  $f = 477\text{Hz}$  um etwa 6 MHz moduliert und das intra-Cavity-Absorptionssignal mit einer Lock-In-Detektion auf der dritten Harmonischen der Modulationsfrequenz nachgewiesen. Mit einem PI-Regler wird der Laser auf dem Nulldurchgang des 3f-FM-Signals gehalten. Aus dieser Stabilisierungstechnik des Helium-Neon-Laser resultiert, dass seine

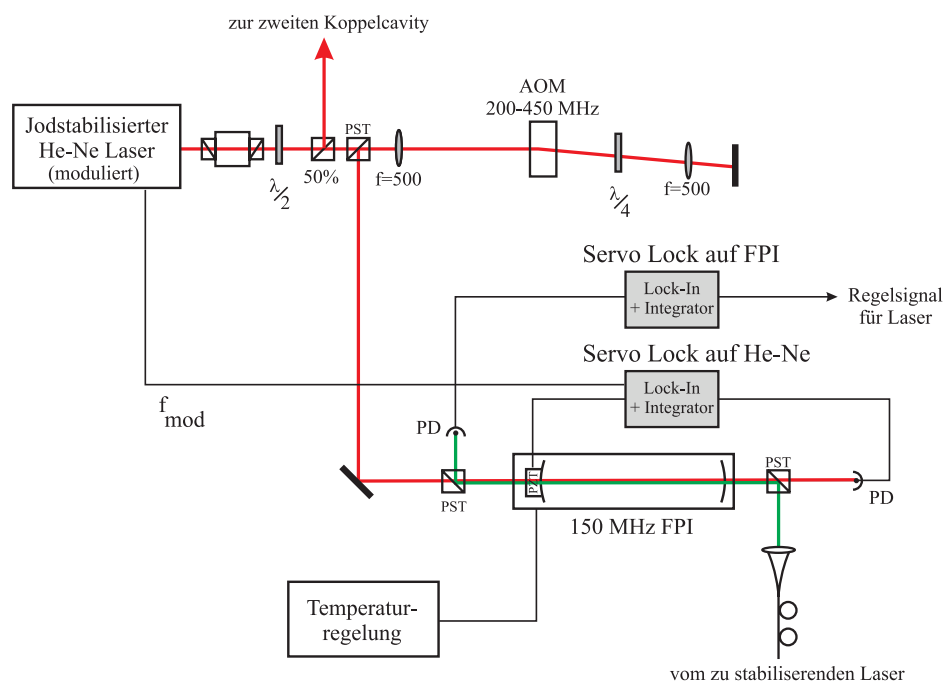


Abbildung 4.10: Schematischer Aufbau zur Langzeitlaserstabilisierung durch Kopplung an eine auf einen jodstabilisierten Helium-Neon-Laser gelockte Transfercavity.

Strahlung ( $P_{out} = 100 \mu\text{W}$ ) ebenfalls einen Modulationshub von 6 MHz bei einer Frequenz von 477 Hz aufweist. Wir verwenden diese Modulation, um eine Cavity auf den Laser zu stabilisieren.

Um Störungen des Helium-Neon-Lasers durch Rückreflexe zu vermeiden, verwenden wir einen optischen Isolator der Firma Linos, der für 633 nm antireflexbeschichtet ist und eine Unterdrückung von 30 dB in Sperrrichtung hat. Zur Korrektur der Polarisationsrichtung wird zunächst eine  $\lambda/2$ -Platte benutzt, dann die Strahlung mit einem 50% Strahlteilerwürfel aufgeteilt und dann jeweils einem von zwei identischen Stabilisierungszweigen zugeführt. In jedem Zweig wird der verbleibende Teil über Linsen mit  $f = 500$  mm in einen breitbandigen Akusto-Optischen-Modulator (AOM) der Firma Intra Action Typ 3501 fokussiert, welcher im doppelten Durchgang betrieben wird. Der AOM ist von 200 MHz bis 450 MHz durchstimmbare und für 633nm antireflexbeschichtet. Die Beugungseffizienz des AOM's liegt bei einer Treiberleistung von etwa einem Watt bei 80 % pro Durchgang. Die Trennung von gebeugter und ungebeugter Strahlung erfolgt an

einem Polarisationsstrahlteilerwürfel vor dem AOM. Die zurückkommende gebeugte Strahlung hat zweimal ein  $\lambda/4$  Plättchen passiert und daher eine um  $90^\circ$  gedrehte Polarisation.

Auf die in der Frequenz verschobene Strahlung wird nun eine temperaturstabilisierte 150 MHz Koppelcavity mit einer Finesse von etwa 50 gelockt. Das Ein- und Auskoppeln in die Cavity erfolgt über Polarisationsstrahlteilerwürfel, so dass man für die Vorwärts- und Rückwärtsrichtung der Cavity jeweils um  $90^\circ$  gedrehte Polarisationen verwendet. Die Detektion des transmittierten Lichts erfolgt mit Fotodioden des Typs BPW34 mit integriertem Operationsverstärker. Die zu detektierenden Lichtleistungen ( $\mu\text{W}$ ) machen eine Pegelanpassung notwendig.

Die Regelung selbst erfolgt mit einer 1f Lock-In-Regelung mit einem Lock-In-Verstärker der Firma Femto Messtechnik LIA-BV-150 mit nachgeschaltetem PI-Regler. Das Ausgangssignal des PI-Reglers wird auf einen Thorlabs Hochspannungsverstärker MDT 691 gegeben, der die Spannung für einen Piezoaktuator hinter einem der Endspiegel der Cavity liefert. Zusätzlich wird über einen Addierer auf das Ausgangssignal des PI-Reglers gegenphasig die Modulationsfrequenz des Helium-Neon-Lasers gegeben. Nebeneffekt hiervon ist, dass durch die Modulation der Cavity nun auch unmodulierte Laser mittels eines FM-Nachweises auf sie stabilisiert werden können.

Der zu stabilisierende zweite Laser wird entweder über Spiegel oder eine multimode-Faser in die Transfercavity eingekoppelt. Die Stabilisierung erfolgt wieder mit einem 1f Lock-In-Nachweis auf der Modulationsfrequenz des Helium-Neon-Lasers bzw. der Cavity. Das Lock-In-Signal wird über einen PI-Regler auf den Regelungseingang des zu stabilisierenden Lasers gegeben. Wichtig, um die Modulation der Cavity nicht auf den Laser zu übertragen, ist dabei die Regelung mit Zeitkonstanten zu betreiben, die deutlich größer sind als die Modulationsperiode der Cavity.

Die erreichbare Frequenzstabilität wurde über einen Zeitraum von 50 Minuten auf der Flanke eines evakuierten und temperaturstabilisierten Eichmarken-Fabry-Perots überprüft (Kapitel 4.4.2). Aus der Schwankung der transmittierten Lichtintensität (Abbildung 4.11) kann man auf eine Schwankung der Laserfrequenz des auf die Koppelcavity stabilisierten Lasers relativ zum Eichmarken-Fabry-Perot von etwa einem MHz während der 50 Minuten schließen. Somit ist die Frequenzdrift eines auf die Koppelcavity stabilisierten Lasers kleiner als 1 MHz/h.

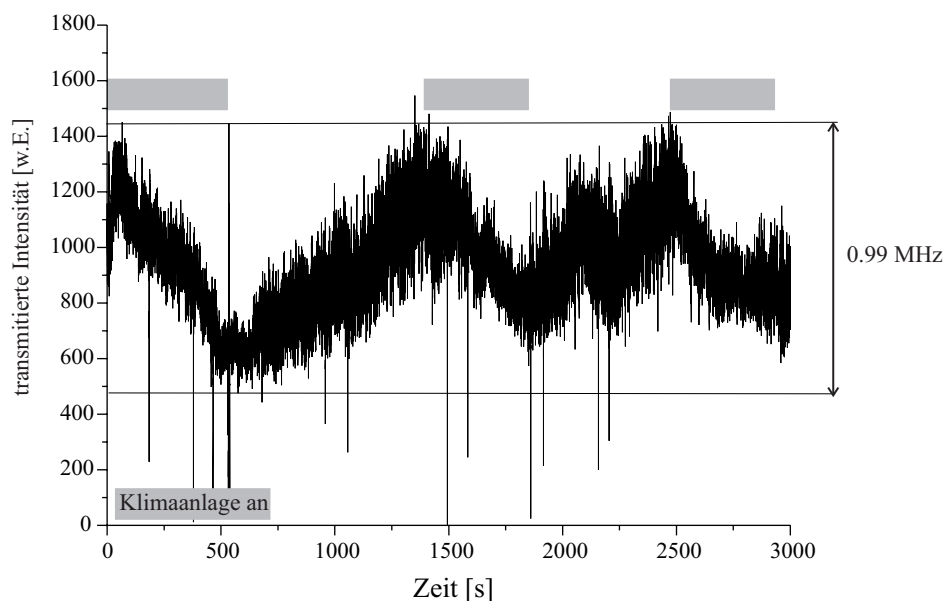


Abbildung 4.11: Transmittierte Lichtintensität eines auf die HeNe-stabilisierte Koppelcavity gelockten Farbstofflasers auf der Flanke des Eichmarken-Fabry-Perot-Interferometers. Die über 50 Minuten beobachtete Schwankungsbreite der Intensität entspricht einer Driftweite von 0.99 MHz. Während der grau markierten Intervalle war die Klimatisierung aktiv.

Für die Laserstabilisierung von Lasern, die für die verschiedenen Anregungs- und Pumpschritte in den Spektroskopieexperimenten verwendet werden, ist dies ausreichend.

Die Drift des Eichmarken-Fabry-Perots mit dem verglichen wurde, wurde in [Elbs98] auf kleiner als 2 MHz/h abgeschätzt. Es zeigt sich aus mehreren Messungen, dass die Drift deutlich kleiner als 1 MHz/h ist. Die beobachteten relativen Driften sind korreliert mit der Aktivität der Raumklimatisierung im Labor, welche während der grau markierten Zeitintervalle aktiv war. Die Einkopplung des Lasers in die HeNe-Koppelcavity erfolgt direkt unterhalb des Luftaustritts der Klimaanlage, so dass während des Kühlzyklus kalte Luft auf die Spiegel und Strahlteiler fällt, mit denen in die Koppelcavity und in die multimode-Faser zum verwendeten Eichmarken-Fabry-Perot-Interferometer eingekoppelt wird. Um die Temperaturabhängigkeit zu reduzieren, wäre eine gleichmäßigere Raumklimatisierung bzw. eine Verrohrung des Strahlengangs notwendig.

Für eine höhere Frequenzstabilität ist es wichtig, dass mit singlemode-Fasern

in die Koppelcavity eingekoppelt wird, da bei Verwendung von multimode-Fasern der Austrittswinkel des Lichtes deutlich von der Einkopplung und der Lage der Faser abhängt. Dies führt bei den als Koppelcavity und Eichmarken-Fabry-Perot verwendeten konfokalen Fabry-Perot-Interferometern zu einer Verschiebung der Linienmitte. Ich gehe davon aus, dass der Hauptteil der beobachteten Drift, von einer Änderung des Austrittswinkels aus der multimode-Faser zum Eichmarken-Fabry-Perot herrührt.

Es wurden ebenfalls Untersuchungen der Kurzzeitstabilität der verwendeten Laser auf der Flanke unseres Eichmarken-Fabry-Perots durchgeführt. Hierzu wurde mit einer Zeitkonstante von 10 ms über 10 s das transmittierte Licht auf der Flanke des Fabry-Perots untersucht. Die Linienbreite der Farbstoffringlaser liegt dann bei etwa 600 kHz, die der linearen Farbstofflaser bei etwa 1 MHz und die Linienbreite des gitterstabilisierten Diodenlasers ebenfalls bei ca. 1 MHz.

#### 4.4.4 Molekülstrahlapparatur und Fluoreszenzdetektion

Die verwendete Molekülstrahlapparatur besteht aus zwei Vakuumkammern, einer Ofenkammer und einer Strahlkammer, die jeweils über eine Drehschieberpumpe mit nachgeschalteter Öldiffusionspumpe evakuiert werden. Details zum Aufbau und den Abmessungen der Vakuumkammern sind [Krö87] zu entnehmen. Im Gegensatz zum dort beschriebenen Aufbau wurde die zuerst benutzte Öl-Boosterpumpe an der Ofenkammer gegen eine herkömmliche Öldiffusionspumpe ersetzt, die einen etwa zwei Größenordnungen niedrigeren Enddruck in der Ofenkammer erreicht. Der erreichbare Enddruck liegt bei  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar in der Ofenkammer und  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar in der Strahlkammer.

In der ersten Kammer befindet sich ein Ofen, in dem Natriummetall auf etwa 450 °C erhitzt wird und anschließend durch eine Düsenöffnung mit 350  $\mu\text{m}$  Durchmesser ins Vakuum expandiert [Johr89, Ri89, Scol88]. Im Bereich der Düsenöffnung kommt es vermehrt zu Stößen, bei denen die für uns interessanten Natriumdimere entstehen. Bei der adiabatischen Expansion ins Vakuum werden die Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade so weit abgekühlt, dass im Wesentlichen im Singulettgrundzustand nur das niederenergetischste Vibrationsniveau  $v = 0$  besetzt ist. Die entstehende Rotationsverteilung hat ihr Maximum bei  $J \approx 12$ , die mittlere Molekülgeschwindigkeit liegt bei etwa 1000 m/s. Der Molekülanteil im Strahl liegt bei ca. 10 %. Nach dem Austritt der Teilchen aus der

Düse wird mit einem Skimmer ( $\varnothing = 2$  mm) der transversal höherenergetische Teil des Strahls abgeschnitten bevor der Molekülstrahl in die Strahlkammer eintritt. In der Strahlkammer befinden sich zwei Wechselwirkungszone mit einem Abstand von etwa 35 cm, in denen die Moleküle mit senkrecht zur Flugrichtung eingestrahlten Lasern wechselwirken. Vor der zweiten Wechselwirkungszone ist ein zusätzlicher Skimmer mit einem Durchmesser von 5 mm angebracht, der etwa 50 cm von der Düse des Ofens entfernt ist. Das Kollimationsverhältnis liegt damit bei etwa  $5 \cdot 10^{-3}$ .

Zur Beobachtung der molekularen Fluoreszenz werden in beiden Wechselwirkungszone Photomultiplier benutzt. Sie sind jeweils senkrecht zum Molekülstrahl und zu den Laserstrahlen oberhalb der Wechselwirkungszone angebracht. Das Photomultiplier-Signal aus der ersten Wechselwirkungszone wird zur Stabilisierung des Frank-Condon-Pump-Lasers auf den molekularen Übergang benutzt. Hierzu wird der Laser frequenzmoduliert und die resultierende Intensitätsmodulation auf der Fluoreszenz mit einem Lock-In-Verstärker phasenempfindlich nachgewiesen. Mit einem PI-Regler wird ein Regelsignal erzeugt, welches auf den Laser gegeben wird. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wird in der ersten Wechselwirkungszone ein OG 630 Farbglasfilter verwendet, welches das Streulicht des Frank-Condon-Pump-Lasers reduziert.

Die Fluoreszenzdetektion in der zweiten Wechselwirkungszone erfolgt mit einem Hamamatsu R955 Photomultiplier, der zur Reduktion des Dunkelstromrauschens in einem gekühlten Photomultipliergehäuse sitzt. Das Wechselwirkungsvolumen wird mittels eines Linsensystems aus vier Linsen in einer 1:2 Abbildung auf die aktive Fläche des Photomultipliers abgebildet. Eine Vergrößerung des beobachtbaren Raumwinkels wird durch einen Hohlspiegel unter der zweiten Wechselwirkungszone erreicht, der zusätzliche Fluoreszenz aufsammelt. Zur Reduktion des grünen Streulichts von Laser 2 wird ein Farbglasfilter OG 570 eingesetzt. Eine wirkungsvolle Unterdrückung des Laser 3 Streulichts und des Streulichts des Koppellasers bei den Experimenten an der Grundzustandsasymptote ist nur schwer möglich, da die Frequenz von Laser 3 und die der Fluoreszenz in der zweiten Wechselwirkungszone sehr dicht beieinander liegen. Die Streulichtreduktion erfolgt daher rein geometrisch durch Blendenrohre, die Streulicht abschirmen sollen.

Bei den Spektroskopieexperimenten im Bereich der Asymptote  $3 s_{1/2} + 3 d_{3/2}$ ,

die in Abschnitt 6.1 beschrieben werden, wurde in der zweiten Wechselwirkungszone zur Beobachtung der infraroten Fluoreszenz ein weiterer Photomultiplier des Typs Hamamatsu R955 verwendet, der dasselbe Wechselwirkungsvolumen wie der erste Photomultiplier in der zweiten Wechselwirkungszone beobachtet. Die Trennung von sichtbarem und infrarotem Licht erfolgt mittels eines dichroitischen Infrarotspiegels, der das sichtbare Licht transmittiert. Details zur Auslegung der Abbildungsoptik findet man in [Laue02].

Das Photomultipliersignal aus der zweiten Wechselwirkungszone wird bei den Experimenten an der Grundzustandsasymptote mit einem herkömmlichen Picoamperemeter verstärkt und dann mit dem Messdatenrechner aufgezeichnet. Bei den Lightshiftexperimenten, bei denen die Manipulationslaser gepulst werden, wird das Photomultipliersignal zunächst mit einem schnellen und empfindlichen Stromverstärker (EG&G Model 181) verstärkt. Mit einem phasenempfindlichen Schalter (“Channelswitch”, siehe Abb. 4.12), welcher vom Chopper des Manipulationslasers getriggert wird, wird anschließend das Signal in zwei Signale aufgeteilt, die um  $180^\circ$  bezogen auf die Phase des Choppers, gegeneinander verschoben sind. Bei richtiger Phasenwahl am Channelswitch bekommt man ein Signal, welches mit dem ausgeschalteten Manipulationslaser korreliert ist, und ein weiteres aus dem Zeitfenster, wenn der Koppellaser an ist. Beide Signale werden über einen Integrator mit variabler Zeitkonstante auf den Messdatenrechner gegeben. Zusätzlich besitzt der Integrator auch noch die Möglichkeit, die Differenz beider Spuren zu bilden, so dass ein herkömmliches Lock-In-Signal zum Phasenabgleich vorhanden ist.

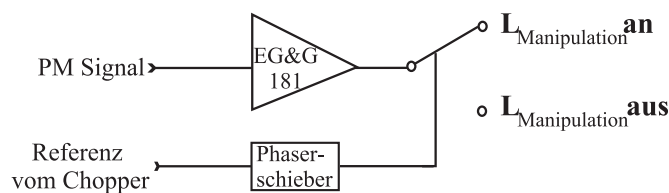


Abbildung 4.12: Schematische Skizze des phasenempfindlichen Schalters (“Channelswitch”) zur synchronen Detektion des verschobenen und unverschobenen Spektrums.



#### 4.4.5 Optischer Aufbau

Das Laserlicht für die verschiedenen Pumpschritte wird mit Lichtleitfasern aus dem Laserlabor zur Vakuumapparatur transportiert. Dabei wird für das Franck-Condon-Pumpen in der ersten Wechselwirkungszone eine multimode-Faser (Standard-Telekommunikationsfaser mit  $50\ \mu\text{m}$  Kerndurchmesser) verwendet. Für alle anderen Laser verwenden wir Singlemodedfasern mit jeweils an die Wellenlänge angepassten Kerndurchmessern. Für die Einkopplung in die single mode Fasern werden Einkoppler des Typs M-F-1015 der Firma Newport verwendet. Um eine Beeinflussung der linearen Farbstofffaser bzw. des gitterstabilisierten Diodenlasers durch Rückreflexe vom Faserende zu vermeiden, werden optische Isolatoren mit einer Unterdrückung von  $-30\ \text{dB}$  bzw.  $-60\ \text{dB}$  vor der Fasereinkopplung verwendet. Die Farbstoffringlaser besitzen intern eine optische Diode, so dass sie relativ unempfindlich gegen Einkopplung entgegen ihrer Laufrichtung sind und daher ohne optische Diode betrieben werden können.

An der Vakuumapparatur wird das Licht zum Franck-Condon-Pumpen mit Hilfe von zwei Linsen in die erste Wechselwirkungszone auf einen Durchmesser von etwa einem mm fokussiert. Die Laserstrahlen, welche in der zweiten Wechselwirkungszone für die weiteren Pumpschritte verwendet werden, werden nach dem Austritt aus den single-mode Fasern mit einem einstellbaren Faserkollimator MB04 der Firma Linos zu einem parallelen Strahl kollimiert und anschließend mit jeweils einer Linse von  $750\ \text{mm}$  Brennweite in das Wechselwirkungsvolumen fokussiert. Die minimal erreichbaren Fokussdurchmesser im Wechselwirkungsvolumen liegen bei etwa  $200 - 300\ \mu\text{m}$ . Die Überlagerung der verschiedenen Laser für die zweite Wechselwirkungszone erfolgt jeweils auf einem dichroitischen Strahlteiler, der auf einem Verschiebetisch mit  $1\ \mu\text{m}$  Auflösung befestigt ist. Somit kann der Überlapp der beiden Strahlen in Richtung des Molekülstrahls sehr fein beeinflusst werden. Die Polarisation der Laser in der zweiten Wechselwirkungszone wird mit einem  $\lambda/2$ -Plättchen hinter den Faserauskopplern und den Fokussierlinsen eingestellt. In allen Experimenten wurde die Polarisation aller Laserstrahlen parallel zum Molekülstrahl eingestellt.

In den Spektroskopieexperimenten an der Grundzustandsasymptote sowie bei den ersten Lightshiftexperimenten an der Asymptote des A-Zustands erfolgte die Fokussierung der beiden Laserstrahlen in der zweiten Wechselwirkungszone erst nach der Überlagerung auf dem dichroitischen Strahlteiler. Es wurde anstelle

der Linsen mit 750 mm Brennweite, die jetzt verwendet werden, eine achromatische Linse mit 600 mm Brennweite benutzt. Der Überlapp der zu überlagernden Strahlen konnte so jedoch nicht in definierter Weise eingestellt werden, weshalb zur Fokussierung mit einer separaten Linse pro Strahl übergegangen wurde. Diese bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass auf Grund der größeren Brennweite, welche auf Grund der Verfügbarkeit geeigneter Linsen benutzt wird, die minimal erreichbaren Foci geringfügig (20 %) größer sind.

Der Fokusbereich und der Überlapp der Laserstrahlen in der zweiten Wechselwirkungszone werden mit einer Cohu Model 48 CCD-Kamera überwacht (Pixelabmessungen  $23 \times 27 \mu\text{m}$ ). Hierzu wird ein Teil der Laserstrahlen nach der Überlagerung auf dem Strahlteiler mit einer einseitig antireflexbeschichteten Glasplatte auf den CCD-Chip abgebildet. Die Pixelgrößen der Kamera limitieren die Genauigkeit, mit der der Strahldurchmesser festgelegt werden kann. Die absolute Unsicherheit beträgt 2 Pixel, d.h.  $46 \mu\text{m}$ .

Zur Realisierung des Lightshiftexperiments an Resonanzstrukturen zwischen den Grundzustandsasymptoten, bei dem ein Laserfeld eine Kopplung an Vibrationsniveaus im A-Zustand induziert, müssen drei Laserstrahlen in der zweiten Wechselwirkungszone überlagert werden. Da die Wellenlänge von Laser 3 und die des Koppellasers nahe beieinander liegen, ist eine Überlagerung dieser beiden Laser mittels eines dichroitischen Strahlteilers nicht möglich. Um eine parallele Polarisation beider Laser zueinander einstellen zu können, werden beide Laser daher auf einer einseitig antireflexbeschichteten Glasplatte, die unter einem großen Winkel ( $70^\circ$ ) steht, überlagert (siehe Abbildung 4.4). Auf diese Weise können etwa 10 % des Koppellaserlichtes, welches durch die Faser kommt, mit dem Licht von Laser L3 überlagert werden.

# Kapitel 5

## Spektroskopische Untersuchungen an der Grundzustandsasymptote

In diesem Kapitel wird zunächst die Spektroskopie von Zuständen mit überwiegendem Triplettcharakter im Bereich der Grundzustandsasymptoten vorgestellt, bevor dann im zweiten Abschnitt auf weitere Messungen an der Grundzustandsasymptote eingegangen wird, die durchgeführt worden sind, um aus den aus unterschiedlichen Quellen stammenden experimentellen Daten des  $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustands ein in sich konsistentes Potential bestimmen zu können. Im darauffolgenden Abschnitt werden die spektroskopischen Ergebnisse mit den Coupled Channel-Simulationen aus Abschnitt 2.2 verglichen. Anschließend wird auf die Untersuchung von Streuresonanzen zwischen den Grundzustandshyperfeinasymptoten eingegangen. Die Streuwellenfunktion kann durch Variation des Zwischen-niveaus kernabstandsabhängig abgefragt werden. Die experimentell beobachteten Shape- und Feshbach-Resonanzen werden mit den Profilsimulationen aus Kapitel 2.3 verglichen. Abschließend wird eine alternative Kalibration asymptotischer Vibrationsniveaus, die auf dem Wignerschen Schwellenverhalten an der Hyperfeinasymptote  $f_a = 2 + f_b = 2$  basiert, vorgestellt.

## 5.1 Spektroskopie asymptotischer Vibrationsniveaus an der Asymptote $3s + 3s$

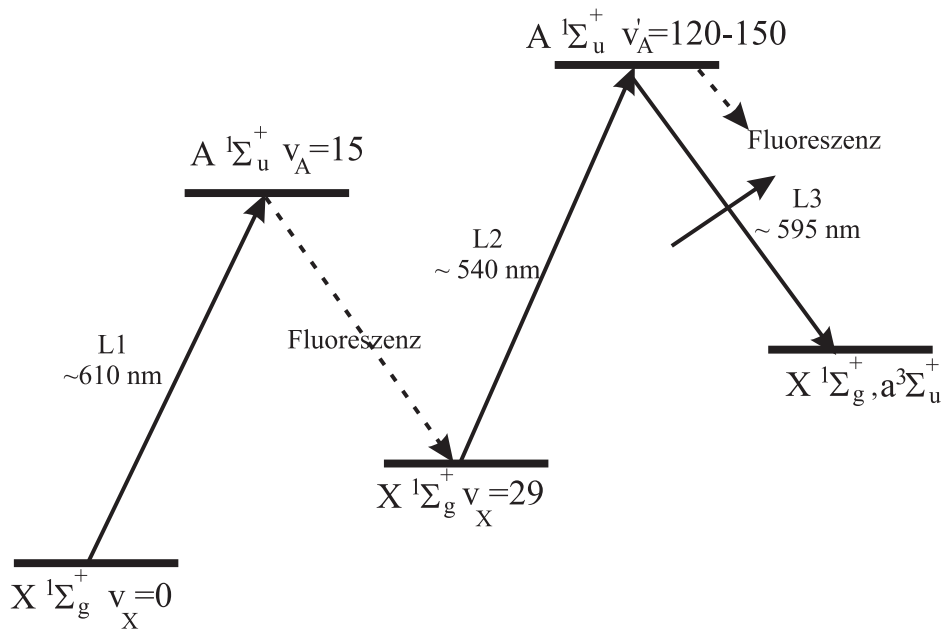


Abbildung 5.1: Anregungsschema zur Spektroskopie im Bereich der Grundzustandsasymptoten

Für die Spektroskopie im Bereich um die Grundzustandsasymptoten wird ein drei-Laser-Anregungsschema, wie in es in Kapitel 4.1 vorgestellt wurde und in Abbildung 5.1 schematisch skizziert ist, verwendet. Dabei wird ausgenutzt, dass in der Nähe der Grundzustandshyperfeinasymptoten der  $X^1\Sigma_g^+$ - und der  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand durch die asymptotisch immer mehr die anderen Wechselwirkungen dominierende Hyperfeinwechselwirkung gekoppelt wird. Ohne diese Mischung von Singulett- und Triplettssystem wäre in unserem Anregungsschema keine Stimulation aus dem Zwischenniveau im A-Zustand in Vibrationsniveaus des  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands möglich, da die Auswahlregeln für einen optischen Dipolübergang eine Änderung der Symmetrie der beteiligten Zustände  $u \rightarrow g$  erfordern. Folglich sind mit unserem Anregungsschema Niveaus, die fast reine Singulett-niveaus sind, deutlich besser zu untersuchen, als Niveaus, bei denen es sich um Triplettlinien mit nur schwacher Singulettbeimischung handelt. Wie der Vergleich der experimentellen Daten mit den Simulationen aus Kapitel 2.2 zeigt, kann die Mischung

zwischen Singulett- und Triplettssystem in einigen Fällen so groß sein, dass eigentlich keine klare Zuordnung zur Singulett- bzw. Triplettmannigfaltigkeit mehr möglich ist. Trotzdem werde ich im Folgenden die Notation des adiabatischen Bilds verwenden, um deutlich zu machen, wie der dominierende Charakter der untersuchten Strukturen ist.

### **Raman-Spektroskopie asymptotischer Grundzustandsniveaus**

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit nochmals (siehe auch [Elbs98]) der kohärente, Raman-ähnliche Prozess betrachtet, welcher in der zweiten Wechselwirkungszone benutzt wird, um in den Bereich der Grundzustandsasymptoten anzuregen. Eine detaillierte Beschreibung der hierfür durchgeführten Experimente und Simulationen ist in der Diplomarbeit von S. Falke [Falke02] zu finden. Es wurde untersucht, inwieweit man aus dem Rückgang der Fluoreszenz aus dem Zwischenniveau im A-Zustand in Abhängigkeit vom Überlapp von Laser L2 und L3 Aussagen über die Transfereffizienz des Prozesses machen kann. Der Unterschied unseres Anregungsprozesses zum herkömmlichen STIRAP-Verfahren [Gau90] liegt darin, dass in unserem Experiment die Zielniveaus nicht in jedem Fall langlebig gegenüber dem Zwischenniveau sind, sondern für Resonanzen zwischen den Grundzustandsasymptoten nur Lebensdauern in der Größenordnung von einer Nanosekunde haben, bevor das Molekül dissoziiert (vgl. Abschnitt 5.4).

Der Transferprozess wurde in einem 5-Zustands-Modell, das die endliche Lebensdauer des Zielniveaus berücksichtigt, mit dem Dichtematrixformalismus simuliert. Der Vergleich der Simulationen mit den durchgeführten Experimenten zeigt, dass für einen effizienten Transfer der zur Verfügung stehende Laser L2 zu wenig Leistung besitzt. Ferner ist die Beobachtung der Fluoreszenz aus dem Zwischenniveau nicht dazu geeignet, verlässliche Aussagen über die Transfereffizienz des Prozesses zu machen. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen zeigen aber, dass der verwendete Ramanprozess schon bei kleinen Verstimmungen von 3-5 MHz gegenüber der Resonanz von L2 asymmetrische Linienprofile beim Scannen von L3 liefert. Dies ist für präzise Spektroskopie wichtig, da unbemerkte Verstimmungen von L2 im  $\Lambda$ -förmigen Anregungsschema auf Grund der Zweiphotonenresonanzbedingung auch zu Verschiebungen der Resonanzfrequenz von L3 führen.

### Spektroskopie von „Triplettniveaus“

In [Elbs98] wurden die letzten gebundenen Vibrationsniveaus des  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands von  $v_X'' = 62$  bis  $v_X'' = 65$  für kleine Drehimpulse ( $l = 0 - 3$ ) erstmals spektroskopisch untersucht und energetisch relativ zur untersten Grundzustandshyperfeinasymptote  $3s(f_a = 1) + 3s(f_b = 1)$  kalibriert. Außerdem wurden im Bereich oberhalb der untersten Hyperfeinasymptote einige Vibrationsniveaus des Tripletgrundzustands  $a^3\Sigma_u^+$  auf Grund der starken Singulett-Triplett-Mischung durch die Hyperfeinstruktur sichtbar und sind ebenfalls kalibriert worden. Mit Hilfe der gewonnenen Daten wurden erste Potentiale für die Coupled Channel-Simulationen, welche in Kapitel 2.2 beschrieben wurden, konstruiert. Diese Simulationen ermöglichten die Vorhersage der Energie weiterer gebundener Niveaus mit dominierendem Tripletcharakter. Dabei wird die Singulettbeimischung, die Voraussetzung für die Detektierbarkeit mit unserem Anregungsschema ist, für tiefer gebundene Niveaus mit wachsendem Abstand von den Asymptoten schnell kleiner.

In Abbildung 5.2 ist ein Beispiel für eine typische Registrierung, wie sie zur Suche nach schwachen Tripletlinien unterhalb der untersten Hyperfeinasymptote aufgenommen wurde, dargestellt. Es wurde  $v_A' = 120$ ,  $J_A = 3$  als Zwischenniveau im A-Zustand verwendet, so dass auf Grund der Auswahlregeln für den optischen Dipolübergang Niveaus mit  $l = 2$  und  $4$  an der Grundzustandsasymptote zugänglich sind. Die beiden starken Dubletts gehören zu  $l = 2$  und  $l = 4$  des Vibrationsniveaus  $v_X'' = 64$  des Singulettgrundzustands. Gut zu erkennen ist jeweils die Aufspaltung in zwei Hyperfeinkomponenten  $f = 0, 2$ . Sie beträgt  $0.0050(2) \text{ cm}^{-1}$  für  $l = 2$  und  $0.0056(2) \text{ cm}^{-1}$  für  $l = 4$ . Die unterschiedliche Intensität beider Hyperfeinkomponenten ergibt sich aus ihrer Multiplizität  $2f + 1$ .

Neben den starken Singulettlinien erkennt man noch vier weitere Strukturen, die durch Pfeile markiert sind. Hierbei handelt es sich um Niveaus, die vorwiegend Tripletcharakter besitzen und im adiabatischen Bild zum vorletzten Vibrationsniveau  $v_A'' = 14$  des  $a^3\Sigma_u^+$ -Tripletgrundzustands gehören. Die Zuordnung der Quantenzahlen, die in der Bildunterschrift angegeben sind, stammt aus den in Kapitel 2.2 vorgestellten Coupled-Channel-Rechnungen. Zusätzlich sind auf der Registrierung noch zwei weitere Linien mit erhöhter Fluoreszenz dargestellt, die von Linien des A-X-Systems, die von  $v_X = 0$  aus starten und durch Laser L3 alleine angeregt werden, herrühren. Ähnliche Spektren, wie in Abbildung 5.2

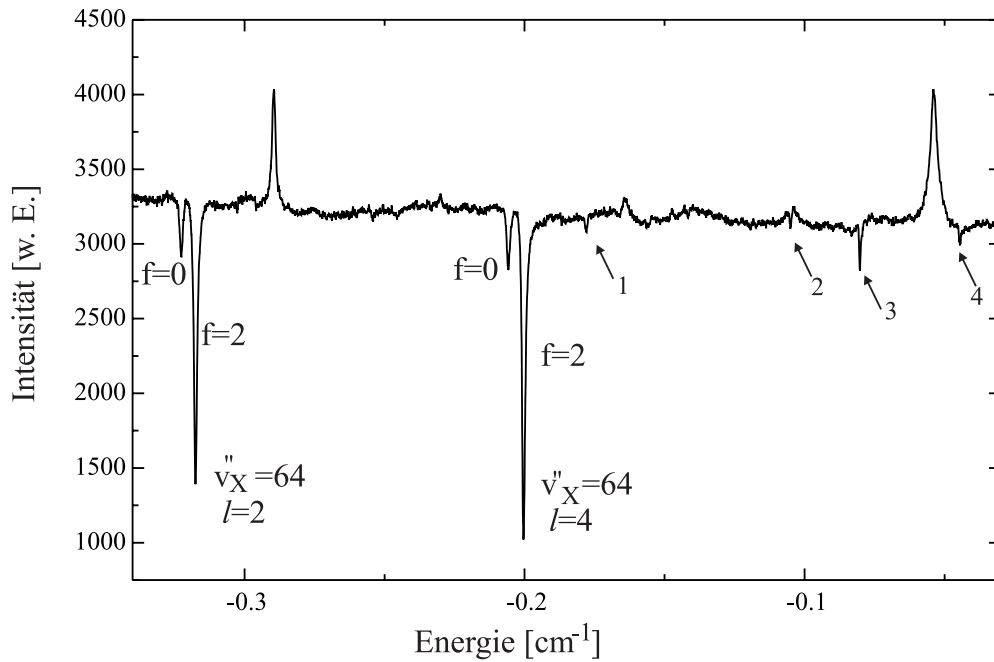


Abbildung 5.2: Registrierung zur Kalibrierung von „Triplet“-Linien. Energieursprung ist die Asymptote  $3s(f_a = 1) + 3s(f_b = 1)$ . Pumpschema: L1 (15-0) P4, L2 (120-29) R2, L3 stimuliert unter die Asymptote. Neben den Niveaus mit dominierendem Singulettcharakter sind 4 weitere, die vorwiegend Tripletcharakter haben, durch Pfeile markiert: 1 ist ein Niveau mit  $l = 2, f = 2$ , 3 hat die Quantenzahlen  $l = 4, f = 2$ . Beide korrelieren im adiabatischen Bild zur Asymptote  $f_a = 1 + f_b = 2$ . Niveau 2 und 4 haben  $l = 2, f = 2$ , bzw.  $l = 4, f = 0$  und gehören im adiabatischen Bild zur Asymptote  $f_a = 2 + f_b = 2$ .

dargestellt, wurden von  $v'_A = 120$  aus für  $J'_A = 1 - 4$  aufgenommen. Es konnten so, bis auf eine Linie mit  $l = 1, f = 1$  die zur  $f_A = 2 + f_A = 2$  Asymptote korreliert, alle Tripletlinien unterhalb der Asymptoten, die durch die Coupled Channel-Simulationen vorhergesagt wurden, gefunden werden.

Um Tripletlinien zu ungeradem  $l$  zu suchen, die im Bereich der Grundzustandshyperfeinasymptoten liegen, wurde anstatt  $v'_A = 120$   $v'_A = 140, J'_A = 2$  als Zwischenniveau im A-Zustand benutzt. In Abbildung 5.3 ist der Bereich von der  $f_a = 1 + f_b = 1$  bis zur  $f_a = 2 + f_b = 2$  Asymptote gezeigt. Auch hier erkennt man, wie im Beispiel für gerade  $l$ , drei stärkere Linien, die von Niveaus mit überwiegendem Singulettcharakter herrühren. Auffällig ist die deutlich größere Hyperfeinaufspaltung im Vergleich zu geraden  $l$ . Sie beträgt für das  $v''_x = 65$

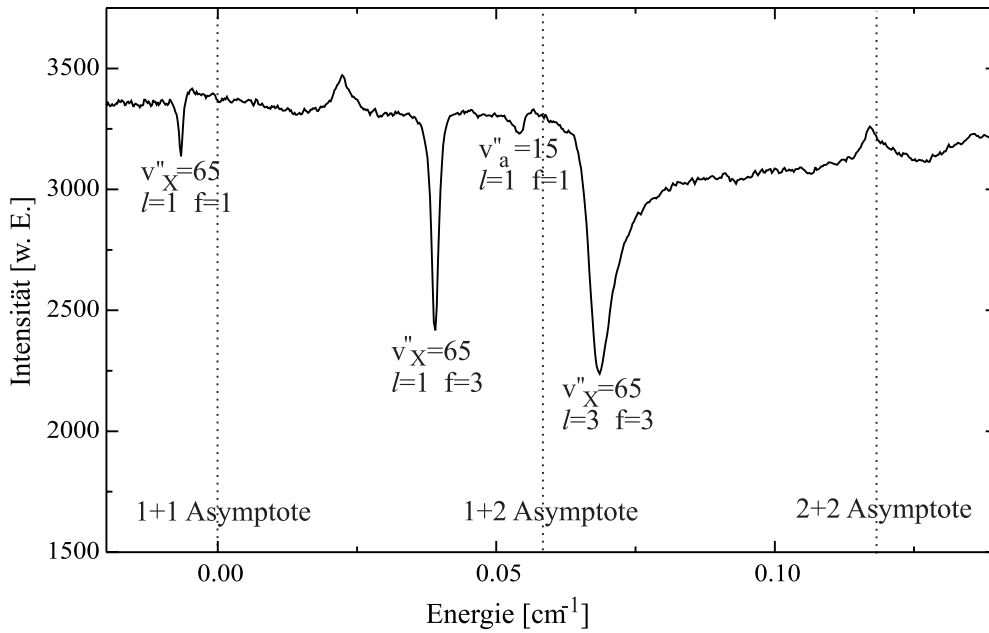


Abbildung 5.3: Spektrum im Bereich der Grundzustandshyperfeinasymptoten, die gestrichelt eingezeichnet sind. Pumpschema: L1 (15-0) P5, L2 (140-29) R3, L3 wird durchgestimmt.

$l = 1$ -Niveau  $0.0453(2) \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist darin begründet, dass für gerade Drehimpulse beide Hyperfeinkomponenten  $f = 0$  und  $f = 2$  im adiabatischen Bild (vgl. Abbildung 2.1) zur niedrigsten Hyperfeinasymptote  $f_a = 1 + f_b = 1$  korrelieren, während für ungerade Drehimpulse die  $f = 1$ -Komponente zur untersten Hyperfeinasymptote korreliert, während das adiabatische Potential für die  $f = 3$ -Komponente zur mittleren  $f_a = 1 + f_b = 2$ -Asymptote läuft. Das Intensitätsverhältnis der beiden Hyperfeinkomponenten zu  $l = 1$  ist wiederum durch das Entartungsverhältnis 3:7 gegeben. Zu  $l = 3$  erkennt man nur die Hyperfeinkomponente mit  $f = 3$ . Sie liegt oberhalb der mittleren Hyperfeinasymptote und ist eine Shape-Resonanz, die durch die Rotationsbarriere, welche für  $l = 3$  etwa  $0.011 \text{ cm}^{-1}$  hoch ist, gebunden ist. Ihre Breite von 150 MHz ist deutlich breiter als die der Hyperfeinkomponenten zu  $l = 1$  ( $f = 1$ : 24 MHz,  $f = 3$ : 33 MHz) und wird durch die Tunnelrate durch die Rotationsbarriere bestimmt. Eine entsprechende Shape-Resonanz mit  $l = 3, f = 1$  an der unteren Hyperfeinasymptote ist auf der Registrierung nicht zu erkennen. In Abschnitt 5.4 werden Resonanzen zwischen den Grundzustandsasymptoten ausführlich behandelt.



Direkt unterhalb der mittleren Hyperfeinasymptote erkennt man eine vierte Linie. Es handelt sich um ein Niveau, welches die Drehimpulsquantenzahlen  $l = 1$ ,  $f = 1$  besitzt. Wie aus der niedrigen Intensität der Linie abgeleitet werden kann, hat die Linie einen deutlich geringeren Singulettcharakter als die zuerst besprochenen Strukturen. Sie gehört im adiabatischen Bild zu  $v_a'' = 15$  und korreliert zur mittleren Hyperfeinasymptote. Die beiden Strukturen nach oben sind A-X-Linien, die nur durch L3 allein angeregt worden sind.

## Kalibration

Zur Kalibration der neu gemessenen asymptotischen Tripletlinien werden Referenzenergien von Linien verwendet, die in [Elbs99] kalibriert wurden. Es wurden zu diesem Zweck weite Scans aufgenommen, auf denen nach Möglichkeit neben den neu zu kalibrierenden Linien eine, besser zwei bekannte Linien vorhanden sind. Der relative Frequenzabstand zwischen den Linien wird mit einem temperaturstabilisierten und evakuierten Eichmarken-Fabry-Perot-Interferometer aufgenommen (vgl. 4.4.2).

Für gerade Drehimpulse wird dabei in den meisten Scans als Referenz das vorletzte Singulettniveau  $v_X'' = 64, l = 2, f = 2$  verwendet, dessen Energie in [Elbs99] zu  $-0.3177(9) \text{ cm}^{-1}$  relativ zur untersten Hyperfeinasymptote bestimmt wurde. Die Asymptote  $3s(f_a = 1) + 3s(f_b = 1)$  liegt dabei  $5942.6148(39) \text{ cm}^{-1}$  oberhalb von  $v_X = 0, J_X = 0$ . Zusätzlich ist auf vielen Scans mit Zwischenniveau  $v_A' = 120, J_A' = 1$  auch noch das letzte gebundene Vibrationsniveau  $v_X'' = 65, l = 0, f = 2$  erkennbar, welches als zusätzliche Kontrolle diente. Die gemessenen Energiedifferenzen sind im Anhang in Tabelle B.1 aufgelistet. Darüber hinaus wurden Messungen ausgehend von  $v_A' = 139-150, J_A' = 1, 3$  im A-Zustand durchgeführt, die den Bereich zwischen den Grundzustandshyperfeinasymptoten abdecken. In Tabelle B.4 sind die Energiedifferenzen verschiedener Linien aus diesem Bereich relativ zur Shape-Resonanz  $v_X'' = 65, l = 2$  angegeben. Die absoluten Energien aller neu gemessenen Niveaus, zusammen mit den aus [Elbs99] schon bekannten Linien zu geraden Drehimpulsen  $l$ , sind bis zu einer Bindungsenergie von  $\approx 9 \text{ cm}^{-1}$  in Tabelle 5.1 angegeben.

Zur Kalibration von Niveaus mit ungeraden Drehimpulsen wurden zwei unterschiedliche Auswertungen durchgeführt. Für die in [Sam01] Tabelle II veröffentlichten Daten wurde als Referenzniveau die Shape-Resonanz  $v_X'' = 65, l = 3$ ,

$l$	$f$	$v''_X$	$(f_a, f_b) = (1,1)$	$v''_a$	$(f_a, f_b) = (1,2)$	$v''_a$	$(f_a, f_b) = (2,2)$
2	2	65		15	+0.0584(9)F*		
	0,2		+0.0024(9)S*				
0	2	65	-0.0106(7)*	15	+0.0416(9)F*		
	0		-0.0131(7)*				
4	2	64	-0.2007(12)	14	-0.0808(12)	14	-0.0098(12)
	0		-0.2063(12)				-0.0452(12)
2	2		-0.3177(9)		-0.1782(12)		-0.1056(12)
	0		-0.3227(9)				-0.1423(12)
0	2		-0.3696(9)		-0.2221(12)		-0.1494(12)
	0		-0.3744(9)				-0.1860(13)
2	2	63	-1.5416(25)*				
0	2		-1.6238(25)*				
2	2	62	-4.1809(10)				
0	2		-4.2937(10)				
2	2	61	-8.8313(11)				

Tabelle 5.1: Asymptotische Level Energien (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für gerade  $l$ . Referenz ist die  $3s(f_a = 1) + 3s(f_b = 1)$ -Asymptote, deren Energie in [Elbs99] zu  $5942.6148(39)$   $\text{cm}^{-1}$  relativ zu  $v_X = 0$ ,  $J_X = 0$  bestimmt wurde. In Klammern sind jeweils die  $1\sigma$ -Unsicherheiten angegeben. Bei den mit S markierten Energien handelt es sich um Shape-Resonanzen, Feshbach-Resonanzen sind mit F gekennzeichnet. Mit \* gekennzeichnete Daten wurden aus [Elbs98] übernommen.

$f = 3$  verwendet (siehe Abbildung 5.3). Diese Linie ist auf den meisten Registrierungen schwacher Triplettniveaus gut zu erkennen. Auf Grund ihrer relativ großen Breite von etwa 150 MHz ist allerdings, bei dem vom Zwischenniveau  $v'_A = 120$  relativ schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis für diese Linie, die Unsicherheit bei der Festlegung des Linienpeaks etwa 15 MHz. Daher wurde für die zweite Auswertung in etwas anderer Weise vorgegangen: Es wurde mit Registrierungen auf denen das deutlich schmalere  $v''_X = 65$ ,  $l = 1$ ,  $f = 3$ -Niveau vorhanden ist, zuerst  $v''_X = 64$ ,  $l = 3$ ,  $f = 3$  kalibriert. Der Peak dieser beiden Linien kann beim erreichten Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit einer Unsicherheit von etwa 6 MHz festgelegt werden. Die gemessenen Energiedifferenzen befinden sich in Tabelle B.2. Da in [Elbs99]  $v''_X = 64$ ,  $l = 3$ ,  $f = 3$  nur mit normaler Jodabsorptionsspektroskopie kalibriert wurde und für ungerade Drehimpulse auch keine weiten Differenzscans von  $v''_X = 64$  bis in den Bereich der Asymptoten vorhanden waren, resultiert aus der Neukalibration eine Verschiebung aller Niveaus zu  $v''_X = 64$

und ungeradem Drehimpuls um  $+0.0015 \text{ cm}^{-1}$ . Im zweiten Schritt wurden alle neu gemessenen Tripletlinien, die nicht direkt an  $v_X'' = 65, l = 1, f = 3$  kalibriert werden können, an  $v_X'' = 64, l = 3, f = 3$  kalibriert. Die gemessenen Energieabstände sind in Tabelle B.3 zusammengefasst.

$l$	$f$	$v_X''$ ( $f_a, f_b$ ) = (1,1)	$v_X''$ ( $f_a, f_b$ ) = (1,2)	$v_a''$ ( $f_a, f_b$ ) = (1,2)	$v_a''$ ( $f_a, f_b$ ) = (2,2)		
3	3	65 -0.0065(9)*	65 +0.0679(11)S* +0.0384(9)*	15 +0.0538(12)			
1	3						
1	1						
5	3	64 -0.1248(14) -0.2702(11) -0.3549(14)	64 -0.1128(14) -0.2603(11) -0.3462(14)	14 0.0003(14) -0.1183(14) -0.1898(14)	14 0.0397(14)F -0.0501(14) -0.0780(14) -0.1234(20)		
1	1						
3	3						
1	3						
5	3	63 1.2236(25)* 1.4637(25)*	63 -1.2206(25)* -1.4610(25)*				
1	1						
3	3						
15	3	62 -0.1825(16) -1.0962 (16) -3.7356(12)	62 -0.1810 (16) -1.0952 (16) -3.7344(12) -4.0673(12)				
13	3						
1	1						
5	3						
3	3						
15	3	61 -8.6871(12)	61 -3.5197(16) -4.7792(16) -8.2580(12) -8.6860(12)				
13	3						
5	3						
3	3						
3	1						

Tabelle 5.2: Asymptotische Level-Energien (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für ungerade  $l$ . Referenz ist die  $3s(f_a = 1) + 3s(f_b = 1)$ -Asymptote, deren Energie in [Elbs99] zu  $5942.6148(39) \text{ cm}^{-1}$  relativ zu  $v_X = 0, J_X = 0$  bestimmt wurde. In Klammern sind jeweils die  $1\sigma$ -Unsicherheiten angegeben. Bei den mit S markierten Energien handelt es sich um Shape-Resonanzen, Feshbach-Resonanzen sind mit F gekennzeichnet. Mit \* gekennzeichnete Daten wurden aus [Elbs98] übernommen

Für die Kalibration von  $v_a'' = 15, l = 1, f = 1$  wurden weitere Differenzscans ausgehend von  $v_A' = 139 - 150$  im A-Zustand aufgenommen, die den Bereich zwischen der  $1 + 1$  und  $2 + 2$  Asymptote abdecken. In Tabelle B.5 sind die Abstände der beobachteten Linien relativ zu  $v_X'' = 65, l = 1, f = 3$  angegeben. Die angegebenen Werte sind aus mehreren Registrierungen mit verschiedenen Zwischenniveaus im A-Zustand gemittelt. Die Absolutenergien neu gemessener Tripletlinien

en mit ungeradem  $l$  relativ zur unteren Hyperfeinasymptote sind zusammen mit Daten aus [Elbs99], deren Unsicherheit teilweise in neuen Messungen verringert wurde (siehe Kapitel 5.2), in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

## 5.2 Anschluss asymptotischer Messungen des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands an Literaturdaten

Zur Simulation der erstmals in [Elbs98] beobachteten Hyperfeinstrukturaufspaltung mittels der in Kapitel 2.2 vorgestellten Coupled-Channel-Rechnungen sowie zur Simulation des Streuprozesses von zwei Na 3s-Atomen sind Grundzustandspotentiale für den  $X^1\Sigma_g^+$ - und den  $a^3\Sigma_u^+$ -Grundzustand nötig, die die interatomaren Wechselwirkungen der beiden beteiligten Natriumatome sowohl bei kleinen als auch bei sehr großen Kernabständen beschreiben können. In Kapitel 2.1 wurde eine geeignete analytische Potentialdarstellung vorgestellt, die sowohl den inneren Potentialbereich als auch den langreichweitigen Teil mit hinreichender Präzision wiedergeben kann. Ferner wurde auf die primären Daten eingegangen, auf welche zur Beschreibung des  $X^1\Sigma_g^+$ - und des  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands zurückgegriffen wurde.

Beim Zusammensetzen des  $X^1\Sigma_g^+$ -Potentials aus den in der Literatur vorhandenen Daten und Daten aus [Elbs98] gab es im Bereich der energetisch höchsten Niveaus, die in [Bar84] gemessen wurden ( $v_X'' = 61, 62$ ,  $J_X'' = 13, 15$ ), die auch gleichzeitig den Anknüpfungspunkt an die Messungen am Molekülstrahl aus [Elbs98, Elbs99] bilden, Probleme bei der Potentialbeschreibung: In einem Potentialfit des  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands, in dem, um Einflüsse anderer elektronischer Zustände ausschließen zu können, nur Energiedifferenzen zwischen Grundzustandsniveaus gefittet wurden, fiel auf, dass gerade die Vibrationsniveaus  $v_X'' = 61, 62$  mit  $J_X'' = 13, 15$  nicht innerhalb ihrer experimentellen Fehler durch den Fit beschrieben werden konnten. Daher wurden neue hochpräzise Messungen mit Jodsättigungsspektroskopie als Frequenzreferenz durchgeführt, um die energetische Lage dieser Niveaus zu sichern. Dabei sollten zum Einen Messungen aus [Elbs98], die mit herkömmlicher Jodabsorptionsspektroskopie gemacht wurden, überprüft werden und zusätzlich die Rotationsstruktur des Grundzustands für  $v_X = 27, 29, 31$  im Bereich  $J_X = 0 - 15$  genauer untersucht werden. Diese Niveaus wurden bei der Kalibration asymptotischer Vibrationsniveaus als Zwischenniveaus benutzt. Eine genaue Kenntnis der Rotationsstruktur ist wichtig für Extrapolation von

$v_X = 31, J_X = 0$ , das in [Jon96] und [Elbs98] relativ zur Grundzustandsasymptote kalibriert wurde<sup>1</sup>, zu höheren Drehimpulsen  $J_X \approx 13$ . Hierzu wurden bis dato Daten aus der Dunhamanalyse 2 von Kusch und Hessel verwendet [KH78].

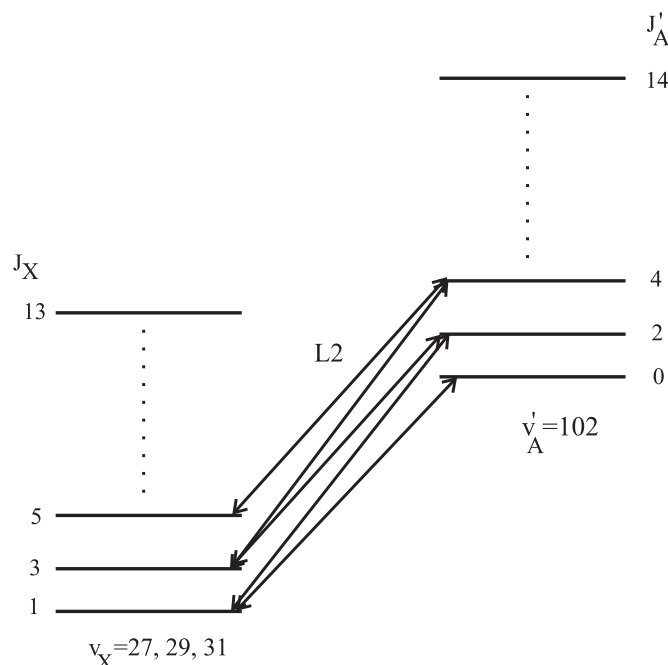


Abbildung 5.4: Schema zur Kalibration der Rotationsleiter in den Vibrationsniveaus  $v_X = 27, 29, 31$  des Natriumgrundzustands. Es wurde jeweils  $v'_A = 102$  als Zwischenniveau im A-Zustand verwendet.

Das für die Untersuchung der Rotationsstruktur in den Vibrationsniveaus  $v_X = 27, 29, 31$  verwendete Schema ist in Abbildung 5.4 skizziert. Von allen drei  $v$  aus sind jeweils die P1-P13- sowie die R1-R13-Linien nach  $v'_A = 102$  gemessen und kalibriert worden. Die Energien sind im Anhang in Tabelle B.8 zu finden.

In Abbildung 5.5 ist dargestellt, wie die Verbindung von asymptotischen Vibrationsniveaus  $v''_X = 61, 62$  zur unteren Grundzustandsasymptote hergestellt wurde. Die Kalibration erfolgte von  $v_X = 29$  als Startniveau des Ramanprozesses an die Asymptote. Zur Messung von Absolutenergien relativ zur unteren Hyperfeinasymptote wird der Abstand von  $v_X = 31, J_X = 0$ , das in [Elbs98, Jon96] relativ zur Asymptote kalibriert wurde, zu  $v_X = 29, J_X = 0$  benötigt. Er kann aus Messungen aus [Elbs98] der R0-Linie der (120-31)-Bande (Schritt S1)

<sup>1</sup> $\Delta E ((v_X = 31, J_X = 0) \rightarrow \text{Asymptote } 3s(f=1) + 3s(f=1)) = 1807.50806(60) \text{ cm}^{-1}$

und der R0-Linie der (120-29)-Bande (Schritt S2) bestimmt werden und beträgt  $213.2978(5) \text{ cm}^{-1}$ .

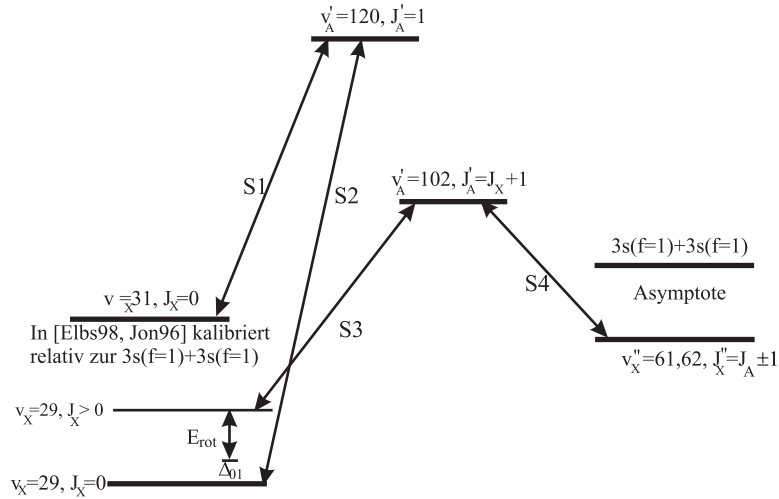


Abbildung 5.5: Schema zur Kalibration von Vibrationsniveaus  $v''_X = 61, 62$  relativ zur unteren Hyperfeinasymptote  $3s(f=1) + 3s(f=1)$

Der Schritt S3 stammt aus obiger Kalibration der Rotationsleiter. Für den Schritt S4 wurden ebenfalls neue Messungen durchgeführt, die Jodsättigungsspektroskopie als Referenz verwenden. Die gemessenen Linienenergien befinden sich im Anhang in Tabelle B.7. Der mit  $E_{\text{Rot}}$  bezeichnete Schritt ist bei der Untersuchung von Drehimpulsen größer als 3 notwendig, um die Energie des Startniveaus des Ramanprozesses auf  $J_X = 1$  zu beziehen.  $E_{\text{Rot}}$  wurde aus Differenzen von P/R-Dubletts, die für die Untersuchung der Rotationsstruktur aufgenommen worden sind, berechnet. Für den Abstand von  $J_X = 1$  nach  $J_X = 0$ , welcher in der Skizze mit  $\Delta_{01}$  bezeichnet ist, wurde der Wert verwendet, der sich aus dem Dunhamparametersatz 2 aus [KH78] berechnen lässt ( $\Delta_{01} = 0.2436 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Unsicherheit, die sich aus der Verwendung der Dunhamparameter ergibt, wurde durch Vergleich mit gemessenen Rotationsleitern auf kleiner als  $0.0003 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt. Die Energie eines asymptotischen Energieniveaus relativ zur Asymptote ist also insgesamt

$$E = E(v_X = 31, J_X = 0) + S1 - S2 + \Delta_{01} + E_{\text{Rot}} + S3 - S4.$$

Da die einzelnen Beiträge statistisch unabhängig voneinander sind, addieren sich

die Unsicherheiten quadratisch. Die neu kalibrierten Energien zu  $v_X'' = 61, 62$  befinden sich, zusammen mit den Unsicherheiten, in den Tabellen 5.1 und 5.2.

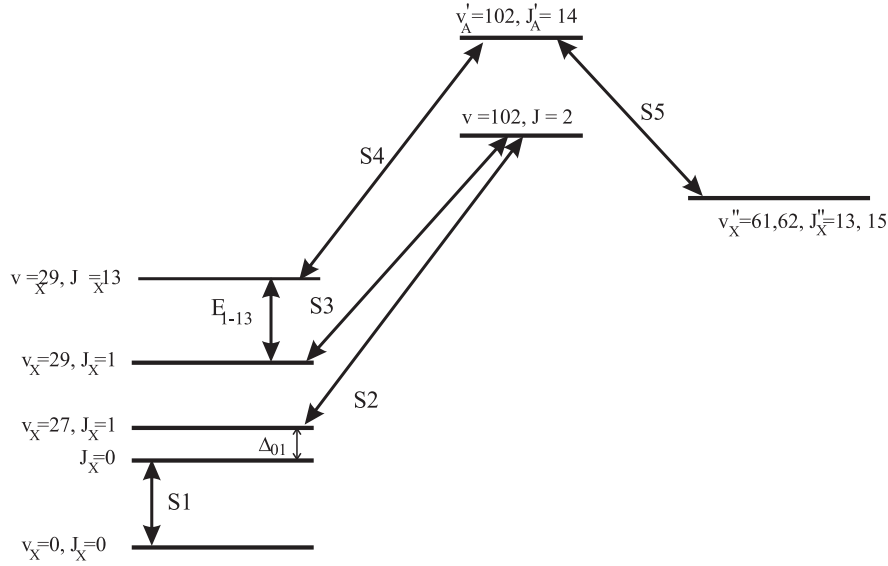


Abbildung 5.6: Schema zur Kalibration von Vibrationsniveaus  $v_X'' = 61, 62$ ,  $J_X'' = 13, 15$  relativ zu  $v_X = 0$ ,  $J_X = 0$ .

Um die Energien von  $v_X'' = 61, 62$ ,  $J_X'' = 13, 15$  mit den Daten von Barrow [Bar84] vergleichen zu können, welche relativ zu  $v_X = 0$ ,  $J_X = 0$  angegeben sind, wurden unsere Messungen auch relativ zu  $v_X = 0$ ,  $J_X = 0$  kalibriert. Die entsprechenden Energien sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Das zur Kalibration verwendete Schema ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Kalibration erfolgt in mehreren Schritten: Der Abstand  $v_X = 0$ ,  $J_X = 0 \rightarrow v_X = 27$ ,  $J_X = 0$ , der mit S1 bezeichnet ist, stammt aus Messungen, die von He Wang [Wan98] in einem lambda-förmigen Anregungsschema durchgeführt wurden, und beträgt  $3699.9328(37) \text{ cm}^{-1}$ . Der energetische Abstand von  $v_X = 27$ ,  $J_X = 0$  nach  $v_X = 27$ ,  $J_X = 1$  wird mit Hilfe der Dunhamparameter aus Analyse 2 von Kush und Hessel [KH78] bestimmt. Er beträgt  $0.2494(3) \text{ cm}^{-1}$ . Die beiden Schritte S2 und S3, die für die Festlegung der Energiedifferenz von  $v_X = 27$ ,  $J_X = 1$  nach zu  $v_X = 29$ ,  $J_X = 1$  notwendig sind, stammen ebenso wie der Abstand  $E_{1-13}$  von  $v_X = 29$ ,  $J_X = 1$  nach  $v_X = 29$ ,  $J_X = 13$  aus den weiter oben beschriebenen Messungen zur Festlegung der Rotationsstruktur im Bereich  $v_X = 27, 29, 31$ . Der Abstand von  $v_X = 29$ ,  $J_X = 13$  nach  $v_X = 61, 62$ ,  $J_X = 13, 15$  (S4-S5) wurde

schon weiter oben für die Kalibration relativ zur Asymptote verwendet. Die Gesamtunsicherheit der Neukalibration wird durch die Unsicherheit der Energie S1 von  $v_X = 27, J_X = 0$  relativ zu  $v_X = 0, J_X = 0$  bestimmt.

Vergleicht man die neu kalibrierten Energien mit der Kalibration aus [Elbs99], die in der mittleren Spalte von 5.3 aufgeführt ist, so stellt man fest, dass bis auf den Wert von  $v_X'' = 61, J_X'' = 15$ , der um  $0.0052 \text{ cm}^{-1}$  abweicht, die Übereinstimmung sehr gut ist und die Abweichungen zwischen den einzelnen Energiewerten unter  $0.0014 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Die neu vorgenommenen Messungen sind im Vergleich zu den korrigierten Barrow-Werten immer noch um etwa  $-0.007 \text{ cm}^{-1}$  systematisch verschoben, was innerhalb der experimentellen Unsicherheiten der beiden Messreihen liegt.

Die aus der Neukalibration stammenden Energiedifferenzen zwischen unterschiedlichen Rotationsvibrations-Niveaus im Bereich  $v_X = 27$  bis  $31, J_X = 1$  bis  $13$  und weitere Differenzen von  $v_X = 29$  nach  $61, 62$  wurden zusätzlich zu den im Kapitel 2.1 beschriebenen Daten aus der Literatur verwendet, um ein  $X^1\Sigma_g^+$ -Potential zu fitten. Die Ergebnisse der Fits zeigen, dass  $v_X = 61, 62$  für kleine Drehimpulse innerhalb der experimentellen Unsicherheiten der neuen Messungen reproduziert werden können. Auffällig ist aber, dass die Energien von  $v_X'' = 61, J_X'' = 13, 15$  nur etwa  $4 \sigma$  außerhalb der experimentellen Unsicherheiten reproduziert werden können.

$v_X''$	$J_X''$	$f$	diese Arbeit	[Elbs99]	Barrow korr. [Bar84, Elbs99]
61	13	unaufgelöst	5937.8360(40)	5937.8360	5937.8431
61	15	unaufgelöst	5939.0965(40)	5939.1017	5939.1054
62	13	1	5941.5200(40)	5941.5214	
62	13	3	5941.5210(40)	5941.5227	5941.5278
62	15	1	5942.4337(40)	5942.4339	
62	15	3	5942.4352(40)	5942.4354	5942.4421

Tabelle 5.3: Vergleich neukalibrierter asymptotischer Energien von  $v_X'' = 61, 62, J_X'' = 13, 15$  mit Daten aus Fouriertransformationsspektroskopie von Barrow et al. [Bar84], die nach [Elbs99] um  $-(0.0180 \text{ cm}^{-1} + 79.3723 \text{ cm}^{-1})$  korrigiert wurden (letzte Spalte). Die Unsicherheit der Daten von Barrow liegt bei etwa  $0.007 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich sind die Energien, die in [Elbs99] am Molekülstrahl mit Jodabsorptionsspektroskopie gemessen wurden, aufgeführt. Alle Energien sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, Bezugspunkt ist  $v_X = 0, J_X = 0$ .



### 5.3 Vergleich mit Coupled Channel-Simulationen

Die Energien der in den Tabellen 5.1 und 5.2 aufgeführten Singulett- und Triplettniveaus soll in diesem Abschnitt mit den Ergebnissen der Coupled Channel-Simulationen, die in Kapitel 2.2 zur Beschreibung der gebundenen Struktur unterhalb der Asymptote  $3s + 3s$  vorgestellt wurden, verglichen werden. Für die Simulationen werden dabei die im Anhang (C) aufgeführten Potentiale verwendet, die wie in Kapitel 2.1 beschrieben, aus Literaturdaten, den Daten aus den Tabellen 5.1 und 5.2 und zusätzlichen experimentellen Daten für den Tripletgrundzustand  $a^3\Sigma_u^+$ , die aus Zweifarbenphotoassoziationsexperimenten aus der Gruppe von Paul Lett [Lett00] stammen, bestimmt wurden. Die Daten aus der Gruppe von Lett beinhalten vorwiegend Triplettniveaus der letzten drei Vibrationsniveaus  $v_a = 13 - 15$  mit einer maximalen Bindungsenergie von etwa  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Die Energiekalibration erfolgte mit einem Lambdameter, das eine absolute Freqenzunsicherheit von etwa  $5 \text{ MHz}$  bzw.  $0.00015 \text{ cm}^{-1}$  hat, so dass die anzunehmende Unsicherheit der aus Zweifarbenphotoassoziation stammenden Levelenergien relativ zur Asymptote kleiner als  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$  ist.

	$l$	$f$	$f_a + f_b$	$E_{\text{PA}}$ [Lett00]	[Elbs98] + diese Arbeit	Differenz
$v_X = 65$	0	2	1+1	-0.00978(50)	-0.01060(70)	0.00082
$v_A = 14$	2	2	1+2	-0.17772(50)	-0.17820(120)	0.00048
$v_A = 14$	0	2	1+2	-0.22163(50)	-0.22210(120)	0.00047

Tabelle 5.4: Vergleich der Energien asymptotischer Vibrationsniveaus kalibriert in Zweifarbenphotoassoziation [Lett00] mit Daten aus dieser Arbeit. Alle Energien sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Im Datensatz aus asymptotischen Singulett-Messungen, die in unserer Arbeitsgruppe am Molekülstrahl durchgeführt wurden und im Datensatz aus den Photoassoziationsmessungen von Lett et. al. existieren im Bereich dicht unterhalb der niedrigsten Hyperfeinasymptote drei Niveaus, die auf Grund der starken Singulett-Triplett-Mischung in beiden Experimenten kalibriert wurden. Die gemessenen Energien sind in Tabelle 5.4 gegenübergestellt. Es fällt auf, dass die Daten aus Photoassoziation gegenüber unseren Messungen am Molekülstrahl zu positiven Energien hin verschoben sind. Der Unterschied liegt zwar innerhalb der erlaubten experimentellen Fehler, erscheint jedoch vor allem für das letzte gebundene Niveau  $v_X = 65, l = 0$  des Singulettgrundzustands relativ groß. Daher

wurde die Kalibration dieses Niveaus, die in [Elbs98] durchgeführt wurde und auf der die Kalibration der meisten anderen Niveaus zu geradem Drehimpuls im Bereich von etwa  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  um die Asymptote basiert, erneut geprüft. Hierzu ist das in [Elbs98] für die Kalibration verwendete Anregungsschema in Abbildung 5.7 dargestellt.

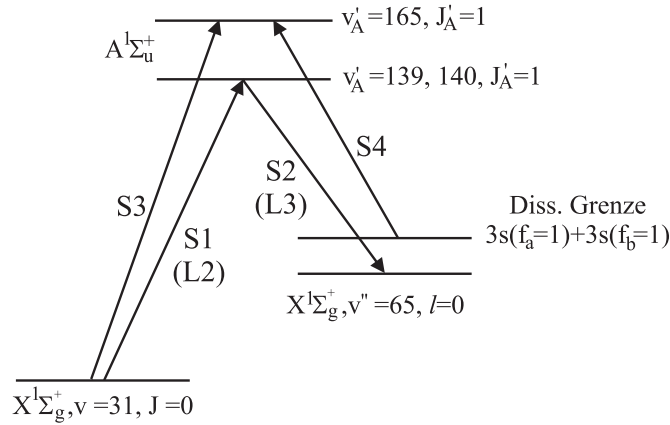


Abbildung 5.7: In [Elbs98] verwendetes Schema zur Kalibration von  $v''_X = 65, l = 0$ .

Es wurde in 4 Schritten vorgegangen, wobei Schritt S1 bis S3 in unserer Arbeitsgruppe gemessen wurden und Schritt S4 aus Photoassoziationsexperimenten von P. Lett und K. Jones [Jon96, Elbs99] stammt. Die Übergänge S1 und S3 von  $v_X = 31, J_X = 0$  in Vibrationsniveaus  $v'_A = 139, J'_A = 1$  bzw.  $v'_A = 165, J'_A = 1$  im A-Zustand wurden mit optischer Doppelresonanz im Molekülstrahl gemessen. Für die Frequenzkalibration wurde ein Lambdameter mit einer absoluten Genauigkeit von ca.  $0.00115 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die in die Kalibration von  $v''_X = 65$  eingehende Differenz S3-S1 ist jedoch mit einer geringeren Unsicherheit von etwa  $0.00045 \text{ cm}^{-1}$  behaftet. Die Messungen wurden an mehreren Messtagen wiederholt und die verschiedenen Auswertungen sind zueinander konsistent. Der Schritt S2 vom Zwischenniveau im A-Zustand nach  $v''_X = 65, l = 0$  wurde mit Jodsättigungsspektroskopie kalibriert, wobei der Messfehler kleiner als  $0.00045 \text{ cm}^{-1}$  sein sollte. Zusätzlich wurde die Differenz S1-S2 über zwei verschiedene Zwischenniveaus  $v'_A = 139, 140$  bestimmt. Beide Werte unterscheiden sich um  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$ . Die Messung wurde ebenfalls an zwei unterschiedlichen Messtagen überprüft. Da in die Differenz jeweils ein mit dem Lambdameter kalibrierter Energiewert und ein

jodkalibrierter Wert eingeht, scheint auch die absolute Kalibration des verwendeten Lambdameters deutlich besser als die in [Elbs98] angegebenen  $0.001 \text{ cm}^{-1}$  gewesen zu sein. Diese Annahme wird ebenfalls durch die Neumessungen von lambdameterkalibrierten Linien aus [Elbs98] mittels Jodsättigungsspektroskopie, die in Abschnitt 5.2 beschrieben sind, untermauert. Die letzte in die Kalibration einfließende Energiedifferenz ist der Abstand von der unteren Grundzustandshyperfeinasymptote  $f_a = 1 + f_b = 1$  zum verwendeten Zwischenniveau  $v'_A = 165, J'_A = 1$  im A-Zustand, die mit S4 bezeichnet ist. Sie wurde in den in [Jon96] beschriebenen Photoassoziationsmessungen bestimmt, wobei die Energie aus [Elbs99] verwendet wurde, welche eine etwas geringere Unsicherheit von etwa  $0.00027 \text{ cm}^{-1}$  aufweist.

Die Überprüfung der Messungen, die aus unserer Arbeitsgruppe in die Kalibration aus [Elbs98, Elbs99] eingehen, gibt somit keinen Anhaltspunkt, wie es zu den Abweichungen zwischen den Messungen der drei Energien aus unserem Datensatz und den Daten aus Zweifarbenphotoassoziation kommen kann. Es ist unwahrscheinlich, dass die Abweichung allein aus der Messung von S4 resultiert, obwohl S4 nicht ein zweites Mal verifiziert wurde.

In Kapitel 5.5 wird die Kalibration der Shape-Resonanz  $v''_X = 65, L = 2$  über das im folgenden Abschnitt beschriebene Wignersche Schwellenverhalten an der  $f_a = 2 + f_b = 2$ -Hyperfeinasymptote und unter Benutzung der Linienprofilsimulationen aus Abschnitt 2.3 überprüft. Auch hier deutet sich eine Verschiebung gegenüber der in [Elbs99] bestimmten Energie um  $+0.00027 \text{ cm}^{-1}$  in Richtung positiver Energien an. Da die Kalibration aller in den Tabellen 5.1 und 5.2 aufgeführten Niveaus relativ zur unteren Hyperfeinasymptote auf  $v_X = 31, J_X = 0$  basiert, muss daher davon ausgegangen werden, dass alle unsere Daten gegenüber den Triplett-niveaus, die in der Gruppe von P. Lett gemessen wurden, verschoben werden müssen, oder um einen in sich möglichst konsistenten Gesamtdatensatz zu erhalten.

Es wurden daher mit den in Kapitel 2.2 beschriebenen Coupled Channel-Simulationen und den im Anhang enthaltenen Potentialen für den Singulett- und Triplettgrundzustand Eigenzustände des durch die Hyperfeinstruktur gekoppelten Systems berechnet und mit den experimentellen Daten aus den Tabellen 5.1 und 5.2 sowie den Triplett-daten von Lett verglichen. Für den Fall, dass beide Datensätze unverschoben mit der Simulation verglichen werden, kann die Simu-

lation die gemessenen Energien im Bereich bis zu einer maximalen Bindungsenergie von  $9 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 0.988$  reproduzieren. Es zeigt sich aber, dass der Datensatz in sich konsistenter ist, wenn man unseren Datensatz, wie er in den Tabellen 5.1 und 5.2 angegeben ist, um  $+0.00082 \text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Dies führt zu einem  $\sigma$  von 0.805. Vergleicht man die mit dem hier veröffentlichten Potential gerechneten Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten, die in [Sam01] veröffentlicht wurden, die man vorher ebenfalls um  $+0.00082 \text{ cm}^{-1}$  verschoben hat, so erhält man zusammen mit den Triplettdaten von Lett eine Standardabweichung von  $\sigma = 0.674$ . Das kleinere  $\sigma$  resultiert aus den größeren experimentellen Unsicherheiten des Datensatzes aus [Sam01], weshalb der neue aus den Tabellen 5.1 und 5.2 stammende Datensatz der verlässlichere ist. Betrachtet man nur den Energiebereich direkt an der Asymptote bis zu einer Bindungsenergie von  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ , so liefern die in dieser Arbeit veröffentlichten Energien zusammen mit den Triplettenenergien von Lett ein  $\sigma$  von 0.74, während der Datensatz aus [Sam01]  $\sigma = 0.76$  liefert.

Die Simulation des Streuprozesses, die in Kapitel 2.3 zur Modellierung von Linienprofilen im Bereich der Grundzustandshyperfeinasymptoten verwendet wurde, liefert mit den im Anhang aufgeführten Potentialen eine Streulänge von 49.31 Bohr für den Stoß zweier kalter Atome mit  $f_a = f_b = 1$  und  $F = f_a + f_b = 0$  und 54.92 Bohr für  $f_a = f_b = 1$  und  $F = f_a + f_b = 2$ . Die entsprechenden Werte, die sich aus dem in [Laue02] veröffentlichten Potentialen ergeben, liegen bei 49.32 und 54.93 Bohr.

## 5.4 Untersuchung von Resonanzstrukturen zwischen den Grundzustandsasymptoten

Neben der Untersuchung der letzten gebundenen Vibrationsniveaus des Singulett- und Triplet- Grundzustands ist in unserem Molekülstrahlexperiment auch der Bereich zwischen den Grundzustandsasymptoten zugänglich. So wurden in [Elbs98] im Bereich oberhalb der ersten Hyperfeinasymptote  $f_A = 1 + f_b = 1$  bis zur mittleren Asymptote  $f_A = 1 + f_b = 2$  sowohl Shape- als auch Feshbach-Resonanzen beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Untersuchungen auf den gesamten Bereich zwischen den drei Hyperfeinasymptoten ausgeweitet.

Ein experimentelles Spektrum aus diesem Bereich ist bereits in Abbildung

5.3 gezeigt worden. Hier wurde ausgehend von  $v_X = 29, J_X = 3$  über das Zwischeniveau  $v'_A = 140, J'_A = 2$  in den Bereich zwischen den Grundzustandsasymptoten angeregt. Es sind daher nur Strukturen zu ungeraden Drehimpulsen  $l = 1, 3$  beobachtbar. Neben den zwei gebundenen Vibrationsniveaus mit  $f = 1, 3$  zu  $v''_X = 65, l = 1$ , die eine Linienbreite von 24 bzw. 33 MHz haben, ist auch die Shape-Resonanz  $v''_X = 65, l = 3, f = 3$  zu erkennen. Sie besitzt eine deutlich größere Linienbreite (ca. 150 MHz). Im adiabatischen Bild (vgl. [Elbs98]) korrelieren für ungerade Drehimpulse Singulett-niveaus mit  $f = 1$  zur untersten Hyperfeinasymptote  $f_a = 1 + f_b = 1$ , während Niveaus mit  $f = 3$  zur mittleren Hyperfeinasymptote  $f_a = 1 + f_b = 2$  laufen. Die Shape-Resonanz mit  $f = 3$  liegt also eigentlich  $0.0088 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb ihrer Dissoziationsgrenze. Sie ist dennoch im Experiment zu beobachten, da sie immer noch unterhalb der  $l = 3$  Rotationsbarriere liegt, die eine Höhe von  $0.0110 \text{ cm}^{-1}$  hat und daher die Lebensdauer der Resonanz durch die Tunnelrate durch die Barriere bestimmt wird. Eine entsprechende Resonanz zu  $l = 3, f = 1$ , die zur untersten Hyperfeinasymptote korrelieren würde, ist im Experiment nicht mehr zu beobachten, da sie oberhalb der Rotationsbarriere liegt und eine sehr große Breite hat. Betrachtet man den Fluoreszenzuntergrund außerhalb von Resonanzen, so fällt auf, dass im Bereich zwischen der  $f_a = 1 + f_b = 2$ - und der  $f_a = 2 + f_b = 2$ -Asymptote die Fluoreszenz deutlich gegenüber dem Untergrund vor der mittleren Hyperfeinasymptote zurückgegangen ist und etwas oberhalb der  $2 + 2$ -Asymptote wieder beginnt, anzusteigen.

Diese Reduktion ist noch deutlicher für Registrierungen mit geradem  $l$  an der Grundzustandsasymptote zu erkennen. Ein Beispiel für ein Spektrum ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Hier wurde ausgehend von  $v_X = 29, J_X = 2$  über das Zwischeniveau  $v'_A = 139, J'_A = 1$  im A-Zustand in den Bereich der Grundzustandsasymptoten angeregt. Die erkennbaren Strukturen gehören daher auf Grund der Dipolauswahlregeln zu geraden Drehimpulsen  $l = 0, 2$ . Beide für den Ramanprozess verwendeten Laser hatten eine ähnliche Intensität von etwa  $100 \text{ W/cm}^2$ . Die mit Pfeilen markierten Linien nach oben sind A-X-Linien, die allein durch Laser 3 angeregt wurden. Die drei Grundzustandshyperfeinasymptoten  $f_a = 1 + f_b = 1$ ,  $f_a = 1 + f_b = 2$  und  $f_a = 2 + f_b = 2$  sind gestrichelt eingezeichnet.

Unterhalb der  $1+1$ -Asymptote kann man das letzte gebundene Vibrationsniveau des Singulettgrundzustands  $v''_X = 65, l = 0$  erkennen. Es besteht aus

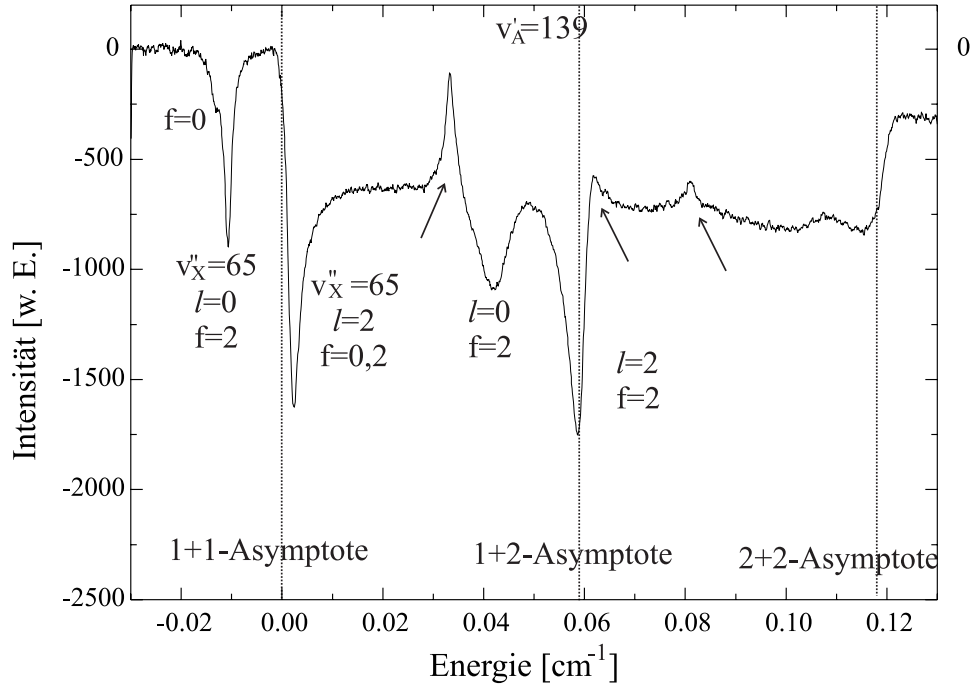


Abbildung 5.8: Spektrum im Bereich der Grundzustandsasymptoten. Zwischen-niveau im A-Zustand ist  $v'_A = 139$ ,  $J'_A = 1$ , so dass nur gerade Partialwellen im Grundzustand beobachtet werden. Die durch Pfeile markierten Strukturen sind durch alleine L3 angeregte A-X-Linien.  $I_{L2}, I_{L3} \approx 100 \text{ W/cm}^2$ .

zwei Hyperfeinkomponenten  $f = 0, 2$  mit einem Intensitätsverhältnis 1:5. Die schwächere Hyperfeinkomponente ist auf Grund von Sättigungsverbreiterung wegen der hohen Laserintensität von L3 nur als Schulter in der niederfrequenten Flanke der starken  $f = 2$ -Komponente zu erkennen.  $0.0024 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb der ersten Hyperfeinasymptote kann man  $v''_X = 65, l = 2$  erkennen. Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein Niveau mit dominierendem Singulettcharakter, das im adiabatischen Bild zur 1+1-Asymptote korreliert. Da es jedoch unterhalb der  $l = 2$ -Rotationsbarriere liegt, handelt es sich auch hier um eine Shape-Resonanz, welche im Experiment zu beobachten ist. Ihre Breite wird durch die Tunnelrate durch die Rotationsbarriere bestimmt. Bei niedrigen Laserintensitäten, bei denen die Linienbreite nicht durch Sättigungseffekte bestimmt wird, beträgt die Breite der Shape-Resonanz etwa 80 MHz im Gegensatz zu 28 MHz für das letzte gebundene Niveau. Eine Hyperfeinaufspaltung in zwei Hyperfeinkomponenten  $f = 0, 2$

wie sie für  $l = 0$  zu beobachten ist, ist hier nicht zu erkennen, da sie deutlich unterhalb der Prädissoziationslinienbreite liegt. Die Simulationen aus Kapitel 2.2 sagen für die Hyperfeinaufspaltung lediglich 9 MHz voraus.

Etwa  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb der unteren Hyperfeinasymptote sowie direkt an der 1+2-Asymptote sind zwei weitere Strukturen mit ebenfalls deutlich größerer Linienbreite als das letzte gebundene Vibrationsniveau zu erkennen. Die untere besitzt einen Drehimpuls  $l = 0$  und  $f = 2$ , die höhere hat  $l = 2$  und ebenfalls  $f = 2$ . Beide sind sogenannte Feshbach-Resonanzen, wie sie nur zwischen den Hyperfeinasymptoten vorkommen können. Im adiabatischen Bild lassen sie sich wie folgt beschreiben: Die Resonanzen werden durch einen gebundenen Zustand in einem noch geschlossenen Kanal des Triplettsystems hervorgerufen, der in diesem Fall zur Asymptote 1+2 dissoziiert. Durch die durch die Hyperfeinwechselwirkung verursachte Singulett-Triplett-Kopplung kann der gebundene Zustand im Triplettssystem jedoch über energetisch offene Singulettkanäle dissoziieren. Die Stärke der Kopplung bestimmt dabei die Dissoziationslebensdauer und damit auch die Breite des Niveaus. Sie beträgt für die untere Feshbach-Resonanz mit den Quantenzahlen  $l = 0$ ,  $f = 2$  185 MHz, die zweite mit  $l = 2$ ,  $f = 2$  ist mit 96 MHz deutlich schmaler.

Neben diesen vier scharfen Resonanzen kann man im gesamten Bereich zwischen der 1+1- und der 2+2-Asymptote eine deutliche Reduktion des Fluoreszenzniveaus gegenüber dem Hintergrundlevel unterhalb der 1+1-Asymptote erkennen. Dies kann man dadurch erklären, dass oberhalb der ersten Hyperfeinasymptote L3 auch nicht resonant in das Kontinuum der offenen Kanäle stimulieren kann und dadurch die beobachtete Fluoreszenz aus dem Zwischenniveau herabgesetzt wird. An der 2+2 Asymptote nimmt die Fluoreszenz über einen sehr schmalen Bereich von nur etwa 120 MHz wieder deutlich zu. Diese Stufe resultiert aus dem Wignerschen Schwellenverhalten beim Einsetzen des Kontinuums. Eine ähnliche Stufe an der unteren Hyperfeinasymptote ist mit der  $v''_X = 65$ ,  $l = 2$  Shape-Resonanz überlagert und führt zu der deutlichen Asymmetrie dieser Struktur.

Die Form der Stufe hängt vom Drehimpuls  $l$  der an der Asymptote öffnenden Kanäle ab. Die Zustandsdichte direkt oberhalb der Asymptote und damit die Form der Schwelle verhält sich wie  $E^{\frac{2l+1}{2}}$ . Im gezeigten Spektrum wurde als Zwischenniveau  $v'_A = 139$ ,  $J'_A = 1$  im A-Zustand verwendet, so dass an der Grundzustandsasymptote Drehimpulse  $l = 0, 2$  erreichbar sind. Das relativ steile Abfallen

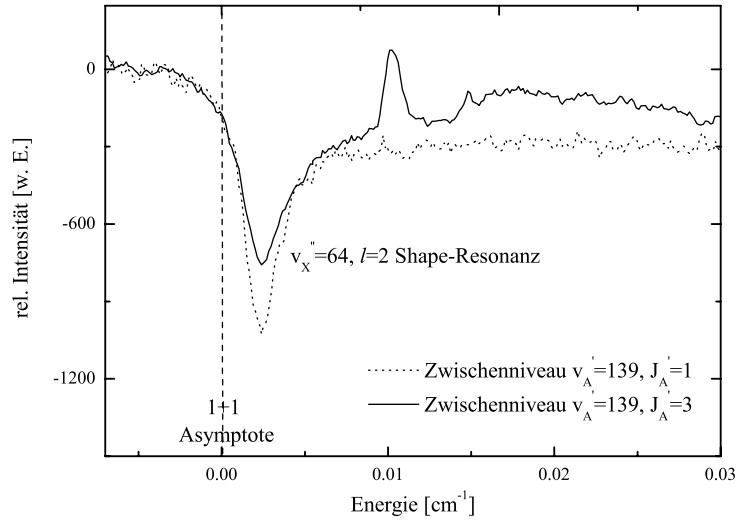


Abbildung 5.9: Abhängigkeit des Schwellenverhaltens an der 1+1 Asymptote und der daraus resultierenden Form der Shape-Resonanz  $v''_X = 65, l = 2$ , vom Drehimpuls des gewählten Zwischenniveaus im A-Zustand.

der Fluoreszenz an der 1+1-Asymptote und der ebenfalls steile Anstieg an der 2+2-Asymptote sind auf Beiträge von  $l = 0$  zurückzuführen, für die sich die Zustandsdichte wie  $\sqrt{E}$  verhält. In Abbildung 5.9 ist der Bereich um die Shape-Resonanz  $v''_X = 65, l = 2$  beobachtet von  $v'_A = 139, J'_A = 1, 3$  gezeigt. In beiden Registrierungen betrug die Intensität von L2 etwa  $100 \text{ W/cm}^2$ , die von L3 etwa  $50 \text{ W/cm}^2$ . Deutlich erkennt man den Unterschied im Fluoreszenzuntergrund oberhalb der 1+1-Asymptote. Von  $J'_A = 1$  aus ist er deutlich herabgesetzt gegenüber dem Untergrund unterhalb der Asymptote. Von  $J'_A = 3$  aus ist der Rückgang der Fluoreszenz deutlich weniger ausgeprägt. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass von  $J'_A = 1$  aus  $l = 0$ -Kanäle zum Spektrum beitragen, während von  $J'_A = 3$  aus  $l = 2$  der niedrigste Drehimpuls ist, der an der Grundzustandsasymptote erreicht werden kann. Das Schwellenverhalten ist dann deutlich flacher ausgeprägt.

Abbildung 5.10 zeigt drei Spektren im Bereich um die Grundzustandshyperfeinasymptoten, die mit unterschiedlichen Laserintensitäten von L3 aufgenommen wurden, wobei als Zwischenniveau jeweils  $v'_A = 139, J'_A = 1$  benutzt wurde. Sie wurden bei gleicher Intensität von Laser L2 aufgenommen ( $I_{L2} \approx 100 \text{ W/cm}^2$ ).



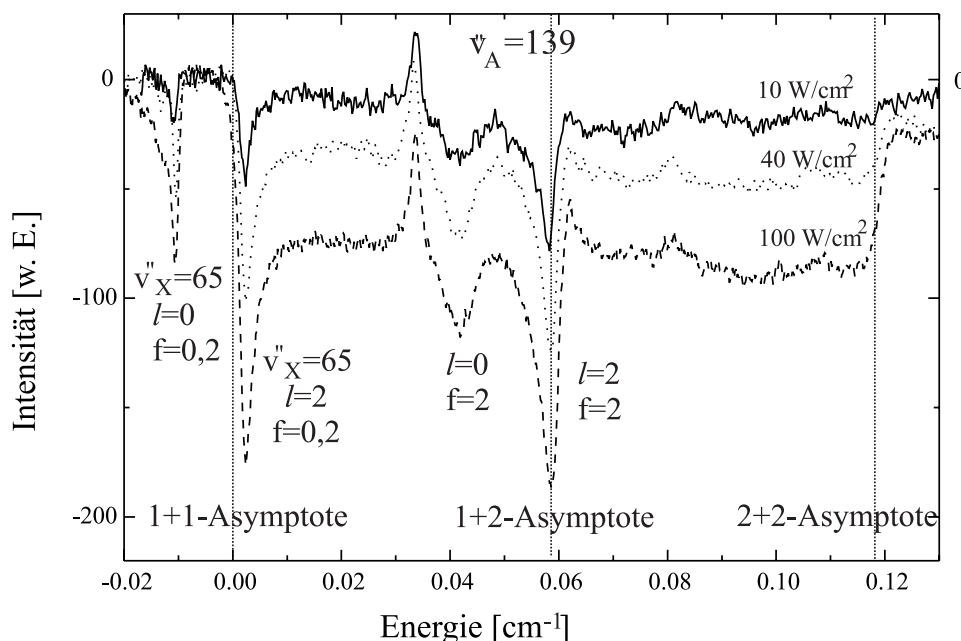


Abbildung 5.10: Untersuchung des Sättigungsverhaltens von Resonanzstrukturen zwischen den Grundzustandsasymptoten: Zwischenniveau im A-Zustand jeweils  $v_A' = 139$ ,  $J_A' = 1$ , Intensität  $I_{L2}$  jeweils  $\approx 100 \text{ W/cm}^2$ , die Intensität von L3 wurde variiert: durchgezogenes Spektrum  $I_{L3} \approx 10 \text{ W/cm}^2$ , gepunktetes Spektrum  $I_{L3} \approx 40 \text{ W/cm}^2$ , gestricheltes Spektrum  $I_{L3} \approx 100 \text{ W/cm}^2$

Die Intensität von L3 lag in der durchgezogenen Registrierung bei etwa  $10 \text{ W/cm}^2$ , in der gepunkteten bei etwa  $40 \text{ W/cm}^2$  und in der gestrichelten bei ca.  $100 \text{ W/cm}^2$ . Der Fluoreszenzuntergrund unterhalb der untersten Hyperfeinasymptote zwischen dem letzten gebundenen Vibrationsniveau  $v_X'' = 65, l = 0$  und der Shape-Resonanz  $v_X'' = 65, l = 2$  hängt, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, nicht von der Intensität des dritten Lasers ab. Dies ist somit das Untergrundfluoreszenzniveau für den Fall, dass der zweite Laser unseres Ramanschemas weder eine Resonanz an der Grundzustandsasymptote trifft noch Kontinuumszustände erreichen kann. Im Bereich oberhalb der 1+1-Asymptote erkennt man aber deutlich, wie die verschiedenen Strukturen im Vergleich zum Fluoreszenzuntergrund unterhalb der 1+1-Asymptote, abhängig von der Intensität von Laser L3, ihren Kontrast ändern. Bei einigen der scharfen Resonanzen zeigen sich deutliche Sättigungseffekte. Man erkennt, wie mit zunehmender Intensität alle Strukturen tiefer werden, besonders auffällig ist dabei jedoch die Zunahme der Tiefe des „Topfes“ zwischen

der 1+1- und der 2+2-Asymptote. Um die relativen Änderungen der Tiefen der einzelnen Strukturen besser erkennen zu können, ist in Abbildung 5.11 für jede der erkennbaren scharfen Resonanzen und zusätzlich für das Fluoreszenzlevel direkt vor der 2+2-Asymptote die relative Tiefe normiert auf die Tiefe bei einer Laserintensität von L3 von  $10 \text{ W/cm}^2$  über der Intensität von Laser L3 aufgetragen. Man erkennt, wie sich die Tiefe der Shape-Resonanz und der Rückgang der Fluoreszenz vor der 2+2-Asymptote im Bereich bis  $100 \text{ W/cm}^2$  linear mit der Intensität von L3 verhalten, während die Graphen der anderen Resonanzen schon abknicken, d. h. Sättigung zeigen. Neben dem Kontrast der beobachteten

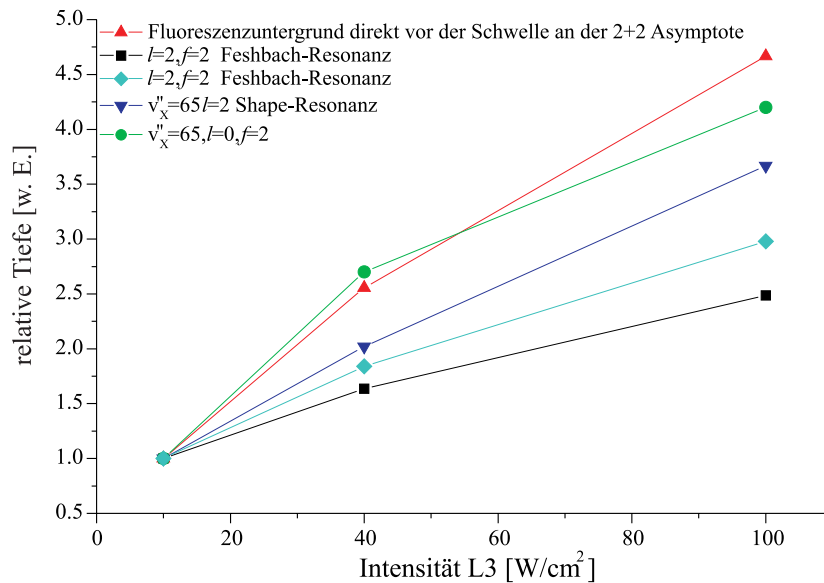


Abbildung 5.11: Abhängigkeit der relativen Tiefe der unterschiedlichen in Abbildung 5.10 erkennbaren Strukturen von der Laserintensität.

Strukturen ändert sich auch die Linienbreite der scharfen Resonanzen. Aus den Spektren in Abbildung 5.10 kann man entnehmen, wie bei zunehmender Intensität die Linienbreite der Resonanzen zunimmt.

### Vergleich mit Linienprofilsimulationen

Abbildung 5.12 a) zeigt einen Vergleich eines experimentellen Spektrums mit  $v'_A = 139$ ,  $J'_A = 1$  als Zwischenniveau im A-Zustand mit einer Linienprofilsimulation für den Bereich zwischen den Grundzustandsasymptoten, wie sie in Abschnitt 2.3 beschrieben ist. Das experimentelle Spektrum (durchgezogene Linie)

wurde bereits in Abbildung 5.10 gezeigt. Es handelt sich um das Spektrum mit der niedrigsten Intensität von L3 (etwa  $10 \text{ W/cm}^2$ ), welches zwar ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als die Spektren, die mit höherer Intensität von L3 aufgenommen wurden, hat, jedoch auch die niedrigste Leistungsverbreiterung der sichtbaren Strukturen aufweist und somit am besten für den Vergleich mit den simulierten Spektren geeignet ist. Es ist überlagert mit einer Profilsimulation (gestrichelte Kurve), für die als Startniveau im A-Zustand ebenfalls  $v'_A = 139$ ,  $J'_A = 1$  verwendet wurde. Wie aus dem Vergleich der beiden Spektren hervorgeht, kann die Simulation die verschiedenen Strukturen, die auf der experimentellen Registrierung zu erkennen sind, sehr gut reproduzieren. Die relativen Positionen der Resonanzen stimmen mit den gemessenen Energien innerhalb der experimentellen Fehler ( $\leq 15 \text{ MHz}$ ) überein. Die Breiten sowohl der Shape-Resonanz wie auch die der Feshbach-Resonanzen  $l = 0$ ,  $f = 2$  werden von der Simulation ebenfalls gut getroffen. Die Form der Feshbach-Resonanz mit den Quantenzahlen  $l = 2$ ,  $f = 2$ , welche direkt an der 1+2-Asymptote liegt, hat im Experiment eine auf der niederenergetischen Seite eine etwas flacher auslaufende Flanke als von der Simulation vorhergesagt. Sonst werden die Asymmetrien der Resonanzen durch die Simulation reproduziert, was auch für die relativen Intensitäten der Shape- und Feshbach-Resonanzen gilt. Die Reduktion der Fluoreszenz im Bereich zwischen den Asymptoten, ebenso wie das Wignersche Schwellenverhalten an der 1+1- und 2+2-Asymptote werden durch die Simulation ebenfalls korrekt beschrieben.

Die bisher gezeigten Spektren vom Bereich zwischen den Grundzustandsasymptoten verwendeten als Zwischenniveau im A-Zustand  $v'_A = 139$  bzw.  $140$ . Der äußere Umkehrpunkt der Vibrationswellenfunktion dieser Niveaus ( $R_{139} = 22 \text{ \AA}$ ) liegt in etwa bei den äußeren Umkehrpunkten der Vibrationswellenfunktion der letzten gebundenen Vibrationsniveaus des  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands. Er ist also optimiert auf einen guten Franck-Condon-Faktor für die Stimulation in den Bereich direkt unterhalb der Grundzustandsasymptoten. Besonders für die Untersuchung des Bereichs zwischen den Asymptoten ist es interessant, verschiedene Vibrationsniveaus im A-Zustand als Zwischenniveau für den Ramanprozess zu verwenden. Durch den unterschiedlichen äußeren Umkehrpunkt der Vibrationswellenfunktion des Zwischenniveaus kann man den Kernabstandsbereich verschieben, in welchem an die Grundzustandsasymptote stimuliert wird. Somit kann man, mit der Kenntnis der Wellenfunktion im oberen Zustand, die Wellenfunktion an der Grundzu-

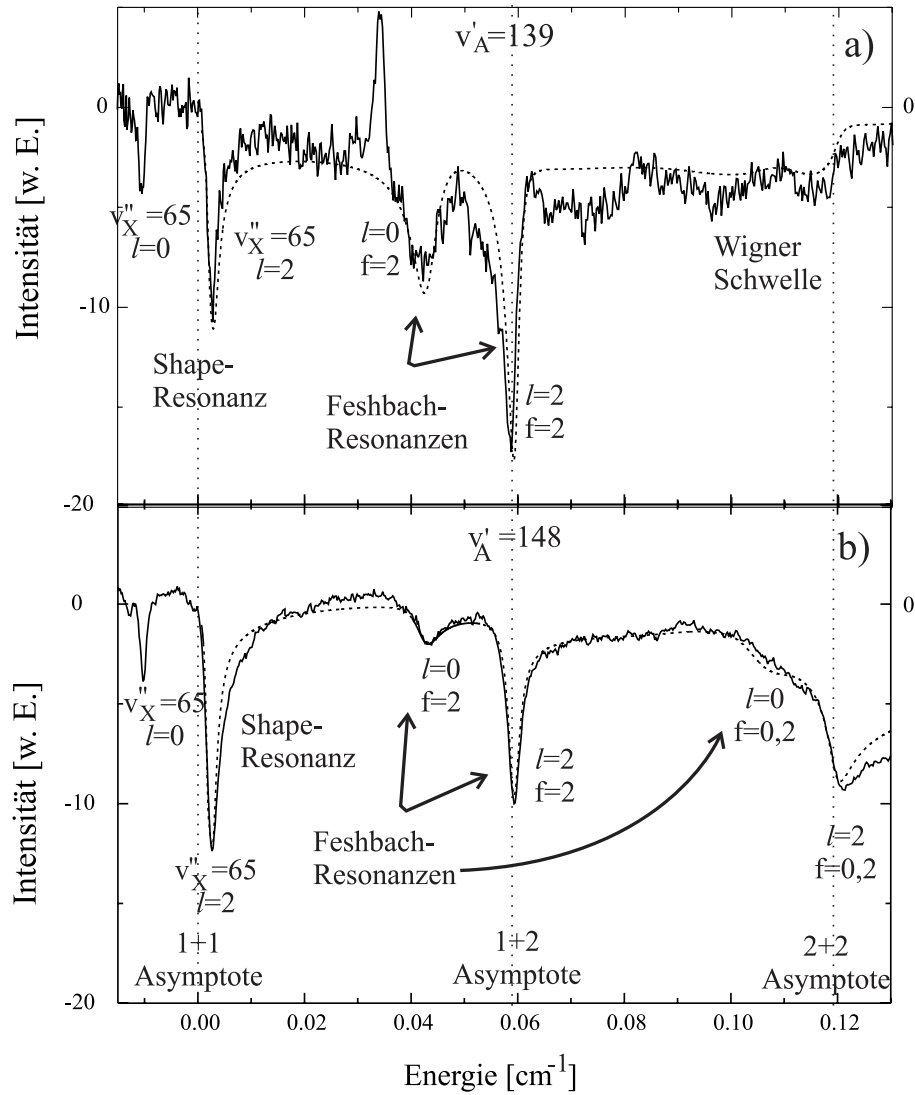


Abbildung 5.12: Vergleich von experimentellen Spektren (durchgezogen) zwischen den Grundzustandsasymptoten mit simulierten Spektren (gestrichelt) für verschiedene Zwischenniveaus im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. In Spektrum a) wurde  $v'_A = 139$ ,  $J'_A = 1$  als Zwischenniveau verwendet, in Spektrum b)  $v'_A = 148$ ,  $J'_A = 1$ . Für die Simulation wurde das in [Sam01] veröffentlichte Potential verwendet.

standsasymptote systematisch von unterschiedlichen Kernabständen aus proben. Wir haben daher Niveaus von  $v'_A = 138$  bis  $v'_A = 150$  als Zwischenniveaus für den Ramanprozess verwendet. In Abbildung 5.12 b) ist eine experimentelle Registrierung gezeigt, in der als Zwischenniveau  $v'_A = 148$ ,  $J'_A = 1$  mit einem äußeren Umkehrpunkt von  $31 \text{ \AA}$  verwendet wurde. Die Intensität von L2 liegt wie bei der in a) gezeigten Registrierung bei etwa  $100 \text{ W/cm}^2$ , die Intensität von L3 bei etwa  $50 \text{ W/cm}^2$ . Wie von  $v'_A = 139$  aus kann man sowohl das letzte gebundene Niveau  $v''_X = 65, l = 0$  unterhalb der untersten Hyperfeinasymptote sehen, als auch die Shape-Resonanz  $v''_X = 65, l = 2$  und die beiden Feshbach-Resonanzen mit den Quantenzahlen  $l = 0, f = 2$  sowie  $l = 2, f = 2$ . Die relativen Intensitäten dieser vier Strukturen haben sich jedoch deutlich verändert. Der Kontrast des letzten gebundenen Zustands hat abgenommen, während die Tiefe der Shape-Resonanz relativ zum Untergrundlevel unterhalb der 1+1-Asymptote unverändert geblieben ist. Die Feshbach-Resonanzen bei  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  und  $0.06 \text{ cm}^{-1}$  sind in ihren absoluten Tiefen deutlich zurückgegangen. Der deutlichste Unterschied zwischen Spektrum a) und Spektrum b) zeigt jedoch das Fluoreszenzlevel im Bereich zwischen der 1+1- und 2+2-Asymptote. Der Rückgang der Fluoreszenz oberhalb der 1+1-Asymptote ist von  $v'_A = 148$  aus deutlich weniger ausgeprägt als von  $v'_A = 139$ . Man erkennt von  $v'_A = 148$  aus, wie die Hintergrundfluoreszenz zuerst an der 1+1 etwas abnimmt und an der mittleren 1+2-Asymptote noch mal. Der Bereich um die 2+2-Asymptote unterscheidet sich ebenfalls wesentlich. Der stufenförmige Fluoreszenzanstieg bei Verwendung von  $v'_A = 139$  als Zwischenlevel im A-Zustand ist von  $v'_A = 148$  aus nicht mehr zu erkennen. Es zeigt sich ein gegenteiliger Effekt: Direkt unterhalb der 2+2-Asymptote wird jetzt eine Feshbach-Resonanz zum Drehimpuls  $l = 0$  durch einen starken Rückgang der Fluoreszenz sichtbar. Darüber hinaus fällt oberhalb der Asymptote die Fluoreszenz noch weiter ab, dies wird verursacht durch eine zweite Shape-Resonanz mit den Quantenzahlen  $l = 2, f = 0, 2$ .

Das in Abbildung 5.12 b) gestrichelt eingezeichnete Spektrum ist eine entsprechende Simulation, in der von  $v'_A = 148$  in den Bereich zwischen den Grundzustandsasymptoten stimuliert wurde. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum ist überzeugend. Die Positionen aller Resonanzen kann auch von diesem Zwischenniveau aus auf besser als  $15 \text{ MHz}$  vorhergesagt werden. Die relativen Intensitäten der Resonanzen untereinander und der Fluoreszenzuntergrund

im Bereich zwischen den drei Hyperfeinasymptoten wird durch die Simulation sehr gut wiedergegeben. Auch die von  $\nu'_A = 148$  aus neu auftauchenden Resonanzen im Bereich um die 2+2-Asymptote sind vorhersagbar.

Beim Vergleich der Spektren in a) und b) erkennt man außerdem, dass die Linienprofile der Feshbach-Resonanzen sich im Bereich der mittleren Asymptote deutlich geändert haben. Die untere von beiden ( $l = 0, f = 2$ ) ist von  $\nu'_A = 139$  aus beobachtet symmetrisch, zeigt jedoch von  $\nu'_A = 148$  aus eine auf der höherenergetischen Seite deutlich flacher ansteigende Flanke. Für die  $l = 2, f = 2$ -Feshbach-Resonanz beobachtet man, dass in a) die niederenergetische Flanke flacher ist, während in Spektrum b) die höherenergetische Flanke flacher verläuft. Neben der Änderung der Symmetrie erkennt man auch eine Verschiebung der Linienmaxima in Abhängigkeit vom Zwischenniveau, so ist z. B. im experimentellen Spektrum die Feshbach-Resonanz  $l = 0, f = 2$  von  $\nu'_A = 148$  als Zwischenniveau aus um +21 MHz gegenüber der Linienposition von  $\nu'_A = 139$  aus verschoben. Aus den Profilsimulationen ergibt sich eine Verschiebung von etwa +39 MHz.

Die Abhängigkeit der beobachteten Spektren vom benutzten Zwischenniveau im A-Zustand, wie sie z. B. in Abbildung 5.12 a), b) gezeigt ist, rührt von der Änderung der verschiedenen Überlappintegrale der zur Gesamtwellenfunktion an der Grundzustandsasymptote beitragenden Kanäle mit der Wellenfunktion des Zwischenniveaus her. Den Hauptbeitrag zum Überlappintegral liefert der Bereich um den äußeren Umkehrpunkt der A-Zustandswellenfunktion und somit wird also, da unterschiedliche Vibrationsniveaus im A-Zustand unterschiedliche äußere Umkehrpunkte haben, durch Variation des Zwischenniveaus im A-Zustand die Wellenfunktion im Grundzustand bei unterschiedlichen Kernabständen „abgetastet“. Der relative Beitrag der unterschiedlichen Kanäle, die zur Gesamtwellenfunktion an der Grundzustandsasymptote beitragen, ändert sich dabei signifikant: Kanäle, die bei der Energie, zu der L3 gerade resonant ist, noch geschlossen sind, haben ein Maximum der Wahrscheinlichkeitsamplitude am äußeren Umkehrpunkt der klassisch erlaubten Vibrationsbewegung. Sie tragen genau dann zum „Gesamtüberlappintegral“ bei, wenn zum Einen Laser L3 in die Nähe einer Resonanz in einem solchen Kanal stimuliert und zum Anderen die entsprechende Vibrationseigenfunktion ihren äußeren Umkehrpunkt in der Nähe der A-Zustandswellenfunktion hat. Im Fall, dass ein zur Gesamtwellenfunktion an der Grundzustandsasymptote beitragender Kanal jedoch für die aktuelle Energie

von L3 schon offen ist, muss man die möglichen Streuwellenfunktionen in diesem Kanal betrachten. Handelt es sich um einen Kanal mit  $l = 0$ , werden die Streuwellenfunktionen für Energien deutlich oberhalb der Asymptote des Streukanals im Bereich des äußeren Umkehrpunkts der Vibrationswellenfunktion des Zwischenniveaus sinusförmig oszillieren. Dies hat zur Folge, dass das Überlappintegral der Streuwellenfunktion mit der Wellenfunktion im Zwischenniveau verschwindet. Anders verhält es sich für nichtverschwindenden Drehimpuls  $l \neq 0$ . In diesem Fall wird die Streuwellenfunktion im Kernabstandsbereich der Rotationsbarriere ein Maximum in der Wahrscheinlichkeitsamplitude haben. Fällt dieses mit dem äußeren Umkehrpunkt der Wellenfunktion im Zwischenniveau zusammen, so kann effektiv in diesen Kanal stimuliert werden und man bekommt aus diesem Kanal einen Beitrag zum Rückgang der Fluoreszenz.

Die Kernabstandsabhängigkeit der Übergangsmatrixelemente der verschiedenen zur Gesamtwellenfunktion im Grundzustand beitragenden Wellenfunktion bestimmt das relative Gewicht der einzelnen Kanäle für unterschiedliche Vibrationsniveaus im Zwischenniveau, was zur beobachteten Veränderung des Spektrums führt. Strukturen, die wie die Shape-Resonanz an der 1+1-Asymptote im Wesentlichen nur Beiträge aus zwei sehr ähnlichen Kanälen haben und keine starke Beimischung zu offenen Kanälen haben, verändern daher ihre Form, bei einem Wechsel des zur Spektroskopie verwendeten Zwischenniveaus nur sehr wenig.

In Abbildung 5.13 sind weitere Spektren im Bereich der Grundzustandsasymptoten gezeigt, bei denen, im Unterschied zu den bisher gezeigten, für das Zwischenniveau im A-Zustand  $v'_A = 140$  bzw.  $v'_A = 146$  mit jeweils einem Drehimpuls  $J'_A = 2$  verwendet wurden. Die Auswahlregeln für einen optischen Dipolübergang erlauben daher eine Stimulation in Strukturen mit  $l = 1, 3$  an der Grundzustandsasymptote. In beiden Spektren a) und b) wurden für L2 Intensitäten von  $\approx 100 \text{ W/cm}^2$  verwendet. In a) wurden für L3 etwa  $35 \text{ W/cm}^2$  verwendet, während es in b) etwa  $50 \text{ W/cm}^2$  waren. Das obere Spektrum wurde bereits in Abbildung 5.3 gezeigt und erläutert, deshalb soll an dieser Stelle besonders auf die Unterschiede zwischen den Spektren in a) und b) und auf den Vergleich mit den Profilsimulationen (gestrichelt eingezeichnet) eingegangen werden. Die größeren Linienbreiten der gebundenen Niveaus unterhalb der 1+1- und 1+2-Asymptoten sowie der Shape-Resonanz etwas oberhalb der 1+2-Asymptote in Abbildung b) im Vergleich zu der Registrierung in a) sind durch die etwas höhere Intensität

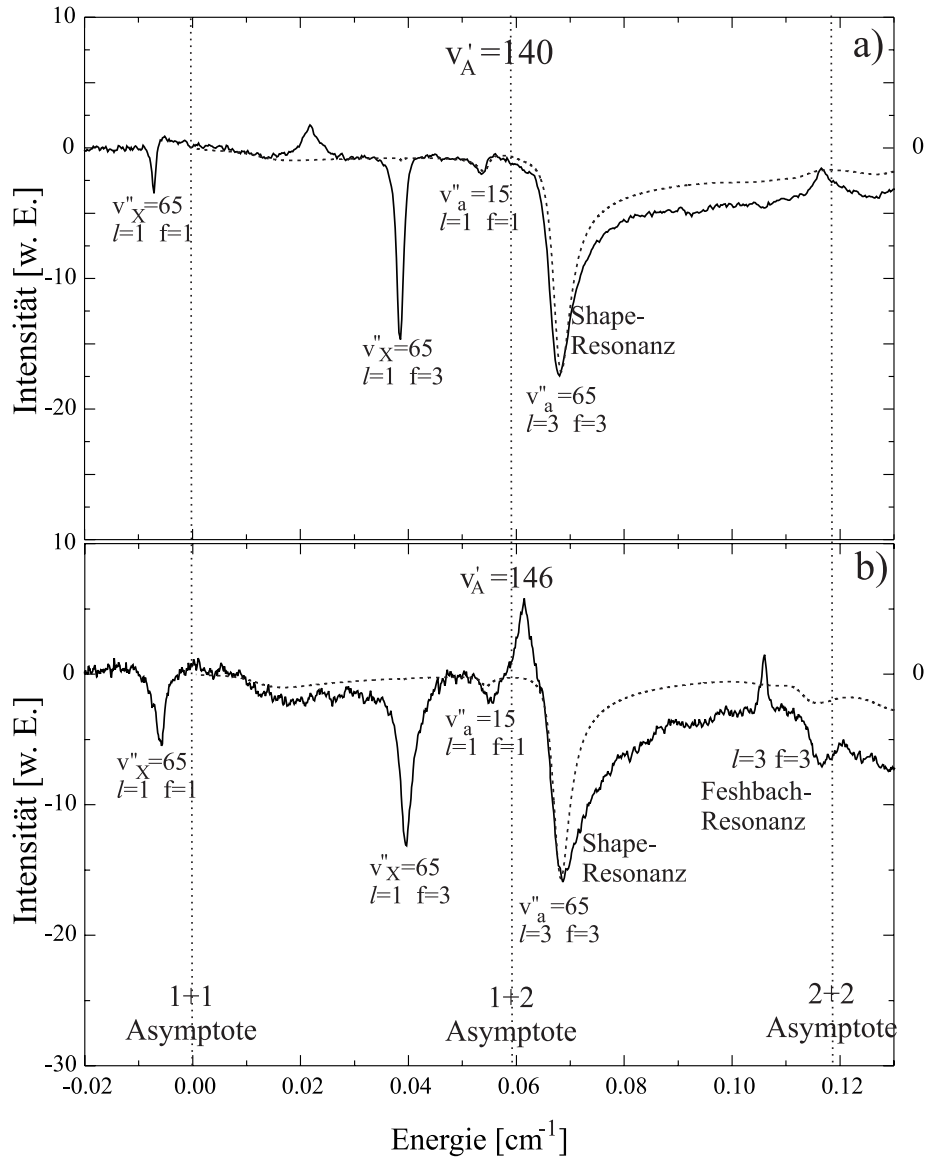


Abbildung 5.13: Vergleich von experimentellen Spektren (durchgezogen) zwischen den Grundzustandsasymptoten mit simulierten Spektren (gestrichelt) für verschiedene Zwischenniveaus im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. In Spektrum a) wurde  $v'_A = 140$ ,  $J'_A = 2$  als Zwischenniveau verwendet, in Spektrum b)  $v'_A = 146$ ,  $J'_A = 2$ . Für die Simulation wurde das in [Sam01] veröffentlichte Potential verwendet.



von L3 zu erklären. Deutliche Unterschiede zeigen die beiden Spektren im Bereich um die 2+2-Asymptote, wo von  $v'_A = 140$  aus, abgesehen von einer durch L3 angeregten A-X-Linie, die Fluoreszenz nur sehr wenig mit der Energie variiert. Von  $v'_A = 146$  aus sieht man jedoch dicht unterhalb der 2+2-Asymptote eine Feshbach-Resonanz, welcher mit Hilfe der Streusimulation die Quantenzahlen  $l = 3, f = 3$  zugeordnet werden können. Weiterhin kann man erkennen, wie auch oberhalb der Asymptote die Fluoreszenz deutlich abfällt. Dieser Abfall der Fluoreszenz sowie die neu auftauchende Feshbach-Resonanz werden durch die Profilsimulation reproduziert.

Im Gegensatz zu den Spektren zu geraden Partialwellen fällt bei beiden Spektren auf, dass der Untergrund der Fluoreszenz zwischen den Grundzustandsasymptoten kaum gegenüber dem Fluoreszenzuntergrund unterhalb der niedrigsten Hyperfeinasymptote abnimmt. Man erkennt jedoch vor allem von  $v'_A = 146$  aus einen leichten Rückgang der Fluoreszenz etwa  $0.015 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb der 1+1-Hyperfeinasymptote. Über der mittleren Asymptote kommt es nochmals zu einer schwachen Reduktion der Fluoreszenz. Diese beiden Rückgänge der Fluoreszenz werden jeweils von den Simulationen reproduziert. Der Rückgang der Fluoreszenz ist jedoch nicht so abrupt wie im Fall gerader Drehimpulse  $l = 0, 2$ . Dies liegt daran, dass sich die Zustandsdichte direkt oberhalb der Asymptote für den minimal erlaubten Drehimpuls  $l = 1$  wie  $E^{3/2}$  verhält im Gegensatz zur  $E^{1/2}$ -Abhängigkeit bei einem Drehimpuls  $l = 0$ . Die Position der Shape-Resonanz wird durch die Profilsimulation richtig beschrieben, wobei die simulierten Linienbreiten deutlich unterhalb der gemessenen liegen. Dies liegt an Sättigungseffekten durch hohe Intensitäten von L3.

Die Profilsimulation ist in beiden Fällen nicht in der Lage, das letzte gebundene Vibrationsniveau mit dominierendem Singulettcharakter ( $v''_X = 65, l = 1, f = 3$ ) mit der richtigen Breite wiederzugeben. Dies liegt daran, dass dieses Niveau zur mittleren 1+2-Asymptote korreliert und daher im Wesentlichen einen gebundenen Zustand in einem geschlossenen Kanal darstellt, der durch die Coupled Channel-Simulation des Streuprozesses nicht simuliert werden kann. Für das Niveau  $v''_a = 15, l = 1, f = 1$ , das ebenfalls zur mittleren Hyperfeinasymptote korreliert, ist die Situation etwas anders. Da es sich aber um ein  $f = 1$ -Niveau handelt, welches an den offenen  $f = 1$ -Kanal, der zur untersten Hyperfeinasymptote korreliert (siehe Abbildung 2.1) koppeln kann, wird es mit einer endlichen

Breite simuliert. Die Linienposition wird nur in a) innerhalb der experimentellen Fehler wiedergegeben. Mit der Änderung des Zwischenniveaus ändert sich der Beitrag des offenen und geschlossenen  $f = 1$ -Kanals zum Gesamtliniensprofil. Die Streusimulation kann jedoch nur den Anteil im offenen Kanal wiedergeben, was dazu führt, dass sich in der Simulation bei Änderung des Zwischenniveaus nur die Linienintensität ändert und nicht, wie im Experiment, auch die Linienposition.

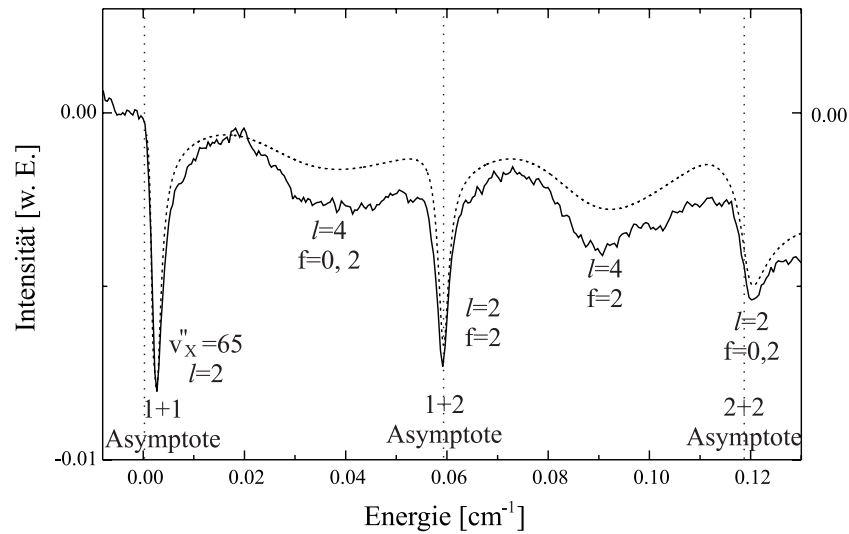


Abbildung 5.14: Untersuchung von Strukturen zwischen den Grundzustandsasymptoten die zu höheren Drehimpulsen gehören. Als Zwischenniveau im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand wurde  $v'_A = 146$ ,  $J'_A = 3$  verwendet.  $I_{L2} \approx 100 \text{ W/cm}^2$ ,  $I_{L3} \approx 50 \text{ W/cm}^2$ . Für die Simulation (gestrichelt) wurde das in [Sam01] veröffentlichte Potential verwendet.

Ein Vorteil des hier vorgestellten Experiments zur Untersuchung asymptotischer Streuresonanzen liegt darin, dass man durch die verschiedenen Präparationschritte, die verwendet werden, um das Molekül bis an die Asymptote anzuregen, selektiv zwei Drehimpulse auswählen kann. Im Gegensatz zur Zweifarbenphotoassoziation bleibt man dabei jedoch nicht nur auf niedrige Drehimpulse, die in der thermischen Verteilung des Ausgangsensembles besetzt sind, beschränkt, sondern kann auch höhere Partialwellen untersuchen. Abbildung 5.14 zeigt ein Beispiel, in dem  $v'_A = 146$ ,  $J'_A = 3$  als Zwischenniveau für den Ramanprozess verwendet wurde. Die zwischen den Grundzustandsasymptoten zu erkennenden Strukturen gehören also zu Drehimpulsen  $l = 2, 4$ . Die Shape-Resonanz  $v''_X = 65$ ,  $l = 2$

oberhalb der unteren Hyperfeinasymptote, die  $l = 2, f = 2$  Feshbach-Resonanz an der mittleren Asymptote und die  $l = 2, f = 0, 2$ -Shape-Resonanz an der  $2+2$ -Asymptote haben sich in ihrer Form und ihren relativen Intensitäten kaum gegenüber dem Spektrum in Abbildung 5.12 b) geändert. Anstatt der beiden  $l = 0$ -Feshbach-Resonanzen, die von  $J'_A = 1$  aus zu erkennen sind, beobachtet man von  $J'_A = 3$  aus zwei sehr breite Feshbach-Resonanzen zum Drehimpuls  $l = 4$ . Sie sind deutlich breiter als die Strukturen zu  $l = 2$ . Weiterhin erkennt man, dass auch nicht das markante Wignersche Schwellenverhalten für  $l = 0$ , das zu einer starken Absenkung der Fluoreszenz direkt unterhalb der  $1+1$ -Asymptote führen kann, auftritt. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Spektrum und der gestrichelt eingezeichneten Profilsimulation ist überzeugend. Der relative Kontrast der Strukturen zu  $l = 2$ , wird gut durch die Simulation reproduziert. Lediglich die breiten Feshbach-Resonanzen zum Drehimpuls  $l = 4$  werden durch die Simulation etwas zu flach vorhergesagt. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass sie deutlich später sättigen als schmalere Strukturen und daher im Experiment tiefer erscheinen.

## 5.5 Direkte Kalibration asymptotischer Niveaus an der $2 + 2$ -Asymptote

Auf vielen der bisher gezeigten Registrierungen des Bereichs zwischen den Grundzustandsasymptoten (Vgl. Abb. 5.8) ist das Einsetzen des Kontinuums an der  $f_a = 2 + f_b = 2$ -Asymptote direkt durch eine Stufe in der beobachteten Fluoreszenz zu erkennen. Wie bereits beschrieben, kommt diese durch das Öffnen neuer Kanäle an der Asymptote zustande und gehorcht direkt oberhalb der Asymptote dem Wignerschen Schwellenverhalten. Leider wird eine ähnliche Schwelle an der  $1 + 1$ -Asymptote durch die Shape-Resonanz  $v''_X = 65, l = 2$  überdeckt. Es ist aber mit Hilfe der angefertigten Simulation von Linienprofilen möglich, die auf den experimentellen Spektren sichtbaren Stufen an der  $2 + 2$ -Asymptote zur Kalibration asymptotischer Vibrationsniveaus zu verwenden. Hierzu wurden, wie in Abbildung 5.15 a) dargestellt, experimentelle und simulierte Spektren so überlagert und normiert, dass die Simulation sowohl den Fluoreszenzuntergrund zwischen den Asymptoten als auch die Stufe an der  $2 + 2$ -Asymptote möglichst gut beschreibt.

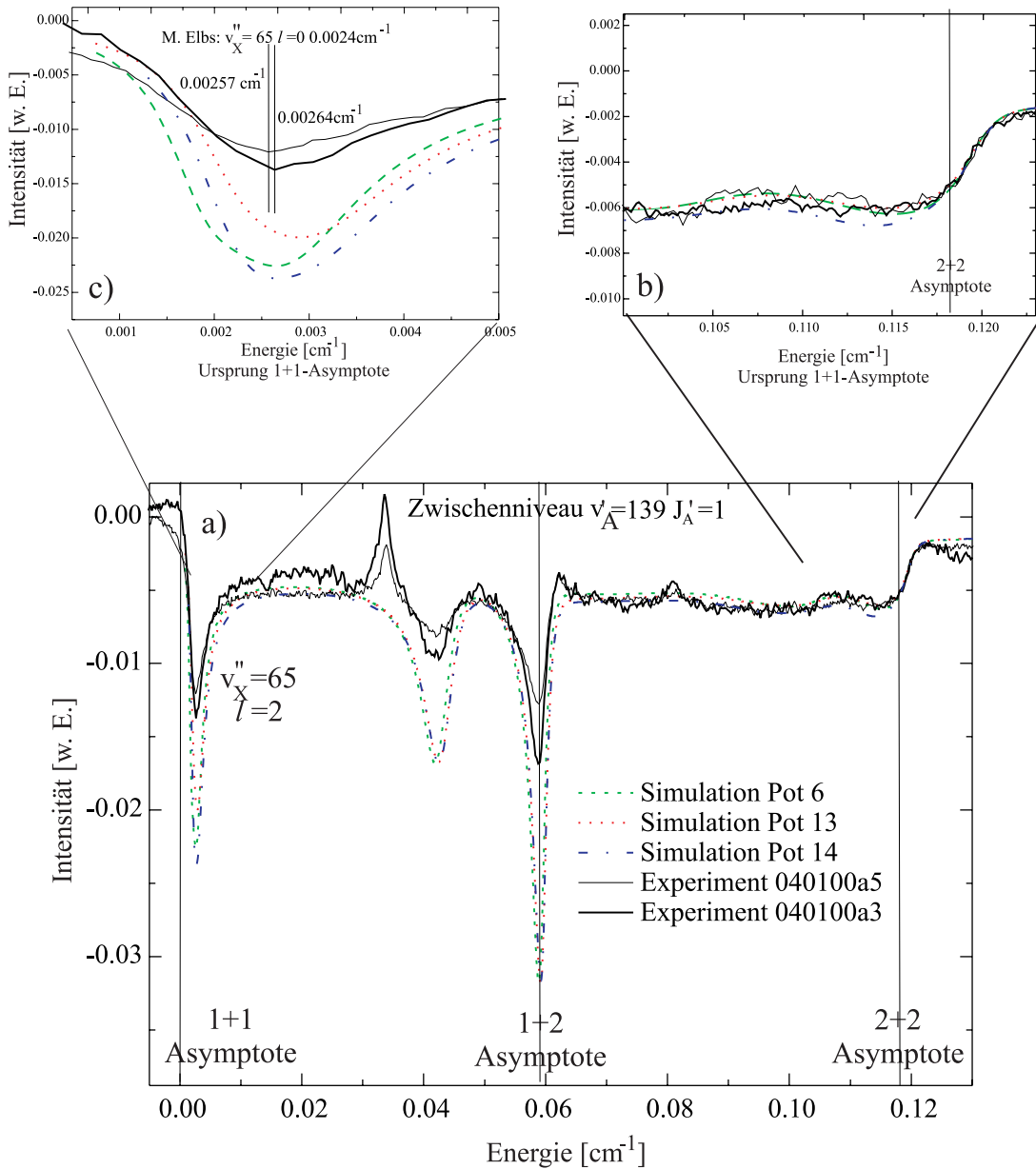


Abbildung 5.15: Direkte Kalibrierung von  $v_x'' = 65, l = 2$  an der  $2 + 2$ -Asymptote: a) experimentelle und simulierte Spektrum über den Bereich von der  $1 + 1$ - bis zur  $2 + 2$ -Asymptote. Experiment und Simulation wurden so aneinander angepasst, dass die Reduktion des Fluoreszenzuntergrunds zwischen den Asymptoten möglichst gut wiedergegeben wird. b) Das experimentelle Spektrum wurde mit den Profilsimulationen an der  $2+2$ -Asymptote überlagert. c) Energie der Shape-Resonanz  $v_x'' = 65, l = 2$  relativ zur  $1+1$ -Asymptote. Pot 6 entspricht dem in [Sam01] veröffentlichten Potential, Pot 13 dem in [Laue02] veröffentlichten. Pot 14 ist das in dieser Arbeit veröffentlichte Potential.

Der Bereich um die obere Asymptote ist in Abbildung 5.15 b) vergrößert dargestellt. Es ist hier zu erkennen, wie drei simulierte Spektren im Bereich der Wignerschen Schwelle mit zwei experimentellen Spektren überlagert wurden. Für die gestrichelte Simulation wurde das Potential, das in [Sam01] veröffentlicht wurde, benutzt, wogegen für die gepunktete das aus [Laue02] verwendet wurde. Die letzte Simulation, die gepunktet-gestrichelt dargestellt ist, wurde mit dem Potential aus dem Anhang C dieser Arbeit gerechnet und unterscheidet sich kaum vom Potential aus [Laue02]. Die beiden durchgezogenen Linien sind experimentelle Registrierungen für unterschiedliche Laserintensitäten von L3 ( $\approx 30 \text{ W/cm}^2$  bzw.  $\approx 50 \text{ W/cm}^2$ ). Um die experimentellen Spektren mit der Simulation zu überlagern, wurden nur die experimentellen Spuren in der Energie verschoben, die Frequenzachse der Simulation blieb unverändert. Wie aus dem Vergleich der drei Simulationen hervorgeht, hängt die Position der Stufe an der  $2 + 2$ -Asymptote nur sehr schwach vom verwendeten Potential ab, ihr Abstand zur  $1 + 1$ -Asymptote wird durch die doppelte atomare Hyperfeinstruktur des  $3s$ -Atoms von  $1771,6261288(10) \text{ MHz}$  [Ar77] bestimmt. Durch Überlagerung der experimentellen und der simulierten Spektren an der Wigner-Schwelle ist somit die Lage der  $2 + 2$ -Asymptote in den experimentellen Spektren festgelegt worden. Es kann nun die Frequenzachse aus der Linienprofilsimulation benutzt werden, um im Experiment beobachtete Strukturen präzise relativ zur  $2 + 2$ -Asymptote zu kalibrieren. Limitiert wird die absolute Unsicherheit, mit der experimentellen Strukturen kalibriert werden können, neben der Unsicherheit beim Überlagern durch die Genauigkeit der relativen Frequenzachse der experimentellen Registrierung, die durch die Unsicherheit des verwendeten Eichmarken-Fabry-Perots bestimmt wird. Die Unsicherheit bei der Überlagerung der experimentell gemessenen und der simulierten Schwelle an der oberen Asymptote liegt bei etwa  $0.00022 \text{ cm}^{-1}$ , die Unsicherheit der relativen Frequenzskala aus dem Experiment bei etwa  $4 \text{ MHz} \hat{=} 0.00013 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich ist zu beachten, dass die Breite des Fluoreszenzrückgangs zwischen der  $1 + 1$ - und  $2 + 2$ -Asymptote von der Intensität von L3 abhängt. Für die in Abbildung 5.8 gezeigte Registrierung mit  $I_{L3}=100 \text{ W/cm}^2$  ist der Abstand von der Stufe an der  $2 + 2$ -Asymptote bis zur Shape-Resonanz  $v_x'' = 65, l = 2$  etwa  $0.0007 \text{ cm}^{-1}$  größer als in den hier zur Kalibration verwendeten Spektren. Diese zeigen kaum Sättigungsverbreiterung.

In Abbildung c) kann man so mit Hilfe der durch die Simulationsergebnisse

absolut kalibrierten Frequenzachse die im Experiment beobachtete energetische Lage der Shape-Resonanz  $v_X'' = 65, l = 2$  relativ zur unteren Hyperfeinasymptote ablesen. Sie liegt bei  $+0.00257 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $+0.00264 \text{ cm}^{-1}$  für die zwei unterschiedlichen Registrierungen, was im Mittel  $+0.00261(50)$  ergibt. Dies stellt eine Verschiebung von etwa  $0.00021 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Kalibration aus [Elbs98], wo die Position von  $v_X'' = 65, l = 2$  relativ zur unteren Hyperfeinasymptote mit  $+0.0024 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt worden war, dar.

Nach dieser Auswertung müsste der gesamte Datensatz, der in den Tabellen 5.1 und 5.2 relativ zur unteren Hyperfeinasymptote angegeben ist und auf Energien aus [Elbs98] basiert, um  $+7 \text{ MHz}$  oder  $+0.00021 \text{ cm}^{-1}$  korrigiert werden. Hierauf wurde jedoch verzichtet, da die Energien beider Kalibrationen innerhalb der experimentellen Fehler zusammenpassen. Eine solche Verschiebung geht in dieselbe Richtung, in der auch die Daten aus Zweifarbenphotoassoziation [Lett00] gegenüber unseren Energien verschoben sind. Dennoch erscheint die Verschiebung unseres Datensatzes um  $+0.00082 \text{ cm}^{-1}$ , die in Kapitel 5.3 vorgenommen wurde, um die Konsistenz des Gesamtdatensatzes zu verbessern, relativ groß. Nach der in diesem Kapitel vorgestellten Kalibration ist anzunehmen, dass ein Teil der Abweichung zwischen unserem Datensatz und dem aus Zweifarbenphotoassoziation [Lett00] auf den Photoassoziationsmessungen beruht.

# Kapitel 6

## Experimentelle Untersuchungen zur optischen Manipulation langreichweitiger Wechselwirkungen

Zu Beginn dieses Kapitels wird ein spektroskopisches Experiment an der Asymptote  $3s + 3d$  vorgestellt, in dem Vibrationsniveaus in direkter Umgebung der Asymptote beobachtet werden konnten.

Anschließend wird auf die Experimente eingegangen, in denen die Kopplung des asymptotischen  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an die Asymptote  $3s + 3d$  untersucht wird. Die beobachteten Linienverschiebungen und -verbreiterungen werden mit den Vorhersagen, die aus der Simulation des gekoppelten Systems in Kapitel 3 stammen, verglichen.

Der letzte Abschnitt dieses Kapitels widmet sich der Untersuchung optischer Manipulation asymptotischer Strukturen an der Grundzustandsasymptote  $3s + 3s$ . Zuerst wird die Kopplung zwischen einem asymptotischen Grundzustandsniveau und einem Vibrationsniveau im A-Zustand direkt durch Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote untersucht. Da die hier beobachtbaren Effekte sehr klein sind, wurde ein weiteres, etwas abgeändertes Experiment durchgeführt, in dem die Kopplung zwischen einzelnen Vibrationsniveaus des A-Zustands und asymptotischen Niveaus im Bereich der  $3s + 3s$ -Hyperfeinasymptoten über die Aufspaltung der Vibrationsniveaus im A-Zustand untersucht werden. Auf die ge-

wonnenen Ergebnisse wird im letzten Teil dieses Kapitels eingegangen.

## 6.1 Spektroskopie an der Asymptote $3s + 3d$

Die auf den folgenden Seiten vorgestellte Spektroskopie wurde ergänzend zu den in den nächsten Abschnitten beschriebenen Experimenten zur optischen Kopplung asymptotischer A-Zustandsniveaus an die Asymptote  $3s + 3d$  durchgeführt, da es sowohl im  $4^1\Sigma_g^+$ - als auch im  $2^1\Pi_g$ -Zustand bisher nur experimentelle Daten aus dem tief gebundenen Bereich gab [Wang91, Whang91] und es sich daher anbot, mit dem für die optische Manipulation vorhandenen experimentellen Aufbau nach asymptotischen Vibrationsniveaus dieser beiden Zustände zu suchen. Die Messungen unterstreichen, wie auch schon die im letzten Kapitel vorgestellten Untersuchungen im Bereich der Grundzustandsasymptoten und die in [Laue02] durchgeführte Spektroskopie des äußeren Minimums des  $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands, nochmals die Bedeutung des A-Zustands als Zwischenzustand für die Spektroskopie anderer elektronischer Zustände in einem großen Kernabstandsbereich.

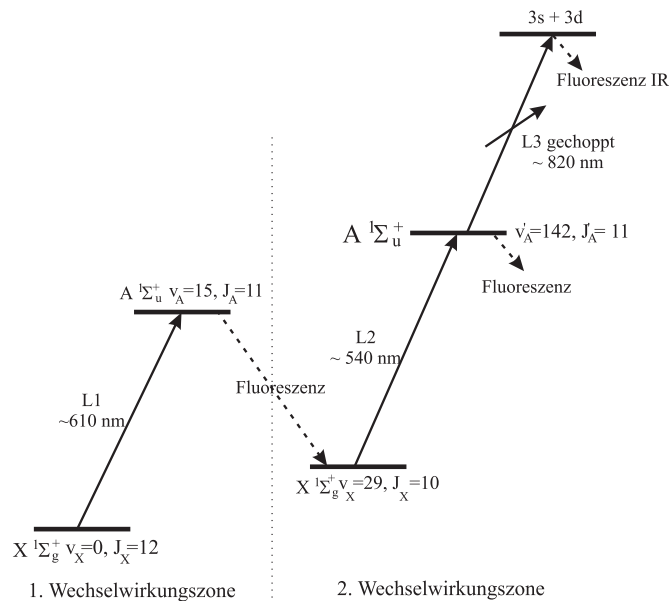


Abbildung 6.1: Skizze des für die Spektroskopie an der  $3s + 3d$ -Asymptote verwendeten Anregungsschemas.

Für die Anregung in den Bereich um die Asymptote  $3s + 3d$  wurde das in Abbildung 6.1 dargestellte Pumpschema verwendet. Analog zu den Experimenten



an der Grundzustandsasymptote wird mit zwei Laseranregungen eine Besetzung in einem hochangeregten Vibrationsniveau des A-Zustands, hier  $v'_A = 142$ , geschaffen, von wo aus mit einem dritten Laser, der durchgestimmt wird, in den Bereich der  $3s + 3d$ -Asymptote angeregt werden kann. Der scannende Laser wird zusätzlich mit einem Chopper intensitätsmoduliert. Zur Detektion wird sowohl die sichtbare Fluoreszenz aus dem Zwischenniveau des A-Zustands als auch die infrarote Fluoreszenz, die L3 anregt, wenn er auf eine Resonanz an der oberen Asymptote trifft, beobachtet. Wegen der zuerst als sehr schwach angenommen Signale wurde auf beiden Nachweiskanälen zusätzlich ein Lock-In-Nachweis installiert, um untergrundfreie Detektion zu ermöglichen.

Abbildung 6.2 zeigt ein Spektrum des Bereichs um die Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ . Die Lage der Asymptote ist durch die gepunktete Linie dargestellt und markiert den Ursprung der Energieskala. Sie hat eine Unsicherheit von  $0.005 \text{ cm}^{-1}$  die sich aus der Unsicherheit der Energie des Startniveaus von etwa  $0.004 \text{ cm}^{-1}$  und der Unsicherheit der Laserfrequenz von L3 von  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  zusammensetzt. Die Unsicherheit der atomaren Übergangsfrequenz  $3p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$  kann gegenüber den beiden ersten Beiträgen zum Gesamtfehler vernachlässigt werden.

Man erkennt drei unterschiedliche Spektren. Das untere, mit a) bezeichnete Spektrum ist das Signal, das aus der direkten Beobachtung der infraroten Fluoreszenz stammt. Das mittlere Spektrum b) stammt ebenfalls aus dem IR-Nachweis, es wurde aber mit einem Lock-In-Verstärker aufgenommen. Die obere Spur c) zeigt die Fluoreszenz aus dem A-Zustand. Bei positiven Energien kann man insgesamt fünf Linien auf den unteren beiden Spuren beobachten. Ein Vergleich mit dem Spektrum in Spur c) zeigt jedoch, dass nur die drei Linien, die mit einem Pfeil markiert sind, auch vom durch L2 populierte Niveau starten. Bei den anderen beiden Linien handelt es sich um Linien des  $\text{Na}_2$  A-X-Systems. Die drei markierten Linien gehören entweder zum  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand, der asymptotisch durch die dominanter werdende Feinstrukturwechselwirkung in einen  $0_g$ -Zustand umkoppelt, oder zum  $2^1\Pi_g$ -Zustand, der asymptotisch ein  $1_g$ -Zustand wird (siehe auch Kapitel 3.2). Die möglichen Drehimpulse der drei Linien sind durch das Anregungsschema festgelegt. Nach den Auswahlregeln für einen optischen Dipolübergang sind sie entweder  $J_{s+d} = 10$  oder  $12$ , falls es sich um Niveaus eines  $0_g$ -Zustands handelt, bzw.  $J_{s+d} = 10, 11$  oder  $12$  falls sie zu einem  $1_g$ -Zustand gehören. Auffällig ist, dass die beobachteten Strukturen oberhalb der Hyperfein-

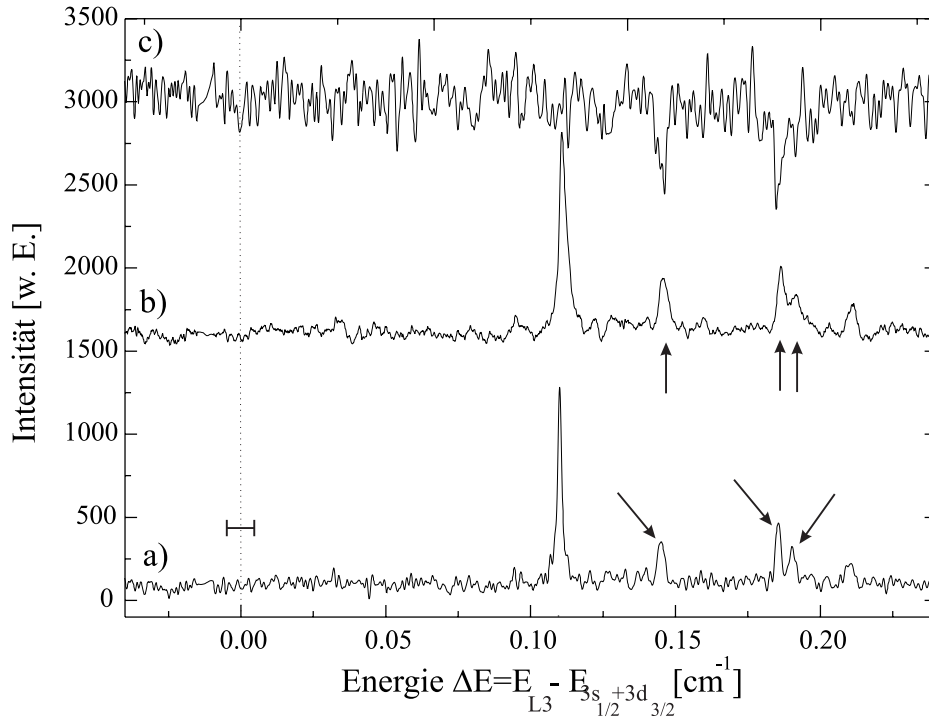


Abbildung 6.2: Spektrum im Bereich der Asymptote  $3s + 3d$ , die den Ursprung der Energieskala darstellt. Der scannende Laser L3 regt ausgehend von  $v'_A = 142$ ,  $J'_A = 11$  in den Bereich um die Asymptote an. Spektrum a) zeigt direkt die infrarote Fluoreszenz, die der scannende Laser L3 anregt. b) zeigt dasselbe Signal beobachtet mit einem Lock-In-Nachweis auf der Choppfrequenz von L3. c) ist die sichtbare Fluoreszenz aus dem verwendeten Zwischenlevel im A-Zustand. Die mit Pfeilen markierten Strukturen stammen von Niveaus an der Asymptote  $3s + 3d$ , da sie sowohl auf der infraroten Fluoreszenz sichtbar sind als auch als Fluoreszenzrückgang aus dem Zwischenlevel im A-Zustand. Bei den Strukturen, die nur auf der infraroten Fluoreszenz sichtbar sind, handelt es sich um Franck-Condon-gepumpte A-X-Linien.

asymptote  $3s_{1/2}(f = 1) + 3d_{3/2}$  liegen. Diese ist, da im Natrium für das  $3d$  Niveau eine invertierte Feinstrukturaufspaltung vorliegt und das Natrium  $3^2d_{3/2}$  Niveau  $0.0498 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des  $3^2d_{5/2}$  Niveaus liegt, die höhere der beiden Feinstrukturasymptoten, die vom A-Zustand aus erreicht werden kann. Die beobachteten Linien sind daher Shape-Resonanzen, die nur durch die Rotationsbarriere, die für einen Drehimpuls  $J_{3s+3d} = 11$  im Kernabstandsbereich von  $25\text{-}30 \text{ \AA}$  etwa  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  hoch ist, gebunden sind.

Neben den abgebildeten Linien wurden im Bereich bis etwa  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  unter-

halb der  $3s_{1/2}(f = 1) + 3d_{3/2}$ -Asymptote drei weitere Linien, die zweifelsfrei keine A-X-Linien sind, beobachtet. Leider konnte ihre absolute energetische Lage nicht bestimmt werden, da innerhalb des Durchstimmbereichs des für den dritten Anregungsschritt verwendeten Diodenlasers keine markanten Strukturen im Jodspektrum lagen. Es scheint jedoch sehr vielversprechend, mit einem weiter abstimmbaren Laser als dem verwendeten Diodenlaser einen größeren Bereich von einigen  $\text{cm}^{-1}$  um die Asymptoten  $3s + 3d$ , ausgehend von Zwischenniveaus um  $v_A = 135 - 145$  im A-Zustand, zu untersuchen. Mit den in Kapitel 3 durchgeführten Fouriergrid-Rechnungen kann man den Vibrationsabstand mit den verwendeten *ab initio*-Potentialen und unter Berücksichtigung der Feinstruktur so genau vorhersagen, dass sich das jeweils nächste Vibrationsniveau in beiden elektronischen Zuständen ohne großen Aufwand finden lassen sollte. Interessant ist an der Asymptote  $3s + 3d$  außerdem, dass die elektronische Struktur nicht nur durch die invertierte Feinstrukturaufspaltung von  $0.0498 \text{ cm}^{-1}$  des  $3d$  Atoms bestimmt wird, sondern außerdem die Hyperfeinstruktur des Na  $3s$ -Atoms mit ca.  $1.771 \text{ GHz}$ , was etwa  $0.059 \text{ cm}^{-1}$  entspricht, in derselben Größenordnung liegt, so dass eine Vielzahl von Zuständen im asymptotischen Bereich miteinander koppeln.

## 6.2 Kopplung des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an die Asymptote $3s + 3d$

### 6.2.1 Experimentelle Beobachtungen

In Abbildung 6.3 ist in schwarz ein Spektrum gezeigt, in dem, ausgehend vom Vibrationsniveau  $v_X = 31, J_X = 6$  des Grundzustands, in den Bereich unterhalb der Asymptote des A-Zustands angeregt wird. Ähnliche Spektren wurden zum ersten mal in [Ri94] aufgenommen. Zu erkennen sind jeweils zum Drehimpuls  $J'_A = 5$  und  $7$  die letzten 9 Vibrationsniveaus  $v'_A = 175 - 183$ . Für  $v'_A = 184$  kann man andeutungsweise noch die P6-Linie erkennen, die direkt an der Dissoziationsgrenze liegt. Die Lage der Dissoziationsgrenze zeichnet sich deutlich durch ein Ansteigen der Hintergrundfluoreszenz ab. Die Intensität der Linien nimmt auf Grund der schlechter werdenden Franck-Condon-Faktoren zur Asymptote hin ab. Gleichzeitig kann man erkennen, wie mit zunehmendem  $v'_A$  die Linien auf der niederfrequenten Seite eine Schulter ausbilden, die von der einsetzenden Hy-

perfeinstrukturaufspaltung herrührt. Für  $\nu'_A = 182$  kann man für  $J'_A = 5$  zwei getrennte Hyperfeinkomponenten erkennen. Die schwächere gehört zum Kernspin  $I = 0$ , während die stärkere zu  $I = 2$  gehört. Das Verhältnis ihrer Intensitäten 1:5 ergibt sich aus ihren Multiplizitäten.

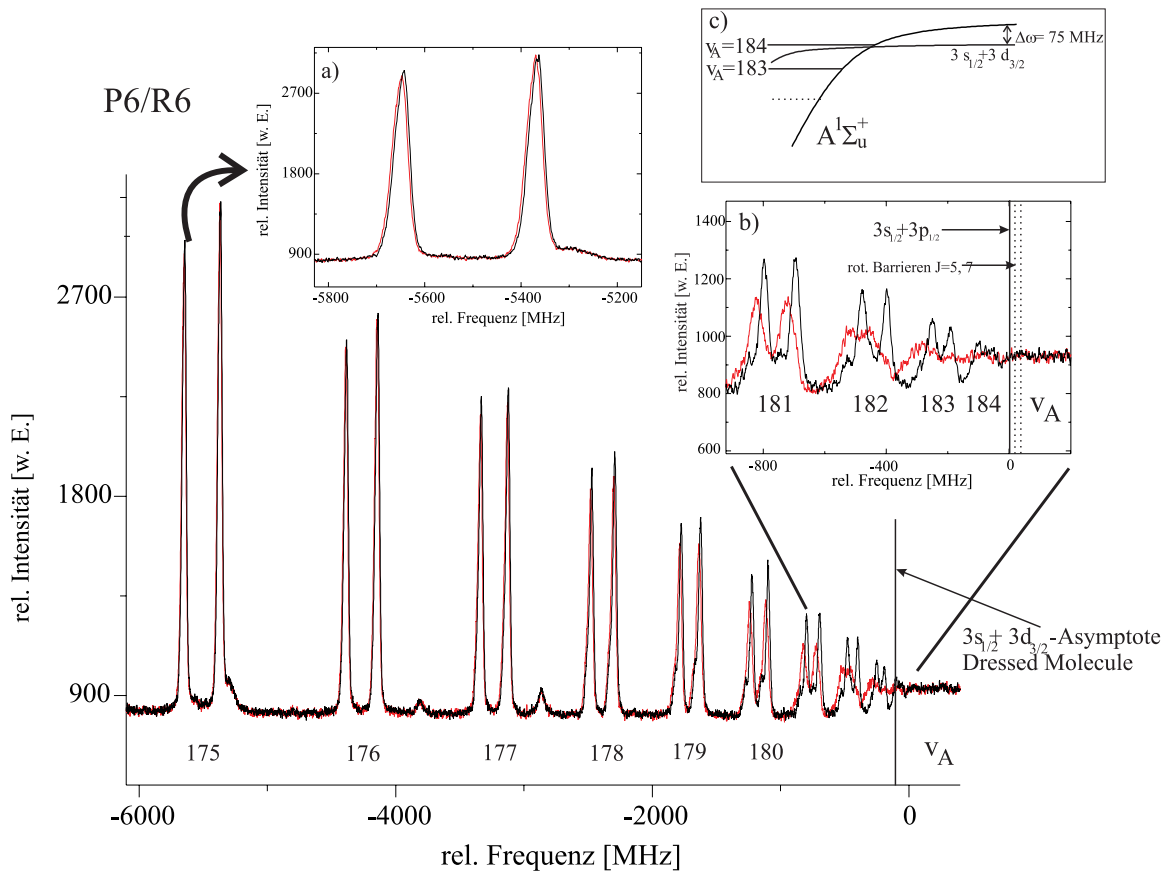


Abbildung 6.3: P6/R6 Vibrationsserie unterhalb der Asymptote des A-Zustands. Die Dissoziationsgrenze des A-Zustands für  $J_A = 0$  liegt am Ursprung der Frequenzskala. Es sind zwei überlagerte Spektren dargestellt. Das schwarz dargestellte Spektrum wurde bei abgeschaltetem Koppellaser aufgenommen. Für das rot dargestellte Spektrum wurde in der zweiten Wechselwirkungszone ein Koppellaser, der  $\Delta\omega = 0.0025 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 75 \text{ MHz}$  blau gegenüber der atomaren Natrium  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$ -Resonanz verstimmt ist, mit einer Intensität von  $43.3 \text{ W/cm}^2$  eingestrahlt. In c) ist die Lage des A-Zustands relativ zur Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$  im Dressed Molecule Bild skizziert. Auf dem Übersichtsscan ist die Lage der  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ -Asymptote im Dressed Molecule Bild, die zur eingestellten Verstimmung  $\Delta\omega$  des Koppellasers gehört, als durchgezogene Linie dargestellt. Anregungsschema für den Nachweis: L1 P8 (17-0), L2 P6/R6 (175...184-31).

Das rote Spektrum in Abbildung 6.3 wurde synchron zum schwarzen aufgenommen. Der Unterschied zwischen beiden liegt darin, dass im Roten neben dem scannenden Spektroskopielaser in die zweite Wechselwirkungszone zusätzlich ein Koppellaser eingestrahlt wurde, der  $0.0025 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 75 \text{ MHz}$  blau gegenüber der atomaren Natrium  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Resonanz verstimmt war und den A-Zustand an die Asymptote  $3s + 3d$  koppelt. Die Intensität des Koppellasers lag bei etwa  $43.3 \text{ W/cm}^2$ . Man erkennt deutlich, wie das rote Spektrum gegenüber dem schwarzen ins Potential hinein verschoben ist und wie die Verschiebung mit abnehmendem Abstand zur Asymptote wächst. Betrachtet man die Vergrößerung b), so sieht man, dass im Spektrum mit eingeschaltetem Koppellaser bei einer Energie, bei der ohne Koppellaser die P6-Linie von  $v'_A = 184$  beobachtet wird, die Hintergrundfluoreszenz bereits auf das Niveau angestiegen ist, das sie oberhalb der Asymptote beibehält. Von  $v'_A = 183$  erkennt man nur noch vage die P-Linie,  $v'_A = 184$  ist ganz verschwunden. Die Anzahl gebundener Vibrationsniveaus hat sich durch die Kopplung an die obere Asymptote um eins verringert. Um qualitativ zu verstehen, wie es hierzu kommt, ist in Teilbild c) die Lage asymptotischer Niveaus des A-Zustands im Dressed Molecule-Bild relativ zur Lage der  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ -Asymptote skizziert. Man erkennt, dass bei der eingestellten Verstimmung  $\Delta\omega$  des Koppellasers,  $v_A = 184$  oberhalb der Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$  liegt. Die durch das Laserfeld verursachte Kopplung zwischen Kontinuumszuständen an der  $3s + 3d$ -Asymptote und asymptotischen Vibrationsniveaus des A-Zustands verursacht eine Abstoßung, die die im Dressed State-Bild unterhalb der  $s + d$ -Asymptote gelegenen Niveaus zu tieferen Energien verschiebt.  $v_A = 184$  kann, da es über der  $s + d$ -Asymptote liegt, über diese prädissoziieren und stellt kein gebundenes Niveau mehr dar. Im Bild eines Stoßes zwischen einem  $3^2s_{1/2}$ -Atom und einem angeregten  $3^2p_{1/2}$ -Atom kann man die Änderung der Zahl von gebundenen Niveaus als eine lichtinduzierte Änderung der Streuphase und damit auch der Streulänge interpretieren. Im Folgenden wird die Linienverschiebung von etwas tiefer gebundenen Niveaus in Abhängigkeit von der Frequenz und der Intensität des Koppellasers untersucht.

In Abbildung 6.4 a)-d) ist die Abhängigkeit der Linienverschiebung und Linienform von  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 5, 7$  von der Verstimmung des Koppellasers L3 dargestellt. In Abwesenheit des Koppellasers liegt das höherenergetische Niveau  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 7$  um  $-0.0823(30) \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der Asymptote des A-Zustands.

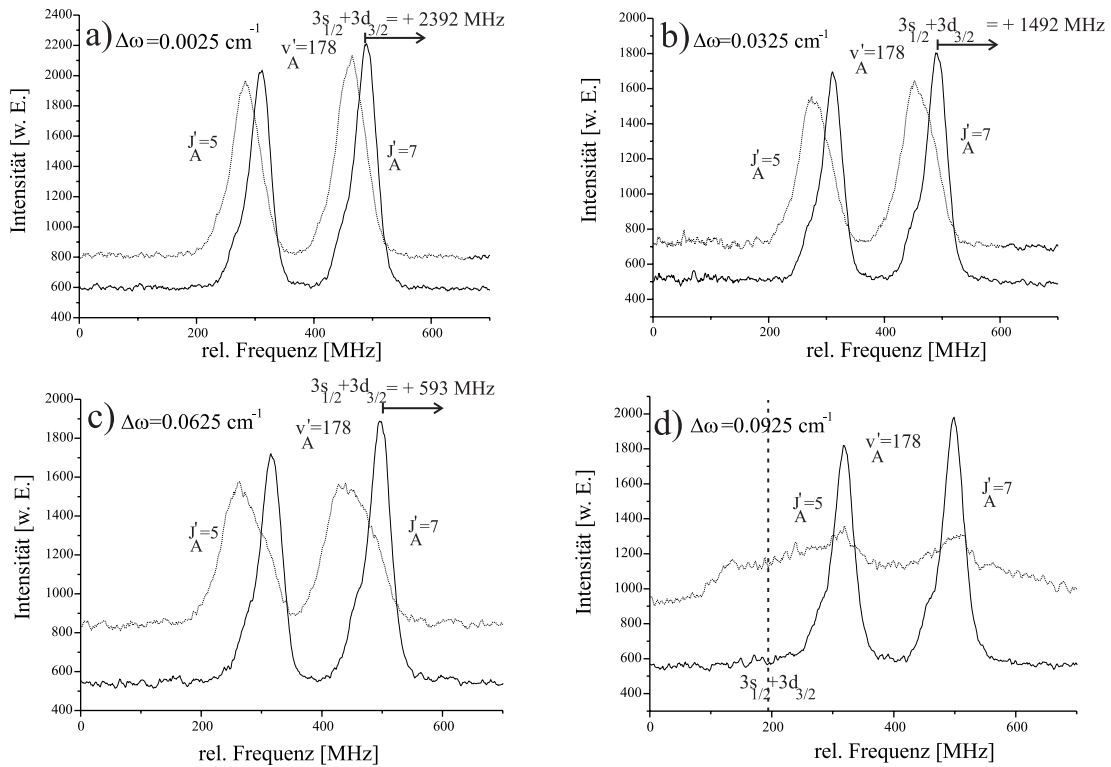


Abbildung 6.4: Abhängigkeit der Linienverschiebung und Linienform von  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 5, 7$  von der Verstimmung des Koppellasers. Die Intensität des Koppellasers ist jeweils  $73.9 \text{ W/cm}^2$ . Die angegebenen Verstimmungen beziehen sich jeweils auf den atomaren Übergang  $\text{Na } 3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$ , wobei das positive Vorzeichen Blauverstimmung bedeutet. Die durchgezogene Linie zeigt das Spektrum in Abwesenheit von  $L_3$ , im gepunkteten Spektrum ist  $L_3$  eingeschaltet.  $\rightarrow 3s_{1/2} + 3d_{3/2}$  gibt den Abstand von  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 7$  von der  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ -Asymptote im Dressed Molecule-Bild an.

Die in den Spektren angegebene Verstimmung  $\Delta\omega$  des Koppellasers bezieht sich auf den atomaren Übergang  $\text{Na } 3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$ . Die Lage der  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ -Asymptote im Dressed Molecule Bild ist jeweils in Bezug auf das  $J_A = 7$ -Niveau angegeben oder, falls sie innerhalb des gezeigten Ausschnitts liegt, durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Die Intensität des Koppellasers betrug in allen 4 Spektren etwa  $73.9 \text{ W/cm}^2$ . Der Offset in der Fluoreszenzintensität zwischen der unverschobenen, durchgezogen gezeichneten Kurve und der verschobenen Kurve, die gestrichelt gezeichnet ist, rührt vom restlichen Streulicht des Koppellasers  $L_3$  her, das auf den Photomultiplier, der die Fluoreszenz aus dem A-Zustand detektiert, trifft. Man erkennt, wie von Spektrum a) aus mit wachsender Verstimmung des

Koppellasers, was im Dressed State Bild einem immer kleineren Abstand zur  $3s_{1/2}+3d_{3/2}$ -Asymptote entspricht, die Verschiebung der manipulierten Linie gegenüber der Linienposition ohne Koppellaser wächst. Gleichzeitig verändert sich das Profil der Linien. Sie werden breiter und verlieren an Intensität. Darüber hinaus beginnt auf der höherfrequenten Seite der Linien eine Schulter sich langsam auszubilden. In Spektrum d) hat sich sowohl die Linie zu  $J'_A = 5$  als auch zu  $J'_A = 7$  soweit verbreitert, dass das ursprüngliche Linienprofil nicht mehr zu erkennen ist. An der Position der unverschobenen Linie ist ein kleiner Peak zu erkennen, während anstelle der niederfrequenten Hyperfeinkomponente zu  $I = 0$  ein breites „Plateau“ entstanden ist. Im Gegensatz zu den Spektren in Abbildung in a)-c) koppelt in Spektrum d) der Koppellaser die beiden beobachteten Niveaus in einen Bereich, der oberhalb der Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$  liegt, deren Position im Dressed State Bild als gestrichelte Linie eingezeichnet ist.

Die Abhängigkeit der Linienverschiebung und des Linienprofils von der Intensität des Koppellasers ist in Abbildung 6.5 a)-d) für  $\nu'_A = 179$ ,  $J'_A = 5, 7$  gezeigt. Die Frequenz des Koppellaser ist in allen Spektren gleich eingestellt. Das Spektrum in a) wurde bei einer Intensität des Koppellasers von ca.  $65 \text{ W/cm}^2$  aufgenommen. Deutlich erkennt man, dass die niederenergetischen Hyperfeinkomponenten zu  $I = 0$  der verschobenen Linie für beide Drehimpulse weniger ausgeprägt ist als im unverschobenen Spektrum. Darüber hinaus hat sich die Symmetrie der Linien des verschobenen Spektrums gegenüber den Linien des unverschobenen Spektrums geändert. Man erkennt, wie schon in den Spektren von  $\nu'_A = 178$ ,  $J'_A = 5, 7$  aus Abbildung 6.4, dass beide verschobenen Linien eine deutliche Tendenz zu einer Schulter an ihrer höherenergetischen Flanke haben. Reduziert man die Intensität des Koppellasers, verschwindet die Schulter und die verschobene Linie gleicht sich, wie zu erwarten ist, immer mehr an die unverschobene Linie an. Sie gewinnt an Intensität, gleichzeitig nimmt der Streulichtoffset, den der Koppellaser verursacht, ab. Im letzten Spektrum d), das bei einer Intensität des Koppellasers von  $8 \text{ W/cm}^2$  aufgenommen wurde, unterschieden sich beide Spuren kaum noch.

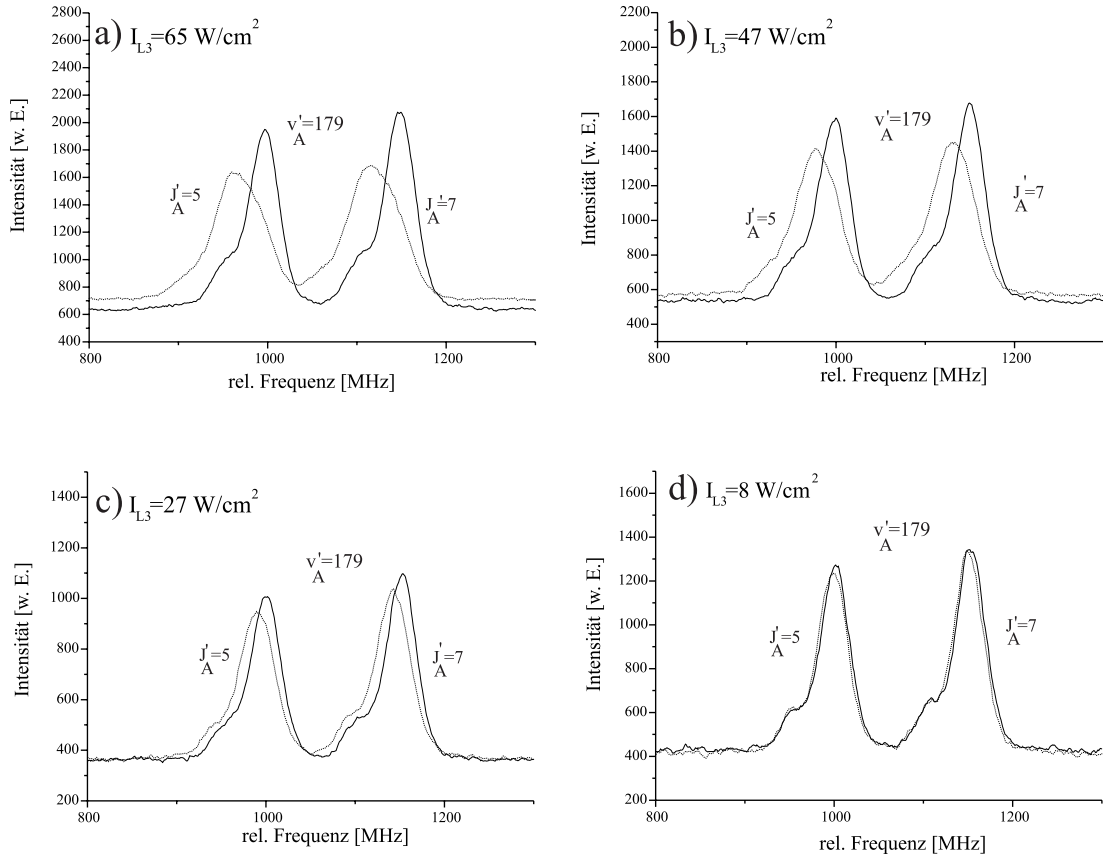


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der Linienverschiebung und Linienform von  $\nu'_A = 179$ ,  $J'_A = 5, 7$  von der Intensität des Koppellasers. Die Frequenz des Koppellasers war jeweils  $0.0025 \text{ cm}^{-1}$  blau verstimmt gegenüber der atomaren Natrium  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Resonanz. Die durchgezogene Linie zeigt das Spektrum in Abwesenheit von  $L_3$ , im gepunkteten Spektrum ist  $L_3$  eingeschaltet. Die  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ -Asymptote liegt im Dressed Molecule-Bild bei der eingestellten Koppellaserfrequenz etwa  $1720 \text{ MHz}$  oberhalb von  $\nu'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$ .

## 6.2.2 Bestimmung optisch induzierter Linienverschiebungen

In diesem Abschnitt wird darauf eingegangen, wie aus Spektren, ähnlich der in Abbildung 6.4 und 6.5 gezeigten, die durch den Koppellaser verursachten Linienverschiebungen bestimmt werden können. Hierfür werden an beide Spektren Linienprofile angepasst. Das hierfür verwendete Fitprogramm wurde in Zusammenarbeit mit S. Falke entwickelt und bereits in [Falke02] erläutert. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die dort verwendete Beschreibung der Hyperfeinstruktur



durch jeweils eine Hyperfeinkomponente zu  $I = 0$  und  $I = 2$  mit einem festen Intensitätsverhältnis von 1:5, das sich aus der Multiplizität der beiden Komponenten ergibt, nicht optimal für die Beschreibung der beobachteten Linienprofile ist.

### Hyperfeinstruktur an der Asymptote des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands

Zuerst wird die Struktur des unverschobenen Spektrums behandelt. Wie man aus den gezeigten Spektren erkennen kann, beobachtet man zu jedem Vibrationsniveau eine P- und eine R-Linie. Mit kleiner werdender Bindungsenergie erkennt man zusätzlich, wie für beide Drehimpulse eine Hyperfeinaufspaltung in zwei Komponenten sichtbar wird. Es lag daher nahe, das Spektrum zu jedem  $\nu_A$  aus vier Normprofilen

$$A(\nu, \nu_0) = \frac{A_0}{1 + \alpha X^2 + (1 - \beta - \alpha)X^4 + \beta^6 X^6} \quad (6.1)$$

mit

$$X = \frac{\nu - \nu_0}{\text{HWHM}} \quad (6.2)$$

zusammensetzen.  $A_0$  ist dabei ein Amplitudenfaktor und  $\nu_0$  ist die Linienposition. Die drei Größen  $\alpha$ ,  $\beta$  und HWHM (Half Width Half Maximum) bestimmen die Form und die Breite der Linien und sollten für alle 4 Linien gleich sein. Für  $\alpha = 1$  und  $\beta = 0$  beschreibt Gl. (6.1) ein reines Lorentzprofil, für nichtverschwindendes  $\beta$  wird der gaußförmige Anteil eines Voigt-Profiles simuliert. Auf Grund des Kollimationsverhältnisses unserer Molekülstrahlapparatur von etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  sollten die beobachteten Linienprofile bei richtiger Justage der Abbildungsoptik des Photomultipliers sehr nahe an einem Lorentzprofil liegen, d.h. dass  $\alpha \approx 1$  sein sollte und der Wert für  $\beta$  nahe an Null liegt. Das diese Annahme realistisch ist, konnte an Spektren der (120-29) Bande des A-X-Systems gezeigt werden, deren Linienprofile durch ein einzelnes Normprofil mit einem  $\alpha$  von etwa 0.999 und einen  $\beta$  kleiner als  $10^{-3}$  simuliert werden können. Bei Profiliten, die zur Bestimmung von lichtinduzierten Linienverschiebungen durchgeführt wurden, hat sich jedoch gezeigt, dass für die Simulation der asymptotischen Spektren ein  $\alpha$  von etwa 0.7 benötigt wird, um die Spektren optimal zu treffen. Bei auf 1 festgehaltenem  $\alpha$  wurde die Fehlerquadratsumme der Fits um durchschnittlich 80 % schlechter. Dies deutet darauf hin, dass die Annahme, dass die skalare Hyperfeinwechselwirkung

im asymptotischen Bereich jede Rotationslinie in zwei Hyperfeinkomponenten zu  $I = 0$  und  $I = 2$  aufspaltet, wobei das Intensitätsverhältnis beider Komponenten durch die Multiplizität  $2 \cdot I + 1$  gegeben ist, unzureichend ist. Neben dem skalaren Anteil der Hyperfeinwechselwirkung ist es notwendig, auch den tensoriellen Anteil zu berücksichtigen. Der Energiebeitrag der Hyperfeinwechselwirkung zum Gesamthamiltonoperator lässt sich nach [Bro78] für einen  $\Sigma$ -Zustand schreiben als:

$$\begin{aligned}
E_{HFS} = \langle \Omega = 0JI'F | H_{HFS} | \Omega = 0JIF \rangle &= \frac{\delta}{2} \delta_{II'} \left[ I(I+1) - 2i(i+1) \right] \\
&+ d i(i+1)(2i+1)(-1)^{I'+F+1} \left[ 30(2I+1)(2I'+1) \right]^{1/2} \\
&\times (2J+1) \begin{pmatrix} J & J & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & I' & J \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} i & i & 1 \\ i & i & 1 \\ I & I' & 2 \end{Bmatrix}.
\end{aligned} \tag{6.3}$$

$I, I'$  sind die Gesamtkernspins der wechselwirkenden Zustände,  $i$  der atomare Kernspin, der im Natrium  $3/2$  beträgt.  $F = J + I$  ist der Gesamtdrehimpuls. Der erste Summand in Gl. (6.3) ist der Beitrag der skalaren Hyperfeinwechselwirkung, dessen Größe vom Parameter  $\delta$  abhängt und der eine Aufspaltung des Rotationsvibrationsniveaus nach dem Gesamtkernspin  $I$  verursacht. Der zweite Summand stellt den tensoriellen Beitrag der Hyperfeinwechselwirkung dar und gibt einen zusätzlichen Energiebeitrag, der vom Gesamtdrehimpuls  $F$  abhängt und dessen Größe vom Parameter  $d$  bestimmt wird. Das Verhältnis zwischen den beiden Parametern  $\delta$  und  $d$  hängt von den störenden Zuständen ab und wird häufig, da mehrere Zustände beitragen können, nur als phänomenologischer Wert behandelt.

Für die Simulation von Linienprofilen zu ungeradem Drehimpuls  $J_A$  dicht unterhalb der Asymptote des A-Zustands ist es nach Gleichung (6.3) notwendig, für jeden Drehimpuls sechs Hyperfeinkomponenten zu verwenden, so dass sich das unmanipulierte Spektrum, wie es in Abbildungen 6.4 und 6.5 gezeigt ist, beschreiben lässt als

$$U(\nu) = U_{\text{off}} + \sum_{J_A=J_X \pm 1} \sum_{I=0,2} \sum_{F=J'_A-I}^{J'_A+I} A(\nu, \nu_0(F, I, J'_A)). \tag{6.4}$$

Die Komponente zu  $I = 2$  spaltet durch die tensorielle Hyperfeinwechselwirkung nach  $F$  auf. Für den Fit wird näherungsweise angenommen, dass jede der 6 Hyperfeinkomponenten zu einem  $J_A$  dieselbe Intensität besitzt. Je kleiner die Drehimpulse  $J_A$  und  $F_A$  sind, desto schlechter ist diese Annahme erfüllt. Um ein P/R-Dublett des unmanipulierten Spektrums, wie es z. B. jeweils in Abbildung 6.4 a)-d) zu sehen ist, aus zwölf Normprofilen zusammensetzen zu können, werden die folgenden Parameter durch den Fit angepasst: Die allen Profilen gemeinsamen Linienformparameter  $\alpha$ ,  $\beta$  und HWHM, jeweils ein Intensitätsfaktor  $A_0$  für die P- und die R-Linie, der Rotationsabstand zwischen P- und R-Linie, die absolute Position der R- Linie, ein Intensitätsoffset  $U_{\text{off}}$ , um die Hintergrundfluoreszenz anzupassen, und, jeweils wieder für P- und R- Linie getrennt, der Betrag der skalaren Hyperfeinaufspaltung sowie der  $d$ -Faktor der tensoriellen Hyperfeinwechselwirkung. Mit diesen 12 Parametern ist ein Dublett beschreibbar. Lässt man alle Parameter frei variieren, so zeigt der Fit immer noch die Tendenz, dass der Parameter  $\alpha$  in die Nähe von 0.7 läuft. Setzt man ihn jedoch manuell auf 1.0 fest, so verschlechtert sich die Fehlerquadratsumme des Fits nur um etwa 25 %, gegenüber 80 %, ohne Berücksichtigung der tensoriellen Hyperfeinwechselwirkung. Für den residualen Gauß-Anteil der asymptotischen Linienprofile gibt es zwei unterschiedliche Gründe: Die Einstellung des Lock-In-Schalters, der zur Trennung des Fluoreszenzsignals mit und ohne Koppellaser verwendet wird, ist nie absolut genau in der Phase. Dadurch ist in einem gewissen Bruchteil des Zeitfensters, das eigentlich zu der Halbperiode gehört, in der der Chopper den Koppellaser ausschaltet, der Koppellaser doch an, was zu einer Beeinflussung des Linienprofils führt. Darüberhinaus beeinflusst die in den Fit eingehende Annahme, dass alle Hyperfeinkomponenten dasselbe Linienprofil haben auch die Profilform.

In Abbildung 6.6 sind zwei Beispiele für das Ergebnis eines Linienprofilfits des P/R-Dubletts  $J_A = 5,7$  von  $v_A = 179$  im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand gezeigt. Dabei wurde in Abbildung a) nur eine skalare Hyperfeinstruktur simuliert, d. h. das Spektrum setzt sich für jedes  $J_A$  nur aus zwei Hyperfeinkomponenten zusammen, während in b) auch die tensorielle Hyperfeinstruktur berücksichtigt wurde und sich das simulierte Spektrum zu jedem Drehimpuls entsprechend aus insgesamt sechs Hyperfeinkomponenten zusammensetzt. In beiden Profilfits wurde der  $\alpha$ -Parameter jeweils bei eins festgehalten. Die Zahl der gefitteten Parameter ist gleich. In a) wurde für die Beschreibung der Hyperfeinstruktur neben der skala-

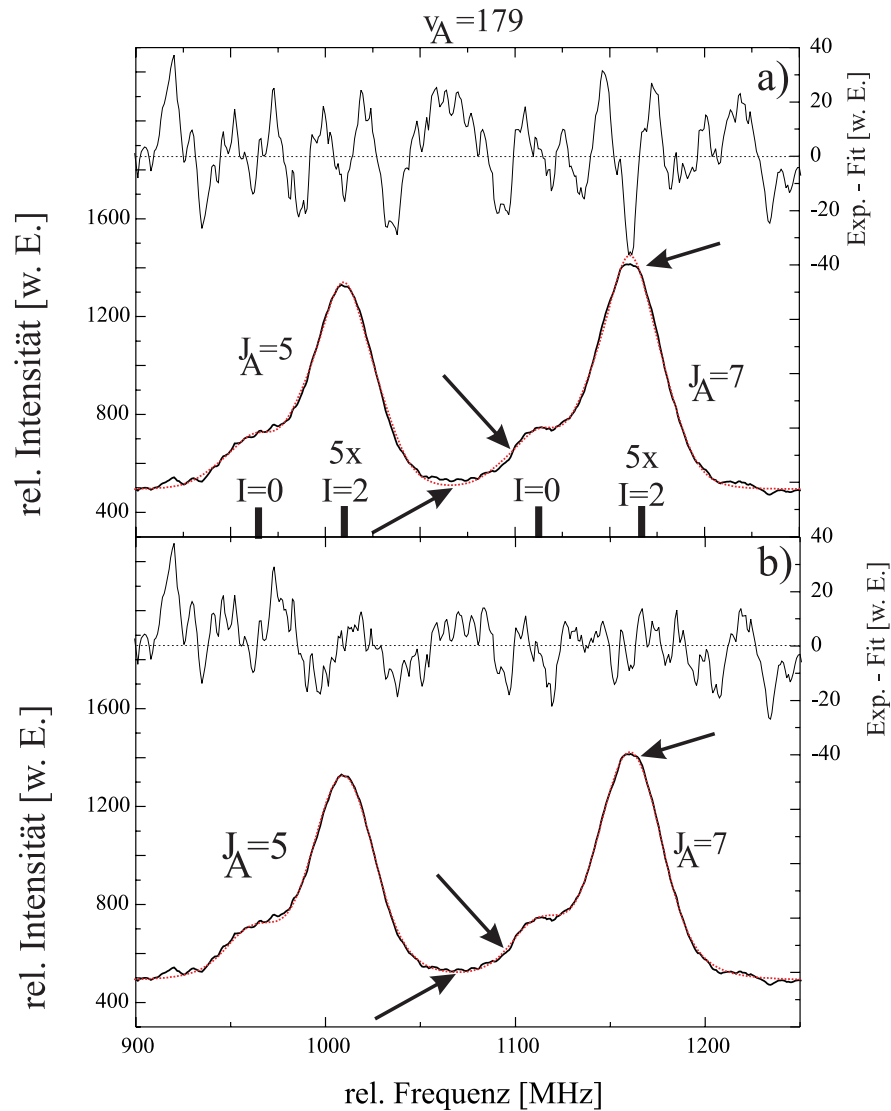


Abbildung 6.6: Vergleich der Linienprofilsimulationen eines asymptotischen P/R-Dubletts des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands unter ausschließlicher Berücksichtigung des skalaren Anteils der Hyperfeinwechselwirkung (Fit a)) bzw. unter Berücksichtigung des skalaren und tensoriellen Anteils der Hyperfeinwechselwirkung in Fit b). Die experimentellen Spektren sind jeweils durchgezogen gezeichnet, die Profiliten jeweils gepunktet. Zusätzlich ist in beiden Bildern die Differenz zwischen dem experimentellen und dem gefitteten Spektrum dargestellt. In beiden Spektren wurde  $\alpha = 1$  für die Normprofile verwendet. Die Zahl der Fitparameter ist gleich. Ohne den tensoriellen Anteil der Hyperfeinwechselwirkung hat der Fit an den mit Pfeilen markierten Stellen Probleme, das experimentelle Spektrum zu reproduzieren. Dies drückt sich auch in den Fehlerquadratsummen aus, die in a) 494 beträgt, während sie in b) bei 360 liegt.

ren Hyperfeinaufspaltung das Verhältnis der Intensitäten der Linien zu  $I = 0$  und  $I = 2$  angepasst, in b) wurde anstelle des Parameters für das Intensitätsverhältnis zusätzlich der  $d$ -Parameter der tensoriellen Hyperfeinstruktur angepasst. Durch Pfeile sind verschiedene Punkte des Spektrums markiert, in denen sich beide Fits besonders offensichtlich unterscheiden. Aus der dritten Spur in a) und b), die die Differenz zwischen experimentellem Spektrum und dem Fit zeigt, erkennt man, dass generell die Abweichungen in a) deutlich größer sind als bei Berücksichtigung der tensoriellen Hyperfeinwechselwirkung in b). Die Fitergebnisse aus a) und b) unterscheiden sich in der Linienbreite HWHM, die für die skalare Hyperfeinwechselwirkung bei etwa 38 MHz liegt, während sie bei Berücksichtigung der tensoriellen Komponente nur bei knapp 32 MHz liegt. Für den Parameter  $\delta$  der skalaren Hyperfeinstruktur liefern beide Fits etwa 130 MHz. Für den  $d$ -Parameter der tensoriellen Hyperfeinwechselwirkung erhält man aus Fit b) 5.78 MHz.

Aus dem Vergleich der beiden abgebildeten Profilfits wird deutlich, dass bei der Simulation von experimentellen Spektren, die ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis wie das abgebildete haben, der tensorielle Anteil der Hyperfeinwechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden darf. Während der Auswertung verschiedener Messtage zeigte sich aber auch, dass es für die Auswertung von Linienprofilen sehr wichtig ist hinreichend langsame Scans aufzunehmen und dabei auch längere Mittelungszeiten in Kauf zu nehmen. Bei Übersichtsscans, wie dem in Abbildung 6.3 gezeigten, der mit relativ hoher Scangeschwindigkeit aufgenommen ist, ist der Unterschied in den Fitresultaten mit und ohne Berücksichtigung der tensoriellen Hyperfeinwechselwirkung sehr gering. Die Fehlerquadratsumme variiert nur um etwa 10 %.

## Beschreibung des optisch manipulierten Spektrums

Für die Beschreibung des durch den Koppellaser verschobenen Spektrums werden Linienformparameter  $\alpha$  und  $\beta$  verwendet, die vorher im Profilfit an das unmanipulierte Spektrum festgelegt worden sind. Ebenso werden die Hyperfeinparameter  $d, \delta$ , die absolute Linienposition und die Rotationsaufspaltung der P- und R-Linie übernommen. Für die Linienbreite der Normprofile, aus denen das verschobene Spektrum zusammengesetzt wird, wird ein gesonderter Parameter eingeführt, da durch den Koppellaser eine Prädissoziation durch Kopplung an das Kontinuum der Zustände an der Asymptote  $3s + 3d$  verursacht wird. Um den Streulichtoff-

set des manipulierten Spektrums darzustellen, den der Koppellaser verursacht, wird ein weiterer Parameter ( $S_{\text{off}}$ ) benutzt. Für die Anpassung der absoluten Linienintensitäten der manipulierten P- und R-Linie wird jeweils ein extra Intensitätsparameter verwendet.

Das Feld des Koppellasers spaltet jede der unverschobenen Linien in zwei Autler-Townes-Komponenten auf, die gegenüber der unverschobenen Position um  $\pm\Delta$  verschoben sind. Die Verschiebung  $\Delta$  und das relative Gewicht der beiden Autler-Townes-Komponenten hängen sowohl von der Verstimmung des Koppellasers relativ zum Koppelübergang ab, als auch von der Rabifrequenz des Koppellasers. Daher wird für die P- und für die R-Linie ein separater Parameter  $\Delta$ , der die maximale Linienverschiebung beschreibt und ein Parameter  $g_{J'_A}$ , der das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Autler-Townes-Komponenten darstellt, eingeführt. Es muss bei der Simulation des verschobenen Spektrums allerdings beachtet werden, dass die Autler-Townes-Aufspaltung nicht für alle Linien, die zur Gesamtstruktur beitragen, dieselbe ist. Auf die Gründe hierfür wird im Folgenden eingegangen.

Die Polarisierungen des Spektroskopielasers L2 und des Koppellasers L3 sind beide im Laborsystem festgelegt, das Dipolmoment der untersuchten Moleküle ist im molekülfesten Koordinatensystem bekannt, so dass eine Transformation zwischen beiden Koordinatensystemen durchgeführt werden muss. Dabei wird der asymptotische A-Zustand durch die „guten“ Quantenzahlen  $|\Omega, J, M, I, M_I(F, M_F)\rangle$  beschrieben. Es folgt aus den Dipolmatrixelementen die im Anhang A berechnet werden, dass auf Grund der linearen Polarisation des Spektroskopielasers und des Koppellasers beide nur Zustände mit  $\Delta M = 0$  koppeln. Die Rabifrequenz beider Laser ist jedoch  $M$ -abhängig, so dass man davon ausgehen muss, dass Moleküle mit unterschiedlichen  $M$  unterschiedliche Linienverschiebungen erfahren werden. Die Präparation des Startniveaus des Spektroskopielasers L2 erfolgt in der räumlich getrennten Wechselwirkungszone mit Licht aus einer multimode-Faser. Man kann daher davon ausgehen, dass alle  $M$ -Niveaus im Startniveau von L2 gleich häufig besetzt sind und bei der Präparation kein optisches Pumpen, das die Besetzung der unterschiedlichen  $M$  beeinflusst, stattfindet.

Neben der  $M$ -Abhängigkeit bei der Kopplung und bei der Detektion der Linienverschiebungen muss bei der Simulation der beobachteten Linienprofile auch die Geometrie der Laserstrahlen von L2 und L3 berücksichtigt werden. Die De-

tektionswahrscheinlichkeit der beobachteten Linien ist proportional zur lokalen Intensität von L2, die durch L3 induzierte Linienverschiebung hängt ebenfalls von seiner Intensität ab. Darüber hinaus tragen zu der von L3 verursachten optischen Kopplung P-/Q-/R-Übergänge bei, die eine unterschiedliche Abhängigkeit von  $M$  aufweisen. Um dennoch einen einfachen funktionalen Zusammenhang der Linienverschiebung mit  $M$  und der Intensität des Koppellasers  $I_3$  zu finden, wurde im Rahmen der Diplomarbeit von S. Falke [Falke02] eine Simulation durchgeführt, die lokal bei jedem Kernabstand, den Effekt, der aus den *ab initio*-Dipolmomenten berechneten Kopplung (Abschnitt 3.3.2) zwischen den sechs beteiligten rotationskorrigierten (vgl. Abschnitt 3.1) elektronischen Potentialen, bestimmt. Die Simulation zeigt, dass der zu erwartende Shift eines Niveaus des A-Zustands sich parabolisch in  $M$  verhält und linear von der Intensität des Koppellasers L3 abhängt. Er kann durch die Formel

$$\Delta(M, I_3) \sim I_{L3} \left[ 1 - d \left( \frac{M}{J'_A} \right)^2 \right] \quad (6.5)$$

angenähert werden. Für  $d$  ergibt sich aus den Simulationen ein Wert von 0.7. Diese M- und Intensitätsabhängigkeit ergibt sich auch aus den in Kapitel 3.3 beschriebenen Fouriergrid-Rechnungen.

Das Strahlprofil der beiden Laserstrahlen L2 und L3 in der zweiten Wechselwirkungszone ist in guter Näherung ein TEM<sub>00</sub> Mode, so dass ihre Intensitätsverteilung durch ein Gaußprofil beschrieben werden kann. Der Rayleigh-Bereich der beiden fokussierten und konzentrisch überlagerten Laserstrahlen ist deutlich größer als die Wechselwirkungslänge mit dem Molekülstrahl. Ferner kann man durch das große Kollimationsverhältnis unseres Molekülstrahls von einer konstanten Moleküldichte über den gesamten Wechselwirkungsbereich ausgehen. Die Geometrieabhängigkeit sowohl des Nachweises wie auch der Kopplung lässt sich also unter Ausnutzung der Zylindersymmetrie der Strahlprofile auf nur eine Koordinate, den Abstand vom Strahlzentrum, beschränken. Das Gauß-förmige Strahlprofil der beiden Laser L2 und L3 wird durch insgesamt  $p_{max}$  Hohlzylinder gleicher Dicke dargestellt, wobei beide Laser im  $p$ -ten Zylinder jeweils eine mittlere Intensität  $I_{L2}^p$  bzw.  $I_{L3}^p$  haben, die sich als

$$I^p = \frac{c\varepsilon_0 E_0^2 p_0^2}{4(2p-1)} \left( e^{-2(p-1)^2/p_0^2} - e^{-2p^2/p_0^2} \right) \quad (6.6)$$

beschreiben lässt. Dabei ist

$$E_0 = \frac{2}{w_0} \sqrt{\frac{P}{\pi c \epsilon_0}}. \quad (6.7)$$

$w_0$  stellt den Waistradius und  $P$  die Laserleistung des jeweiligen Laserstrahls dar.  $p_0$  ist die Anzahl der Hohlzylinder, die innerhalb des Waists des Laserstrahls liegen. Im Experiment, lässt sich der Koppellaser L3 durch die größere Wellenlänge weniger fokussieren als der Detektionslaser L2. Dies bedeutet, dass  $p_0$  für den Detektionslaser kleiner als für den Manipulationslaser gewählt werden muss, um das Verhältnis der Waistradien von L2 und L3 zu reproduzieren. Für die im Folgenden beschriebenen Linienprofilsimulationen wurde  $p_0^{L2} = 12$  und  $p_0^{L3} = 20$  bei einem  $p_{max}$  von 20 gewählt. Eine weitere Erhöhung von  $p_{max}$  unter Beibehaltung der Verhältnisses  $p_0/p_{max}$  zur besseren Annäherung der Laserstrahlprofile brachte keine Verbesserung der Fitresultate.

Das Linienprofil einer einzelnen Autler-Townes-Komponente einer Linie, die in Abwesenheit des Koppellasers eine Linienposition  $\nu_0$  hat und die auf einem Übergang  $J''_X \rightarrow J'_A$  mit dem Spektroskopielaser L2 nachgewiesen wird, kann somit beschrieben werden als

$$T^\pm(\nu, \nu_0, J'_A) = \sum_{M=-J''_X}^{J''_X} \left( \begin{array}{ccc} J'_A & 1 & J''_X \\ -M & 0 & M \end{array} \right)^2 \quad (6.8)$$

$$\times \sum_{p=1}^{p_{max}} \frac{2p-1}{p_{max}^2} I_{L2}^p A(\nu, \nu_0 \pm \Delta(M, I_{L3}^p)).$$

Das Wignersche 3-j-Symbol bestimmt die Nachweiswahrscheinlichkeit durch den Detektionslaser L2 für ein Niveau einer Projektion  $M$  von  $J$  auf die Polarisationsachse der Laser.  $\frac{2p-1}{p_{max}^2}$  gibt das statistische Gewicht des Hohlzylinders  $p$  zum Gesamtsignal. Das Gesamtspektrum eines verschobenen P/R-Dubletts wird aus insgesamt 12 Anteilen wie in 6.8 dargestellt, die jeweils aus zwei Autler-Townes-Komponenten  $T^+$  und  $T^-$  mit unterschiedlichen Gewichten  $g_{J'_A}^\pm$  bzw.  $1 - g_{J'_A}^\pm$  bestehen.



$$S(\nu) = S_{\text{off}} + \sum_{J'_A=J''_X \pm 1} \sum_{I=0,2} \sum_{F=J'_A-I}^{J'_A+I} \left[ g_{J'_A}^{\pm} \text{T}^+ (\nu, \nu_0 (F, I, J'_A), J'_A) + \left( 1 - g_{J'_A}^{\pm} \right) \text{T}^- (\nu, \nu_0 (F, I, J'_A), J'_A) \right] \quad (6.9)$$

Die möglichen Werte für die Gewichtungsfaktoren  $g_{J'_A}^{\pm}$  bzw.  $1 - g_{J'_A}^{\pm}$  liegen zwischen 0 und 1. Die von der Linienprofilsimulation ermittelten Werte für die gesuchten Linienverschiebungen  $\Delta$  beziehen sich jeweils auf die Klasse  $M = 0$ , welche die größte Verschiebung durch den Koppellaser erfährt. Die angegebenen Verschiebungen beziehen sich dabei auf die Peakintensität des Koppellasers im inneren Hohlzylinder.

In Abbildung 6.7 sind Beispiele für Profilsfits an  $\nu'_A = 178$ ,  $J'_A = 5, 7$  dargestellt, wie sie zur Bestimmung von Linienverschiebungen durchgeführt wurde. Das experimentelle Spektrum ist durchgezogen gezeichnet, das simulierte Spektrum gepunktet. Für die gezeigten Registrierungen liegt die Peakintensität des Koppellasers bei etwa  $73.9 \text{ W/cm}^2$ . In a) ist die Laserfrequenz  $\Delta\Omega = 0.0025 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 75 \text{ MHz}$  blau relativ zum atomaren Übergang  $3^2\text{p}_{1/2} \rightarrow 3^2\text{d}_{3/2}$  eingestellt. Die Profilsimulation kann auch die verschobenen Linien mit etwa derselben Qualität reproduzieren wie die unverschobene. Die Starkverschiebung, die der Fit ermittelt, liegt im gezeigten Beispiel für  $J'_A = 5$  bei  $33.6 \text{ MHz}$ , für  $J'_A = 7$  bei  $35.4 \text{ MHz}$ . Die Unsicherheit der Linienverschiebungen, die mit der Fitprozedur ermittelt, werden liegt für Spektren, in welchen der Koppellaser ein Vibrationsniveau des A-Zustands in einen Bereich, der mehr als  $1 \text{ GHz}$  unter der Asymptote  $3^2\text{s}_{1/2} + 3^2\text{d}_{3/2}$  liegt, koppelt, bei ca.  $\pm 3 \text{ MHz}$ . Für den Fall, dass die Koppellaserfrequenz so gewählt ist, dass das untersuchte Niveau im Dressed Molecule-Bild näher an der Asymptote oder sogar darüber liegt, so ist der Fit nicht mehr in der Lage, die im Experiment beobachteten Linienprofile mit der gleichen Qualität zu beschreiben. Ein Beispiel für diesen Fall ist in Abbildung 6.7 b) gezeigt. Die Lage der Asymptote ist mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Das verwendete Modell, das nur auf einer Abhängigkeit der Linienverschiebung von  $M$  und der Intensität des Koppellasers beruht, ist nicht mehr in der Lage, die Struktur der aufgespaltenen Linie zu reproduzieren. Das Modell müsste für bessere Resultate auch die unterschiedliche Kopplungsstärke für die verschiedenen Hyperfeinkom-

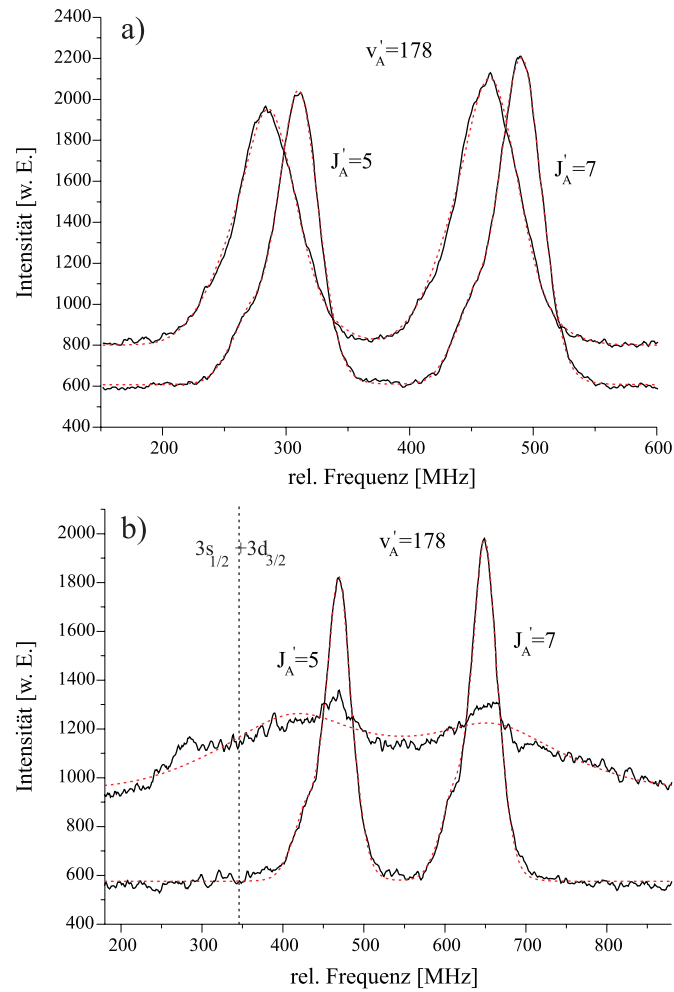


Abbildung 6.7: Linienprofilsimulation zur Bestimmung der Starkverschiebung von  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 5, 7$ . Die experimentellen Spektren sind jeweils durchgezogen gezeichnet, die simulierten gepunktet. Die niederfrequente Linie zu  $J'_A = 5, 7$  wurde in Anwesenheit des Koppellasers aufgenommen. Seine Peakintensität beträgt  $73.9 \text{ W/cm}^2$ , die Laserfrequenz ist in a)  $\Delta\omega = 0.0025 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 75 \text{ MHz}$  blau relativ zum atomaren Übergang  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  verstimmt. In b) ist der Koppellaser  $\Delta\omega = 0.0925 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 2773 \text{ MHz}$  blau verstimmt. Zusätzlich ist die Lage der Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$  im Dressed Molecule-Bild als gestrichelte Linie eingezeichnet.

ponenten berücksichtigen. Die Unsicherheiten der Linienverschiebungen, die der Fit bei solchen Spektren liefert, können deutlich größer sein als die oben angegebene Unsicherheit von  $3 \text{ MHz}$ , weshalb sie für den Vergleich mit den Fouriergrid-Simulationen nicht berücksichtigt werden. Sie sind im Anhang D in dem die

Ergebnisse der Profilitz zusammengefasst sind, als unsicher gekennzeichnet.

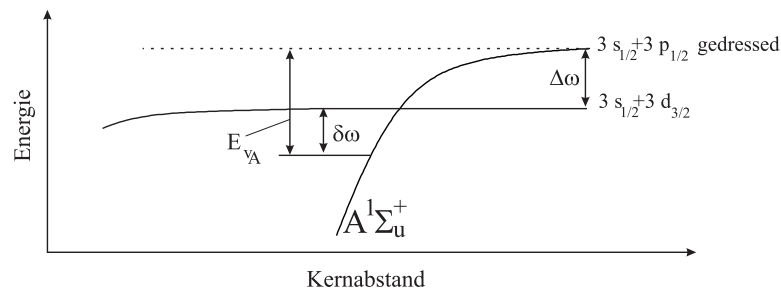


Abbildung 6.8: Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des induzierten Light-shifts einzelner Vibrationsniveaus des A-Zustands von der Koppellaserfrequenz wird als Frequenzachse die Verstimmung  $\delta\omega$  des Koppellasers gegenüber der Übergangsfrequenz des untersuchten Vibrationsniveaus  $v_A$  und der  $3s_{1/2}+3d_{3/2}$ -Asymptote, an die gekoppelt wird, verwendet. Sie ergibt sich aus der Verstimmung  $\Delta\omega$  des Koppellasers gegenüber der atomaren  $3p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$  Resonanz und der Bindungsenergie  $E_{v_A}$  des untersuchten Vibrationsniveaus zu  $\delta\omega = \Delta\omega - E_{v_A}$ .

Wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben wurde, ist die Abhängigkeit der Linienverschiebung asymptotischer Vibrationsniveaus des A-Zustands von der Frequenz und der Intensität des Koppellasers untersucht worden. Es soll zunächst auf die Frequenzabhängigkeit eingegangen werden. Der Effekt des Koppellasers auf ein Niveau im A-Zustand ist dann maximal, wenn das untersuchte Niveau durch den Koppellaser resonant an die Asymptote  $3s_{1/2}+3d_{3/2}$  gekoppelt wird. Anstatt der Verstimmung des Koppellasers gegenüber der atomaren Resonanz  $3p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$ , welche bisher in den gezeigten Spektren mehrerer Niveaus als  $\Delta\omega$  angegeben wurde, wird daher im Folgenden bei der Betrachtung eines einzelnen Niveaus die Verstimmung  $\delta\omega$  des Koppellasers gegenüber einem gedachten Übergang vom untersuchten Vibrationsniveau  $v_A$  und der  $3s_{1/2}+3d_{3/2}$ -Asymptote angegeben (siehe Skizze 6.8). Ein negativer Wert von  $\delta\omega$  bedeutet, dass das untersuchte Vibrationsniveau im Dressed State-Bild unterhalb der Asymptote  $3s_{1/2}+3d_{3/2}$  liegt.

Abbildung 6.9 zeigt den gemessenen Zusammenhang zwischen der Linienverschiebung von  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 7$  und der Frequenz des Koppellasers. Angegeben ist dabei jeweils die oben eingeführte Verstimmung  $\delta\omega$  des Koppellasers. Die Unsicherheit der Frequenzskala setzt sich aus der Unsicherheit, mit der die Frequenz des atomaren Übergangs  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  festgelegt werden kann (etwa 30 MHz), und der Unsicherheit der Position des untersuchten Niveaus, hier

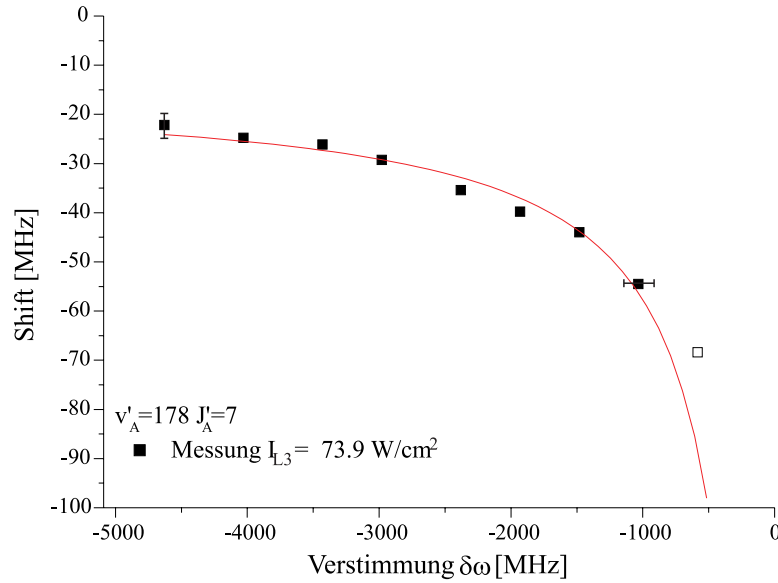


Abbildung 6.9: Abhängigkeit der Linienverschiebung von  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 7$  von der Verstimmung des Koppellasers. Dieses Niveau liegt in Abwesenheit des Koppellaserfelds  $0.082(3) \text{ cm}^{-1} \hat{=} 2458(90) \text{ MHz}$  unterhalb der Asymptote des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands. Die Intensität des Koppellasers lag jeweils bei  $73.9 \text{ W/cm}^2$ . In der durchgezogenen Linie wurden die gemessenen Linienverschiebungen durch eine Funktion der Form  $A1/\delta\omega + A2$  angefitet.

$v'_A = 178$ ,  $J'_A = 7$ , relativ zur Asymptote des A-Zustands zusammen. Letztere beträgt etwa  $90 \text{ MHz}$ , so dass die Gesamtunsicherheit bei etwa  $95 \text{ MHz}$  liegt. Das nicht ausgefüllte Quadrat stammt aus einem Spektrum, für das der Profilit das experimentelle Spektrum nur mit größeren Abweichungen reproduziert, die Unsicherheit des Shifts sollte unter  $25 \text{ MHz}$  liegen. Die eingestellte Laserintensität des Koppellasers ist in der Abbildung mit  $73.9 \text{ W/cm}^2$  angegeben. Dieser Wert stellt die nach Gleichung 6.7 berechnete Peakintensität des Lasers dar. Die absolute Unsicherheit liegt auf Grund der Auflösung der zur Festlegung des Waistradius verwendeten Beamviewkamera bei etwa  $40 \%$ . Aus Abbildung 6.9 geht hervor, wie mit kleiner werdender Verstimmung des Koppellasers die Linienverschiebung anwächst. Im Bereich weiter als etwa  $1000 \text{ MHz}$  außerhalb der Resonanz lässt sich die Linienverschiebung, wie man es vom dynamischen Stark-Effekt zwischen 2 optisch gekoppelten Niveaus erwarten würde, durch eine  $1/\delta\omega$ -Abhängigkeit annähern.

Abbildung 6.10 zeigt die Abhängigkeit der Linienverschiebung von  $v'_A = 178$ ,

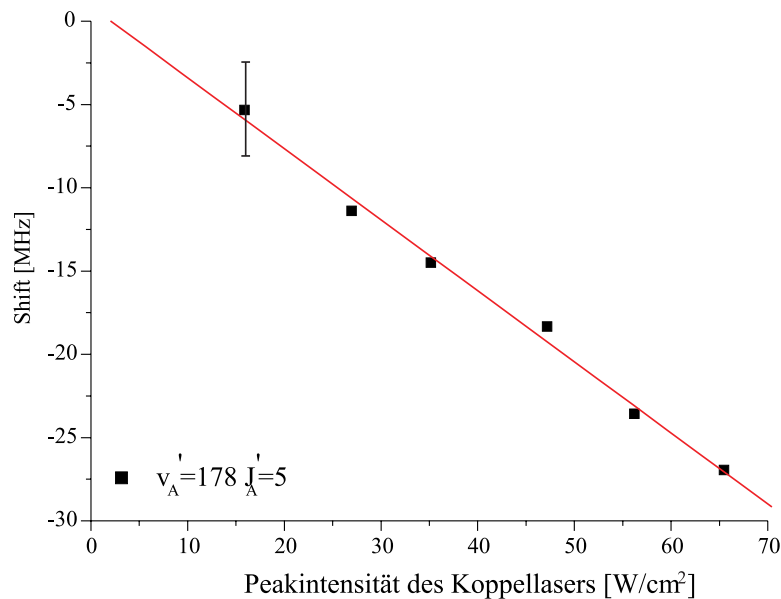


Abbildung 6.10: Intensitätsabhängigkeit der Linienverschiebung von  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 5$ . Der Koppellaser, ist relativ zum atomaren Übergang  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$   $0.0025 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 75 \text{ MHz}$  blau verstimmt ( $\delta\omega=2571 \text{ MHz}$ ).

$J'_A = 5$  von der Intensität des Koppellasers. Angegeben ist die Peakintensität des Koppellasers, d. h. die Intensität die sich auf den innersten der Hohlzylinder bezieht, die bei der Simulation des Laserstrahlprofils verwendet wurden. Die Laserfrequenz ist  $\Delta\omega = 0.0025 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 75 \text{ MHz}$  blau verstimmt relativ zum atomaren Übergang  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$ , was einem  $\delta\omega$  von  $2571 \text{ MHz}$  entspricht. Man beobachtet eine lineare Zunahme der Linienverschiebung mit der Intensität des Koppellasers. Die durchgezogene Linie ist eine Ausgleichsgerade an die gemessenen Verschiebungen. Die relative Unsicherheit der angegebenen Intensitäten beträgt etwa 5 % und wird durch den absoluten Fehler des verwendeten Powermeters bestimmt. Die absolute Laserintensität kann um bis zu 50% von den angegebenen Werten abweichen, ihre Unsicherheit wird durch die Auflösung der für die Bestimmung des Strahldurchmessers verwendeten CCD-Kamera bestimmt.

Neben den Linienverschiebungen asymptotischer Niveaus des A-Zustands, wurde auch der Effekt der Kopplung auf die Linienbreite der Niveaus untersucht. Hierauf wird im nächsten Kapitel in dem die Ergebnisse der Fouriergrid-Simulationen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden eingegangen.

### 6.2.3 Vergleich mit den Fouriergrid-Simulationen

Abbildung 6.11 zeigt Linienverschiebungen von  $\nu'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$  bei verschiedenen Verstimmungen des Koppellasers. Die ausgefüllten Quadrate sind die experimentellen Linienverschiebungen, die mit den im letzten Abschnitt beschriebenen Profifits aus den im Experiment bei einer Koppellaserintensität von  $73.9 \text{ W/cm}^2$  aufgenommenen Spektren gewonnen wurden. Die Kreise stellen simulierte Linienverschiebungen dar, die aus den reellen Fouriergrid-Simulationen aus Kapitel 3 stammen, und für eine Intensität des Koppellasers von  $75 \text{ W/cm}^2$  durchgeführt worden sind. Qualitativ kann die Simulation die beobachtete Abhängigkeit der Linienverschiebung von der Frequenz des Koppellasers sehr gut reproduzieren. Beim Vergleich der absoluten Verschiebungen, muss man jedoch beachten, dass die Unsicherheit bei der Festlegung der Laserintensität des Koppellasers mit etwa 40 % relativ groß ist, und daher ein gewisser Spielraum bei der Anpassung der Simulation an das Experiment vorhanden ist.

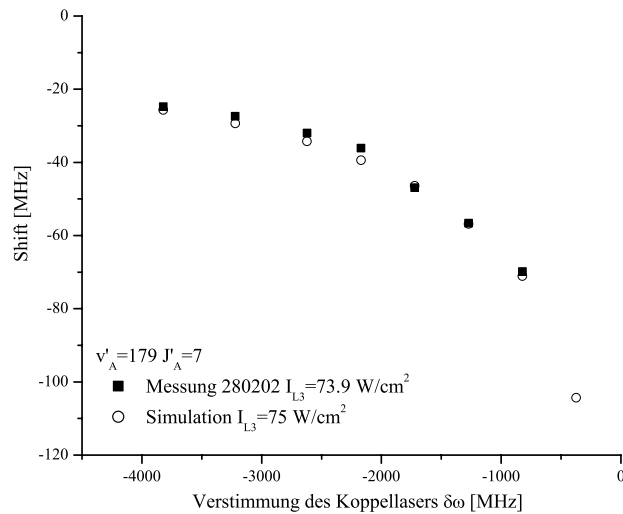


Abbildung 6.11: Vergleich der gemessenen Abhängigkeit der Linienverschiebung von  $\nu'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$  von der Verstimmung  $\delta\omega$  mit den Ergebnissen der Fouriergrid-Simulation aus Kapitel 3.  $\nu'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$  liegt in Abwesenheit des Koppelfeldes  $0.059(3)\text{cm}^{-1} \hat{=} 1769(90)$  MHz unterhalb der A-Zustandsasymptote. Die Intensität des Koppellasers lag im Experiment bei  $73.9 \text{ W/cm}^2$ , die Simulation wurde für  $75 \text{ W/cm}^2$  gerechnet. Die Unsicherheit der Fitergebnisse der experimentellen Linienverschiebungen liegt bei  $\pm 3$  MHz.

Ein weiterer Faktor, der beim quantitativen Vergleich der gemessenen mit den simulierten Linienverschiebungen beachtet werden muss, ist, dass für die Berechnung der Kopplungsstärke für die Fouriergrid-Simulation *ab initio*-Dipolmomente verwendet wurden, deren Unsicherheit bei etwa 5 % liegt.

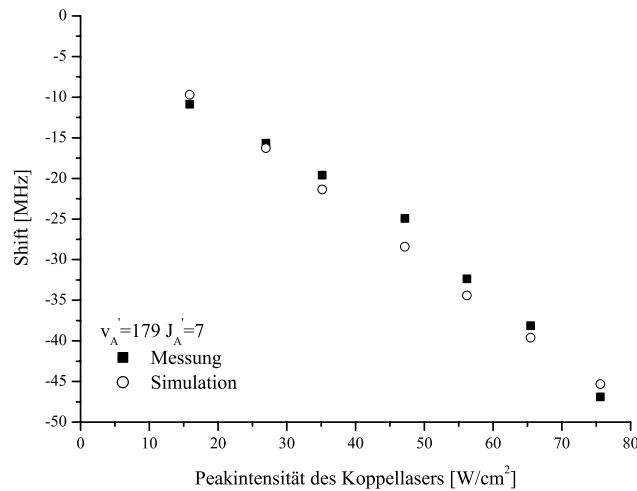


Abbildung 6.12: Vergleich der Intensitätsabhängigkeit der Linienverschiebung von  $v'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$  mit der Simulation aus Kapitel 3. Die Frequenz des Koppellasers ist relativ zum atomaren Übergang  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$   $0.0025 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 75 \text{ MHz}$  blau verstimmt ( $\delta\omega = 1694 \text{ MHz}$ ). Die Unsicherheit der Fitergebnisse der experimentellen Linienverschiebungen liegt bei  $\pm 3 \text{ MHz}$ .

Ein Vergleich der gemessenen Intensitätsabhängigkeit der Linienverschiebungen von  $v'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$  mit den durch die Fouriergrid-Simulation vorhergesagten Linienverschiebungen ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Der Koppellaser war jeweils  $0.0025 \text{ cm}^{-1}$  blau relativ zum atomaren  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$  Übergang verstimmt. Wie für  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 5$  in Abbildung 6.10 ist auch hier eine annähernd lineare Abhängigkeit des Lightshifts von der Koppellaserintensität zu erkennen, die sich im Rahmen der Unsicherheit bei der Festlegung der Linienverschiebungen mit den Ergebnissen aus der Simulation deckt.

Neben einer energetischen Verschiebung asymptotischer Niveaus kann der Koppellaser auch eine Verbreiterung der Niveaus verursachen. In dem Fall, dass  $\delta\omega$  für ein Niveau des A-Zustands positiv ist, liegt das betreffende Niveau im Dressed Molecule-Bild im Kontinuum oberhalb der Asymptote  $3s_{1/2} + 3d_{3/2}$ . Dies

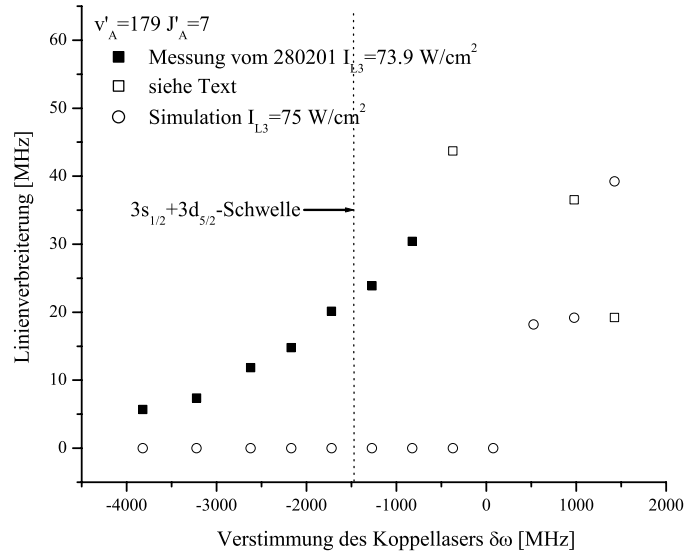


Abbildung 6.13: Vergleich der Abhängigkeit der Prädissoziationslinienbreite von  $v'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$  von der Verstimmung  $\delta\omega$  mit Ergebnissen der komplexen Fouriergrid-Simulation aus Kapitel 3.  $v'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$  liegt in Abwesenheit des Koppelfelds  $0.059(3)\text{cm}^{-1} \hat{=} 1769(80)$  MHz unterhalb der A-Zustandsasymptote. Die Intensität des Koppellasers lag im Experiment bei  $73.9 \text{ W/cm}^2$ , die Simulation wurde für  $75 \text{ W/cm}^2$  gerechnet. Gestrichelt ist die Verstimmung  $\delta\omega$  eingezeichnet, ab der Prädissoziation über die  $3s_{1/2} + 3d_{5/2}$ -Asymptote energetisch erlaubt ist. Die Unsicherheit der Fitergebnisse für die Linienverbreiterung liegt bei  $\pm 3$  MHz.

führt zu einer Verringerung der Lebensdauer des Vibrationsniveaus und damit zu einer Vergrößerung der Linienbreite. Die im Experiment beobachtete Linienverbreiterung von  $v'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$  ist in Abbildung 6.13 in Abhängigkeit von der Verstimmung  $\delta\omega$  des Koppellasers angegeben. Die ausgefüllten Quadrate stellen die Differenz aus den Linienbreiten mit und ohne Koppellaser dar. Dabei beträgt die Unsicherheit, mit der einzelne Linienbreiten bestimmt werden können, weniger als 2 MHz, so dass die Unsicherheit des Linienbreitenzuwachses bei unter 3 MHz liegen sollte. Schon bei großen Verstimmungen  $\delta\omega \approx 3.9$  GHz erkennt man, dass die manipulierten Linien etwa 6 MHz breiter als ohne Koppellaser sind. Verringert man die Verstimmung, so nimmt die Breite deutlich zu, was dazu führt, dass sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Spektren verschlechtert und da-



her die Linienprofilfits, mit denen die Linienverschiebungen und -verbreiterungen bestimmt werden, die im Experiment beobachteten verschobenen Strukturen immer schlechter reproduzieren können. Die Unsicherheit der Linienbreiten, die mit nichtausgefüllten Quadraten dargestellt sind, liegt bei etwa 10 MHz. Für den Fall, dass der Koppellaser resonant zum Übergang von  $v'_A = 179$ ,  $J'_A = 7$  zur Asymptote ist, d. h. wenn  $\delta\omega = 0$  MHz ist, haben die im Experiment bestimmten Linienbreiten ein Maximum. Verstimmt man den Laser weiter blau, so nimmt die Linienbreite wieder ab. Dies erfolgt steiler als der Anstieg im rotverstimmtten Bereich.

Die Linienbreiten aus der Fouriergrid-Simulation sind in Abbildung 6.13 als Kreise dargestellt. Sie können die im Experiment beobachteten Linienbreiten nicht reproduzieren. Solange die Frequenz des Koppellasers in den Bereich unterhalb der Asymptote  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$  koppelt, ist eine Prädissoziation aus energetischen Gründen verboten und es wird keine Linienverbreiterung vorhergesagt. Erst wenn  $\delta\omega$  positiv ist und der Koppellaser in den Bereich oberhalb der Asymptote  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$  stimulieren kann, setzt nach der Fouriergrid-Simulation die Prädissoziation ein. Die vorhergesagten Linienbreiten nehmen mit wachsender Blauverstimmung weiter zu.

Der Vergleich der Fouriergrid-Simulationen mit den Experimenten zeigt, dass die Annahme, auf der die Simulation basiert, dass die Kopplung im Wesentlichen an zwei elektronische Potentiale an der Asymptote  $3s + 3d$  erfolgt, die beide zur Hyperfeinasymptote  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$  laufen, zwar geeignet ist, um die Frequenz- und Intensitätsabhängigkeit der Linienverschiebungen für eine Rotverstimmung  $\delta\omega$ , die größer als 1 GHz ist, vorherzusagen, jedoch nicht in der Lage ist, die beobachteten Linienverbreiterungen zu erklären. Hierzu muss man zwei weitere Effekte berücksichtigen, die wegen mangelndem Arbeitsspeicher der verwendeten PCs nicht ohne weiteres in das zur Beschreibung von Energieverschiebungen verwendete 6-Kanal-Modell integriert werden können.

In Abschnitt 3.2 wurden die Auswirkungen der Fein- und Hyperfeinstruktur auf den Potentialverlauf an der Asymptote  $3s + 3d$  diskutiert. Abbildung 3.3 zeigt, wie die Feinstruktur asymptotisch den  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand an einen  $^3\Pi_g$ -Zustand koppelt. Das Resultat der Kopplung sind zwei sich abstoßende  $0_g$ -Zustände, von denen einer an die obere  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$ -Asymptote läuft, an die vom A-Zustand aus dipolerlaubt gekoppelt werden kann. Der andere  $0_g$ -Zustand läuft zur Asymp-

tote  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$ , weshalb er vom A-Zustand aus nicht in einem Dipolübergang erreicht werden kann. Beide  $0_g$ -Zustände sind durch die Feinstruktur stark gekoppelt, so dass die Eigenzustände des Potentials, das zur oberen Feinstrukturasymptote läuft, oberhalb der Dissoziationsgrenze  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$  über die Kopplung an das untere Potential prädissoziieren können, was zu einer Verkürzung der Lebensdauer der Vibrationsniveaus führt. Koppelt also der Koppellaser Niveaus an der Asymptote des A-Zustands an den  $0_g(3/2)$ -Zustand an der  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$ -Asymptote, so ist, auch wenn die Frequenz des Koppellasers nur ausreicht, um in den Bereich zwischen den beiden Feinstrukturasymptoten zu gelangen, damit zu rechnen, dass der A-Zustand über die  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$ -Asymptote prädissoziieren kann und die Breite der manipulierten Vibrationsniveaus sich vergrößert. Die Kopplung vom A-Zustand an die obere Asymptote ist am effektivsten, wenn der Koppellaser ein Vibrationsniveau des A-Zustands resonant an die  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$ -Asymptote koppelt. Hierdurch hat auch die Linienbreite in diesem Fall ein Maximum hat.

Derselbe Mechanismus, der bei der Kopplung an den  $0_g(3/2)$ -Zustand zu einer Prädissoziation führt, liefert auch eine Linienverbreiterung, wenn der Koppellaser an den  $1_g(3/2)$ -Zustand koppelt. Dieser ist, wie aus Abbildung 3.3 hervorgeht, durch die Feinstruktur an zwei weitere  $1_g$ -Zustände gekoppelt, die beide zur unteren  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$ -Asymptote laufen, so dass auch er im Bereich oberhalb dieser Asymptote Prädissoziation zeigen wird. Die feinstrukturbedingte Prädissoziation der Zustände an der oberen Asymptote ist eine mögliche Erklärung für die durch den Koppellaser verursachten Linienverbreiterungen. Mit ihr kann man erklären, weshalb bereits eine Linienverbreiterung auftritt, wenn der Koppellaser ein Niveau des A-Zustands in den Bereich zwischen den Feinstrukturasymptoten  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$  und  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{3/2}$  koppelt. In Abbildung 6.13 ist die Lage der niederenergetischeren  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$ -Asymptote, die die Schwelle für die feinstrukturbedingte Prädissoziation darstellt, als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Wie aus Abbildung 6.13 zu erkennen ist, tritt bereits bei Verstimmungen des Koppellasers, die mehr als doppelt so groß wie die Feinstrukturaufspaltung an der Asymptote  $3s + 3d$  sind, eine deutliche Linienverbreiterung auf. Den Grund hierfür kann man aus der Form des  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustands ableiten. In Abbildung 6.14 sind mehrere elektronische Zustände, die die Symmetrie  $^1\Sigma_g^+$  haben, dargestellt. Sie stammen aus *ab initio*-Rechnungen von Magnier et. al [Mag93]. Die Potenti-

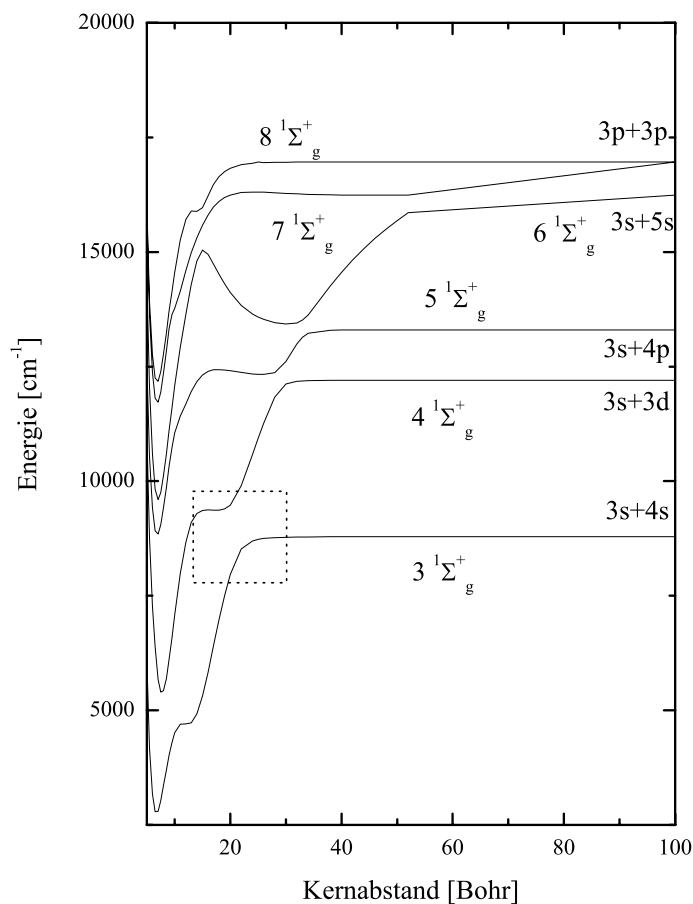


Abbildung 6.14: *Ab initio*-Potentialkurven mit  $1\Sigma_g^+$ -Symmetrie in einem Kernabstandsbereich von 5-100 Bohr. Energieursprung ist die Asymptote  $3s + 3p$  [Mag93].

alform der gezeigten Zustände wird durch das Durchkreuzen eines ionischen Zustands bestimmt. In dem durch die gestrichelte Box markierten Bereich erkennt man, wie der  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand und der  $3^1\Sigma_g^+$ -Zustand, der zur  $3s + 4s$ -Asymptote läuft, sich vermeiden kreuzen. Der Abstand der beiden Potentiale ist im Bereich der Kreuzung mit etwa  $600 \text{ cm}^{-1}$  relativ groß. Da die Kreuzung jedoch sehr steil verläuft besteht trotzdem die Möglichkeit, dass Niveaus des  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustands, die energetisch höher als der Kreuzungsbereich liegen, durch die Kopplung zwischen  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand und  $3^1\Sigma_g^+$ -Zustand über die  $3s + 4s$ -Asymptote prädissoziieren können und daher eine größere Linienbreite zeigen, als man aus der Le-

bensdauer der Natrium 3d-Niveaus für den  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand erwarten würde. Eine ähnliche Kopplung führt zur Prädissoziation des äußeren Minimums des  $6^1\Sigma_g^+$ -Zustands über den  $5^1\Sigma_g^+$ -Zustand zur Asymptote  $3s + 4p$  [Laue02]. Koppelt der in unserem Lightshiftexperiment verwendete Manipulationslaser asymptotische Vibrationsniveaus des A-Zustands an den  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand, bzw. im langreichweitigen Kernabstandsbereich an den  $0_g(3/2)$ -Zustand, so können auch sie über die Asymptote des  $3^1\Sigma_g^+$ -Zustands prädissoziieren. Dies kann auch bei Kopplung in einen Bereich, der energetisch unterhalb der  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$ -Asymptote liegt, zu einer Linienverbreiterung führen.

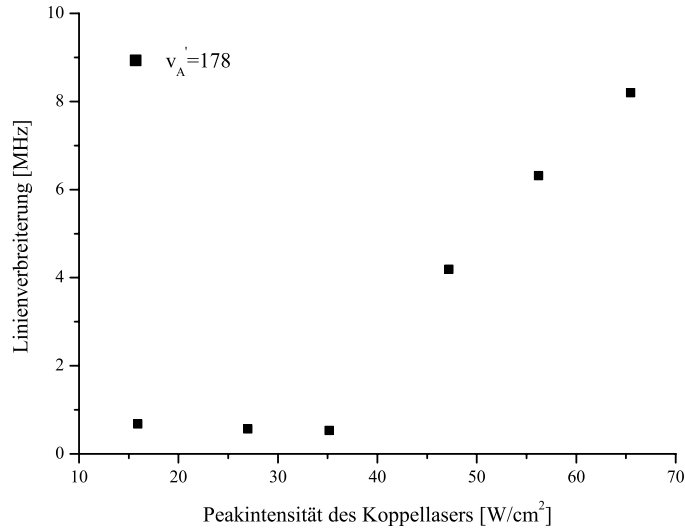


Abbildung 6.15: Intensitätsabhängigkeit der laserinduzierten Linienverbreiterung von  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 5, 7$ . Der Koppellaser ist relativ zum atomaren Übergang  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$   $0.0025 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 75 \text{ MHz}$  blau verstimmt und koppelt in einen Bereich, der energetisch unterhalb der  $3^2s_{1/2} + 3^2d_{5/2}$ -Asymptote liegt. Die Unsicherheit der Fitergebnisse für die Linienverbreiterung liegt bei  $\pm 3 \text{ MHz}$ .

In Abbildung 6.15 ist gezeigt, wie sich die Breite von  $v'_A = 178$ ,  $J'_A = 5, 7$  in Abhängigkeit der Laserintensität des Koppellasers ändert. Der Koppellaser ist relativ zum atomaren Übergang  $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$   $0.0025 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 75 \text{ MHz}$  blau verstimmt und koppelt daher  $v'_A = 178$  in einen Bereich, der energetisch unterhalb der  $3^2s_{1/2}(f = 1) + 3^2d_{5/2}$ -Asymptote liegt. Es kann deshalb nur eine Prädissoziation über den  $3^1\Sigma_g^+$ -Zustand erwartet werden. Man erkennt, wie die Linienbreite

oberhalb einer Intensität von etwa  $40 \text{ W/cm}^2$  beginnt, merklich anzuwachsen. Der Anstieg scheint dabei linear in der Laserintensität des Koppellasers zu sein. Das schwellenähnliche Verhalten deutet auf einen Sättigungseffekt hin.

Um abschätzen zu können, welcher der beiden Verbreiterungseffekte maßgeblich für die im A-Zustand beobachtete Linienverbreiterung bei Kopplung an die  $3s + 3d$ -Asymptote verantwortlich ist, wäre es sehr hilfreich, über die in Kapitel 6.1 durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen hinaus, weitere gebundene Niveaus zu suchen. Dabei wäre interessant herauszufinden, ob alle Niveaus im Bereich der Asymptote dieselben Breiten aufweisen, oder ob eine  $v$ - und  $J$ -Variation beobachtet werden kann.

### 6.3 Optische Manipulation asymptotischer Strukturen im Bereich der Grundzustandsasymptoten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des ersten in Kapitel 4.3 beschriebenen Experiments zur optischen Manipulation an der Asymptote des Grundzustands vorgestellt. In Abbildung 6.16 ist dazu ein Spektrum des Bereichs zwischen den Grundzustandshyperfeinasymptoten dargestellt, das über das Zwischenniveau  $v'_A = 139, J'_A = 1$  im A-Zustand aufgenommen wurde. Wie aus dem in Abbildung 4.3 gezeigten Anregungsschema hervorgeht, wird im Unterschied zu den in Kapitel 5.4 gezeigten Spektren neben den beiden Lasern L2 und L3, die für die Spektroskopie im Bereich der Grundzustandsasymptote verwendet werden, ein weiterer Laser L4, der in seiner Frequenz auf den Übergang von der Shape-Resonanz  $v''_X = 65, l = 2$  zum Vibrationsniveau  $v'_A = 142, J'_A = 1$  stabilisiert ist, in der zweiten Wechselwirkungszone mit den Spektroskopielasern überlagert. Die Intensität von L4 betrug etwa  $I_{L4} = 73 \text{ W/cm}^2$ . Zur Detektion des Effekts der durch L4 verursachten Kopplung wurde wie in den Experimenten an der Asymptote des A-Zustands der Koppellaser (L4) gechoppt und dann mit einem Lock-In-Schalter das Spektrum mit und ohne Koppellaser synchron aufgenommen.

Das schwarze Spektrum wurde in Abwesenheit des Koppellasers aufgenommen. Die relativ flache Flanke auf der niederfrequenten Seite von  $v''_X = 65, l = 0$

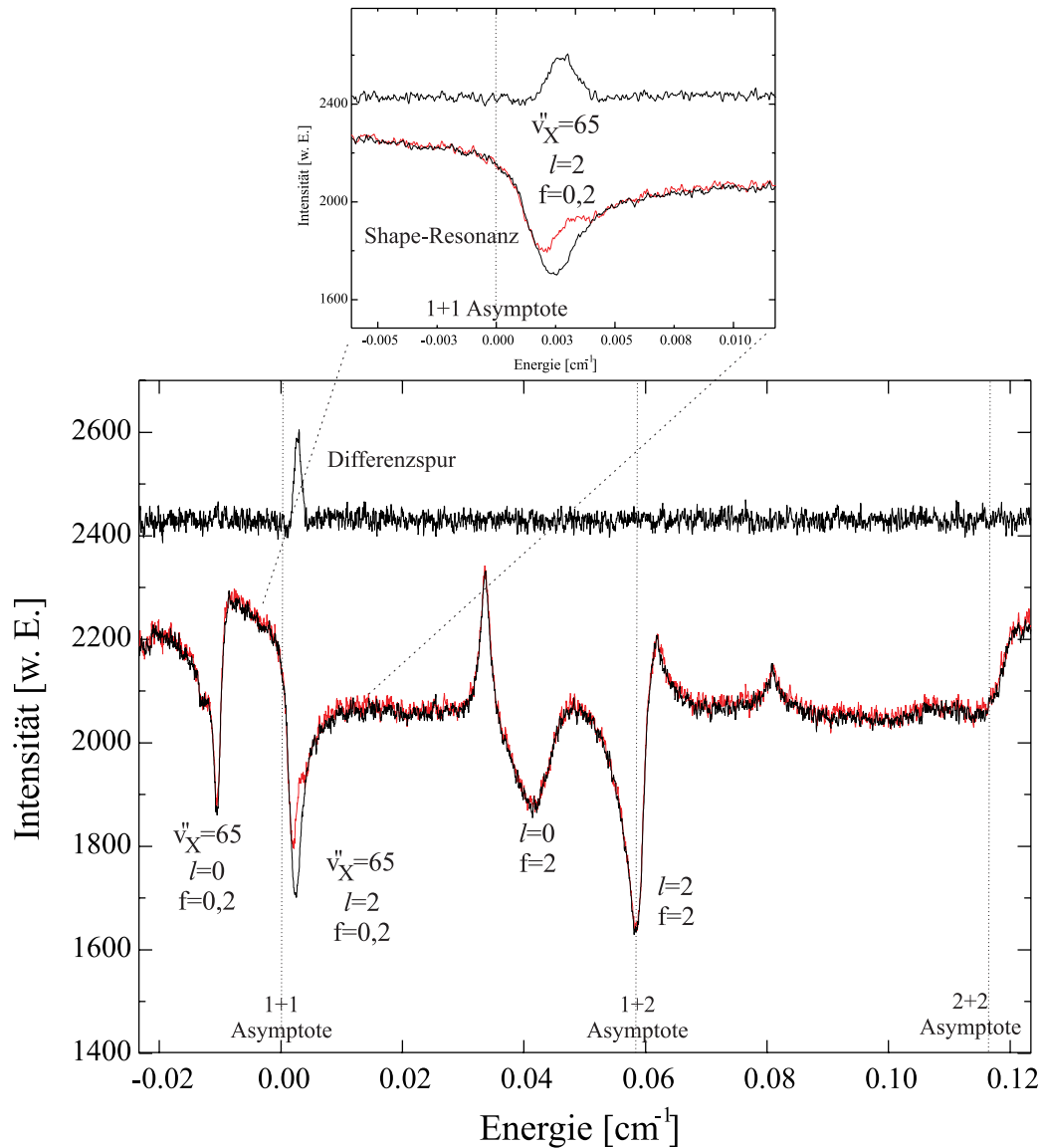


Abbildung 6.16: Optische Manipulation an der Grundzustandsasymptote: Manipulationslaser L4 ist resonant zu einem Übergang von der Shape Resonanz  $v_X'' = 65$ ,  $l = 2$  nach  $v_A = 142$ ,  $J_A = 1$ . Die Intensität von L4 beträgt  $I_{L4} = 73\text{W}/\text{cm}^2$ . Das schwarze Spektrum wurde bei ausgeschaltetem Koppellaser aufgenommen, das rote bei eingeschaltetem. Zusätzlich ist die Differenz zwischen beiden dargestellt.

und der abfallende Untergrund unterhalb der 1+1-Asymptote resultieren aus einer Verstimmung von L2 von etwa 5 MHz gegenüber der Resonanz zum A-Zustandsniveau. Das rote Spektrum wurde aufgenommen während der Koppella-

ser eingeschaltet war. Vergleicht man beide, so kann man direkt auf dem Minimum der Shape Resonanz einen Unterschied erkennen. Im Spektrum mit eingeschaltetem Koppellaser scheint eine „Ecke“ auf der höherfrequenten Seite des Peaks der Shape-Resonanz zu fehlen. Besonders gut erkennt man diesen Unterschied zwischen beiden Spektren in der zweiten schwarzen Spur, die die Differenz der beiden Spektren mit und ohne Koppellaser zeigt. Sie zeigt sehr deutlich, dass der Effekt von L4 wirklich nur auf der Shape-Resonanz sichtbar ist, die er resonant an das Vibrationsniveau im A-Zustand koppelt. Das letzte gebundene Vibrationsniveau  $v''_X = 65, l = 0$ , für das L4 gegenüber der Resonanzfrequenz zum A-Zustand etwa 380 MHz bzw.  $0.0124 \text{ cm}^{-1}$  verstimmt ist, ist bei der erreichten Empfindlichkeit scheinbar unbeeinflusst.

Dies ist ein bedeutender Unterschied zur optischen Kopplung asymptotischer Vibrationsniveaus des A-Zustands an die Asymptote  $3s + 3d$ . Die dort untersuchten Vibrationsniveaus haben äußere Umkehrpunkte bei Kernabständen, in denen die erreichbaren Molekülzustände an der Asymptote  $3s + 3d$  einen sehr flachen Potentialverlauf haben und keine gebundenen Vibrationsniveaus mehr existieren. Der Koppellaser koppelt daher an Kontinuumszustände oberhalb der Asymptote. Bei dem in diesem Abschnitt vorgestellten Experiment ist die Situation umgekehrt: Der langreichweitige Potentialverlauf eines Alkali-Grundzustandsdimers wird durch die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche wie  $1/R^6$  mit dem Kernabstand abnimmt, bestimmt. Das letzte gebundene Vibrationsniveau  $v''_X = 65, l = 0$  bzw. die untersuchte Shape-Resonanz  $v''_X = 65, l = 2$  erreichen „nur“ äußere Umkehrpunkte ihrer Vibrationsbewegung um 25-30 Å. Der asymptotische Potentialverlauf des A-Zustands wird durch die langreichweitigere resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt, die sich wie  $1/R^3$  verhält. Bei einem Kernabstand von 25-30 Å ist man energetisch noch deutlich von der Asymptote entfernt. Der Vibrationsabstand beträgt in diesem Bereich etwa  $3 \text{ cm}^{-1}$ , der Rotationsabstand  $J'_A = 1 \rightarrow J'_A = 3$  etwa  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ , so dass der Koppellaser nur an ein rovibronisches Niveau resonant koppelt. Dies erklärt, warum der Effekt des Koppellasers nur an der Shape-Resonanz zu beobachten ist, welche resonant an das Niveau im A-Zustand gekoppelt wird. Für das letzte echt gebundene Vibrationsniveau  $v''_X = 65, l = 0$  ist der Koppellaser zu weit offresonant (380 MHz), um mit unserer experimentellen Empfindlichkeit noch einen Effekt zu messen. Dies stellt einen Unterschied zum Lightshiftexperiment an der Asymptote des

A-Zustands dar. Bei ähnlichen Verstimmungen  $\delta\omega$  konnte ein deutlicher Effekt der Kopplung an die Kontinuumszustände an der Asymptote  $3s + 3d$  beobachtet werden. Die optische Kopplung zu einem einzelnen gebundenen Niveau ist trotz optimal gewähltem Franck-Condon-Überlapp und ähnlichem Dipolmoment weniger effektiv als die Kopplung an die Summe der Kontinuumszustände insgesamt. Die Untersuchung einer optischen Kopplung langreichweitiger Grundzustandsniveaus in den asymptotischen Bereich des A-Zustands ist in unserem Molekülstrahl nicht möglich, da durch die Fluoreszenz der im Strahl vorhandenen Na-3s-Atome die zur Detektion verwendete Fluoreszenz aus dem A-Zustand, welche nahe der atomaren Fluoreszenz liegt, überdeckt werden würde.

Es erscheint daher nicht sinnvoll, wie bei den Untersuchungen an der Asymptote des A-Zustands, gleichzeitig mehrere Strukturen zu untersuchen. Ein weiterer experimenteller Nachteil, den man gegenüber dem Experiment im A-Zustand zu bekämpfen hat, ist, dass der Koppellaser in seiner Frequenz dicht an der Frequenz der Fluoreszenz aus dem A-Zustand liegt, die zur Detektion genutzt wird. Es ist daher nicht möglich, sein Streulicht durch Farbgläser oder dichroitische Filter zu unterdrücken, was zu einem erhöhten Untergrund führt und daher lange Mittelungszeiten erfordert. Das in 6.16 gezeigte Spektrum wurde über einen Zeitraum von anderthalb Stunden aufgenommen. Erschwert werden solch lange Messungen dadurch, dass die Wahrscheinlichkeit, dass einer der Farbstofflaser in der Frequenz verspringt, hoch ist. Um den Koppellaser auf die Resonanz zu stellen, ist es notwendig, L2 vom für die Spektroskopie verwendeten Zwischenniveau auf die Resonanz zu dem A-Zustandsniveau zu stellen, an welches gekoppelt werden soll. Aus diesen technischen Gründen sind wir dazu übergegangen, anstatt den Effekt einer nahresonanten Kopplung direkt an Strukturen im Bereich der Grundzustandsasymptoten zu untersuchen, besser den Effekt der Kopplung auf das A-Zustands-Niveau, an das das asymptotische Grundzustandsniveau gekoppelt wird, zu untersuchen. Die hierzu durchgeführten Messungen werden im folgenden Abschnitt 6.4 dargestellt.



## 6.4 Kopplung des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an asymptotische Grundzustandsniveaus

Das Anregungs- und Manipulationsschema, mit dem der Effekt einer Kopplung von Vibrationsniveaus im A-Zustand an asymptotische Grundzustandsniveaus auf die Niveaus im A-Zustand untersucht wurde, ist ebenfalls in Abschnitt 4.3 vorgestellt worden. Es ist technisch weniger aufwendig als der Nachweis über Grundzustandsniveaus, da lediglich 3 Farbstofflaser verwendet werden. Aus der Veränderung der Linienprofile der Niveaus im A-Zustand sollte es dennoch möglich sein, dieselben Informationen über die Kopplung zu gewinnen, wie wenn man den Effekt auf das Grundzustandsniveau probt.

In Abbildung 6.17 a)-e) ist eine Serie von Spektren dargestellt, die den Effekt der optischen Kopplung des Vibrationsniveaus  $v'_A = 120, J'_A = 1$  im A-Zustand an das vorletzte gebundene Niveau  $v''_X = 64, l = 0$  des  $X^1\Sigma_g^+$ -Niveaus in Abhängigkeit der Verstimmung des Koppellasers gegenüber der Resonanzfrequenz des Übergangs zeigt. Die Intensität des Koppellasers lag in allen Registrierungen bei etwa  $290 \text{ W/cm}^2$ . Dargestellt sind jeweils drei unterschiedliche Spektren: Im unteren ist der Koppellaser durch den Chopper geblockt, während er im mittleren eingeschaltet ist. Die obere, gepunktete Spur ist das Differenzsignal zwischen dem Signal mit und ohne Koppellaser. In Bild c) ist die Laserfrequenz resonant zum Koppellaserübergang. Die Resonanzfrequenz wurde dabei dadurch bestimmt, dass L2 auf den Nachweisübergang  $v_X = 29, J_X = 0 \rightarrow v''_A = 120, J'_A = 1$  stabilisiert und dann L3 gescannt wurde, um den Koppelübergang  $v'_A = 120, J'_A = 1 \rightarrow v''_X = 64, l = 0, f = 2$  zu finden. Anschließend wurde L3 auf eine der jodstabilisierten Cavities gelockt, die in Abschnitt 4.4.3 beschrieben sind. Die Unsicherheit, mit der die Frequenz des Koppelübergangs so getroffen werden kann, liegt bei etwa 5 MHz. Eine präzise Verstimmung des Koppellasers gegenüber der Resonanzfrequenz ist über die Frequenz des akustooptischen Modulators der Koppelcavity möglich.

Auffällig ist, dass, obwohl der Koppellaser in Spektrum c) resonant ist, die Aufspaltung von  $v'_A = 120, J'_A = 1$ , die beim Scannen von L2 beobachtet werden kann, nicht symmetrisch ist, sondern die Linie auf der niederfrequenten Seite deutlich breiter ist als auf der höherfrequenten. Es erscheinen drei angedeutete Minima in der niederfrequenten Flanke. An der Position der unverschobenen Li-

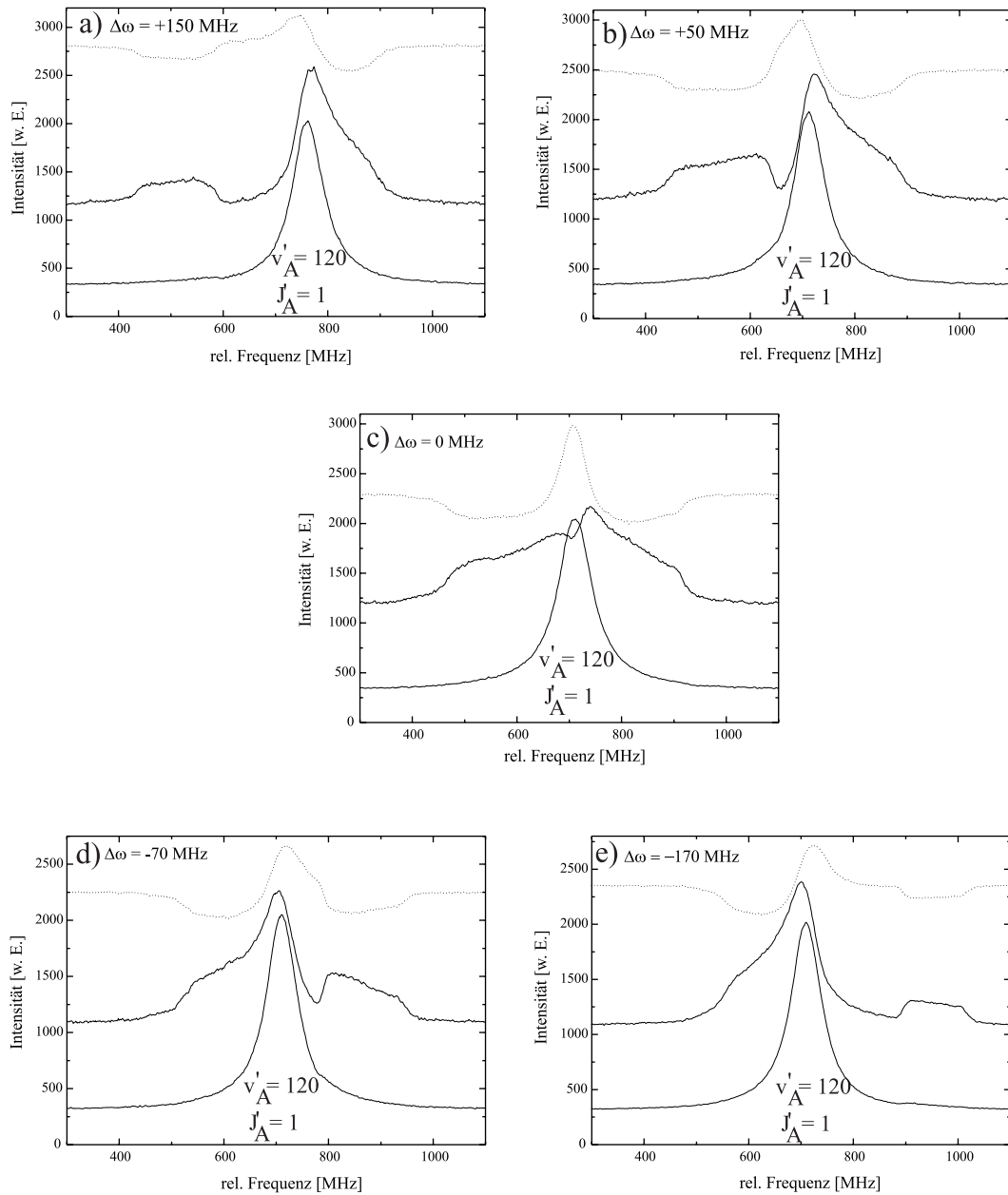


Abbildung 6.17: Abhängigkeit der Kopplung von  $v''_X = 64, l = 0, f = 2$  an  $v'_A = 120, J'_A = 1$  von der Verstimmung des Koppellasers gegenüber der Resonanzfrequenz des Übergangs  $v'_A = 120, J'_A = 1 \rightarrow v''_X = 64, l = 0, f = 2$ . Die Intensität des Koppellasers lag in allen Registrierungen bei etwa  $290 \text{ W/cm}^2$ . Der Spektroskopielaser L2 scannt über die R0-Linie der (120-29)-Bande. Die untere durchgezogene Spur ist das unmanipulierte Spektrum. Im mittleren Spektrum ist der Koppellaser eingeschaltet, die gepunktete Kurve ist die Differenz zwischen manipuliertem und unmanipuliertem Spektrum.

nie ist ein ausgeprägtes Minimum zu erkennen. Verstimmt man den Laser blau gegenüber der Frequenz des Koppelübergangs (Spektrum a) + b)), so kann man erkennen, wie das Minimum, zu niedrigeren Frequenzen hin verschiebt und dabei deutlich an Breite gewinnt. Eine relativ breite Struktur, die sich offensichtlich aus mehreren Linien zusammensetzt, schiebt in Richtung niedriger Frequenzen. Auf der hochfrequenten Seite erkennt man, wie mit wachsender Blauverstimmung die Flanke der Linie immer steiler wird, eine Schulter bleibt jedoch deutlich zu erkennen. Verstimmt man den Koppellaser rot gegenüber dem Koppelübergang, so ergibt sich fast eine gespiegelte Situation: Auf der hochfrequenten Seite schiebt eine breite Linie mit wachsender Verstimmung zu größeren Energien, gleichzeitig wird die niederfrequente Flanke steiler, wobei eine Schulter erhalten bleibt. Zu ähnlichen Linienprofilen wie den gezeigten kann es auch in dopplerverbreiterten Medien in einem  $\Lambda$ -förmigen Pump-Probe-Schema kommen. Die gezeigte Abhängigkeit der Linienprofile von der Frequenz beruht jedoch nicht auf dem Dopplereffekt. Durch das hohe Kollimationsverhältnis des Molekülstrahls liegt die Restdopplerbreite bei unter 5 MHz. Der Winkel zwischen beiden Laserstrahlen liegt unterhalb von 2 mrad, die Abweichung von der Senkrechtgeometrie zwischen Molekülstrahl und den Laserstrahlen unter 5 mrad.

In den Spektren 6.18 a) - c) ist die Abhängigkeit des Effekts einer Kopplung von  $v_X'' = 65, l = 0$  an  $v_A' = 139, J_A' = 1$  von der Laserintensität dargestellt. L3 wurde mit einer Unsicherheit von etwa 5 MHz auf den Koppelübergang stabilisiert. Wie bei der Kopplung an das vorletzte Vibrationsniveau erkennt man auch bei der Kopplung ans letzte Vibrationsniveau des Singulettgrundzustands eine Aufspaltung in mehrere Einzellinien. Trotz resonantem Koppellaserfeld ist die aufgespaltene Struktur asymmetrisch. Die niederfrequente Flanke ist deutlich stärker verbreitert als die höherfrequente und hat daher eine niedrigere Intensität. Mit abnehmender Laserintensität nimmt die Breite beider Linien ab. Der Dip in der Mitte zwischen beiden Linien wird deutlich ausgeprägter. Er liegt jedoch bei allen drei Intensitäten nicht direkt an der Position der unverschobenen Linie, sondern ist zu niedrigen Frequenzen verschoben. Zusätzlich kann man im Spektrum b) und c) im Fuß der niederfrequenten Seite eine schwache, „frei stehende“ Linie beobachten.

Vergleicht man die Spektren aus Abbildung 6.17 c) und 6.18 a), in beiden hat der Koppellaser eine ähnliche Intensität und ist resonant zum Koppelübergang,

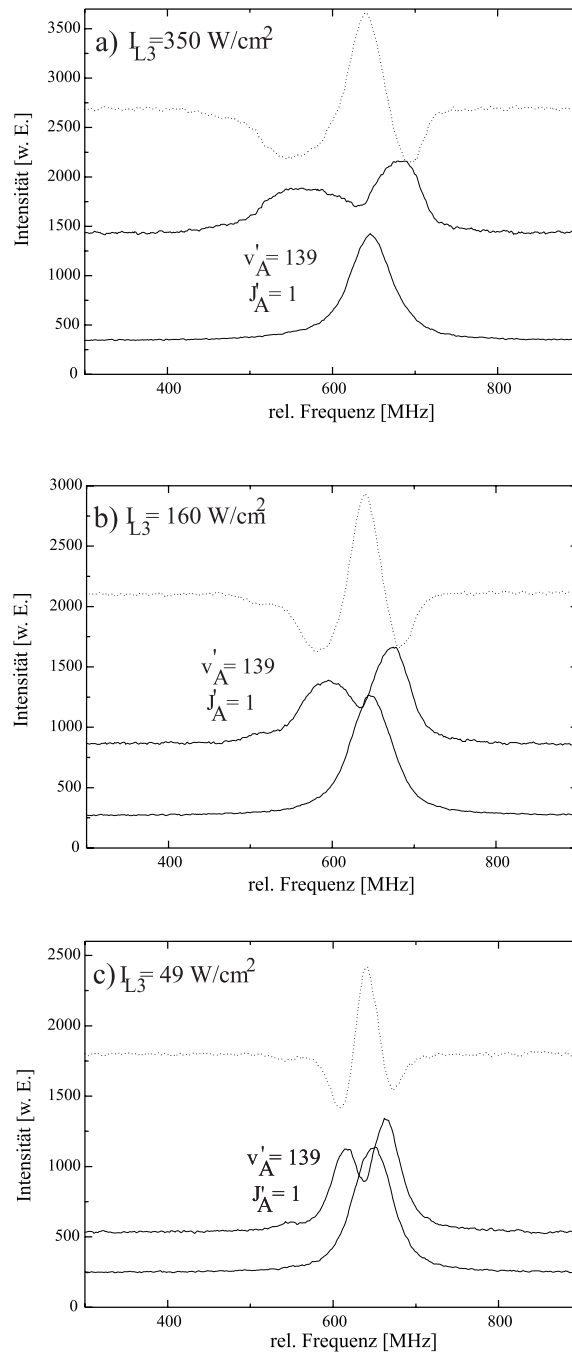


Abbildung 6.18: Intensitätsabhängigkeit der Kopplung von  $v''_X = 65, l = 0, f = 2$  an  $v'_A = 139, J'_A = 1$ . Die Laserfrequenz des Manipulationslasers L3 ist jeweils mit einer Unsicherheit von 5 MHz auf die Übergangsfrequenz  $v'_A = 139, J'_A = 1 \rightarrow v''_X = 65, l = 0, f = 2$  stabilisiert. Der Spektroskopielaser L2 scannt über die R0-Linie der (139-29)-Bande. Angegeben ist jeweils die Peakintensität des fokussierten Koppellasers. Die untere durchgezogene Spur ist das unmanipulierte Spektrum. Im mittleren Spektrum ist der Koppellaser eingeschaltet, die gepunktete Kurve ist die Differenz zwischen manipuliertem und unmanipuliertem Spektrum.

so erkennt man einen deutlichen Unterschied der manipulierten Linienprofile. In 6.17 c) ist der Rückgang der Fluoreszenz an der ursprünglichen Linienposition weniger ausgeprägt als in 6.18 a). Dafür zeigen die äußeren Flanken der Linie eine Struktur, die sehr deutlich zeigt, dass sich die verschobene Linie aus mehreren Einzellinien zusammensetzt. Die Unterschiede in den Linienprofilen sind wahrscheinlich auf zwei Effekte zurückzuführen. In 6.17 c) wurde an  $\nu_X'' = 64$  gekoppelt, bei welchem der Singulettcharakter noch deutlich überwiegt. In 6.18 a) wurde dagegen an  $\nu_X'' = 65$ , das letzte gebundene Singulettniveau, gekoppelt. Dieses Niveau hat schon eine deutliche (40 %) Triplettbeimischung, wodurch das Dipolmoment für die Kopplung beeinflusst wird. Darüber hinaus wurde in beiden Spektren die Koppellaserfrequenz dann als resonant betrachtet, wenn der Koppellaser das A-Zustandsniveau resonant an das jeweilige  $f = 2$ -Hyperfeinniveau im Grundzustand koppelt. Zu beiden Vibrationsniveaus existiert jedoch auf der niederenergetischen Seite eine weitere Hyperfeinkomponente  $f = 0$ . Im Fall von  $\nu_X'' = 64$  liegt sie etwa 150 MHz niedriger als die  $f = 2$ -Komponente, für  $\nu_X'' = 65$  jedoch nur 75 MHz. Beide Hyperfeinkomponenten  $f = 0, 2$  führen jeweils zu einem Effekt auf das Profil des A-Zustandsniveaus. Die Verstimmung des Koppellasers für die  $f = 0$ -Komponente unterscheidet sich für die Kopplung an  $\nu_X'' = 64$  gegenüber der jeweils angegebenen um -150 MHz, für  $\nu_X'' = 65$  um -75 MHz.

Neben den gezeigten Spektren, in den das A-Zustands-Niveau an die letzten gebundenen Singulett-niveaus gekoppelt wurde, wurde ebenfalls untersucht, welchen Effekt eine Kopplung an Shape- und Feshbach-Resonanzen zwischen den Grundzustandsasymptoten liefert. Es zeigte sich, dass die Ankopplung an die Shape-Resonanz  $\nu_x'' = 65, l = 2$  bereits deutlich schwächer ist als an das letzte gebundene Niveau. Stellt man die Laserfrequenz von L3 resonant zu einer der Feshbach-Resonanzen zwischen den Grundzustandsasymptoten ein, so beobachtet man als Effekt im A-Zustand lediglich eine Linienverbreiterung von einigen MHz aber keine erkennbare Änderung der Linienform.

### **Interpretation der beobachteten Linienprofile**

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente zur Untersuchung der Kopplung einzelner rovibronischer Niveaus des A-Zustands an die letzten Singulett-niveaus an der Grundzustandsasymptote unterscheiden sich von den in Abschnitt 6.2 vorgestellten Lightshiftexperimenten dadurch, dass die Kopplung auf einem

Molekülübergang erfolgt und so nur eine kleine Anzahl von Niveaus miteinander verkoppelt werden. Durch diese beschränkte Anzahl der verkoppelten Zustände kann man für die Interpretation der beobachteten Linienaufspaltungen die Beiträge aller relevanten Kopplungen einzeln berücksichtigen. Die Beschreibung der Kopplung muss dabei berücksichtigen, dass das Niveau im A-Zustand, an welches gekoppelt wird, so tief gebunden ist, dass es sich am besten im Hundschen Kopplungsfall a) beschreiben lässt. Anders als bei direkt unter der Asymptote liegenden Niveaus ist keine Aufspaltung nach  $I$  oder  $F$ , die durch die Hyperfeinstruktur hervorgerufen wird, zu beobachten. In der Nähe der Grundzustandsasymptote, ist die Hyperfeinwechselwirkung gegenüber der van der Waals Wechselwirkung nicht mehr zu vernachlässigen. Beide Atome sind nur noch schwach gebunden und die molekularen Drehimpulse entkoppeln von der Molekülachse. Das Molekül lässt sich daher am besten im Hundschen Kopplungsfall e) beschreiben. Für Niveaus mit Drehimpuls  $l = 0$ , existieren sowohl für  $v_X'' = 64$  als auch für  $v_X'' = 65$  jeweils zwei Hyperfeinkomponenten  $f = 0, 2$ , deren energetische Entartung durch die Hyperfeinstruktur aufgehoben ist. Die jeweilige Hyperfeinaufspaltung  $\Delta E$  kann Tabelle 5.1 entnommen werden. In Abbildung 6.19 ist das verwendete Koppel- und Detektionsschema dargestellt. Für die Simulation der beim Scannen von L2

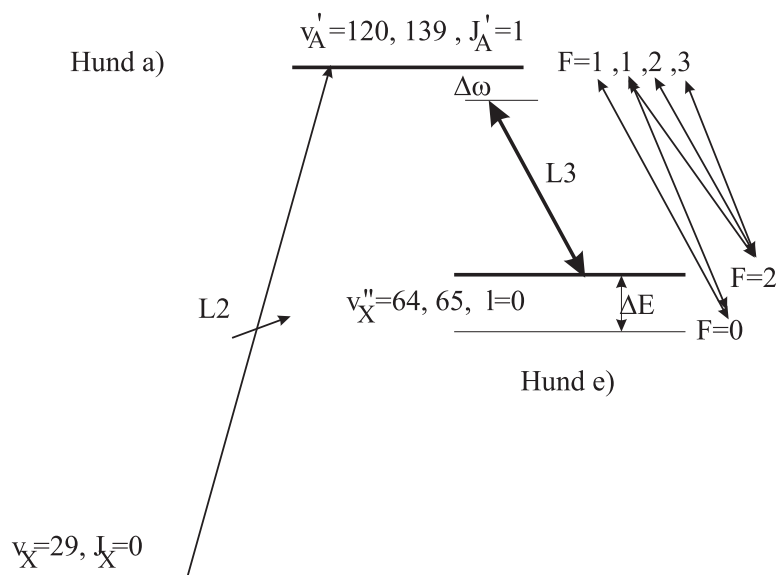


Abbildung 6.19: Manipulations- und Detektionsschema zur Untersuchung der Kopplung asymptotischer Grundzustandsniveaus an Vibrationsniveaus im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand.

beobachteten Linienprofile kann, wegen der niedrigen Franck-Condon-Faktoren des Nachweisübergangs, in guter Näherung angenommen werden, dass die Anwesenheit des Detektionslasers keinen Effekt auf die Eigenwerte des gekoppelten Systems aus A-Zustandsniveaus und Grundzustandsniveaus hat.

In Zusammenarbeit mit S. Falke [Falke02] wurde ein theoretisches Modell zum Anfitzen der experimentellen Linienformprofile entwickelt, dessen wesentliche Merkmale hier kurz aufgeführt werden sollen: Mit dem in Kapitel 2.2 zur Beschreibung des gebunden Bereichs verwendeten Coupled Channel-Programm werden sowohl die Wellenfunktionen der Niveaus im A-Zustand als auch die Wellenfunktionen der Niveaus an der Grundzustandsasymptote, an die gekoppelt wird, in einer molekularen Basis, die dem Hundschen Kopplungsfall a) entspricht, berechnet. Entsprechend der Entartung der verschiedenen Niveaus wurden jeweils mehrere Eigenzustände berücksichtigt. In der gewählten Hundschen Basis a) lässt sich die lichtinduzierte Kopplung zwischen einem Niveau des A-Zustands und einem asymptotischen Niveau des Grundzustands in der Born-Oppenheimer-Näherung als Linearkombination von Koppelmatrixelementen des Dipoloperators zwischen den Hund Basiszuständen a) auswerten. Dabei wird ausgenutzt, dass der im Experiment linear polarisierte Koppellaser weder unterschiedliche  $M_J$  noch unterschiedliche  $I$  miteinander koppelt. Es kann daher für jedes  $M_J$  und jeden Kernspin  $I$  separat eine Koppelmatrix im Dressed State Bild, welche alle koppelnden Zustände mit ihren individuellen Verstimmungen  $\Delta E$  enthält, aufgestellt werden. Die Diagonalisierung einer solchen Koppelmatrix liefert die Eigenzustände des gekoppelten Systems zu festem  $M_J$  und  $I$ , welche dann durch den Spektroskopielaser L2 geprobt werden. Das Gewicht jedes einzelnen Eigenwerts im Gesamtspektrum hängt dabei von der Projektion des Eigenwerts auf den ursprünglichen Eigenzustand des A-Zustands ab, welchen L2 proben kann. Zusätzlich geht in die Detektionswahrscheinlichkeit die Intensität des Nachweislasers L2 und das  $M_J$ -abhängige Dipolmatrixelement des Nachweisübergangs ein. Für die Simulation der Intensitätsabhängigkeit der Kopplung und der Detektion wird für das Gauß-förmige Strahlprofil von L2 und L3, wie bei der Simulation von Linienprofilen, die aus der optischen Kopplung asymptotischer A-Zustandsniveaus an die Asymptote  $3s + 3d$  hervorgehen (vgl. Abschnitt 6.2.2), das Strahlprofil mit konzentrischen Hohlzylindern konstanter Intensität angenähert.

Nachdem die Position und die Detektionswahrscheinlichkeit der Eigenzustände

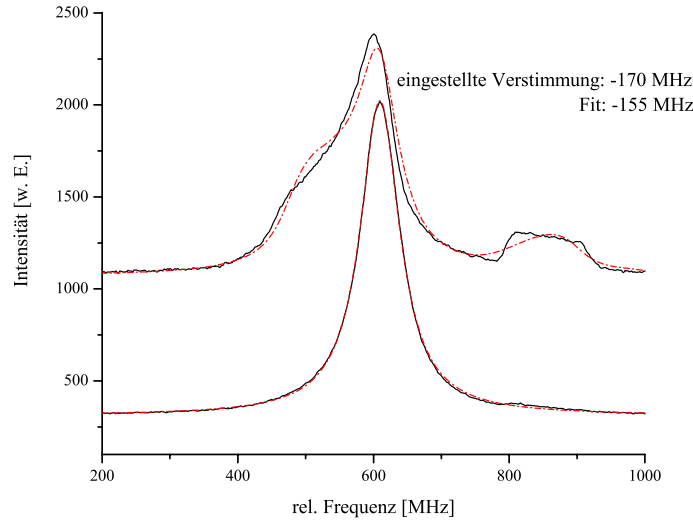


Abbildung 6.20: Ergebnis eines Linienprofilfits. Die Linienprofilsimulation ist gestrichelt gezeichnet. L3 koppelt  $\nu_X'' = 64, l = 0, f = 2$  an  $\nu_A' = 120, J_A' = 1$ . Der Koppellaser ist etwa -170 MHz gegenüber der Resonanz des Koppelübergangs verstimmt, seine Intensität liegt bei etwa  $290 \text{ W/cm}^2$ .

des optisch manipulierten Systems berechnet sind, wird das resultierende Spektrum aus Normprofilen der Form (6.1) zusammengesetzt. Praktisch wird hierfür zuerst ein Fit des unverschobenen Linienprofils mit einem einzelnen Normprofil durchgeführt, in dem die Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$ , HWHM, die Linienposition  $\nu_0$  und ein Intensitätsoffset des unverschobenen Spektrums ermittelt werden. Mit diesen Parametern wird dann das manipulierte Spektrum mit nur 4 weiteren Parametern angepasst. Diese sind ein unabhängiger Intensitätsoffset, ein Faktor zur Anpassung der Linienintensität, ein Parameter  $\Delta\omega$ , der die Verstimmung des Koppellasers beschreibt und ein letzter Parameter, der die maximale Rabifrequenz im Bereich des Peaks des Koppellasers darstellt. Die beiden letzten Parameter beeinflussen die Eigenwerte des gekoppelten Systems, so dass jedes Mal, wenn sie im Fit geändert werden, die Koppelmatrizen für alle  $M_J$  und  $I$  neu berechnet werden müssen. Aus den im Fit ermittelten Rabifrequenzen kann man, da die Laserintensität bekannt ist, das elektronische Übergangsmatrixelement, für die Kopplung des A-Zustands an den Grundzustand bestimmen.

In Abbildung 6.20 ist ein Beispiel für einen Fit an ein manipuliertes Spek-



trum dargestellt. Man erkennt, dass zwar die wesentliche Linienstruktur angepasst werden kann, jedoch die Flankenform und die Breiten der im Experiment beobachteten Strukturen noch nicht reproduziert werden können. Im gezeigten Spektrum war im Experiment eine Verstimmung des Koppellasers von -170 MHz gegenüber der Resonanzfrequenz des Koppelübergangs  $\nu_X'' = 64, l = 0, f = 2 \leftrightarrow \nu_A' = 120, J_A' = 1$  eingestellt. Der Fit liefert eine Verstimmung von -155 MHz. Aus den angefitzten Rabi-Frequenzen errechnet man mit der eingestellten Laserintensität ein elektronisches Dipolmoment, welches eine Größenordnung unterhalb des atomaren Dipolmoments für den  $\text{Na } 3s \rightarrow 3p$  Übergang liegt. Die Ergebnisse des Fits hängen sehr sensibel von den Startparametern ab. Um aus den experimentellen Daten verlässliche Aussagen über die Kopplung zwischen dem Niveau im A-Zustand und asymptotischen Grundzustandsniveaus extrahieren zu können, muss daher das theoretische Modell, das den Profiliten zu Grunde liegt, noch weiter verbessert werden. Ausgehend von den mehrkomponentigen Eigenfunktionen sowohl des Niveaus im A-Zustand als auch an der Grundzustandsasymptote, die mit dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Coupled Channel Code berechnet werden können, muss ein Modell für den Fit der Linienprofile entwickelt werden, das die relativen Kopplungsstärken zwischen den unterschiedlichen Anteilen der Wellenfunktionen richtig beschreibt. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass der Nachweislaser L2 das gekoppelte System aus A-Zustandsniveau und Grundzustandsniveau probt. Für das Startniveau des Nachweisübergangs muss daher ebenfalls eine Mehrkanaldarstellung aus dem Coupled Channel-Code verwendet werden, um die Anregungs- bzw. Nachweiswahrscheinlichkeit des optisch gekoppelten Systems richtig simulieren zu können.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung und optische Manipulation von langreichweitigen Wechselwirkungen in einem Natrium-Molekülstrahl.

### Untersuchungen im Bereich der Grundzustandshyperfeinasymptoten

Für Untersuchungen an der Natriumgrundzustandsasymptote wurde zuerst das in [Elbs98] zur Spektroskopie und Kalibration der letzten gebundenen Vibrationsniveaus des  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands verwendete Dreilaser-Experiment am Natrium-Molekülstrahl im Signal-zu-Rausch-Verhältnis optimiert. Durch die Singulett-Triplett-Mischung im asymptotischen Bereich war es so möglich, gebundene Niveaus des  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands bis zu einer Bindungsenergie von etwa  $0.25\text{ cm}^{-1}$  und Drehimpulsen  $l = 0 - 5$  zu beobachten und energetisch relativ zur untersten Hyperfeinasymptote  $3s(f_a = 1) + 3s(f_b = 1)$  zu kalibrieren.

Die asymptotischen Messungen des  $X^1\Sigma_g^+$ - und des  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustands wurden zur Konstruktion hochpräziser Grundzustandspotentiale im tiefer gebundenen Bereich durch Literaturdaten ergänzt. In Coupled Channel-Rechnungen, die die nichtadiabatische Kopplung, die durch die Hyperfeinwechselwirkung hervorgerufen wird, berücksichtigen und in Zusammenarbeit mit E. Tiesinga vom NIST durchgeführt wurden, konnte, ausgehend von den konstruierten Potentialen, die Levelstruktur unterhalb der niedrigsten Hyperfeinasymptote im Rahmen der experimentellen Fehler reproduziert werden.

Neben der Spektroskopie gebundener Niveaus wurden im Bereich zwischen den Grundzustandshyperfeinasymptoten Shape- und Feshbach-Resonanzen bei positiven Energien untersucht. Auf Grund der durch die Hyperfeinstruktur mögli-

chen Prädissoziation über die offenen Singulett-Kanäle, die asymptotisch zur unteren und mittleren Hyperfeinasymptote laufen, zeigen sie deutlich größere Linienbreiten als gebundene Strukturen. Ihre Linienprofile variieren mit dem für die Spektroskopie verwendeten Anregungsschema. Die Lage der höchsten Hyperfeinasymptote  $f_a = 2 + f_b = 2$  konnte durch das Wignersche Schwellenverhalten beim Einsetzen des Dissoziationskontinuums beobachtet werden.

Die im Experiment zwischen den Grundzustandshyperfeinasymptoten beobachteten Linienprofile von Streuresonanzen konnten mit einer Coupled Channel-Simulation des Streuproblems zwischen zwei Natriumatomen, die ebenfalls in Kooperation mit E. Tiesinga angefertigt wurde, beschrieben werden. Sie verwendet denselben Hamiltonoperator, der auch für den gebundenen Bereich eingesetzt wurde und basiert auf den Grundzustandspotentialen aus der Analyse der gebundenen Molekülstruktur. Die Streusimulation liefert präzise Werte für die s-Wellen-Streulängen beim Stoß von zwei ultrakalten Natriumatomen.

### **Optische Manipulation langreichweitiger Wechselwirkungen**

Es wurden verschiedene Kopplungs- und Detektionsschemata zur optischen Manipulation langreichweitiger Wechselwirkungen untersucht.

In einer ersten Reihe von Experimenten wurde der Effekt eines Laserfelds, das nahresonant zum atomaren  $3s_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$ -Übergang ist, auf asymptotische Vibrationsniveaus des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands untersucht. Das Laserfeld induzierte eine Dipolkopplung des A-Zustands an den  $4^1\Sigma_g^+$ - und den  $2^1\Pi_g$ -Zustand, die zur  $3s + 3d$ -Asymptote korrelieren. Die Detektion der durch den Koppellaser verursachten Linienverschiebungen und -verbreiterungen erfolgte in einem Doppelresonanzexperiment, wie es erstmalig in [Ri94] zur Spektroskopie asymptotischer Vibrationsniveaus des A-Zustands verwendet wurde. Durch eine Effektmodulation der Kopplung wurde mit einem Lock-In-Nachweis simultan das manipulierte und das unmanipulierte Spektrum aufgenommen. Die Bestimmung von Linienverschiebungen und -breiten erfolgte mit Hilfe eines Linienprofilfits an die experimentellen Spektren. Dabei wurde deutlich, dass bei dem erreichten Signal-zu-Rausch-Verhältnis der tensorielle Beitrag der Hyperfeinwechselwirkung zur Beschreibung der Linienprofile asymptotischer A-Zustandsniveaus berücksichtigt werden muss. Die Profilfits liefern laserinduzierte Linienverschiebungen in einer Größenordnung bis zu 100 MHz. Gleichzeitig induziert der Koppellaser eine Prädissoziation der

asymptotischen Niveaus, die zur Verbreiterung der manipulierten Linien führt. Die Abhängigkeit der Linienverschiebungen und -breiten von der Frequenz und Intensität des Koppellasers wurde systematisch untersucht. Durch die Kopplung des Manipulationslasers an die  $3s + 3d$ -Asymptote konnte die Zahl der gebundenen Vibrationsniveaus des A-Zustands um eins verringert werden. Im Bild eines kalten Stoßes zwischen einem  $3s$ - und einem  $3p$ -Atom bedeutet dies, dass die Streuphase um mehr als  $\pi$  geändert wurde.

Zur theoretischen Beschreibung des untersuchten Systems aus  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand, den Zuständen an der Asymptote  $3s + 3d$  und dem Koppellaserfeld wurde ein auf dem Dressed Molecule-Bild basierendes Modell aus sechs gekoppelten Kanälen entwickelt. Für die Simulationen wurden neben einem aus experimentellen Daten gewonnenen RKR-Potential zur Beschreibung des A-Zustands *ab initio*-Potentiale für die Zustände an der oberen Asymptote verwendet. Sie stammen, wie auch die für die Simulation der optischen Kopplung verwendeten *ab initio*-Dipolmomente, aus der Theoriegruppe um F. Masnou-Seeuws und O. Dulieu am Laboratoire Aimé Cotton (Orsay, Frankreich). Für die numerische Lösung der Schrödingergleichung des gekoppelten Systems wurde ein Programmcode aus der Theoriegruppe in Orsay, welcher auf der Fouriergrid-Methode basiert und auf sechs gekoppelte Kanäle erweitert wurde, verwendet. Die durchgeführten Coupled Channel-Simulationen können die im Experiment beobachtete Abhängigkeit der Linienverschiebung von der Frequenz und Intensität des Koppellasers im Rahmen der experimentellen Unsicherheit beschreiben. Dies unterstreicht die Qualität der verwendeten Dipolmomente für den molekularen Übergang bei großen Kernabständen. Da die molekularen Dipolmomente bei großen Kernabständen analytisch mit dem atomaren Dipolmoment für den  $3p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$  Übergang zusammenhängen, kann aus den durchgeführten Lightshiftmessungen ebenfalls ein Wert für das atomare  $pd$ -Matrixelement bestimmt werden. Er deckt sich mit den in der Literatur verfügbaren Werten aus Lebensdauermessungen.

Die Simulationen sind nicht in der Lage, die beobachtete laserinduzierte Prädissoziation zu reproduzieren. Hierzu muss die Wechselwirkung der Molekülzustände, an die an der Asymptote  $3s + 3d$  gekoppelt, wird zu anderen Molekülzuständen, die durch die Feinstruktur-, Hyperfein- und Radialkopplung ausgelöst wird, berücksichtigt werden.

In einem weiteren Experiment wurde der  $\text{Na}_2$ -Grundzustand im Bereich der

Asymptote manipuliert. Hierfür wurde das Dreilaserexperiment zur Spektroskopie im Bereich der Grundzustandsasymptote um einen weiteren Laser ergänzt, der eine Kopplung zwischen einem gebundenen asymptotischen Vibrationsniveau oder einer Resonanz zwischen den Hyperfeinasymptoten und einem Vibrationsniveau im A-Zustand induziert. Die Kopplung erfolgte resonant, d. h. im Gegensatz zur Kopplung des A-Zustands an die Asymptote  $3s + 3d$  wurde ein Niveau an der Grundzustandsasymptote an ein ausgewähltes Vibrationsniveau im A-Zustand in der Nähe des für die Spektroskopie verwendeten Zwischenniveaus gekoppelt. Auf Grund des großen Vibrationsabstands des A-Zustands in diesem Bereich sind die Beiträge der benachbarten Vibrationsniveaus zur Kopplung dabei zu vernachlässigen. Daraus resultiert, dass ein Effekt, der durch den Koppellaser verursacht wird, jeweils nur an dem Grundzustandsniveau, an das direkt gekoppelt wird, erkennbar ist. Da außerdem die Koppellaserfrequenz in der Nähe der für die Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote beobachteten Fluoreszenz liegt, war der Streulichtuntergrund bei diesem Experiment groß, was lange Mittelungszeiten erforderlich machte.

Es wurde daher ein weiteres Experiment mit einem alternativen Nachweis durchgeführt: Durch einen Koppellaser wurden wiederum Vibrationsniveaus des A-Zustands, die im Bereich der Zwischenniveaus, die für die Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote verwendet wurden, lagen, an die letzten gebundenen Singulett-niveaus oder an Resonanzstrukturen zwischen den Grundzustandshyperfeinasymptoten gekoppelt. Der Effekt der Kopplung wurde jedoch am Niveau des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands, an das gekoppelt wurde, untersucht. Hierzu wurde ein optisches Doppelresonanzschema, ähnlich wie zur Spektroskopie an der Asymptote des A-Zustands, verwendet. Man beobachtet eine Aufspaltung des A-Zustandsniveaus in eine breite Struktur, die abhängig von der Frequenz und Intensität des Koppellasers ist. Aus den beobachteten strukturierten Linienprofilen sollte es möglich sein, präzise Dipolmatrixelemente für die Kopplung zwischen dem angeregten A-Zustand und den Niveaus an der Grundzustandsasymptote zu bestimmen. Mit der Auswertung wurde begonnen, sie ist aber noch nicht abgeschlossen. Das bisher verwendete Modell muss weiter verfeinert werden.

## Ausblick

Mit dem Anregungsschema, das in dieser Arbeit für die optische Manipulation an der Asymptote des A-Zustands verwendet wurde, ist, wie in Kapitel 6.1 gezeigt wurde, eine Spektroskopie der asymptotischen Struktur von Molekülzuständen, die zur Asymptote  $3s + 3d$  korrelieren, möglich. Bislang existieren bei großen Kernabständen keine experimentellen Untersuchungen an dieser Asymptote. Der langreichweitige Potentialverlauf wird durch den  $C_5$ -Koeffizienten der Quadrupol-Wechselwirkung und bei etwas kleineren Kernabständen auch durch den  $C_6$ -Koeffizienten der van der Waals-Wechselwirkung bestimmt, die beide nur aus *ab initio*-Rechnungen bekannt sind. Zusätzlich ist die Asymptote  $3s + 3d$  interessant, da die Feinstruktur des  $3d$ -Atoms und die Hyperfeinstruktur des  $3s$ -Atoms dieselbe Größenordnung haben und deshalb eine Vielzahl von Zuständen an den  $4^1\Sigma_g^+$ - und den  $2^1\Pi_g$ -Zustand koppeln und damit vom  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand aus in unserem Molekülstrahlexperiment zugänglich werden. Ein quantitatives Verständnis der asymptotischen Struktur an der  $3s + 3d$ -Asymptote ist nötig, um die in den Lightshiftexperimenten an der Asymptote des A-Zustands beobachtete Prädissoziation quantitativ beschreiben zu können.

Bei den Experimenten zur optischen Manipulation langreichweitiger Wechselwirkungen an der A-Zustandsasymptote hat sich gezeigt, dass das für die Auswertung verwendete Modell zur Simulation der gemessenen Linienprofile nur dann befriedigend die gemessenen Strukturen beschreiben kann, wenn die Verstimmung des Koppellasers gegenüber dem Koppelübergang hinreichend groß ist. Um auch nahe der Resonanz Linienprofile simulieren zu können, ist die Entwicklung eines erweiterten Modells unter Berücksichtigung der für verschiedene Hyperfeinkomponenten, die ohne das Koppellaserfeld fast entartet sind, unterschiedlichen Kopplungsstärke notwendig.

Das experimentelle Schema, das in dieser Arbeit zur Untersuchung der Asymptote des A-Zustands und zur Spektroskopie an der Grundzustandsasymptote verwendet wurde, kann in ähnlicher Weise auch für andere Alkalimetalle verwendet werden. Interessant ist z. B. Kalium, von dem drei stabile Isotope  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$  und  $^{41}\text{K}$  in der Natur vorkommen. Es könnte hier die leicht verstimmte Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Mischisotops  $^{39}\text{K} + ^{41}\text{K}$  untersucht werden.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Untersuchung langreichweitiger Wechselwirkungen in heteronuklearen Alkalimolekülen aus unterschiedlichen Atomen.

Bislang ist es experimentell noch nicht gelungen, solche zu photoassoziiieren. In zwei überlagerten kalten Ensembles aus Litium und Caesium in einer Dipolfalle wurde jedoch inelastische Streuung zwischen unterschiedlichen Spezies beobachtet [Mo01]. Es ist möglich, in Spektroskopieexperimenten in geheizten Zellen bzw. Heatpipes hochangeregte Vibrationszustände von Mischalkalien zu untersuchen.

Ein die Stabilität von Frequenznormalen limitierender Faktor sind Stoßverschiebungen der Frequenz des gemessenen atomaren Übergangs [Gib93] auf dem das Normal basiert. Um ihren Einfluss auf die relative Unsicherheit der gemessenen Frequenz zu verringern, wurde in den letzten Jahren das Ziel verfolgt, Frequenzstandards im optischen Bereich zu entwickeln. Dabei sind auch Erdalkalisysteme wegen ihrer gegenüber den Alkalien einfacheren Struktur, die aus dem verschwindenden Kernspin der Hauptisotope resultiert, sehr interessant [Zin98]. Für ein quantitatives Verständnis von Stoßverschiebungen der benutzten Übergänge ist eine genaue Kenntnis der molekularen Wechselwirkungspotentiale, auf denen der Stoß stattfindet, notwendig. Die Analyse des langreichweitigen Potentialverlaufs von Erdalkalisystemen wird dabei durch die nicht vorhandene Hyperfeinwechselwirkung gegenüber den Alkalisystemen deutlich vereinfacht. Es wurde daher in unserer Arbeitsgruppe der langreichweitige Bereich des Calciumgrundzustands bis dicht unter die Dissoziationsgrenze in einer Heatpipe untersucht [Al02] und ein enges Intervall für die Streulänge vorhergesagt. Es liegt nahe, die Methoden der Spektroskopie am Molekülstrahl, die am Natrium demonstriert wurden, auch am Calcium anzuwenden, um den spektroskopisch zugänglichen Bereich bis direkt an die Grundzustandsasymptote auszuweiten und die Qualität der vorhandenen Grundzustandspotentiale noch weiter zu verbessern.



# Anhang A

## Matrixelemente des Dipoloperators

Die Wechselwirkung eines zweiatomigen homonuklearen Moleküls mit einem monochromatischen Laserfeld  $\vec{E}$  lässt sich in Dipolnäherung in einem laborfesten Koordinatensystem durch den Dipoloperator  $\vec{D}$  als

$$H_{Dip} = -\vec{E}\vec{D} \quad (\text{A.1})$$

beschreiben. Aus zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung folgt, dass man die Kopplungsenergie eines beliebigen Zustands  $|ivJ\Omega M\rangle$  zu einem Zustand  $|jv'J'\Omega' M'\rangle$  induziert durch das Laserfeld beschreiben kann als:

$$\begin{aligned} \hbar\Omega &= \langle ivJ\Omega M | H_{Dip} | jv'J'\Omega' M' \rangle \\ &= -\vec{E} \cdot \langle ivJ\Omega M | \vec{D} | jv'J'\Omega' M' \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Zur Berechnung des Dipolmatrixelements aus Gleichung A.2 stellt man die Komponenten von  $\vec{E}$  und  $\vec{D}$  in einer sphärischen Basis dar und erhält damit für die Kopplung zwischen  $|ivJ\Omega M\rangle$  und  $|jv'J'\Omega' M'\rangle$ :

$$\hbar\Omega = -\sum_q (-1)^q E_q \langle ivJ\Omega M | D_{-q} | jv'J'\Omega' M' \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Zur Berechnung dieser Matrixelemente muss man berücksichtigen, dass sich die Wellenfunktionen auf ein molekülfestes Koordinatensystem beziehen, die Komponenten  $E_q$  des elektrischen Felds und  $D_q$  des Dipols jedoch im Laborsystem ge-

geben sind. In der gewählten sphärischen Basis lassen sich die Komponenten von  $\vec{D}$  durch  $D_q = \sum_{q'} D_{q'} D_{q'-q}^1$  transformieren. Die Definition der Drehfunktionen  $D_{q'-q}^1$  wird dabei aus Edmonds [Edm64] übernommen. Der rotationsabhängige Teil der Wellenfunktion  $\Theta_{J\Omega M}$  lässt sich nach [Lef86] schreiben als

$$\Theta_{J\Omega M} = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \cdot D_{\Omega M}^J. \quad (\text{A.4})$$

Es folgt somit aus Gleichung A.3 und Gleichung A.4 für die Kopplungsenergie in Franck-Condon-Näherung

$$\begin{aligned} \hbar\Omega = & - \sum_q (-1)^q E_q \sum_{q'} \frac{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}}{8\pi^2} \\ & \cdot \int dr \Phi_{El_i}^* D_{q'} \Phi_{El_j} \int dR \chi_v^* \chi_{v'} \int \sin\theta d\theta d\phi D_{\Omega M}^{J'} D_{q'-q}^1 D_{\Omega' M'}^J \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Das Integral über die Winkelabhängigkeit der Drehfunktionen lässt sich nach [Edm64] Gl. 4.6.2 durch zwei 3-j-Symbole ausdrücken. Es ist:

$$\int \sin\theta d\theta d\phi D_{\Omega_1 M_1}^{J_1} D_{\Omega_2 M_2}^{J_2} D_{\Omega_3 M_3}^{J_3} = 8\pi^2 \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ \Omega_1 & \Omega_2 & \Omega_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

Einsetzen in A.5 liefert

$$\begin{aligned} \hbar\Omega = & - \sum_q (-1)^q E_q \sum_{q'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \cdot \\ & \underbrace{\int dr \Phi_{El_i}^* D_{q'} \Phi_{El_j}}_{\mu_{ijq'}} \underbrace{\int dR \chi_v^* \chi_{v'}}_{\sqrt{FCF_{vv'}}} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & q' & \Omega' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & -q & M' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Das Integral über den elektronischen Anteil der Wellenfunktion wird dabei oft kürzer als elektronisches Dipolmatrixelement  $\mu_{ij}$  für den elektronischen Übergang von Zustand  $\Phi_{El_i}$  nach Zustand  $\Phi_{El_j}$  bezeichnet, während die Integration über den Vibrationsanteil der Wellenfunktion die Wurzel des Franck-Condon-Faktors  $FCF_{vv'}$  zwischen den beiden Vibrationsniveaus  $v$  und  $v'$  liefert. Wegen der Sym-

metrieeigenschaften der 3-j-Symbole gilt weiterhin [Edm64]

$$\begin{pmatrix} J_1 & 1 & J_2 \\ -M_1 & q & M_2 \end{pmatrix} \neq 0 \text{ wenn } \begin{cases} J_2 - J_1 = 0, \pm 1 \\ M_2 = M_1 - q \\ J_1 + J_2 \geq 1 \end{cases}$$

und man kann die Kopplungsenergie A.7 somit ausdrücken als:

$$\hbar\Omega = - \sum_q (-1)^q E_q \cdot \sqrt{FCF_{vv'}} \sum_{q'=\Omega-\Omega'} \mu_{ijq'} \cdot S_{JJ'}^{\Omega\Omega'} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & -q & M' \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

wobei

$$S_{JJ'}^{\Omega\Omega'} = \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & \Omega - \Omega' & \Omega' \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

die Quadratwurzel des sogenannten Hönl-London-Faktors oder der Linienstärke darstellt. Die Polarisation des Koppellasers in den Experimenten zur optischen Manipulation an der Asymptote des A-Zustands war immer linear mit fester Polarisationsachse eingestellt, somit kann man den Ausdruck A.8 für die Koppelenergie noch etwas vereinfachen, da nur die Komponente  $q = 0$  des elektrischen Felds von 0 verschieden ist. Es gilt also

$$\hbar\Omega = -E \cdot \sqrt{FCF_{vv'}} \cdot \langle \vec{D}_{G,E}(R) \rangle \cdot \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

Dabei ist mit

$$\langle \vec{D}_{G,E}(R) \rangle = \sum_{q'=\Omega-\Omega'} \mu_{ijq'} \cdot S_{JJ'}^{\Omega\Omega'} \quad (\text{A.11})$$

das elektronische Dipolübergangsmatrixelement zwischen einem Zustand G und einem Zustand E bezeichnet, wobei im in Kapitel 3.3 vorgestellten Experiment der Zustand G immer  $\Omega = 0$  hat, während für den Zustand E im Falle des  $4^1\Sigma_g^+$ -Zustands  $\Omega' = 0$  ist bzw. im Falle des  $2^1\Pi_g$ -Zustands  $\Omega' = 1$  gilt.



# Anhang B

## Spektroskopische Daten

Im Folgenden werden die während dieser Arbeit kalibrierten Energiedifferenzen und Übergangsfrequenzen in tabellarischer Form dargestellt. Alle angegebenen Unsicherheiten sind  $1\sigma$ -Standardabweichungen.

### B.1 Präzise Differenzmessungen im Bereich um die $3s + 3s$ -Grundzustandsasymptoten

Zur Frequenzkalibration der untersuchten asymptotischen Vibrationsniveaus bis  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der  $3s + 3s$ -Grundzustandsasymptote sowie von Resonanzen zwischen den Hyperfeinasymptoten wurde in weiten Scans mit einem temperaturstabilisierten Eichmarken-Fabry-Perot-Interferometer der energetische Abstand relativ zu in [Elbs98] kalibrierten Strukturen bestimmt. Die gemessenen Energiedifferenzen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Die angegebenen Absolutenergien der Referenzniveaus stammen aus den Tabellen 5.1 und 5.2 und beziehen sich jeweils auf die untere Hyperfeinasymptote  $f_a = 1 + f_b = 1$ , die  $5942.6148(39) \text{ cm}^{-1}$  oberhalb von  $v_X = 0, J_X = 0$  liegt [Elbs99]. Sie beinhalten nicht die in Kapitel 5.3 beschriebene Verschiebung unseres Datensatzes auf Grund der Messungen von P. Lett [Lett00]

Niveau	$f_a + f_b$	Pumpschema	Energiedifferenz
$v_X''=64 \ l=2 \ f=0$	1+1	1	-0.0050(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_X''=64 \ l=4 \ f=0$	1+1	1	0.1114(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_X''=64 \ l=4 \ f=2$	1+1	1	0.1170(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l=0 \ f=2$	1+2	2	0.0956(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l=0 \ f=0$	2+2	2	0.1317(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l=2 \ f=2$	1+2	1, 2	0.1395(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l=0 \ f=2$	2+2	2	0.1683(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l=2 \ f=0$	2+2	2	0.1754(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l=2 \ f=2$	2+2	1, 2	0.2121(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l=4 \ f=2$	1+2	1	0.2369(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l=4 \ f=0$	2+2	1	0.2725(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_X''=65 \ l=0 \ f=2$	1+1	2	0.3074(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=15 \ l=0 \ f=2$	1+2	2	0.3593(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=15 \ l=2 \ f=2$	1+2	2	0.3762(3) $\text{cm}^{-1}$

Tabelle B.1: Präzise Differenzmessungen für gerade Drehimpulse: Abstände relativ zu  $v_X'' = 64, l = 2, f = 2$  ( $1 + 1$ )  $E = -0.3177(9)\text{cm}^{-1}$ , Pumpschema 1: L1 auf (15-0) P4 , L2 (120-29) R2, L3 stimuliert an die Asymptote. Pumpschema 2: L1 auf (15-0) P4 , L2 (120-29) P2, L3 stimuliert an die Asymptote.

Niveau	$f_a + f_b$	Energiedifferenz
$v_X''=64 \ l = 3 \ f = 1$	1 + 1	-0.3086(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_X''=64 \ l = 3 \ f = 3$	1 + 2	-0.2987(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l = 1 \ f = 1$	1 + 2	-0.2282(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l = 3 \ f = 1$	1 + 2	-0.1564(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l = 3 \ f = 1$	2 + 2	-0.1164(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l = 3 \ f = 3$	2 + 2	-0.0885(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14 \ l = 1 \ f = 3$	2 + 2	+0.0850(5) $\text{cm}^{-1}$

Tabelle B.2: Präzise Differenzmessungen für ungerade Drehimpulse: Abstände relativ zu  $v_X'' = 65, l = 1, f = 3$  ( $1 + 2$ )  $E = +0.0384(9)\text{cm}^{-1}$ , Pumpschema : L1 auf (15-0) P5 , L2 (120-29) P3, L3 stimuliert an die Asymptote.

Niveau	$f_a + f_b$	Pumpschema	Energiedifferenz
$v_X''=64$ $l = 3$ $f = 1$	1 + 1	1, 2	-0.0099(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14$ $l = 1$ $f = 1$	1 + 2	2	0.0700(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_X''=64$ $l = 5$ $f = 1$	1 + 1	1	0.1355(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14$ $l = 3$ $f = 1$	1 + 2	1	0.1420(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_X''=64$ $l = 5$ $f = 3$	1 + 2	1	0.1475(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14$ $l = 3$ $f = 3$	2 + 2	1, 2	0.2109(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14$ $l = 5$ $f = 1$	1 + 2	1	0.2606(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_a''=14$ $l = 5$ $f = 1$	2 + 2	1	0.3000(3) $\text{cm}^{-1}$

Tabelle B.3: Präzise Differenzmessungen für ungerade Drehimpulse: Abstände relativ zu  $v_X'' = 64$ ,  $l = 3$ ,  $f = 3$  (1 + 2)  $E = -0.2603(11)\text{cm}^{-1}$ , Pumpschema 1 : L1 auf (15-0) P5 , L2 (120-29) R3, L3 stimuliert an die Asymptote. Pumpschema 1 : L1 auf (15-0) P5 , L2 (120-29) P3, L3 stimuliert an die Asymptote.

Niveau	$f_a + f_b$	Rot. A	Energiedifferenz
$v_X'' = 65$ $l = 0$ $f = 0$	1 + 1	a	-0.0153(3) $\text{cm}^{-1}$
$v_X'' = 65$ $l = 0$ $f = 2$	1 + 1	a	-0.0129(2) $\text{cm}^{-1}$
$v_a'' = 14$ $l = 4$ $f = 2$	2 + 2	b	-0.0122(2) $\text{cm}^{-1}$
$v_a'' = 15$ $l = 0$ $f = 2$	2 + 2	a	0.0398(2) $\text{cm}^{-1}$
$v_a'' = 15$ $l = 2$ $f = 2$	2 + 2	a,b	0.0563(2) $\text{cm}^{-1}$

Tabelle B.4: Präzise Energiedifferenzen zur Shape-Resonanz  $v_X'' = 65$ ,  $l = 2$ ,  $f = 2$  (1 + 1)  $E = +0.0024(9)\text{cm}^{-1}$ . Die Werte sind gemittelt. Es wurden Zwischenniveaus  $v'_A = 139 - 150$  und Drehimpulse  $J'_A = 1$  (a) bzw.  $J'_A = 3$  (b) verwendet.

Niveau	$f_a + f_b$	Energiedifferenz
$v_X'' = 65$ $l = 1$ $f = 1$	1 + 1	-0.0453(2) $\text{cm}^{-1}$
$v_a'' = 15$ $l = 1$ $f = 1$	1 + 2	0.0154(2) $\text{cm}^{-1}$
$v_X'' = 65$ $l = 3$ $f = 3$	1 + 2	0.0293(2) $\text{cm}^{-1}$

Tabelle B.5: Präzise Energiedifferenzen zu  $v_X'' = 65$ ,  $l = 1$ ,  $f = 3$  (1 + 2)  $E = +0.0384(9)\text{cm}^{-1}$ . Die Werte sind gemittelt. Es wurden Zwischenniveaus  $v'_A = 139 - 150$  mit Drehimpuls  $J'_A = 2$  verwendet.

## B.2 Neuauswertung (19-0)- und (19-6)-Bande

Potentialfits des  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustands, bei denen nur Differenzen zwischen Grundzustandsniveaus gefittet wurden [Tie00], zeigten für den Abstand  $v_X = 0 \rightarrow v_X = 6$  systematische Abweichungen. Es wurden daher die Messungen der (19-0)- und (19-6)-Bande aus [Sam99] neu ausgewertet. Als Frequenzreferenz diente bei diesen Messungen ein Jodabsorptionsspektrum. Anstatt der Jodenergien aus dem Atlas von Gerstenkorn und Luc [GL77] wurden jetzt Werte aus dem Programm Iodinespec [Iod02] verwendet, die mit Daten aus dem Jodatlas von Kato [Kato00] verglichen wurden. Der Jodatlas nach [GL77] weicht gegenüber den beiden letzteren bei den als Referenz verwendeten Linien um  $0.0014 \text{ cm}^{-1}$  ab.

Ferner wurden Spektren der (19-0)-Bande, die aus Messungen von C. Krupp [Kru93] stammen, und ebenfalls Jodabsorptionsspektren als Frequenzreferenz verwenden, neu ausgewertet. Dies war notwendig, da die Korrektur zum Jodatlas [GL77] aus [Bo98] zum Zeitpunkt der früheren Auswertung noch nicht bekannt war.

Übergang	Frequenz
(19-0) R0	16754.1644(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-0) R1	16754.2566(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-0) R2	16754.2407(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-0) R3	16754.1170(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-0) R4	16753.8857(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-0) R5	16753.5456(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-0) R7	16752.5405(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-0) R9	16751.1014(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-0) R11	16749.2322(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-0) R13	16746.9294(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-6) R1	15830.3822(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-6) P3	15828.8943(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-6) R3	15830.2971(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-6) P5	15827.6205(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-6) R5	15829.8246(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-6) P7	15825.9532(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-6) R13	15824.0338(20) $\text{cm}^{-1}$
(19-6) P15	15815.4154(20) $\text{cm}^{-1}$

Tabelle B.6: Neukalibrierte Übergänge der (19-0)- und (19-6)-Bande.



### B.3 Na<sub>2</sub>-A-X-Linien

Alle folgenden Übergangsfrequenzen wurden mit Jodsättigungsspektroskopie als Frequenzreferenz gemessen.

Niveau	Zwischenniveau	Übergangsfrequenz
$v''_X = 61 \ l = 2$	$v'_A = 102 \ J'_A = 1$	16557.7523(5) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 61 \ l = 3 \ f = 1$	$v'_A = 102 \ J'_A = 4$	16558.2293(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 61 \ l = 3 \ f = 3$	$v'_A = 102 \ J'_A = 4$	16558.2282(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 61 \ l = 5$	$v'_A = 102 \ J'_A = 4$	16557.8002(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 61 \ l = 13$	$v'_A = 102 \ J'_A = 14$	16560.8432(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 61 \ l = 15$	$v'_A = 102 \ J'_A = 14$	16559.5837(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 62 \ l = 0$	$v'_A = 102 \ J'_A = 1$	16553.2147(5) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 62 \ l = 2$	$v'_A = 102 \ J'_A = 1$	16553.1019(5) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 62 \ l = 3$	$v'_A = 102 \ J'_A = 4$	16553.6096(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 62 \ l = 5 \ f = 1$	$v'_A = 102 \ J'_A = 4$	16553.2778(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 62 \ l = 5 \ f = 3$	$v'_A = 102 \ J'_A = 4$	16553.2766(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 62 \ l = 13 \ f = 1$	$v'_A = 102 \ J'_A = 14$	16557.1602(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 62 \ l = 13 \ f = 3$	$v'_A = 102 \ J'_A = 14$	16557.1592(4) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 62 \ l = 15 \ f = 1$	$v'_A = 102 \ J'_A = 14$	16556.2464(5) cm <sup>-1</sup>
$v''_X = 62 \ l = 15 \ f = 3$	$v'_A = 102 \ J'_A = 14$	16556.2449(5) cm <sup>-1</sup>

Tabelle B.7: Energien L3 zur Kalibration asymptotischer X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-Vibrationsniveaus

$X^1\Sigma_g^+$ -Niveau	$A^1\Sigma_u^+$ -Niveau	Übergangsfrequenz
(102-27)	P1	18791.2870(4) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	R1	18791.4937(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	P3	18790.2467(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	R3	18790.7290(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	P5	18788.4846(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	R5	18789.2419(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	P7	18786.0005(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	R7	18787.0326(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	P9	18782.7960(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	R9	18784.0534(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	P11	18778.8705(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	R11	18780.4484(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	P13	18774.2243(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-27)	R13	18776.0731(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-28)	P13	18662.4774(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-28)	R13	18664.3505(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	R0	18569.7268(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	P1	18569.4152(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	R1	18569.6220(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	P3	18568.4039(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	R3	18568.8865(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	P5	18566.6952(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	R5	18567.4526(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	P7	18564.2886(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	R7	18565.3206(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	P9	18561.1845(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	R9	18562.4900(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	P11	18557.3838(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	R11	18558.9615(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	P13	18552.8858(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-29)	R13	18554.7349(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-30)	P13	18445.4225(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-30)	R13	18446.9398(4) $\text{cm}^{-1}$
(102-31)	P13	18340.1597(3) $\text{cm}^{-1}$
(102-31)	R13	18342.0087(3) $\text{cm}^{-1}$
(120-27)	R0	18791.6029(3) $\text{cm}^{-1}$
(120-29)	R1	18843.4152(3) $\text{cm}^{-1}$
(120-31)	R1	18630.1239(3) $\text{cm}^{-1}$

Tabelle B.8: Energien L2 zur Kalibration asymptotischer  $X^1\Sigma_g^+$ -Vibrationsniveaus

# Anhang C

## Potentialdaten zur Beschreibung des Na<sub>2</sub>-Grundzustands

Die folgenden drei Tabellen enthalten die Potentialparameter, die zur Beschreibung der in Kapitel 2.1 vorgestellten Potentiale für den X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>- und den a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Grundzustand benötigt werden.

R <sub>e</sub>	5.09110000 Å	R <sub>i</sub>	4.40 Å
R <sub>o</sub>	9.00 Å	b	-0.2
A <sub>i</sub>	0.595682806906122642E+04 cm <sup>-1</sup>	B <sub>i</sub>	0.720100000000000000E-01 Å <sup>-1</sup>
C <sub>12</sub>	0.295695714873524536E+12 cm <sup>-1</sup> Å <sup>12</sup>	C <sub>14</sub>	-0.296791125951184219E+14 cm <sup>-1</sup> Å <sup>14</sup>
D	6022.03779200E+00 cm <sup>-1</sup>		
a <sub>0</sub>	5849.331494300000000000E+00	a <sub>1</sub>	-0.696361734217073121E+02
a <sub>2</sub>	0.183993920590946982E+04	a <sub>3</sub>	-0.798159316222801294E+03
a <sub>4</sub>	-0.182676392219798527E+04	a <sub>5</sub>	-0.210482736538375793E+05
a <sub>6</sub>	0.628145867912938338E+05	a <sub>7</sub>	-0.484245134729159545E+05

Tabelle C.1: Potentialparameter für das a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Potential. Die Dimension der Koeffizienten a<sub>i</sub> ist cm<sup>-1</sup>. b ist dimensionslos. Um numerische Rundungsfehler zu vermeiden, erfolgt die Darstellung mit 18 Stellen.

$R_e$	3.07857466 Å	$R_i$	2.24 Å
$R_o$	9.00 Å	$b$	-0.4
$A_i$	0.503579983465400801E+04 cm <sup>-1</sup>	$B_i$	0.290630000000000000E+01 Å <sup>-1</sup>
$C_{12}$	0.359797096087981506E+12 cm <sup>-1</sup> Å <sup>12</sup>	$C_{14}$	-0.203911229581058164E+14 cm <sup>-1</sup> Å <sup>14</sup>
$D$	6022.03779200E+00 cm <sup>-1</sup>		
$a_0$	0.0000000000e00	$a_1$	-0.151850267793244753E+01
$a_2$	0.147296791079870072E+05	$a_3$	0.121477521853962353E+05
$a_4$	0.941158003805448971E+03	$a_5$	-0.989749548456554294E+04
$a_6$	-0.894418330377220445E+04	$a_7$	-0.276237098935937429E+05
$a_8$	-0.255627529368556483E+06	$a_9$	0.226169718846494652E+06
$a_{10}$	0.538843953477140423E+07	$a_{11}$	-0.510575634933417384E+07
$a_{12}$	-0.964363039084775746E+08	$a_{13}$	0.397842750844186097E+08
$a_{14}$	0.120638158613817668E+10	$a_{15}$	0.135115813055837095E+09
$a_{16}$	-0.105481785653524895E+11	$a_{17}$	-0.577602573783743858E+10
$a_{18}$	0.655110695068763657E+11	$a_{19}$	0.601611120874657288E+11
$a_{20}$	-0.291981622028055176E+12	$a_{21}$	-0.369890125465794800E+12
$a_{22}$	0.931341683730602417E+12	$a_{23}$	0.153825346764969922E+13
$a_{24}$	-0.207002754417900464E+13	$a_{25}$	-0.452860991462300977E+13
$a_{26}$	0.293752239183261719E+13	$a_{27}$	0.955650226918315039E+13
$a_{28}$	-0.176550075858093237E+13	$a_{29}$	-0.143185459100965195E+14
$a_{30}$	-0.222433768473418213E+13	$a_{31}$	0.147122134846555371E+14
$a_{32}$	0.640989986262073535E+13	$a_{33}$	-0.955519484924643359E+13
$a_{34}$	-0.688834959269726465E+13	$a_{35}$	0.312161800974397363E+13
$a_{36}$	0.377637982076380811E+13	$a_{37}$	0.242656921501129951E+11
$a_{38}$	-0.872613116925657837E+12	$a_{39}$	-0.236755791136905884E+12

Tabelle C.2: Potentialparameter für das  $X^1\Sigma_g^+$ -Potential. Die Dimension der Koeffizienten  $a_i$  ist cm<sup>-1</sup>.  $b$  ist dimensionslos. Um numerische Rundungsfehler zu vermeiden, erfolgt die Darstellung mit 18 Stellen.

$C_6$	0.7499052E07 cm <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup>	$C_8$	0.1509850e09 cm <sup>-1</sup> Å <sup>8</sup>
$C_{10}$	0.4181980E10 cm <sup>-1</sup> Å <sup>10</sup>	$\gamma$	5.504
$A_{ex}$	8690.0	$B_{ex}$	2.3250 Å <sup>-1</sup>

Tabelle C.3: Dispersionskoeffizienten und Austauschwechselwirkung zur Beschreibung des langreichweitigen Verlaufs der in Kapitel 2.1 vorgestellten Potentiale für den  $X^1\Sigma_g^+$ - und den  $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand.  $A_{ex} \cdot R^\gamma$  und  $R$  gegeben in cm<sup>-1</sup> bzw. Å. [De99, Mar94, Had96]

# Anhang D

## Ergebnisse der Linienprofilfits - Kopplung des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an die $3s + 3d$ -Asymptote

In den folgenden Tabellen sind die Parameter zusammengefasst, die die Linienprofilfits zur Auswertung der optischen Kopplung asymptotischer Niveaus des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands an die Asymptote  $3s + 3d$ , die in Kapitel 6.2.2 beschrieben sind, liefern. Die hier dargestellten Fitergebnisse unterscheiden sich von den in [Falke02] dargestellten dadurch, dass die Linienprofilsimulation auch den tensoriellen Anteil der Hyperfeinwechselwirkung berücksichtigt. Es werden nur die Messtage 28.02.01 und 02.03.01 erneut aufgeführt, da sich die Ergebnisse der Fits der Messtage 05.02.02 und 14.02.02 mit und ohne Berücksichtigung der tensoriellen Hyperfeinwechselwirkung wegen des schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht merklich in den ermittelten Linienverschiebungen unterscheiden. Die folgenden Abkürzungen wurden verwendet:

$v$	Vibrationsquantenzahl $v_A$ des gefitteten Dubletts
inten.	Peakintensität des Koppellasers
detun.	Verstimmung des Koppellasers rel. zum $3^2p_{1/2} \rightarrow 3^2d_{3/2}$ -Übergang
$\nu_0$	Linienposition der $J_A = 5, I = 2$ Komponente ohne tensorielle HFS
$\Delta_{rot}$	Rotationssplitting zwischen $J_A = 5$ und $J_A = 7$
$\alpha, \beta$	Linienformparameter
error	Fehlerquadratsumme/Zahl der in den Fit eingehenden Messpunkte ( $\sigma^2$ )
$U_{off}, S_{off}$	Hintergrundoffset des unmanipulierten bzw. manipulierten Spektrums

Die folgenden Parameter sind Zeilenweise für  $J_A = 5, 7$  angegeben:

HFS	Betrag der skalaren Hyperfeinaufspaltung zwischen $I = 0$ und $I = 2$
HFST	$d$ -Parameter der tensoriellen Hyperfeinstruktur
$A_0$	Amplitude der unverschobenen Linie
U/S ratio	Amplitudenverhältnis von verschobenem und unverschobenem Signal
A.T. ratio	Intensitätsverhältnis $g^\pm$ der beiden Autler-Townes-Komponenten
<b>shift</b>	Linienverschiebung bezogen auf $M = 0$ und Peakintensität

## Verstimmungsabhängigkeit

$v$	inten.	detun.	$\nu_0$	$\Delta_{\text{rot}}$	$\alpha$	$\beta$	$U_{\text{off}}$	width	<b>J=5:</b>	HFS	HFST	$A_0$	U/S	A.T.	<b>Shift</b>
scan	$[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}]$	[MHz]	[MHz]	[MHz]	error		$S_{\text{off}}$	[MHz]	<b>J=7:</b>	[MHz]	[MHz]		ratio	ratio	[MHz]
178	73.9	-2175	173.91	179.99	1.000	0.11E+00	324	34.07	-39.53	4.71	756	0.91	0.58E-01	-20.34	
28020118						0.73	673	35.54	-41.10	4.10	822	1.00	0.74E-01	-22.18	
178	73.9	-1575	322.70	179.63	1.000	0.18E+00	425	34.91	-40.34	3.52	1133	0.95	0.96E-01	-22.39	
28020117						0.84	774	38.61	-41.61	4.75	1305	0.94	0.99E-01	-24.74	
178	73.9	-975	321.90	179.88	1.000	0.17E+00	499	34.12	-39.96	4.01	1382	0.85	0.51E-01	-22.19	
28020116						0.64	843	41.59	-39.78	5.02	1540	0.89	0.62E-01	-26.15	
178	73.9	-525	321.56	179.97	1.000	0.17E+00	491	35.60	-40.42	4.30	1323	0.90	0.52E-01	-26.29	
28020115						0.27	831	41.83	-40.67	4.79	1503	0.90	0.80E-01	-29.24	
178	73.9	75	310.41	179.91	1.000	0.15E+00	608	35.39	-40.81	3.90	1841	0.84	0.53E-01	-33.64	
28020102						1.04	800	45.17	-40.12	4.85	2109	0.83	0.37E-01	-35.39	
178	73.9	75	320.98	180.49	1.000	0.80E-01	529	33.85	-39.30	3.96	1557	0.86	0.75E-01	-29.14	
28020114						0.33	880	41.60	-40.83	5.20	1781	0.87	0.68E-01	-31.24	
178	73.9	525	310.65	180.59	1.000	0.11E+00	560	32.54	-39.82	4.50	1705	0.79	0.27E-01	-35.65	
28020103						0.45	737	45.42	-40.54	5.56	1975	0.77	0.41E-01	-39.79	
178	73.9	975	311.78	180.22	1.000	0.96E-01	515	33.55	-41.06	4.50	1537	0.71	0.17E-01	-40.62	
28020104						1.38	695	50.89	-41.70	4.95	1734	0.72	0.35E-01	-43.97	
178	73.9	1425	163.87	180.04	1.000	0.11E+00	484	33.55	-41.98	4.98	1410	0.64	0.23E-15	-48.74	
28020105						1.16	646	59.45	-42.78	5.33	1607	0.64	0.52E-01	-54.49	
178	73.9	1875	467.22	180.25	1.000	0.89E-01	561	33.99	-42.37	5.12	1573	0.57	0.52E-11	-61.75	
28020107						1.73	802	70.92	-42.72	5.69	1832	0.57	0.74E-01	-68.39	
178	73.9	2325	619.10	180.17	1.000	0.12E+00	561	34.45	-43.20	4.80	1483	0.76	0.39E+00	-95.04	
28020110			<b>disregarded</b>			2.16	868	78.35	-41.84	4.41	1606	0.28	0.75E-01	-46.36	
178	73.9	2775	469.23	180.19	1.000	0.13E+00	601	35.29	-40.61	2.08	1487	0.21	0.83E-12	-71.64	
28020112			<b>disregarded</b>			2.91	954	198.82	-39.81	2.85	1700	0.15	0.10E+01	-19.74	
178	73.9	3225	471.36	180.05	1.000	0.11E+00	543	34.84	-39.83	2.06	1453	0.26	0.10E+01	-19.69	
28020113						1.17	996	59.28	-41.91	4.14	1677	0.29	0.10E+01	-14.82	
179	73.9	-2175	869.62	152.67	1.000	0.93E-01	322	35.70	-47.65	3.14	577	0.93	0.25E-08	-20.78	
28020118						0.99	667	41.44	-49.43	5.65	602	0.91	0.20E-01	-24.79	
179	73.9	-1575	1019.59	152.44	1.000	0.11E+00	426	35.64	-46.11	3.56	885	0.87	0.25E-01	-23.99	
28020117						0.89	774	43.02	-46.96	3.67	963	0.88	0.85E-01	-27.41	
179	73.9	-975	1018.57	152.67	1.000	0.35E-01	482	32.00	-49.26	5.12	1089	0.82	0.31E-01	-29.22	
28020116						1.08	819	43.85	-48.14	5.32	1213	0.81	0.55E-02	-31.97	
179	73.9	-525	1019.40	151.72	1.000	0.18E+00	491	36.01	-45.48	3.28	994	0.75	0.14E-01	-34.22	
28020115						0.40	841	50.79	-47.00	4.28	1109	0.77	0.13E-01	-36.08	
179	73.9	75	1007.33	151.73	1.000	0.68E-01	598	31.69	-47.96	5.46	1451	0.66	0.94E-08	-43.87	
28020102						1.23	791	51.82	-46.17	5.56	1666	0.66	0.18E-01	-46.88	
179	73.9	75	1018.72	151.42	1.000	0.57E-01	533	33.08	-46.32	4.61	1187	0.71	0.14E-01	-37.56	
28020114						0.85	880	51.37	-48.16	4.58	1349	0.70	0.39E-01	-41.66	

Tabelle D.1: Fortsetzung auf der nächsten Seite

$v$	inten.	detun.	$\nu_0$	$\Delta_{\text{rot}}$	$\alpha$	$\beta$	$U_{\text{off}}$	width	<b>J=5:</b>	HFS	HFST	$A_0$	U/S	A.T.	Shift
scan	$[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}]$	[MHz]	[MHz]	[MHz]	error		$S_{\text{off}}$	[MHz]	<b>J=7:</b>	[MHz]	[MHz]		ratio	ratio	[MHz]
179	73.9	525	1008.78	150.84	1.000	0.55E-01	541	31.60	-47.00	5.40	1261	0.64	0.18E-11	-51.95	
28020103						1.73	719	55.50	-46.46	5.59	1446	0.66	0.42E-01	-56.60	
179	73.9	975	1009.77	150.71	1.000	0.37E-01	493	31.78	-49.24	5.27	1161	0.54	0.21E-10	-67.48	
28020104						1.64	678	62.20	-50.00	5.75	1315	0.56	0.31E-01	-69.82	
179	73.9	1425	861.51	151.45	1.000	0.75E-01	467	34.21	-48.20	4.06	966	0.91	0.48E+00	-93.91	
28020105			<b>disregarded</b>			0.65	631	77.92	-49.88	5.01	1077	0.14	0.23E-09	-8.55	
179	73.9	1875	1164.88	152.06	1.000	0.24E+00	573	37.74	-44.91	2.52	1080	0.32	0.74E-09	-55.60	
28020107			<b>disregarded</b>			2.15	811	250.00	-47.88	4.27	1221	0.15	0.10E+01	-131.75	
179	73.9	2325	1317.45	152.66	1.000	0.12E+00	548	35.66	-41.11	2.56	1033	0.18	0.10E+01	-2.99	
28020110			<b>disregarded</b>			0.24	991	65.31	-47.98	5.28	1181	0.25	0.59E+00	-26.38	
179	73.9	2775	1166.95	151.65	1.000	0.11E+00	578	35.33	-45.34	3.90	1198	0.33	0.10E+01	-21.13	
28020112						0.54	986	71.86	-47.06	4.11	1341	0.33	0.10E+01	-15.81	
179	73.9	3225	1168.33	151.80	1.000	0.15E+00	548	34.85	-46.11	4.50	1170	0.39	0.10E+01	-11.20	
28020113						0.15	960	56.47	-47.05	4.97	1293	0.39	0.10E+01	-4.83	

Tabelle D.1: Fitparameter 280201

## Intensitätsabhängigkeit

$v$	inten.	detun.	$\nu_0$	$\Delta_{\text{rot}}$	$\alpha$	$\beta$	$U_{\text{off}}$	width	<b>J=5:</b>	HFS	HFST	$A_0$	U/S	A.T.	Shift
scan	$[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}]$	[MHz]	[MHz]	[MHz]	error		$S_{\text{off}}$	[MHz]	<b>J=7:</b>	[MHz]	[MHz]		ratio	ratio	[MHz]
178	0.0	75	304.69	181.04	1.000	0.15E+00	300	36.69	-38.96	2.34	817	1.00	0.53E+00	-1.47	
02030109			<b>disregarded</b>			1.17	262	37.29	-39.48	2.83	930	1.00	0.52E+00	-4.23	
178	8.2	75	304.58	180.38	1.000	0.18E+00	437	36.48	-38.03	1.11	1269	1.02	0.22E+00	-4.53	
02030108			<b>disregarded</b>			1.86	421	36.73	-40.08	3.80	1474	1.00	0.88E-01	-3.66	
178	15.9	75	304.30	180.13	1.000	0.19E+00	464	35.79	-39.96	2.12	1459	0.99	0.39E-08	-5.33	
02030107						0.99	475	36.47	-38.48	4.06	1611	1.00	0.30E-01	-6.42	
178	27.0	75	303.63	180.18	1.000	0.20E+00	371	36.84	-39.06	2.54	1049	0.99	0.97E-01	-11.38	
02030106						0.27	378	37.41	-39.29	3.67	1200	1.00	0.81E-01	-11.99	
178	35.1	75	302.36	179.82	1.000	0.21E+00	457	37.26	-38.32	2.99	1461	0.99	0.78E-01	-14.49	
02030105						0.75	479	37.79	-40.07	4.37	1601	1.00	0.11E+00	-16.03	
178	47.2	75	301.82	180.03	1.000	0.18E+00	540	36.04	-39.26	3.17	1765	0.91	0.43E-01	-18.33	
02030104						0.52	575	40.23	-39.68	5.05	1938	0.92	0.73E-01	-20.91	
178	56.2	75	301.15	179.72	1.000	0.21E+00	618	36.77	-38.83	3.33	1970	0.88	0.51E-01	-23.57	
02030103						0.77	663	43.09	-40.23	4.94	2258	0.89	0.59E-01	-25.20	
178	65.5	75	299.31	180.17	1.000	0.17E+00	657	35.77	-39.33	3.89	2119	0.86	0.37E-01	-26.94	
02030102						1.50	706	43.97	-40.18	4.93	2510	0.85	0.66E-01	-29.21	
178	74.0	75	455.66	180.58	1.000	0.15E+00	684	34.98	-40.15	4.00	2254	0.76	0.14E-08	-22.41	
02030110						0.96	901	48.16	-40.43	5.17	2536	0.76	0.14E-02	-23.08	
178	75.6	75	445.61	180.79	1.000	0.29E+00	701	38.29	-36.77	1.75	1952	0.83	0.32E-02	-22.02	
02030101						1.37	773	46.28	-37.36	4.54	2536	0.82	0.34E-01	-22.60	
179	0.0	75	1002.54	150.75	1.000	0.13E+00	304	35.33	-43.64	3.42	658	0.98	0.67E-11	-0.16	
02030109			<b>disregarded</b>			0.63	269	35.57	-47.45	3.61	712	1.00	0.46E+00	-2.64	
179	8.2	75	1001.78	151.78	1.000	0.16E+00	436	34.86	-45.26	2.97	1053	1.02	0.24E+00	-6.45	
02030108			<b>disregarded</b>			0.59	427	34.67	-46.93	4.16	1191	1.00	0.17E+00	-5.68	
179	15.9	75	1001.49	151.81	1.000	0.23E+00	466	35.58	-42.86	3.37	1075	1.01	0.15E+00	-10.13	
02030107						0.55	473	36.05	-46.24	4.71	1265	1.00	0.15E+00	-10.85	
179	27.0	75	1000.81	151.49	1.000	0.17E+00	366	36.02	-44.43	3.81	827	0.96	0.11E+00	-15.50	
02030106						0.39	374	37.93	-48.31	4.14	943	0.96	0.11E+00	-15.65	

Tabelle D.2: Fortsetzung auf der nächsten Seite

$v$	inten.	detun.	$\nu_0$	$\Delta_{\text{rot}}$	$\alpha$	$\beta$	$U_{\text{off}}$	width	<b>J=5:</b>	HFS	HFST	$A_0$	U/S	A.T.	<b>Shift</b>
scan	$[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}]$	[MHz]	[MHz]	[MHz]	error		$S_{\text{off}}$	[MHz]	<b>J=7:</b>	[MHz]	[MHz]		ratio	ratio	[MHz]
179	35.1	75	999.85	151.15	1.000	0.21E+00	454	36.60	-44.96	3.89	1112	0.89	0.78E-01	-19.11	
02030105						0.65	472	42.22	-46.75	5.20	1192	0.90	0.42E-01	-19.59	
179	47.2	75	998.64	151.40	1.000	0.17E+00	542	36.14	-44.89	4.52	1370	0.81	0.49E-01	-25.92	
02030104						0.41	574	46.62	-46.01	4.66	1471	0.79	0.22E-01	-24.92	
179	56.2	75	998.17	151.72	1.000	0.11E+00	617	34.33	-45.88	4.59	1600	0.73	0.49E-08	-30.17	
02030103						1.34	651	50.13	-47.07	5.11	1776	0.73	0.30E-01	-32.36	
179	65.5	75	996.83	151.68	1.000	0.10E+00	661	33.46	-45.29	4.94	1731	0.69	0.17E-10	-36.05	
02030102						2.16	698	53.85	-46.80	5.45	1956	0.67	0.22E-01	-38.13	

Tabelle D.2: Fitparameter 020301



# Literaturverzeichnis

- [Ab99] F. A. Abeelen, B. J. Verhaar, Phys. Rev. A **59**, 578 (1999);
- [Al02] O. Allard, A. Pashov, H. Knöckel and E. Tiemann, Phys. Rev. A **66**, 042503 (2002);
- [An95] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wiemann, E. A. Cornell: Science **269**, 198 (1995);
- [Ar77] E. Arimondo, M. Inguscio, P. Violino: Rev. Mod. Phys. **49**(1), 31 (1977);
- [Audi95] G. Audi, A. H. Wapstra, Nucl. Phys. A **595**, 409 (1995);
- [Bar84] R. F. Barrow, J. Verges, C. Effantin, K. Hussein, and J. D'Incan, Chem. Phys. Lett. **104**, 179 (1984);
- [BE24] S. N. Bose, Z. Phys. **26**, 178 (1924); A. Einstein, Sitzungsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. **1924**, 261 (1924); A. Einstein, Sitzungsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. **1925**, 3 (1925);
- [Bo97] J. L. Bohn, P. S. Julienne, Phys. Rev. A **53**, 1486 (1997);
- [Bo98] B. Bodermann, Dissertation, Universität Hannover (1998);
- [Br95] C. C. Bradley, C. A. Sacket, J. J. Tollett, R. G. Hulet: Phys. Rev. Lett. **75**(9), 1687 (1995);
- [Bro78] M. Broyer, J. Vigué, J. C. Lehmann, Journal de Physique **39**, 592 (1978);
- [Bur87] B. Burghardt, B. Hoffmann, G. Meisel, Z. Phys. D **8**, 109 (1987);

- [Chi00] C. Chin, V. Vuletić, A. J. Kerman, S. Chu, Phys. Rev. Lett. **85**, 2717 (2000);
- [Cru99] A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, M. Elbs, H. Knöckel, E. Tiemann, Eur. Phys. J. D. **6**, 211 (1999);
- [Da95] K. B. Davis, M.-O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, W. Ketterle: Phys. Rev. Lett. **75**(22), 3969 (1995);
- [De99] A. Derivianko, W. R. Johnson, W. S. Safronova, J. F. Babb, Phys. Rev. Lett. **82**, 3589 (1999);
- [Du01] O. Dulieu, private Mitteilung, 2001;
- [Edm64] A.R. Edmonds, Drehimpulse in der Quantenmechanik, Bibliographisches Institut Mannheim, (1964);
- [Elbs98] M. Elbs, Dissertation Universität Hannover, (1998);
- [Elbs99] M. Elbs, H. Knöckel, T. Laue, C. Samuelis, E. Tiemann, Phys. Rev. A, **89**, 3665 (1999);
- [Falke02] S. Falke, Diplomarbeit, Universität Hannover, (2002);
- [Fär97] A. Färbert, W. Demtröder, Chem. Phys. Lett. **264**, 225 (1997);
- [Fat00] F. K. Fatemi, K. M. Jones, P. D. Lett, Phys. Rev. Lett. **81**, 4462 (2000);
- [Fed96] P. O. Fedichev, Y. Kagan, G. V. Shlyapnikov, J. T. M. Walraven, Phys. Rev. Lett. **77**, 2913 (1996);
- [Frank99] M. Frank, Diplomarbeit Universität Hannover, (1999);
- [Fr90] H. Friedrich, Theoretische Atomphysik, Springer-Verlag, Berlin (1990);
- [Fr98] D. G. Fried, T. C. Killian, L. Willmann, D. Landhuis, S. C. Moss, D. Kleppner, T. J. Greytak: Phys. Rev. Lett. **81**(18), 3811 (1998);

- [Gau90] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, K. Bergmann, *J. Chem. Phys.* **92**, 5363 (1990);
- [Ger00] J. M. Gerton, D. Strekalov, I. Prodan, R. G. Hulet, *Nature* **408**, 692 (2000);
- [Gib93] K. Gibble, S. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1771 (1993);
- [Gri02] Homepage R. Grimm <http://exphys.uibk.ac.at/ultracold/> (2002);
- [GL77] S. Gerstenkorn, P. Luc, „ATLAS DU SPECTRE D'ABSORPTION DE LA MOLECULE D'IODE“, Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, 91405 Orsay (France) 14 000 cm<sup>-1</sup> - 15 600 cm<sup>-1</sup> (1978) 15 600 cm<sup>-1</sup> - 17 600 cm<sup>-1</sup> (1977) 17 500 cm<sup>-1</sup> - 20 000 cm<sup>-1</sup> (1977) S. Gerstenkorn, J. Verges, J. Chevillard, ATLAS DU SPECTRE D'ABSORPTION DE LA MOLECULE D'IODE, Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, 91405 Orsay (France), 11 000 cm<sup>-1</sup> - 14 000 cm<sup>-1</sup> (1982);
- [Had96] G. Hadinger, G. Hadinger, S. Magnier, M. Aubert-Frécon, *J. Mol. Spect.* **175**, 441 (1996);
- [Ho00] T. S. Ho, H. Rabitz, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **112**, 6218 (2000);
- [Hou98] M. Houbiers, H. T. C. Stoof, W. I. McAlexander, R. G. Hulet *Phys. Rev. A* **57**, R1497 (1998);
- [Iod02] Programm IodineSpec, H. Knöckel private Mitteilung, (2002);
- [In98] S. Inouye, M. R. Andrews, J. Stenger, H.-J. Miesner, D. M. Stamper-Kurn, W. Ketterle: *Natur* **392**, 151 (1998);
- [Jo77] B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **67**, 4086 (1977);
- [Johr89] T. Jahr, Diplomarbeit, Universität Hannover (1989);
- [Jon96] K. M. Jones, S. Maleki, S. Bize, P. D. Lett, C. J. Williams, H. Richling, H. Knöckel, E. Tiemann, H. Wang, P. L. Gould, W. C. Stwalley, *Phys. Rev. A*, **54** R1006 (1996);
- [Kato00] H. Kato, „Doppler-Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule“, Japan Society for the Promotion of Science, (2000)

- [Kha97] P. Kharchenko, J. F. Babb, A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **55**, 3566 (1997);
- [KH78] P. Kusch, M. M. Hessel, *J. Chem. Phys.* **68**, 2591 (1978);
- [Knö01] H. Knöckel, private Mitteilung (2001);
- [Ko99] V. Kokoouline, Thèse, Université Paris XI, U.F.R. Scientifique d'Orsay (1999);
- [Krö87] T. Kröckertskothén, Dissertation, Universität Hannover (1987);
- [Kru93] C. Krupp, Diplomarbeit, Universität Hannover (1993);
- [Laue02] T. Laue, Dissertation, Universität Hannover (2002);
- [Lef86] H. Lefebvre-Brion, R. W. Field, *Perturbations in the spectra of diatomic Molecules*, Academic Press, (1986);
- [Lett00] P. Lett, National Institute of Standards and Technology, private Mitteilung (2000);
- [Li85] L. Li, S. F. Rice, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 1178 (1985);
- [Mag93] S. Magnier, Ph. Millié, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, *J. Chem. Phys.* **98**, 7113 (1993);
- [Mar94] M. Marinescu, H. R. Sadeghpour, A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **49**, 982 (1994);
- [Mar95] M. Marinescu, A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **52**, 311 (1995);
- [Mar98] M. Marinescu, L. You, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4596 (1998);
- [Mo01] A. Mosk, S. Kraft, M. Mudrich, K. Singer, W. Wohlleben, R. Grimm, M. Weidemüller, *Appl. Phys. B* **73**, 791 (2001);
- [Nist] National Institute of Standards and Technology, Atomic Spectra Database, (2002);
- [Ri94] H. Richling, Dissertation, Universität Hannover (1994);

- [Ri89] H. Richter, Dissertation, Universität Hannover (1989);
- [Sa98] C. A. Sacket, H. T. C. Stoof, R. G. Hulet: Phys. Rev. Lett. **80**(10), 2031 (1998);
- [Sam99] C. Samuelis, Diplomarbeit, Universität Hannover (1999);
- [Sam01] C. Samuelis, E. Tiesinga, T. Laue, M. Elbs, H. Knöckel, E. Tiemann, Phys. Rev. A, **63**, 012710 (2001);
- [Scol88] G. Scoles, Atomic and Molecular Beam Methods, Oxford University Press, New York (1988);
- [Sho90] The theory of coherent atomic excitation I, B. W. Shore, Wiley NY (1990);
- [Smy79] K. C. Smyth, P. K. Schenck, W. Gary Mallard, J.C. Travis, NBS Special Publication, **561**, 865 (1979);
- [Stoof88] H. T. C. Stoof, J. M. V. A. Koelman, B. J. Verhaar, Phys. Rev. B **38**, 4688 (1988);
- [Tie00] E. Tiemann, persönliche Mitteilung (2000);
- [Tie02] E. Tiemann, persönliche Mitteilung (2002);
- [Ties93] E. Tiesinga, B. J. Verhaar, H. T. C. Stoof, Phys. Rev. A **47**, 4114 (1993);
- [Ties96] E. Tiesinga, C. J. Williams, P. S. Julienne, K. M. Jones, P. D. Lett, W. D. Phillips, J. Res. Natl. Stand. Technol. **101**, 505 (1996);
- [Ti96] E. Tiemann, H. Knöckel, H. Richling, Z. Phys. D. **37**, 323 (1996);
- [Ties98] E. Tiesinga, C. J. Williams, P.S. Julienne, Phys. Rev. A **57**, 4257 (1998);
- [Vata99] M. Vatasescu, These - Etude theorique de la reaction de photoassociation entre deux atomes de cesium froid: mise en evidence d'un effet tunnel et traitement dependant du temps, Université Paris XI U.F.R. Scientifique D'Orsay, (1999);

- [Vata01] M. Vatasescu, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws, *Phys. Rev. A*, **63**, 0033407, (2001);
- [Vib92] A. Vibok, G.G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **96**, 8712 (1992);
- [Wang91] H. Wang, T.J. Whang, A. Marjatta Lyyra, Li-Li, W.C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **94**, 4756 (1991);
- [Wan98] He Wang, persönliche Mitteilung an H. Knöckel (1998);
- [Whang91] T.J. Whang, H. Wang, A. Marjatta Lyyra, Li-Li, W.C. Stwalley, *J. Mol. Spectrosc.* **145**, 112 (1991);
- [Zin98] G. Zinner, Dissertation, Universität Hannover, erschienen als PTB-Bericht, PTB-Opt-58, Braunschweig (1998).







## **Lebenslauf**

Name, Vorname: Samuelis, Christian Michael  
Geburtsdatum, und -ort: 20.01.1975 in Celle  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## **Schulbildung**

1981 – 1985 Grundschole in Delmenhorst  
1985 – 1987 Orientierungsstufe in Delmenhorst  
1987 – 1994 Gymnasium an der Max-Planck-Straße in  
Delmenhorst  
Juli 1994 Abitur

## **Studium**

Oktober 1994 – März 1998 Grund- und Hauptstudium der Physik an der  
Universität Hannover  
April 1998 – April 1999 Diplomarbeit im Institut für Quantenoptik  
Mai 1999 Abschluß des Studiums als Diplomphysiker  
  
seit Juni 1999 Promotion im Institut für Quantenoptik der  
Universität Hannover

Hannover, im Februar 2003



Allen, die mich bei meiner Arbeit am Institut für Quantenoptik unterstützt haben, danke ich herzlich. Dabei möchte ich besonders hervorheben:

- Herrn Prof. Dr. Eberhard Tiemann, dem ich dafür danke, dass ich diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen konnte. Seine intensive Betreuung und die Hilfestellung bei der theoretischen Interpretation vieler Ergebnisse haben mir sehr geholfen.
- Herrn Dr. Horst Knöckel, der mich bei den vielen kleinen oder auch grossen Problemen die so im Laboralltag auftraten unterstützte.
- Frau Dr. Tanja Laue, mit der die Zusammenarbeit im Labor stets sehr angenehm war. Ferner danke ich Ihr für ihr fehlertollerantes Gehör!
- Herrn Dipl. Phys. Stephan Falke, der mich während und auch nach seiner Diplomarbeit tatkräftig wie auch moralisch unterstützte.
- Herrn Dr. Christian Lisdat, mit dem ich viel Zeit im Labor und vor allem drei sehr angenehme Frühjahrstagungen verbringen durfte.
- Herrn Dipl. Phys. Matthias Frank und Frau Dipl. Phys. Kirsten Jaspers, Herrn Dipl. Phys. Manuel Klug, Herrn Dipl. Phys. Sebastian Jung, Herrn Dipl. Phys. Olivier Allard, Herrn Dipl. Phys. Ivan Sherstov und Herrn Dr. Asen Pashov, die dazu beigetragen haben, dass mir die Zeit im Institut für Quantenoptik in positiver Erinnerung bleiben wird.
- Herrn Dr. Eite Tiesinga, der das „Coupled Channel“ Programm für die Simulationen im Bereich der Grundzustandsasymptoten beigesteuert hat.
- Die Theoriegruppe in Orsay um Frau Dr. Françoise Masnou-Seeuws, Herrn Dr. Olivier Dulieu und Herrn Dipl. Phys. Philippe Pellegrini, auf deren Fourier Grid Programm ich für meine Simulationen zurückgreifen konnte.
- Frau Bianca Holle, die mir während der gesamten Arbeit zur Seite stand.
- Meine Eltern, die mich auf meinem bisherigen Lebensweg immer mit allen Kräften unterstützt haben.