

# Fourier-Transform-Spektroskopie an zweiatomigen Molekülen gebildet aus Alkali- und/oder Erdalkaliatomen

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

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

Genehmigte Dissertation  
von

Dipl.-Phys. Alexander Stein  
geboren am 19.03.1978 in Hannover

2016

Referent: Prof. Dr. Eberhard Tiemann  
Korreferentin: Prof. Dr. Silke Ospelkaus  
Tag der Promotion: 04.02.2016

# Kurzzusammenfassung

Alexander Stein

## Fourier-Transform-Spektroskopie an zweiatomigen Molekülen gebildet aus Alkali- und/oder Erdalkaliatomen

Diese Arbeit befasst sich mit einer hochauflösenden Fourier-transform-spektroskopischen Untersuchung von zweiatomigen Molekülen wie  $\text{Sr}_2$ ,  $\text{LiRb}$ ,  $\text{LiCa}$  und  $\text{LiSr}$  erzeugt jeweils in einer Heatpipe. Untersucht wurde hierfür Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF), die Absorption der Moleküle im Licht einer Weißlichtquelle und teilweise auch die thermische Emission der heißen Moleküle im Nah-Infraroten.

Der Kern meiner eigenen Arbeit im Rahmen dieser Dissertation besteht in der Untersuchung des Molekül  $\text{Sr}_2$ . Im Rahmen dieser Arbeit habe ich ein bereits während meiner Diplomarbeit entwickeltes Auswerteprogramm zur Automatisierung der Quantenzahlzuordnung von Fluoreszenzlinien sehr stark weiterentwickelt und unter anderem ein selbst erfundenes Verfahren zur präzisen Auswertung sehr dichter Absorptionsspektren implementiert. Meine bei der Untersuchung des Moleküls  $\text{Sr}_2$  erworbenen experimentellen Fähigkeiten und die entwickelte Auswertetechnik konnte ich erfolgreich einsetzen, um Kooperationspartner bei der Untersuchung der Moleküle  $\text{LiRb}$ ,  $\text{LiCa}$  und  $\text{LiSr}$  zu unterstützen.

Speziell habe ich beim Molekül  $\text{Sr}_2$  den elektronischen Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  untersucht und konnte eine fehlerhafte Rotationszuordnung in einer früheren Arbeit aufdecken und korrigieren und durch Untersuchung der Asymptote dieses Zustands eigene experimentelle  $C_i$ -Koeffizienten und Streulängen für alle Zweierkombinationen aus stabilen Isotopen bestimmen. Durch zusätzliche Verwendung von Photoassoziationsergebnissen anderer Autoren konnte ich die Genauigkeit dieser noch einmal wesentlich erhöhen. Der resultierende Zahlenwert des  $C_6$ -Koeffizienten steht in deutlichem Widerspruch zum vielfach für am präzisesten gehaltenen theoretischen Ergebnis.

Zu den angeregten elektronischen Zuständen des Moleküls  $\text{Sr}_2$  konnte ich das stark gekoppelte System  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  untersuchen und im Rahmen einer Entstörung die ungestörten Potentiale beider elektronischer Zustände zusammen mit den wesentlichen Kopplungsfunktionen bestimmen. Zusätzlich konnte ich die experimentellen Kenntnisse über den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  im Rahmen dieser Arbeit wesentlich verbessern, habe erstmals den zuvor experimentell noch völlig unbeobachteten Zustand  $1^1\Pi_u$  erforscht, eine Rotationskopplung zwischen den beiden letztgenannten Zuständen beobachtet und im Rahmen einer Entstörung die Kopplungsfunktion bestimmt.

Im Rahmen der zusammen mit Kooperationspartnern durchgeführten spektroskopischen Arbeiten konnten wir zum Molekül  $\text{LiRb}$  den Grundzustand  $X^1\Sigma^+$ , den Triplettzustand  $a^3\Sigma^+$  und die angeregten elektronischen Zustände  $B^1\Pi$  und  $D^1\Pi$ , zum Molekül  $\text{LiCa}$  den Grundzustand  $X^2\Sigma^+$  und die angeregten Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $4^2\Sigma^+$  untersuchen und zum Molekül  $\text{LiSr}$  die Zustände  $X^2\Sigma^+$  und  $2^2\Sigma^+$  beobachten.

### Schlagwörter:

Fourier-Transform-Spektroskopie, Zweiatomige Moleküle, Entstörung



# Abstract

Alexander Stein

## Fourier transform spectroscopy of diatomic molecules consisting of alkaline and/or alkaline earth atoms

This work addresses the investigation by Fourier transform spectroscopy of diatomic molecules as  $\text{Sr}_2$ ,  $\text{LiRb}$ ,  $\text{LiCa}$  and  $\text{LiSr}$  produced inside a heatpipe setup. Laser-induced fluorescence (LIF), the absorption of a white light source and partially also the thermal emission of the hot molecules in the near-infrared spectral range are applied.

The main part of my work performed in this thesis consists of the investigation of the molecule  $\text{Sr}_2$ . During this scientific work I strongly extended and improved an evaluation program for the automation of the assignment of quantum numbers to fluorescence lines I already developed during the work for my diploma thesis. I added an implementation of a novel technique for the precise evaluation of extremely dense absorption spectra. The experimental skills and the evaluation techniques I developed during the investigation of the  $\text{Sr}_2$  molecule I was able to successfully use them to support our collaboration partners for the investigation of the molecules  $\text{LiRb}$ ,  $\text{LiCa}$  and  $\text{LiSr}$ .

In particular, I investigated the electronic ground state  $X^1\Sigma_g^+$  of the molecule  $\text{Sr}_2$  and was able to uncover and correct a wrong rotational assignment done by an earlier work on this molecule. By investigating the asymptote of this state I was able to derive experimental long range  $C_i$  coefficients and scattering lengths for all combinations of stable isotopes. By integrating photo association results of other authors I further increased the precision of these results. The derived coefficient  $C_6$  is in significant disagreement with the theoretical result often considered as being the most precise one.

From the excited electronic states of the molecule  $\text{Sr}_2$  I succeeded in investigating the strongly coupled system  $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$  and derived by a deperturbation analysis for both electronic states the unperturbed potentials and the most important coupling functions. Additionally, I strongly enhanced the knowledge on the electronic state  $2^1\Sigma_u^+$  and first investigated the spectroscopically completely unknown state  $1^1\Pi_u$ , observed a rotational coupling between the two before mentioned states and derived the coupling function by performing a deperturbation analysis.

In spectroscopic investigations undertaken together with collaboration partners we analyzed the electronic ground state  $X^1\Sigma^+$ , the triplet state  $a^3\Sigma^+$  and the excited electronic states  $B^1\Pi$  and  $D^1\Pi$  of the molecule  $\text{LiRb}$ , the ground state  $X^2\Sigma^+$  and the excited states  $2^2\Sigma^+$  and  $4^2\Sigma^+$  of the molecule  $\text{LiCa}$  and observed the states  $X^2\Sigma^+$  and  $2^2\Sigma^+$  of the molecule  $\text{LiSr}$ .

### Keywords:

Fourier transform spectroscopy, diatomic molecules, deperturbation

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>13</b>
2.1	Elektronische Zustände . . . . .	13
2.2	Dunham-Koeffizienten . . . . .	14
2.3	Potentiale . . . . .	17
2.3.1	Darstellungsformen . . . . .	17
2.3.2	Lösungsmethoden für die molekulare Schrödinger-Gleichung	22
2.3.3	Fitten von Potentialen . . . . .	24
2.4	Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	26
2.4.1	Auswahlregeln . . . . .	26
2.4.2	Intensitäten . . . . .	27
2.4.3	Struktur der Spektren . . . . .	28
2.5	Störungen . . . . .	29
2.5.1	Was ist eine Störung? . . . . .	29
2.5.2	Arten von Störungen . . . . .	32
2.5.3	Der Umgang mit Störungen . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Experiment</b>	<b>43</b>
3.1	Sr <sub>2</sub> . . . . .	45
3.1.1	Der Grundzustand X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> . . . . .	46
3.1.2	Absorptionsmessungen zur Untersuchung der angeregten elektronischen Zustände . . . . .	51
3.1.3	Der Zustand 1 <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> . . . . .	54
3.1.4	Der Zustand 1 <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> . . . . .	58
3.1.5	Der Zustand 2 <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> . . . . .	60
3.1.6	Suche nach angeregten Zuständen der gerade Symmetrie .	61
3.2	LiRb . . . . .	64
3.3	LiCa und LiSr . . . . .	67
3.3.1	Der Übergang X(1) <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> → 4 <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> . . . . .	67
3.3.2	Suche nach dem Zustand 3 <sup>2</sup> Π . . . . .	69
3.3.3	Die Zustände 2 <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> der Moleküle LiCa und LiSr . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>73</b>
4.1	Fluoreszenzspektren . . . . .	73
4.1.1	„TestProgression“ . . . . .	75
4.1.2	„SearchLongestProg“ . . . . .	77
4.1.3	„MSLP“ . . . . .	78

4.1.4	Anwendungserfahrungen . . . . .	79
4.2	Dichte Absorptionsspektren . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Datensätze</b>	<b>87</b>
5.1	Sr <sub>2</sub> . . . . .	87
5.1.1	Der Grundzustand X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> . . . . .	87
5.1.2	Das gekoppelte System 1 <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> -1 <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> . . . . .	89
5.1.3	Der Zustand 1 <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> . . . . .	92
5.1.4	Der Zustand 2 <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> . . . . .	95
5.2	LiRb . . . . .	97
5.2.1	Der Grundzustand X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> . . . . .	97
5.2.2	Der Triplett-Grundzustand a <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> . . . . .	99
5.2.3	Der Zustand B <sup>1</sup> Π . . . . .	101
5.2.4	Der Zustand D <sup>1</sup> Π . . . . .	101
5.3	LiCa . . . . .	103
5.4	Genauigkeit . . . . .	106
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>109</b>
6.1	Sr <sub>2</sub> . . . . .	109
6.1.1	Der Grundzustand X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> . . . . .	109
6.1.2	Das gekoppelte System 1 <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> -1 <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> . . . . .	139
6.1.3	Das gekoppelte System 1 <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> -2 <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> . . . . .	168
6.2	LiRb . . . . .	200
6.2.1	Das gekoppelte System X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> -a <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> . . . . .	200
6.2.2	Das gekoppelte System B <sup>1</sup> Π-C <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> . . . . .	214
6.2.3	Das gekoppelte System D <sup>1</sup> Π-d <sup>3</sup> Π . . . . .	227
6.3	LiCa . . . . .	240
6.3.1	Der Grundzustand X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> . . . . .	240
6.3.2	Der Zustand 2 <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> . . . . .	242
6.3.3	Der Zustand 4 <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> . . . . .	245
6.4	LiSr . . . . .	248
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen</b>	<b>251</b>
7.1	Die Auswertetechnik . . . . .	252
7.1.1	Die Automatisierung der Auswertung von Linienspektren . . . . .	252
7.1.2	Kann man die Auswertung auch vollständig automatisieren? . . . . .	253
7.1.3	Die Auswertung von dichten Absorptionsspektren . . . . .	254
7.2	Die Moleküle . . . . .	260
7.2.1	Sr <sub>2</sub> . . . . .	260
7.2.2	LiRb . . . . .	265
7.2.3	LiCa . . . . .	267
7.2.4	LiSr . . . . .	268
7.3	Zu den verfügbaren <i>ab initio</i> Arbeiten . . . . .	269
<b>Anhang</b>		<b>269</b>
<b>A</b>	<b>Mischungsverhältnisse der elektronischen Zustände des gekoppelten Sr<sub>2</sub>-Systems 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-1<sup>3</sup>Π<sub>u</sub></b>	<b>271</b>
<b>B</b>	<b>LiSr Bandenköpfe</b>	<b>273</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Zweiatomige Moleküle, die aus Alkali- und Erdalkaliatomen gebildet sind, gehören zu den einfachsten Molekülen, die es überhaupt gibt. Man könnte daher denken, dass durch ihre Untersuchung keinerlei neue Erkenntnisse mehr zu erwarten wären, da über sie bereits alles bekannt wäre. Dies ist aber mitnichten der Fall. Theoretische *ab initio* Rechnungen erreichen heutzutage noch bei weitem nicht die zum Beispiel im Rahmen dieser Arbeit erreichte spektroskopische Genauigkeit. Zwar wurde schon seit Jahrzehnten bei der Art von Spektroskopie, wie ich sie im Rahmen dieser Arbeit an heißen Molekülen durchgeführt habe, keine grundlegend neue Physik mehr entdeckt, so gibt es doch zahlreiche Anwendungen für präzise vermessene molekulare Energieniveaus und die an diese angepassten Potentiale.

Zum Beispiel wurde jahrelang erfolglos versucht, ein Bose-Einstein-Kondensat aus Strontiumatomen herzustellen[1, 2, 3, 4]. Dies hat sich schnell geändert, nachdem wir in einem im Rahmen dieser Arbeit erstellten und vorab veröffentlichten Artikel[5] zum ersten Mal die vollständige Liste der Streulängen aller zehn Zweierkombinationen präsentiert hatten, die man aus den vier stabilen Strontiumisotopen  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  und  $^{88}\text{Sr}$  bilden kann. Diese konnten wir mittels Massensklierung direkt aus meinem zur damaligen Zeit schon recht präzisen und unter Verwendung einer Streuwellenfunktion aus [6, 7] im asymptotischen Bereich verbesserten  $\text{Sr}_2$ -Grundzustandspotential berechnen. Ihre Betrachtung hat deutlich gezeigt, dass die Erstellung eines Bose-Einstein-Kondensates mit dem aufgrund seiner Seltenheit bisher nicht verwendeten Isotop  $^{84}\text{Sr}$  am einfachsten möglich ist. Schon kurz nachdem unser Artikel[5] veröffentlicht war, ist die Verwirklichung eines  $^{84}\text{Sr}$ -BECs zwei Gruppen von Wissenschaftlern unabhängig voneinander fast zeitgleich gelungen[8, 9]. Diese Erfolge konnten dann genutzt werden, um noch einmal wenig später auch mit den anderen beiden bosonischen Strontiumisotopen  $^{86}\text{Sr}$ [10] und  $^{88}\text{Sr}$ [11] Bose-Einstein-Kondensate zu erstellen und für das fermionische Isotop  $^{87}\text{Sr}$  einen Spin-polarisierten Fermi-See[12] zu realisieren.

Das  $\text{Sr}_2$ -Molekül ist der Hauptuntersuchungsgegenstand dieser Arbeit. Bevor ich mit der Forschung für diese Doktorarbeit begonnen hatte, hat für die Entscheidung, dieses Molekül zu untersuchen, eine wichtige Rolle gespielt, dass optische Übergänge des Strontiumatoms zu den Kandidaten für die Neudefinition der Sekunde zählen[13, 14, 15, 16]. Für die mit neutralen Strontiumatomen arbeitenden Uhren werden Ensemble ultrakalter Strontiumatome verwendet.

---

Für solche ultrakalten Ensemble spielen wiederum Streulängen eine wichtige Rolle[10, 17].

Zusätzlich könnte das Sr<sub>2</sub>-Molekül einen Beitrag leisten, um die aktuell wichtigsten Fragestellungen der theoretischen Physik zu beantworten. So lässt sich die allgemeine Relativitätstheorie nicht mit der Quantentheorie vereinbaren. Beide Theorien haben ihre Berechtigungen und unterschiedlichen Gültigkeitsbereiche. Während die Gültigkeit der allgemeinen Relativitätstheorie bei den sehr großen Dimensionen, bei den Sternen und Galaxien, bewiesen ist, steht die Quantenphysik bei den sehr kleinen Dimensionen, den Atomen und Molekülen, außerhalb jeden Zweifels. Für ein allgemeingültiges Modell, von dem sich dann sowohl die Quantenphysik, als auch die allgemeine Relativitätstheorie als Grenzfälle ableiten lassen, gibt es zahlreiche unterschiedliche Ansätze. Die aktuell bekanntesten[18] Oberbegriffe, unter denen sich die meisten der Ansätze auf diesem Gebiet zusammenfassen lassen, sind String-Theorie[19, 20, 21], M-Theorie[22, 23] und Schleifenquanten-Gravitation[24, 25, 26]. Um zu entscheiden, welche der vielen Ansätze in die richtige Richtung weisen, sind experimentelle Überprüfungen unverzichtbar. Eine prinzipiell überprüfbare Vorhersage von einem großen Teil dieser Ansätze ist eine zeitliche Variation von Naturkonstanten wie der Feinstrukturkonstante  $\alpha$ [27, 28, 29] oder des Elektronen-Protonen-Masseverhältnisses  $\mu = m_p/m_e$ [30, 31]. Es gibt zahlreiche Vorschläge, diese Überprüfungen mit ultrakalten Molekülen durchzuführen, an denen sich diese Konstanten besonders genau bestimmen lassen[32, 33, 34]. Speziell für ultrakalte Sr<sub>2</sub>-Moleküle gibt es einen viel beachteten Vorschlag für eine hochpräzise Messung von  $\mu$ [35]. Sehr aktuell gibt es solche Vorschläge auch für die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle LiCa und LiSr[36, 37].

Ultrakalte Moleküle sind in den letzten Jahren allgemein von großem Interesse[38, 39, 40, 41, 42]. So gibt es beispielsweise verschiedene Vorschläge für die Erstellung von Quantencomputern auf Basis von Anordnungen ultrakalter Moleküle[43, 44]. Auch lassen sich chemische Reaktionen mit ultrakalten Molekülen mit einer Präzision untersuchen, von der man vorher nur träumen konnte[45, 46, 47].

Gerade auch für die Erzeugung von ultrakalten Molekülen in den für die Folgeexperimente benötigten Endzuständen, wie dem Rotationsvibrationsgrundzustand, sind Zwischenschritte über angeregte elektronische Zustände notwendig[35, 40, 48]. Hierzu gab es in der Vergangenheit viele Vorschläge, dies mit Hilfe von geformten Laser-Pulsen und automatischen Optimierungsverfahren ohne große Kenntnis der angeregten elektronischen Zustände durchzuführen[49, 50, 51]. Bei den bisher erfolgreichen Experimenten wurde aber ein anderer Weg gewählt und ein Besetzungstransfer über einzelne diskrete Niveaus der angeregten elektronischen Zustände durchgeführt[40, 52, 53, 54]. Damit dies gelingen kann, sind genaue Kenntnisse der Übergangsfrequenzen zwischen den beteiligten Rotationsvibrationsniveaus der verschiedenen elektronischen Zustände nötig. Diese direkt durch Spektroskopie an den ultrakalten Molekülen selbst zu sammeln, ist in der Regel sehr zeitaufwändig und mühsam. Die Laser, die üblicherweise für diese Experimente verwendet werden, lassen sich nur über recht kleine Frequenzbereiche  $< 1 \text{ cm}^{-1}$  frei scannen (z.B. [55]). Zusätzlich gibt es bei den niedrigen Temperaturen keine signifikante Doppler-Verbreiterung, so dass die zu suchenden Übergänge recht schmal sein können. Obendrein zerstören die zur Detektion der erfolgreichen Molekülerzeugung, also auch zum Treffen der richtigen Übergangsfrequenzen, eingesetzten Methoden die Moleküle gleich wie-

der. Dies gilt sowohl für die verschiedenen Zwischenschritte[56, 57], als auch für die erfolgreich im gewünschten Endzustand erzeugten Moleküle[40, 52]. Hierdurch kann pro Erzeugungszyklus immer nur eine einzige Frequenz getestet werden.

Die *ab initio* Rechnungen insbesondere zu angeregten elektronischen Zuständen der Moleküle zeigen oft Abweichungen  $> 100 \text{ cm}^{-1}$ [58, 59]. Man kann sich gut vorstellen, wie sehr es da hilft, wenn die Übergangsfrequenzen mit einer Genauigkeit von besser als  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  zur Verfügung gestellt werden können. So haben auch schon die Ergebnisse meiner Diplomarbeit[60] zu den angeregten elektronischen Zuständen des Moleküls LiCs, die in [61] veröffentlicht wurden, zusammen mit der zuvor in unserer Arbeitsgruppe mit unseren Kooperationspartnern zum Grundzustand erstellten Arbeit[62] sehr dabei geholfen, ultrakalte LiCs Moleküle im absoluten Grundzustand (sowohl elektronisch als auch Rotations- und Vibrations-) zu erzeugen[40].

Neben der eigentlichen spektroskopischen Aufgabenstellung dieser Arbeit war es mir persönlich ein sehr wichtiges Anliegen, Werkzeuge und Methoden zu entwickeln, die insbesondere die Auswertung der Molekülspektren stark vereinfachen und teilweise automatisieren und es so auch insgesamt sehr erleichtern, die vielfach benötigten spektroskopischen Informationen in größerem Umfang bereitzustellen. Ich habe hierbei nicht nur Methoden zur zumindest teilweise automatisierten Auswertung von Spektren Laser-induzierter Fluoreszenz entwickelt, sondern auch ein spezielles Mittelungsverfahren, mit dem man aus mittels einer Weißlichtquelle erzeugter Absorptionsspektren, in denen aufgrund zu starkem Überlapps keine einzelnen Linien mehr erkennbar sind, noch die interessanten Energien der beteiligten Rotationsvibrationsniveaus herausfiltern kann. Dementsprechend widmet sich der Hauptteil dieser Arbeit der Auswertung der Masse an präzisen spektroskopischen Informationen, die ich über das Molekül  $\text{Sr}_2$  und in Kooperation mit anderen Wissenschaftlern auch über die Moleküle LiRb, LiCa und LiSr gewonnen habe und vor allem auch den vielen hierbei erzielten Ergebnissen.

Aber auch mit den verbesserten Auswertemethoden gelingt es bei Weitem noch nicht, alle spektroskopischen Informationen bereitzustellen, die von den verschiedenen Experimenten mit kalten Atomen und Molekülen benötigt werden. Es kommt daher immer wieder vor, dass für solche Experimente auf *ab initio* Ergebnisse zurückgegriffen werden muss. Zum Beispiel wird in [35] vorgesehen, zum Erreichen der anvisierten Vibrationsniveaus des  $\text{Sr}_2$ -Grundzustandspotentials Zwischenschritte über Niveaus des elektronischen Zustands  $1^3\Pi_u$  zu gehen und die hierfür benötigten Übergangsfrequenzen der speziell für diesen Zweck angefertigten *ab initio* Arbeit [63] zu entnehmen.

In neueren *ab initio* Arbeiten (z.B. [63, 64]) wird immer wieder vermutet, nun viel genauer zu sein, als in den früheren Arbeiten. Es gibt aber durchaus Gründe, an diesen Genauigkeitsangaben zu zweifeln, beim dem  $\text{Sr}_2$  sehr ähnlichen Molekül  $\text{Ca}_2$  weichen zum Beispiel experimentelle Beobachtungen eines Triplettzustandes in [65] mit Differenzen von über  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sehr stark von einer theoretischen Vorhersage ab<sup>1</sup>. Ein Hauptanliegen dieser Arbeit ist daher auch, alle mir jeweils für die untersuchten elektronischen Zustände vorliegenden *ab initio* Arbeiten durch Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen an

---

<sup>1</sup>Die Potentiale wurden zu der damaligen Zeit auf der Internetseite des NIST[66] veröffentlicht, sind inzwischen aber dort entfernt worden.

---

möglichst vielen Stellen zu testen.

Besonders gut für Vergleiche mit *ab initio* Arbeiten geeignet sind die Ergebnisse von Entstörungen gekoppelter elektronischer Zustände[65, 67, 68], da diese neben den Informationen über den häufig spektroskopisch nicht so leicht zugänglichen störenden Zustand auch weitere Größen, wie zum Beispiel Kopplungsfunktionen enthalten. Diese Kopplungsfunktionen verraten zum Teil mehr über die Elektronenkonfigurationen des Moleküls als die Potentiale der sich störenden elektronischen Zustände selbst. Da es zudem in vielen Fällen gerade gekoppelte elektronische Zustände sind, die die für die Erzeugung ultrakalter Moleküle günstigsten Übergangswahrscheinlichkeiten bieten[48, 52], nehmen auch Entstörungen in dieser Arbeit einen sehr wichtigen Platz ein.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im Kapitel 2 habe ich die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen insbesondere aus den Gebieten der Molekülphysik und der Auswertetechnik zusammengefasst, in Kapitel 3 beschreibe ich die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen und in Kapitel 4 die wichtigsten Methoden meines im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten Auswerteprogramms, welche der automatisierten Zuordnung von Fluoreszenzlinien und der Auswertung sehr dichter Absorptionsspektren dienen. Des weiteren enthält Kapitel 5 eine Zusammenstellung der für die verschiedenen Moleküle und elektronischen Zuständen beobachteten Rotationsvibrationsniveaus und eine Diskussion ihrer Genauigkeit. Der größte und wichtigste Teil dieser Arbeit ist Kapitel 6, in dem die für die verschiedenen Moleküle und elektronischen Zustände erzielten Ergebnisse dargestellt werden, bevor in Kapitel 7 die Zusammenfassungen und Schlussfolgerungen den Abschluss bilden.

# Kapitel 2

## Theorie

Das folgende Kapitel soll kein Lehrbuch über die theoretische Molekülphysik darstellen, sondern lediglich die für das gute Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen bieten, wobei grundlegende Kenntnisse des Lesers in Quanten-, Atom- und Molekülphysik vorausgesetzt werden. Für eine gute Einführung in die Molekülphysik verweise ich hiermit auf die Lehrbücher [69, 70, 71, 72, 73].

### 2.1 Elektronische Zustände

Die im Zuge dieser Arbeit am häufigsten verwendete Notation ist die des Hund'schen Kopplungsfalls  $a$ , bei dem der Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  gebildet wird aus

$$\vec{J} = \vec{R} + (\Lambda + \Sigma) \hat{z} . \quad (2.1)$$

Hierbei handelt es sich bei  $\vec{R}$  um den Rotationsvektor der Kerne um den gemeinsamen Schwerpunkt, bei der Quantenzahl  $\Lambda$  um die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  auf die Kernverbindungsachse, bei der Quantenzahl  $\Sigma$  um die Projektion des Elektronenspins  $\vec{S}$  auf die Kernverbindungsachse und bei  $\hat{z}$  um einen Einheitsvektor parallel zu dieser Kernverbindungsachse. Die Projektion des gesamten elektronischen Drehimpulses auf die Kernverbindungsachse beträgt  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ . Die Rotationsenergie beträgt für kleine  $J$  und  $v$  in erster Näherung  $B_e J(J + 1)$ .

Für die Dublett-Zustände der gemischten Alkali-Erdalkali-Moleküle ist die Notation des Hund'schen-Kopplungsfalls  $b$  passender, bei dessen Anwendung die Quantenzahlen  $\Sigma$  und  $\Omega$  nicht mehr wohldefiniert sind und die Rotationsenergie in erster Näherung  $B_e N(N + 1)$  beträgt. Es gilt

$$\vec{N} = \vec{J} - \vec{S} = \vec{R} + \Lambda \hat{z} . \quad (2.2)$$

Bei Anwendung der Kopplungsfälle  $a$  und  $b$  lautet die Nomenklatur für die Bezeichnung der elektronischen Zustände  $^{2S+1}\Lambda_{\Omega g/u}$  bzw.  $^{2S+1}\Lambda_{g/u}$ . Das tiefgestellte „ $g$ “ oder „ $u$ “ bezeichnet hierbei eine *gerade* oder *ungerade* Inversionssymmetrie der elektronischen Wellenfunktion, welche nur bei homonuklearen Molekülen<sup>1</sup> auftritt.

---

<sup>1</sup>Entscheidend ist hier nur die gleiche Kernladungszahl, nicht aber das Isotop.

Der dritte Hund'sche Kopplungsfall, der im Zuge dieser Arbeit Verwendung findet, ist der Fall *c*. Dieser wird bei der Behandlung des gekoppelten Systems  $\text{Sr}_2$   $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  für eine alternative Beschreibung benötigt. Hier sind die Quantenzahlen  $\Lambda$  und  $\Sigma$  nicht mehr definiert, die Rotationsenergie beträgt aber wie beim Fall *a* näherungsweise  $B_e J(J+1)$  und auch hier gilt

$$\vec{J} = \vec{R} + \Omega \hat{z} . \quad (2.3)$$

Die Nomenklatur für die elektronischen Zustände lautet im Fall *c*  $\Omega_{g/u}^\pm$ , wobei das hochgestellte  $\pm$  für eine Spiegelsymmetrie (+) oder Spiegelantisymmetrie (-) der elektronischen Wellenfunktion an einer durch die Kernverbindungsachse gelegten Ebene steht. Die Unterscheidung zwischen  $^+$ - und  $^-$ -Zuständen ist hierbei gerade für die  $\Omega = 0$ -Zustände wichtig.

Wichtig für die Unterscheidung der Energieniveaus eines elektronischen Zustands ist auch das Konzept von *e*- und *f*-Niveaus. Hierbei wird in dieser Arbeit der in der modernen Literatur allgemein anerkannten Definition aus [74] gefolgt. Gemäß dieser Definition handelt es sich um ein *e*-Niveau, wenn die Parität des Niveaus  $+(-1)^J$  bzw. im Fall halbzahliger *S* und *J*  $+(-1)^{J-1/2}$  beträgt. Um ein *f*-Niveau handelt es sich entsprechend, wenn die Parität  $-(-1)^J$  bzw.  $-(-1)^{J-1/2}$  beträgt. Wie man an dieser Definition sehen kann, alterniert die Parität eines Niveaus mit festem *e* oder *f* mit *J*.

Elektronische Zustände mit  $\Lambda > 0$  besitzen zu jedem *J* gleich viele *e*- und *f*-Niveaus. Sonderfälle stellen hier die  $\Sigma$ -Zustände mit  $\Lambda = 0$  dar,  $^1\Sigma^+$ -Zustände ( $0^+$ -Zustände) bestehen nur aus *e*-Niveaus, während  $^1\Sigma^-$ -Zustände ( $0^-$ -Zustände) nur aus *f*-Niveaus bestehen. Im Gegensatz dazu bestehen  $^3\Sigma^+$ -Zustände, welche im Übergang zum Kopplungsfall *c* in einen  $0^-$ - und einen  $1^\pm$ -Zustand aufspalten, zu jedem *J* aus einem *e*- und zwei *f*-Niveaus.

## 2.2 Dunham-Koeffizienten

Bei Dunham-Koeffizienten handelt es sich um eine Potenzreihenentwicklung in *v* und *J* zur Beschreibung der Energieniveaus in einem Potential eines elektronischen Zustands. Sie hat die folgende Form:

$$E_{IvJ} = \sum_{k,l} Y_{lk} \left( \sqrt{\frac{\mu_0}{\mu_I}} \right)^{l+2k} \left( v + \frac{1}{2} \right)^l \cdot [J(J+1) - \Omega^2]^k \quad [75] \quad (2.4)$$

Hier handelt es sich bei  $\mu_I$  um die reduzierte Masse des Isotopologs *I*, für den das Energieniveau  $E_{IvJ}$  berechnet werden soll, während es sich bei  $\mu_0$  um die reduzierte Masse des gewählten Referenzisotopologs handelt, an welches die Dunham-Koeffizienten  $Y_{lk}$  angepasst (gefittet) worden sind. Die reduzierte Masse des Moleküls lässt sich berechnen als

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} , \quad (2.5)$$

wobei es sich bei  $m_1$  und  $m_2$  um die Massen vom ersten und zweiten Atom des Moleküls handelt.

Die Dunham-Koeffizienten sind in einer Zeit entwickelt worden, in der man genaue Potentialfunktionen noch nicht so ohne weiteres bestimmen konnte, und

so wurde mit ihnen das Ziel verfolgt, über eine systematische Beschreibung der rovibronischen Struktur möglichst viele Informationen über die unbekanntes Potentialfunktion zu sammeln. Inzwischen ist mit der Rechenleistung der heutigen Computer der direkte Fit von Potentialkurven routinemäßig möglich. Da in der vorliegenden Arbeit für fast alle elektronischen Zustände, für die Dunham-Koeffizienten vorgestellt werden, als Alternative auch Potentialfunktionen angeboten werden, wird auf spezielle Bedeutungen einzelner Koeffizienten nicht in jedem Fall Rücksicht genommen. So wird in dieser Arbeit, anstelle des korrekten Koeffizienten  $Y_{00}$  wie er in [75] beschrieben ist, der Einfachheit halber die Energiedifferenz des elektronischen Übergangs angegeben. Auf diese Weise erhält man durch Berechnung der Energie  $E_{I,v,J}$  nach Gleichung (2.4) sofort die Termenergie des gewünschten Niveaus mit Bezug zum Potentialminimum des Grundzustandes und muss nicht noch eine zusätzliche Konstante addieren.

Verwendet wurden Dunham-Koeffizienten im Zuge dieser Arbeit vor allem zur Inter- und Extrapolation der ersten gewonnenen Termenergien eines neu entdeckten elektronischen Zustands zur Vorhersage neuer Anregungsfrequenzen. Bei Beginn der Untersuchung eines neuen Moleküls sind Dunham-Koeffizienten auch sehr gut zum schnellen Testen der Zuordnung der Niveaus zur Rotationsquantenzahl  $J$  und gegebenenfalls Verbesserung dieser Zuordnung durch Variieren eines  $J$ -Offsets geeignet. Angegeben werden Dunham-Koeffizientensätze in dieser Arbeit um dem Leser eine einfache und schnelle Möglichkeit zu bieten, die Termenergien der untersuchten elektronischen Zustände berechnen zu können. Wenn nur einzelne dieser Termenergien benötigt werden, lassen sich die nötigen Berechnungen beispielsweise auf schnellem und einfachem Wege mit jeder beliebigen Tabellenkalkulation durchführen.

Dunham-Koeffizienten bieten den zusätzlichen Vorteil, dass man Molekülkonstanten wie die Rotationskonstante  $B_e \approx Y_{01}$  und die Vibrationskonstante  $\omega_e \approx Y_{10}$  in guter Näherung direkt aus ihnen ablesen kann. Bei den Abweichungen von  $Y_{01}$  und  $Y_{10}$  von den exakten Werten der Molekülkonstanten handelt es sich um Korrekturen in der Größenordnung von  $B_e^2/\omega_e^2$ <sup>2</sup>.

Ein weiterer Vorteil der Dunham-Koeffizienten ist, dass man über die Kratzer-Relation<sup>3</sup>

$$Y_{02} \approx -4 \frac{B_e^3}{\omega_e^2} \quad (2.6)$$

schnell nachprüfen kann, ob der betreffende elektronische Zustand ungestört ist oder aber etwa durch die Kopplung zu einem energetisch etwas entfernt liegenden zweiten Zustand beeinflusst wird. Bei einem ungestörten Zustand sollte die Kratzer-Relation deutlich besser als auf 1% genau erfüllt sein.

Das Fitten von Dunham-Koeffizienten ist numerisch nicht ganz trivial, da auch bei einer recht überschaubaren Anzahl an Koeffizienten, die üblicherweise benötigt wird, um die bekannten Niveaus eines typischen elektronischen Zustands zu beschreiben, durch das Potenzieren von Kombinationen aus größeren  $J$  und  $v$  extrem unterschiedlich große Vorfaktoren vor den einzelnen Koeffizienten auftauchen. Auch wenn für diesen Fit nur ein vergleichsweise kleines lineares Gleichungssystem zu lösen ist, so ist daher doch längst nicht jeder ausgefeilte

<sup>2</sup>Die genauen Formeln der Abweichungen kann man beispielsweise in [75] nachlesen.

<sup>3</sup>Die hier angegebene Form wurde gegenüber der in [75] angegebenen Formel durch Weglassen eines ebenfalls zu  $B_e^2/\omega_e^2$  proportionalen Terms vereinfacht.

Algorithmus zum Lösen von linearen Gleichungssystemen für dieses Problem geeignet. Aufgrund der Größe der zu Niveaus mit großem  $v$  und/oder  $J$  auftretenden Zahlen gehen bei Rundungsprozessen wegen der begrenzten Genauigkeit der CPU und ungünstigen Summierungen leicht für die Beschreibung anderer Niveaus mit kleineren  $v$  und  $J$  Quantenzahlen notwendige Dezimalstellen verloren. Selbst die Methode *Singular Value Decomposition*, mit der sich nach Aussage des Buches *Numerical Recipes* [76] fast alle linearen Gleichungssysteme lösen lassen, scheiterte bei im Rahmen der Entwicklung des in 4 vorgestellten Programms durchgeführten Versuchen an diesem Problem. Gut geeignet zum Fitten von Dunham-Koeffizienten ist allerdings der im gleichen Buch beschriebene Algorithmus *LUDecomposition*. Dieser Algorithmus liefert zusätzlich zu den Koeffizienten auch eine Korrelationsmatrix, deren Diagonalelemente gute Abschätzungen für die Ungenauigkeiten der Koeffizienten darstellen. Wenn in dieser Arbeiten Ungenauigkeiten für Dunham-Koeffizienten angegeben werden, handelt es sich um diese Abschätzungen.

Um die Anzahl an Dezimalstellen der Koeffizienten im Interesse des Lesers möglichst gering zu halten, wurden die in dieser Arbeit präsentierten Sätze von Dunham-Koeffizienten mit einer Prozedur aus abwechselndem Runden und Neufitten erstellt, ähnlich der in [77] vorgestellten. Dies ist notwendig, da man die meisten Koeffizienten in einem fertigen Dunham-Koeffizientensatz nicht einfach runden darf, ohne die Verwendbarkeit zu beeinträchtigen, selbst wenn sie im Rahmen der angegebenen Ungenauigkeit als nicht besonders gut bestimmt erscheinen. Durch die teils hohen Potenzen in  $v$  und  $J$  in den Vorfaktoren können Änderungen selbst in scheinbar vernachlässigbaren Dezimalstellen noch Auswirkungen auf die berechneten Termenergien in der Größenordnung von einigen  $\text{cm}^{-1}$  haben und damit den gesamten Koeffizientensatz unbrauchbar machen. Die im Fit berechneten Ungenauigkeiten der Koeffizienten geben Abschätzungen dafür an, welche Änderungen eines Koeffizienten durch die Korrelationen mit anderen Koeffizienten in einem neuen Fit von diesen aufgefangen werden können.

In Fällen, in denen nur einzelne Bänder beschrieben werden sollen, verwendet man anstelle von Dunham-Koeffizienten auch einfach nur Bandkonstanten. Die in dieser Arbeit verwendeten Bandkonstanten lauten  $G_i$ ,  $B_i$ ,  $D_i$ ,  $H_i$ ,  $G_{1/2}$  und  $T_{00}$ . Die Energien  $F_i(J)$  der einzelnen Rotationsniveaus des zum Vibrationsniveau  $v = i$  gehörenden Bandes lassen sich aus diesem wie folgt berechnen:

$$F_i(J) = G_i + (J(J+1) - \Omega^2) B_i - (J(J+1) - \Omega^2)^2 D_i + (J(J+1) - \Omega^2)^3 H_i . \quad (2.7)$$

$G_{1/2}$  und  $T_{00}$  sind definiert als

$$G_{1/2} = G_1 - G_0 \quad (2.8)$$

und

$$T_{00} = G'_0 - G''_0 , \quad (2.9)$$

wobei es sich bei  $G'_0$  um den Bandenursprung zu  $v' = 0$  des angeregten elektronischen Zustands handelt, für den die Konstante  $T_{00}$  bestimmt ist, und bei  $G''_0$  um den Bandenursprung zu  $v'' = 0$  im Grundzustand. Die Konstante  $D_i$  darf nicht verwechselt werden mit der Dissoziationsenergie  $D_e$ .

## 2.3 Potentiale

Gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung, welche zum Beispiel in den Lehrbüchern [70, 69] und der dort angegebenen weiterführenden Literatur in mehr Einzelheiten erläutert wird, kann man bei Molekülen aufgrund des großen Unterschieds der Massen und damit der Bewegungsgeschwindigkeiten von Elektronen und Atomkernen diese voneinander separiert betrachten und für die Kernbewegungen Potentialfunktionen definieren. Diese Potentialfunktionen gelten in guter Näherung für alle Isotopologe eines Moleküls gleichermaßen, kernmassenabhängige Korrekturen zu den Potentialfunktionen, genannt adiabatische Korrekturen, sind nur im Fall der Beteiligung sehr leichter Atomkerne, wie der des Lithiums, oder im Fall sehr genauer Messungen erforderlich.

Wenn man zu einer effektiven Potentialfunktion die Rotationsenergie hinzu addiert, kann man das ursprünglich dreidimensionale Problem in ein eindimensionales verwandeln und erhält die folgende relativ einfache Schrödinger-Gleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)\right) \Psi = E\Psi \quad (2.10)$$

Durch das Lösen dieser Schrödinger-Gleichung lassen sich für eine gegebene Rotationsquantenzahl  $J$  die Energien  $E$  der Vibrationsniveaus und die zugehörigen Wellenfunktionen  $\Psi$  für einen ungestörten elektronischen Zustand bestimmen. Wie man die Gleichung erweitern kann, um bestimmte Störungen mit zu berücksichtigen, wird im Abschnitt 2.5 erläutert. Im Folgenden soll nun auf verschiedene Möglichkeiten eingegangen werden, die Potentialfunktion  $V(R)$  darzustellen, sowie auf numerische Verfahren die Schrödinger-Gleichung (2.10) zu lösen und zum Schluss auf Methoden, die Potentialfunktionen  $V(R)$  an Messdaten zu fitten.

### 2.3.1 Darstellungsformen

#### „Analytisches Potential“

Bei dem hier beschriebenen „analytisches Potential“ handelt es sich um eine in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Darstellungsform, die schon für mehrere Veröffentlichungen wie zum Beispiel [78, 79, 65] verwendet worden ist. Es ist die im Zuge dieser Arbeit am häufigsten verwendete Darstellungsform der Potentialfunktion  $V(R)$ . Im zentralen Bereich  $R_i \leq R \leq R_a$  ist sie wie folgt definiert:

$$V_z(R) = T_m + \sum_{n=1}^N a_n \xi(R)^n, \quad (2.11)$$

wobei  $\xi$  definiert ist als

$$\xi(R) = \frac{R - R_m}{R + bR_m}. \quad (2.12)$$

Bei kleinen Kernabständen  $R \leq R_i$  ist die Potentialfunktion definiert als

$$V_i(R) = A + \frac{B}{R^s} \quad (2.13)$$

und bei großen Kernabständen  $R_a \leq R$  als

$$V_a(R) = U_\infty \pm E_{exch}(R) - \sum^n \frac{C_n}{R^n}, \quad (2.14)$$

wobei die Austauschwechselwirkung  $E_{exch}(R)$  definiert ist als

$$E_{exch}(R) = A_{exch} R^\alpha e^{-\gamma R} \quad (2.15)$$

Hier handelt es sich bei  $T_m$  und den  $a_i$  um die Koeffizienten, die üblicherweise im Potentialfit numerisch bestimmt werden, während für  $R_i$ ,  $R_m$ ,  $R_a$  und  $b$  manuell Werte festgelegt werden, bei denen sich die experimentellen Messdaten mit einer möglichst geringen Anzahl  $N$  an Koeffizienten  $a_n$  möglichst gut beschreiben lassen. Hierbei sollten  $R_i$  und  $R_a$  in der Regel noch innerhalb des von den Messdaten bestimmten Bereiches des Potentials liegen und  $R_m$  nahe des Potentialminimums. Die Koeffizienten  $A$  und  $B$  werden normalerweise durch die Randbedingung eines stetig differenzierbaren Übergangs am Punkt  $R_i$  festgelegt, während die Potenz  $s$  als Fitvariable verwendet werden kann, in den meisten Fällen aber auf einem festen ganzzahligen Wert, in der Regel auf 6, festgehalten wird. Die Energie  $U_\infty$  wird bei elektronischen Grundzuständen auf 0 gesetzt und bei angeregten elektronischen Zuständen, wo sich im Zuge dieser Arbeit Energieangaben immer auf den Abstand zum Minimum der Grundzustandspotentialfunktion beziehen, aus der Summe der Grundzustandsdissoziationsenergie  $D_e$  und der Frequenz des zugehörigen atomaren Übergangs berechnet. Die Austauschwechselwirkung spielt in dieser Arbeit nur bei einem Teil der Grundzustandspotentiale eine Rolle, da nur hier genügend genaue Daten bei genügend großen Kernabständen vorliegen. Ihre Koeffizienten  $A_{exch}$ ,  $\alpha$  und  $\gamma$  können gefittet werden, sofern sie nicht von theoretischen Arbeiten übernommen werden.

Die Koeffizienten  $C_n$  sind mit atomaren Eigenschaften korreliert, so ist zum Beispiel in [6] aus dem gefitteten  $C_3$  Koeffizienten des elektronischen Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  des  $\text{Sr}_2$  Moleküls die Lebensdauer des Niveaus  $5^1P_1$  des Strontium Atoms berechnet worden, aus der dann in [80] wiederum neue Werte für die Koeffizienten  $C_n$  des  $\text{Sr}_2$  Grundzustands  $X^1\Sigma_g^+$  bestimmt wurden. Wie im Zuge dieser Arbeit mit diesen Koeffizienten  $C_n$  umgegangen wurde, hängt sehr davon ab, wie viele Messdaten für den betreffenden elektronischen Zustand gewonnen werden konnten. LeRoy hat bereits in [81] festgestellt, dass es nicht sinnvoll ist, Molekülmessdaten zur Bestimmung von  $C_n$ -Koeffizienten zu verwenden, die nicht mindestens bis zu einem bestimmten Kernabstand reichen, den man später als *LeRoy*-Radius nach ihm benannt hat. In den meisten in dieser Arbeit behandelten Fällen reichen die Messdaten nicht bis zum Kernabstand des *LeRoy*-Radius, deshalb wurden falls möglich theoretisch berechnete  $C_n$ -Koeffizienten verwendet, die Arbeiten wie zum Beispiel [80] entnommen wurden. In einigen Fällen, in denen nur Messdaten für sehr kleine Kernabstandsbereiche aufgenommen werden konnten, musste, um physikalisch nicht sinnvolle Oszillationen der Potentialfunktion im nicht durch die Messdaten beschriebenen Bereich zu vermeiden, der Radius  $R_a$  auf Werte wesentlich kleiner als der *LeRoy*-Radius gesetzt werden, und  $C_n$  Koeffizienten wurden benötigt, um einen glatten Potentialverlauf im Bereich  $R > R_a$  sicherzustellen. In diesen Fällen haben die so bestimmten  $C_n$  im Bezug auf die Ableitung atomarer Eigenschaften keinerlei Relevanz mehr und daher eher kosmetischen Charakter. Für angeregte elektronische Zustände

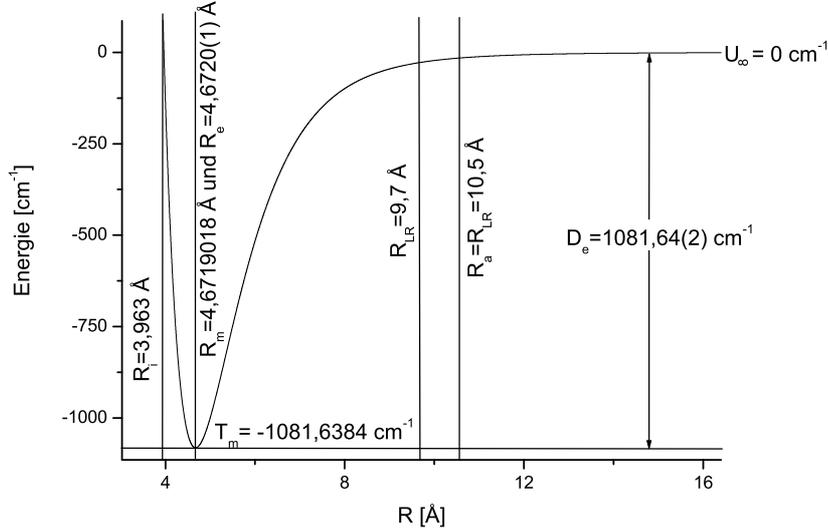


Abbildung 2.1: Veranschaulichung einiger für die Potentialbeschreibung relevanter Kernabstände und Energien anhand des  $\text{Sr}_2$  Grundzustandspotentials welches für den Artikel [84] verwendet wurde.

werden jeweils zwei zusätzliche Koeffizienten  $C_n$  verwendet, um einen stetig differenzierbaren Übergang am Punkt  $R_a$  zu gewährleisten<sup>4</sup>. Diese zusätzlichen Koeffizienten haben im atomaren Sinne wieder keinerlei Relevanz. Genügend Messdaten, um die Koeffizienten  $C_n$  an die Messdaten anzufitten und somit unabhängige experimentelle Werte für diese Koeffizienten zu gewinnen, standen während dieser Arbeit zur Verfügung bzw. konnten von den in dieser Arbeit behandelten elektronischen Zuständen nur für den im Kapitel 6.1.1 beschriebenen Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  des  $\text{Sr}_2$  Moleküls aufgenommen werden.

Der für die Beurteilung der Datenlage hinsichtlich des Fittens von  $C_n$  Koeffizienten hilfreiche *LeRoy*-Radius  $R_b$  lässt sich wie folgt berechnen:

$$R_{LR} = 2 \left( \sqrt{\langle r_A^2 \rangle} + \sqrt{\langle r_B^2 \rangle} \right) \quad [81] \quad (2.16)$$

Bei  $r_A$  und  $r_B$  handelt es sich hierbei um die Kernabstände der äußersten Elektronen von Atom  $A$  und Atom  $B$ . Beim Beispielmolekül  $\text{Sr}_2$  erhält man für den *LeRoy*-Radius  $R_{LR} = 9.7 \text{ \AA}$  bzw.  $R_{LR} = 10.5 \text{ \AA}$ , je nachdem ob man den Elektronenkernabstand  $r_{Sr} = r_A = r_B$  der Arbeit [82] oder [83] entnimmt.

Abbildung 2.1 veranschaulicht die in diesem Abschnitt vorgestellten Energien und Kernabstände anhand des in [84] veröffentlichten  $\text{Sr}_2$  Grundzustandspotentials. Die für den Fit dieses Potentials verwendeten Messdaten (einschließlich zweier Photoassoziationsniveaus aus [85]) decken einen Kernabstandsbereich

<sup>4</sup>Für elektronische Grundzustände werden diese zusätzlichen Koeffizienten nicht verwendet, ein stetiger aber nicht differenzierbarer Anschluss am Punkt  $R_a$  wird hier durch Anpassung des Koeffizienten  $T_m$  erreicht.

von 3,966 bis 40,2 Å ab.

### Spline-Potential

Die Verwendung von kubische Splines zur Beschreibung von Molekülpotentialen wurde durch die Arbeiten [86, 87] besonders einfach. Splines sind Interpolationsfunktionen, die Abschnittsweise in den Intervallen zwischen den zu interpolierenden Punkten  $(R_j, V_j)$  definiert sind. Für das Intervall  $R_j \leq R \leq R_{j+1}$  gilt [76]:

$$V_z(R) = A_j(R)V_j + B_j(R)V_{j+1} + C_j(R)V_j'' + D_j(R)V_{j+1}'' \quad (2.17)$$

mit

$$A_j(R) = \frac{R_{j+1} - R}{R_{j+1} - R_j} \quad (2.18)$$

$$B_j(R) = \frac{R - R_j}{R_{j+1} - R_j} = 1 - A_j(R) \quad (2.19)$$

$$C_j(R) = \frac{1}{6}(A_j(R)^3 - A_j(R))(R_{j+1} - R_j)^2 \quad (2.20)$$

$$D_j(R) = \frac{1}{6}(B_j(R)^3 - B_j(R))(R_{j+1} - R_j)^2. \quad (2.21)$$

Bei den  $V_j''$  handelt es sich um die zweiten Ableitungen der Funktion an den Punkten  $j$ . Damit die Spline-Funktion als ganzes stetig differenzierbar ist, ergibt sich für die Punkte an den Übergängen der Teilintervalle jeweils die Bedingung:

$$\frac{R_j - R_{j-1}}{6}V_{j-1}'' + \frac{R_{j+1} - R_{j-1}}{3}V_j'' + \frac{R_{j+1} - R_j}{6}V_{j+1}'' = \frac{V_{j+1} - V_j}{R_{j+1} - R_j} - \frac{V_j - V_{j-1}}{R_j - R_{j-1}} \quad [76] \quad (2.22)$$

Wenn man jetzt die zweiten Ableitungen an den Endpunkten definiert, erhält man ein lineares Gleichungssystem, durch dessen Lösen man die benötigten  $V_i''$  berechnen kann. Weit verbreitet ist, *natürliche* Splines zu verwenden, bei denen die zweiten Ableitungen an den Endpunkten auf null gesetzt werden. Solche natürliche Splines werden auch in [86, 87] verwendet. Im Zuge dieser Arbeit wurde allerdings ein anderer Weg gegangen und an den Endpunkten die Extrapolationsfunktionen  $V_i(R)$  und  $V_a(R)$  der analytischen Potentialdarstellung aus dem vorherigen Unterabschnitt (Gleichungen (2.13) und (2.14)) stetig differenzierbar angeschlossen und dem Gleichungssystem entsprechende Gleichungen hinzugefügt. Die hierfür benötigte erste Ableitung der Spline-Funktion lautet auf dem Intervall  $R_j \leq R \leq R_{j+1}$ :

$$\frac{dV(R)}{dR} = \frac{V_{j+1} - V_j}{R_{j+1} - R_j} - \frac{3A(R)^2 - 1}{6}(R_{j+1} - R_j)V_j'' + \frac{3B(R)^2 - 1}{6}(R_{j+1} - R_j)V_{j+1}'' \quad [76] \quad (2.23)$$

Durch die Extrapolationen mit  $V_i(R)$  und  $V_a(R)$  kann auf einfache Weise sichergestellt werden, dass die Potentialfunktion für beliebige Werte von  $R$  definiert ist und an den Endpunkten  $V_0$  und  $V_{N-1}$  keine Schwierigkeiten beim Lösen der Schrödinger-Gleichung (2.10) auftreten.

### MLR-Potential

Das MLR-Potential (Morse Long Range) wurde von LeRoy *et al.*[88] entwickelt. Es handelt sich um ein analytisches Potential, welches kontinuierlich über den gesamten R-Bereich definiert ist und die Form

$$V_{MLR}(R) = D_e \left[ 1 - \frac{U_{LR}(R)}{U_{LR}(R_e)} e^{-\beta(y_p^{ref}(R))y_p^e(R)} \right]^2 \quad (2.24)$$

besitzt. Das Verhalten bei großen Kernabständen im Bereich  $R \gg R_{LR}$  wird bestimmt durch eine Funktion ähnlich (2.14):

$$U_{LR}(R) = \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (2.25)$$

Die Funktion  $\beta$  im Exponenten lautet:

$$\beta(R) = y_p^{ref}(R)\beta_\infty + [1 - y_p^{ref}(R)] \sum_{i=0}^N \beta_i y_q^{ref}(R)^i \quad (2.26)$$

mit

$$\beta_\infty = \ln \left[ \frac{2D_e}{U_{LR}(R_e)} \right]. \quad (2.27)$$

Die drei Mapping-Funktionen  $y_b^a$  sind definiert als

$$y_b^a = \frac{R^b - R_a^b}{R^b + R_a^b}, \quad (2.28)$$

wobei der Platzhalter  $a$  entweder für „e“ oder „ref“ stehen kann, wodurch dann mit  $R_a$  entweder der Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  oder der Referenzpunkt  $R_{ref}$  gemeint ist. Der zweite Platzhalter  $b$  kann entweder für den Exponenten  $p$  oder den Exponenten  $q$  stehen. Bei den Koeffizienten  $\beta_n$  und  $C_n$ , sowie bei  $R_e$  und der Dissoziationsenergie  $D_e$  handelt es sich um die Fitparameter, während  $p$ ,  $q$  und  $R_{ref}$  manuell festgelegt werden, um die Potentialbeschreibung bei einer möglichst kleinen Anzahl an Koeffizienten  $\beta_n$  zu optimieren. Bei der Auswahl von  $p$  und  $q$  muss zusätzlich darauf geachtet werden, dass im Bereich  $R > R_{LR}$  ein sinnvolles Verhalten (ähnlich Gleichung (2.14)) erreicht wird, während  $R_{ref}$  etwas größer sein sollte als  $R_e$ .

### Tang-Tönnies-Potential

Bei dem Tang-Tönnies-Potential handelt es sich um ein weiteres analytisches Potential, welches im Wesentlichen aus einer größeren Anzahl an  $C_n$  Koeffizienten besteht, deren Wirkung im zentralen und kurzreichweitigen Kernabstandsbe-  
reich durch unvollständige Gamma-Funktionen gedämpft wird. Zusätzlich wird ein exponentiell abfallender Term addiert, um den starken Anstieg der inneren Wand des Potentials zu realisieren. Die genaue Formel für diese Potentialdarstellung lautet[89]:

$$V(R) = A e^{-bR} - \sum_{n=3}^{\infty} \left[ 1 - \left( \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right) e^{-bR} \right] \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \quad (2.29)$$

Nach Aussage von [90] werden nur  $C_n$ -Koeffizienten bis  $C_{16}$  benötigt. Sind die ersten drei Koeffizienten, in der Regel  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{10}$  beispielsweise aus *abinitio* Rechnungen bekannt, so können die übrigen drei aus der Rekursionsrelation[91]

$$C_{n+4} = \left( \frac{C_{n+2}}{C_n} \right)^3 C_{n-2} \quad (2.30)$$

berechnet werden, welche laut [90, 92, 93] bei Tests mit einigen sehr präzise bekannten Potentialen von Molekülen wie zum Beispiel  $H_2$  auf besser als 4% genau gewesen sein sollen.

### 2.3.2 Lösungsmethoden für die molekulare Schrödinger-Gleichung

#### Die Numerov-Methode

Die Numerov-Methode[94] wird vom im Kapitel 4 vorgestellten Programm zum Berechnen von Energieeigenwerten und Wellenfunktionen verwendet, sowie von den Potentialfitprogrammen, welche zum Erstellen der ungekoppelten analytischen Potentiale benutzt wurden, und ist somit die im Zuge dieser Arbeit am häufigsten verwendete Methode zum numerischen Lösen von Schrödinger-Gleichungen. Um diese Methode anzuwenden, muss man sich zunächst ein Raster definieren, welches hier der Einfachheit halber als äquidistant angenommen wird mit  $R_i - R_{i-1} = h$ . Für jeden dieser Rasterpunkte müssen die effektiven Potentialenergien  $U_i = V_{eff}(R_i)$  berechnet werden mit

$$V_{eff}(R) = V(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) . \quad (2.31)$$

Zur dann folgenden Bestimmung der Vibrationswellenfunktion muss als nächstes die Energie  $E$  für das gesuchte Niveau geraten oder abgeschätzt werden und dann genügend tief im verbotenen Bereich<sup>5</sup> am äußeren Potentialrand beginnend über die Formel

$$Y_{i+1} + Y_{i-1} - 2Y_i = h^2(U_i - E)P_i \quad [94, 95] \quad (2.32)$$

mit

$$Y_i = \left[ 1 - \frac{\hbar^2}{12} (U_i - E) \right] P_i \quad (2.33)$$

zur Mitte des Potentials hin integriert werden, bis das erste Maximum der aus den Werten  $P_i$  gebildeten Wellenfunktion erreicht wird. Den Startpunkt  $Y_{N-1}$  bzw.  $P_{N-1}$  kann man dabei einfach auf null setzen, während der zweite Punkt ein beliebigen kleinen Wert ungleich null annehmen darf. Wie tief im verbotenen Bereich begonnen werden muss, also bei wie großem Kernabstand, kann am besten bestimmt werden, indem man zuerst vom erlaubten Bereich her kommend in umgekehrter Richtung in den verbotenen Bereich hinein integriert, bis die Amplitude der Wellenfunktion genügend große Werte angenommen hat.

---

<sup>5</sup>Der verbotene Bereich ist der Bereich, in dem die Potentialenergie größer ist, als die des gesuchten Niveaus.

Als nächstes muss auf gleiche Weise bei kleinen Kernabständen im verbotenen Bereich startend in umgekehrter Richtung integriert werden, bis der Punkt erreicht ist, bei dem beim vorherigen Schritt nach Erreichen des ersten Maximums der Wellenfunktion gestoppt wurde.

Aus der Tatsache, wie gut die beiden jetzt berechneten Zweige der Wellenfunktion zusammenpassen, kann man nun über die Gleichung

$$D(E) = \frac{(-Y_{m-1} + 2Y_m - Y_{m+1})h^{-2} + (U_m - E)P_m}{\sum_{i=1}^n P_i^2} \quad [95] \quad (2.34)$$

die Energiedifferenz  $D(E)$  berechnen, die eine gute Näherung für die Abweichung der aktuell geratenen Energie zum tatsächlichen Energieeigenwert darstellt und zur Korrektur dieses geratenen Wertes für eine neue Iteration der gesamten Prozedur verwendet werden kann. Beim Index  $m$  handelt es sich hier um den Index, an dem die beiden Zweige der Wellenfunktion aneinander stoßen. Beim Anwenden der Formel 2.34 muss beachtet werden, dass beide Zweige der Wellenfunktionen im allgemeinen unterschiedliche Normierungsfaktoren besitzen, die zunächst aneinander angepasst werden müssen, so dass die Werte für  $Y_m$  und  $P_m$  beider Zweige jeweils gleich sind.

Die ganze hier beschriebene Prozedur muss solange wiederholt werden, bis die Energiekorrektur  $D(E)$  klein ist im Verhältnis zu einer akzeptablen Abweichung des benötigten Energieeigenwertes. Mit dieser Methode berechnete Wellenfunktionen  $P$  sind im allgemeinen nicht normiert.

### Die Fourier-Grid-Hamiltonian-Methode

Die Fourier-Grid-Hamiltonian-Methode (FGH-Methode) wird von den Fitprogrammen verwendet, die im Zuge dieser Arbeit für mit Hilfe von Coupled-Channel-Rechnungen durchgeführte Entstörungen eingesetzt wurden. Entwickelt wurde die FGH-Methode von [96, 97, 98, 99, 100]. Sie basiert im Wesentlichen auf der Diagonalisierung einer  $N \times N$ -Matrix, als die der Hamilton-Operator aus der Schrödinger-Gleichung (2.10)<sup>6</sup> auf Seite 17 dargestellt ist. Hierbei entspricht jede Zeile und jede Spalte<sup>7</sup> einem Punkt eines Gitters, in das die  $R$ -Achse eingeteilt werden muss. Das effektive Potential  $V_{eff}(R)$  (Gleichung (2.31)), berechnet für den jeweiligen Gitterpunkt, wird in dieser Matrix auf den Diagonalelementen eingetragen. Der Operator der kinetischen Energie (der erste Term in Gleichung (2.10) muss in der verwendeten Eigenbasis dargestellt werden. Die aktuell verwendeten Programme benutzen hierfür nicht die ursprüngliche Fourier-Basis, sondern verbesserte Sinus- und Cosinusbasisfunktionen aus [101]:

$$s_k(x) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(k\pi \frac{x}{L}\right) \quad (1 \leq k \leq N-1) \quad (2.35)$$

$$c_k(x) = \sqrt{\frac{2}{N}} \cos\left(k\pi \frac{x}{L}\right) \quad (0 \leq k \leq N), \quad (2.36)$$

<sup>6</sup>Die Terme in der Klammer

<sup>7</sup>Hier wird zunächst von einem ungekoppelten System ausgegangen, für die Anwendung auf gekoppelte Systeme siehe Abschnitt 2.5.3.

### 2.3. Potentiale

---

wobei es sich bei  $x$  um die verwendete Mappingfunktion  $x(R)$  handelt und bei  $L$  um die Länge des Gitters im  $x$ -Raum ( $L = x_N - x_0$ ). In dieser Basis lauten die Matrixelemente der Operators der kinetischen Energie  $T$ [101]:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{L^2} \sum_{k=0}^N J(x_i)^{-1/2} D_{ik}^\dagger J(x_k)^{-1} D_{kj} J(x_j)^{-1/2} \quad (2.37)$$

mit

$$D_{ij} = \begin{cases} -\alpha_i \frac{1}{2} (-1)^{i+j} [\cot(\pi \frac{i+j}{2N}) - \cot(\pi \frac{i-j}{2N})] & (i \neq j) \\ -\alpha_i \frac{1}{2} \cot(\pi \frac{i}{N}) & (i = j). \end{cases} \quad (2.38)$$

Hierbei handelt es sich bei  $J(x)$  um die Jacobi-Funktion

$$J(x) = \frac{dR}{dx} \quad (2.39)$$

und  $\alpha_k$  hat die Werte  $1/\sqrt{2}$  für  $k = 0$  oder  $N$  und  $1$  für alle anderen  $k$ .

Die vollständige Matrix für nur drei Gitterpunkte (für eine sinnvolle Genauigkeit benötigt man eher hunderte von Gitterpunkten) würde wie folgt aussehen:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} V_{eff}(R_0) + T_{00} & T_{01} & T_{02} \\ T_{10} & V_{eff}(R_1) + T_{11} & T_{12} \\ T_{20} & T_{21} & V_{eff}(R_2) + T_{22} \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Während die Energien der Vibrationsniveaus nach der Diagonalisierung als Energieeigenwerte auf den Diagonalen der Matrix liegen, lassen sich die Wellenfunktionen aus den zugehörigen Eigenvektoren mit Hilfe von in [101] angegebenen Interpolationsfunktionen rekonstruieren.

### 2.3.3 Fitten von Potentialen

#### Fitten von Spline-Potentialen

Wie von [86, 87] herausgefunden wurde, lassen sich Spline-Potentiale sehr schnell und gut mit Hilfe der IPA-Methode[102, 103] (Inverted Perturbation Approach) berechnen, welche, wie der Name schon sagt, auf der Umkehrung von Störungstheorie erster Ordnung basiert.

Es gilt

$$\frac{dE_{v,J}}{dV_j} \approx \left\langle \Psi_{v,J} \left| \frac{dV(R)}{dV_j} \right| \Psi_{v,J} \right\rangle \quad (2.41)$$

wobei für Spline-Potentiale

$$\frac{dV(R)}{dV_j} = S_j(R) \quad (2.42)$$

sich auf dem Intervall  $R_{i-1} \leq R \leq R_i$  schreiben lässt als

$$S_{i,j}(R) = \delta_{i,j} A_i(R) + \delta_{i-1,j} B_i(R) + L_{i,j} C_i(R) + L_{i-1,j} D_i(R) \quad [104]. \quad (2.43)$$

Die Funktionen  $A_i(R)$ ,  $B_i(R)$ ,  $C_i(R)$  und  $D_i(R)$  sind aus den Gleichungen (2.18-2.21) bekannt, während sich die Koeffizienten  $L_{i,j}$  aus dem Gleichungssystem berechnen lassen, welches zur Berechnung der  $V_i''$  benötigt wird. Die Lösung dieses Gleichungssystems lässt sich schreiben als[104]:

$$V_i'' = \sum_{j=1}^n L_{i,j} V_j , \quad (2.44)$$

mit Koeffizienten  $L_{i,j}$ , die von den  $R_i$ , nicht aber von den  $V_i$  abhängig sind. Damit ein Energieniveau  $E_{v,J}$  mit einem verbesserten Potential optimal beschrieben wird, muss gelten

$$\Delta E_{v,J} = \sum_{j=0}^n \frac{dE_{v,J}}{dV_j} \Delta V_j , \quad (2.45)$$

wobei es sich bei  $\Delta V_j$  um die am Spline-Punkt  $V_j$  durchzuführende Änderung handelt und  $\Delta E_{v,J} = E_{v,J,obs} - E_{v,J,calc}$  mit der gemessenen Energie des Niveaus  $E_{v,J,obs}$  und der mit dem bisherigen Potential berechneten Energie  $E_{v,J,calc}$ . Wenn man die Gleichung (2.45) für jedes bekannte Energieniveau  $E_{v,J}$  aufstellt, ergibt sich ein lineares Gleichungssystem zur Verbesserung des Potentials  $V(R)$ , welches im Normalfall, indem man viel mehr Niveaus  $E_{v,J}$  kennt, als Spline-Punkte  $V_j$  verwendet, stark überdeterminiert ist. Um jetzt die Fehlerquadratsumme

$$\chi^2 = \sum_{v,J} \frac{\Delta E_{v,J}^2}{\rho_{v,J}^2} \quad (2.46)$$

mit Messunsicherheit  $\rho_{v,J}$  zu minimieren, lässt sich gut der in [76] beschriebene Algorithmus *Singular Value Decomposition* verwenden. Auf diese Weise lässt sich meist schon nach wenigen Fititerationen ein fertiges Potential erzeugen. Die Implementation dieses Algorithmusses, die im Auswerteprogramm verwendet wird, von welchem andere Teile im Kapitel 4 beschrieben werden, lässt sich mit beinahe beliebigen Startpotentialen verwenden. Sie wurde erfolgreich getestet mit Startpotentialen, die ursprünglich für die Beschreibung ganz anderer elektronischer Zustände gedacht waren.

### Analytische Potentialmodelle

Analytische Potentialmodelle, in die die zu fittenden Koeffizienten linear eingehen, das trifft sowohl für das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte analytische Potential als auch das Tang-Tönnies-Potential zu, können prinzipiell mit genau der gleichen Methode gefittet werden, wie die Spline-Potentiale. Wichtig ist hierbei allerdings die richtige Bestimmung der Funktionen  $S_j(R)$ , bei der es sich um die vollständige Ableitung der Potentialfunktion  $V(R)$  nach den zu fittenden Koeffizienten  $j$  handeln muss. Wenn das Potential, so wie das unserer Arbeitsgruppe, aus unterschiedlichen Teilen stetig differenzierbar zusammengesetzt wird, so benötigen auch die Funktionen  $S_j(R)$  aus der gleichen Funktion wie das fertige Potential gebildete stetig differenzierbare Anschlüsse. Hat ein Potential zum Beispiel am Punkt  $R_i$  einen über die Koeffizienten  $A$  und  $B$  aus Gleichung (2.13) gebildeten und am Punkt  $R_a$  einen mittels Koeffizienten

## 2.4. Übergangswahrscheinlichkeiten

---

$C_{10}$  und  $C_{12}$  aus Gleichung (2.14) gebildeten stetig differenzierbaren Anschluss, dann benötigen alle zu fittenden Koeffizienten entsprechende Anschlüsse aus den Koeffizienten  $A$ ,  $B$ ,  $C_{10}$  und  $C_{12}$ . Sollen in diesem Beispiel auch Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  gefittet werden, dann benötigen die Funktionen  $S_{C_6}(R)$  und  $S_{C_8}(R)$  Beiträge der Koeffizienten  $C_{10}$  und  $C_{12}$ , so dass sie aus dem Bereich  $R > R_a$  kommend mit einem stetig differenzierbaren Übergang am Punkt  $R_a$  null werden und im Bereich  $R < R_a$  mit der  $R$ -Achse überlappen.

Wichtig zu beachten ist, dass wenn der Fit mit *Singular Value Decomposition* durchgeführt werden soll, alle Funktionen  $S_i(R)$  ähnlich große Amplituden haben müssen. Dies ist bei Spline-Potentialen automatisch der Fall, im Allgemeinen aber nicht bei analytischen Potentialen. In der Implementierung des im Rahmen dieser Arbeit (weiter)entwickelten Auswerteprogramms werden diese Amplituden angepasst, indem die Integrale über die Funktionen  $S_j(R)$  auf eins normiert werden. Die aus dem Fit resultierenden Korrekturterme (bei den Spline-Potentialen die  $\Delta V_j$ ) müssen anschließend mit den selben Normierungsfaktoren multipliziert werden, wie vorher die zugehörigen Funktionen  $S_j(R)$ .

Nach Aussage von LeRoy[105] lassen sich die MLR-Potentiale ebenfalls sehr gut mit Gradienten fitten, welche durch die Hellman-Feynman-Methode (Gleichung (2.41)) bestimmt wurden. Allerdings lässt sich hier der Fit selbst aufgrund der nichtlinear eingehenden Fitkoeffizienten nicht mehr mit *Singular Value Decomposition* durchführen. Hier müsste dann ein anderes auf nicht lineare Funktionen angepasstes Verfahren angewendet werden, wie zum Beispiel die auch im Buch [76] vorgestellte *Levenberg-Marquardt*-Methode.

## 2.4 Übergangswahrscheinlichkeiten

### 2.4.1 Auswahlregeln

Für elektrische Dipolübergänge zwischen elektronischen Zuständen eines zweiatomigen Moleküls gelten die Auswahlregeln  $\Delta J = 0$  oder  $\pm 1$ ,  $\Delta \Lambda = 0$  oder  $\pm 1$ ,  $\Delta S = 0$  und  $\Delta \Omega = 0$  oder  $\pm 1$ . Zusätzlich sind Übergänge nur zwischen *gerade* und *ungerade* Zuständen möglich, nicht aber zwischen *gerade* und *gerade* oder *ungerade* und *ungerade* Zuständen. Absolut streng gilt hiervon nur die Regel  $\Delta J = 0$  oder  $\pm 1$ . Die anderen Regeln können durch Störungen (siehe im nächsten Unterabschnitt) aufgeweicht werden. Die Regeln  $\Delta \Lambda = 0$  oder  $\pm 1$  und  $\Delta S = 0$  gelten nicht für den Hund'schen Kopplungsfall  $c$ , in dem  $\Lambda$  und  $\Sigma$  nicht definiert sind. Genauso kann man die Regel  $\Delta \Omega = 0$  oder  $\pm 1$  nicht auf den Kopplungsfall  $b$  anwenden, da dort  $\Omega$  nicht definiert ist. Die Auswahlregel (*gerade/ungerade*) kann nur durch Retardierung und Hyperfeinstrukturinteraktionen abgeschwächt werden, die im Zuge dieser Arbeit keine Rolle spielen.

Übergänge mit  $\Delta J = 0$ , deren entsprechende Linien man als  $Q$ -Linien bezeichnet, sind nur möglich für Übergänge zwischen  $e$ - und  $f$ -Niveaus. Übergänge zwischen  $f$ - und  $f$ -, sowie zwischen  $e$ - und  $e$ -Niveaus sind nur möglich mit  $\Delta J = \pm 1$ . Zu Übergängen mit  $\Delta J = -1$  gehörende Linien werden als  $P$ -Linien bezeichnet und die zu Übergängen mit  $\Delta J = +1$  gehörenden als  $R$ -Linien.

## 2.4.2 Intensitäten

Der Einstein- $A$ -Koeffizient (Wahrscheinlichkeit einer spontanen Emission eines angeregten Moleküls pro Sekunde) beträgt

$$A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{\omega_{ik}^3 |D_{ik}|^2}{\epsilon_0 c^3 h} \quad (2.47)$$

wobei es sich bei  $\omega_{ik} = 2\pi\nu_{ik}$  um die Kreisfrequenz des Übergangs handelt und bei  $D_{ik}$  um den Erwartungswert des Übergangsdipolmoments. Der Einstein- $A$ -Koeffizienten steht mit den anderen Einstein-Koeffizienten in Zusammenhang über[69]

$$A_{ik} = \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} B_{ik} \quad (2.48)$$

und

$$B_{ki} = \frac{g_k}{g_i} B_{ik} , \quad (2.49)$$

mit dem Koeffizienten der induzierten Emission  $B_{ik}$  und dem Koeffizienten der Absorption  $B_{ki}$ . Bei den  $g_{i/k}$  handelt sich um die statistischen Gewichte der Zustände, es gilt  $g = 2J + 1$  für einen Zustand mit Gesamtdrehimpuls  $J$ .

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung und in Näherung für ein vom Kernabstand unabhängiges elektronisches Übergangsdipolmoment  $D_{ik}^{el}$  kann man schreiben

$$|D_{ik}|^2 \approx |D_{ik}^{el}|^2 q_{v''v'} |D_{ik}^{rot}|^2 , \quad (2.50)$$

wobei  $q_{v''v'}$  der Franck-Condon-Faktor und  $|D_{ik}^{rot}|^2$  der Hönl-London-Faktor[106] ist. Da im Zuge dieser Arbeit meistens nur relative Intensitäten von Bedeutung waren und das elektronische Übergangsdipolmoment nur aus Ergebnissen von *ab initio* Arbeiten hätte berechnet werden können und in den meisten Fällen für die interessanten Moleküle nicht in genügender Genauigkeit vorlag, wurde zur Berechnung von Linienintensitäten nur der Franck-Condon-Faktor verwendet. Dieser lässt sich als

$$q_{v''v'} = |\langle \psi_i | \psi_k \rangle|^2 \quad (2.51)$$

aus Überlappintegralen der Vibrationswellenfunktionen  $\psi_i$  und  $\psi_k$  berechnen.

Der Hönl-London-Faktor wurde im Zuge dieser Arbeit weitgehend vernachlässigt, da er größere Unterschiede für eng benachbarte  $J$ , abgesehen von seltenen Fällen bei Störungen (zu Störungen siehe folgender Abschnitt), nur bei sehr kleinen  $J$  oder aufgelöster Hyperfeinstruktur zeigt. Die sehr kleinen  $J$  konnten im Rahmen dieser Arbeit aufgrund hoher Temperaturen der untersuchten Proben wenn überhaupt nur als sehr schwache Linien und mit deshalb vergleichsweise hoher Messunsicherheit beobachtet werden, so dass sie für diese Arbeit keine große Bedeutung haben. Die Hyperfeinstruktur wurde im Rahmen dieser Arbeit nur bei den wenigen Linien zum Zustand  $a^3\Sigma^+$  des Moleküls LiRb teilweise aufgelöst und selbst hier aufgrund der nicht vollständigen Trennbarkeit der Hyperfeinstrukturübergänge nicht ausgewertet. Im Fall von Störungen kann die Berechnung des Hönl-London-Faktors sehr kompliziert werden.

## 2.4. Übergangswahrscheinlichkeiten

---

Der Kernspin hat allerdings im Rahmen dieser Arbeit einen signifikanten Einfluss bei homonuklearen Isotopologen, d.h. zweiatomigen Molekülen, die aus zwei genau gleichen Kernen mit gleicher Massen- und Ladungszahl bestehen, da hier die Ausrichtungen der Kernspins über die Quantenstatistik einen deutlich sichtbaren Effekt auf die Differenzen der zu benachbarten Rotationsniveaus gehörenden Linienintensitäten bewirken. Hier gehören zu geraden und ungeraden  $J$  jeweils andere mögliche Kernspinausrichtungen, wodurch die Stärke der Entartung mit  $J$  alterniert. Zu geraden  $J$  von zum Beispiel elektronischen Zuständen vom Typ  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^-$  und  $f$ -Niveaus von  $^1\Pi_u$ -Zuständen und ungeraden  $J$  der entsprechend gegensätzlichen elektronischen Zustände bzw. Niveaus beträgt das statistische Gewicht  $g_{I,J} = \frac{I+1}{I}$ , während es bei den jeweils anderen  $J$  dieser Zustände  $g_{I,J} = \frac{I}{I+1}$  beträgt, wobei es sich bei  $I$  um den Gesamtkernspin handelt. Bei Isotopologen wie  $^{88}\text{Sr}_2$ ,  $^{86}\text{Sr}_2$  oder  $^{84}\text{Sr}_2$ , bei denen der Kernspin  $I$  der Isotope  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  und  $^{84}\text{Sr}$  gleich 0 ist, wird aus  $g_{I,J} = \frac{I+1}{I}$   $g_{0,J} = 1$  und aus  $g_{I,J} = \frac{I}{I+1}$   $g_{0,J} = 0$ . Für diese Isotopologe ist also nur für jedes zweite ganzzahlige  $J$  ein Niveau vorhanden.

Wichtiger ist in vielen Fällen, in denen es um Absorptionsintensitäten geht, die relative thermische Besetzung des zum Übergang gehörenden Grundzustandsniveaus. Die relative thermische Besetzung eines elektronischen Zustands lässt sich berechnen als

$$N_i = g_{I,J} \frac{2J+1}{Z} e^{-E_i k_B T} . \quad (2.52)$$

Bei  $E_i$  handelt es sich hierbei um die Energie des Niveaus  $i$  und bei  $Z$  um die Zustandssumme, die sich berechnen lässt als

$$Z = \sum_j g_{I,J} (2J+1) e^{-E_j k_B T} , \quad (2.53)$$

wobei hier über alle Rotationsvibrationsniveaus  $j = (v, J)$  des entsprechenden elektronischen Zustands summiert werden muss.

### 2.4.3 Struktur der Spektren

Bei Anregung eines einzelnen Rotationsvibrationsniveaus eines angeregten elektronischen Zustands mittels eines Lasers bekommt man als Fluoreszenz eine ganze Progression an Linien zu verschiedenen Vibrationsniveaus aller tiefer liegenden elektronischen Zustände, zu denen Übergänge erlaubt sind. Zu jedem dieser Vibrationsübergänge der Progression erscheint jeweils je nach Art des angeregten elektronischen Übergangs und des speziellen angeregten Niveaus eine einzelne  $Q$ -Linie, eine Doublett aus einer  $P$ - und einer  $R$ -Linie oder gleich alle drei Linien. Bei den im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten angeregten Übergängen, den  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$  oder  $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$  Übergängen, erscheint jeweils ein  $P/R$ -Doublett. Beim zweiten Typ der im Rahmen dieser Arbeit angeregten elektronischen Übergänge, den  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$  Übergängen, bekommt man, je nachdem ob man im  $\Pi$ -Zustand ein  $e$ - oder ein  $f$ -Niveau angeregt hat, entweder wieder zu jedem  $v''$  des Grundzustands das  $P/R$ -Doublett oder eine einzelne  $Q$ -Linie. Wenn der tiefer liegende Zustand sowohl  $e$ -, als auch  $f$ -Niveaus enthält, kann man in Abhängigkeit von den genauen Auswahlregeln auch alle drei Linien erhalten, dies beispielsweise wenn es sich um einen  $^1\Pi$ -Zustand handelt. Da

Stoßprozesse mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (abhängig vom Gasdruck der Probe) noch vor der spontanen Emission dafür sorgen, dass sich die Quantenzahl  $J'$  (seltener auch  $\nu'$ ) des angeregten Moleküls ändert, werden die einzelnen Fluoreszenzlinien an ihren Füßen in der Regel von schwachen Satellitenlinien, den Stoßsatelliten, begleitet. Aus diesem Grund kann man aus einer einzelnen Laseranregung in vielen Fällen gleich Informationen über mehrere benachbarte Rotationsniveaus gewinnen<sup>8</sup>. Ein Beispiel für eine besonders schön ausgeprägte Fluoreszenzprogression ist in Abbildung 3.4 auf Seite 50 zu finden.

Absorptionsspektren sind ungleich komplizierter als Fluoreszenzspektren, da hier gleich die Absorption aller möglicher Übergänge ausgehend von allen thermisch besetzten Grundzustandsniveaus zu sehen ist. Entsprechend sieht es mit Emissionsspektren aus, in denen man die Emission von allen erlaubten Übergängen ausgehend von allen thermisch oder durch andere statistische Anregung (zum Beispiel Gasentladung) besetzten Niveaus eines angeregten elektronischen Zustands sieht.

## 2.5 Störungen

Störungen in zweiatomigen Molekülen sind in den Lehrbüchern [72] und [107] ausführlich beschrieben. In den folgenden Unterabschnitten soll nun nur auf die für diese Arbeit relevanten Aspekte näher eingegangen werden.

### 2.5.1 Was ist eine Störung?

Bei einer Störung handelt es sich um eine durch Kopplung zu anderen elektronischen Zuständen hervorgerufene Abweichung der Energien der Rotationsvibrationsniveaus eines elektronischen Zustands von einem Niveauschema, wie es sich aus einem nicht deformierten Potential berechnen lässt. Ein solches Potential ist zum Beispiel in Abbildung 2.1 auf Seite 19 zu sehen. Ob ein an Messdaten gefittetes Potential durch eine Störung deformiert wurde, lässt sich allerdings nicht immer leicht erkennen. Einen einfachen, meist hinreichenden Test, ob ein elektronischer Zustand gestört ist, stellt dennoch die Beschreibung der beobachteten Niveaus mit Dunham-Koeffizienten dar (siehe Abschnitt 2.2). Wenn der elektronische Zustand ungestört ist, sollten sich die beobachteten Niveaus mit den gefitteten Koeffizienten im Rahmen der Messgenauigkeit beschreiben lassen und die sowohl für das harmonische als auch das Morse-Potential exakt geltende Kratzer-Relation (siehe Gleichung (2.6)) in guter Näherung erfüllt sein.

Welche Form die durch Störungen hervorgerufenen Abweichungen haben, hängt sehr davon ab, wie weit der störende elektronische Zustand von dem beobachteten energetisch entfernt liegt, und wie stark die Kopplung zwischen den beiden Zuständen ist. Einflüsse entfernt liegender elektronischer Zustände erkennt man nur an einer vorhandenen Energieaufspaltung ansonsten entarteter Niveaus des gerade betrachteten Zustands (wie zum Beispiel  $e$ - und  $f$ -Niveaus eines Zustands mit  $\Lambda > 0$ ) und im Falle einer starken Ankopplung auch an der Nichterfüllung der bereits erwähnten Kratzer-Relation.

---

<sup>8</sup>Auffällig an den Stoßsatelliten homonuklearer Isotopologe ist, dass hier immer nur jedes zweite  $J$  auftaucht, selbst wenn der Kernspin  $I$  des Isotops größer als 0 ist, also alle  $J$  vorhanden sind. Der Grund hierfür ist, dass Stöße die Kopplung zum Gesamtkernspin nicht mit signifikanter Wahrscheinlichkeit verändern können.

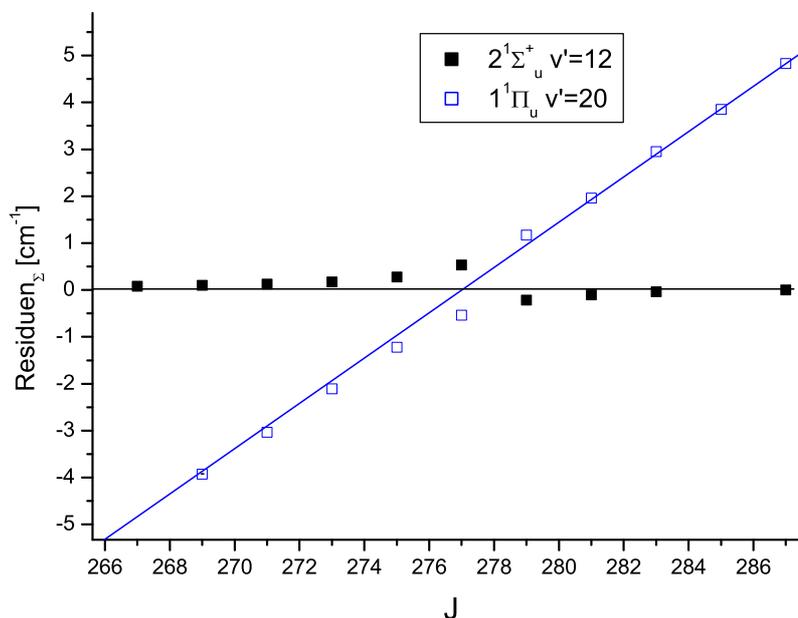


Abbildung 2.2: Eine lokale Störung am Beispiel des gekoppelten Systems  $2^1\Sigma_u^+$ – $1^1\Pi_u$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ . Gezeigt werden die beobachteten Niveaus mit  $v' = 12$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  und die beobachteten  $e$ -Niveaus mit  $v' = 20$  des Zustands  $1^1\Pi_u$ , jeweils im Intervall  $J' = 267$  bis 289 als Residuen eines ohne Kopplung für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  durchgeführten Potentialfits. Die durchgezogenen Geraden verbinden die Koordinaten im Diagramm, die die Niveaus der beiden Bänder ohne das Vorhandensein der beobachteten Kopplung jeweils einnehmen würden.

Wenn die Kopplung zweier elektronischer Zustände schwach oder mäßig stark ist und deren rovibronischen Niveausysteme einander überschneiden, dann kann man dort, wo sich zwei Bänder kreuzen, lokale Störungen beobachten. Diese machen sich bemerkbar, indem sich energetisch naheliegende Niveaus mit gleichem Gesamtdrehimpuls aufgrund der Kopplung voneinander abstoßen. Man sieht daher tatsächlich keine Kreuzungen, sondern vermiedene Kreuzungen der beiden sich störenden Bänder. Abbildung 2.2 zeigt jeweils ein Band des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  und des Zustands  $1^1\Pi_u$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$  als Residuen eines Potentialfits für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$ , in denen sich ein typisches Beispiel solch einer lokalen Störung erkennen lässt. Wie man an dem Schnittpunkt der beiden durchgezogenen Geraden erkennen kann, würden sich die beiden Bänder bei nicht vorhandener Kopplung fast genau bei  $J' = 277$  kreuzen. Aber aufgrund der Kopplung gehen die beiden Bänder an diesem Punkt in das jeweils andere über und eine Kreuzung wird so vermieden. Der minimale Abstand der Niveaus der unterschiedlichen Bänder, der hier bei  $J' = 277$   $1,07 \text{ cm}^{-1}$  beträgt, kann als Maß für die Stärke der Kopplung verwendet werden. Je stärker die Kopplung ist, desto größer wird dieser Abstand.

An der größeren Steigung der zugehörigen Geraden kann man sofort erkennen, dass der Zustand  $1^1\Pi_u$  eine größere Rotationskonstante hat, als der Zustand  $2^1\Sigma_u^+$ . Auch wenn keine Niveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$  beobachtet worden wären, könnte man dies daran erkennen, dass die Niveaus des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  zuerst, bei  $J' \leq 277$ , nach oben gedrückt werden.

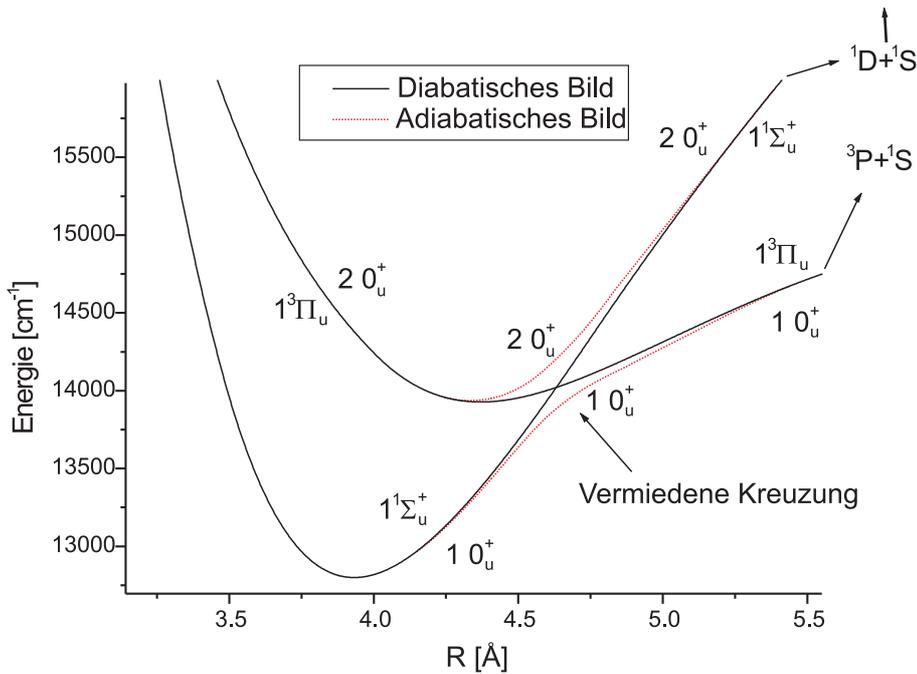


Abbildung 2.3: Veranschaulichung einer vermiedenen Kreuzung anhand von Potentialdarstellungen der gekoppelten elektronischen Zustände  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0+u}$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ . Verglichen werden die vermiedene Kreuzung zeigende Potentiale der Zustände  $1 0_u^+$  und  $2 0_u^+$  des adiabatischen Bildes mit den sich kreuzenden Potentialen der Zustände  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0+u}$  des diabatischen Bildes. Die adiabatischen Potentialbeschreibungen wurden aus einfachen effektiven Fits getrennter Potentiale gewonnen, während es sich bei den diabatischen Potentialen um Ergebnisse von Fits gekoppelter Potentiale handelt. Um den Betrachter nicht von Unzulänglichkeiten der entsprechenden Fits ablenken zu lassen, wurden die ohnehin relativ ungenauen Potentiale des adiabatischen Bildes etwas idealisiert und in Bereichen außerhalb der hier interessanten vermiedenen Kreuzung an den Verlauf der viel genaueren Potentiale des diabatischen Bildes angepasst.

Je stärker die Kopplung der beiden elektronischen Zustände ist, je mehr Rotationsniveaus sind von einer lokalen Störung betroffen. Wenn die Kopplung der beiden elektronischen Zustände nicht über die Rotation erfolgt, die Stärke der Kopplung nicht von der Quantenzahl  $J$  abhängt, wird ab einer bestimmten Kopplungsstärke das gesamte Band energetisch verschoben. Ab einer gewissen Kopplungsstärke lassen sich solche stark gestörten elektronischen Zustände einfacher beschreiben mit Potentialen, die sich nicht mehr überschneiden, sondern vermiedene Kreuzungen bilden. Ein solches Beispiel bildet das gekoppelte System  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_{0u}$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ , für welches zwei alternative Potentialbe-

schreibungen in Abbildung 2.3 dargestellt sind. Die sich kreuzenden durchgezogenen schwarzen Kurven nennt man diabatische Potentiale, während man die die Kreuzung vermeidenden roten Kurven als adiabatische Potentiale bezeichnet. Wie man sehen kann, entspricht das untere adiabatische Potential bei kleineren Kernabständen dem diabatischen Potential des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$ , während es nach der vermiedenen Kreuzung dem Potentialverlauf des Zustands  $1^3\Pi_{0u}$  folgt. Das obere adiabatische Potential folgt bei kleinen Kernabständen dem Potential des Zustands  $1^3\Pi_{0u}$  und entsprechend bei großen dem Zustand  $1^1\Sigma_u^+$ . Da man diese gemischten adiabatischen Potentiale nicht mehr eindeutig als  $1^1\Sigma$  oder  $3^1\Pi$  identifizieren kann, wird hier die passendere, sich an der Quantenzahl  $\Omega$  orientierende Nomenklatur des Hund'schen Kopplungsfalls  $c$  verwendet und der untere Zustand entsprechend  $1\ 0_u^+$  und der obere Zustand  $2\ 0_u^+$  genannt.

Eine Abschätzung, ob die Verwendung von adiabatischen Potentialkurven sinnvoll ist, wurde in [108] eingeführt (erwähnt auch in [72]) über den Parameter

$$\gamma = \frac{|V_{\alpha,\alpha'}|}{\Delta G'_a} [108]. \quad (2.54)$$

Hierbei handelt es sich bei dem Matrixelement  $|V_{\alpha,\alpha'}| = \langle \alpha | \hat{H}_{el} | \alpha' \rangle$  der kombinierten Elektronen- und Vibrationswellenfunktionen  $\langle \alpha |$  über den elektronischen Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el}$  um ein Maß für die Kopplungsstärke und bei  $\Delta G'_a$  um den energetischen Abstand der Vibrationsniveaus des adiabatischen Zustands mit der kleineren lokalen Vibrationskonstante im Bereich der Kreuzung. Die Kopplungsstärke der beiden elektronischen Zustände kann man auch direkt an der vermiedenen Kreuzung der beiden adiabatischen Potentialkurven ablesen, unter Annahme eines  $R$  unabhängigen Kopplungsoperators handelt es sich um die Hälfte des minimalen energetischen Abstandes der beiden adiabatischen Zustände im Bereich der vermiedenen Kreuzung. Für  $\gamma \ll 1$  lässt sich ein gekoppeltes System sehr gut über das diabatische Bild beschreiben, für  $\gamma \gg 1$  sehr gut über das adiabatische.

Beim Beispiel in Abbildung 2.3 erhält man für den Abstand der adiabatischen Kurven ca.  $250\text{ cm}^{-1} \approx 2|V_{\alpha,\alpha'}|$ , für den Abstand der Vibrationsniveaus  $\Delta G'_a \approx 60\text{ cm}^{-1}$  und so ein  $\gamma \approx 2$ . Hieraus kann man erkennen, dass eine gute Beschreibung wegen der Nähe von  $\gamma$  zu 1 mit ungekoppelten Potentialfunktionen ohne Entstörung wohl nicht möglich ist, das adiabatische Bild für einen solchen Zweck aber die bessere Wahl sein wird. Dies passt gut zu den im Abschnitt 6.1.2 vorgestellten Fitergebnissen, die adiabatische Potentialkurven mit eher mäßiger Qualität erbracht haben.

## 2.5.2 Arten von Störungen

### Elektrostatistische Kopplung

Die elektrostatischen Kopplungen sind die stärksten Störungen und führen im Fall von sich kreuzenden Potentialkurven in der Regel zu vermiedenen Kreuzungen. Sie treten nur auf zwischen elektronischen Zuständen, bei denen alle drei Quantenzahlen  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  und  $S$  übereinstimmen. Wie alle anderen Störungen auch<sup>9</sup>, werden keine elektronischen Zustände mit  $g$ -Symmetrie an Zustände mit

---

<sup>9</sup>Mit Ausnahme der bereits erwähnten Retardierungen und Hyperfeininteraktionen, die im Zuge dieser Arbeit keine Rolle spielen

$u$ -Symmetrie oder Niveaus mit  $e$ -Parität an Niveaus mit  $f$ -Parität gekoppelt. Grundsätzlich können sich nur Niveaus mit  $\Delta J = 0$  stören.

Bei den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Entstörungen wurden elektrostatische Kopplungen nicht berücksichtigt, da sie bei den hier behandelten elektronischen Zuständen immer nur außerhalb der durch Messdaten beschriebenen Bereiche auftreten oder nur über indirekte Kopplung zu den beobachteten Zuständen eine Rolle spielen und die verfügbaren Messdaten nicht ausreichen, um die Modelle auf einfache Weise entsprechend erweitern zu können. Der hierfür notwendige Aufwand würde den Rahmen dieser Doktorarbeit sprengen.

### Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung kann gerade im Fall von Molekülen, die schwere Atome wie zum Beispiel Rubidium, Caesium oder Strontium enthalten, zu sehr starken Störungen führen. Sie koppelt elektronische Zustände mit  $\Delta\Omega = 0$ ,  $\Delta S = 0$  oder  $\pm 1$  und  $\Delta\Lambda = 0^{10}$  oder  $\pm 1$ . Nach Aussage von [72] können sogar  $\Sigma^+$ -Zustände an  $\Sigma^-$ -Zustände gekoppelt werden. Wegen der Regel  $\Delta\Omega = 0$  und weil  $e$ -Niveaus nicht an  $f$ -Niveaus koppeln, kann dies aber nicht der Fall sein, wenn einer der Zustände ein Singulett-Zustand ist.

Die Spin-Bahn-Kopplung hat nicht verschwindende Matrixelemente sowohl auf als auch abseits der Diagonalen der Kopplungsmatrix. Für die Elemente auf der Diagonalen lässt sich in der Literatur[72] für Effekte erster Ordnung die folgende einfache Form finden:

$$\langle \Lambda, \Sigma, S, \Omega, v, J | \hat{H}^{SO} | \Lambda, \Sigma, S, \Omega, v, J \rangle = A_{\Lambda, v, J} \Lambda \Sigma \quad (2.55)$$

Für  $\Sigma$ -Zustände, also  $\Lambda = 0$ , ergibt sich keine Verschiebung.  $^3\Pi$ -Zustände zum Beispiel haben im Zuge dieser Näherung eine äquidistante Feinstrukturaufspaltung entsprechend der Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $A_{\Lambda, v}$ . An den Indizes  $v$  und  $J$ , welche eine Abhängigkeit von Vibrations- und Rotationskonstante impliziert, kann man sofort erkennen, dass die Konstante  $A$  im Potentialbild eine Funktion vom Kernabstand  $R$  sein muss. Diese  $R$ -Abhängigkeit ist in der Praxis zumeist eher klein, auch wenn diese bei spektroskopischer Genauigkeit berücksichtigt werden muss, so bleibt der Wert von  $A$  doch in der Regel in der Größenordnung der atomaren Spin-Bahn-Kopplung.

In [72] wird für Diagonalelemente der Spin-Bahn-Kopplung zusätzlich zu Termen proportional zu  $\Lambda\Sigma$  ein weiterer Term zweiter Ordnung proportional zu  $3\Sigma^2 - S(S+1)$  angegeben, welcher identisch zu dem Term der Spin-Spin-Kopplung ist. Da diese somit spektroskopisch nicht von der Spin-Bahn-Kopplung unterscheidbar ist, wird die Spin-Spin-Kopplung daher in dieser experimentellen Arbeit vernachlässigt.

Für die Nichtdiagonalelemente, welche für die Kopplung der unterschiedlichen elektronischen Zustände verantwortlich sind, lässt sich in der Literatur keine solch allgemeingültige Näherung finden, Vorhersagen für die einzelnen Moleküle können aber aus *ab initio* Rechnungen gewonnen werden.

<sup>10</sup>Zum Beispiel  $^1\Pi$  und  $^3\Pi$

### Spin-Rotations-Kopplung

Die Wirkungen der Spin-Rotations-Kopplung sind wesentlich schwächer, als die der Spin-Bahn-Kopplung bei schweren Molekülen. Diese dürfte sich daher meist nur in schwächeren lokalen Störungen bemerkbar machen, wenn sich zwei Bänder koppelnder elektronischer Zustände kreuzen. Durch die Spin-Rotations-Kopplung werden Zustände mit  $\Delta\Lambda = \Delta S = 0$  und  $\Delta\Omega = \pm 1$  gekoppelt, also hauptsächlich unterschiedliche Feinstrukturkomponenten ein und desselben Spin-Multiplett-Zustands. Genau wie die Spin-Bahn-Kopplung hat auch die Spin-Rotationskopplung sowohl Diagonal-, als auch Nichtdiagonalelemente. Die Diagonalelemente haben für den Hund'schen Kopplungsfall *a* die Form

$$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J | \hat{H}^{SR} | \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J \rangle = \gamma [\Sigma^2 - S(S+1)] \quad [72], \quad (2.56)$$

wenn für den Spin-Rotations-Operator die gut zum Kopplungsfall *a* passende Form

$$\hat{H}^{SR} = \gamma \vec{R} \cdot \vec{S} = \gamma (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}) \cdot \vec{S} = \gamma (\vec{N} - \vec{L}) \cdot \vec{S} \quad [109, 72] \quad (2.57)$$

verwendet wird. Für den Hund'schen Kopplungsfall *b* erhält man bei Verwendung der gebräuchlichen Form des Operators

$$\hat{H}^{SR} = \gamma \vec{N} \cdot \vec{S} \quad (2.58)$$

das Diagonalelement

$$\langle N J S \Lambda | \hat{H}^{SR} | N J S \Lambda \rangle = \frac{\gamma}{2} [J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)] \quad [72]. \quad (2.59)$$

Man kann leicht erkennen, dass das Diagonalelement zum Hund'schen Kopplungsfall *a* sehr ähnlich zu dem weiter oben erwähnten Term zweiter Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung ist. Er lässt sich aber spektroskopisch von diesem trennen, da die Konstante  $\gamma$  im Gegensatz zur massenunabhängigen Spin-Bahn-Konstante  $A$  proportional zu  $\mu^{-1}$  ist, der reduzierten Masse des entsprechenden Isotopologs.

Die Nicht-Diagonalelemente der Spin-Rotations-Kopplung lauten[72]:

$$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v, J | \hat{H}^{SR} | \Lambda, S, \Sigma \pm 1, \Omega \pm 1, v, J \rangle = \frac{\gamma_{v,J}}{2} \sqrt{[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)][S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]} \quad (2.60)$$

oder im R-Raum

$$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J | \hat{H}^{SR} | \Lambda, S, \Sigma \pm 1, \Omega \pm 1, J \rangle = \frac{\gamma(R)}{2} \sqrt{[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)][S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]}. \quad (2.61)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Funktion  $\gamma$  definiert als  $\gamma(R) = \hbar^2 / \mu R^2$ , so dass für den im Kapitel 6.1.2 Anwendung findenden Spezialfall der Kopplung eines  ${}^3\Pi_0$ -Zustands mit einem  ${}^3\Pi_1$ -Zustand gilt:

$$\langle 1, 1, 0, 0, J | \hat{H}^{SR} | 1, 1, 1, 1, J \rangle = \frac{\hbar^2 \sqrt{2J(J+1)}}{2\mu R^2}. \quad (2.62)$$

### Rotationsstörungen

Gemäß [72] gibt es drei verschiedene Arten von Rotationsstörungen, deren Operatoren und somit auch Kopplungsmatrixelemente alle proportional zu  $(2\mu R^2)^{-1}$  sind. Die erste dieser Störungen wird durch die Operatoren  $\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+$  verursacht. Sie koppelt elektronische Zustände mit  $\Delta\Omega = \Delta S = 0$  und  $\Delta\Lambda = \pm 1$ . Damit koppelt diese Störung nur elektronische Zustände, die auch von der Spin-Bahn-Kopplung gekoppelt werden. Sie kann von dieser aber über unterschiedliche Massenabhängigkeiten und unterschiedliche  $J$ -Abhängigkeiten der Kopplungsfunktion für die Kopplung unterschiedlicher Feinstrukturkomponenten separiert werden. Da für Singulett-Zustände gilt  $\Lambda = \Omega$ , kann diese Störung somit keine verschiedenen Singulett-Zustände miteinander koppeln. Weil zusätzlich gilt  $\Delta S = 0$  und von allen Molekülen, an denen im Zuge dieser Arbeit Entstörungen durchgeführt wurden, nur Singulett-Zustände direkt beobachtet werden konnten, kann sie für keine direkten Kopplungen mit den beobachteten elektronischen Zuständen verantwortlich sein. Da sie ebenfalls für keine der wenigen bei diesen Entstörungen berücksichtigten indirekten Kopplungen verantwortlich sein kann, wird diese erste der Rotationsstörungen im Zuge dieser Arbeit vernachlässigt.

Die zweite Rotationsstörung wird durch die Operatoren  $\hat{J}^+ \hat{S}^- + \hat{J}^- \hat{S}^+$ , die  $S$ -Entkopplungsoperatoren, verursacht. Diese ist der Spin-Rotations-Kopplung sehr ähnlich und bewirkt genau wie diese Kopplungen zwischen Zuständen mit  $\Delta S = \Delta\Lambda = 0$  und  $\Delta\Omega = \pm 1$ . Da diese zweite der Rotationsstörungen für das  $\sigma$ -Doubling der  ${}^2\Sigma$ -Zustände und damit für einen Übergang dieser Zustände vom Hund'schen Kopplungsfall  $a$  zum Hund'schen Kopplungsfall  $b$  verantwortlich ist, ist ihr Effekt bei den in dieser Arbeit behandelten Alkali-Erdalkali-Dimeren sehr deutlich getrennt von der Spin-Rotationskopplung sichtbar.

Ebenfalls von Bedeutung für diese Arbeit ist die dritte Art von Rotationsstörungen, die von den  $L$ -Entkopplungsoperatoren  $\hat{J}^+ \hat{L}^- + \hat{J}^- \hat{L}^+$  bewirkt wird. Sie koppelt elektronische Zustände mit  $\Delta\Omega = \Delta\Lambda = \pm 1$  und  $\Delta S = 0$ . Sie ist verantwortlich für den Effekt des  $\lambda$ -Doublings und auch für lokale Störungen in gekoppelten Systemen, die im Zuge dieser Arbeit behandelt werden. Die Kopplungsmatrixelemente sind proportional zu einem Parameter  $b$  multipliziert mit  $\sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega-1)}$ . Nach einer von [110, 111] aufgestellten Hypothese gilt:

$$b = \sqrt{l(l+1) + \Lambda(\Lambda-1)}, \quad (2.63)$$

wobei der Bahndrehimpuls  $l$  einem Wert zwischen dem atomaren an der Asymptote und dem eines hypothetischen Vereinigte-Kerne-Atoms annehmen kann.

### 2.5.3 Der Umgang mit Störungen

In vielen Fällen, in denen lokale Störungen nur auf einen kleinen Bereich von Rotationsniveaus beschränkt sind und entweder die Anzahl an verfügbaren Messdaten nicht groß genug für eine Entstörung ist oder aber die Durchführung der

Entstörung den zeitlichen Rahmen dieser Doktorarbeit einfach sprengen würde, wurde der Einfluss der betroffenen Niveaus aus den gewichteten Fits durch Setzen eine sehr großen Messunsicherheit von je nach Größe der Abweichung typischerweise  $9 \text{ cm}^{-1}$  oder auch  $99 \text{ cm}^{-1}$  herausgenommen. In den folgenden Texten soll nun auf Alternativen zu diesem Vorgehen eingegangen werden:

### Umgang mit $\lambda$ - und $\sigma$ -Doubling und adiabatischen Korrekturen

Das durch die Kopplung mit entfernten elektronischen Zuständen hervorgerufene  $\lambda$ - und  $\sigma$ -Doubling<sup>11</sup> wird im Zuge dieser Arbeit immer über effektive Parameter beschrieben. Diese wurden bei unterschiedlichen Fits auf zwei verschiedene Weisen eingesetzt. Insbesondere bei Fits von Dunham-Koeffizienten oder Spline-Potentialen wurden Energiedifferenzen von bereits gerechneten Niveauenergien abgezogen, während besonders beim Fit von analytischen Potentialen ein zusätzlicher Term bereits in den Hamilton-Operator der zu lösenden Schrödinger-Gleichung (siehe Gleichung (2.10) auf Seite 17) mit aufgenommen wurde.

Um die Energiedifferenz des  $\lambda$ -Doublings bei  $^1\Pi$ -Zuständen von Niveauenergien abzuziehen wurde ein Parameter

$$q(v, J) = q_0 + \sqrt{\frac{\mu_{ref}}{\mu}} q_v v + \frac{\mu_{ref}}{\mu} q_J J(J+1) \quad (2.64)$$

eingeführt. Die Parameter  $q_0$ ,  $q_v$  und  $q_J$  sind dabei die Fitparameter, die an die Messdaten angepasst werden und  $\mu_{ref}$  ist die reduzierten Masse des gewählten Referenzisotopologs. Der Beitrag  $q(v, J)$  wird eingesetzt als

$$E_e = E_f + \frac{\mu_{ref}}{\mu} q(v, J) J(J+1) . \quad (2.65)$$

Hierbei wurde angenommen, dass im Wesentlichen die  $e$ -Niveaus ( $E_e$ ) gestört sind, während die  $f$ -Niveaus ( $E_f$ ) weitgehend unbeeinflusst sind. Bei den in dieser Arbeit behandelten Molekülen dürften im wesentlichen elektronische Zustände vom Typ  $^1\Sigma^+$  für diese Art von Störungen verantwortlich sein, welche nur die  $e$ -Niveaus beeinflussen können. Tief liegende Zustände vom Typ  $^1\Sigma^-$ , welche die  $f$ -Niveaus beeinflussen würden, existieren laut der verfügbaren *ab initio* Arbeiten weder für die Alkali-, noch die Erdalkali- oder die gemischten Alkali-Erdalkali-Dimere.

Der für den Fit von analytischen Potentialen in den Hamilton-Operator aufgenommene Term lautet

$$q_{e/f}(R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \eta_{e/f} \frac{\mu_{ref}}{\mu} , \quad (2.66)$$

wobei die Verwendung eines Koeffizienten  $\eta_{e/f}$  auch für  $f$ -Niveaus ermöglicht, Einflüsse von eventuell vorhandenen  $^1\Sigma^-$ -Zuständen auf die Rotationsenergie mit zu berücksichtigen.

Um bei  $^2\Sigma^+$ -Zuständen das  $\sigma$ -Doubling zu berücksichtigen, wird der Term

---

<sup>11</sup> $\sigma$ -Doubling ist ein von Van Fleck[110] eingeführter Name für die Energieaufspaltung der  $F_1$ - und  $F_2$ -Niveaus von  $^2\Sigma^-$  und  $^2\Pi$ -Zuständen

$$H_{SR}(R) = \begin{cases} \gamma(R) \frac{\hbar^2 N}{2\mu R^2} & \text{für } F_1 \text{ Niveaus} \\ -\gamma(R) \frac{\hbar^2 (N+1)}{2\mu R^2} & \text{für } F_2 \text{ Niveaus} \end{cases} \quad (2.67)$$

zum Hamilton-Operator hinzugefügt, wobei

$$\gamma(R) = \frac{\sum_{i=0}^n \gamma_i \xi(R)^i}{1 + e^{\frac{R-R_1}{R_2}}} \quad (2.68)$$

mit  $\xi(R)$  aus Gleichung (2.12) auf Seite 17. Der Nenner ist eine Abklingfunktion für große  $R$ , deren Breite von  $R_2$  bestimmt wird, während  $R_1$  den Kernabstand bestimmt, bei dem die Abklingfunktion die Summe im Zähler halbiert.

Alternativ wurden die bereits gerechneten Niveauenergien wie folgt korrigiert:

$$E_{v,N,F_1} = E_{v,N} + a_{v,N} N \quad (2.69)$$

$$E_{v,N,F_2} = E_{v,N} - a_{v,N} (N+1) ,$$

mit

$$a_{v,N} = a_0 + bv + cN(N+1) . \quad (2.70)$$

Adiabatische Korrekturen zur Born-Oppenheimer-Näherung, welche Einflüsse der Kernmassen auf die Potentialfunktion bei Beobachtung unterschiedlicher Isotopologe beschreiben, werden im Zuge dieser Arbeit berücksichtigt als

$$U_{ad}(R) = \left(1 - \frac{M_{ref}}{M}\right) \left(\frac{2R_m}{R+R_m}\right)^{6N-1} \sum_{i=0} v_i \xi^i . \quad (2.71)$$

Hierbei handelt es sich bei der Funktion  $\xi$  um die in Gleichung (2.12) auf Seite 17 definierte und auch der Kernradius  $R_m$  entspricht dem in Gleichung (2.12). Bei der Masse  $M$  kann es sich entweder um die reduzierte Masse des Isotopologs oder im Fall heteronuklearer Moleküle um die Atommasse des für den Effekt im wesentlichen verantwortlichen leichteren Isotops handeln. Bei  $M_{ref}$  handelt es sich dabei um die reduzierte bzw. Atommasse des gewählten Referenzisotopologs oder Referenzisotops. Die Koeffizienten  $v_i$  dürfen auf keinen Fall verwechselt werden mit der Vibrationsquantenzahl  $v$ .

Falls für Sätze von Dunham-Koeffizienten eine adiabatische Korrektur benötigt wird, dann wird ein konstanter Term der Form

$$U_{ad} = v_0 \left(1 - \frac{\mu_{ref}}{\mu}\right) \quad (2.72)$$

addiert, mit dem zu fittenden Koeffizienten  $v_0$ , der reduzierte Masse des aktuellen Isotopologs  $\mu$  und der reduzierten Masse des Referenzisotopologs  $\mu_{ref}$ .

### Entstörung einzelner Bänder

Wie man Entstörungen einzelner Bänder durchführen kann, steht im Buch [107] beschrieben. Gemäß dieses Buches lassen sich die Energien gestörter Niveaus berechnen als

$$\left. \begin{array}{l} F_1 \\ F_2 \end{array} \right\} = \frac{F_A + F_B}{2} \pm U(J) \quad (2.73)$$

mit

$$U(J) = \sqrt{\left(\frac{F_A - F_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}. \quad (2.74)$$

Hierbei handelt es sich bei  $F_1$  und  $F_2$  um die Energien der gestörten Niveaus, die berechnet werden sollen, und bei  $F_A$  und  $F_B$  um die bekannten Energien der hypothetischen ungestörten Niveaus der gekoppelten elektronischen Zustände  $A$  und  $B$ , sowie bei  $H_{AB}$  um das Kopplungsmatrixelement.

Bei Vernachlässigung aller weiteren möglicherweise zusätzlich ankoppelnden Niveaus liegt genau auf der Mitte zwischen einer Linie und einer zum gleichen  $J$  gehörenden Extralinie auch die Mitte zwischen den hypothetischen ungestörten Niveaus der beiden elektronischen Zustände, wobei es sich bei einer Extralinie um eine Linie des störenden elektronischen Zustands handelt. Wenn man für den einen der beiden Zustände ein genügend gutes Modell hat, um diese ungestörten Niveauenergien berechnen zu können und zudem noch Extralinien beobachtet hat, kann man hieraus somit direkt die ungestörten Energien der zu den gleichen  $J$  gehörenden Niveaus des zweiten elektronischen Zustandes berechnen. Bei Kenntnis von mindestens zwei Niveauenergien kann man hieraus direkt die Rotationskonstante dieses elektronischen Zustandes bestimmen und diese zur Extrapolation über den gesamten  $J$ -Bereich der beobachteten gestörten Niveaus verwenden. Zusätzlich lässt sich mittels der nun bekannten Energien aus den Gleichungen (2.73) und (2.74) das Betragsquadrat des Kopplungsmatrixelements  $|H_{AB}|$  berechnen. Durch Anwendung der Gleichungen auf den gesamten relevanten  $J$  kann man nun testen, wie gut das aktuelle Modell die Energieabweichungen der gestörten Niveaus beschreibt und ggf. weitere Konstanten für das störende Band fitten, um die Beschreibung zu verbessern.

### Entstörung von elektronischen Zuständen

Eine Entstörung kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden, davon sollen im Folgenden die zwei Methoden vorgestellt werden, die beim Erzielen der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse Anwendung gefunden haben. Die vom Rechenaufwand her viel einfachere Methode (beschrieben beispielsweise in [112]) basiert auf dem Aufstellen einer zu diagonalisierenden Kopplungsmatrix im Raum der Rotationsvibrationszustände mit Hilfe von ohne Kopplung gerechneten Wellenfunktionen und Energieeigenwerten  $E_{Zustand,v}$ . Das folgende einfache Beispiel zeigt eine für zwei koppelnde elektronische Zustände mit jeweils drei berücksichtigten Vibrationsniveaus aufgestellte Matrix:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_{A0} + q_{A00} & q_{A10} & q_{A20} & H_{00} & H_{01} & H_{02} \\ q_{A10} & E_{A1} + q_{A11} & q_{A21} & H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ q_{A20} & q_{A21} & E_{A2} + q_{A22} & H_{20} & H_{21} & H_{22} \\ H_{00} & H_{10} & H_{20} & E_{B0} + q_{B00} & q_{B10} & q_{B20} \\ H_{01} & H_{11} & H_{21} & q_{B10} & E_{B1} + q_{B11} & q_{B21} \\ H_{02} & H_{12} & H_{22} & q_{B20} & q_{B21} & E_{B2} + q_{B22} \end{pmatrix} \quad (2.75)$$

Hierbei handelt es sich bei den Koeffizienten  $q_{ijk}$  um über eine Van-Vleck-Transformation[72, 113] eingeführte Parameter, die die durch die vernachlässigten höheren Vibrationsniveaus und anderen elektronischen Zustände hervorgerufenen Effekte kompensieren sollen. Der Index  $i$  steht hierbei für den elektronischen Zustand  $A$  oder  $B$ , die Indizes  $j$  und  $k$  für die Vibrationsniveaus  $v = j$  und  $v = k$  dieses elektronischen Zustandes. Bei den Koeffizienten  $E_{ij}$  handelt es sich um die Energie des Vibrationsniveaus  $v = j$  des elektronischen Zustands  $i$ . Die Matrixelemente  $H_{jk}$  lassen sich wie folgt berechnen:

$$H_{jk} = \langle \Psi_{Aj} | H^{pert} | \Psi_{Bk} \rangle \quad (2.76)$$

Bei  $\langle \Psi_{Aj} |$  handelt es sich um die zum Niveau  $v = j$  des elektronischen Zustands  $A$  gehörende Vibrationswellenfunktion, bei  $|\Psi_{Bk}\rangle$  entsprechend um die Vibrationswellenfunktion zu  $v = k$  des elektronischen Zustands  $B$ .  $H^{pert}$  ist das Kopplungsmatrixelement der beiden elektronischen Zustände, siehe Abschnitt 2.5.2.

Bei der zweiten Methode wird die Kopplung der elektronischen Zustände im  $R$ -Raum schon beim Lösen der Schrödinger-Gleichung berücksichtigt. Hierfür wird die Fourier-Grid-Hamiltonian-Methode verwendet, wobei die in Abschnitt 2.3.2 beschriebene Matrix in der Form erweitert werden muss, dass jedes einzelne Matrixelement durch jeweils eine  $M \times M$  Teilmatrix ersetzt wird. Bei  $M$  handelt es sich hierbei um die Anzahl der berücksichtigten koppelnden elektronischen Zustände. Auf den Diagonalen der Teilmatrizen wird jeweils das der Position der Teilmatrix entsprechende Element des jeweiligen ungestörten Hamilton-Operatoren eingetragen, während in den Feldern der Teilmatrizen, die auf der Diagonale der Hauptmatrix liegen, zusätzlich die zu den entsprechenden elektronischen Zuständen gehörenden Kopplungsmatrixelemente aus Abschnitt 2.5.2 eingetragen werden. Eine Beispielmatrix für zwei koppelnde elektronische Zustände und nur drei Gitterpunkten würde wie folgt aussehen:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \left( \begin{array}{cc|cc|cc}
 V_A(R_0) & & & & & \\
 & V_B(R_0) & & & & \\
 \hline
 & & V_A(R_1) & & & \\
 & & & V_B(R_1) & & \\
 \hline
 & & & & V_A(R_2) & \\
 & & & & & V_B(R_2)
 \end{array} \right) \\
 + & \left( \begin{array}{cc|cc|cc}
 H_{AA}(R_0) & H_{AB}(R_0) & & & & \\
 H_{BA}(R_0) & H_{BB}(R_0) & & & & \\
 \hline
 & & H_{AA}(R_1) & H_{AB}(R_1) & & \\
 & & H_{BA}(R_1) & H_{BB}(R_1) & & \\
 \hline
 & & & & H_{AA}(R_2) & H_{AB}(R_2) \\
 & & & & H_{BA}(R_2) & H_{BB}(R_2)
 \end{array} \right) \\
 + & \left( \begin{array}{cc|cc|cc}
 T_{00} & & T_{01} & & T_{02} & \\
 & T_{00} & & T_{01} & & T_{02} \\
 \hline
 T_{10} & & T_{11} & & T_{12} & \\
 & T_{10} & & T_{11} & & T_{12} \\
 \hline
 T_{20} & & T_{21} & & T_{22} & \\
 & T_{20} & & T_{21} & & T_{22}
 \end{array} \right) \tag{2.77}
 \end{aligned}$$

Bei  $V_A(R)$  und  $V_B(R)$  handelt es sich hierbei um Energien der Potentialfunktionen von den elektronischen Zuständen  $A$  und  $B$ , jeweils einschließlich der Zentrifugalenergie  $\hbar^2 J(J+1)/(2\mu R^2)$  und möglichen weiteren Korrekturen für zum Beispiel  $\lambda$ -Doubling. Bei den  $H_{ij}$  handelt es sich um die Kopplungsmatrixelemente wie in Abschnitt 2.5.2 angegeben und bei den  $T_{ij}$  um die Matrixelemente des Operators der kinetischen Energie aus Gleichung (2.37) auf Seite 24. Für  $R$ -abhängige Faktoren  $b(R)$  (auch  $A(R)$  und  $\gamma(R)$ ) in den Kopplungsmatrixelementen wurden in vielen Fällen Gleichungen vom Typ

$$b(R) = \frac{\sum_j b_j (R - R_c)^j}{1 + e^{\epsilon(R - R_s)}} + b_\infty \tag{2.78}$$

verwendet, wobei es sich bei den  $b_j$  um die Fitparameter, dem Radius  $R_c$  um den Entwicklungspunkt der Funktion und bei dem Nenner um eine Abklingfunktion auf den Wert  $b_\infty$  für  $R \rightarrow \infty$  handelt. Unter den Parametern der Abklingfunktion legt  $\epsilon$  die Breite und der Radius  $R_s$  den Kernabstand des Einsetzens dieser Abklingfunktion fest.

Für das gekoppelte System  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  wurde für die  $R$ -abhängigen Faktoren der Kopplungsmatrixelemente eine aus der *ab initio* Arbeit [114] übernommene Abwandlung der Tang-Tönnies-Potentialfunktion verwendet:

$$b(R) = b_\infty + B e^{-\alpha_1 R} + \left( \sum_i A_i R^i \right) e^{-\alpha_2 R - \gamma R^2} + \sum_{n=n_0}^6 \left[ 1 - \left( \sum_{k=0}^n \frac{(\beta R)^k}{k!} \right) e^{-\beta R} \right] \frac{C_n}{R^n} \tag{2.79}$$

Von den beiden in diesem Abschnitt vorgestellten Entstörungsmethoden ist die zweite wesentlich genauer als die erste, welche nur bei schwächeren Störungen genaue Ergebnisse liefern kann, benötigt dafür aber aufgrund der in der Regel viel größeren Matrizen auch einen um ein vielfaches größeren Rechenaufwand.

Für jede Fititeration einer Entstörungsrechnung muss jeweils die der Methode entsprechenden Matrix (Gleichung (2.75) oder Gleichung (2.77)) für jedes Rotationsniveau  $J$  und jedes Isotopolog, für welches Messdaten verfügbar sind, aufgestellt und diagonalisiert werden.

## 2.5. Störungen

---

## Kapitel 3

# Experiment

Die für diese Arbeit verwendeten Spektren wurden allesamt mit dem im Wesentlichen gleichen experimentellen Aufbau gemessen, wie er in Abbildung 3.1 zu sehen ist. Die zu untersuchenden Moleküle wurden in einer Heatpipe erzeugt und die Spektren dann mittels eines Fourier-Transform-Spektrometers aufgelöst. Hierbei wurden zwei verschiedene experimentelle Methoden verwendet, um Molekülspektren zu erzeugen. Bei der am häufigsten verwendeten Methode wurde ein Laserstrahl in die Heatpipe hinein gelenkt, um Fluoreszenz zu induzieren, von welcher dann der entgegen der Einstrahlrichtung aus der Heatpipe austretende Anteil aufgenommen wurde. Bei der anderen vor allem zur Untersuchung von angeregten elektronischen Zuständen eingesetzten Methode wurde Licht einer weißen Halogenlampe durch die Heatpipe geschickt, um das Absorptionssignal zu betrachten.

Bei einer Heatpipe, wie sie hier verwendet wurde, handelt es sich um eine 88 cm lange Stahlröhre mit einem Innendurchmesser von 29 mm, deren mittlere 53 cm von einem Rohrofen der Firma Carbolite auf Temperaturen von über 1000 °C erhitzt werden können. An den Enden einer solchen Heatpipe werden mittels Wasser gekühlte Endstücke aufgeschraubt, auf welchen dann wiederum gegenüber der optischen Achse etwas abgeschrägt Glasplatten als Fenster befestigt sind. In jeweils einem der Endstücke befindet sich eine Bohrung, mittels der die Heatpipe an einen Vakuumpumpstand mit Diffusionspumpe angeschlossen werden und auf Drücke von unter  $10^{-3}$  mbar evakuiert werden kann. Auf dem gleichen Weg wird eine Heatpipe auch vor jeder Messung mit einigen mbar an Argon als Puffergas gefüllt. An den Innenwänden der Heatpipe befindet sich in der Regel ein aufgerolltes Drahtgeflecht, welches mittels Kapillarkräften für den Rücktransport in die Mitte der Heatpipe von kondensiertem Probenmaterial sorgen soll. Dies sorgt im Idealfall für einen immer währenden Kreislauf des Probenmaterials, welches im Zentrum der Röhre verdampft wird und dann zu den Seiten strömt, um dort vom Puffergas aufgehalten zu kondensieren.

Bei so einem Versuchsaufbau befindet sich vor einem Ende der Heatpipe ein Spiegel, welcher das austretende Licht durch zwei Linsen in das Fourier-Transform-Spektrometer lenken soll. Der Spiegel ist aus vier einzelnen Teilen zusammengesetzt und hat einen von der Seite in die Mitte reichenden Schlitz für den Laserstrahl, der die für Fluoreszenzmessungen benötigte Besetzung von Rotations-Vibrationsniveaus eines angeregten elektronischen Molekülzustandes erzeugen soll.

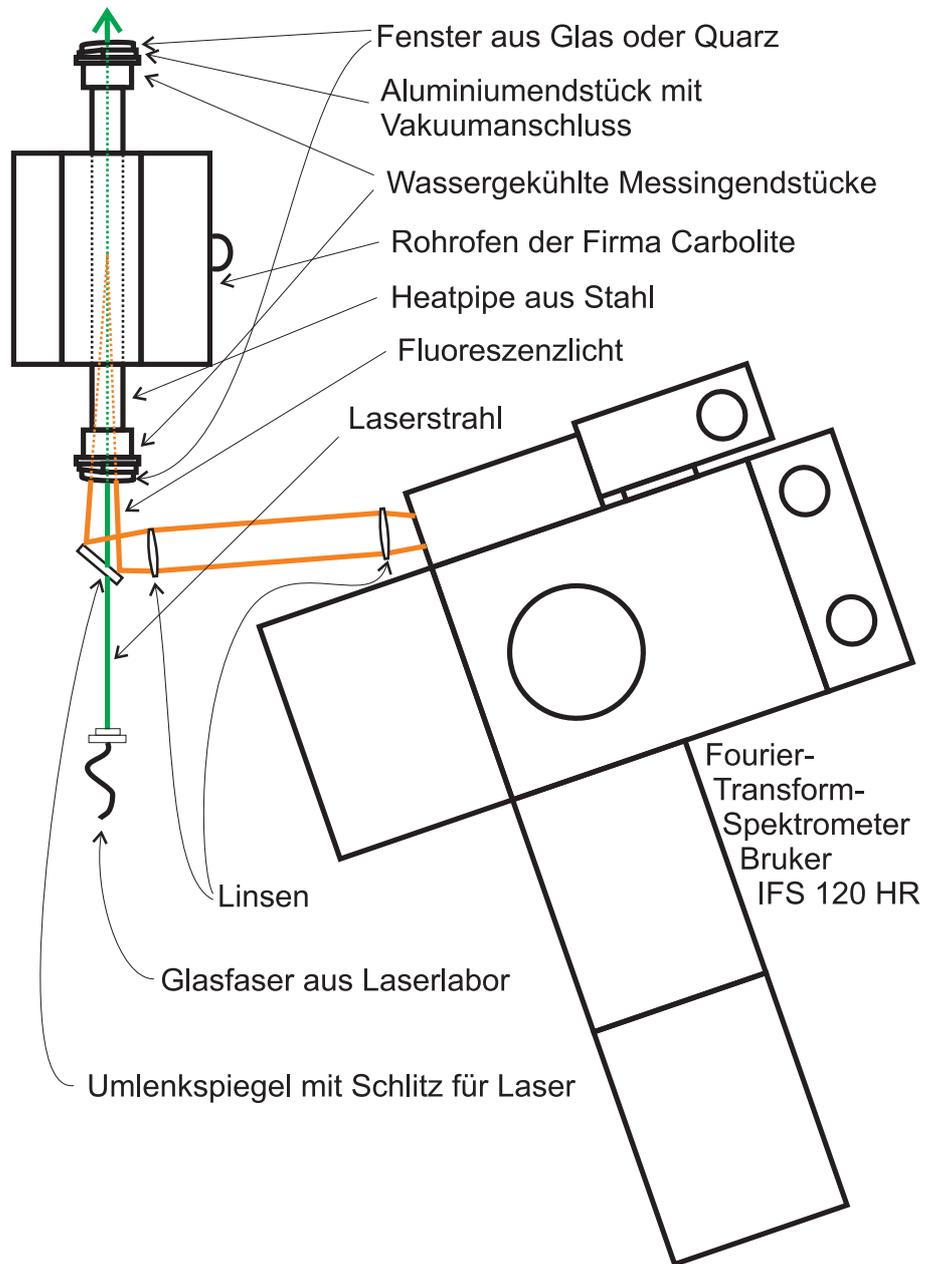


Abbildung 3.1: Der am häufigsten verwendete Versuchsaufbau. Für die Absorptionsmessungen wurde dort, wo bei den dargestellten Fluoreszenzmessungen der Laserstrahl aus der Heatpipe austritt, eine Halogenlampe aufgebaut und die erste Linse beim Umlenkspiegel entfernt.

Beim verwendeten Fourier-Transform-Spektrometer handelt es sich um ein Gerät vom Typ Bruker IFS 120 HR. Bei diesem handelt es sich um ein Michelson-Interferometer, dessen einer Endspiegel auf einem verfahrbaren Schlitten montiert ist. Gemäß des zugehörigen Handbuchs [115] hat das Spektrometer in der verwendeten Ausführung, bei der der Endspiegel durch zwei Vakuumkammern hindurch verfahren werden kann, eine um bis zu 72 cm veränderliche Armlänge. Damit ergibt sich eine maximale Auflösung von  $0,00625 \text{ cm}^{-1}$  [115]. Die spezifizierte Mindestgenauigkeit liegt für absolute Frequenzen bei  $5 \times 10^{-7}$  und für relative bei  $5 \times 10^{-8}$  [115], woraus sich bei einer angenommenen Frequenz von  $20000 \text{ cm}^{-1}$  eine Unsicherheit von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  für absolute Frequenzen und  $0,001 \text{ cm}^{-1}$  für Frequenzdifferenzen innerhalb eines aufgenommenen Spektrums ergibt. Kalibriert wurde das Spektrometer mit Hilfe eines externen HeNe-Lasers, welcher wiederum auf einen genau bekannten Jod Übergang stabilisiert wurde. Zur genauen Abstandsbestimmung der Interferometerspiegel besitzt das Spektrometer einen internen HeNe-Laser, der an verschiedenen optischen Elementen des Spektrometers Streulicht erzeugt, welches ungefiltert die zumeist schwachen Molekülfluoreszenzsignale hoffnungslos überstrahlt. In den meisten Fällen wurde zum Herausfiltern dieser Laserstrahlung ein holografischer Notchfilter benutzt, welcher in den Spektren den Frequenzbereich zwischen  $15500$  und  $16000 \text{ cm}^{-1}$  unterdrückt. Falls genau in diesem Bereich etwas beobachtet werden sollte, blieb nur die Verwendung einer speziell geformten Blende zum Ausschneiden der stärksten Laserreflexe. Als Detektoren wurden Photomultiplier und Photodioden verwendet, als Lichtquellen für Fluoreszenzmessungen Argon-Ionen-Laser, Titan:Saphir-Laser und Farbstofflaser, sowie für Absorptionsmessungen Halogenlampen.

### 3.1 $\text{Sr}_2$

Zu Beginn der Untersuchung des  $\text{Sr}_2$  Moleküls wurden verschiedene Temperaturen und Puffergasdrücke ausgetestet. Wie sich schnell herausstellte, lassen sich ideale Operationsbedingungen mit einer Strontium Heatpipe nicht erreichen, da ein signifikanter Teil des Materials in Randregionen der Heatpipe kondensiert, in denen die Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von Strontium ( $777 \text{ }^\circ\text{C}$ ) liegt und es somit im festen Aggregatzustand nicht mehr vom Drahtgeflecht aufgesogen und in die Mitte der Heatpipe zurück transportiert werden kann. Zudem bilden sich im Laufe der Zeit kristallartige Strukturen, die nach und nach immer stärker in die Mitte der Heatpipe hineinragen und immer weniger vom optischen Signal durchlassen, stattdessen kräftig Wärmestrahlung produzieren und im Fall einer Fluoreszenzmessung irgendwann auch den Laserstrahl abblocken und in Richtung des Spektrometers zurück reflektieren. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Strontium in den Randregionen der Heatpipe anlagert, hängt stark von Temperatur und Druck ab, steigt mit zunehmender Temperatur an und sinkt bei zunehmendem Puffergasdruck ab. Die ohnehin schwache Konzentration der gesuchten  $\text{Sr}_2$  Moleküle nimmt bei sinkender Temperatur rapide ab, während sich bei steigendem Puffergasdruck verstärkt Nebel aus Strontium Tröpfchen in der Heatpipe bildet, welcher das Signal aus der Heatpipe abschwächt und eingestrahktes Laserlicht stark streut.

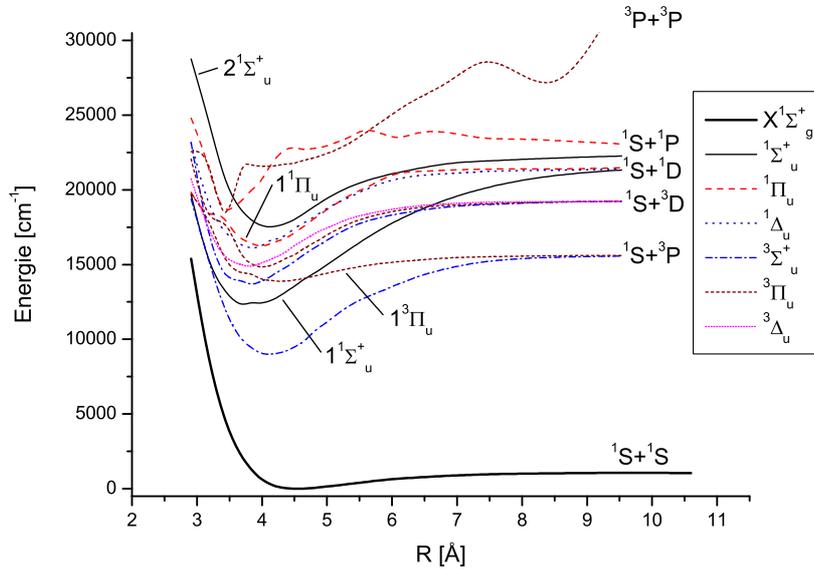
Letztendlich wurde als Kompromiss zwischen diesen Nachteilen für die weiteren Messungen eine Temperatur von  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  und ein Puffergasdruck von  $20 \text{ mbar}$

gewählt. Bei diesen Bedingungen dauert es ca. zwei Stunden, bis die Strontium Kristalle den Strahlengang blockieren. Diese Kristalle können aber durch das Verschieben des Ofens zu den Enden der Heatpipe wieder abgeschmolzen werden, wonach der größte Teil des Materials dann vom Drahtgeflecht aufgesogen und in Richtung Mitte der Heatpipe zurück transportiert wird. Ein kleiner Teil allerdings verdampft auch, von dem wiederum ein Teil noch weiter außen kondensiert, wo er nicht mehr abgeschmolzen werden kann oder gar das Fenster verschmutzt. Trotzdem war der Materialrecyclingprozess während der für diese Arbeit durchgeführten Messungen noch gut genug, als dass während der gesamten Lebensdauer einer Heatpipe sich nie ein Mangel an Strontium im Zentrum der Röhre bemerkbar gemacht hat. Dies dürfte aber auch daran liegen, dass bei der Befüllung der Heatpipe immer reichlich Strontium verwendet wurde ( $> 20$  g). Die Lebensdauer der Heatpipe war eher durch den Stahl der Röhre begrenzt, welcher bei Verwendung einer ungünstigen Stahlsorte (1.4571) verbrannte, oder aber bei der üblicherweise benutzten hitzebeständigeren Sorte (1.4841) im Laufe der Zeit krumm wurde und sich nach unten durchbog und so weniger Licht hindurch ließ. Wenn es nicht zu sehr auf die absolute Lichtintensität ankam, ließ sich aber auch mit einer krummen Heatpipe noch recht gut weiterarbeiten. Wenn man diese einfach um  $180^\circ$  drehte, führte das dazu, dass sie im Laufe der Zeit wieder gerader wurde, bevor sie sich dann erneut nach unten bog. Auf diese Weise konnte die letzte der verwendeten Heatpipes über vierzig lange Messtage verwendet werden, bevor sie dann am Ende der letzten Messkampagne dieser Arbeit doch am Ende ihrer Lebensdauer angekommen war, da die Biegungen des Rohres komplizierter wurden und auch das Drahtgeflecht im Inneren immer welliger wurde.

### 3.1.1 Der Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$

Die einfachste und schnellste Methode, mit dem zur Verfügung stehenden Gerät genaue Informationen über den Grundzustand zu bekommen, ist die Laser-Induzierte-Fluoreszenzspektroskopie (LIF-Spektroskopie), da man beim Anregen eines geeigneten Rotations-Vibrationsniveaus eines angeregten elektronischen Zustands als Fluoreszenz gleich eine lange Progression an Linien zu vielen verschiedenen Vibrationsniveaus des Grundzustands bekommt. Als angeregte Zustände geeignet sind hierbei im Prinzip alle elektronischen Zustände vom Typ  $^1\Sigma_u^+$  und  $^1\Pi_u$ , Abbildung 3.2 zeigt zur Übersicht den Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  und alle elektronischen Zustände mit ungerader Symmetrie aus der *ab initio* Arbeit [58]. Ausgewählt wurde als angeregter Zustand für die gesamte Untersuchung des Grundzustandes der bereits aus den Arbeiten von Miller [117, 118, 119] bekannte und von Bergeman und Liao [120] und Gerber et. al. [121] erfolgreich für LIF-Spektroskopie mit einer Heatpipe genutzte Zustand  $2^1\Sigma_u^+$ , wobei ein Coherent CR 699 Farbstoffringlaser mit Rhodamin 6G zur Fluoreszenzspektroskopie zum Einsatz kam.

Zum ersten Testen der Heatpipe wurden einige wenige der bereits aus [121] bekannten Rotations-Vibrationsübergänge erneut aufgesucht. Um dann zur Verbesserung des bereits aus [121] bekannten Grundzustandspotentials schnell einen möglichst dichten Datensatz zu bekommen, wurde gezielt nach Stoßsatelliten gesucht und diese dann direkt angeregt, um so Rotationsbanden verfolgen und viele benachbarte  $J'$  sammeln zu können. Bei diesen ersten Messungen wurde überwiegend mit einer Auslösung des Fourier-Transform-Spektrometers (FTS)


 Abbildung 3.2: *Ab initio* Potentiale aus [58, 116]

von  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  gearbeitet, wobei in der Regel für jedes aufgenommene Spektrum 20 Scans des Spektrometers gemittelt wurden, in Einzelfällen auch über 200. Die resultierenden Fluoreszenzspektren sind extrem dicht, praktisch überall wo ein genügend gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) erreicht wurde, d.h. lange genug gemittelt wurde, sind häufig mehr als zehn Parallelanregungen erkennbar. Der Grund hierfür ist, dass bei der hohen Temperatur von  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  alle Rotations-Vibrationsniveaus des flachen Grundzustandspotentials signifikant thermisch besetzt sind und eine Laserfrequenz so zu vielen anregbaren Übergangsfrequenzen gleichzeitig passt. Ein typisches Spektrum für eine Mittelung von 100 Scans wird in Abbildung 3.3 gezeigt.

Durch Auswertung dieser Spektren der ersten Messkampagne konnte schon ein recht dichter Datensatz des Grundzustandes (bis  $v' = 48$  von 63 Vibrationsniveaus) erzeugt werden und erste Potentiale für den Grundzustand und den angeregten Zustand gefittet werden, welche in [5] veröffentlicht wurden (siehe auch Abschnitte 6.1.1 und 6.1.3). Mit Hilfe des Programms FCFRKR [122] konnten mit diesen Potentialen Franck-Condon-Faktoren (FCF) berechnet werden, woraus ersichtlich wurde, dass das Band mit  $v' = 4$  des  $2^1\Sigma_u^+$  die besten Bedingungen zur Untersuchung der Grundzustandsasymptote bietet. Die Franck-Condon-Faktoren schienen günstig genug, dass es möglich sein sollte, durch normale Fluoreszenzspektroskopie über Anregung eines niedrigen  $J'$  dieses Bandes alle existierenden Grundzustandsniveaus bis hin zu  $v'' = 62$  zu beobachten, welches immer noch einen FCF von größer als  $10^{-3}$  haben sollte. Zudem können die niedrigen  $J$  dieses Vibrationsniveaus von  $v'' = 2$  des Grundzustands aus effizient mit einem FCF von 0.085 und Laserfrequenzen nahe von  $17635 \text{ cm}^{-1}$  angeregt werden, einem Frequenzbereich in dem ein Farbstofflaser mit Rhodamin 6G bei

### 3.1. Sr<sub>2</sub>

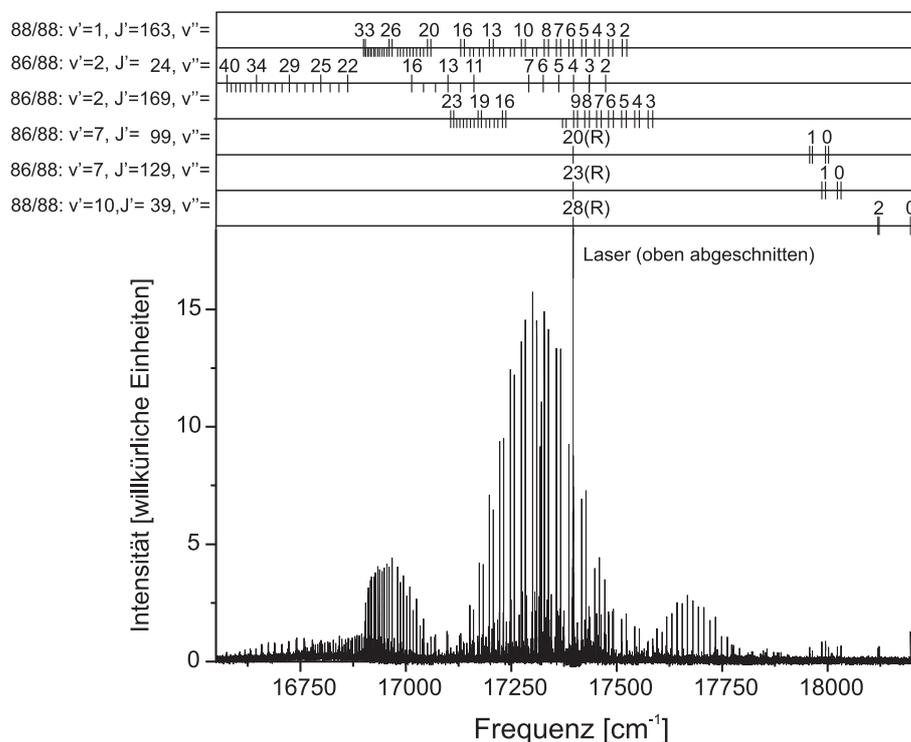


Abbildung 3.3: Typisches Spektrum für eine Anregung im unteren Bereich des Sr<sub>2</sub> Übergangs  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2^1\Sigma_u^+$ , in dem durch Mittelung von 100 Spektrometerscans zahlreiche überlappende Progressionen sichtbar gemacht wurden. Von den 15 zugeordneten Progressionen wurden sechs Progressionen der Isotopologe <sup>86</sup>Sr<sup>88</sup>Sr und <sup>88</sup>Sr<sub>2</sub> im oberen Teil des Bildes mit ihren Quantenzahlen markiert. Dieses Bild wurde bereits gezeigt in [5].

günstig gewählter Farbstoffkonzentration sein Effizienzmaximum hat.

Für einen ersten Test wurde das Niveau mit  $J' = 25$  aus dieser Bande angeregt. Bereits ohne Verwendung eines speziellen optischen Filters zur Einschränkung des Beobachtungsbereichs<sup>1</sup> und mit einer Laserleistung von ca. 70 mW vor der Heatpipe konnte durch Mittelung von über 700 Scans des Spektrometers bei einer Auflösung von 0.05 cm<sup>-1</sup> mindestens  $v'' = 55$  beobachtet werden<sup>2</sup>.

Da bereits jetzt die Auflösung von 0.05 cm<sup>-1</sup> kaum noch ausreichte, um die Dublett-Paare zu den höchsten  $v''$  vollständig aufzulösen, und da, um noch größere  $v''$  beobachten zu können, noch kleinere  $J$  mit noch wesentlich geringeren Dublett-Abständen gewählt werden mussten, wurde für die folgenden Messungen eine Auflösung von 0.02 cm<sup>-1</sup> gewählt. Zunächst wurde  $J' = 17$  angeregt, wobei unter Verwendung eines zusätzlichen OG-580-Farbglassfilters zur Ausblendung der Laserlinie und der dadurch ermöglichten höheren Photomultiplier-Spannung bei Mittelung von nur ca. 500 Scans  $v'' = 58$  beobachtet werden

<sup>1</sup>abgesehen von dem fast immer verwendeten Notch-Filter für den HeNe-Laser des FTS

<sup>2</sup>ein sehr genau zur Vorhersage für  $v'' = 56$  passendes Dublett ist mit einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 1:1 schwach erkennbar

konnte.

Nach einem erfolglosen Versuch,  $J' = 9$  anzuregen, wurden erst einmal durch Anregung von  $J' = 21$  zusätzliche Daten gesammelt. Hierbei reichten unter Verwendung eines OG-590-Filters anstelle des OG-580-Filters, welches zusätzlich zur Laserlinie auch einen großen Teil der stärkeren Fluoreszenzlinien mit herauschneidet, ca. 400 Scans aus, um  $v'' = 57$  eindeutig zu beobachten. Bei Anregung von  $J' = 13$  waren 800 Scans erforderlich, um erstmals  $v'' = 60$  für  $J'' = 12$  zu sehen.

Um durch Anregung von  $J' = 9$  Grundzustandsniveaus zu  $v'' = 60$  auch für  $J'' = 10$  und  $8$  zu bekommen waren nach etlichen erfolglosen Versuchen mit tausenden von vergeblich aufgenommenen Spektrometerscans zahlreiche weitere Optimierungen notwendig. Letztendlich gelang es durch Optimierung des Lasers auf eine Leistung von 195 mW vor der Heatpipe und unter Verwendung als einziges Filter eines speziell angeschafften Bandpassfilters, welches mit einer Halbwertsbreite von 10 nm bei einer Zentralwellenlänge von 600 nm nur genau den gewünschten Frequenzbereich um die größten  $v''$  zum Spektrometer durchlässt, unter Mittelung von nur 600 Scans. Wie sich später herausstellte beträgt der FCF zu  $v'' = 60$  im Grundzustand vom Niveau  $v' = 4$ ,  $J' = 9$  aus nur  $2 \times 10^{-4}$ , die vorher mit dem Programm FCFRKR gerechneten FCF waren viel zu groß, da die hochangeregten Vibrationsniveaus offensichtlich nicht bis zu genügend großen Kernabständen hin integriert worden waren.

Das Spektrum zu  $v' = 4$  und  $J' = 9$  ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Für das oberste Bild, welches die vollständige Progression zeigt, wurde eine Aufzeichnung ohne Bandpassfilter mit einer niedrigeren Auflösung von  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  und unter Mittelung von nur 20 Scans verwendet. Im mittleren Bild ist am Ende der Progression am linken Rand schwach das einsetzende Dissoziationskontinuum erkennbar. An den Füßen der Linien sind viele Stoßsatelliten zu sehen, welchen Quantenzahlen von  $J' = 1$  bis  $J' = 15$  zugeordnet werden konnten. Die Stoßsatelliten zu  $J' = 7$  und  $J' = 11$  sind bis hin zu  $v'' = 58$  erkennbar, wobei im unteren Bild nur die Satelliten zum kleineren der beiden  $J'$  mit kursiven  $v''$  Zuordnungen markiert sind. Die P-Linie der Progression zu  $J' = 7$ ,  $v'' = 54$  überlappt mit der R-Linie zu  $J' = 11$ ,  $v'' = 55$ , das Dublett-Paar zu  $J' = 7$ ,  $v'' = 57$  wird von dem Dublett der Hauptprogression fast vollständig verdeckt, wobei nur die R-Linie als Schulter an der R-Linie der Hauptprogression zu sehen ist. Das letzte nicht mehr vollständig aufgelöste Dublett-Paar zu  $v'' = 58$  überlappt teilweise ausgerechnet mit den leider auch nicht mehr vollständig aufgelösten Hauptlinien zu  $v'' = 60$ . Möglich ist dies, da gleiche  $v''$  bei niedrigeren  $J''$  aufgrund des Zentrifugaleffektes stärker gebunden und damit weiter von der Asymptote entfernt sind. Daher werden für kleinere  $J''$  die Abstände zwischen benachbarten Vibrationsniveaus nicht so schnell kleiner als bei größeren  $J''$  und damit die Abstände zwischen Satellit und Hauptlinie immer größer. Zusätzlich fallen auch die FCF für die kleineren  $J$  Richtung Asymptote nicht so schnell ab, so dass die Satelliten zu  $J' = 7$  im Verhältnis zur Hauptlinie mit  $J' = 9$  ebenfalls wachsen. Wegen des Überlapps mit den fast ebenso starken Satelliten zu  $v'' = 58$  und ihrem Überlapp untereinander mussten die Linien zu  $v'' = 60$  leider, obwohl ihr SNR immerhin 3:1 ist, mit einer deutlich größeren Unsicherheit versehen werden. Bei zusätzlichen Linien, die in den unteren beiden Bildern erkennbar sind, handelt es sich um zwei parallel angeregte Progressionen des Isotopologs  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  zu  $v' = 3$  und  $J' = 19$  und  $27$ .

Noch höhere Vibrationsniveaus des Grundzustands als das in Abbildung 3.4

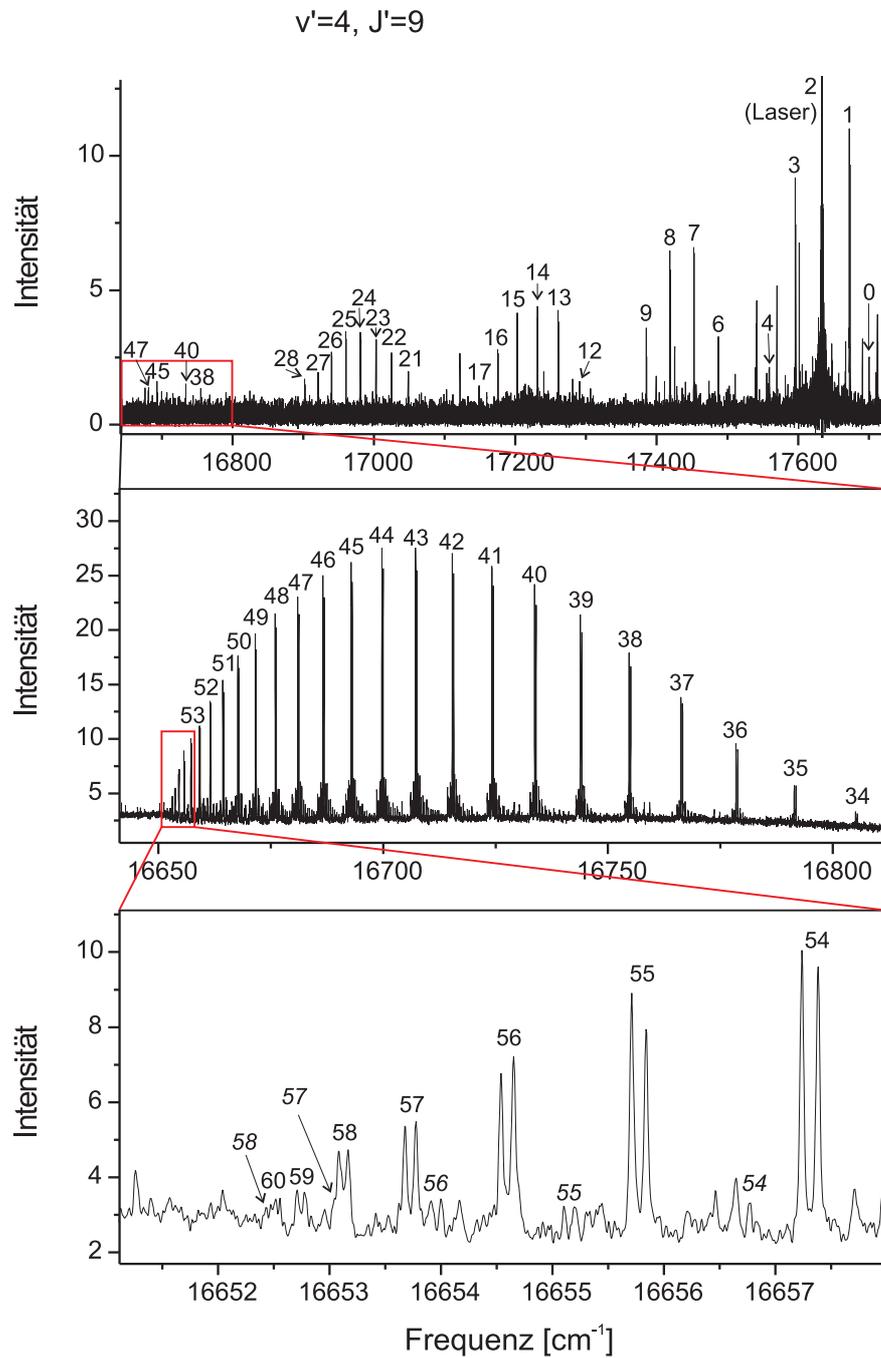


Abbildung 3.4: Die Progression zu  $v' = 4, J' = 9$ . Bei den in den Spektren angegebenen Zahlen handelt es sich um die Vibrationsquantenzahl  $v''$ , mit den kursiven im unteren Bild sind die Stoßsatelliten zu  $J' = 7$  bezeichnet. Das Spektrum im oberen Bild wurde mit einer Auflösung von  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  unter Mittelung von 20 Scans aufgenommen, das Spektrum der beiden unteren Bilder mit einer Auflösung von  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  unter Mittelung von 600 Scans und Verwendung eines Bandpassfilters bei 600 nm.

maximal beobachtete  $v'' = 60$  sind mit vertretbarem Aufwand mit der verwendeten experimentellen Technik praktisch nicht mehr zu erreichen, da die Franck-Condon-Faktoren in Richtung Asymptote weiter drastisch abfallen. Um 600 Scans bei einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  aufzuzeichnen, war mit Vor- und Nachbereitung ein dreißig Stunden Messintervall erforderlich. Für  $v'' = 61$  müsste man über mindestens zehn solche Messungen Mittelwerte bilden, da der FCF noch einmal mehr als um einen Faktor zwei schlechter wird, man zu noch niedrigeren  $J$  mit noch niedrigeren thermischen Besetzungen gehen muss und man zudem die Auflösung des Spektrometers noch weiter erhöhen müsste, um die Doublets überhaupt noch auflösen zu können. Wirklich neue Informationen würde man durch solch eine Messung obendrein nicht bekommen, da man mit den bereits vorhandenen Daten viel genauer zu  $v'' = 61$  extrapolieren kann, als man es mit dem verwendeten Fourier-Transform-Spektrometer überhaupt messen kann.

Genauso wenig bringen würde hier die noch in [5] vorgeschlagene, in [79] erfolgreich auf das Molekül  $\text{Ca}_2$  angewandte Methode, direkt mit dem Laser über die asymptotischen Niveaus zu scannen. Hier wäre die Auflösung auf die Doppler-Breite der  $\text{Sr}_2$  Linien begrenzt, die bei der benötigten Temperatur von  $950 \text{ °C}$   $0.04 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Um die beiden höchsten Vibrationsniveaus des  $\text{Sr}_2$  Moleküls mit einer brauchbaren Genauigkeit zu vermessen, müsste man zu kalten Molekülen wechseln. Dies könnte zum Beispiel mit einem Molekülstrahl durchgeführt werden oder einer Falle, wie sie inzwischen schon für die Messung der Energiedifferenz zur Asymptote der Niveaus  $v'' = 62$ ,  $J'' = 0$  und  $2$  verwendet wurde [85].

### 3.1.2 Absorptionsmessungen zur Untersuchung der angeregten elektronischen Zustände

Zu Beginn der gezielten Untersuchung der angeregten elektronische Zustände des  $\text{Sr}_2$  Moleküls wurden hochauflösende Absorptionsspektren erzeugt, wobei als Lichtquelle eine Halogenlampe verwendet wurde. Das erste, mit einer Auflösung von  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommene, sich über den nahinfraroten und sichtbaren Spektralbereich erstreckende und über 820 Spektrometerscans gemittelte Spektrum ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Die grobe äußere Einhüllende zeigt das Emissionsspektrum der Halogenlampe mit schwachen Absorptionen der verwendeten Optiken, die beispielsweise für die Wellenstrukturen im Maximum bei  $10000 \text{ cm}^{-1}$  verantwortlich sind. Die stärkste zusätzliche Absorption stammt vom Notchfilter, welcher im Bereich um die HeNe-Laserlinie eine Totalabsorption<sup>3</sup> zwischen  $15600 \text{ cm}^{-1}$  und  $16000 \text{ cm}^{-1}$  erzeugt. Sehr auffällig sind auch die starken SrH Banden im Frequenzbereich zwischen  $13000 \text{ cm}^{-1}$  und  $15500 \text{ cm}^{-1}$ , die sehr gut zu den Beobachtungen aus [123] passen. Ebenfalls auffällig sind zahlreiche atomare Linien, von denen die Strontium Interkombinationslinie  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  mit einer  $2 \text{ cm}^{-1}$  breiten Totalabsorption bei  $14504 \text{ cm}^{-1}$  und die Barium Resonanzlinie  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  mit einer  $1 \text{ cm}^{-1}$  breiten Totalabsorption bei  $18060 \text{ cm}^{-1}$  die stärksten sind. Sehr stark sind zusätzlich noch die Barium Interkombinationslinie bei  $12636 \text{ cm}^{-1}$ , die Kalzium Interkombinationslinie bei  $15210 \text{ cm}^{-1}$ , die Lithium D-Linien bei  $14904 \text{ cm}^{-1}$  und die Natrium D-Linien bei  $16956 \text{ cm}^{-1}$  und  $16974 \text{ cm}^{-1}$ . Die Kalium D-Linien bei  $12985 \text{ cm}^{-1}$  und  $13043$

<sup>3</sup>Mit einer breiten Totalabsorption ist gemeint, dass das Rauschen in diesem Bereich, welches in diesem Spektrum eine Amplitude von  $3 \times 10^{-4}$  Einheiten hat, zahlreiche Nulldurchgänge zeigt.

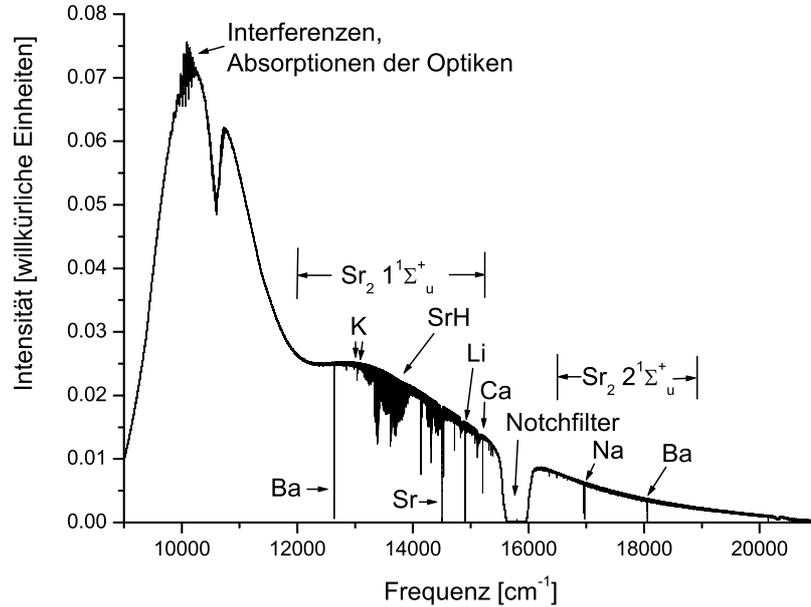


Abbildung 3.5: Absorptionsspektrum der Sr<sub>2</sub> Heatpipe. Bei der Lichtquelle handelt es sich um eine Halogenlampe, eingezeichnet sind atomare und molekulare Absorptionen.

cm<sup>-1</sup> sind, ohne stärker hinein zu zoomen, fast nicht mehr zu erkennen, während die Rubidium und Cäsium D-Linien überhaupt nicht zu sehen sind. Die Beryllium und Magnesium Interkombinationslinien sind, falls vorhanden, außerhalb des beobachteten Frequenzbereichs. Im Frequenzbereich zwischen 12000 cm<sup>-1</sup> und 15250 cm<sup>-1</sup> erkennt man ein erheblich verstärktes und im Frequenzbereich zwischen 16500 cm<sup>-1</sup> und 19000 cm<sup>-1</sup> ein leicht verstärktes „Rauschen“, bei dem es sich um die stark überlappenden Sr<sub>2</sub>-Absorptionslinien handelt. Bei dem stärker zu erkennenden „Rauschen“ im niederfrequenten Bereich handelt es sich um die Absorption des elektronischen Übergangs des Grundzustands X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> zum gekoppelten System 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-1<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, bei dem im höherfrequenten Bereich im wesentlichen um den Übergang X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> → 2<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>. Bei den nicht markierten einzeln stehenden Absorptionslinien handelt es sich um Atomlinien, die größtenteils dem Strontium zugeordnet werden konnten. Insbesondere sind bei 14140,228 cm<sup>-1</sup>, 14534,445 cm<sup>-1</sup> und 14721,276 cm<sup>-1</sup> die Übergänge 5<sup>3</sup>P<sub>J</sub> → 6<sup>3</sup>S<sub>1</sub> zu sehen.

Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im hochfrequenten Bereich zu verbessern, wurde ein zweites Absorptionsspektrum unter Verwendung eines Farbglasfilters vom Typ BG 588 zum Ausblenden des starken Lichtes im niederfrequenten Bereich aufgenommen. Da die Frequenz des HeNe-Lasers am Rand des ausgeblendeten Frequenzbereiches liegt und von solch einem Filter nicht stark genug unterdrückt wird, wurde weiterhin der Notchfilter verwendet. Bei dieser Aufnahme wurde eine Auflösung von 0,031 cm<sup>-1</sup> gewählt und über 1010 Scans

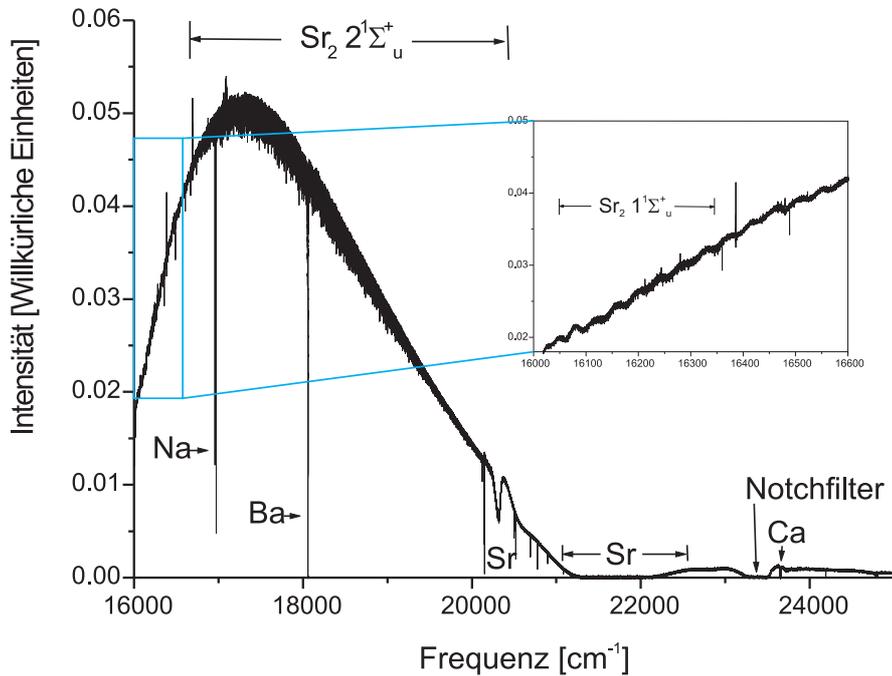


Abbildung 3.6: Absorptionsspektrum der  $\text{Sr}_2$ -Heatpipe unter Verwendung eines BG-588-Farbglassfilters zur Verstärkung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses im Frequenzbereich oberhalb von  $16000 \text{ cm}^{-1}$ .

gemittelt. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Hier ist jetzt die Absorption des  $\text{Sr}_2 \text{X}^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2^1\Sigma_u^+$ -Übergangs wesentlich deutlicher und auch im Frequenzbereich um  $16250 \text{ cm}^{-1}$  noch eine leichte Absorption des Übergangs  $\text{X}^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$  erkennbar geworden. Ebenfalls sichtbar ist jetzt die fast  $1000 \text{ cm}^{-1}$  breite Totalabsorption der Strontium Resonanzlinie  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  um  $21698 \text{ cm}^{-1}$  und der elektronische Quadrupolübergang  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ , der bei  $20149.68 \text{ cm}^{-1}$  immerhin noch auf einer Breite von  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  eine Absorption von über 95% zeigt. Bei der breiten Totalabsorption im Bereich um  $23400 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um eine zweite Absorption des Notchfilters. Wenig oberhalb dieses Bereiches bei  $23652 \text{ cm}^{-1}$  zeigt die Kalzium Resonanzlinie eine Totalabsorption auf einer Breite von  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Aus dem Triplettssystem des Strontium Atoms sind im Frequenzbereich zwischen  $20000 \text{ cm}^{-1}$  und  $21000 \text{ cm}^{-1}$  neun weitere Linien sichtbar geworden, die zu den Übergängen  $5^3\text{P}_{J''} \rightarrow 5^3\text{D}_{J'}$  und  $5^3\text{P}_{J''} \rightarrow (5p^2)^3\text{P}_{J'}$  gehören.

Der Grund für das Auftreten dieser Absorptionen aus dem Triplettssystem ist offensichtlich das Vorhandensein einer noch genügend großen thermischen Besetzung der  $5^3\text{P}_J$  Niveaus bei  $14318,507 \text{ cm}^{-1}$ ,  $14504,334 \text{ cm}^{-1}$  und  $14898,545 \text{ cm}^{-1}$  [124]. Wie man sich leicht ausrechnen kann, beträgt diese thermische Besetzung bei einer Temperatur von  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  relativ zum Grundzustand ca.  $4 \times 10^{-8}$ . Dies erscheint extrem gering, stimmt aber recht gut mit den beobachteten Linienintensitäten im Verhältnis mit denen der vom Grundzustand  $5^1\text{S}_0$  ausgehenden Absorptionen überein. Während die Strontium Resonanzlinie mit einem Einstein A-Koeffizienten von  $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  [125] eine Totalabsorpti-

on auf einer Breite von fast 1000 cm<sup>-1</sup>, die Interkombinationslinie mit einem A-Koeffizienten von 47000 s<sup>-1</sup> [125] auf einer Breite von über 2 cm<sup>-1</sup> und der Übergang <sup>1</sup>S<sub>0</sub> → <sup>1</sup>D<sub>2</sub> mit einem A-Koeffizienten von 44,7 s<sup>-1</sup> [126] immer noch eine nahezu Totalabsorption auf einer Breite von 0.1 cm<sup>-1</sup> zeigt, zeigen beispielsweise die Übergänge <sup>5</sup>P<sub>J</sub> → <sup>6</sup>S<sub>1</sub> mit Einstein A-Koeffizienten in der Größenordnung von 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup> [125] keine solchen Verbreiterungen mehr und haben in ihren Zentren nur noch Absorptionen von ca. 50%.

Für das Auftreten von vielen Linien anderer Atome und Moleküle sind Verunreinigungen der Strontium Probe verantwortlich. Die beobachteten Alkali- und Erdalkalimetalle müssen schon im Ursprungszustand der Probe als geringe Beimischungen vorhanden gewesen sein, während der Wasserstoff wohl beim Einfüllen des sehr reaktiven Strontiums in die Heatpipe durch Kontakt mit der Umgebungsluft aus der Luftfeuchtigkeit gekommen ist. Das hierbei entstandene Strontiumhydroxid hat sich dann offensichtlich bei chemischen Reaktionen unter den hohen Temperaturen unter anderem in das eindeutig beobachtete Strontiumhydrid umgewandelt.

An der Tatsache, dass die wegen der Spinänderung verbotenen Barium und Calcium Interkombinationslinien noch stärker als die Alkali D-Linien sind, lässt sich erkennen, dass die Alkali Verunreinigungen im Vergleich zu den Erdalkali Verunreinigungen verschwindend gering sind, zumal die Alkalimetalle wesentlich höhere Dampfdrücke haben und daher zu einem wesentlich größeren Anteil im gasförmigen Zustand beobachtbar sein dürften.

Für die Zuordnung der in diesem Abschnitt erwähnten Atomlinien wurden die Zusammenstellungen [127] und [124] verwendet.

### 3.1.3 Der Zustand 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>

Der zur Asymptote <sup>1</sup>S<sub>0</sub>+<sup>1</sup>D<sub>2</sub> gehörende Zustand 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> war vor Beginn dieser Arbeit nur von Miller *et al* [117, 118, 119] in Edelgasmatrizen experimentell beobachtet worden. Da anzunehmen war, dass diese Ergebnisse aufgrund der Wechselwirkungen der Sr<sub>2</sub> Moleküle mit dem Edelgascluster eher nicht besonders gut als Vorhersagen für unsere in der Gasphase durchgeführten Messungen dienen können, wurden zunächst die beiden neueren *ab initio* Rechnungen [64, 63] als geeignetere Quelle zur Bestimmung des groben Frequenzbereichs für Laseranregungen betrachtet. Bereits während der Untersuchung der Grundzustandsasymptote auf der Suche nach Niveaus mit hierfür günstigen Übergangswahrscheinlichkeiten und damit vor Aufnahme der hochauflösenden Absorptionsspektren wurde daher zunächst mit einem mit DCM betriebenen Farbstofflaser und Anregungsfrequenzen zwischen 15500 cm<sup>-1</sup> und 16000 cm<sup>-1</sup> nach dem von [64, 63] bei 16000 cm<sup>-1</sup> vorhersagen Minimum dieses Zustands gesucht. In den hierbei aufgenommenen Spektren wurden allerdings keine zu den Energieabständen des Grundzustandes passenden Progressionen gefunden.

Als dann die Absorptionsspektren aus den Abbildungen 3.5 und 3.6 zur Verfügung standen, erschien die Wahl von Frequenzen der dort sichtbaren Absorptionslinien als eine gute Möglichkeit, gezielter nach den Übergängen zum Zustand 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> zu suchen. Allerdings erschien es zu diesem Zeitpunkt als eher unwahrscheinlich, dass es sich beim im Absorptionsspektrum 3.5 zusehenden starken Rauschen im Frequenzbereich unterhalb von 15250 cm<sup>-1</sup> ausschließlich um Absorptionen des Sr<sub>2</sub> Moleküls handelt, da dessen Beginn bei 12000 cm<sup>-1</sup> überhaupt nicht zu den Vorhersagen des Potentialminimums des Zustandes 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> bei

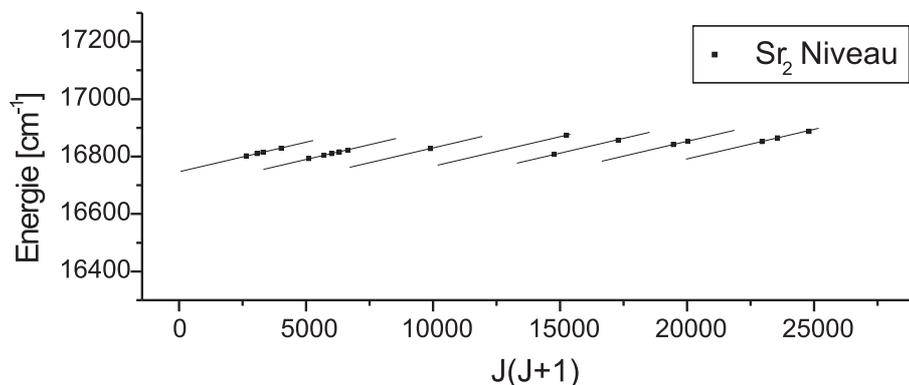


Abbildung 3.7: Fragmentarisches Band aus dem gekoppelten System  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  des  $\text{Sr}_2$  Moleküls. Die angegebenen Energien beziehen sich auf das Minimum des Grundzustandspotentials.

$16000\text{ cm}^{-1}$  von [64, 63] passen und auch sonst keine tiefer liegenden elektronischen Zustände vorhergesagt wurden, die ein genügend starkes Übergangsdipolmoment zum Grundzustand haben könnten. Aus diesem Grund wurden zur Gewinnung von Frequenzen für Anregungen mit dem DCM-Farbstofflaser zunächst die Absorptionslinien an der oberen Grenze um  $15250\text{ cm}^{-1}$  ausgewählt. Allerdings wurden nur in einem sehr kleinen Anteil der hier aufgenommenen Spektren sehr schwache  $\text{Sr}_2$  Progressionen gefunden, deren relative Intensitätsverteilung der einzelnen Linien eindeutig darauf schließen lässt, dass es sich um hoch angeregte Vibrationsniveaus handeln muss.

Als nächstes wurde mit dem gleichen Laser überprüft, worum es sich bei der Molekülabsorption handelt, die in dem Zoom in Abbildung 3.6 im Frequenzbereich um  $16200\text{ cm}^{-1}$  schwach zu erkennen ist. Auch hier wurden die verwendeten Anregungsfrequenzen direkt aus dem Absorptionsspektrum abgelesen. Wieder konnte nur in einem Teil der aufgenommenen Spektren  $\text{Sr}_2$  Progressionen beobachtet werden, welche wieder alle zu hochangeregten Vibrationszuständen gehören und fast ausschließlich aus Dublett-Progressionen bestehen. Damit war ziemlich sicher, dass es sich hier erneut im Wesentlichen um Fluoreszenz des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  handelt. Aus den insgesamt 18 hier aufgenommenen Progressionen wurden Termenergien gerechnet und als Gerö-Plot (in Abhängigkeit von  $J(J+1)$ ) aufgetragen. Dieser Plot ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Hier sind sieben fragmentarische Banden im Energiebereich zwischen  $16790\text{ cm}^{-1}$  und  $16890\text{ cm}^{-1}$  (über dem Minimum des Grundzustandes) sichtbar. Da bei allen im Zuge dieser Arbeit mit dem DCM-Laser oberhalb von  $16000\text{ cm}^{-1}$  durchgeführten Laseranregungen<sup>4</sup> aus dem System des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  nur Niveaus in dem  $100\text{ cm}^{-1}$  Intervall gefunden werden konnten, erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass alle anderen Rotations-Vibrationsniveaus, die in den umliegenden Energiebereichen auch vorhanden sein müssen, praktisch nicht fluoreszieren. Der Grund hierfür kann nur sein, dass es einen anderen, schnelleren Relaxationsprozess gibt. Als konkurrierender Relaxationsprozess kommt nur Prädissoziation infrage, die durch Kopplung zu einem anderen elektronischen Zustand an einer

<sup>4</sup>gerade im Zuge der Untersuchung des Zustands  $1^1\Pi_u$  wurden in diesem Frequenzbereich viele Spektren aufgenommen

tiefer liegenden Asymptote hervorgerufen werden kann. Da bei den Messungen bei 15250 cm<sup>-1</sup> nur Niveaus unterhalb der Asymptote <sup>1</sup>S<sub>0</sub>+<sup>3</sup>P<sub>1</sub> beobachtet werden konnten, ist es wiederum sehr wahrscheinlich, dass es sich bei dem anderen elektronischen Zustand im Wesentlichen um die zu dieser Asymptote dissoziierende Komponente mit  $\Omega = 0$  des Zustands <sup>1</sup> $\Sigma_u^+$  handeln muss, zu der aufgrund der starken Spin-Bahn-Aufspaltung des Strontium Atoms eine starke Kopplung zu erwarten ist.

Die Tatsache, dass selbst mit Laserfrequenzen um 15250 cm<sup>-1</sup> nur Vibrationsniveaus mit offensichtlich großem  $v'$  angeregt werden können, zeigt, dass die neueren *ab initio* Arbeiten [64, 63] zumindest bezogen auf den Zustand <sup>1</sup> $\Sigma_u^+$  nicht besonders genau sein können. Die Beobachtungen passen eher zur frühesten Arbeit [58] (siehe auch Abbildung 3.2), die das Minimum dieses elektronischen Zustandes bei einer Energie von 12363 cm<sup>-1</sup> vorhersagt, was auch viel besser zur Absorption in Abbildung 3.5 passen würde. Aus diesem Grund wurde jetzt ein Titan:Saphir-Laser für die weitere Suche im Frequenzbereich zwischen 12000 cm<sup>-1</sup> und 13000 cm<sup>-1</sup> gewählt. Dies führte schnell zum Erfolg, da man im mittleren und oberen Teil dieses Frequenzbereichs wieder ein ähnlich dichtes und starkes Spektrum antrifft, wie bei der Anregung der niedrigen Vibrationsniveaus des Zustandes <sup>2</sup> $\Sigma_u^+$  (siehe Abbildung 3.3). So war es leicht, binnen weniger Messtage einen dichten Datensatz an Niveaus zu sammeln. Wie sich bei der ersten Auswertung nach dem Fit eines provisorischen Potentials zeigte, fehlten nur die niedrigsten  $v'$ , welche aufgrund eines schlechten Franck-Condon-Überlapps mit den gebundenen Niveaus des Grundzustandes deutlich schwerer anzuregen sind. Der Aufwand,  $v' = 0$  zu bekommen, stellte sich als zu groß heraus, als dass es lohnenswert erschien, dieses Niveau mit dieser Methode zu vermessen. Daher wurde sich vorerst mit drei Niveaus zu  $v' = 1$  zufrieden gegeben.

Ein zweiter Titan:Saphir-Laser mit einem anderen Spiegelsatz wurde verwendet, um die Energieregion zwischen 13000 cm<sup>-1</sup> und 14000 cm<sup>-1</sup> zu untersuchen. In diesem Bereich war das Fluoreszenzspektrum des Sr<sub>2</sub> Moleküls ähnlich dicht wie im darunter liegenden, allerdings stellte hier die wesentlich stärkere Fluoreszenz des SrH Moleküls ein Problem dar, wie sich auch schon aus dem Absorptionsspektrum erahnen ließ (Abbildung 3.5). Bei Anregung eines stärkeren SrH Übergangs war das ganze resultierende Spektrum voll von SrH Stoßsatelliten, so dass sich die größtenteils überlagerten Sr<sub>2</sub> Progressionen kaum noch zuordnen ließen. Aus diesem Grund musste gezielt nach Anregungsfrequenzen gesucht werden, in denen die SrH Fluoreszenz schwächer war. Auffällig waren bei den Messungen in diesem Frequenzbereich mehrere schwache Dublett-Progressionen, deren Intensitätseinhüllende die glockenähnliche Form einer zu  $v' = 0$  gehörenden Wellenfunktion zeigen. Dies deutet darauf hin, dass diese Niveaus zu einem neuen elektronischen Zustand gehören müssen, bei dem es sich nur um einen Tripletzustand handeln kann, da nach allen drei der vorhandenen *ab initio* Arbeiten [58, 64, 63] alle anderen Singulett-Zustände energetisch über 2000 cm<sup>-1</sup> entfernt sein sollen. Eine vorläufig Beschreibung des <sup>1</sup> $\Sigma_u^+$  Datensatzes durch das vorläufige Potential gelang nur, wenn ein Abknicken der Potentialfunktion in Richtung der Asymptote <sup>1</sup>S<sub>0</sub>+<sup>3</sup>P<sub>1</sub> zugelassen wurde. Offensichtlich ist die schon beim Molekül Ca<sub>2</sub> [65] beobachtete Kopplung zwischen dem Zustand <sup>1</sup> $\Sigma_u^+$  und der Komponente mit  $\Omega = 0$  des Zustands <sup>1</sup> $\Sigma_u^+$  hier so stark, dass diese beiden Zustände eine vermiedene Kreuzung haben und damit das adiabatische Bild hier zutreffender ist. Die neu gefundenen niedrigen  $v'$ s gehören somit nicht zu einem reinen Tripletzustand, sondern zum zweiten adiabatischen Potential dieses

gekoppelten Systems.

Zum Abschluss der Messungen wurde die Lücke zwischen  $14000\text{ cm}^{-1}$  und  $15250\text{ cm}^{-1}$  unter erneuter Verwendung des DCM-Farbstofflasers geschlossen. Hierbei zeigten sich im unteren und mittleren Teil dieses Frequenzbereiches wieder sehr dichte Fluoreszenzspektren, die in Richtung der oberen Grenze immer dünner wurden, bis es mit Anregungsfrequenzen nahe  $15250\text{ cm}^{-1}$  recht schwierig wurde, noch fluoreszierende Niveaus zu finden. Die Begründung hierfür liegt darin, dass es zu diesen Laserfrequenzen nur noch wenige Übergänge mit brauchbarem Franck-Condon-Faktor gibt, die zu Niveaus unterhalb der Asymptote  $^1\text{S}_0+^3\text{P}_1$  bei  $15586\text{ cm}^{-1}$  führen, oberhalb der Prädissoziation einsetzt.

Bei den ersten vorläufigen Fits des zweiten adiabatischen Potentials und den parallel durchgeführten Zuordnungen der Niveaus wurde schnell klar, dass nur in einem kleinen Frequenzbereich um  $14000\text{ cm}^{-1}$  beide adiabatischen Zustände angeregt wurden und im weitaus größeren Bereich darüber nur noch der neue Zustand angetroffen wurde. Der untere adiabatische Zustand, der in die Asymptote  $^1\text{S}_0+^3\text{P}_1$  mündet, ist offensichtlich oberhalb der Kreuzung nicht mehr beobachtet worden, weil er hier im wesentlichen Triplett-Charakter hat. Dies ist gut zu verstehen, da die Wellenfunktionen der hier mit  $v' > 20$  schon recht hoch angeregten Vibrationsniveaus große Amplituden hauptsächlich an den Umkehrpunkten haben. Die inneren Umkehrpunkte dieser Niveaus liegen alle über dem Dissoziationskontinuum des Grundzustands, während die äußeren Umkehrpunkte alle im Bereich mit  $R > 4.8\text{ \AA}$  liegen, in dem das Potential des unteren adiabatischen Zustandes mit dem des diabatischen Zustandes  $^3\Pi_{0u}$  übereinstimmt. Im Gegensatz dazu stimmt der Verlauf der Potentialfunktion des zweiten adiabatischen Zustandes bei  $R > 4.8\text{ \AA}$  mit dem des Zustandes  $^1\Sigma_u^+$  überein, wodurch dieser adiabatische Zustand hier größtenteils Singulett-Charakter zeigt. Die beobachteten Störungen lassen darauf schließen, dass auch das adiabatische Bild nicht perfekt passt. Die beiden adiabatischen Zustände koppeln noch deutlich aneinander, wodurch der obere Zustand oberhalb der Asymptote des unteren prädissoziiert.

Abgesehen von den mit Laseranregungen bei  $16250\text{ cm}^{-1}$  gesehenen Niveaus wurden bei höheren Frequenzen, auch bei den gesamten in den folgenden Unterabschnitten beschriebenen mit Rhodamin-6G- und Rhodamin-110-Farbstofflasern und Argon-Ion-Lasern durchgeführten Messungen, nur zwei weitere energetisch nahe beisammen liegende, wohl zu dem gekoppelten System dieses Zustandes gehörende Niveaus beobachtet. Zu diesen mit dem Rhodamin-110-Farbstofflaser und Frequenzen nahe von  $18250\text{ cm}^{-1}$  angeregten Niveaus wurden später weitere gesucht, um aus den Energiedifferenzen lokale Rotations- und Vibrationskonstanten bestimmen zu können. Dies erwies sich aber als recht aufwändig und blieb einige Zeit erfolglos, bis schließlich durch Anregung eines Stoßsatelliten einer der bereits beobachteten Progressionen ein drittes Niveau gefunden werden konnte. Hierfür war es notwendig, zuerst das SNR dieser Progression durch Mittelung von über 100 Spektrometerscans deutlich zu erhöhen und dann die Frequenzen vieler schwacher Peaks in Nachbarschaft der stärksten Fluoreszenzlinie für neue Laseranregungen aus zu probieren. Die aus den Energien dieser drei Niveaus berechneten Rotations- und Vibrationskonstanten passen von den spektroskopisch bekannten elektronischen Zuständen am besten zum oberen adiabatischen Zustand dieses Systems.

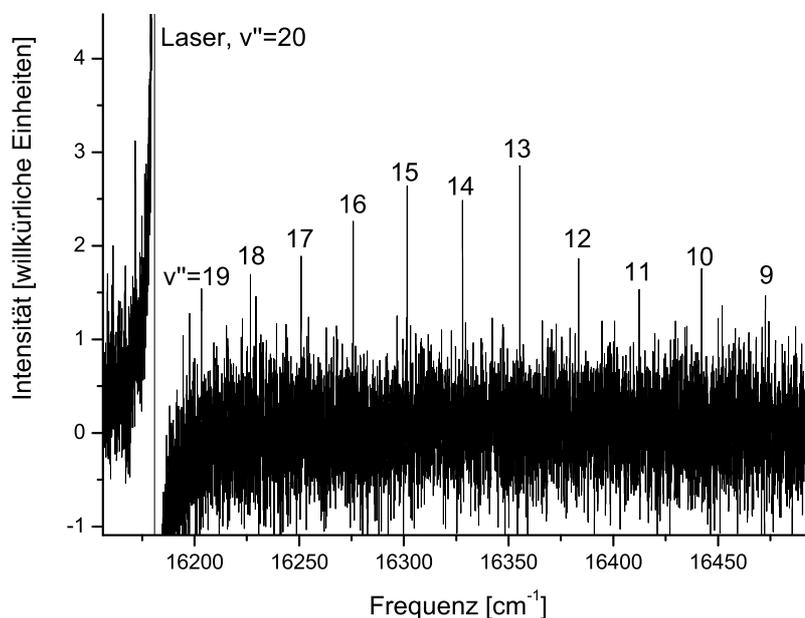


Abbildung 3.8: Die mit dem DCM-Laser und einer Laserfrequenz von  $16180,83 \text{ cm}^{-1}$  zufällig angeregte Q-Progression zu  $v' = 1$  und  $J' = 98$  des elektronischen Zustandes  $1^1\Pi_u$ .

### 3.1.4 Der Zustand $1^1\Pi_u$

Über den elektronischen Zustand  $1^1\Pi_u$  war vor Beginn dieser Arbeit experimentell noch nichts bekannt und auch bei den in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Messungen am Ca<sub>2</sub> Molekül [78, 79, 65] wurde keine Fluoreszenz eines  $1^1\Pi$ -Zustandes beobachtet. Aus diesem Grund wurde dieser elektronische Zustand zuerst auch nicht gezielt gesucht, sondern eher zufällig entdeckt. Zuerst wurde bei Untersuchung des Zustandes  $2^1\Sigma_u^+$  auf der Suche nach Übergängen mit guten Franck-Condon-Faktoren zur Grundzustandsasymptote (siehe im nächsten Unterabschnitt) mit einem Rhodamin-110-Farbstofflaser eine Q-Progression gefunden, die später zu  $v' = 22$  und  $J' = 138$  des Zustandes  $1^1\Pi_u$  zugeordnet werden konnte. Bei der Untersuchung der fragmentarischen Bänder des Zustandes  $1^1\Sigma_u^+$  im Energiebereich um  $16800 \text{ cm}^{-1}$  (siehe am Beginn des vorhergehenden Unterabschnitts) mit einem DCM-Farbstofflaser wurde dann bei einer Laserfrequenz von  $16180,83 \text{ cm}^{-1}$  zufällig eine weitere Q-Progression angeregt, welche in Abbildung 3.8 gezeigt ist. Die Zuordnung der Grundzustandsquantenzahlen  $v''$  und  $J''$  dieser Progression ist trotz des schlechten SNR aufgrund der recht großen Zahl an Linien sehr sicher, womit mangels passender Dublett-Partner auch sicher ist, dass es sich um eine Q-Progression handeln muss und damit auch  $J' = 98$  sein muss. Da die Intensitätseinhüllende abgesehen von einigen durch den niedrigen SNR bedingte Intensitätsschwankungen nach einer Gauß-Glocke aussieht, wurde zunächst die Zuordnung zu  $v' = 0$  angenommen.

Nachdem zwei Niveaus aus sehr unterschiedlichen Energiebereichen bekannt waren, wurde jetzt eine systematische Untersuchung dieses Zustandes durchgeführt. Hierfür wurde zunächst mit Konstanten  $B_e$  und  $\omega_e$ , die zuerst aus [58] genommen und dann später mit vorläufigen Dunham-Koeffizienten-Sätzen selbst berechnet wurden, nach weiteren Rotationsniveaus zum gleichen  $v'$  und dann auch nach benachbarten Vibrationsniveaus gesucht.

Als aus den vorläufigen Dunham-Koeffizienten ein RKR-Potential und Franck-Condon-Faktoren berechnet wurden, viel sofort auf, dass die berechneten FCF nicht zu den beobachteten relativen Linienintensitäten passten. Um dies zu beheben, musste die gesamte  $v'$ -Zuordnung dahingehend verändert werden, dass das bisherige  $v' = 0$  zu  $v' = 1$  und das bisher höchste Niveau von  $v' = 2$  zu  $v' = 3$  wurde. Durch gezieltes Anregen eines Niveaus des Isotopologs  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  an einer vorher berechneten Position konnte diese neue  $v'$ -Zuordnung dann endgültig verifiziert werden. Nach jeweils kurzer Suche konnten jetzt noch drei Niveaus zum wahren  $v' = 0$  gefunden werden.

Insgesamt war die Untersuchung des Zustandes  $1^1\Pi_u$  wesentlich zeitaufwändiger als die Untersuchung der  $1^1\Sigma$ -Zustände, da die durchschnittliche Intensität der Q-Linien dieses Zustandes ca. um den Faktor sieben schwächer ist, als die der durchschnittlichen Linien der  $1^1\Sigma$ -Zustände. Aus diesem Grund wurde nur verhältnismäßig selten ein Niveau dieses Zustands als Zufallsanregung beobachtet und auch nur sehr wenige Dublett-Progressionen gesehen, da die Linienintensität dieser noch einmal um den Faktor zwei schwächer ist. Da dieser elektronische Zustand auch noch von lokalen Störungen betroffen ist, wurde obendrein die Vorhersagegenauigkeit der vorläufigen Potentiale und Dunham-Koeffizienten deutlich reduziert, so dass insbesondere bei Extrapolationen aus dem bisher bekannten Bereich häufig größere Frequenzbereiche von bis zu  $1\text{ cm}^{-1}$  abgesucht werden mussten. Hierbei durfte man die Anregungsfrequenz eines Übergangs möglichst nicht mehr als  $0,015\text{ cm}^{-1}$  verfehlen, damit eine resultierende Fluoreszenzprogression stark genug war, um eindeutig zugeordnet werden zu können.

Bevor dann später mit Rhodamin-6G- und Rhodamin-110-Farbstofflasern nach etwas höheren Vibrationsniveaus gesucht wurde, wurden aus diesem Grund vorher noch einmal die ganzen bereits mit diesen Lasern zur Untersuchung des Grundzustandes und des Zustandes  $2^1\Sigma_u^+$  aufgenommenen Spektren gezielt nach Progressionen des Zustandes  $1^1\Pi_u$  durchsucht, wobei fünf Niveaus zu  $v' = 7$  gefunden werden konnten. Bei der Suche nach neuen Niveaus wurde meistens in den Bereichen um die vorher berechnete Position in Abständen von  $0,03\text{ cm}^{-1}$  bis  $0,05\text{ cm}^{-1}$  Spektren aufgenommen, wobei meistens jeweils 20 Scans gemittelt wurden. Nur wenn in diesen Spektren an der Position, an der die stärkste Linie der gesuchten Progression erwartet wurde, ein kleiner Peak auftauchte, wurde in kleineren Frequenzschritten weiter gesucht. Da Interpolation viel einfacher war als Extrapolation und man bei der Extrapolationen zu höheren  $v'$  sowieso auf die seltenen Zufallsanregungen angewiesen war, hat es sich erwiesen, dass es viel effizienter ist, gleich drei bis fünf  $v'$  weiter zu springen, als sich immer nur um ein  $v'$  weiter zu hangeln. Wenn man einen solchen Schritt gegangen war und einen Messtag investiert hatte, um an der vorhergesagten Anregungsfrequenz eines neuen Niveaus ein Intervall von  $1\text{ cm}^{-1}$  in kurzen Schritten abzuscannen, dann hatte man zumeist zwar nicht genau das gesuchte Niveau, aber zumeist doch mindestens ein anderes  $J'$  zum gesuchten Vibrationsniveau und dazu noch mehrere weitere Niveaus zu den vorher auch noch unbekanntem Vibrationsniveau direkt darunter. Auf diese Weise konnte schließlich die Lücke bis zum bereits

bekanntes Niveau zu  $v' = 22$  geschlossen werden und dessen bereits einige Zeit vorher getroffene  $v'$ -Zuordnung endgültig bestätigt werden.

### 3.1.5 Der Zustand $2^1\Sigma_u^+$

Die zum elektronischen Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  gesammelten Fluoreszenzniveaus sind ein Nebenprodukt der Untersuchung des Grundzustandes (siehe Unterabschnitt 3.1.1) und vor allem des Zustandes  $1^1\Pi_u$  (siehe vorheriger Unterabschnitt). Praktisch jedes mit dem Rhodamin-6G-Laser oder dem Rhodamin-110-Laser aufgenommene Sr<sub>2</sub> Spektrum enthält bei genügend gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis eine häufig zweistellige Zahl an parallel angeregten Niveaus des Zustandes  $2^1\Sigma_u^+$ . Etwas Zeit in die Untersuchung dieses Zustandes wurde nur investiert, um nach guten Übergängen zur Grundzustandsasymptote zu suchen. Hierfür wurde neben den schon erwähnten Rhodamin-6G- und Rhodamin-110-Farbstofflasern auch ein Argon-Ionen-Laser eingesetzt. Bei Anregungen mit der 514-nm-Linie und der 496-nm-Linie konnten jeweils sofort mehrere Progressionen identifiziert werden. Um bei Verwendung der 488-nm-Linie noch Progressionen zuordnen zu können, waren weitere Optimierungen nötig, wie die Fokussierung des Laserstrahls, der Verwendung einer Single-Mode-Einheit für den Argon-Ionen-Laser und längere Mittelungszeiten. Bei den restlichen und vor allem noch hochfrequenten Linien sind alle beobachteten Progressionen zu schwach, um noch zugeordnet werden zu können. Viele der hier noch sichtbaren Progressionen sind sehr kurz und bestehen nur aus ein bis zwei Dubletts direkt an der jeweiligen Laserlinie, die mit mehreren anderen Linien ähnlicher Progressionen überlappen. Dadurch können die Linienfrequenzen nicht mehr genau genug bestimmt werden, als dass eine eindeutige Zuordnung zu Grundzustandsquantenzahlen noch möglich wäre. Als Begründung hierfür scheinen aus heutiger Sicht Franck-Condon-Faktor-Argumente als ausreichend, auch wenn in unserem Artikel [128] andere Begründungen genannt wurden. Die Niveaus des Zustandes  $2^1\Sigma_u^+$ , die mit den sehr blauen Linien des Argon-Ion-Lasers angeregt werden können, sind alle hochangeregte Vibrationsniveaus, deren Wellenfunktionen schnell oszillieren und nur an ihren äußeren Enden große und einigermaßen breite Maxima haben. Wenn die Ausgangsniveaus im Grundzustand aus der asymptotischen Region kommen, woher sie kommen müssen, um mit diesen äußeren Maxima zu überlappen, dann kommen sie aus einer Grundzustandsregion, in der benachbarte Vibrationsniveaus energetisch nahe beieinander liegen, die Maxima ihrer Wellenfunktionen aber räumlich relativ weit voneinander entfernt sind. Dies führt dazu, dass diese Niveaus nur guten Franck-Condon-Überlapp mit ein oder zwei Grundzustandsniveaus haben, die Progressionen damit nur aus ein oder zwei Dubletts bestehen. Zudem liegen in dieser asymptotischen Grundzustandsregion benachbarte Rotationsniveaus sehr eng zusammen, so dass immer gleich Übergänge mit einer ganzen Reihe unterschiedlicher  $J$  gleichzeitig angeregt werden, was dann zu diesem starken Überlapp führt. Wellenfunktionen tiefer liegender Vibrationsniveaus des Grundzustandes haben Überlapp nur mit den schnell oszillierenden Teilen der Wellenfunktionen des angeregten Zustandes, so dass die resultierenden Franck-Condon-Faktoren extrem klein und somit die entsprechenden Linien der Fluoreszenzprogression extrem schwach und kaum sichtbar sind. Zudem ist im Frequenzbereich dieser Linien die atomare Absorption der Strontium Resonanzlinie  $5^1S_0 \rightarrow 5^1P_1$  schon sehr stark, was das molekulare Fluoreszenzsignal zusätzlich deutlich schwächen dürf-

te (Vergl. Abbildung 3.6). Die in [128] beschriebene starke Fluoreszenz dürfte daher im wesentlichen von diesem atomaren Übergang stammen.

### 3.1.6 Suche nach angeregten Zuständen der gerade Symmetrie

Alle drei verfügbaren *ab initio* Arbeiten [58, 64, 63] sagen übereinstimmend elektronische Zustände mit gerader Symmetrie voraus, die weit genug herunter reichen, als dass man zumindest im infraroten Spektralbereich bei den bereits durchgeführten Laseranregungen auch Fluoreszenz zu diesen Zuständen hin erwarten können sollte. Damit sollte es möglich sein, auch diese Zustände experimentell beobachten und untersuchen zu können. Beispielsweise soll das Minimum des Zustandes  $1^1\Pi_g$  nach [58]  $7041\text{ cm}^{-1}$  über dem Minimum des Grundzustandes liegen. Trotzdem wurde während der gesamten Messungen nie Fluoreszenz zu anderen elektronischen Zuständen beobachtet als zum Grundzustand, selbst wenn hierfür extra Infrarotdetektoren wie eine InGaAs-Photodiode verwendet wurden. Die Begründung hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass die Fluoreszenz zu angeregten elektronischen Zuständen mit gerader Symmetrie schon alleine durch die  $\nu^3$  Abhängigkeit der spontanen Emission schwächer ist als die zum Grundzustand. Diese Fluoreszenz ist wahrscheinlich nur im roten und infraroten Spektralbereich zu finden, in dem die Wärmestrahlung der heißen Heatpipe besonders stark ist. Trotz Bemühungen, diese durch Optimierung der Optik möglichst wenig ins Spektrometer zu lenken, könnte die Wärmestrahlung das schwache Fluoreszenzlicht völlig überlagern. Dadurch würde verhindert werden, dass man eine genügend große Verstärkung des Detektors bzw. Spannung eines Photomultipliers einstellen kann. Die beobachtete  $\text{Sr}_2$  Fluoreszenz ist ohnehin so schwach, dass bei den meisten der in den vorherigen Unterabschnitten beschriebenen Messungen schon größere Verstärkungen eingestellt waren, als es hier im roten und infraroten Spektralbereich überhaupt möglich ist. Wenn man hier eine genauso große Verstärkung wählen würde, würde man die Aufnahmeelektronik völlig übersteuern und so völlig unbrauchbare Spektren voller Artefakte erhalten oder gar die Verstärkungselektronik beschädigen.

Um noch einmal einen neuen Versuch zu starten, wurde ein besonders leistungsstarker Argon-Ionen-Laser verwendet, um mit höherer Laserleistung stärkere Fluoreszenz zu erzeugen. Dieser Laser bot den zusätzlichen Vorteil, auch im UV-Bereich Anregungen durchführen zu können, um so mit höheren Anregungsfrequenzen auch die Fluoreszenz zu den gesuchten elektronischen Zuständen mehr in den blauen Spektralbereich zu verschieben. Mit diesem Laser wurde zuerst mit den sichtbaren Linien, später mit nahen UV-Linien und dann auch mit den Linien im tiefen UV-Bereich nach Fluoreszenz im UV-Bereich, im sichtbaren Spektralbereich und im Infrarotbereich gesucht. Hierbei wurde kein Single-Line-Assembly für den Laser verwendet, so dass er auf mehreren unterschiedlichen Frequenzen gleichzeitig Laserlicht emittierte.

Bei der Anregung im sichtbaren Spektralbereich wurde eine Laserleistung von 2,5 W verwendet, allerdings konnte nur die bereits bekannte Fluoreszenz zum Grundzustand beobachtet werden. Der Grund hierfür könnten wieder die Franck-Condon-Faktoren sein, denn bei den mit diesen Laserlinien angeregten Niveaus handelt es sich hauptsächlich um hohe  $v'$  des Zustandes  $2^1\Sigma_u^+$ . Da diese Niveaus kaum Triplet-Anteil haben dürften, die meisten der tief liegenden gerade Zustände aber Triplet-Zustände sind, ist höchstens zum Zustand  $1^1\Pi_g$

Fluoreszenz zu erwarten. Wenn dieser Zustand im Kernabstand gegenüber dem Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  zu wenig verschoben sein sollte, wäre der Franck-Condon-Überlapp nur günstig zu ebenfalls hohen  $v''$  dieses Zustandes. Diese hohen  $v''$  dürften energetisch in der Nähe der Asymptote  $^1D+^1S$  liegen, die bei  $21231.34\text{ cm}^{-1}$  und damit direkt im Energiebereich der mit dem Laser angeregten Niveaus liegt. Somit könnte die Frequenz möglicher Fluoreszenz selbst für die InGaAs-Diode zu klein sein, welche nur Fluoreszenz bis hinunter zu  $5000\text{ cm}^{-1}$  detektieren kann und obendrein noch besonders viel von der Wärmestrahlung einfängt.

Bei Anregung mit den nahen UV-Linien des Lasers (351,2 nm, 351,5 nm und 363,9 nm) wurde bei einer Laserleistung von 2,7 W keine eindeutige Fluoreszenz des Sr<sub>2</sub> Moleküls beobachtet. In den mit einer Avalanche-Photodiode aufgezeichneten, den sichtbaren Spektralbereich und den nahen UV-Bereich umfassenden Spektren sind ein starkes Wärmestrahlungskontinuum im Untergrund und einzelne starke Linien zu sehen, bei denen es sich zum Teil um die Laserlinien handelt und bei den restlichen wohl um Artefakte der Fouriertransformation, wie sie durch ein Übersteuern der Aufnahmeelektronik durch zu starke Signale hervorgerufen werden können. Lediglich direkt bei den Laserlinien sieht man einige, mit diesen teilweise überlappende Linien, bei denen es sich um Fluoreszenz von möglichen Dublett-Partnern zur Laserlinie handeln könnte. Falls dies wirklich Sr<sub>2</sub> Linien sein sollten, würde das dafür sprechen, dass hier wieder, wie bereits im vorherigen Unterabschnitt für die blauen der sichtbaren Argon-Ionen-Laserlinien beschrieben, nur hohe Vibrationsniveaus eines unbekanntes elektronischen Zustands angeregt werden, die signifikanten Franck-Condon-Überlapp nur zu den höchsten  $v''$  des Grundzustands haben. Im Infrarotbereich sieht man bei dieser Laseranregung noch stärkere Wärmestrahlung mit einer starken molekularen Absorption bei  $7000\text{ cm}^{-1}$ , aber keine eindeutigen Fluoreszenzlinien.

Die mit den fernen UV-Linien des Argon-Ionen-Lasers (275,5 nm, 300,4 nm und 302,5 nm) mit einer Laserleistung von 450 mW angeregten Spektren sehen größtenteils sehr ähnlich aus wie die im nahen UV-Bereich aufgezeichneten, nicht so allerdings das in Abbildung 3.9 zu sehende. Dieses versehentlich ohne Verwendung des sonst üblichen und auch normalerweise notwendigen Notchfilters und ohne Spannung an der verwendeten Avalanche-Photodiode aufgenommene Spektrum zeigt sehr starke Fluoreszenz in verschiedene angeregte gerade Zustände des Sr<sub>2</sub> Moleküls. Der hochfrequente Anteil dürfte zum Zustand  $1^1\Pi_g$  der Asymptote  $^1D_2+^1S_0$  gehören, während der niederfrequente Teil zu elektronischen Zuständen gehören muss, die zur Asymptote  $^3P+^3P$  oder gar einer noch höheren gehören müssen. Wie stark diese Fluoreszenz tatsächlich ist, kann man gut an dem Vergleich zur Linie des internen HeNe-Lasers des Spektrometers erkennen. Diese ist nicht einmal doppelt so stark, wie die stärksten Fluoreszenzlinien und somit für diese Messung kaum störend, im Vergleich dazu konnte kaum eine Messung an den Alkalimolekülen ohne den Notchfilter durchgeführt werden. Die sonst während dieser Arbeit gesehene Sr<sub>2</sub> Fluoreszenz ist noch einmal mindestens eine Größenordnung schwächer als die übliche Fluoreszenz der Alkalidimere.

Ebenfalls in diesem Spektrum zu sehen ist ein sich über den gesamten Empfindlichkeitsbereich der Avalanche-Photodiode erstreckendes moduliertes Kontinuum. Hierbei dürfte es sich um Fluoreszenz in das Dissoziationskontinuum des Grundzustandes handeln, wobei man an den Formen dieses Kontinuums ein Abbild des über der inneren Potentialwand liegenden Teils der Wellenfunktion des angeregten Vibrationszustands erkennen kann. Dass hier schon alleine

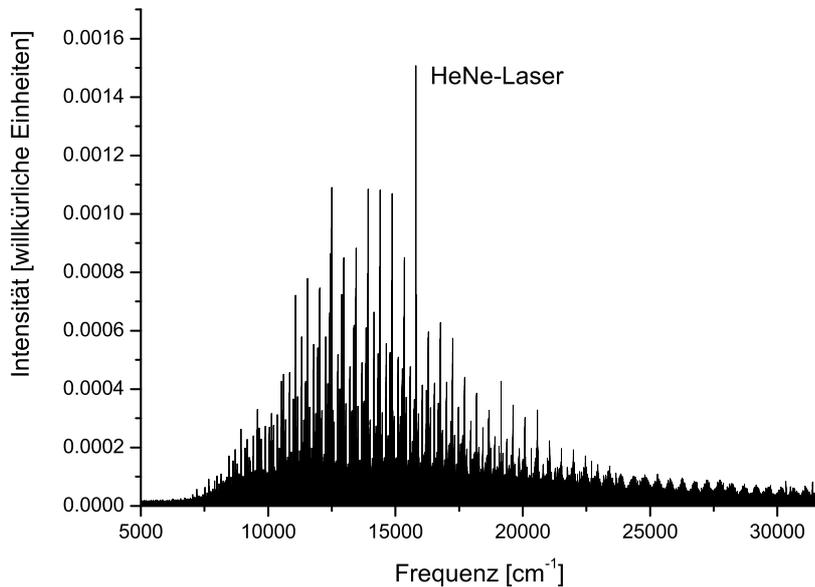


Abbildung 3.9: Die mit den fernen UV-Linien bei 275,5 nm, 300,4 nm und 302,5 nm angeregte  $\text{Sr}_2$  Fluoreszenz.

über fünfzig Knotenpunkte dieser Wellenfunktion zu erkennen sind, lässt darauf schließen, dass es sich um ein sehr hohes  $v'$ , wahrscheinlich über hundert, handeln muss. Würde man die Potentialfunktion dieses noch völlig unbekanntes elektronischen Zustands kennen, könnte man mit dem vorliegenden Spektrum den Verlauf der Grundzustandsasymptote bis hinauf zu einer Energie von mindestens  $25000 \text{ cm}^{-1}$  bestimmen, womit man das realistische Verhalten an der inneren Potentialwand verschiedener Potentialdarstellungen [90, 129] gut testen könnte.

Der Inhalt des Spektrums in Abbildung 3.9 ist erst beim Schreiben dieses Textes entdeckt worden, da es ursprünglich wegen der sehr niedrigen absoluten Intensität aufgrund der irrtümlich weggelassenen Diodenspannung als misslungen betrachtet und nicht näher angeschaut wurde. Dies hat dann dazu geführt, dass in [128] ein falsches negatives Ergebnis dieser Suche nach angeregten gerade Zuständen angegeben wurde. Daraus, dass die sichtbare Fluoreszenz weit in den Empfindlichkeitsbereich der InGaAs-Diode (ca.  $6000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ) hineinreicht und bis zum hochfrequenten Rand reicht, kann man erkennen, dass auch in den entsprechenden Spektren bei besser gewählten Einstellungen Fluoreszenz hätte erkennbar sein müssen. Da hier das Spektrum aus Abbildung 3.9 nur durch Zufall entstanden ist, kann man nicht ausschließen, dass auch bei der Anregung im nahen UV-Bereich Fluoreszenz vorhanden gewesen ist, die nur aufgrund ungünstiger Einstellungen nicht gesehen wurde. Besonders auch die Justage des Spiegels zwischen Heatpipe und FTS ist sehr kritisch und vom genauen Verlauf des die Fluoreszenz erzeugenden Laserstrahls abhängig. Aus die-

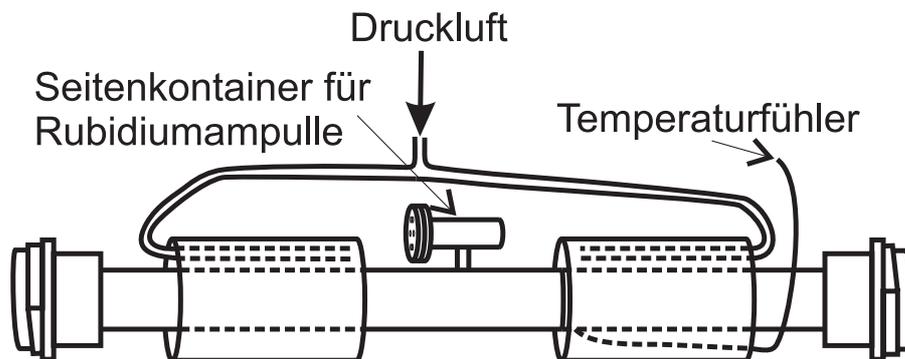


Abbildung 3.10: Die für die Messungen am Molekül LiRb verwendete Dreisektionenheatpipe mit Seitenkontainer für eine Rubidiumampulle.

sem Grund wurde diese Justage während dieser Messungen mehrfach optimiert, da auch der Laser durch Tauschen seiner Endspiegel mehrfach verändert wurde. Zudem fehlte bei den UV-Anregungen zur Überprüfung geeignete, im Preview-mode des Spektrometers sichtbare, bereits bekannte Fluoreszenz. Somit ist es jetzt im Nachhinein fragwürdig, ob diese Einstellungen bei den UV-Messungen die meiste Zeit über genügend gut eingestellt waren, um überhaupt Fluoreszenz im Spektrum zu sehen.

Wiederholt werden können diese Messungen im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr, da die Laserröhre des verwendeten Argon-Ionen-Lasers kurz nach der Messung ausgefallen ist und somit kein geeigneter UV-Laser mehr zur Verfügung steht. So ist lediglich für die Anregung im sichtbaren Spektralbereich klar, dass keine genügend starke Fluoreszenz in angeregte gerade Zustände im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich vorhanden war, um diese mit dem verwendeten Versuchsaufbau zu detektieren. Bei den Anregungen mit den sichtbaren Laserlinien waren die Einstellungen günstig genug, um die Fluoreszenzlinien in den Grundzustand sehr deutlich zu sehen.

## 3.2 LiRb

Im Vergleich zu den Messungen am  $\text{Sr}_2$  Molekül wurde für das Molekül LiRb eine etwas andere Heatpipe verwendet. Ein Unterschied der in Abbildung 3.10 gezeigten Version ist ein zusätzlicher Seitenkontainer, wie er in unserer Gruppe schon seit der Arbeit [130] für die Untersuchung verschiedener Alkalidimere mit Rubidium oder Cäsium verwendet wurde. Dieser Seitenkontainer ist über ein kurzes Verbindungsstück mit der Hauptröhre verbunden und ist für das Rubidium gedacht, welches in diesen in einer Glasampulle gelegt wurde. Eine daneben gelegte Stahlkugel diente später unter Vakuum dazu, diese Ampulle durch Schütteln der gesamten Heatpipe zu zerstören und damit das Rubidium frei zu setzen, welches sonst an der Luft sofort mit der Luftfeuchtigkeit reagiert und sich möglicherweise gar entzündet hätte. Verschluss wurde dieser Seitenkontainer mit einem CF-Blindflansch mit einer Nickeldichtung, welcher mit Edelstahlschrauben festgezogen wurde. Eine gewöhnliche Kupferdichtung würde sonst vom in der Hauptröhre platzierten Lithium angegriffen werden, wie man

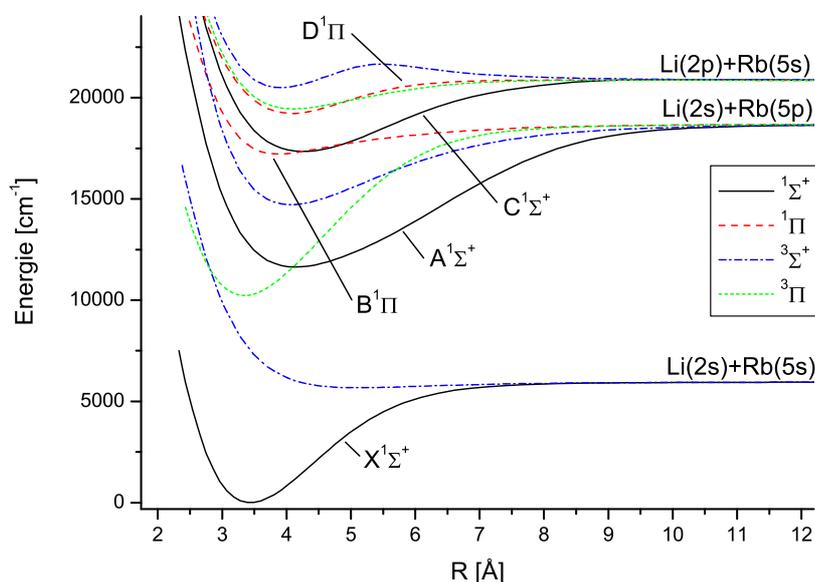


Abbildung 3.11: Die *ab initio* Potentiale für das Molekül LiRb aus [133].

in [62, 131] nachlesen kann. Normale Schrauben würden den hohen Temperaturen, die vor allem zum Ausheizen der Heatpipe vor dem Befüllen verwendet wurden (750 °C), nicht standhalten.

Da sich Lithium im flüssigen Aggregatzustand nicht gut mit anderen Alkali-metallen vermischt und diese sonst an den kalten Rand der Heatpipe verdrängt hätte, wurde als zweite Änderung eine Dreisektionenheatpipe verwendet, wie sie von [132] eingeführt und auch in unserer Arbeitsgruppe schon für Messungen am Molekül LiCs [62] verwendet wurde. Hierfür wurden an beiden Seiten größere, 20 cm lange Röhrenstücke mit einem Innendurchmesser von 5 cm über die Enden der Heatpipe montiert, welche an den nach innen in den Ofen hineinragenden Enden verschlossen und an den äußeren Enden offen waren. In der Mitte der Heatpipe blieben 60 cm frei, die noch direkt vom Ofen auf eine Temperatur von 530 °C geheizt wurden und für das Lithium bestimmt waren, während die äußeren für das Rubidium bestimmten von den Röhrenstücken bedeckten Enden mit Druckluft auf eine Temperatur von 300 °C bis 330 °C herunter gekühlt wurden. An Probenmaterial wurden ca. 6 g Lithium und 5 g Rubidium verwendet, der Puffergasdruck wurde in der Regel auf einen Wert zwischen 3 mbar bis 6 mbar eingestellt.

Abbildung 3.11 zeigt Potentialfunktionen aus der *ab initio* Arbeit [133]. Als die LiRb Heatpipe fertig präpariert war, wurde als erster Test versucht, nach einander mit den verschiedenen Linien im sichtbaren Spektralbereich eines Argon-Ionen-Lasers den Zustand  $D^1\Pi$  anzuregen. Allerdings zeigte keine der vielen in den resultierenden Spektren sichtbaren Progressionen den von [133] vorhergesagten Grundzustandsvibrationsabstand von  $195\text{ cm}^{-1}$ , sondern entweder größere,

was auf Li<sub>2</sub> oder NaLi hindeutete, oder aber kleinere, was für NaRb oder Rb<sub>2</sub> sprach (Natrium war als Verunreinigung sowohl in der Rubidium als auch der Lithium Probe enthalten).

Als nächstes wurde versucht, mit einem Rhodamin-6G-Farbsofflaser den Zustand B<sup>1</sup>Π anzuregen, wobei zuerst nach starken Fluoreszenzprogression gesucht wurde. Dies war schnell erfolgreich, und es konnte binnen kurzer Zeit ein größerer Datensatz gesammelt werden, aus dem erste Potentiale sowohl für den Grundzustand X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, als auch den angeregten elektronischen Zustand B<sup>1</sup>Π gefittet werden konnten. Die aus diesen Potentialen berechneten Franck-Condon-Faktoren ließen erwarten, dass von hohen Vibrationsniveaus des B<sup>1</sup>Π-Zustands die für die vollständige Beschreibung des Grundzustandes besonders wertvollen asymptotischen Niveaus zu beobachten sein sollten. Zudem versprachen die am Molekül LiCs [62] gemachten Erfahrungen Fluoreszenz in den Tripletgrundzustand a<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>, die durch eine Kopplung der asymptotischen Niveaus des Zustandes B<sup>1</sup>Π zu den Triplet-Zuständen b<sup>3</sup>Π und c<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup> ermöglicht sein sollte. Daher wurde zunächst nach hohen  $v'$  des B-Zustands gesucht. Hierbei wurden die vorläufigen Potentiale genutzt, um Übergangsfrequenzen und Franck-Condon-Faktoren vorherzusagen. Zu Anfang war diese Suche recht leicht, aber auf Grund ungünstigerer Frank-Condon-Faktoren lies die Intensität der gefundenen Progressionen von  $v'$  zu  $v'$  nach, was sich bei Erreichen der Asymptote <sup>1</sup>S<sub>1/2</sub>+<sup>1</sup>P<sub>1/2</sub> (der Zustand B<sup>1</sup>Π gehört zur höheren Asymptote <sup>1</sup>S<sub>1/2</sub>+<sup>1</sup>P<sub>3/2</sub>) drastisch beschleunigte. Um das höchste der gefundenen Vibrationsniveaus ( $v' = 22$ ) knapp oberhalb diese Asymptote noch zu finden, wurde der Frequenzbereich um die Vorhersage in kurzen Intervallen abgescannt, wobei zuerst immer kurze Scans mit 10 Mittelungen durchgeführt wurden. Als an der vorhergesagten Stelle der stärksten Fluoreszenzlinie ein schwacher Peak auftauchte und ein langer Scan mit über 250 Mittelungen durchgeführt wurde, war das Ergebnis nicht genau das gesuchte Niveau, sondern ein anderes  $J'$ , welches sehr schwach mit nur wenigen Linien zu erkennen war. Der Grund für den starken Abfall der Intensität ist wohl genau die für die Suche nach dem Triplet-Grundzustand gewünschte Kopplung zu den Tripletzuständen, die zur Prädissociation über die Asymptote <sup>1</sup>S<sub>1/2</sub>+<sup>1</sup>P<sub>1/2</sub> führen dürfte.

Zum Tripletgrundzustand gehörende Fluoreszenzlinien wurden nur ganz vereinzelt gefunden, wobei diese an ihrer teilweise aufgelösten Hyperfeinstrukturaufspaltung erkannt wurden. Entdeckt wurde bei der Untersuchung der Asymptote des B-Zustands allerdings durch Zufallsanregung das Minimum des Zustands D<sup>1</sup>Π, von welchem schnell viele Niveaus der unteren  $v'$  gesammelt werden konnten, da hier besonders viele Stoßsatelliten zu sehen waren. Diese wurden teilweise durch Verwendung eines etwas höheren Puffergasdrucks noch zusätzlich verstärkt. Da hier lokale Störungen sowohl bei den e-, als auch bei den f-Niveaus gefunden wurden, die zumindest bei den f-Niveaus nur von einem Triplet-Zustand kommen können, wurde ein Messtag investiert, um nach Extralinien zu suchen, um durch ihre Anregung doch noch mehr Fluoreszenz in den a-Zustand zu bekommen. Allerdings wurden hierbei weder Extralinien gefunden<sup>5</sup>, noch Fluoreszenz in den Triplet-Grundzustand.

---

<sup>5</sup>Extralinien wurden erst später bei der gründlichen Auswertung der Stoßsatelliten gefunden.

### 3.3 LiCa und LiSr

Das Molekül LiCa war bereits vor Beginn unserer Untersuchungen aus Molekülstrahlexperimenten [134] und *ab initio* Rechnungen [135] bekannt. Heatpipe-Experimente sind vorher allerdings noch nicht durchgeführt worden, weswegen zuerst unklar war, ob diese Untersuchung überhaupt erfolgreich sein kann. Vor der ersten erfolgreichen Beobachtung wurden auch über drei Jahre hinweg mit unterschiedlichen Zusammensetzungen des Forscherteams verschiedene Versuche mit unterschiedlichen Lasern und Heatpipes und recht unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, bei denen allerdings nur Moleküle wie Li<sub>2</sub>, NaLi und sogar Na<sub>2</sub> und NaCs beobachtet wurden. Letztendlich war ein Anlauf mit einer Dreisektionenheatpipe erfolgreich, bei der die beheizte Zone in der Mitte noch kleiner war, als bei der für LiRb verwendeten Dreisektionenheatpipe. In der mittleren Zone dieser Heatpipe wurde hierbei für das Kalzium eine Temperatur von 980 °C bis 1000 °C eingestellt und an den Rändern für das Lithium eine Temperatur von 550 °C bis 580 °C.

#### 3.3.1 Der Übergang $X(1)^2\Sigma^+ \longrightarrow 4^2\Sigma^+$

Da der Zustand  $4^2\Sigma^+$  genauso wie der Grundzustand  $X(1)^2\Sigma^+$  schon aus [134] bekannt war und somit ungefähre Übergangsfrequenzen vorhergesagt werden konnten, wurde auch gerade dieser Übergang auf der Suche nach LiCa Fluoreszenz unter Verwendung eines DCM-Farbstofflasers immer wieder anzuregen versucht. Letztendlich erkannt wurde diese Fluoreszenz im Previewmode des Spektrometers<sup>6</sup> durch eine Verstärkung der Laserlinie ohne das Vorhandensein deutlicher Li<sub>2</sub> Fluoreszenz und dann später im hochaufgelösten Spektrum an den starken Stoßsatelliten um diese Laserlinie wie sie in Abbildung 3.12 im unteren Teil zu sehen sind. Wie man im oberen Teil der Abbildung sieht, sind die Fluoreszenzlinien zum angeregten Übergang ( $v'' = 0$ )  $\longrightarrow$  ( $v' = 0$ ) mehr als hundert mal stärker als die Fluoreszenzlinien zu den nächst höheren Vibrationsniveaus des Grundzustands, weshalb diese Linien auch erst später bei gründlicherer Suche gefunden wurden.

Das Spektrum in Abbildung 3.12 zeigt eines der ersten erfolgreich aufgenommenen Spektren des LiCa Moleküls, wo mit einer Laserfrequenz von 15289,492 cm<sup>-1</sup> dieser Übergang ( $v'' = 0$ )  $\longrightarrow$  ( $v' = 0$ ) in der Nähe des Bandenkopfes der R-Linien angeregt worden ist. Wie man an der fast vollständig aufgelösten Feinstrukturaufspaltung und den zwei fast gleichstarken P-Linien erkennen kann, fand hier eine überlappende Anregung von  $N' = 25$  und  $N' = 26$  statt, wobei beides mal die jeweils andere Feinstrukturkomponente getroffen wurde. Bei den P-Linien ist ein sehr ausgeprägtes Spektrum an Stoßsatelliten zu sehen, die sich über mehr als vierzig Rotationsniveaus erstrecken, während die Stoßsatelliten der R-Linien so dicht zusammen liegen, dass sie allesamt mit dem Fuß der Laserlinie verschmelzen.

Die nächst höheren  $v'$  waren mittels Vorhersagen aus [134] und [135] schnell gefunden, allerdings gestaltete sich die Suche wie schon beim Molekül LiRb umso schwieriger, je höher wir in der  $v$ -Leiter kamen, und das obwohl nun zur Vorhersage mit jeder neuen Beobachtung verbesserte Potentiale verwendet werden

<sup>6</sup>Der Previewmode ist ein ständig aktualisiertes Echtzeitbild der ins Spektrometer einfallenden Fluoreszenz mit sehr niedriger Auflösung.

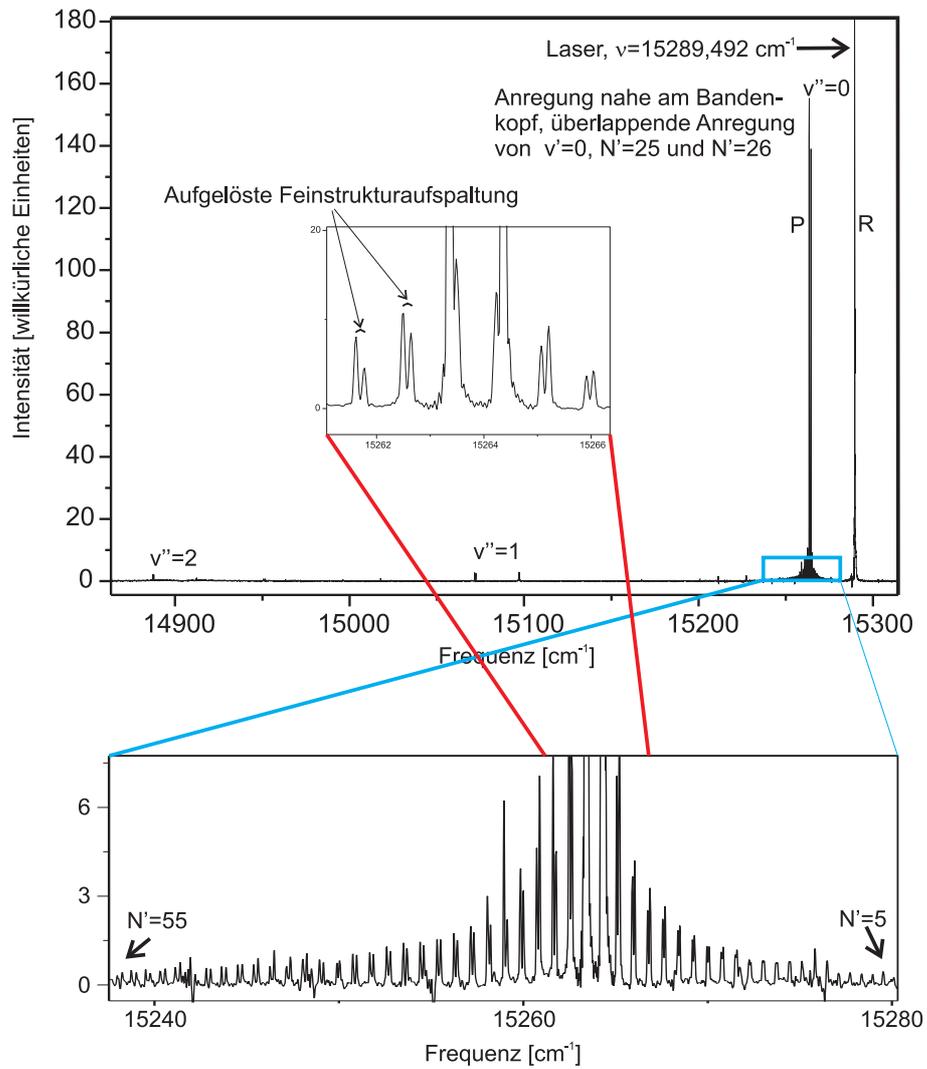


Abbildung 3.12: Eines der ersten von uns aufgenommenen Spektren des Moleküls LiCa. Angeregt wurde der Übergang  $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$  zum elektronischen Zustand  $4^2\Sigma^+$ . Zu sehen sind zu  $\nu'' = 0$  sehr starke Stoßsatelliten, die fast das ganze Band abdecken. Dieses Bild ist schon verwendet worden für den Artikel [136].

konnten. Das höchste gefundene Vibrationsniveau ist  $v' = 9$ , wobei die beobachtete Linienintensität ungefähr um einen Faktor 100 schwächer ist, als bei dem zu  $v' = 0$  gemessenen Spektrum in Abbildung 3.12. Für diesen Intensitätsverlust gibt es verschiedene mögliche Erklärungen, für den größten Teil dürften die Franck-Condon-Faktoren verantwortlich sein. Das Niveau  $v' = 0$  kann von  $v'' = 0$  mit einem Franck-Condon-Faktor von 0,92 angeregt werden, während für  $v' = 9$  nur noch ein FCF von 0,31 von  $v'' = 7$  aus zur Verfügung steht. Wenn man annimmt, dass die LiCa-Moleküle in der Heatpipe eine Temperatur von beispielsweise 750 °C haben, denn die 1000 textcelsius des Ofens dürften innen aufgrund des kleinen direkt geheizten Bereiches, der großen gekühlten Bereiche und der starken Wärmeleitfähigkeit des Stahls überhaupt nicht erreicht werden, dann kommt man auf einen zusätzlichen Faktor sechs an Verlust durch die geringere thermische Besetzung von  $v'' = 7$  im Vergleich zu  $v'' = 0$ . Damit bleibt ungefähr ein Faktor sechs an noch nicht erklärtem zusätzlichem Intensitätsverlust. Für diesen gibt es verschiedene mögliche Ursachen, z.B. ist es nicht sicher, ob die Heatpipe zu beiden Zeitpunkten im gleich guten Zustand war, d.h. ob jeweils gleich viele LiCa Moleküle vorhanden waren. Die Qualität der Heatpipe kann sich leicht durch Umverteilungen des Lithium und des Kalziums innerhalb der Heatpipe verändern. Außerdem hängt die Qualität eines aufgenommenen Spektrums, des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der aufgenommenen Progressionen, zusätzlich sehr von der Qualität des in die Heatpipe eingestrahlt Laserlichtes ab, nicht nur von der aktuellen Leistung des Lasers, sondern auch von der Stabilität, der Stärke der Intensitätsschwankungen und der aktuellen Breite im Frequenzraum. Sowohl die Qualität der Heatpipe, als auch die des Lasers haben sich im Laufe der Messungen sehr verändert, die des Lasers ist stark abhängig von der gerade eingestellten Frequenz, und diese Abhängigkeit wiederum von der aktuellen Justage des Farbstofflasers.

In unserem bereits veröffentlichten Artikel über dieses Molekül [136] wurde als wahrscheinliche Ursache für diesen Intensitätsrückgang und die Nichtbeobachtung von  $v' = 10$  wegen der Gemeinsamkeiten zu LiRb und anderen Molekülen (z.B. LiCs [62]) Prädissoziation angegeben. Allerdings liegt  $v' = 9$  im Gegensatz zu  $v' = 10$  noch unterhalb der Asymptote  $4^3P+2^2S$ , zu der der Zustand  $4^2\Sigma^+$  aufgrund seines in Abbildung 1 der Arbeit [135] erkennbaren Überkreuzens mit dem Zustand  $1^4\Sigma^+$  prädissoziieren dürfte. Für eine zusätzlich vorhandene Prädissoziation von  $v' = 9$  spricht allerdings eine beobachtete Fragmentarisierung dieses Bandes. Es konnten die Niveaus mit  $N' = 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16$  und 22 bei genau den aus dem Potential vorhergesagten Energien beobachtet werden, während andere Niveaus, insbesondere  $N' = 17, 18$  und 23, trotz intensiver Suche nicht gefunden werden konnten. Dies würde bedeuten, dass entweder eine signifikante elektrostatische Kopplung zu dem in Abbildung 1 aus [135] gezeigten Zustand  $2^2\Sigma^+$  oder eine signifikante Rotationskopplung zu dem in Abbildung 2 der gleichen Arbeit gezeigten Zustand  $1^2\Pi$  bestehen müsste. Zudem würde es bedeuten, dass ein signifikanter Franck-Condon-Überlapp zu Kontinuumniveaus des entsprechenden Zustandes bestehen müsste.

### 3.3.2 Suche nach dem Zustand $3^2\Pi$

Auch der Zustand  $3^2\Pi$  wurde in [134] beobachtet und, soweit mit den kalten Molekülen und den damit auf sehr niedrige Rotations- und Vibrationsniveaus konzentrierter thermischer Besetzung erreichbar, auch vermessen. Da die dort

abgebildeten Spektren für diesen Übergang wesentlich stärker erscheinen, als die für den bereits erfolgreich angeregten Übergang zum Zustand  $4^2\Sigma^+$ , bestand die Hoffnung, von hier aus Fluoreszenz zur noch nicht beobachteten Asymptote des Grundzustands zu sehen. Um dies zu testen, wurde versucht, mittels eines mit Cumarin 334 betriebenen Farbstofflasers verschiedene von [134] beobachtete Rotations-Vibrations-Übergänge anzuregen. Allerdings konnte, obwohl zum Teil größere Bereiche um die vorhergesagten Frequenzen herum abgesucht wurden, in den aufgenommenen Spektren nicht einmal an den erwarteten Positionen der stärksten Fluoreszenzlinien etwas auch nur näherungsweise nach Fluoreszenz des Moleküls LiCa aussehendes beobachtet werden. Als Ursache erscheint Prädissoziation hier sehr wahrscheinlich, da schon in [134] davon gesprochen wird, dass einige Banden wegen Prädissoziation nicht beobachtet werden konnten. Bei den zur aktuellen Arbeit verwendeten Methoden waren wir gegen Prädissoziation sogar noch viel empfindlicher, da wir im Gegensatz zu den Messungen in [134] keinen schnellen Puls laser zur Ionisation verwendet haben, sondern auf langsamere spontane Emission angewiesen waren. Auch die von der *ab initio* Arbeit [135] vorhergesagten Potentiale lassen Prädissoziation zur Asymptote  $4^3P+2^2S$  als wahrscheinlich erscheinen. Wenn man in dieser Arbeit deren Abbildungen 1 und 2 vergleicht, dann kann man erkennen, dass die innere Potentialwand des Zustands  $1^4\Sigma^+$  das Potential des Zustands  $3^2\Pi$  in der Nähe des Minimums schneidet.

#### 3.3.3 Die Zustände $2^2\Sigma^+$ der Moleküle LiCa und LiSr

Gegen Ende der spektroskopischen Untersuchungen am Molekül LiCa haben wir das Emissionsspektrum der Heatpipe im Nahinfraroten betrachtet. Hier lassen sich mehrere gut aufgelöste Bänder beobachten, die sich im Rahmen [135] leicht dem Übergang  $X^2\Sigma^+ \rightarrow 2^2\Sigma^+$  Zuordnen lassen, wobei aber alle gut aufgelösten Banden zu den aller niedrigsten Vibrationsniveaus der beiden elektronischen Zustände gehören. In für den gleichen Frequenzbereich aufgenommenen Absorptionsspektren lassen sich die gleichen Bänder beobachten, allerdings insgesamt nicht mit so großer Intensität, wie im Emissionsspektrum. Dadurch konnten wir hier nicht mehr Bänder beobachten, obwohl die Fokussierung auf die aller niedrigsten Vibrationsniveaus nicht so stark ausgeprägt ist, wie beim Emissionsspektrum. Dass wir trotzdem nur diese beobachten konnten, ist offensichtlich mit den Franck-Condon-Faktoren begründet, die gerade für die niedrigsten, thermisch gut besetzten Vibrationsniveaus des Grundzustand zu den niedrigsten Niveaus des angeregten elektronischen Zustands sehr groß sind und so die Beobachtung des offensichtlich recht schwachen elektronischen Übergangs überhaupt erst ermöglichen.

Um die Quantenzahlzuordnung der Niveaus zu vereinfachen und in der Hoffnung, auf diese Weise auch höhere Vibrationsniveaus beobachten zu können, haben wir diese spektroskopischen Untersuchung mittels eines speziellen Diodenlasers und LIF-Spektroskopie fortgesetzt. Das Finden der geeigneten Anregungsfrequenzen war sehr einfach, da wir nur bereits beobachtete Emissionslinien anzuregen brauchten, allerdings hat sich die Hoffnung auf wesentlich bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und die Beobachtung weiterer Vibrationsniveaus nicht erfüllt. Die Intensität der erzielten Fluoreszenz war extrem schwach, gerade stark genug für die Erleichterung der Quantenzahlzuordnung, aber nicht ausreichend für die Suche bisher unbeobachteter Übergänge. Der Grund für

die schwache Fluoreszenz dürfte unter anderem in der Abhängigkeit von  $\nu^3$  des Einstein  $B$ -Koeffizienten für die spontane Emission zu finden sein, der für Infrarotübergänge wesentlich ungünstiger ist, als für die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich beobachteten Übergänge im sichtbaren Spektralbereich. Dies führt offensichtlich dazu, dass mit der spontanen Emission in Konkurrenz stehende Prozesse wie zum Beispiel die Besetzungsumverteilung durch Stöße hier einen signifikant größeren Anteil bekommen und die Intensität der Fluoreszenzlinien drastisch reduzieren.

Das gleiche Experiment haben wir in sehr ähnlicher Weise für das Molekül LiSr durchgeführt. Wir haben hier ebenfalls zuerst Emissionsspektren und Absorptionsspektren aufgenommen, von denen wieder die Emissionsspektren etwas bessere Intensitäten aufwiesen. Wir haben auch hier Laseranregungen mit einem Diodenlaser durchgeführt, allerdings liegt der Übergang  $X^2\Sigma^+ \rightarrow 2^2\Sigma^+$  beim Molekül LiSr noch etwas mehr im Infrarotbereich als beim Molekül LiCa, wodurch die Intensitäten hier noch schwächer sind und wir von beiden elektronischen Zuständen nur  $v = 0$  und  $1$  beobachten konnten.



## Kapitel 4

# Auswertung

Bereits während der Diplomarbeit [60] ist ein erstes Computerprogramm zur teilweise automatisierten Auswertung von Fluoreszenzspektren erstellt worden. Um die insgesamt noch wesentlich umfangreicheren Spektren der vorliegenden Arbeit zeiteffizient auswerten zu können, wurde von diesem Programm eine völlig überarbeitete und im Funktionsumfang um ein Vielfaches erweiterte Version erstellt. Neben dem Auswerten von Spektren enthält sie unter anderem Funktionen zum Verwalten der benötigten Datensätze, wie Tabellen mit den beobachteten Fluoreszenzlinien, Potentialkoeffizienten, Dunham-Koeffizienten, aus diesen berechneten Termenergien und für den Fit von Potentialen und Dunham-Koeffizienten zusammengestellten Datensätzen, eine Funktion zur Berechnung und tabellarischen Darstellung von Franck-Condon-Faktoren sowie grafische Darstellungen zum Beispiel von Potentialen mit Wellenfunktionen. Ebenfalls enthalten ist eine Funktion zum Fitten von Spline-Potentialen nach dem Vorbild von [86, 87], bei der man das resultierende Potential direkt im Vergleich zu vorherigen Ergebnissen in einer grafischen Darstellung betrachten und auch per Hand durch verschieben, hinzufügen oder entfernen einzelner Spline-Punkte mit der Maus manuell bearbeiten kann.

Abbildung 4.1 zeigt einen Screenshot des Auswerteprogramms. Hier kann man auf der linken Seite im Hintergrund ein Fluoreszenzspektrum des Moleküls LiRb sehen, auf der rechten Seite eine Tabelle mit den zugeordneten Linien und links im Vordergrund ein Fenster, in dem Verknüpfungen zu den für das Molekül LiRb gesammelten Daten angezeigt werden und die zum Beispiel für die aktuelle Zuordnung zu verwendenden ausgewählt werden können.

Der Quellcode des Programms ist im elektronischen Anhang zu finden. Im Folgenden soll auf die Routinen genauer eingegangen werden, die direkt für die Auswertung der für diese Arbeit verwendeten Spektren verwendet wurden.

### 4.1 Fluoreszenzspektren

Um in einem Spektrum Linien zuzuordnen zu können, müssen zuerst die Positionen und Intensitäten der möglichen Linien bestimmt werden. Wie auch schon in der ersten während der Diplomarbeit [60] erstellten Version des Programms werden auch in der aktuellen Version erst einmal sämtliche Maxima der registrierten Spektren als mögliche Linien betrachtet und deren genauere Position auf der Fre-

## 4.1. Fluoreszenzspektren

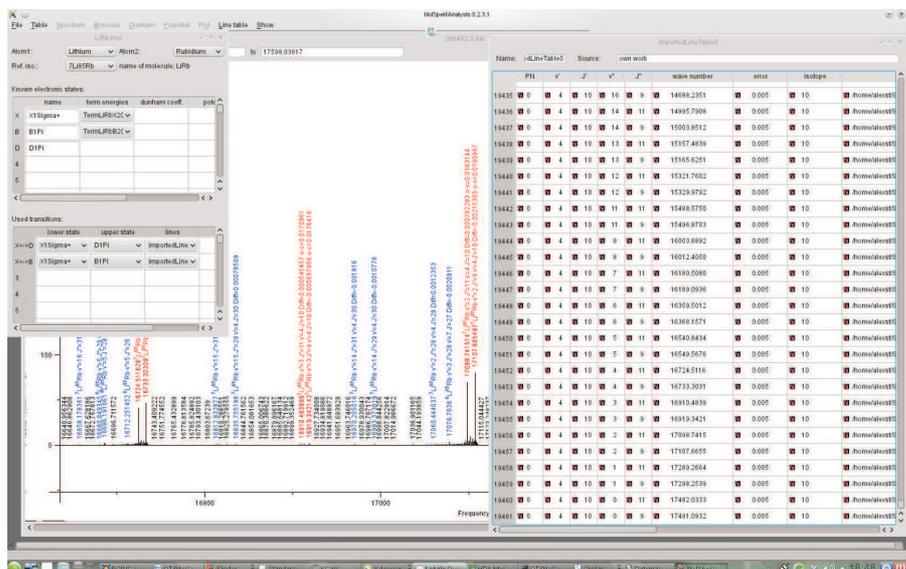


Abbildung 4.1: Ein Screenshot des Auswerteprogramms, in dem gerade eine Auswertung zum Molekül LiRb zusehen ist. Das Programm ist nicht nur für Linux, sondern auch als Version für Windows vom Autor erhältlich und im elektronischen Anhang enthalten.

quenzachse durch Anpassen einer Parabel an die drei höchst gelegenen Punkte berechnet. Um auf schnelle und einfache Art in möglichst vielen Fällen, also auch im Fall eines Überlapps einer Linie mit einem Kontinuum oder eines teilweisen Überlapps mit anderen Linien, ungefähr realistische Linienintensitäten zu erhalten, wird nicht die absolute Linienintensität, sondern die Differenz der Intensität des Linienmaximums mit der des tiefsten der beiden benachbarten Minima verwendet. Hierbei handelt es sich ungefähr um das Niveau des Untergrundes, falls die Linie nicht inmitten einer Gruppe aus mehreren überlappenden Linien liegt. In diesem im Zuge dieser Arbeit eher selten aufgetretenen Fall, würde die Linienintensität möglicherweise deutlich unterschätzt werden. Dies könnte dann dazu führen, dass die Linie fälschlicherweise als Rauschpeak betrachtet und von den im Folgenden beschriebenen automatisierten Zuordnungsroutinen nicht erfasst werden würde. Allerdings trifft dies nicht auf die am Rand der überlappenden Gruppe liegenden Linien zu, so dass der Anwender des Programms die entsprechende Liniengruppe trotzdem entdecken sollte. Wenn ein Anwender des Programms beim genaueren betrachten eines vom Programm erstellten Zuordnungsvorschlages noch unzugeordnete Linien entdeckt, kann er eine fälschliche Einstufung als Rauschpeak manuell korrigieren.

Im Gegensatz zur ersten Version des Programms wird in der aktuellen die Intensität des Rauschens und auch die von einem Maximum benötigte minimale Intensität, um weiterhin als mögliche Linie betrachtet zu werden, anhand eines aus dem Spektrum erstellten Intensitätshistogramms bestimmt. Zur Zuordnung von Fluoreszenzprogressionen wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Routinen verwendet, die beide bereits verfügbare Termenergien des elektronischen Grundzustands benötigen. Bei der ersten handelt es sich um eine überarbeitete

Version der bereits während der Diplomarbeit erstellten Funktion „TestProgression“, welche für mehrere vom Anwender im Spektrum markierte Linien die beste Übereinstimmung mit Energieabständen in den Grundzustadstermenergietabellen sucht. Bei der zweiten Routine handelt es sich um eine völlig neu entwickelte, stark modularisierte Version der Funktion „SearchLongestProg“. Als wichtigstes Zuordnungskriterium für eine Linie im Spektrum wird bei dieser Funktion die Länge der zu ihr passenden Progression verwendet. Im Folgenden sollen nun beide Funktionen näher erläutert werden.

#### 4.1.1 „TestProgression“

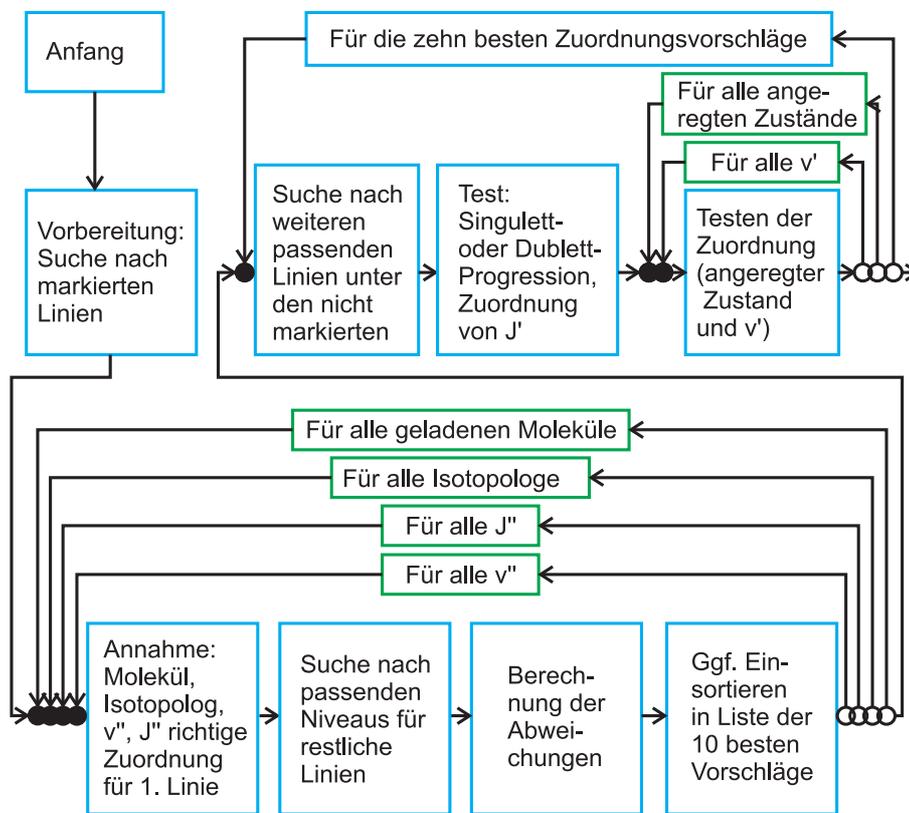


Abbildung 4.2: Ein Ablaufdiagramm der Funktion „TestProgression“. Leere Kreise bedeuten hier den Beginn einer Schleife, wobei die Anzahl der Schleifendurchläufe jeweils im innerhalb der Schleife direkt folgenden Kasten angegeben ist.

Um für die Zuordnung von Fluoreszenzlinien die Funktion „TestProgression“ zu verwenden, muss der Anwender des Programms zuerst einige Linien mit der Maus im grafisch dargestellten Spektrum markieren. Die Anzahl der Linien, die für das Erreichen einer eindeutigen Zuordnung markiert werden muss, beträgt in der Regel mindestens drei. Sie kann aber auch deutlich höher sein, wenn die reduzierte Masse eines der zu untersuchenden Moleküle relativ groß ist und damit die Anzahl energetisch nahe beieinander liegender Energieabstände im

rovibronischen System des elektronischen Grundzustands recht hoch ist, das Spektrum mit niedriger Auflösung bzw. Genauigkeit gemessen wurde oder aber einer der verwendeten Grundzustandsdatensätze relativ ungenau ist.

Die Funktionsweise der Zuordnungsroutine „TestProgression“ wird in Abbildung 4.2 dargestellt. Zur Zuordnung der vom Benutzer markierten Linien werden zunächst für alle Moleküle einschließlich aller Isotopologe, von denen Grundzustandstermenergien geladen sind, alle Kombinationen von  $v''$  und  $J''$  als Zuordnung für die erste der Linien durchprobiert. Hierfür werden zunächst die von den Energieabständen her am besten zu den anderen markierten Linien passenden Niveaus in der Tabelle der Grundzustandstermenergien gesucht, wobei berücksichtigt wird, dass es sich bei dieser ersten Linie um eine P-, Q- oder R-Linie handeln kann. Aus den Energien der hier gefundenen Niveaus wird nun der Mittelwert berechnet und zum bereits zu Beginn berechneten Mittelwert der Frequenzen der markierten Linien addiert, um so die über alle Linien gemittelte Energie eines möglichen angeregten Niveaus zu bestimmen. Aus dieser Energie werden jetzt durch Subtraktion der Energien der Niveaus aus der Termenergietabelle unter Beachtung der Auswahlregeln wieder Übergangsfrequenzen ermittelt, welche nun mit den beobachteten Übergangsfrequenzen der markierten Linien verglichen werden. Die Quadratsumme über alle hier zu einer Zuordnungsmöglichkeit gefundenen Abweichungen wird nun als Hauptkriterium für die Beurteilung dieser Zuordnung verwendet. Ist diese Quadratsumme niedriger als die einer anderen Zuordnungsmöglichkeit in der Liste der bisher zehn besten, wird sie am entsprechenden Platz in die Liste einsortiert.

Sind alle Zuordnungsmöglichkeiten auf diese Weise durchprobiert, werden vom Programm zum Abschluss die insgesamt zehn besten Möglichkeiten genauer untersucht. Zunächst wird hierfür das Spektrum nach zusätzlichen Linien durchsucht, welche zu der möglichen Progression gehören könnten. Als letztes werden nun auch die Quantenzahlen des angeregten Zustandes  $v'$  und  $J'$  zugeordnet. Enthielten bereits die markierten Linien P- und R-Linien, ist die Zuordnung von  $J'$  eindeutig. Konnten sie bisher als Q-Linien behandelt werden, d.h. waren nur zum gleichen  $J''$  gehörende Linien markiert, bedeutet dies allerdings nicht, dass im Spektrum nicht doch noch Dublett-Partner vorhanden sein könnten. Kann für mindestens die Hälfte der bisher zugeordneten Linien ein passender Dublett-Partner gefunden werden, wird die  $J'$ -Zuordnung entsprechend angepasst.

Für die Zuordnung von  $v'$  werden alle möglichen Werte für  $v'$  für alle angeregten elektronischen Zustände durchprobiert, für die Termenergien verfügbar sind. Sind neben den Termenergien auch Potentialfunktionen verfügbar, dann kann hier als Entscheidungskriterium die Übereinstimmung von gerechneten Franck-Condon-Faktoren mit den relativen Linienintensitäten eingestellt werden, wobei dann wieder die Quadratsummen der Abweichungen zur Anwendung kommen. Andernfalls wird nach der kleinsten Energieabweichung vom beobachteten angeregten Niveau zum bereits in der entsprechenden Termenergietabelle vorhandenen Niveau gesucht.

Alle diese Zuordnungsvorschläge werden dem Anwender des Programms zur Verfügung gestellt, welcher sich jetzt entscheiden muss, ob er eine der zehn Möglichkeiten als endgültige Zuordnung akzeptieren und die zugehörigen Linien in die Linientabelle aufgenommen werden sollen, oder ob er alle verwerfen und lieber eine andere Kombination von Linien für einen neuen Versuch markieren will.

## 4.1.2 „SearchLongestProg“

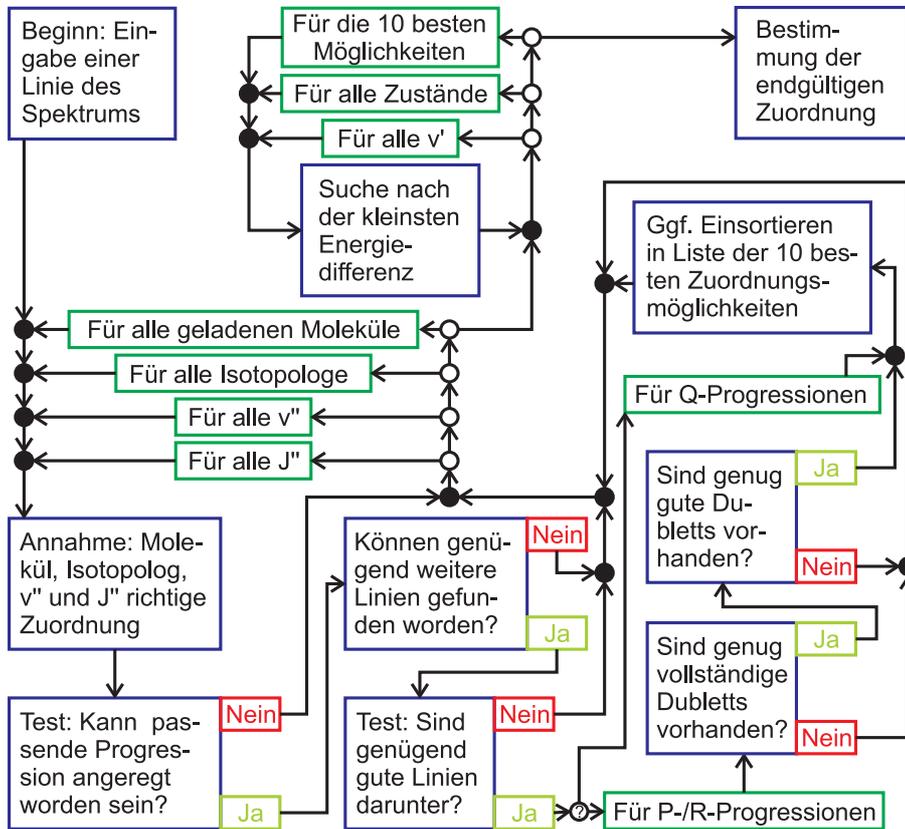


Abbildung 4.3: Ein Ablaufdiagramm der Funktion „SearchLongestProg“. Der Kreis mit Fragezeichen kennzeichnet hier eine Fallunterscheidung, wobei das Entscheidungskriterium in den jeweils folgenden Kästen angegeben ist.

Um die Funktion „SearchLongestProg“ anzuwenden, deren Ablaufdiagramm in Abbildung 4.3 zu sehen ist, muss der Anwender nur eine einzige Linie markieren. Vor der Verwendung der Funktion muss allerdings sichergestellt sein, dass die automatisch als Default für die Laserlinie eingestellte stärkste Linie im Spektrum tatsächlich die Laserlinie ist, und falls nötig die richtige Laserfrequenz eingegeben werden. Wie auch schon bei der Funktion „TestProgression“ werden für alle Moleküle und alle ihrer Isotopologe alle Kombinationen von  $v''$  und  $J''$  Zuordnungen ausprobiert. Auch hier wird intern eine Liste der bisher zehn besten Zuordnungsvorschläge verwendet, die im Gegensatz zu „TestProgression“ dem Benutzer allerdings nicht zugänglich gemacht wird.

Als erster Test wird bei der Funktion „SearchLongestProg“ für jede Zuordnungsmöglichkeit geprüft, ob das zugehörige mögliche angeregte Niveau überhaupt vom Laser angeregt werden kann oder ob es sich um einen Stoßsatelliten handeln kann. Ist beides nicht der Fall, wird diese Zuordnungsmöglichkeit sofort verworfen. Wurde die Zuordnungsmöglichkeit noch nicht verworfen, dann wird nun das Spektrum nach weiteren passenden Linien durchsucht. Wenn min-

destens so viele Linien gefunden werden konnten, wie beim bisher zehnten besten Zuordnungsvorschlag, dann wird überprüft, ob auch entsprechend viele „gute Linien“ vorhanden sind. Als „gute Linien“ gelten Linien, wenn sie nicht mit anderen Linien oder Artefakten überlappen. Hierfür wird überprüft, ob das Linienprofil deutlich asymmetrisch ist oder ob die Linie bereits anderweitig zugeordnet worden ist. Wenn jeweils nicht genügend den Kriterien entsprechende Linien gefunden werden konnten, dann wird auch an diesen Stellen, um Rechenzeit einzusparen, der Zuordnungsvorschlag jeweils sofort verworfen.

Handelt es sich bei der Zuordnungsmöglichkeit um eine Dublett-Progression, dann wird auch die genügend große Zahl an vollständigen Dubletts und an „guten Dubletts“ überprüft, wobei „gute Dubletts“ hier bedeutet, dass es sich bei beiden Linien um „gute Linien“ handeln muss, deren Intensitäten sich zusätzlich um weniger als ein Drittel unterscheiden.

Das erste Kriterium für die Reihung innerhalb der vorläufigen Liste der zehn besten Zuordnungsmöglichkeiten ist die Anzahl an „guten Dubletts“. Als nächste Kriterien folgen die Anzahl an vollständigen Dubletts, dann die Anzahl an „guten Linien“ und als letztes die Anzahl an Linien überhaupt. Dass Zuordnungsvorschläge als Q-Progression hierbei benachteiligt werden, geschieht absichtlich, denn dass das Kriterium für „gute Dubletts“ durch Zufall von nicht zusammen gehörenden Linien erfüllt wird, ist viel weniger wahrscheinlich, als dass in einem dichten Spektrum mehrere nicht zur gleichen Progression gehörende Linien in Abständen von zum gleichen  $J''$  gehörenden Energieniveaus liegen.

Zum Schluss wird die Quantenzahl  $v'$  zugeordnet. Hierfür werden für alle der zehn besten Zuordnungsmöglichkeiten jeweils für alle elektronischen Zustände alle Vibrationsniveaus als Zuordnung ausprobiert. Diese  $v'$ -Zuordnung wird als erfolgreich betrachtet, wenn Niveaus gefunden werden können, deren Energieabweichung von der aus den Grundzustandsdaten und den Linienfrequenzen berechneten Termenergie kleiner als  $10 \text{ cm}^{-1}$  ist, wobei dann die Zuordnung mit der kleinsten Abweichung verwendet wird. Andernfalls gilt die Quantenzahl  $v'$  für diesen Zuordnungsvorschlag weiterhin als nicht zugeordnet. Für alle zehn Zuordnungsmöglichkeiten wird ein Qualitätskoeffizient berechnet, welcher aus der bei der  $v'$ -Zuordnung berechneten kleinsten Energieabweichung zu einem vorhergesagten angeregten Niveau besteht, welche durch die Anzahl der „guten Linien“ dividiert wird. Sind „gute Dubletts“ vorhanden, wird dieser Koeffizient ebenfalls durch deren Anzahl dividiert. Konnte  $v'$  nicht zugeordnet werden, wird für die Berechnung des Qualitätskoeffizienten eine maximale Abweichung von  $10 \text{ cm}^{-1}$  verwendet, da eine größere Abweichung von einer richtigen Zuordnung unwahrscheinlich ist, und die Zuordnung in diesem Fall nicht von zufällig in der Nähe liegenden anderen elektronischen Zuständen abhängen soll. Als endgültige Zuordnung für die zur ausgewählten Linie gehörenden Progression wird die Zuordnungsmöglichkeit mit dem kleinsten Qualitätskoeffizienten gewählt.

### 4.1.3 „MSLP“

Bei der Funktion „MSLP“ (Abkürzung für Multi „SearchLongestProg“) handelt es sich um eine der Funktion „SearchLongestProg“ übergeordnete Makroroutine, die diese Funktion beginnend mit der stärksten Linie für alle zum jeweiligen Zeitpunkt noch nicht zugeordneten Linien aufruft. Hierbei werden nur Zuordnungen akzeptiert, die mindestens drei „gute Linien“ und im Fall einer Dublett-Progression zusätzlich mindestens zwei „gute Dubletts“ enthalten. Nach einem

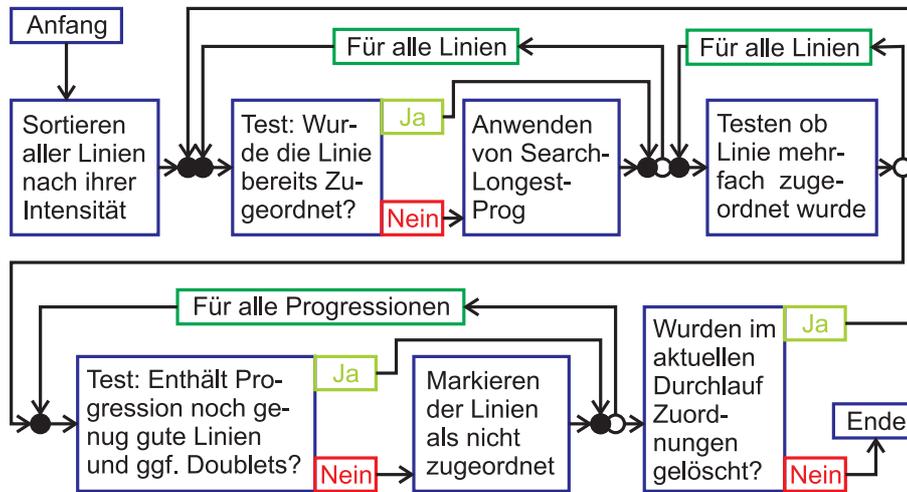


Abbildung 4.4: Ein Ablaufdiagramm der Funktion „MSLP“, bei der es sich um eine Makroroutine für die Funktion „SearchLongestProg“ handelt.

Durchlauf dieser Routine über alle nicht zugeordneten Linien wird überprüft, ob unter den zugeordneten Linien, die für „gut“ befunden wurden, da sie unter anderem vorher noch nicht anderweitig zugeordnet worden waren, inzwischen welche ein weiteres mal zugeordnet worden sind. Solche Linien werden aus der Liste der „guten Linien“ entfernt. Erfüllt nun eine Progression nicht mehr die Mindestkriterien von drei „guten Linien“ bzw. zwei „guten Doublets“, dann wird sie gelöscht, indem alle zugehörigen Linien als nicht zugeordnet markiert werden. Die gesamte Prozedur wird solange wiederholt, bis nach einem Zuordnungsdurchlauf keine Progressionen mehr gelöscht werden müssen.

Die in dieser Funktion erhöhten Mindestanforderungen an eine zugeordnete Progression sind notwendig, da der Anwender des Programms, der diese Funktion für eine ganze Liste von dichten Spektren einsetzt, sonst möglicherweise hinterher zehntausende von Fehlzugeordnungen manuell überprüfen und aussortieren müsste. Bei den Progressionen, die durch diese Verschärfung der Kriterien übersehen werden können, kann es sich nur um extrem schwache Progressionen handeln, deren Zuordnung aufgrund ihrer sehr niedrigen Linienzahl ohnehin äußerst spekulativ wäre. Da solch unsichere Zuordnungen bei der weiteren Auswertung und Bestimmung von Potentialfunktionen sowieso keine wichtige Rolle spielen sollten, wird das Übersehen einer solchen Zuordnung als weniger kritisch angesehen, als zahlreiche Fehlzugeordnungen.

#### 4.1.4 Anwendungserfahrungen

Während der Auswertung der im Zuge dieser Arbeit aufgenommenen Fluoreszenzspektren hat sich gezeigt, dass die zuerst entwickelte Zuordnungsfunktion „TestProgression“ praktisch immer die richtige Zuordnung liefert, wenn nur eine genügend große Zahl an zur entsprechenden Progression gehörenden Linien markiert wird. Dies hat sich auch bei den hinterher durchgeführten Potentialfits bestätigt. Da für die Verwendung dieser Zuordnungsfunktion aber mehr als nur eine Linie ausgewählt werden muss, ist sie praktisch nicht für eine voll automati-

sierte Auswertung geeignet, während der sie durch eine übergeordnete Funktion nach einander für alle noch nicht zugeordneten Linien aufgerufen wird. Da hierbei beliebige Kombinationen von Linien durchprobiert werden müssten, würde der benötigte Rechenaufwand unvermeidbare Größenordnungen erreichen. Auch wenn man die Funktion „TestProgression“ manuell aufruft und schwächere Progressionen in sehr dichten Spektren (siehe z.B. das Spektrum in Abbildung 3.3 auf Seite 48) zuordnen will, dann ist es oft recht schwierig und zeitaufwändig, auch nur drei zur gleichen Progression gehörende Linien zu finden. Zudem bedarf es für sinnvolle Zuordnungen in solch dichten Spektren oft deutlich mehr als die in weniger dichten Spektren benötigten drei markierten Linien.

Da zu Beginn dieser Arbeit viele solcher Spektren aufgenommen wurden, welche effizient und möglichst vollständig ausgewertet werden sollten, wurde die Funktion „SearchLongestProg“ entwickelt. Diese funktioniert gerade bei Verwendung zur Auswertung von durch Laseranregungen niedriger Vibrationsniveaus des Zustands  $2(A)^1\Sigma_u^+$  erzeugten Spektren sehr gut und produziert auch bei vollautomatischer Anwendung mit Hilfe der Funktion „MSLP“ kaum Fehlzusordnungen. Allerdings zeigt diese Funktion ihre Schwächen, wenn es darum geht, Spektren auszuwerten, die viele kurze Progressionen enthalten, wie sie beispielsweise durch Anregung höherer Vibrationsniveaus verschiedener elektronischer Zustände des  $Sr_2$  Moleküls erzeugt wurden. Bei Auswertung solcher Spektren neigt sie eher dazu, statt der richtigen Zuordnung eine größere Zahl an nicht zusammengehörenden Linien zu finden, welche zufällig in Abständen von zum gleichen  $J''$  gehörenden Grundzustandsniveaus liegen. Für solche Spektren ist daher die Funktion „TestProgression“ die deutlich bessere Wahl. Für die Auswertung der typischen im späteren Teil dieser Arbeit aufgenommenen  $Sr_2$  Spektren, die zumeist sowohl kurze als auch lange Progressionen enthalten und bei Erreichen eines genügenden SNR durchaus auch recht dicht sein können, wurden daher in der Regel beide Zuordnungsfunktionen nacheinander probiert.

## 4.2 Dichte Absorptionsspektren

Auch wenn pro Spektrum jeweils die Energien mehrerer Niveaus eines angeregten elektronischen Zustands gesammelt werden können, so stößt die Fluoreszenzspektroskopie doch schnell an ihre Grenzen, wenn es darum geht, für eine Entstörung möglichst dichte Datensätze zu gewinnen. Sollte hiermit für einen gestörten angeregten elektronischen Zustand jedes einzelne Rotationsniveau des  $Sr_2$  Moleküls untersucht werden, wären für jedes einzelne Vibrationsband weit über 100 Laseranregungen notwendig. Zudem stehen nicht immer für jeden interessanten Frequenzbereich passende Laser zur Verfügung. Abhilfe schaffen können hier Absorptionsspektren einer weißen Lichtquelle wie zum Beispiel einer Halogenlampe, wie sie in den Bildern im Abschnitt 3.1.2 zu sehen sind. Solche Absorptionsspektren enthalten jede einzelne Absorptionslinie im gesamten beobachteten Frequenzbereich, sofern der entsprechende Übergang erlaubt und das Ausgangsniveau thermisch besetzt ist, was beim  $Sr_2$  Molekül unter den aktuellen experimentellen Bedingungen aber für jedes Niveau des elektronischen Grundzustands in ausreichender Form der Fall ist.

Gerade aber diese Vielzahl an Linien stellt die Auswertung solcher Absorptionsspektren schwerer Moleküle wie  $Sr_2$  vor eine besondere Herausforderung. Wie man schon an der Dichte der Fluoreszenzspektren (z.B. Abbildung 3.3

auf Seite 48) mit ihren vielen Parallelanregungen erkennen kann, wird sich in einem Absorptionsspektrum des  $\text{Sr}_2$  Moleküls innerhalb eines Doppler-Profiles eine größere Anzahl an einzelnen Linien verbergen. Die Absorption dieses Moleküls führt daher in den entsprechenden Frequenzbereichen nur noch zu einer scheinbaren Verstärkung des Rauschens (siehe Abbildungen 3.5 und 3.6 auf den Seiten 52 und 53), in dem sich ohne eine spezielle Aufbereitung des Spektrums keine geordnete Struktur mehr erkennen lässt.

Die im Zuge dieser Arbeit gewählte Lösung des Problems besteht darin, einfach alle Übergänge, die zu einem interessanten Niveau des angeregten elektronischen Zustands gehören, aufzuaddieren. Hierfür wird für jedes Grundzustandsniveau, für das ein Übergang zum gewünschten angeregten Niveau erlaubt ist, eine Kopie des Absorptionsspektrums angelegt, welche auf der Frequenzachse jeweils um die Termenergie des Grundzustandsniveaus verschoben ist. Durch die Summation dieser Kopien erscheint dann im resultierenden Spektrum genau an der der Termenergie des angeregten Niveaus entsprechenden Position ein verstärkter Peak, während alle anderen Übergänge, die sich nicht an einer bestimmten Position aufaddieren können, im Vergleich dazu abgeschwächt erscheinen.

Ein Problem bei dieser Addition stellen alle Linien dar, die um ein Vielfaches stärker als die zum gesuchten Niveau gehörenden Linien sind. In den Spektren in den Abbildungen 3.5 und 3.6 sind das zum Beispiel die ganzen starken Atomlinien und auch die Übergänge des leichten Moleküls  $\text{SrH}$ . Jede dieser Linien würde für jede der aufsummierten Kopien an einer anderen Stelle des Spektrums auftauchen. Trotz ihrer relativen Abschwächung würden die einzelnen Kopien dieser Linien die Summe der Übergänge zum gesuchten Niveau noch weit in den Schatten stellen und so eine sinnvolle Auswertung des Spektrums stark behindern. Aus diesem Grund müssen alle Linien, die wesentlich stärker sind als die zum interessierenden Molekül gehörenden Linien sein können, zuerst aus dem Spektrum entfernt werden.

Abbildung 4.5 zeigt das Spektrum aus Abbildung 3.6, nachdem alle Atomlinien entfernt wurden und das Spektrum mittels eines mit kalter Heatpipe aufgenommenen Referenzspektrums normiert wurde. Das Entfernen der Atomlinien wurde durch Herausschneiden, d.h. durch Entfernen der entsprechenden Zahlenpaare aus der Tabelle, durchgeführt. Entfernt wurden jeweils alle Punkte zwischen den die zu starke Linie einschließenden Minima. Insgesamt wurden aus dem Spektrum in Abbildung 4.5 nur fünf Atomlinien herausgeschnitten, was weniger als einem Prozent des Spektrums entspricht. Ohne stärker hineinzuzoomen sind nur die Schnitte um die Barium Resonanzlinie und den Strontium Übergang  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$  zu erkennen. Sowohl in Abbildung 4.5 als auch in der weiteren Auswertung wurden die verbleibenden Datenpunkte durch Geraden miteinander verknüpft. Um das Spektrum zu normieren wurde die Differenz aus Absorptions- und Referenzspektrum durch das Referenzspektrum dividiert.

Die genaue Additionsprozedur der verschobenen Spektren wird in Abbildung 4.6 anhand des Beispielniveaus mit  $v' = 25$  und  $J' = 171$  des elektronischen Zustandes  $2^1\Sigma_u^+$  verdeutlicht. Über dem Summationsbalken sind jeweils um die Frequenz eines erwarteten Übergangs zentrierte Ausschnitte des Spektrums aus Abbildung 4.5 zu sehen. Um hinterher ein möglichst starkes Signal zu erhalten, müssen die aufsummierten Spektren mit der erwarteten Intensität der enthaltenen Absorptionslinie gewichtet werden. Diese wurde als Produkt aus dem Franck-Condon-Faktor und der thermischen Besetzung des zugehöri-

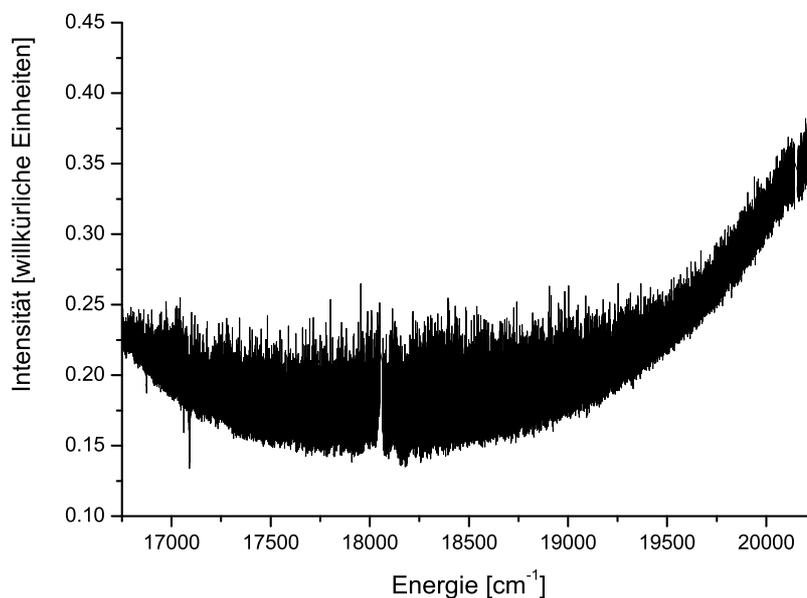


Abbildung 4.5: Ein Ausschnitt des Absorptionsspektrums aus Abbildung 3.6, der mittels eines mit kalter Heatpipe aufgenommenen Referenzspektrums normalisiert wurde und aus dem die Atomlinien herausgeschnitten sind, welche die Auswertung der Moleküllinien mit der im Text beschriebenen Methode verhindern würden.

gen Grundzustandsniveaus abgeschätzt, mit der die Intensitäten der Teilspektren in Abbildung 4.6 bereits multipliziert sind. Die benötigten Franck-Condon-Faktoren, Übergangsfrequenzen und thermischen Besetzungen wurden aus den bereits früher mittels Fluoreszenzmessungen bestimmten und in [84] und [128] veröffentlichten Potentials berechnet. Das gesuchte Niveau ist im unten eingezeichneten resultierenden Summenspektrum als stärkster Peak zu erkennen.

Für das resultierende Spektrum wurde eine um den Faktor zehn vergrößerte Punktdichte gewählt, wobei zwischen den Punkten der summierten Teilspektren linear interpoliert wurde. Das Spektrum wurde auf diese Weise künstlich erweitert, um die möglichen Intensitätsverluste zu reduzieren, die bei der linearen Interpolation aufgrund von ungenauem Übereinanderliegen der Datenpunkte entstehen können. Die Positionen der Peaks wie bei den Fluoreszenzspektren zuerst durch Interpolation mit Parabeln genauer zu bestimmen, würde hier nur zu einer willkürlichen Veränderung des Spektrums führen, die aufgrund des starken Überlapps nicht nur von den genauen Positionen der zum gesuchten Niveau gehörenden Absorptionslinien abhängen würde, sondern vor allem auch von den Positionen und Intensitäten der viel größeren Anzahl an mit diesen überlappenden Linien.

Um bei der Zuordnung eine höhere Sicherheit zu erhalten, werden solche Spektren nicht einzeln ausgewertet, sondern gleich für ein ganzes Vibrations-

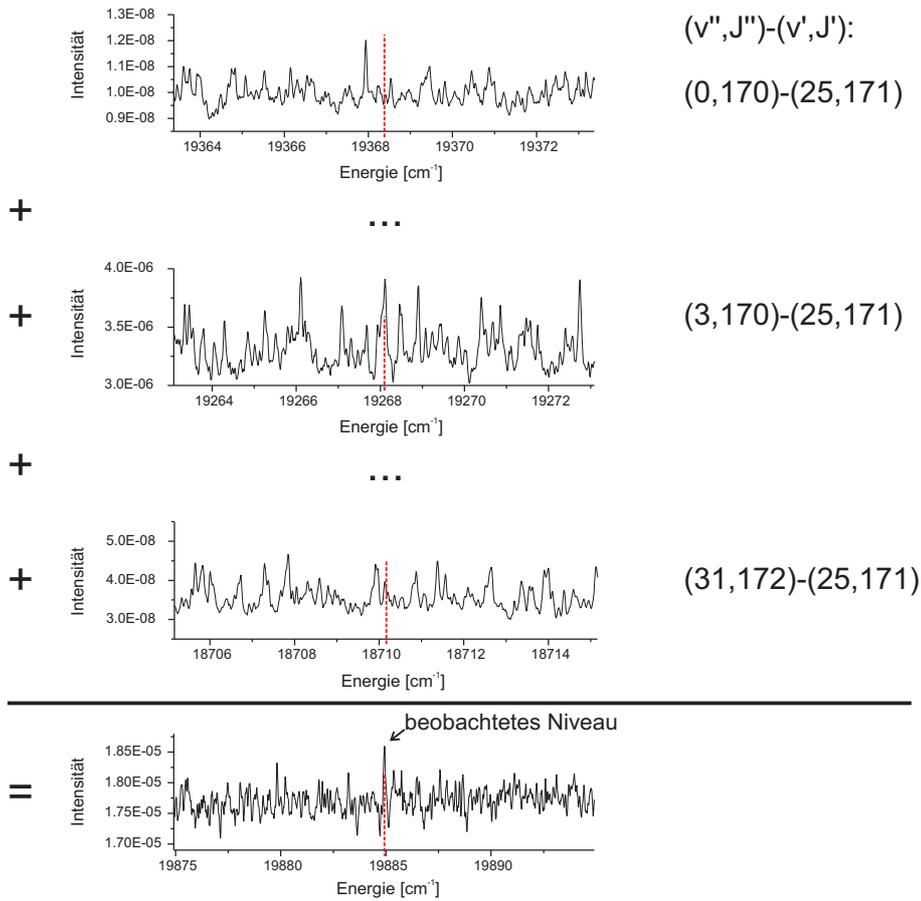


Abbildung 4.6: Aufsummiert werden Ausschnitte des normierten Absorptionsspektrums aus Abbildung 4.5, die zentriert sind um die erwarteten Übergangsfrequenzen der zum gesuchten Niveau gehörenden Progression, hier zu  $v' = 25$ ,  $J' = 171$  des elektronischen Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ . Zum Erreichen der richtigen Gewichtung wurden die Teilspektren mit dem Produkt aus dem Franck-Condon-Faktor und der relativen thermischen Besetzung des Grundzustandsniveaus multipliziert. Im resultierenden Spektrum ist die zum gesuchten Niveau gehörende Linie als stärkster Peak recht deutlich zu erkennen.

## 4.2. Dichte Absorptionsspektren

---

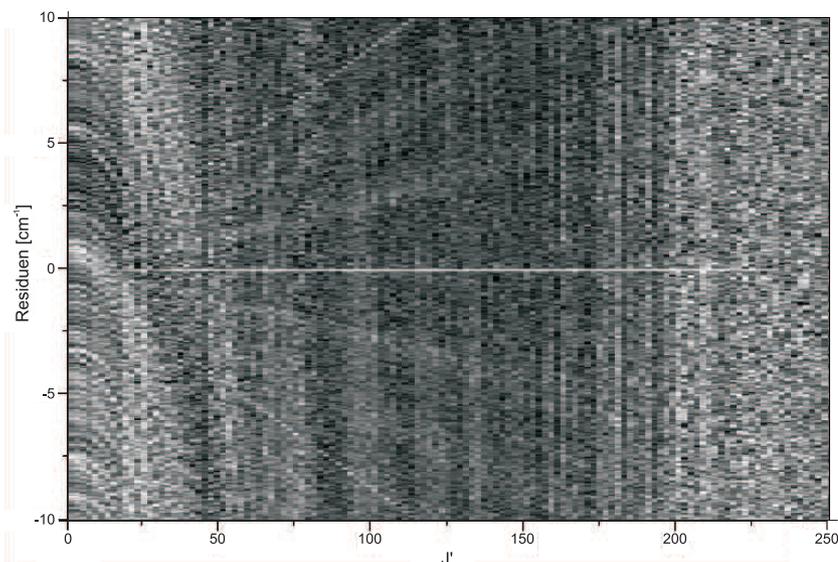


Abbildung 4.7: Resultierende Abbildung zu  $v' = 0$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ . Aufgetragen ist die Abweichung von der erwarteten Energie der gesuchten Niveaus in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl  $J'$ . In den Spalten befinden sich Spektren wie das resultierende in Abbildung 4.6, wobei die Intensität der Datenpunkte der Spektren als Helligkeit der korrespondierenden Pixel kodiert ist. Die Niveaus des gesuchten Bandes sind fast genau an der erwarteten Position ( $0 \text{ cm}^{-1}$  Abweichung) als weiße Linie zu erkennen, lokale Störungen sind hier nicht zu sehen.

band berechnet und nebeneinander gelegt zu einem gemeinsamen Bild kombiniert. Ein Beispielbild für das ungestörte Band mit  $v' = 0$  des elektronischen Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Die einzelnen Spektren für die verschiedenen Rotationsniveaus wie in Abbildung 4.6 unten werden in senkrechten Spalten angeordnet, wobei die Intensitäten in Graustufen kodiert werden. Der Skalierungsfaktor für die Intensität wurde dabei jeweils so eingestellt, dass der tiefste Punkt im Spektrum Schwarz und der höchste Weiß entspricht. Bei dem höchsten Punkt im Spektrum handelt es sich in den meisten Fällen um das gesuchte Niveau, dessen Peak bei den mittleren  $J'$  aufgrund der großen thermischen Besetzung der zugehörigen Grundzustandsniveaus am stärksten ist. Damit die gesuchten Peaks nach Möglichkeit gut erkennbare horizontale Linien bilden, werden die Ausschnitte der Spektren so gewählt, dass die mit einem aus einer vorhergehenden Auswertung entwickelten Modell vorhergesagten Positionen der gesuchten Niveaus genau in der Mitte liegen würden. Auf diese Weise sieht man dann im resultierenden Bild die Abweichungen der beobachteten Niveauenergien von den vorhergesagten Positionen, d.h. die Residuen der zur Vorhersage verwendeten Modellrechnung, mit deren Hilfe man diese dann verbessern kann. Zugeordnet werden die einzelnen Niveaus vom Anwender des Programms per Hand, der die entsprechenden Pixel in der Abbildung mit der Maus markieren kann.

In Abbildung 4.7 ist an der fast genau bei 0 liegenden horizontalen Linie

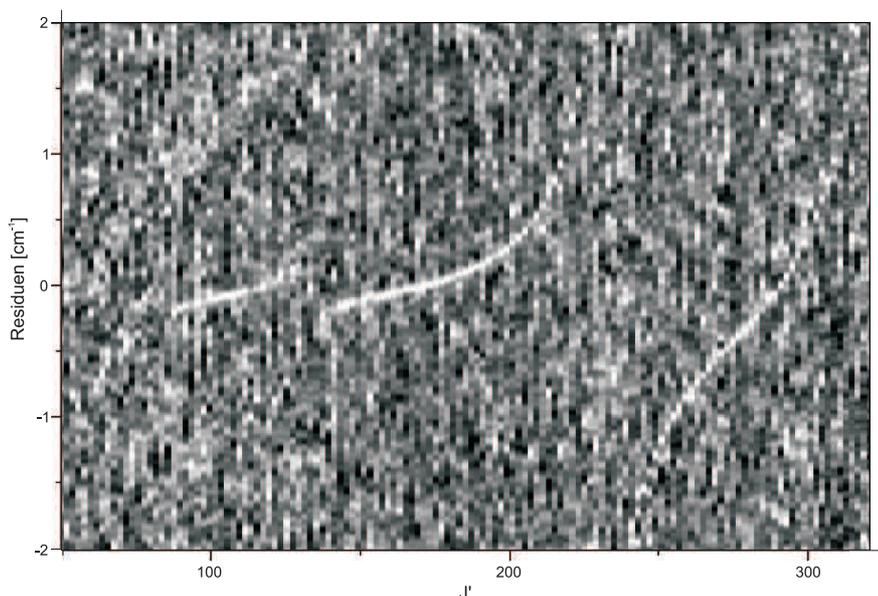


Abbildung 4.8: Absorptionsspektrum zum Band mit  $v' = 25$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ , dargestellt auf gleiche Weise wie in Abbildung 4.7. Die als weiße Punkte zu erkennenden Rotationsniveaus zeigen in ihrer  $J'$ -Abhängigkeit mehrere vermiedene Kreuzungen. Bei diesen handelt es sich um lokale Störungen, die von der Rotationskopplung zum Zustand  $1^1\Pi_u$  hervorgerufen werden.

deutlich zu erkennen, dass dieses Band vom bisherigen Modell schon recht gut beschrieben wird. Bei anderen im Bild zu erkennenden Strukturen handelt es sich um Artefakte dieser Auswertetechnik. Bei den beiden scharfen schräg verlaufenden Linien, die ihren Ursprung bei  $J' = 0$  und einem Residuum von  $0 \text{ cm}^{-1}$  haben, handelt es sich beispielsweise um die beiden dem gesuchten jeweils benachbarten Rotationsniveaus, für die die Energieabstände der zugehörigen Grundzustandsniveaus denen des gerade gesuchten Niveaus noch sehr ähnlich sind. Da die Summenspektren für die sehr kleinen Rotationsniveaus alle fast gleich aussehen, bilden alle zufälligen Maxima dieser Spektren zuerst nahezu horizontale Linien am linken Rand des Bildes, die dann in etwa parabelförmig (in erster Näherung  $\sim J'(J' + 1)$ ) nach unten abfallen. Der Helligkeitsunterschied der mittleren Spalten im Vergleich zu den Spalten am Rand wird durch die individuelle Normierung der einzelnen Spalten hervorgerufen.

Im Gegensatz zu Abbildung 4.7 zeigt Abbildung 4.8 mit  $v' = 25$  ein Vibrationsband, für welches das beschreibende Modell noch wesentlich verbessert werden kann. Aufgrund der zahlreichen mit ihren Antikreuzungen deutlich sichtbaren lokalen Störungen sind hier Abweichungen der beobachteten Niveaus im Vergleich zu ihren vorhergesagten Positionen von bis zu  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar.

Da Artefakte wie in Abbildung 4.7 nicht ausgeschlossen werden können, bekommt die Auswertung in einem Potentialmodell mit oder ohne Störung hier eine besonders hohe Bedeutung für die Bestätigung der Zuordnung. Gerade bei lokalen Störungen wie in Abbildung 4.8 ist oft ein iteratives Potentialfitten mit Entstörungsrechnung und Zuordnen erforderlich, bevor ein insich stimm-

ger Datensatz gewonnen werden kann. Solange die Störungen noch nicht gut beschrieben sind und die Residuen und damit auch die Steigungen der sich aus den Niveaus bildenden Linien an den Störungen sehr groß sind, lassen sie sich gerade bei den schärferen Störungen (wie die in Abbildung 4.8 bei kleineren  $J'$  zu sehenden) kaum noch bis zu den am stärksten gestörten Niveaus in der Mitte der Störung verfolgen. Welcher der Peak tatsächlich zu einem Niveau gehört, kann in so einem Fall nur noch mit viel Intuition geraten werden.

# Kapitel 5

## Datensätze

### 5.1 Sr<sub>2</sub>

#### 5.1.1 Der Grundzustand X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>

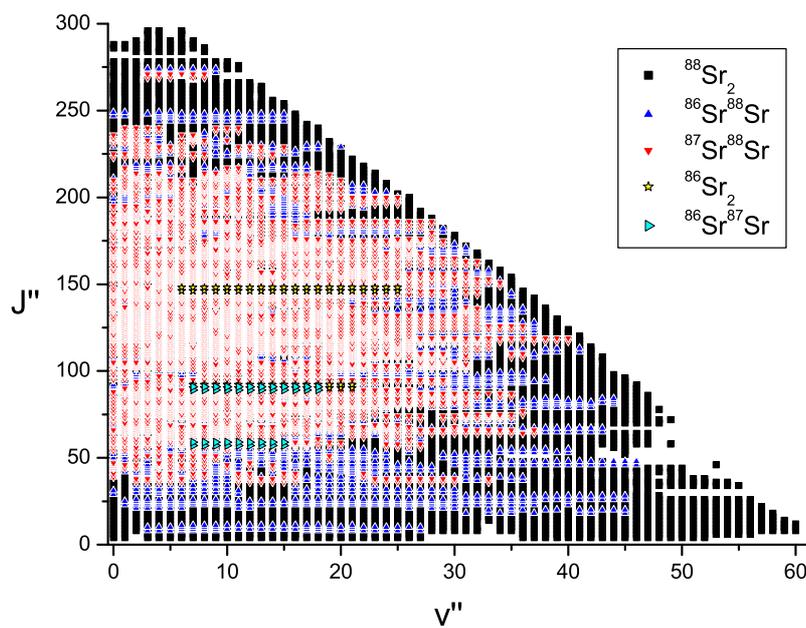


Abbildung 5.1: Die für den Grundzustand X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> des Sr<sub>2</sub> Moleküls für die verschiedenen Isotopologe beobachteten Rotationsvibrationsniveaus.

Abbildung 5.1 zeigt die für die verschiedenen Isotopologe insgesamt aufgenommenen Rotationsvibrationsniveaus des Grundzustands. Die Zuordnung dieser Niveaus wurde zuerst anhand der in [121] angegebenen Dunham-Koeffizien-

ten mit Hilfe des in Abschnitt 4.1.1 angegebenen Zuordnungsalgorithmusses durchgeführt. Schon hierbei wurden allerdings deutliche Abweichungen der Dunham-Koeffizienten zu den neuen Messdaten festgestellt. Vor allem beschreibt dieser Dunham-Koeffizientensatz die verschiedenen Rotationsniveaus sehr unterschiedlich gut, womit ein deutlicher Hinweis auf möglicherweise falsche Rotationskonstanten innerhalb dieses Dunham-Koeffizientensatzes gegeben war. Um diese zu überprüfen, wurde ein neuer Satz von Dunham-Koeffizienten erstellt. Hierfür wurde zuerst ein sehr kleiner Datensatz verwendet, der aus der erneut gemessenen Progression des elektronischen Übergangs  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2^1\Sigma_u^+$  bestand, die in [121] mit der Zuordnung  $v' = 1$ ,  $J' = 37$  angegeben ist, sowie zwei weiteren zu direkt benachbarten  $J'$  gehörenden Progressionen. Bei diesem Dunham-Fit wurden beide elektronischen Zustände gleichzeitig gefittet, was leicht möglich war, da der Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  in seinem Minimum keine lokalen Störungen aufweist. Bei der Variation des gemeinsamen  $J$ -Offsets der drei ersten Progressionen zeigte sich, dass neben der Zuordnung aus [121] auch eine Verschiebung um bis zu vier Einheiten nach oben möglich war, die Progression aus [121] also mit  $J' = 37$ ,  $J' = 39$  und  $J' = 41$  mit nahezu gleich großem  $\sigma$  des Fits zugeordnet werden konnte. Nach Hinzunahme einer vierten benachbarten Progression war klar, dass die Zuordnung aus [121] mit  $J' = 37$  falsch sein musste und nach Hinzunahme einer fünften blieb nur die Zuordnung mit  $J' = 41$ . Durch das stückweise Einfügen immer weiterer Progressionen mit zum Teil auch wesentlich größeren  $J$ -Quantenzahlen konnte diese neue Zuordnung immer besser abgesichert werden. Als sich zeigte, dass sich mittels Massenskalisierung sogar Progressionen anderer Isotopologe mit gleich guter Genauigkeit beschreiben lassen, konnte neben der neuen  $J''$ -Zuordnung auch die aus [121] übernommene  $v''$ -Zuordnung als bestätigt betrachtet werden.

Eine Begründung für die relativ große Abweichung der  $J''$ -Zuordnung aus [121], welche für große  $J''$  noch deutlich ansteigt, kann in der Diplomarbeit Schneider [137] gefunden werden. Aus dieser Diplomarbeit ist der Artikel [121] zu einem großen Teil hervorgegangen. In der Diplomarbeit [137] steht, dass für den Fit der Dunham-Koeffizienten nur die drei stärksten der beobachteten Progressionen verwendet wurden. Die Gruppe hatte befürchtet, bei Verwendung schwächerer Progressionen unbemerkt andere Isotopologe mit einzubeziehen und so die Ergebnisse zu verfälschen. Bei der Verwendung von nur drei Progressionen war allerdings, wie oben beschrieben, auch im Zuge der aktuellen Arbeit die  $J''$ -Zuordnung nicht eindeutig gewesen.

Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Anzahl der während dieser Arbeit für die einzelnen Isotopologe insgesamt beobachteten Niveaus, wobei auch die Zahl der zur Gewinnung dieser Daten ausgewerteten Fluoreszenzlinien mit angegeben wird. Wie man besonders auch in Abbildung 5.1 sehen kann, wurde für das Hauptisotopolog  $^{88}\text{Sr}_2$  ein sehr vollständiger Datensatz gewonnen, die 4907 beobachteten Niveaus entsprechen fast 91% der für dieses Isotopolog überhaupt vorhandenen Niveaus. Dies ermöglicht eine sehr genaue Potentialbeschreibung dieses Zustands, die praktisch jeden Zweifel über die Richtigkeit der Zuordnung dieser Niveaus ausschließt. Auch für die Isotopologe  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  konnte ein großer Datensatz gewonnen werden, welcher eine ebenfalls recht genaue, unabhängige Potentialbeschreibung für jedes einzelne der beiden Isotopologe erlauben würde. Lediglich die für  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und besonders  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  fehlenden asymptotischen Vibrationsniveaus verhindern, dass man für diese beiden Isotopologe insgesamt ähnlich genaue Potentiale wie für  $^{88}\text{Sr}_2$  bestimmen könnte und damit

Tabelle 5.1: Die Anzahl der für die einzelnen Isotopologe des Moleküls  $\text{Sr}_2$  insgesamt aufgenommenen und zugeordneten Fluoreszenzlinien und die Anzahl der hierbei beobachteten unterschiedlichen Grundzustandsniveaus.

Isotopolog	Häufigkeit	Linien	Niveaus
$^{86}\text{Sr}_2$	0,97%	70	70
$^{86}\text{Sr}^{87}\text{Sr}$	1,38%	42	42
$^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$	16,28%	9250	4605
$^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$	11,56%	5313	3048
$^{88}\text{Sr}_2$	68,19%	52240	4907
Insgesamt	98,38%	66915	12672

zum Beispiel allein mit diesen Daten über geringe Abweichungen zwischen den Potentialen nach kleinen Verletzungen der Born-Oppenheimer-Näherung suchen könnte.

### 5.1.2 Das gekoppelte System $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$

Abbildung 5.2 zeigt die für das gekoppelte System  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  beobachteten Niveaus. Aufgrund der bereits im Abschnitt 3.1.3 erwähnten Ausprägung der Kopplung dieser beiden elektronischen Zustände sind die beobachteten Niveaus der diabatischen Zustände  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_u$  im Bereich der Störungen so stark gemischt, dass sie sich nicht mehr gut nur einem dieser beiden Zustände zuordnen lassen können. Aus diesem Grund wurde für die Abbildung eine Einteilung in die beiden ebenfalls in Abschnitt 3.1.3 erwähnten adiabatischen Zuständen gewählt.

In dem unteren Diagramm der Abbildung, welches die Niveaus des 2. adiabatischen Zustands (des energetisch höheren von beiden) zeigt, kann man gut eine auf der  $J'$ -Achse ungefähr bei  $J' = 350$  beginnende, diagonal durchs Bild laufend die  $v'$  Achse etwa bei etwa  $v' = 30$  erreichende, Kante erkennen, oberhalb der abgesehen von den bereits im Kapitel 3.1.3 erwähnten fragmentarischen Banden keine Beobachtungen mehr gemacht werden konnten. Der Grund für das Auftreten dieser Kante ist offensichtlich die bereits hier einsetzende Prädissoziation zur Asymptote  $^1\text{S}_0 + ^3\text{P}_1$ . Die fragmentarischen Banden wurden aufgrund des großen energetischen Abstandes zu den restlichen Niveaus und ihrer damit verbundenen unsicheren  $v'$ -Zuordnung nicht mit in die Abbildung aufgenommen.

In Tabelle 5.2 sind die Gesamtsummen der beobachteten unterschiedlichen Niveaus aufgeführt. Hier fällt im Gegensatz zum Grundzustand sehr deutlich der große Unterschied zwischen den vielen für die verschiedenen Isotopologe beobachteten Fluoreszenzlinien und den wenigen hieraus gewonnenen Energien des angeregten Zustands (LIF-Niveaus) auf. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass jede einzelne Laseranregung eine ganze Progression an Fluoreszenzlinien auslöst. Diese gehören zwar zu verschiedenen Grundzustandsniveaus, aber gehen alle von dem gleichen Niveau des angeregten Zustands aus. So kann durch jede Laseranregung nur die Energie eines einzigen Niveaus des angeregten Zustands gemessen werden. Aus jedem einzelnen Fluoreszenzspektrum können so trotz einiger paralleler Anregungen nur wenige dieser Niveauinformationen

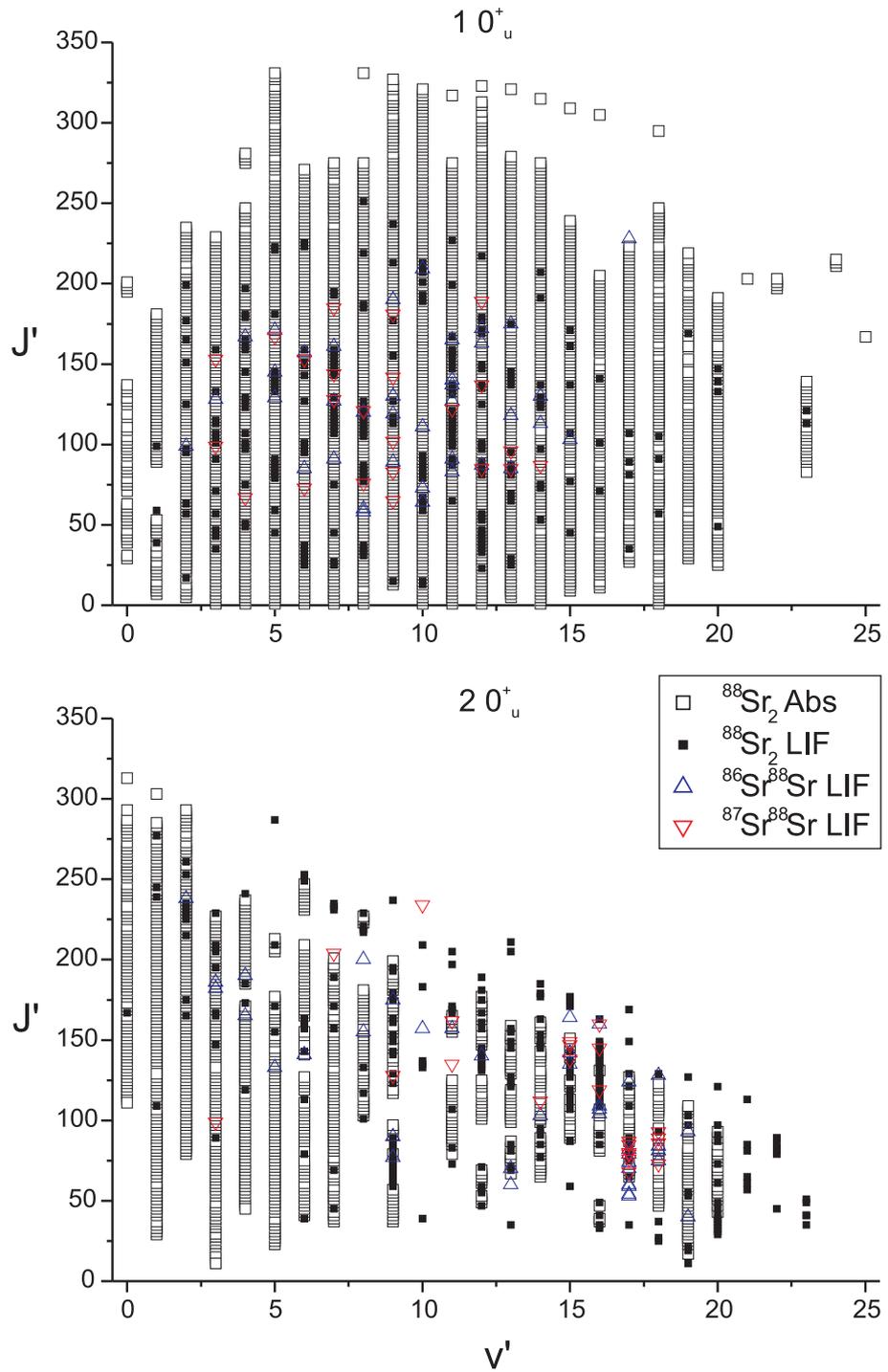


Abbildung 5.2: Die für die beiden adiabatischen Zustände des gekoppelten Systems  $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$  des  $\text{Sr}_2$  Moleküls durch Absorptions- und Laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie beobachteten Rotationsvibrationsniveaus.

Tabelle 5.2: Die Anzahl der für die einzelnen Isotopologe des Moleküls Sr<sub>2</sub> für das gekoppelte System  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  aufgenommenen und zugeordneten Fluoreszenzlinien und die Anzahl der hierbei durch LIF-Messungen, die Absorptionmessung und insgesamt beobachteten Niveaus.

Isotopolog	Linien	LIF-Niveaus	Abs.-Niveaus	Niveaus insgs.
<sup>86</sup> Sr <sup>88</sup> Sr	1362	79	0	79
<sup>87</sup> Sr <sup>88</sup> Sr	751	46	0	46
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	14880	548	3664	3944
Insgesamt	16993	673	3664	4069

gewonnen werden, so dass für die in der Tabelle aufgeführten Niveaus weit über hundert Spektren aufgenommen werden mussten. Im krassen Gegensatz dazu steht die über fünf mal größere Anzahl an Absorptionsniveaus, die alle dem gleichen Spektrum entstammen.

Die große Leistungsfähigkeit der Absorptionmethode wird noch zusätzlich unterstrichen durch die Tatsache, dass hier, wie im oberen Teilbild der Abbildung 5.2 zu erkennen ist, auch  $v' = 0$  des unteren adiabatischen Zustands beobachtet werden konnte. Dies war vorher mit Fluoreszenzmessungen nicht gelungen. Die Begründung hierfür liegt darin, dass die starke Schwarzkörperstrahlung im nahen Infrarotbereich das helle Licht der für die Absorptionmessung verwendeten Halogenlampe im Gegensatz zum schwachen Fluoreszenzlicht der Laseranregungen nicht überstrahlen kann.

Von den 4069 insgesamt beobachteten Niveaus gehören 2615 zum unteren adiabatischen Zustand und 1354 zum oberen. Die restlichen 100 Niveaus können diesen beiden Zuständen nicht zugeordnet werden und gehören möglicherweise zu anderen störenden elektronischen Zuständen oder auch der  $\Omega = 1$  Feinstrukturkomponente des Zustands  $1^3\Pi_u$ .

Die Zuordnung der Quantenzahl  $v'$  wurde für den unteren adiabatischen Zustand zuerst durch Zählen der Minima der Intensitätseinhüllenden der Fluoreszenzprogressionen durchgeführt, welche in der Regel bei niedrigen Vibrationsniveaus die Knotenpunkte der Vibrationswellenfunktion widerspiegeln. Bei der Überprüfung dieser Zuordnung durch genaueren Vergleich der relativen Linienintensitäten mit über ein erstes Potential berechneten Franck-Condon-Faktoren musste diese  $v'$ -Zuordnung allerdings korrigiert werden. Die erste Zuordnung war misslungen, da aufgrund des gegenüber des Grundzustandes deutlich zu kleineren Kernabständen verschobenen Potentials nicht alle Knotenpunkte an Kernabstandspositionen liegen, bei denen die Wellenfunktionen der gebunden Grundzustandsvibrationsniveaus noch genügend große Amplituden haben, und so eine niedrigere Zahl an Minima der Intensitätseinhüllenden zu sehen war. Die korrigierte Zuordnung konnte wie beim Grundzustand durch Beobachtung von Niveaus der Isotopologe <sup>86</sup>Sr<sup>88</sup>Sr und <sup>87</sup>Sr<sup>88</sup>Sr bestätigt werden.

Die Vibrationszuordnung des zweiten adiabatischen Zustands wurde auf die gleiche Weise durchgeführt, wie die des unteren, allerdings führte hier das Zählen der Minima der Intensitätseinhüllenden aufgrund des größeren Kernabstandes dieses Potentials gleich zum richtigen Ergebnis. Eine hier noch zusätzliche Bestätigung ist die energetische Position des Niveaus mit  $v' = 0$ . Diese passt

sehr gut zum Auftreten der ersten lokalen Störung im Niveausystem des unteren adiabatischen Zustands.

### 5.1.3 Der Zustand $1^1\Pi_u$

Die für den Zustand  $1^1\Pi_u$  insgesamt beobachteten Niveaus sind dargestellt in Abbildung 5.3. Hier fällt besonders auf, dass im oberen Diagramm für die  $e$ -Niveaus sehr viel weniger durch Fluoreszenzspektroskopie beobachtete Niveaus eingezeichnet sind, als im unteren Diagramm für die  $f$ -Niveaus, und dass der relative Anteil der Fluoreszenzniveaus gegenüber den Absorptionsniveaus hier noch deutlich geringer ausfällt, als beim im vorherigen Unterabschnitt beschriebenen gekoppelten System. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, dass der elektronische Übergang zum Zustand  $1^1\Pi_u$  aus einem unbekanntem Grund wesentlich schwächer ist, als die anderen im Zuge dieser Arbeit betrachteten elektronischen Übergänge des Sr<sub>2</sub> Moleküls. Dies bewirkt, dass um Fluoreszenzlicht genügender Intensität zu erzeugen, bei der LIF-Spektroskopie die Übergangsfrequenz der Laseranregung besonders genau getroffen werden muss. Die Anregung muss hier noch mehr im Zentrum des Doppler-Profiles erfolgen, als bei den Übergängen innerhalb des  $1^1\Sigma$  Systems. Hierdurch war die Suche nach Fluoreszenzniveaus sehr zeitaufwändig und es konnten insgesamt nur wenige gefunden werden. Bei der Auswertung des Absorptionsspektrums hingegen bestand der Vorteil, dass der Zustand  $1^1\Pi_u$  viel weniger stark gestört ist, als die im vorherigen Unterabschnitt behandelten elektronischen Zustände. So konnten die für die Gewichtung bei der Mittelung unerlässlichen Linienintensitäten mit Hilfe von Franck-Condon-Faktoren viel besser vorhergesagt werden. Dies hat den Nachteil der geringeren Linienintensitäten kompensiert, so dass hier ähnlich viele Absorptionsniveaus beobachtet werden konnten, wie beim gekoppelten System  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$ .

Bei den  $e$ -Niveaus wird die Linienintensität, die bei den  $f$ -Niveaus auf eine Q-Linie fällt, auf zwei Linien aufgeteilt, eine P- und eine R-Linie. Diese Verringerung der Intensitäten der einzelnen Linien um den Faktor zwei macht das Auffinden der  $e$ -Niveaus bei der LIF-Spektroskopie noch schwieriger als das Auffinden der  $f$ -Niveaus, da die exakten Übergangsfrequenzen noch einmal deutlich genauer getroffen werden müssen. Deshalb wurde sich bei der gezielten Suche nach LIF-Niveaus auf die  $f$ -Niveaus beschränkt und  $e$ -Niveaus nur selten als Zufallsanregung beobachtet, wobei gerade bei der Zufallsanregung der Nachteil der niedrigeren Linienintensität durch die doppelte Linienanzahl teilweise kompensiert wurde. Genauso konnte bei der Auswertung des Absorptionsspektrums vom verlorenen Faktor zwei in der Intensität durch das Aufaddieren aller Linien ein Faktor  $\sqrt{2}$  zurückgewonnen werden, so dass hier fast genauso viele  $e$ -Niveaus wie  $f$ -Niveaus beobachtet werden konnten.

Ebenfalls sehr auffällig in Abbildung 5.3 ist die Tatsache, dass unterhalb von  $v' = 3$  keine Absorptionsniveaus mehr beobachtet werden konnten. Dies liegt daran, dass die Franck-Condon-Faktoren für eine Anregung dieser niedrigen Niveaus recht gering sind. Auch der Zustand  $1^1\Pi_u$  hat sein Minimum bei einem sehr geringen Kernabstand, wodurch seine niedrigen Vibrationsniveaus hauptsächlich Überlapp mit dem Dissoziationskontinuum des Grundzustands haben. Hierdurch wird das ohnehin schon schwache Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Absorptionsniveaus im vom Auswerteprogramm erzeugten Bild soweit reduziert, dass sie nicht mehr zugeordnet werden können. Es zeigt sich somit

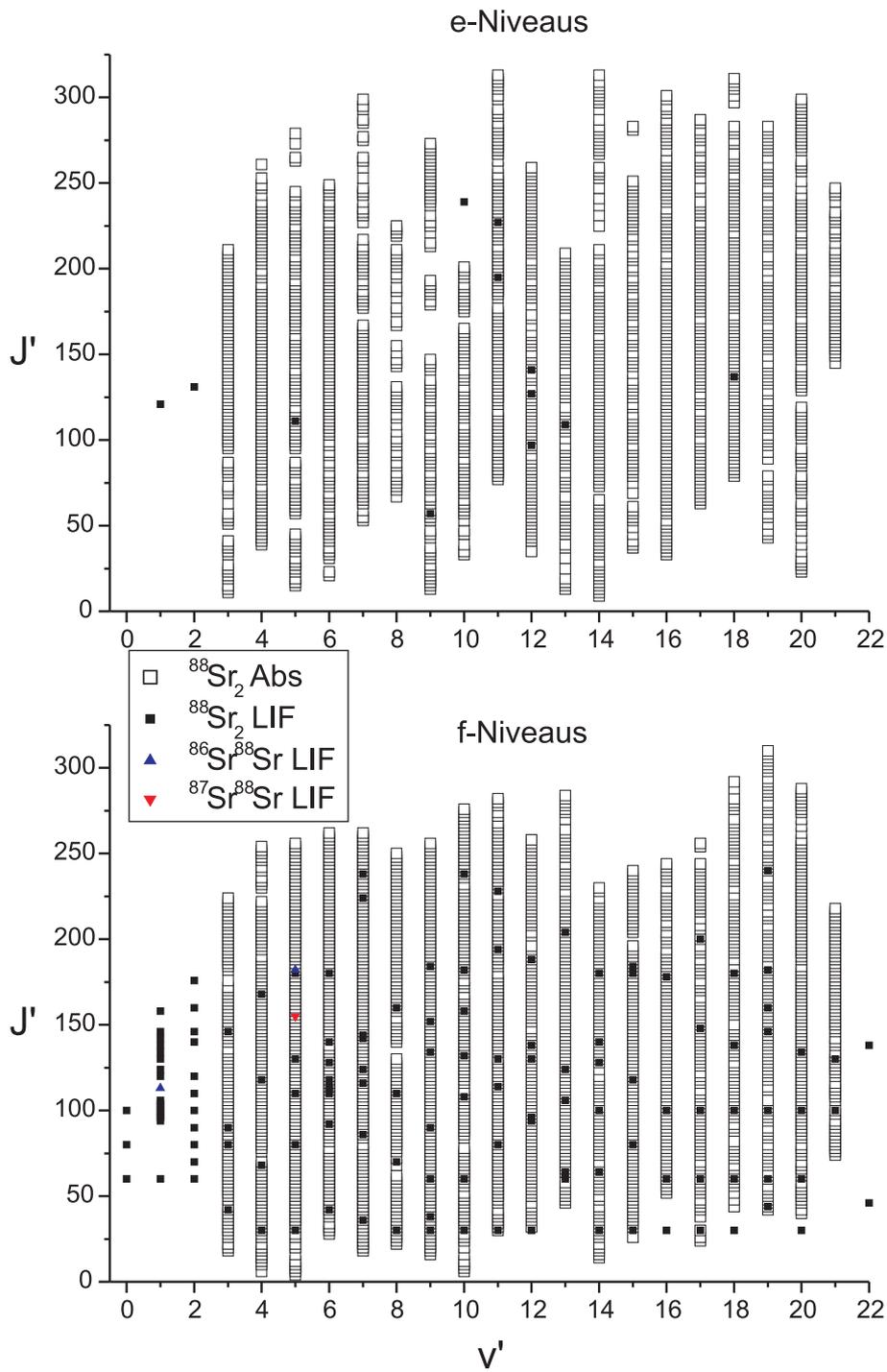


Abbildung 5.3: Die für die  $e$ - und die  $f$ -Komponente des  $\text{Sr}_2$   $1^1\Pi_u$  Zustands durch Absorptions- und Laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie beobachteten Rotationsvibrationsniveaus.

Tabelle 5.3: Die Anzahl der für die einzelnen Isotopologe des Sr<sub>2</sub> Moleküls für den Zustand  $1^1\Pi_u$  aufgenommenen und zugeordneten Fluoreszenzlinien und die Anzahl der hierbei durch Messungen Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF), die Absorptionmessung und insgesamt beobachteten Niveaus.

Isotopolog	Linien	LIF-Niveaus	Abs.-Niveaus	Niveaus insgs.
<sup>86</sup> Sr <sup>88</sup> Sr	27	2	0	2
<sup>87</sup> Sr <sup>88</sup> Sr	9	1	0	1
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	2857	148	3835	3884
Insgesamt	2893	151	3835	3887

ein Vorteil der LIF-Spektroskopie, da sich hiermit deutlich bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse erreichen und so auch wesentlich schwächere Progressionen beobachten lassen, sobald man die genaue Anregungsfrequenz erst einmal gefunden hat.

Die Gründe dafür, dass oberhalb von  $v' = 22$  kein Niveau mehr beobachtet werden konnte, sind für beide Methoden unterschiedlicher Natur. Bei der LIF-Spektroskopie lag  $v' = 22$  an der Grenze des mit dem zuletzt verwendeten Laser noch mit optimalem Franck-Condon-Faktor anregbaren Bereiches. Eine weitere Suche nach höheren Vibrationsniveaus, bei der eventuell auch anderen Laserfarbstoffe hätten verwendet werden müssen, wurde nach ersten erfolglosen Versuchen aus Zeitgründen nicht weitergeführt. Bei der Absorptionsspektroskopie ist vermutlich die in [58] vorhergesagte vermiedene Kreuzung mit dem Zustand  $2^1\Pi$  dafür verantwortlich, dass die Extrapolation aus dem bisher bekannten Bereich heraus nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit möglich ist. Dadurch können die Linienintensitäten mit Franck-Condon-Faktoren für die höheren  $v'$  nicht mehr genügend gut vorhergesagt werden, um bei der Auswertung des Absorptionsspektrums mit der im Kapitel 4.2 beschriebenen Methode noch ein genügend gutes Signal- zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen.

Die Tabelle 5.3 gibt die genauen Zahlen der insgesamt beobachteten unterschiedlichen Niveaus, der durch Absorption beobachteten Niveaus und der durch LIF beobachteten Niveaus, sowie die Anzahl an Fluoreszenzlinien, aus denen die Energien der LIF-Niveaus gewonnen wurden, alles aufgeschlüsselt nach Isotopolog. Von den 148 beobachteten LIF-Niveaus des Hauptisotopologs <sup>88</sup>Sr<sub>2</sub> sind zwölf  $e$ -Niveaus, die restlichen 139 der 151 für alle Isotopologe insgesamt beobachteten LIF-Niveaus sind  $f$ -Niveaus. Von den 3835 beobachteten Absorptionniveaus sind 1770  $e$ -Niveaus und 2065  $f$ -Niveaus.

Die Zuordnung der Vibrationsquantenzahl  $v'$  ist hier genauso verlaufen, wie beim Zustand  $1^1\Sigma_u^{+1}$ . Auch hier hat eine erste Zuordnung anhand der Minima der Intensitätseinhüllenden zuerst zu einem falschen Ergebnis geführt, welches mit Hilfe von Franck-Condon-Faktor-Rechnungen korrigiert werden musste und am Ende durch gezielte Anregung eines Niveaus des Isotopologs <sup>86</sup>Sr<sup>88</sup>Sr endgültig bestätigt werden konnte.

<sup>1</sup>. adiabatischer Zustand des im vorherigen Unterabschnitts beschriebenen gekoppelten Systems

### 5.1.4 Der Zustand $2^1\Sigma_u^+$

Abbildung 5.4 zeigt die für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  beobachteten Niveaus, unterteilt nach den durch Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie und den durch Absorptionsspektroskopie beobachteten Niveaus. Für diesen elektronischen Zustand liegt der von allen angeregten elektronischen Zuständen mit Abstand umfangreichste Datensatz vor. Die große Zahl an Fluoreszenzniveaus ist, wie bereits im Kapitel 3.1.5 erwähnt, ein Nebenprodukt der aufwändigen Fluoreszenzmessungen am Zustand  $1^1\Pi_u$  im gleichen Frequenzbereich. Das Absorptionsspektrum für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  ist von allen Absorptionsspektren am besten auszuwerten gewesen, da dieser Zustand ähnlich schwach durch Störungen beeinflusst ist, wie der Zustand  $1^1\Pi_u$ , die Absorptionslinien im Vergleich zu diesem aber wesentlich stärker sind. So konnten auch für die schwächeren Isotopologe  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  für diesen elektronischen Zustand eine große Zahl an Absorptionsniveaus beobachtet werden.

Im unteren Diagramm von Abbildung 5.4, in dem die Ergebnisse der Absorptionmessungen dargestellt sind, kann man gut die stärksten lokalen Störungen erkennen und durch die verschiedenen Vibrationsbänder hindurch verfolgen. Diese sind als Lücken sichtbar, da gerade die am stärksten gestörten Niveaus nicht zugeordnet werden konnten. Der Grund hierfür ist, dass sowohl die Linienintensitäten als auch die genauen energetischen Positionen der Niveaus im Bereich der lokalen Störungen schlechter vorhergesagt werden können. Hierdurch ist die Intensität für diese Niveaus im vom Auswerteprogramm erzeugten Bild schwächer und auch liegen die Niveaus der stark gestörten  $J'$  hier nicht mehr auf einer gut verfolgbaren Linie.

Sehr auffällig ist besonders wieder im unteren Diagramm, dass unterhalb einer bei  $J' = 0$ ,  $v' = 23$  beginnenden und durch  $J' = 300$ ,  $v' = 39$  laufenden Geraden keine Niveaus mehr beobachtet werden konnten<sup>2</sup>. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Kopplung zum Zustand  $1^1\Pi_u$ , dessen entsprechende  $J'$  durch die von [58] vorhergesagte, vermiedene Kreuzung mit dem Zustand  $2^1\Pi_u$  beeinflusst sind. Diese vermiedene Kreuzung sorgt auf jeden Fall durch eine starke Vergrößerung der Rotationskonstante des Zustands  $1^1\Pi_u$ , die vorher nur etwas größer war als die des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ , und das Auftauchen weiterer anknüpfender Niveaus des Zustands  $2^1\Pi_u$  zu einer sehr hohen Dichte von lokalen Störungen, die sich auch schon an den Rändern dieses Bereiches beobachten lässt. Dazu kommen könnte auch noch Prädissoziation, da die innere Potentialwand des Zustands Aufgrund der vermiedenen Kreuzung die inneren Potentialwände von Triplettzuständen der tiefer gelegenen  $^3P$ - und  $^3D$ -Asymptoten kreuzen könnte und so mittelbar auch den Zustand  $2^1\Pi_u$  an diese anknüpfeln würde. Dafür sprechen würde, dass in diesem freien Niveaubereich auch keine Fluoreszenzniveaus beobachtet werden konnten<sup>3</sup>. Als mehr als ein Indiz für Prädissoziation kann man diese Tatsache aber nicht betrachten, da die Dichte an Fluoreszenzbeobachtungen oberhalb von  $v' = 22$  ohnehin sehr gering ist.

Tabelle 5.4 zeigt einen Überblick über die Anzahl der für die einzelnen Isotopologe beobachteten Fluoreszenzlinien und den daraus bekannten unterschied-

<sup>2</sup>Hiervon ausgenommen sind wenige hochangeregte Fluoreszenzniveaus ungefähr bei  $v' = 70$ , die aufgrund unsicherer  $v'$ -Zuordnung nicht mit eingezeichnet sind.

<sup>3</sup>Die in <sup>2</sup> erwähnten Niveaus liegen oberhalb der Asymptote  $^1S+^1D$ , zu der der Zustand  $1^1\Pi_u$  konvergiert, und können somit nicht mehr signifikant an diesen anknüpfeln, da der signifikante Franck-Condon-Überlapp mit dem Zustand  $1^1\Pi_u$  an den äußeren Umkehrpunkten der Wellenfunktionen stattfindet.

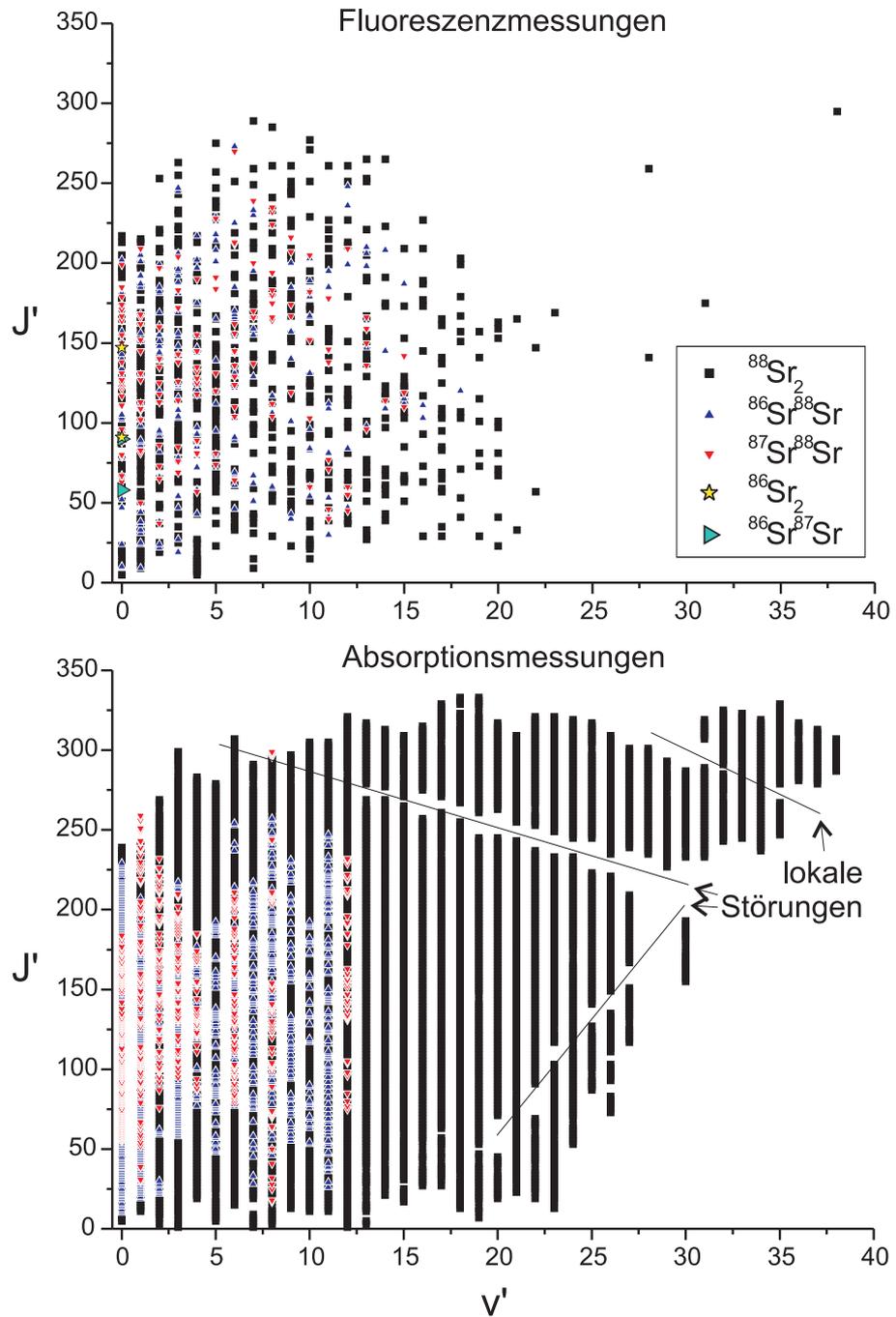


Abbildung 5.4: Die Rotationsvibrationsniveaus, die durch Absorptions- bzw. Laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie für die verschiedenen Isotopologe für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls Sr<sub>2</sub> beobachtet werden konnten.

Tabelle 5.4: Die Anzahl der aufgenommenen und zugeordneten Fluoreszenzlinien des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$  und die beobachteten unterschiedlichen Energieniveaus. Die Niveaus sind unterteilt nach ihrer Herkunft, Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF) oder Absorptionsmessung.

Isotopolog	Linien	LIF-Niveaus	Abs.-Niveaus	Niveaus insgs.
$^{86}\text{Sr}_2$	70	2	0	2
$^{86}\text{Sr}^{87}\text{Sr}$	42	2	0	2
$^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$	7885	223	1085	1202
$^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$	4567	143	460	567
$^{88}\text{Sr}_2$	34576	666	4097	4113
Insgesamt	47140	1036	5642	5886

lichen Energieniveaus, die im Absorptionsspektrum beobachteten Niveaus und die durch beide Methoden zusammen insgesamt bekannten Niveaus. Hier ist die auch besonders große Zahl an Niveaus der vier schwächeren Isotopologe zu erkennen, die hier die  $v'$ -Zuordnung durch einheitlich Potential- und Dunham-Koeffizienten-Beschreibungen ganz besonders sicher macht. Diese  $v'$ -Zuordnung war für den elektronischen Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  ohnehin besonders einfach durchzuführen, da dies der einzige der beobachteten Singulett-Zustände ist, bei dem das Abzählen der Wellenfunktionsknotenpunkte, die in der Intensitätseinhüllenden der Linien einer Fluoreszenzprogression zu erkennen sind, zum richtigen Ergebnis führt. Zudem war diese Zuordnung für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  schon in [121] richtig angegeben, von wo sie daher direkt übernommen worden ist, bevor sie durch die neuen Ergebnisse dieser Arbeit endgültig verifiziert werden konnte.

## 5.2 LiRb

### 5.2.1 Der Grundzustand $X^1\Sigma^+$

Die für den Grundzustand des LiRb Moleküls beobachteten Niveaus sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Hier ist gut zu sehen, dass auch für dieses Molekül ein sehr dichter Grundzustandsdatensatz im Bereich der Vibrationsniveaus von  $v'' = 0$  bis 45 gewonnen werden konnte. Neben dem Hauptisotopolog  $^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$  konnte auch für das etwas seltenere Isotopolog  $^7\text{Li}^{87}\text{Rb}$  genügend Informationen gesammelt werden, als dass man für dieses Isotopolog alleine im genannten Niveaubereich schon eine recht gut Potentialbeschreibung erzeugen könnte. Auch für die beiden deutlich selteneren  $^6\text{Li}$  enthaltenen Isotopologe konnten noch Energieinformationen für viele Niveaus aus den Fluoreszenzspektren extrahiert werden. Ein Überblick über die Anzahl der insgesamt beobachteten unterschiedlichen Rotationsvibrationsniveaus ist in Tabelle 5.5 zu finden.

Die Rotations- und Vibrationszuordnung wurde zuerst anhand der *ab initio* Arbeit [133] durchgeführt und dann später mit Hilfe eigener Potentialbeschreibungen verifiziert, die eine gemeinsame und genaue Beschreibung der großen Anzahl an Niveaus von allen Isotopologen liefert.

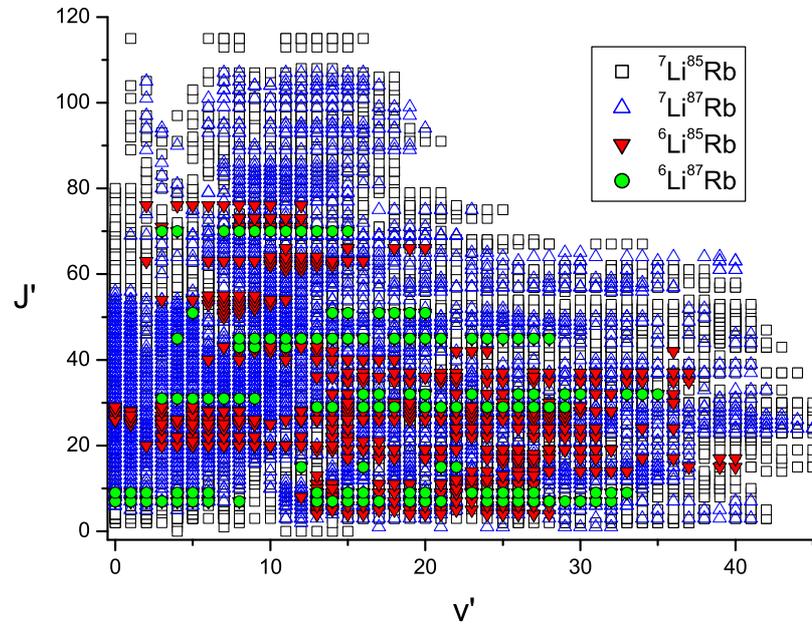


Abbildung 5.5: Die für die verschiedenen Isotopologe des Moleküls LiRb beobachteten Energieniveaus des elektronischen Grundzustands  $X^1\Sigma^+$ .

Tabelle 5.5: Überblick über die Anzahl der für die verschiedenen Isotopologe des Moleküls LiRb beobachteten Fluoreszenzlinien und die unterschiedlichen daraus bekannten Niveaus des Grundzustands  $X^1\Sigma^+$  zusammen mit der relativen Häufigkeit der Isotopologe.

Isotopolog	Häufigkeit	Linien	Niveaus
$^6\text{Li}^{85}\text{Rb}$	5,48%	592	457
$^6\text{Li}^{87}\text{Rb}$	2,11%	145	122
$^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$	66,69%	21625	2916
$^7\text{Li}^{87}\text{Rb}$	25,72%	3900	1667
Insgesamt	100,00%	26262	5162

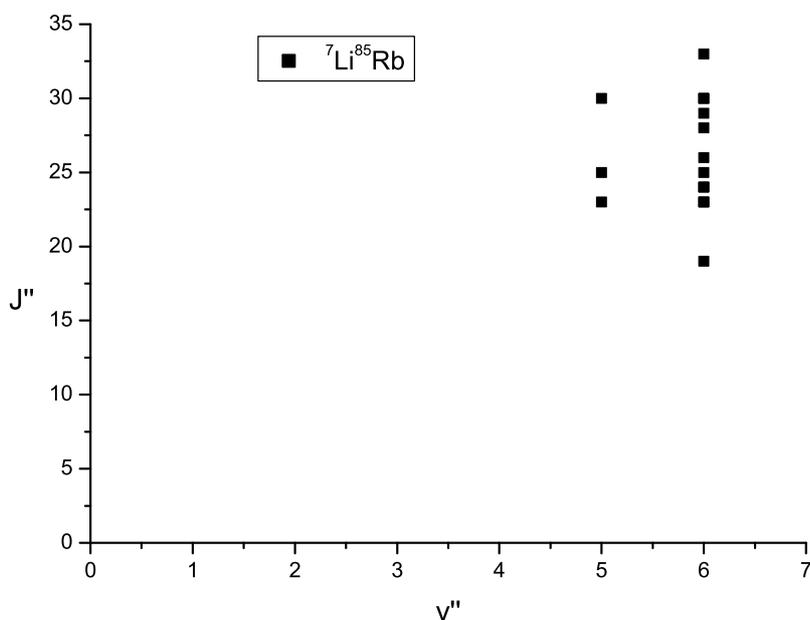
5.2.2 Der Triplet-Grundzustand  $a^3\Sigma^+$ 

Abbildung 5.6: Die wenigen Rotationsvibrationsniveaus, die für den Zustand  $a^3\Sigma^+$  beobachtet wurden.

Abbildung 5.6 zeigt die wenigen nur für das Hauptisotopolog  $^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$  beobachteten Niveaus. Wie man leicht nachzählen kann, wurden Linien zu genau zwölf unterschiedlichen Niveaus von nur zwei unterschiedlichen Vibrationsbanden in den Spektren gefunden. Von diesen Niveaus wurden zwei Niveaus von unterschiedlichen angeregten Vibrationsniveaus des Zustands  $B^1\Pi$  aus beobachtet und eines vom gleichen oberen Niveau aus in zwei unterschiedlichen Spektren, so dass insgesamt 15 Linien des elektronischen Übergangs  $B^1\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$  aufgezeichnet wurden.

Die Rotationszuordnung der Niveaus konnte über den Zustand  $B^1\Pi$  vom Grundzustand übernommen werden, da zusammen mit den Linien des Übergangs  $B^1\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$  immer auch die zugehörige Progression des Übergangs  $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  beobachtet werden konnte. Die Vibrationszuordnung wurde mangels besserer Alternativen anhand der *ab initio* Arbeit [133] durchgeführt. Ein später durchgeführter gemeinsamer Potentialfit beider Grundzustandspotentiale, die mit Hilfe durch andere Gruppen beobachteter Feshbach-Resonanzen der Isotopologe  $^6\text{Li}^{87}\text{Rb}$ [138] und  $^7\text{Li}^{87}\text{Rb}$ [139] aneinander gekoppelt wurden, hat diese Zuordnung dann aber etwas stärker abgesichert.

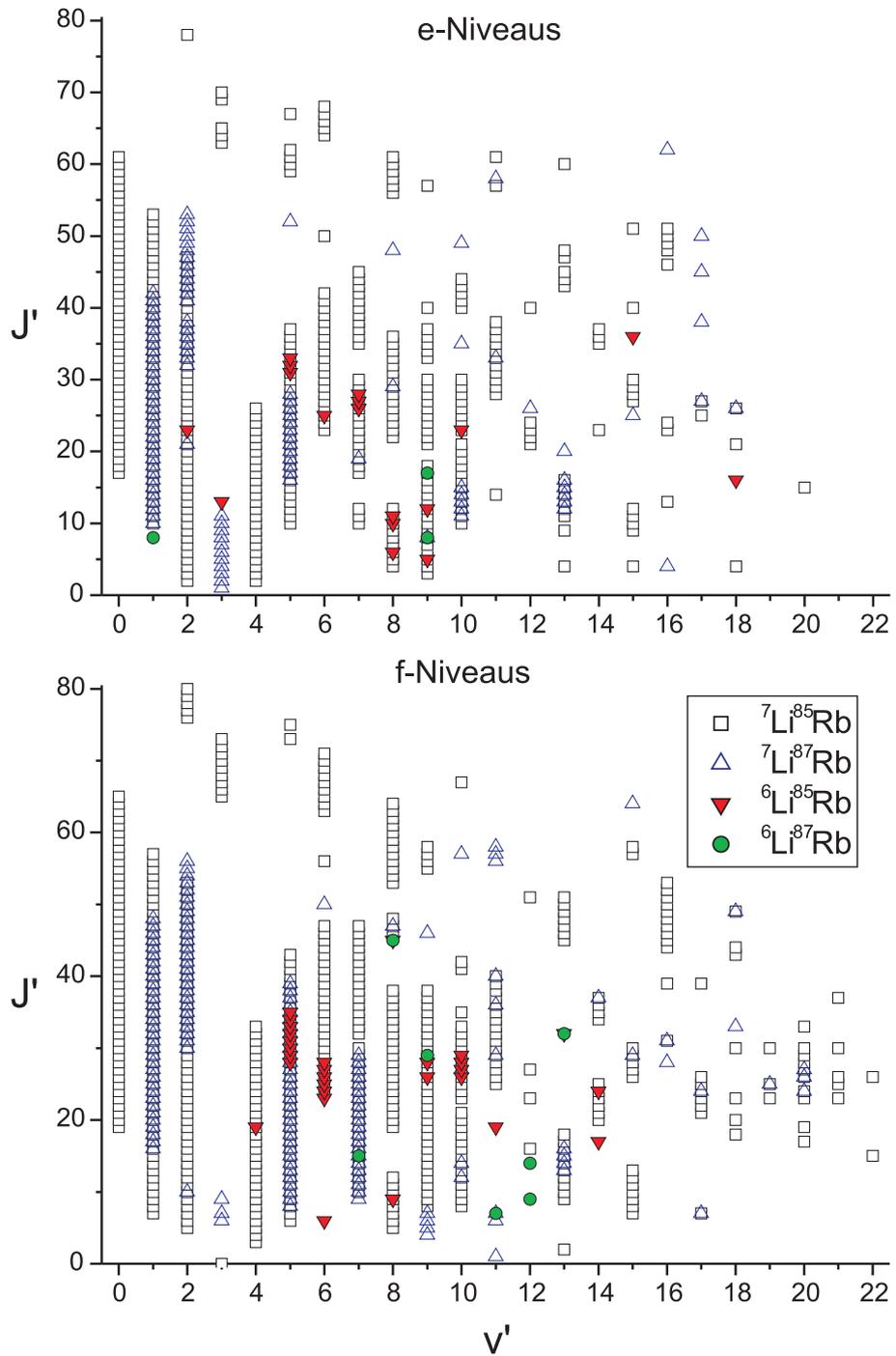


Abbildung 5.7: Die für den Zustand  $B^1\Pi$  für die verschiedenen Isotopologe beobachteten Rotationsvibrationsniveaus unterteilt nach Niveaus mit  $e$ - und  $f$ -Symmetrie.

### 5.2.3 Der Zustand B<sup>1</sup>Π

In Abbildung 5.7 sind, unterteilt in *e*- und *f*-Niveaus, die Rotationsvibrationsniveaus des elektronischen Zustands B<sup>1</sup>Π dargestellt, zu denen in den aufgenommenen Spektren Progressionen der verschiedenen Isotopologe des Moleküls LiRb zugeordnet werden konnten. Man kann hier gut viele einzelne Abschnitte von Vibrationsbanden erkennen, deren energetische Positionen jeweils aus den Stoßsatelliten einer einzelnen Laseranregung gewonnen werden konnten. Durch diese Stoßsatelliten konnte schnell ein großer Datensatz für den Zustand B<sup>1</sup>Π im Bereich bis  $v' = 22$  gesammelt werden, der vor allem im Bereich von  $v' = 0$  bis  $v' = 10$  besonders dicht ist. In Tabelle 5.6 ist die Übersicht über die Anzahlen der für die verschiedenen Isotopologe und Symmetrien gesammelten Niveaus zusammengestellt. Wie man sehen kann, wurden auch für diesen elektronischen Zustand über 1100 unterschiedliche Niveaus beobachtet.

Tabelle 5.6: Die Anzahl der für die verschiedenen Isotopologe des Moleküls LiRb für den elektronischen Zustand B<sup>1</sup>Π beobachteten Fluoreszenzlinien und die Anzahl der unterschiedlichen Niveaus mit *e*- und *f*-Symmetrie, deren energetischen Positionen daraus berechnet werden konnten, zusammen mit den relativen Häufigkeiten der Isotopologe.

Isotopolog	Häufigkeit	Linien	<i>e</i> -Niveaus	<i>f</i> -Niveaus
<sup>6</sup> Li <sup>85</sup> Rb	5,48%	431	13	25
<sup>6</sup> Li <sup>87</sup> Rb	2,11%	109	2	6
<sup>7</sup> Li <sup>85</sup> Rb	66,69%	16359	391	489
<sup>7</sup> Li <sup>87</sup> Rb	25,72%	2532	95	140
Insgesamt	100,00%	19431	501	660

Die Vibrationszuordnung für diesen elektronischen Zustand war sehr einfach und schnell durchgeführt, da man hier an den Intensitätseinhüllenden der entsprechenden Progressionen wieder gut die Knotenpunkte der Vibrationswellenfunktionen erkennen kann. Diese erste auf diesem Wege durchgeführte Zuordnung der Quantenzahl  $v'$  konnte durch die nicht geringe Zahl an Niveaus der Nebenisotopologe verifiziert werden, welche sich durch die gleichen Potentiale beschreiben lassen, wie die des Hauptisotopologs <sup>7</sup>Li<sup>85</sup>Rb.

### 5.2.4 Der Zustand D<sup>1</sup>Π

Die für den elektronischen Zustand D<sup>1</sup>Π für die einzelnen Isotopologe beobachteten Rotationsvibrationsniveaus sind, wieder unterteilt nach *e*- und *f*-Symmetrie, dargestellt in Abbildung 5.8. Die Anzahlen der unterschiedlichen Niveaus sind zusammen mit den Anzahlen der dafür zugeordneten Fluoreszenzlinien und den relativen Häufigkeiten der einzelnen Isotopologe zu finden in Tabelle 5.7. Wie man an Abbildung und Tabelle erkennen kann, wurden für den D-Zustand im Vergleich zum B-Zustand deutlich weniger Niveaus in einem kleineren Vibrationsquantenzahlbereich beobachtet. Der Grund hierfür ist nicht etwa, dass die Übergänge zum D-Zustand schwächer wären, als die vom Grundzustand zum B-Zustand, in Abbildung 5.8 sind ja bei den unteren  $v'$  auch wieder Stoßsatellitenbanden zu erkennen, wie sie nur bei starken Progressionen auftreten. Viel-

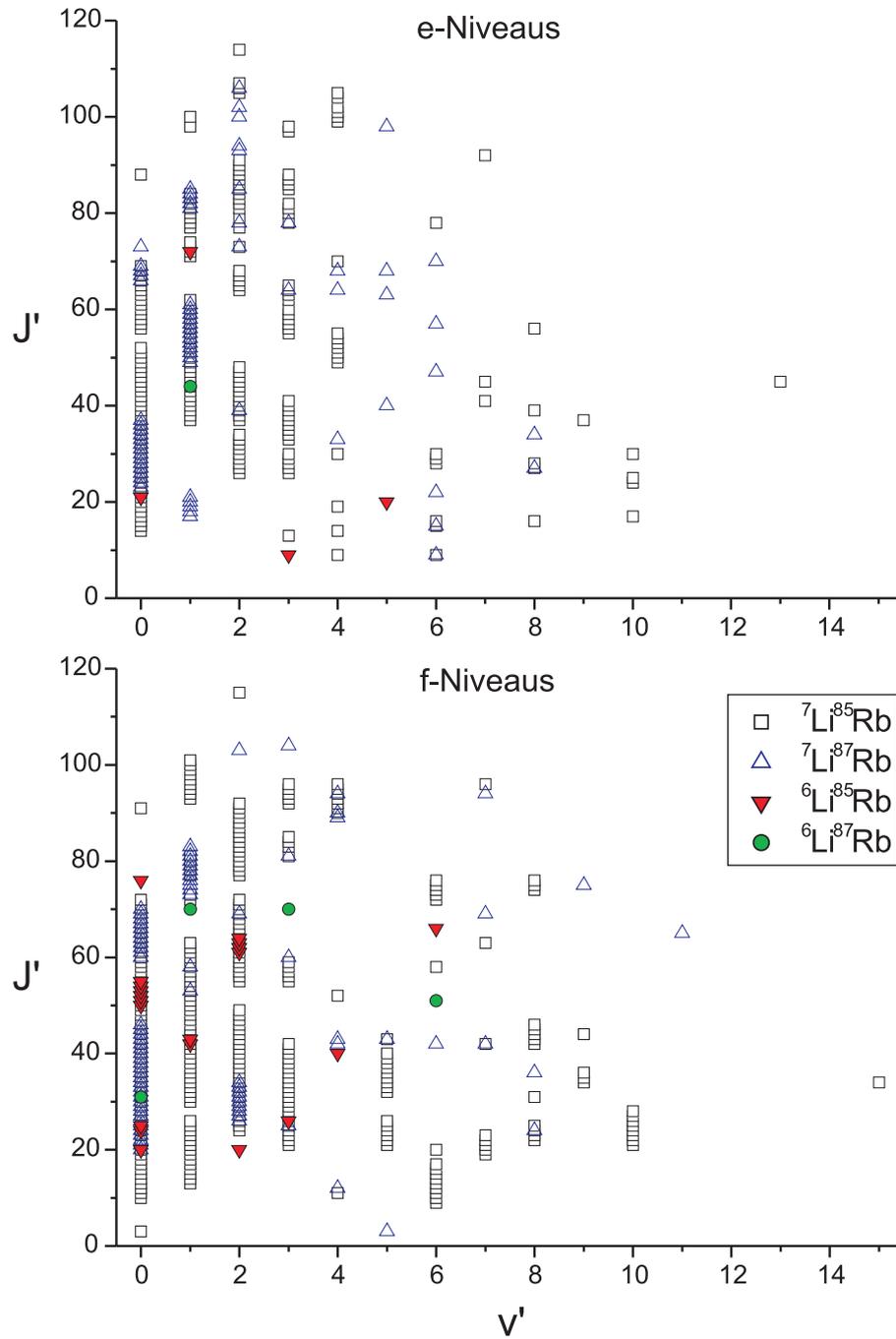


Abbildung 5.8: Die nach  $e$ - und  $f$ -Symmetrie unterteilten und für die verschiedenen Isotopologe des Moleküls LiRb beobachteten Energieniveaus des elektronischen Zustands  $D^1\Pi$ .

Tabelle 5.7: Überblick über die Anzahl der für die verschiedenen Isotopologe des Moleküls LiRb beobachteten Fluoreszenzlinien des Übergangs  $X^1\Sigma_u^+ \rightarrow D^1\Pi$  und die unterschiedlichen daraus bekannten  $e$ - und  $f$ -Niveaus des elektronischen Zustands  $D^1\Pi$  zusammen mit der relativen Häufigkeit der Isotopologe.

Isotopolog	Häufigkeit	Linien	e-Niveaus	f-Niveaus
$^6\text{Li}^{85}\text{Rb}$	5,48%	161	4	20
$^6\text{Li}^{87}\text{Rb}$	2,11%	36	1	4
$^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$	66,69%	5266	148	299
$^7\text{Li}^{87}\text{Rb}$	25,72%	1368	60	80
Insgesamt	100,00%	6831	213	403

mehr wurde zur Untersuchung dieses elektronischen Zustandes deutlich weniger Zeit investiert, als für die Untersuchung des B- Zustands. Das primäre Ziel bei der Untersuchung des Moleküls LiRb war die Untersuchung des Grundzustands  $X^1\Sigma^+$  und die des Triplett-Grundzustands  $a^3\Sigma^+$ . Für diese Untersuchungen hat sich der B-Zustand als wesentlich besser geeignet gezeigt, als der D-Zustand. Zudem waren gerade die etwas höheren  $v'$  mit den zum Zeitpunkt der Messung zur Verfügung stehenden Farbstofflasern schlechter zu erreichen.

Die Zuordnung der Vibrationsquantenzahl  $v'$  ist für den Zustand  $D^1\Pi$  auf die gleiche Weise erfolgt, wie für den Zustand  $B^1\Pi$ .

### 5.3 LiCa

Die für das Molekül LiCa beobachteten Niveaus kann man in Abbildung 5.9 für den Grundzustand  $X^2\Sigma^+$  und in Abbildung 5.10 für den angeregten Zustand  $4^2\Sigma^+$  betrachten. Wie man in beiden Abbildungen sehen kann, konnte auch für dieses Molekül für den Grundzustand und die untersten Vibrationsbanden des angeregten Zustands ein sehr dichter Datensatz generiert werden. Es fällt aber auf, dass nicht für alle Progressionen eine Zuordnung in Feinstrukturkomponenten  $F_1/F_2$  gefunden werden konnte. Bei diesen handelt es sich zum einen um recht kurze Progressionen des Hauptisotopologs  $^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$ , die zu höheren  $v'$  des angeregten Zustands gehören, und einer Progression des Isotopologs  $^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$ . Durchgeführt werden konnte die Zuordnung der Feinstrukturquantenzahl im wesentlichen durch Unterschiede in den effektiven Vibrationskonstanten des Grundzustands für  $F_1$  und  $F_2$  und einer für die niedrigen  $v'$  des angeregten Zustands nicht verschwindenden Summe der Feinstrukturaufspaltungen beider elektronischer Zustände. Die Unterschiede in den effektiven Vibrationskonstanten sind allerdings so klein, dass sie nur für lange Progressionen in den Linienabständen sichtbar werden. Zudem tendiert die Summe der Feinstrukturaufspaltungen beider elektronischen Zustände für die etwas höheren  $v'$  des angeregten Zustands gegen null. Dadurch passen kurze Progressionen fast gleich gut zu den für  $F_1$  oder  $F_2$  gerechneten Niveausystemen, so dass eine Zuordnung hier nicht eindeutig ist. Die zu  $^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  beobachtete Progression ist mit ihren drei Doublets zwar lang genug, dass die Zuordnung zu den  $v$ - und  $J$ -Quantenzahlen eindeutig sein sollte, aber doch viel zu kurz, um aus den effektiven Vibrationskonstanten mit Hilfe des Grundzustandspotentials die Fe-

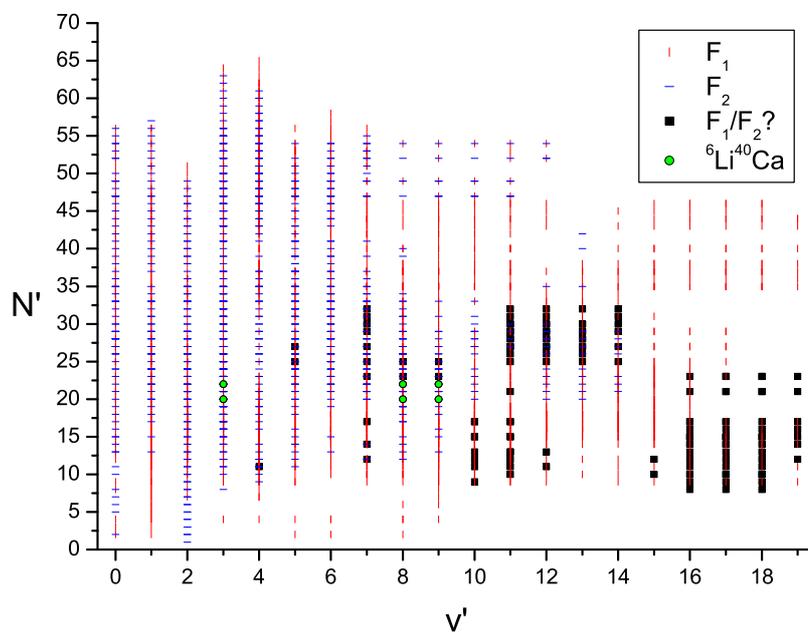


Abbildung 5.9: Die Rotationsvibrationsniveaus, die für die beiden Feinstrukturkomponenten des elektronischen Grundzustands  $X^2\Sigma^+$  des Moleküls LiCa beobachtet werden konnten. Die in der Legende mit „ $F_1/F_2$ ?“ markierten Niveaus gehören alle zum Hauptisotopolog  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$ , für die für das Isotopolog  ${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  beobachteten Niveaus konnte aufgrund ihrer zu geringen Anzahl keine Feinstrukturzuordnung durchgeführt werden.

instrukturquantenzahl bestimmen zu können. Zudem fehlt hier der Vergleich zu einer Progression der entsprechenden anderen Feinstrukturkomponente. Das zugehörige Niveau des angeregten Zustands liegt mit  $v' = 5$  zwar noch in dem Bereich, in dem für  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  für fast alle Progressionen die Zuordnung in  $F_1/F_2$  bestimmt werden konnten, allerdings lassen sich aus den für  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  berechneten Potentialen die Niveaus für  ${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  nicht mit genügend kleiner Unsicherheit berechnen, um diese Zuordnung einfach auf das andere Isotopolog zu übertragen. Aus den Erfahrungen mit anderen Lithium enthaltenden Molekülen einschließlich LiRb (siehe Kapitel 6.2) ist bekannt, dass wohl mit einer Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung zu rechnen ist, deren genaue Größe für LiCa noch völlig unbekannt ist.

Aus dem Niveausystem des Grundzustands konnten insgesamt 1438 unterschiedliche Niveaus beobachtet werden, von denen 1432 zum Hauptisotopolog  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  und 6 zum Isotopolog  ${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  gehören. Von den 1432 zum Hauptisotopolog gehörenden Niveaus konnten 762 zur Feinstrukturkomponente  $F_1$  und 460 zur Feinstrukturkomponente  $F_2$  zugeordnet werden, während für die restlichen 208 keine eindeutige Feinstrukturzuordnung gefunden werden konnte. Aus

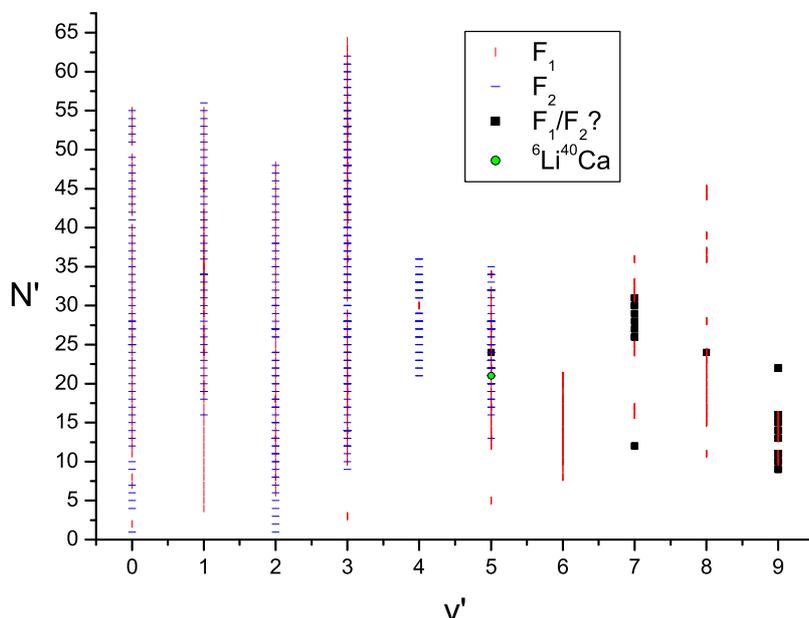


Abbildung 5.10: Die für die beiden Feinstrukturkomponenten des Zustands  $4^2\Sigma^+$  des Moleküls LiCa beobachteten Rotations- und Vibrationsniveaus. Die Niveaus des Hauptisotopologs  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  sind in der Legende mit „ $F_1/F_2$ ?“ angegeben, für die Niveaus des Isotopologs  ${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  konnte keine Zuordnung zu Feinstrukturkomponenten  $F_1/F_2$  durchgeführt werden.

der Menge der Rotationsvibrationsniveaus des angeregten Zustands  $4^2\Sigma^+$  konnten insgesamt 506 unterschiedliche Niveaus beobachtet werden, von denen 505 zum Hauptisotopolog und nur eins zum Isotopolog  ${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  gehören. Von den 505 Niveaus des Hauptisotopologs konnten 265 zur Feinstrukturkomponente  $F_1$  und 201 zu Feinstrukturkomponente  $F_2$  zugeordnet werden. Die Gesamtanzahl der zugeordneten Linien des elektronischen Übergangs  $4^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  beträgt 4084.

Die Zuordnung der Rotations- und Vibrationsquantenzahlen beider elektronischer Zustände wurde zuerst aus der Arbeit [134] übernommen und konnte dann durch Potentialfits mit anschließenden Franck-Condon-Faktor-Rechnungen verifiziert werden, wobei ein Vergleich von gerechneten und beobachteten Linienintensitäten auch die Zuordnungen der Vibrationsquantenzahlen  $v'$  und  $v''$  bestätigte. Die Beobachtung der einen Progression des Isotopologs  ${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$ , deren Übergangsfrequenzen und Linienintensitäten gut zu den Potentialrechnungen passen, geben dieser Zuordnung noch zusätzliche Sicherheit.

## 5.4 Genauigkeit

Bei den verwendeten Versuchsaufbauten gibt es im Wesentlichen zwei Fehlerquellen, zum einen die Messunsicherheiten des Fourier-Spektrometers und zum anderen den Doppler-Effekt. Die spezifizierte Genauigkeit des Fourier-Spektrometers beträgt  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  für Absolutfrequenzen und  $0,001 \text{ cm}^{-1}$  für Frequenzdifferenzen innerhalb eines Spektrums. Der Doppler-Effekt sorgt für eine Verbreiterung der Absorptionslinien, die für die Fluoreszenzspektren bei einer Laseranregung, die nicht im Zentrum des Doppler-Profiles erfolgt, als Doppler-Verschiebung zu einer Verschiebung der Linienfrequenzen führt. Für die im Zuge dieser Arbeit am häufigsten aufgenommenen Fluoreszenzspektren fließen beide Fehlerquellen aufgrund der Vielzahl der für jedes Molekül aufgenommenen Spektren und durchgeführten Laseranregungen beim Fitten von Dunham-Koeffizientensätzen und Potentialbeschreibungen im Wesentlichen in die statistische Messunsicherheit der Linien ein.

Für Termenergien angeregter elektronischer Zustände wurde in den meisten Fällen eine Genauigkeit von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  angenommen, wie sie für das Fourier-Spektrometer für Absolutfrequenzen spezifiziert ist. Dies wurde getan, obwohl die Doppler-Verbreiterung in der Regel deutlich größer war, zum Beispiel für  $\text{Sr}_2$  bei der verwendeten Temperatur von  $950^\circ\text{C}$  und einer Linienfrequenz von  $18000 \text{ cm}^{-1}$   $0,04 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Der Grund hierfür ist, dass die große Masse der im Zuge dieser Arbeit gewonnenen Termenergien von Linien aus Laseranregungen nahe dem Zentrum des Doppler-Profiles stammt. In vielen Fällen wurde dies durch gezielte Optimierung der Anregungsfrequenz erreicht, aber auch die große Masse der aus Zufallsanregungen gewonnenen Termenergien stammt aus Anregungen mit nur wenig Doppler-Verschiebung. Bei Molekülen, bei denen die erzielte Fluoreszenzintensität recht schwach war, wie z.B. bei  $\text{Sr}_2$ , ist die Fluoreszenz nur bei einer Anregung nahe dem Zentrum des Doppler-Profiles stark genug, um detektiert werden zu können. Bei Molekülen mit stärkerer Fluoreszenz, wie zum Beispiel  $\text{LiRb}$ , stammt die große Masse der gesammelten Termenergien aus Stoßsatelliten. Diese werden nur in großer Zahl sichtbar, wenn die Hauptlinien aufgrund effektiver Laseranregung im Zentrum des Doppler-Profiles sehr stark sind.

Für die zur Untersuchung der elektronischen Grundzustände der Moleküle verwendeten Linienfrequenzen spielt die Unsicherheit des Spektrometers für Absolutfrequenzen keine Rolle, da für die Bestimmung der Grundzustandspotentiale nur die Differenzen der Frequenzen der Linien einer Progression verwendet werden. Als Unsicherheit wurde daher ein aus Erfahrungswerten abgeschätztes Zehntel der bei der Messung des Spektrums verwendeten Auflösung verwendet, typischer Weise  $0,005 \text{ cm}^{-1}$ . Da die Doppler-Verschiebung proportional zur Linienfrequenz ist, ist die Doppler-Verschiebung der Differenzfrequenzen auch proportional zu den im Vergleich zur absoluten Linienfrequenz viel kleineren Frequenzdifferenzen und dürfte damit auch hier zu keiner Vergrößerung der Unsicherheiten führen.

Gegenüber den Fluoreszenzspektren haben die Absorptionsspektren den Vorteil, dass es hier nicht nur keine Doppler-Verschiebung der Linien gibt, sondern dass im Spektrum in der Regel auch enthaltene Atomlinien über einen Vergleich ihrer Frequenzen mit Literaturwerten eine Möglichkeit der Bestimmung der systematischen Verschiebung der Frequenzen des Spektrums bieten. Auf diese Weise kann die Unsicherheit der Absorptionslinien nach dem heraus rechnen

dieser Frequenzverschiebung dann auch hier auf ein Zehntel der Auflösung des Spektrums reduziert werden. Genau dies soll nun im Folgenden am Beispiel der beiden für das Sr<sub>2</sub> Molekül aufgenommenen und in den Abbildungen 3.5 und 3.6 auf den Seiten 52 und 53 gezeigten Absorptionsspektren getestet werden.

Tabelle 5.8: Vergleich von im Absorptionsspektrum aus Abbildung 3.5 beobachteten Atomlinien mit Literaturwerten als Beispiel für die im Rahmen dieser Arbeit erreichte Messgenauigkeit. Die Übergangsfrequenzen sind angegeben in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>), die Unsicherheiten der eigenen Ergebnisse berücksichtigen nur die statistische Messgenauigkeit.

Übergang	gemessen	Literaturwert	Differenz
Kalium D <sub>1</sub>	12985,177(5)	12985,1851949(21)[140]	-0,009(5)
Kalium D <sub>2</sub>	13042,897(10)	13042,8954964(40)[140]	0,001(10)
Ca 4 <sup>1</sup> S <sub>0</sub> → 4 <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	15210,063(3)	15210,0637733231(38)[141]	-0,001(3)
Sr 5 <sup>1</sup> S <sub>0</sub> → 4 <sup>1</sup> D <sub>2</sub>	20149,678(3)	20149,685(3)[124]	-0,007(4)
Sr 5 <sup>3</sup> P <sub>0</sub> → 6 <sup>3</sup> S <sub>1</sub>	14721,271(3)	14721,27599(2)[124]	-0,005(3)
Sr 5 <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → 6 <sup>3</sup> S <sub>1</sub>	14534,438(3)	14534,44493(2)[124]	-0,007(3)
Sr 5 <sup>3</sup> P <sub>2</sub> → 6 <sup>3</sup> S <sub>1</sub>	14140,228(3)	14140,228(16)[124]	0,000(17)
Sr 5 <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → 5 <sup>3</sup> D <sub>2</sub>	20517,640(5)	20517,655(4)[124]	-0,015(7)
Sr 5 <sup>3</sup> P <sub>2</sub> → 5 <sup>3</sup> D <sub>3</sub>	20146,481(5)	20146,487694(67)[142]	-0,007(5)
Sr 5 <sup>3</sup> P <sub>2</sub> → (5p <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> P <sub>2</sub>	20776,090(5)	20776,092(9)[124]	-0,002(10)

Tabelle 5.9: Linien des Strontium Atoms aus dem Absorptionsspektrum in Abbildung 3.6 im Vergleich mit Literaturwerten, Übergangsfrequenzen in cm<sup>-1</sup>. Die Unsicherheiten der eigenen Messergebnisse geben nur die statistische Unsicherheit an, nicht aber die systematische Verschiebung aller Linien.

Übergang	gemessen	Literaturwert	Differenz
5 <sup>1</sup> S <sub>0</sub> → 4 <sup>1</sup> D <sub>2</sub>	20149,669(3)	20149,685(3)[124]	-0,016(4)
5 <sup>3</sup> P <sub>0</sub> → 5 <sup>3</sup> D <sub>1</sub>	20689,393(3)	20689,401(7)[124]	-0,008(8)
5 <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → 5 <sup>3</sup> D <sub>1</sub>	20502,563(3)	20502,574(8)[124]	-0,011(8)
5 <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → 5 <sup>3</sup> D <sub>2</sub>	20517,637(3)	20517,655(4)[124]	-0,018(5)
5 <sup>3</sup> P <sub>2</sub> → 5 <sup>3</sup> D <sub>2</sub>	20123,430(3)	20123,450164(67)[142]	-0,020(3)
5 <sup>3</sup> P <sub>2</sub> → 5 <sup>3</sup> D <sub>3</sub>	20146,466(3)	20146,487694(67)[142]	-0,022(3)
5 <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → (5p <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> P <sub>0</sub>	20689,071(3)	20689,108(19)[124]	-0,037(19)
5 <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → (5p <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	20895,757(3)	20895,771(6)[124]	-0,014(7)
5 <sup>3</sup> P <sub>2</sub> → (5p <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	20501,548(3)	20501,560(6)[124]	-0,012(7)
5 <sup>3</sup> P <sub>2</sub> → (5p <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> P <sub>2</sub>	20776,075(3)	20776,092(9)[124]	-0,017(9)

Die Tabellen 5.8 und 5.9 zeigen den Vergleich von einigen in den Spektren beobachteten Atomlinien, deren genaue Frequenzen sich gut bestimmen ließen. Als Unsicherheit für die gemessenen Linienfrequenzen wurde für die meisten Linien das als erreichbar angenommene, die systematische Verschiebung der Linien des jeweiligen Spektrums vernachlässigende, Zehntel der Auflösung des Spektrums verwendet. Die Linien, die in Tabelle 5.8 eine höhere Unsicherheit erhalten haben, wurden im entsprechenden Spektrum nur mit einem sehr schwachen Signal-zu-Rausch-Verhältnis gemessen. Die meisten der aus [124] entnommenen Übergangsfrequenzen wurden durch Subtraktion von dort angegebenen

#### 5.4. Genauigkeit

---

Termenergien entsprechender Niveaus berechnet, die Unsicherheit der entsprechenden Übergangsfrequenz  $s$  in diesen Fällen aus den Unsicherheiten  $s_1$  und  $s_2$  der beiden Energieniveaus gemäß der folgenden Formel:

$$s = \sqrt{s_1^2 + s_2^2} \quad (5.1)$$

Auf die gleiche Weise wurden auch die Unsicherheiten der Frequenzdifferenzen aus den Unsicherheiten des eigenen Messwertes und des Literaturwertes berechnet. Als gewichteten Mittelwert dieser Differenzen berechnet erhält man für das Spektrum aus Abbildung 3.5 eine Frequenzverschiebung von  $-0,005 \text{ cm}^{-1}$  und für das Spektrum aus Abbildung 3.6 eine Frequenzverschiebung von  $-0,018 \text{ cm}^{-1}$ . Wenn man jeweils die entsprechende Frequenzverschiebung von den gemessenen Linienfrequenzen in den Tabellen subtrahiert und dann die Differenzen neu berechnet, kann man gemäß der Formel

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N \frac{\Delta_n^2}{s_n^2}} \quad (5.2)$$

die gewichtete Standardabweichung  $\sigma$  der Messwerte aus den Differenzen  $\Delta_n$  berechnen. Hierbei erhält man für die Messwerte aus Tabelle 5.8 den Wert  $\sigma = 0,81$  und für die Messwerte aus 5.9  $\sigma = 0,87$ . Die Tatsache, dass beide  $\sigma$  kleiner als 1 sind, ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Unsicherheiten von meistens  $0,003 \text{ cm}^{-1}$  nicht zu groß gewählt worden sind.

Bei dem für die Auswertung der  $\text{Sr}_2$ -Linien in den beiden Absorptionsspektren verwendeten und in Kapitel 4.2 beschriebenen Verfahren werden viele einzelne Absorptionslinien übereinander addiert, wobei zuerst die Datenpunktdichte des Spektrums deutlich erhöht wird. Man sollte annehmen, dass hierbei die als statistische Abweichung auftauchende Unsicherheit in der Bestimmung der Frequenzen der einzelnen Linien zu einem erheblichen Teil heraus gemittelt wird und so die Unsicherheit der resultierenden Termenergie noch einmal deutlich unter der der einzelnen Linienfrequenzen von hier  $0,003 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Leider aber ist die Intensität der  $\text{Sr}_2$ -Absorptionen so schwach und der Überlapp unter den einzelnen Linien so stark, dass auch die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der Niveaus in den vom Programm erzeugten Bildern immer noch so gering sind, dass die resultierenden Termenergien leider nur mit einer Genauigkeit von  $0,02$  bis  $0,04 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden können.

# Kapitel 6

## Ergebnisse

### 6.1 Sr<sub>2</sub>

#### 6.1.1 Der Grundzustand X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>

Das in Tabelle 6.1 dargestellte Potential beschreibt alle 67000 Beobachtungen mit einer gewichteten Standardabweichung  $\sigma = 0,71$  und damit die einzelnen Fluoreszenzlinien bzw. Photoassoziationsniveaus im Mittel wesentlich besser als die jeweils angesetzte Messunsicherheit. Da im Zuge dieser Arbeit insgesamt über 90% aller für das Hauptisotopolog <sup>88</sup>Sr<sub>2</sub> existierender Rotationsvibrationsniveaus beobachtet werden konnten, für fast alle der beobachteten Niveaus Beobachtungen von einer Genauigkeit von mindestens 0,005 cm<sup>-1</sup> vorliegen und, wie man auch in Abbildung 5.1 auf Seite 87 gut sehen kann, der gesamte Energiebereich des Potentials sehr gut abgedeckt wird, kann man davon ausgehen, dass auch die Interpolation in die kleinen für das Hauptisotopolog noch un beobachteten Bereiche mit einer Genauigkeit von etwa 0,005 cm<sup>-1</sup> gelingt. Da die Koeffizienten zur Korrektur der Born-Oppenheimer-Näherung  $v_1$  und  $v_2$  nur zur gemeinsamen Beschreibung der später in Tabelle 6.3 behandelten, noch einmal wesentlich präziser gemessenen Photoassoziationsniveaus notwendig sind, lässt sich dies auch auf die anderen Isotopologe ausweiten. Zur Beschreibung der ebenfalls sehr zahlreich beobachteten Fluoreszenzniveaus der Isotopologe <sup>86</sup>Sr<sup>88</sup>Sr und <sup>87</sup>Sr<sup>88</sup>Sr, die, wie wieder in Abbildung 5.1 zu sehen, auch einen sehr großen Potentialbereich abdecken, sind genauso wie für die Beschreibung der Beobachtungen der Isotopologe <sup>86</sup>Sr<sub>2</sub> und <sup>86</sup>Sr<sup>87</sup>Sr keine solchen Korrekturen notwendig. Ich wage daher zu behaupten, dass das Potential in Tabelle 6.1 alle für das Molekül Sr<sub>2</sub> überhaupt vorhandenen Rotationsvibrationsniveaus mindestens mit einer Genauigkeit von etwa 0,005 cm<sup>-1</sup> beschreibt.

Um diese Niveauenergien zu berechnen, kann man die Potentialfunktion aus den Koeffizienten in Tabelle 6.1 unter Verwendung der Gleichungen (2.11-2.14) auf Seite 17 rekonstruieren und die isotopologenabhängige Born-Oppenheimer-Korrekturfunktion über Gleichung (2.71) auf Seite 37. Wenn man jetzt die Summe dieser beiden Funktionen als  $V(R)$  verwendet, kann man durch numerisches Lösen der Schrödinger-Gleichung (2.10) die einzelnen Energieniveaus zusammen mit den zugehörigen Wellenfunktionen berechnen.

Für alle Leser, die nur die Energieniveaus benötigen und dafür keine Schrödinger-Gleichung lösen wollen, habe ich den in Tabelle 6.2 dargestellten Satz

Tabelle 6.1: Analytisches Potential mit 15 Koeffizienten für den elektronischen Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  des Moleküls Sr<sub>2</sub> mit zwei Gliedern zur Korrektur der Born-Oppenheimer-Näherung. Als Energiereferenzpunkt wird abweichend von den in den folgenden Abschnitten beschriebenen angeregten elektronischen Zuständen und auch abweichend zu allen in dieser Arbeit beschriebenen Dunham-Koeffizienten die Grundzustandsasymptote verwendet.

$a_1^*$	$1,0130189 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$a_2^*$	$5,783500127059 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_3^*$	$-1,88089501670 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_4^*$	$-5,791792604026 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_5^*$	$-2,48787541103 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_6^*$	$2,38037604727 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_7^*$	$4,96345334111 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_8^*$	$1,402570112237 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_9^*$	$-5,69682595254 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_{10}^*$	$-7,507748531341 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_{11}^*$	$3,273918923915 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_{12}^*$	$1,660985071692 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_{13}^*$	$-1,056088446892 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_{14}^*$	$-1,268996223257 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_{15}^*$	$9,938265776667 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$b^\dagger$	-0,50
$R_m^\dagger$	$4,6719125143 \text{ \AA}$
$T_m^\ddagger$	$-1081,6307663125 \text{ cm}^{-1}$
$R_i^\dagger$	$3,967 \text{ \AA}$
$s^\dagger$	12
$A^\ddagger$	$-1,374412205847 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$B^\ddagger$	$2,079828856098 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{12}$
$R_a^\dagger$	$12 \text{ \AA}$
$C_6^*$	$1,526933453 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$C_8^*$	$5,196782627 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
$C_{10}^\ddagger$	$1,74006404 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$
$U_\infty^\dagger$	$0,0 \text{ cm}^{-1}$
$v_0^\dagger$	$0,0 \text{ cm}^{-1}$
$v_1^*$	$11,77952452 \text{ cm}^{-1}$
$v_2^*$	$-14,08912287 \text{ cm}^{-1}$

\* Gefittetet

† Gesetz

‡ Zur Erfüllung der Randbedingung des stetig differenzierbaren Anschlusses an den Punkten  $R_i$  und  $R_a$  von den anderen Koeffizienten abgeleitet

Tabelle 6.2: An aus dem Potential in Tabelle 6.1 gerechnete Termenergien angepasste Dunham-Koeffizienten für den Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  des Moleküls  $^{88}\text{Sr}_2$ . Zu den genauen Grenzen des bezüglich  $v$  und  $J$  beschriebenen Bereichs siehe Text. Der Energiereferenzpunkt ist das Minimum des Grundzustandspotentials. Alle Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ .

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2
0	-0,0127	0,0175720717	$-1,323917 \times 10^{-8}$
1	40,3409811	-0,0001689045	$-2,662 \times 10^{-10}$
2	-0,4063654	$-3,8 \times 10^{-7}$	$-2,741 \times 10^{-11}$
3	0,00153	$-8,6801 \times 10^{-8}$	$4,35 \times 10^{-12}$
4	-0,000157466	$4,957 \times 10^{-9}$	$-4,1778 \times 10^{-13}$
5	$1,0906 \times 10^{-5}$		$2,76 \times 10^{-14}$
6	$-4,4335424 \times 10^{-7}$	$-1,353784 \times 10^{-11}$	$-1,685063 \times 10^{-15}$
7	$1,11707 \times 10^{-8}$	$6,662 \times 10^{-13}$	$7,6987103 \times 10^{-17}$
8	$-1,711682112 \times 10^{-10}$	$-1,4762853 \times 10^{-14}$	$-2,076 \times 10^{-18}$
9	$1,456081 \times 10^{-12}$	$1,59382 \times 10^{-16}$	$2,86579 \times 10^{-20}$
10	$-5,22 \times 10^{-15}$	$-6,78 \times 10^{-19}$	$-1,5633 \times 10^{-22}$
$l \downarrow k \rightarrow$	3	4	5
0	$-2,584 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-19}$	$-6,971 \times 10^{-24}$
1	$-1,86 \times 10^{-15}$		
2	$3,7 \times 10^{-16}$		$-2,5031 \times 10^{-25}$
3	$-1,24699 \times 10^{-16}$	$2,37 \times 10^{-21}$	$-1,8384 \times 10^{-26}$
4	$1,00504 \times 10^{-17}$	$-1,768872 \times 10^{-22}$	$1,3004 \times 10^{-27}$
5	$-3,9 \times 10^{-19}$	$2,65 \times 10^{-24}$	
6	$1,47 \times 10^{-20}$		
7	$-4,46375 \times 10^{-22}$		$-2,685 \times 10^{-32}$
8		$9,83 \times 10^{-29}$	
9	$2,6016 \times 10^{-25}$	$-2,2819 \times 10^{-30}$	
10	$-3,271 \times 10^{-27}$		
$l \downarrow k \rightarrow$	6	7	
0	$6,5883 \times 10^{-29}$	$-2,84 \times 10^{-34}$	
1	$-1,756 \times 10^{-30}$		
2	$4,43902 \times 10^{-30}$	$-2,32 \times 10^{-35}$	
3			
4			
5		$-2,96 \times 10^{-39}$	
$v_{00} = 0,0096 \text{ cm}^{-1}$	$v_{01} = 1,366 \times 10^{-05} \text{ cm}^{-1}$		

\* Hier handelt es sich nicht um den tatsächlichen Koeffizienten  $Y_{00}$ , sondern um die zur genauen Reproduktion der aus dem Potential gerechneten Niveaus benötigten Energiedifferenz des Potentialminimums zum virtuellen Niveau mit  $v'' = -0,5$  und  $J'' = 0$  dieser Dunham-Koeffizienten. Klassisch aus den Koeffizienten gerechnet beträgt der Wert für  $Y_{00} = -0,005 \text{ cm}^{-1}$ .

von Dunham-Koeffizienten an aus dem Potential in Tabelle 6.1 gerechnete Termenergien angepasst. Aus diesen kann man die große Masse der Energieniveaus wesentlich einfacher und mit ähnlicher Genauigkeit über Gleichung (2.4) auf Seite 14 erhalten.

Die Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.2 beschreiben alle Niveaus, die links unterhalb einer Geraden liegen, die man in Abbildung 5.1 auf Seite 87 durch die Punkte ( $v'' = 62, J'' = 4$ ) und ( $v'' = 0, J'' = 300$ ) legen könnte, mit einer Standardabweichung von  $0,001 \text{ cm}^{-1}$ . Damit ist sichergestellt, dass die Dunham-Koeffizienten fast alle Messdaten ähnlich gut beschreiben, wie das Potential. Um die wenigen Niveaus rechts oberhalb dieser gedachten Geraden bzw. die Photoassoziationsniveaus in ihrer Messgenauigkeit beschreiben zu können, hätte die Anzahl der Koeffizienten noch einmal unverhältnismäßig stark erhöht werden müssen.

Ich habe die Dunham-Koeffizienten nicht direkt an die Messdaten gefittet, damit man aus diesen möglichst genau die gleichen Energien erhält, wie aus dem Potential. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass man die Dunham-Koeffizienten genauso gut wie das Potential zusammen mit den in den folgenden Unterabschnitten vorgestellten Potentialen und Dunham-Koeffizienten der angeregten elektronischen Zustände zur Berechnung von Übergangsfrequenzen verwenden kann. Da die Fluoreszenzprogressionen maximal Linien zu zwei unterschiedlichen  $J''$  des Grundzustands enthalten, die mit einem  $\Delta_J = 2$  eng benachbart sind, addieren sich bei Bestimmung der Energieabstände von Rotationsniveaus mit einem größeren  $\Delta_J$  die Unsicherheiten vieler einzelner Linien auf. Dies lässt zu viel Flexibilität für die Beschreibung der Messdaten, als dass man erwarten könnte, dass nach direktem Fitten an die Messdaten zwei so unterschiedliche Ansätze wie Potential und Dunham-Koeffizienten die gleichen Energieeigenwerte zurück liefern. Praktische Erfahrungen haben gezeigt, dass selbst mit dem dichten Datensatz, wie er jetzt hier für das Molekül Sr<sub>2</sub> vorliegt, die Abweichungen zwischen Potential und Dunham-Koeffizientensatz weit oberhalb der Messgenauigkeiten der gefitteten Niveaus liegen.

Wie gut das Potential in Tabelle 6.1 die einzelnen Fluoreszenzlinien im Detail beschreibt, lässt sich anhand der nach Isotopologen aufgeteilten Residuen-Histogramme in Abbildung 6.1 erkennen. Diese Histogramme enthalten alle 66991 beobachteten Fluoreszenzlinien mit Ausnahme von 276 Linien, die mit Abweichungen von bis zu  $0,08 \text{ cm}^{-1}$ , in einem Einzelfall sogar  $0,58 \text{ cm}^{-1}$ , außerhalb des Darstellungsbereiches liegen. Diese Linien sind mit deutlich erhöhter Unsicherheit im Fit enthalten. Bei den meisten dieser Linien, und auch dem Extremfall, handelt es sich um Laserlinien. Diese Laserlinien werden von Laserstreulicht dominiert, welches häufig unter einem anderen Winkel als das erwünschte Fluoreszenzlicht in das Spektrometer einfällt und dadurch mit einer leicht verfälschten Frequenz gemessen wird. Zu einem kleineren Teil handelt es sich bei den außerhalb des Darstellungsbereiches liegenden Linien auch um Linien, die mit anderen ähnlich starken Linien, oder aber, da sie besonders schwach sind, mit Rauschmaxima oder Artefakten der Fouriertransformation überlappen.

Die Verteilungen zu den Isotopologen  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  zeigen ungefähr eine Gauß-Verteilung, die man für solche Histogramme bei Linien mit einheitlicher Messabweichung erwarten würde. Mit einer vollen Breite auf halber Höhe von ca.  $0,004 \text{ cm}^{-1}$  sind diese bereits etwas schmaler, als zu einer Messunsicherheit von  $0,005 \text{ cm}^{-1}$  passen würde. Dies lässt genauso, wie das deutlich unter

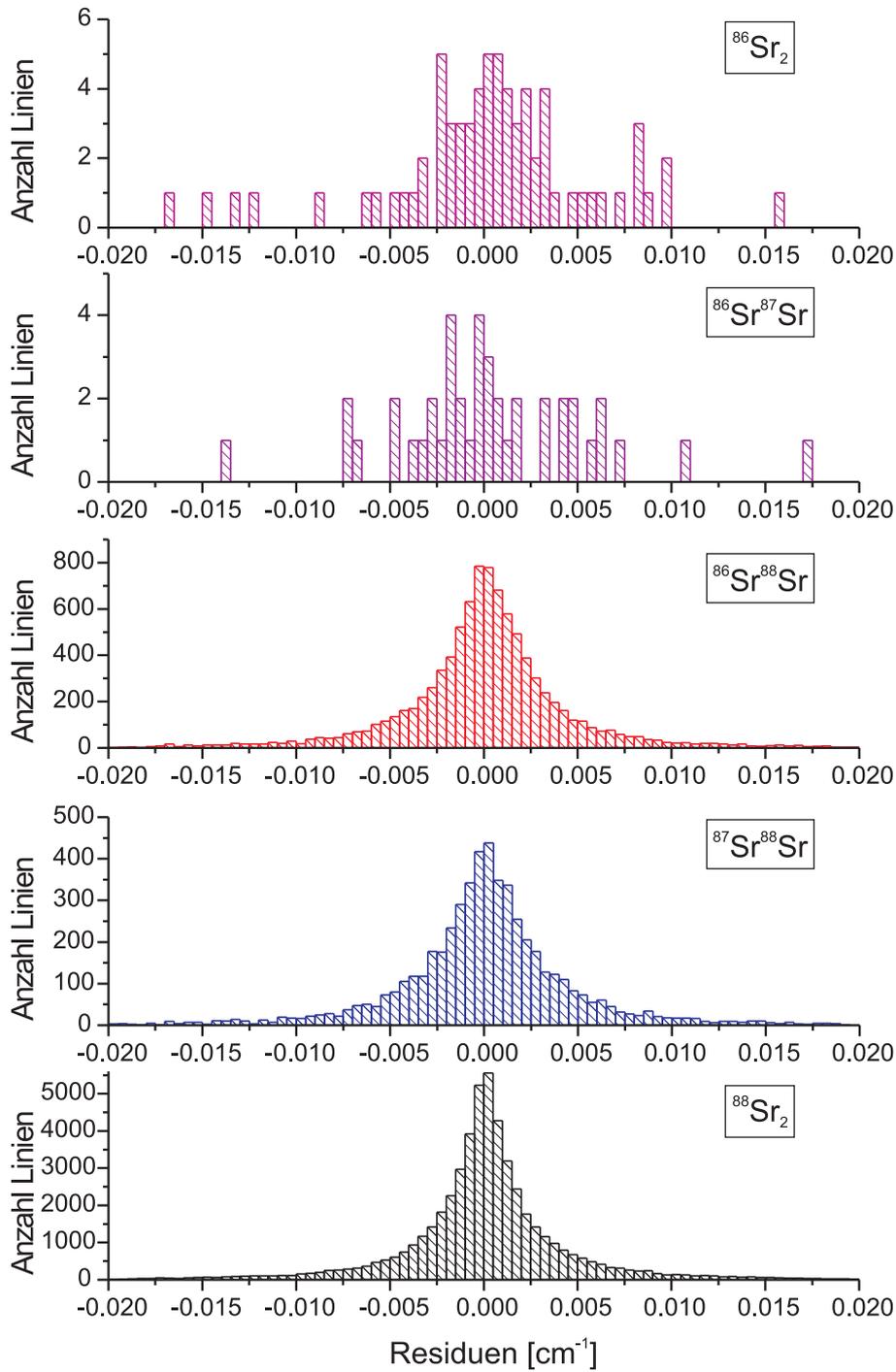


Abbildung 6.1: Die Residuen der Fluoreszenzbeobachtungen für das Sr<sub>2</sub> Grundzustandspotentials als Histogramme aufgeteilt in die unterschiedlichen Isotopologe.

eins befindliche  $\sigma = 0,71$  des Fits, auf eine etwas zu groß eingeschätzte Messunsicherheit schließen. Aufgrund der für  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  im Vergleich deutlich größeren Anzahl an beobachteten Linien (siehe Tabelle 5.1 auf Seite 89), sieht das Histogramm für dieses Isotopolog wesentlich glatter aus, als das für  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$ .

Die Verteilung für das Hauptisotopolog  $^{88}\text{Sr}_2$  ist mit einer Breite von ca.  $0,003\text{ cm}^{-1}$  noch einmal deutlich schmaler, als die der nächst häufigeren Isotopologe  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$ . Eine für derartige Unterschiede zwischen Haupt- und Nebenisotopologen häufig verantwortlich gemachte Ursache ist das höhere Gewicht der für das Hauptisotopolog beobachteten viel größeren Linienanzahl im Fit. Diese könnte durch kleine Verbiegungen des Potentials für einen Ausgleich von Messunsicherheiten und somit beobachteten geringeren Abweichungen bei diesem Isotopolog führen. Im aktuellen Fall allerdings wurde, wie in Tabelle 5.1 zu erkennen, jedes überhaupt beobachtete Niveau des Hauptisotopologs im Durchschnitt mehr als zehn Mal beobachtet. Hierdurch dürfte der Einfluss von Messunsicherheiten auf das Potential stark genug heraus gemittelt sein, als dass der Effekt der Messabweichungen auf das Potential im Vergleich zum beobachteten Breitenunterschied der Verteilungen vernachlässigbar klein sein sollte.

Schon wesentlich bedeutender für die geringere Breite der Verteilung des Hauptisotopologs im Vergleich zu denen der Nebenisotopologe dürfte der Einfluss der langwierigen Messungen zu Untersuchungen der Grundzustandsasymptote sein. Hierbei habe ich, wie im Kapitel 3.1.1 ausführlich nachzulesen ist, in wiederholten Messungen eine gewisse Anzahl an Progressionen zu sehr kleinen  $J$  mit erhöhter Auflösung ( $0,02\text{ cm}^{-1}$  statt sonst  $0,05\text{ cm}^{-1}$ ) und sehr langen Mittelungszeiten (Mittelung von z.T. über 1000 Spektrometerscans) gemessen. Sowohl die erhöhte Auflösung, als auch die vielen Mittelungen, haben hier zu einer erhöhten Messgenauigkeit von für eine größere Anzahl an Linien besser als  $0,002\text{ cm}^{-1}$  geführt. Weil diese Linien in der Mitte der Verteilung hinzukommen, wird die Verteilung im Maximum höher. Dies führt dann dazu, dass die Breite ebenfalls bei einer größeren Höhe gemessen wird und so die gesamte Verteilung schmaler wirkt.

Ein weiterer wichtiger Beitrag zur geringeren Breite der Verteilung der Residuen des Hauptisotopologs, der wahrscheinlich wichtigste Beitrag, dürfte die im Durchschnitt viel größere Linienintensität dieses Isotopologs im Vergleich zu den Nebenisotopologen sein. Hierdurch werden die Linien viel weniger durch den Überlapp mit anderen, im Durchschnitt wesentlich schwächeren Linien beeinflusst und sind auch im Mittel wesentlich seltener so schwach, dass sie durch den Überlapp mit Rauschmaxima oder Artefakten signifikant beeinflusst werden. Hierdurch werden die Linien des Hauptisotopologs im Durchschnitt wesentlich genauer gemessen, als die Linien der Nebenisotopologe.

Die Verteilungen zu den sehr seltenen Isotopologen  $^{86}\text{Sr}_2$  und  $^{86}\text{Sr}^{87}\text{Sr}$  sind sehr zerfallen und noch breiter als zu den beiden häufigeren Nebenisotopologen. Der Grund für das Zerfallen ist die für diese Isotopologe mit 72 bzw. 40 beobachteten Linien im Verhältnis zu der für alle Histogramme einheitlich gewählten Auflösung viel zu geringe Anzahl an Beobachtungen. Verantwortlich für die hier besonders große Breite der Verteilungen ist die Tatsache, dass für diese Isotopologe nur jeweils zwei sehr schwache Progressionen beobachtet werden konnten. Alle zu diesen Isotopologen beobachteten Linien heben sich vom Rauschuntergrund nur geringfügig ab und konnten nur durch die jeweils verhältnismäßig großen Anzahlen der ähnlich starken zu ein und der selben Progression

gehörenden Linien sicher zugeordnet werden. Aus diesem Grund sind zwar die Beobachtungen dieser Isotopologe sicher, aber die erreichten Messgenauigkeiten der einzelnen Linienfrequenzen verhältnismäßig gering und die Verteilungen der Residuen dementsprechend breit.

Nachdem Abbildung 6.1 die Qualität der Beschreibung der Fluoreszenzlinien dargestellt hat, soll nun Tabelle 6.3 die Qualität der Beschreibung der mir für den Grundzustand des Moleküls  $\text{Sr}_2$  bekannten Photoassoziationsergebnisse verdeutlichen. Die Residuen des im inneren Potentialbereich ( $R_i \leq R \leq R_a$ ) 15 Koeffizienten  $a_i$  verwendenden Potentials aus Tabelle 6.1 sind hierbei in der letzten Spalte der unteren Teiltabelle zu finden. Hier kann man gut erkennen, dass die Photoassoziationsniveaus alle sehr gut reproduziert werden können. Die maximal beobachtete Abweichung findet man beim Niveau  $v'' = 61$  und  $J'' = 0$  des Hauptisotopologs  $^{88}\text{Sr}_2$  und beträgt nur das 1,61-fache der Messunsicherheit, also  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

Der Hauptbeweggrund zur Darstellung von Tabelle 6.3 ist mir die Erläuterung der Wahl wichtiger Potentialkoeffizienten. Hierbei geht es in der oberen Teiltabelle, für welche aus Gründen des schnelleren Fits Spline-Potentiale verwendet wurden, um die Wahl der Anzahl der Born-Oppenheimer-Korrekturkoeffizienten. In den ersten beiden Ergebnisspalten kann man gut sehen, dass ohne BO-Koeffizienten oder mit nur einem Koeffizienten nicht alle Photoassoziationsniveaus ausreichend gut beschrieben werden. Für das Potential mit nur einem BO-Koeffizienten habe ich hierbei der Einfachheit halber einen  $v_0$ -Koeffizienten verwendet, mit einem  $v_1$ - oder einem  $v_2$ -Koeffizienten alleine sähe das Ergebnis aber ähnlich aus. Die erste brauchbare Beschreibung habe ich erzielt, nachdem ich zum  $v_0$ -Koeffizienten zuerst einen  $v_1$ - und dann einen  $v_2$ -Koeffizienten hinzu gegeben hatte, dieses ist in der letzten Spalte dargestellt. Nach kurzem experimentieren habe ich dann herausgefunden, dass man bei Verwendung eines  $v_1$ - und eines  $v_2$ -Koeffizienten den  $v_0$ -Koeffizienten gut weglassen kann. Die Residuen zu diesem Endergebnis sind in der vorletzten Spalte angegeben. Man sieht sofort, dass dieses Ergebnis die Messdaten nicht schlechter beschreibt, als das Potential mit drei BO-Koeffizienten. Da die BO-Korrektur überhaupt nur notwendig ist, um die drei Niveaus des Isotopologs  $^{84}\text{Sr}_2$  gemeinsam mit den PA-Niveaus des Hauptisotopologs  $^{88}\text{Sr}_2$  beschreiben zu können, ist die Lösung mit zwei BO-Koeffizienten der mit drei eindeutig vorzuziehen. Drei Koeffizienten für drei Niveaus sind überfittet und der dritte Koeffizient sorgt auch zu keiner in der Tabelle sichtbaren und damit signifikanten Verbesserung mehr. Zwei Koeffizienten sind da auch schon bedenklich, aber wie man an den Residuen in Tabelle 6.3 sehen kann, eindeutig notwendig. Sonst könnten nicht alle Photoassoziationsergebnisse mit genügender Genauigkeit gemeinsam beschrieben werden.

In der unteren Teiltabelle werden die Residuen von vier unterschiedlichen analytischen Potentialen mit einer jeweils unterschiedlichen Anzahl an Koeffizienten  $a_i$  verglichen. Bei jedem dieser vier Potentialfits wurden die zuvor bei den Spline-Fits als optimal gefundenen BO-Koeffizienten  $v_1$  und  $v_2$  zugelassen, dementsprechend liefern alle vier Potentiale eine ähnlich gute Beschreibung der Photoassoziationsergebnisse. Entscheidend für die Auswahl des in Tabelle 6.1 veröffentlichten Potentials war die Fehlerquadratsumme der gesamten Messdaten. Diese erreicht ab einer Anzahl von 15 Koeffizienten  $a_i$  den besten Wert und konnte auch bei hier nicht dargestellten Versuchen mit einer noch höheren Koeffizientenanzahl nicht mehr signifikant unterschritten werden.

## 6.1. Sr<sub>2</sub>

Tabelle 6.3: Die Residuen der Sr<sub>2</sub> Grundzustandsphotoassoziationsbeobachtungen für unterschiedliche Potentialbeschreibungen. In der Spalte „obs“ sind die beobachteten Bindungsenergien angegeben. Die Residuen sind auf den experimentellen Fehler normiert. Im oberen Teil werden die Abweichungen von vier Spline-Potentialen mit jeweils einer unterschiedlichen Anzahl an Born-Oppenheimer-Korrekturkoeffizienten (BOK) verglichen, während im unteren Teil die Abweichungen aus vier analytischen Potentialfits mit zwei BO-Koeffizienten ( $v_1$  und  $v_2$ ), aber einer unterschiedlich großen Anzahl an Potentialkoeffizienten gegenübergestellt werden.

Iso	$v$	$J$	obs [cm <sup>-1</sup> ]	(obs-cal)/err			
				0 BOK	1 BOK	2 BOK*	3 BOK
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	60	0	0,170471(7)[143]	-0,28	-0,75	0,33	0,31
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	61	0	0,046702(7)[143]	0,88	0,41	1,49	1,48
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	62	0	0,004560(7)[85]	-0,44	0,23	0,19	0,17
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	62	2	0,002222(7)[85]	0,40	-0,03	0,92	0,91
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	$\Delta_{60,61}$	0	0,123760806(32)[144]	-0,64	-0,70	0,01	-0,04
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	$\Delta_{61,62}$	0	0,042151614(11)[144]	-13,93	0,38	0,03	-0,07
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	61	$\Delta_{0,2}$	0,00515522(15)[144]	1,90	0,72	-0,05	0,06
<sup>84</sup> Sr <sub>2</sub>	60	0	0,021506118(7)[145]	-43,88	-6,42	0,22	0,44
<sup>84</sup> Sr <sub>2</sub>	60	2	0,017332581(17)[145]	64,36	16,39	-0,78	-0,97
<sup>84</sup> Sr <sub>2</sub>	61	0	0,000457523(7)[145]	85,24	0,76	0,26	0,26
Fehlerquadratsumme:				13533	313,09	3,94	4,34
Gewichtete Standardabweichung gesamte Messdaten:				0,925	0,718	0,708	0,708

Iso	$v$	$J$	obs [cm <sup>-1</sup> ]	(obs-cal)/err			
				12 K.	13 K.	14 K.	15 K.†
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	60	0	0,170471(7)[143]	0,28	0,25	0,38	0,46
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	61	0	0,046702(7)[143]	1,44	1,42	1,54	1,63
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	62	0	0,004560(7)[85]	0,14	0,11	0,24	0,32
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	62	2	0,002222(7)[85]	0,88	0,86	0,97	1,04
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	$\Delta_{60,61}$	0	0,1237660(3)[144]	-0,01	-0,01	0,00	0,00
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	$\Delta_{61,62}$	0	0,0421518(3)[144]	0,01	0,01	0,00	0,00
<sup>88</sup> Sr <sub>2</sub>	61	$\Delta_{0,2}$	0,00515522(15)[144]	0,00	0,25	0,11	-0,08
<sup>84</sup> Sr <sub>2</sub>	60	0	0,021506118(7)[145]	-0,09	-0,38	0,31	0,42
<sup>84</sup> Sr <sub>2</sub>	60	2	0,017332581(17)[145]	0,20	1,02	-0,86	-1,13
<sup>84</sup> Sr <sub>2</sub>	61	0	0,000457523(7)[145]	0,05	-0,18	0,22	0,30
Fehlerquadratsumme:				2,99	4,13	4,42	5,60
Gewichtete Standardabweichung gesamte Messdaten:				0,745	0,719	0,712	0,709

\* Bei dem Spline-Potential mit zwei BO-Koeffizienten handelt es um das Potential, welches in den folgenden Tabellen und Diagrammen nur „Spline-Potential“ genannt wird.

† Bei dem analytischen Potential mit 15 Koeffizienten handelt es sich um das in Tabelle 6.1 angegebene Potential.

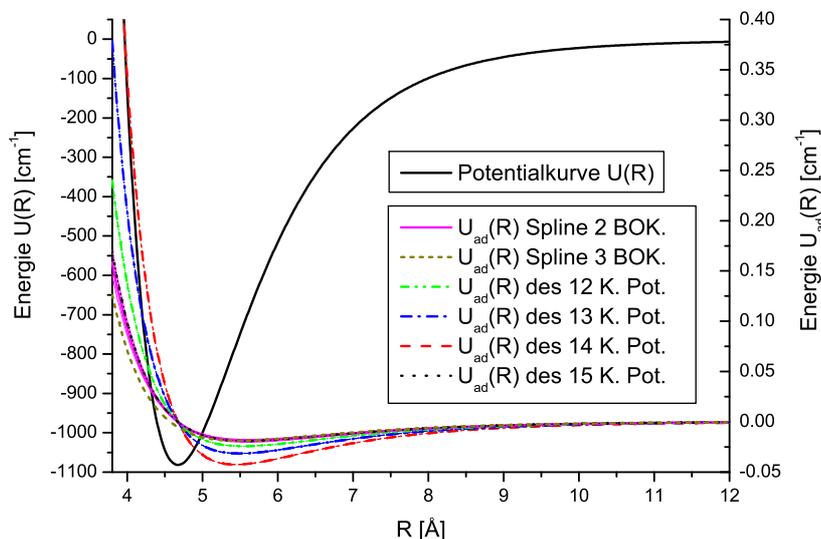


Abbildung 6.2: Das  $\text{Sr}_2$  Grundzustandspotential aus Tabelle 6.1 und ein Vergleich der Born-Oppenheimer-Korrekturfunktionen für das Isotopolog  $^{84}\text{Sr}_2$ , die zusammen mit Potentialen gefittet wurden, deren PA-Residuen in Tabelle 6.3 zu sehen sind. Dargestellt werden nur die Korrekturfunktionen mit zwei und drei BO-Koeffizienten.

Abbildung 6.2 widmet sich jetzt dem Thema der Genauigkeit der Bestimmung der Born-Oppenheimer-Korrekturen. Da mir aktuell nur drei von anderen Autoren per Photoassoziation hochpräzise vermessene Niveaus des  $\text{Sr}_2$  Grundzustands vorliegen, die nicht zum Hauptisotopolog  $^{88}\text{Sr}_2$  gehören, konnte ich die funktionale Form der Korrekturen zur Born-Oppenheimer-Näherung im Rahmen dieser Arbeit nur sehr ungenau bestimmen. Dies kann man anhand der Abbildung sehr eindrucksvoll erkennen. In dieser Abbildung sind zusammen mit dem Grundzustandspotential aus Tabelle 6.1 die Born-Oppenheimer-Korrekturfunktionen der fünf mit zwei Korrekturkoeffizienten gefitteten Potentiale und dazu die Korrekturfunktion des mit drei Korrekturkoeffizienten gefitteten Spline-Potentials aufgetragen. Die Tiefen der Minima dieser Funktionen unterscheiden sich von der Korrekturfunktion des Spline-Potentials zur Korrekturfunktion des analytischen Potentials mit 14 Koeffizienten um mehr als einen Faktor zwei. Um diese funktionale Form präziser bestimmen zu können, müssten auch tiefer gebundene Niveaus des Isotopologs  $^{84}\text{Sr}_2$  ähnlich präzise gemessen werden, wie die drei asymptotischen. Zum jetzigen Zeitpunkt ist nur die Größe des Erwartungswertes der Korrekturfunktion für die asymptotischen Niveaus bestimmt, welcher aber auch noch durch Korrelation mit den Long-Range-Koeffizienten variieren kann. Zusätzlich scheinen die Unterschiede, die die Größen dieser Erwartungswerte für die drei eng benachbarten Niveaus haben müssen zusammen mit der Randbedingung, dass die Beschreibung der Fluoreszenzbeobachtungen zu den Isotopologen  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  nicht zu

sehr beeinflusst werden darf, schon die ungefähre Form der Korrekturfunktion festzulegen. Diese entspricht in allen fünf Fällen qualitativ der einer molekularen Potentialfunktion. Solch eine Form erscheint sinnvoll und wurde zum Beispiel auch bei KLi[146] beobachtet.

Sehr auffällig in Abbildung 6.2 ist die Tatsache, dass sich die Korrekturfunktionen sehr genau in einem Punkt schneiden. Dies ist zum einen in der funktionalen Definition der Korrekturfunktion begründet. Aufgrund der Definition von  $U_{ad}$  in Gleichung 2.71 auf Seite 37 gilt  $U_{ad}(R_m) \sim v_0$ , da  $\xi(R_m) = 0$ . Weil  $v_0$  in fünf Fällen auf null festgehalten wurde, schneiden sich somit alle diese Korrekturfunktionen im Punkt  $R = R_m$  bei  $U_{ad} = 0$ . Andererseits ist dies auch in der Struktur des Datensatzes begründet. Die PA-Niveaus fixieren die Korrekturfunktion nur im Rahmen von durch Integrale über jeweils fast den gesamten Kernabstandsbereich bestimmten Phasendifferenzen. Die Funktionen, die im Rahmen des vorgegebenen Modells zur gleichen Phasenverschiebung führen, haben offensichtlich diesen ungefähren Schnittpunkt gemein. Hierauf deutet die Korrekturfunktion mit drei BO-Koeffizienten, welche an diesem Schnittpunkt in nur geringem Abstand vorbei läuft. Der Koeffizient  $v_0$  hat in allen Fitergebnissen, für die ich diesen Koeffizienten absichtlich oder versehentlich zugelassen habe, immer im Vergleich mit den Koeffizienten  $v_1$  und  $v_2$  sehr kleine Werte angenommen. Dies ist offensichtlich der Grund, dass er ohne Probleme weggelassen werden kann.

Welchen Ursprung die abgeleiteten isotoopenabhängigen Korrekturen zur Born-Oppenheimer-Näherung haben, kann man anhand der aktuell vorhandenen Messdaten noch nicht sagen. Grundsätzlich kommen zwei Möglichkeiten in Frage: Zum einen ist da der üblicherweise bei Molekülen mit leichten Atomkernen beobachtete, auf der in der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigten Endlichkeit der Größe der Kernmassen beruhende Effekt. Dieser hat einen Einfluss proportional zu den Massen der Atomkerne und wurde im Zuge dieser Arbeit beobachtet beim Molekül LiRb (siehe Abschnitt 6.2) und zum Beispiel auch bei den Molekülen LiK[146] und K<sub>2</sub>[147]. Zusätzlich zu dieser typischen Korrektur zur Born-Oppenheimer-Näherung kommt als weiterer isotoopenabhängiger Effekt ein auf dem endlichen Volumen der Atomkerne und dem Überlapp der Elektronenwellenfunktion mit diesen beruhender in Frage. Dieser tritt eher bei Molekülen mit schweren Atomkernen auf und sollte ungefähr proportional zum Quadrat der Ladungsradien der Atomkerne sein. Er wurde unter anderem beim Molekül PbS[148] beobachtet.

Um welchen dieser Effekte es sich in dem aktuellen Fall handelt, kann man nur sicher klären, wenn hochpräzise Messungen an kalten Sr<sub>2</sub>-Molekülen an weiteren Isotopologen durchgeführt werden. Ein erster Schritt in diese Richtung wurde kürzlich unternommen, als durch Photoassoziation hochangeregte Vibrationsniveaus elektronischer Zustände an der Asymptote  $^3P_1 + ^1S_0$  des Isotopologs  $^{86}\text{Sr}_2$  untersucht wurden[149]. Dies waren auch bei den Photoassoziationsmessungen an  $^{88}\text{Sr}_2$ [150, 143] und  $^{84}\text{Sr}_2$ [145] jeweils die ersten Schritte.

Noch interessanter wären allerdings Photoassoziationsmessungen von Grundzustandsniveaus des Isotopologs  $^{87}\text{Sr}_2$ . Da Atomkerne mit ungerader Nukleonenzahl in der Regel schwächer gebunden sind als ähnliche mit gerader Nukleonenzahl, sollte auch ihr Ladungsradius deutlich größer sein. Falls es sich bei dem hier beobachteten Effekt um den Einfluss des Ladungsradius handelt, sollte für  $^{87}\text{Sr}_2$  aufgrund des größten Kernradius des Isotopes  $^{87}\text{Sr}$  die stärkste Korrektur notwendig sein. Wahrscheinlich handelt es sich hier aber um eine Kombination

beider Effekte, wobei der Einfluss des Kernradius bei den doch schon recht schweren Strontiumkernen wohl der stärkere ist. In der aktuellen Arbeit bin ich der Einfachheit halber trotzdem von einem massenabhängigen Effekt ausgegangen, da ja ohnehin nur für zwei Isotopologe genügend genaue Messwerte vorliegen.

Um auch eine Aussage über die Genauigkeit der Potentialfunktion selbst und der dazugehörigen Konstanten treffen zu können und hierbei den Einfluss der verbleibenden Ungenauigkeiten in den Messdaten mit zu erfassen, habe ich eine Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Hierbei habe ich in jedem Durchlauf ein neues Potential gefittet, wofür ich jeweils einen speziell erstellten Messdatensatz verwendet habe, in dem ich zu jeder gemessenen Niveauenergie oder Linienfrequenz einen zufälligen positiven oder negativen Wert hinzu addiert habe. Dies habe ich so durchgeführt, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung der hinzu addierten Werte einer Gauß-Verteilung mit einer Breite proportional der individuellen Unsicherheit des Niveaus bzw. der Linie entsprach. Insgesamt habe ich dabei den Computer mit jedem der fünf mit zwei Born-Oppenheimer-Korrekturkoeffizienten gefitteten Potentiale als Startpotential, also den vier analytischen Potentiale mit unterschiedliche Koeffizientenanzahl und damit auch Konstante  $b$  und dem Spline-Potential mit zwei BO-Koeffizienten, je 300 Durchläufe rechnen lassen. Der für die Simulationen verwendete Messdatensatz entsprach allerdings noch nicht ganz dem aktuellen. Zum Zeitpunkt der Simulationen lag die Arbeit [144] noch nicht vor, stattdessen hatte ich nur vorläufige Ergebnisse aus [151]. Dementsprechend handelt es sich bei den als Start- und Referenzpotential verwendeten Potentialen jeweils nur um Potentiale, welche denen in Tabelle 6.3 hinsichtlich der verwendeten Koeffizienten, nicht aber deren exakten Werten, entsprechen.

Abbildung 6.3 dient nun unter Verwendung der Simulationsergebnisse der Darstellung der Genauigkeit in der Bestimmung der Potentialfunktion. Im oberen Teilbild ist die Differenz zwischen den im Rahmen der Monte-Carlo-Simulation für alle fünf Startpotentiale gefitteten Potentialen und dem als Referenzpotential verwendeten und im Hintergrund dargestellten analytischen Potential mit 15 Koeffizienten aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit habe ich nur jeweils die Differenz des Startpotentials zum Referenzpotential als dicke Linie und die Differenzen zu oberen und unteren Einhüllenden aller Potentialkurven der jeweiligen Monte-Carlo-Simulationsserie als umrandende dünne Linien eingezeichnet.

Wenn man vom asymptotischen Bereich über  $12 \text{ \AA}$  einmal absieht, ist die beobachtete Variation der Potentialkurven gerade im Minimum des Potentials am geringsten. Offensichtlich wird durch den besonders dichten Datensatz im tief gebundenen Bereich und vor allem auch durch die zahlreichen Beobachtungen großer  $J$ , bei denen die inneren Umkehrpunkte der zugehörigen Wellenfunktionen sehr nah am Potentialminimum liegen können, gerade dieser Bereich sehr genau beschrieben. Dies führt zusammen mit den sehr langen Progressionen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des asymptotischen Potentialbereichs mit vergleichsweise hoher Genauigkeit aufgenommen wurden und die Potentialtiefe insgesamt sehr gut fixieren, und den Photoassoziationsmessungen, welche zusammen mit den übrigen Ergebnissen die Long-Range-Koeffizienten sehr gut bestimmen, zu einer über alle Potentialfits hinweg sehr konstanten und somit gut determinierten Dissoziationsenergie  $D_e$ .

Bei genauerer Betrachtung führen alle Potentiale in ihrer Differenz zum

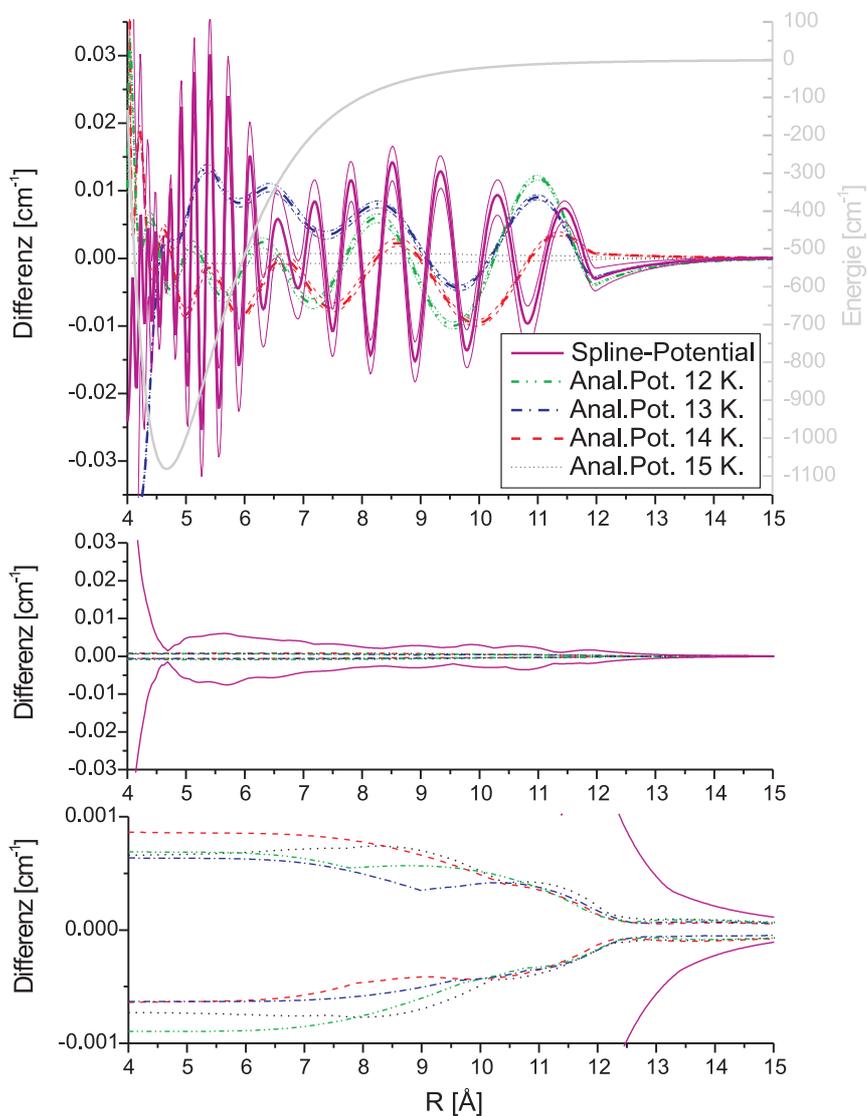


Abbildung 6.3: Die Differenzen der unterschiedlichen, im Rahmen einer Monte-Carlo-Simulation gefitteten Potentialfunktionen. Das obere Diagramm zeigt die Abweichungen der unterschiedlichen Potentiale von dem im Hintergrund dargestellten Potential. Zusehen sind für die einzelnen Potentialdarstellungen jeweils drei Kurven. Bei der mittleren, mit großer Strichstärke gezeichnete Kurve, handelt es sich jeweils um die Differenz des Startpotentials zum Referenzpotential mit 15 Koeffizienten, während die beiden dünnen Kurven an den Rändern jeweils die äußeren Einhüllenden der Differenz aller jeweils 300 bei der Monte-Carlo-Simulation mit dem jeweiligen Startpotential gefitteten Potentiale darstellen. In den unteren beiden Diagrammen werden für die gleichen Potentiale die Differenzen dieser Einhüllenden zum jeweiligen Startpotential gezeigt. Da man im mittleren Diagramm hauptsächlich die funktionale Form der mit Abstand stärksten Variationen der Spline-Potentiale erkennen kann, befindet sich im unteren Diagramm ein Zoom auf die zu den analytischen Potentialen gehörenden Kurven.

Referenzpotential Oszillationen durch. Diese haben beim Spline-Potential die höchste Frequenz und größte Amplitude, wie man es auch aufgrund des großen Unterschieds in der funktionalen Darstellung der Spline-Kurve im Vergleich zur analytischen Potentialfunktion erwarten kann. Im Kernabstandsbereich größer  $6,5 \text{ \AA}$  befinden sich die Minima der Differenzoszillation in der Nähe der Spline-Punkte, im Kernabstandsbereich kleiner  $6,5 \text{ \AA}$  sind es die Maxima. Es ist überraschend, welche Oszillationen im Vergleich zur durchschnittlichen Messgenauigkeit von  $0,005 \text{ cm}^{-1}$  in einigen Kernabstandsbereichen möglich sind. Erklären lässt sich dies mit der Tatsache, dass für die Berechnung der Niveauenergien Integrationen über größere Kernabstandsbereiche ausgeführt werden. Die Effekte der Oszillationen werden so offensichtlich weitgehend heraus gemittelt.

Die Differenzkurven der analytischen Potentiale mit 12 und 14 Koeffizienten oszillieren abgesehen vom Bereich sehr kleiner Kernabstände relativ gut um die Nulllinie, während sich die Differenzkurve des Potentials mit 13 Koeffizienten zum Teil deutlich von dieser entfernt. Das analytische Potential mit 13 Koeffizienten ist im tief gebundenen Bereich gegenüber allen anderen Startpotentialen deutlich zu kleineren Kernabständen verschoben.

Um uns jetzt die Variabilität bei den Monte-Carlo-Simulationen genauer anschauen zu können, sind in den unteren beiden Teilbildern die Differenzen zwischen den Einhüllenden der Monte-Carlo-Potentiale zu den jeweils dazugehörigen Startpotentialen aufgetragen. Man erkennt sofort, dass diese Variabilität beim Spline-Potential um mehr als eine Größenordnung stärker ist, als bei den analytischen Potentialen. Um auch zu den analytischen Potentialen die funktionale Form der maximalen Änderungen der Potentialfunktion während der Monte-Carlo-Simulation erkennen zu können, enthält das unterste Teilbild deshalb eine Vergrößerung dieser Differenzfunktionen.

Die dominierenden Änderungen, die man hier für das Spline-Potential erkennen kann, entsprechen positiven und negativen Verschiebungen im Kernabstandsbereich. Im Gegensatz dazu bleiben die Differenzkurven der analytischen Potentiale in einem Kernabstandsbereich kleiner als ca.  $6,5 \text{ \AA}$  weitgehend konstant, die hier dominierenden Effekte sind geringfügige Änderungen der Potentialfunktion bei größeren Kernabständen, die dann zu kleinen Änderungen in der Dissoziationsenergie führen. Die Potentialformen in den Kernabstandsbereichen um die Potentialminima bleiben hier offensichtlich unter den Monte-Carlo-Simulationen immer gleich. Die in dieser Arbeit und auch in unserer Arbeitsgruppe am häufigsten verwendete analytische Potentialform ist offensichtlich zu unflexibel, um die von den simulierten Messdatensätzen geforderten Kernabstandsänderungen auszuführen. Im Prinzip wäre eine Verschiebung des Potentialminimums bei dieser Potentialform durch eine Änderung des Koeffizienten  $a_1$  möglich (siehe Gleichung (2.11) auf Seite 17), aber offensichtlich können die übrigen Koeffizienten die hierbei im restlichen Kernabstandsbereich entstehenden Änderungen gegenüber dem dichten Datensatz nicht genügend ausgleichen.

Es hat sich aber herausgestellt, dass die in der Monte-Carlo-Simulation bestimmten Auswirkungen der von den Unsicherheiten der einzelnen Messergebnisse erfassten Messabweichungen für wichtige Kernabstandsbereiche des Potentials nicht die entscheidenden Unsicherheiten sind. Dies gilt insbesondere für die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$ , wie in Abbildung 6.4 dargestellt wird. Hier sind die Fitergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  als zweidimensionales Korrelationsdiagramm aufgetragen. Für jedes der fünf

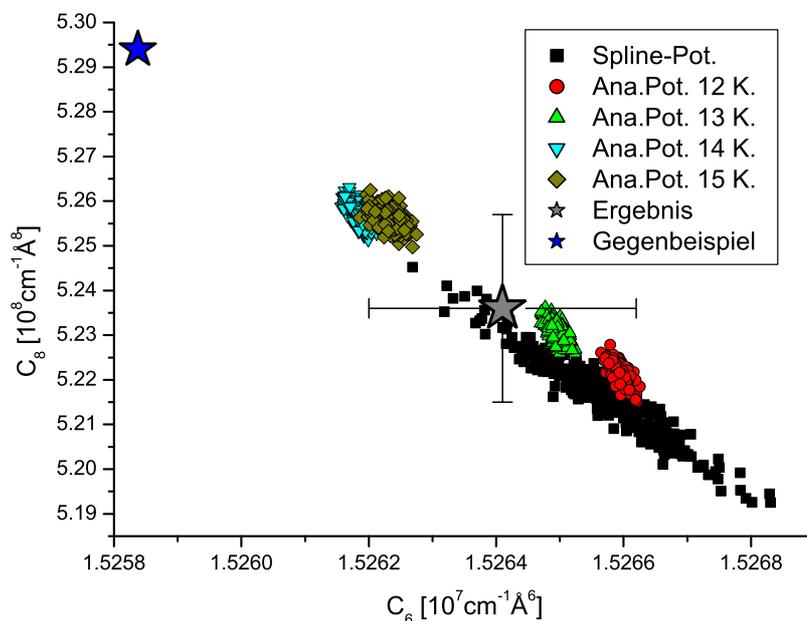


Abbildung 6.4: Die Korrelation der Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  im Sr<sub>2</sub> Grundzustandspotential als Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation. Eingetragen sind die in den Potentialfits einer Monte-Carlo-Simulation bestimmten jeweiligen Konstanten, jeweils gleiche Symbole gehören zu Fitergebnissen mit gleichem Startpotential. Der große Stern mit Fehlerbalken markiert das durch Mittelung bestimmte Ergebnis für die Bestimmung der jeweiligen Konstante, die durch Fehlerbalken eingetragenen Unsicherheiten wurden über Standardabweichungen der Verteilung bestimmt. Der zweite große Stern markiert ein späteres Fitergebnis, welches weit außerhalb des durch die Fehlerbalken markierten Bereiches liegend als Gegenbeispiel dient und aufzeigt, dass die hier erzielten Unsicherheiten nicht verlässlich bzw. vollständig sind.

Startpotentiale, von denen jedes einen eigenen Potentialtyp darstellt<sup>1</sup>, sind hierbei unterschiedliche Symbole verwendet worden. Allein schon aus der Tatsache, dass die zu den unterschiedlichen Potentialtypen gehörenden Gruppen nicht alle übereinander liegen, kann man erkennen, dass man die Unterschiedlichkeit der einzelnen die Messergebnisse gut beschreibenden Potentialtypen als Quelle einer Unsicherheit mit berücksichtigen muss. Zu einem Zeitpunkt, als mir nur diese Ergebnisse vorlagen, habe ich die resultierende Unsicherheit als Standardabweichung aller zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Ergebnisse berechnet. Das Ergebnis ist als grauer großer Stern mit Fehlerbalken für beide Koeffizienten in Abbildung 6.4 mit eingezeichnet. Zu diesem Zeitpunkt war ich der Meinung, auf diese Weise auch die aus dem verwendeten Potentialtyp herrührende Unsi-

<sup>1</sup>Die vier analytischen Potentiale stellen aufgrund ihrer unterschiedlichen Koeffizientenzahlen und Konstanten  $b$  jeweils einen eigenen Typ dar.

cherheit ausreichend mit berücksichtigt zu haben. Kurze Zeit später allerdings wurde mir ein Gegenbeispiel präsentiert, eine Potentiallösung die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  enthält, welche weit außerhalb des bestimmten Unsicherheitsbereiches liegen. Dieses erfüllte nicht ganz die Kriterien, die für mich für eine gültige Lösung entscheidend sind, denn nicht alle zu diesem Zeitpunkt verfügbaren Photoassoziationsergebnisse wurden wirklich gut beschrieben. Als ich dann aber auf Basis dieses Potentials einen neuen Fit gestartet hatte, erhielt ich eine alle Photoassoziationsergebnisse gut beschreibende Lösung, deren Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  nach wie vor weit außerhalb meines Unsicherheitsbereichs liegen. Dieses Gegenbeispiel ist als blauer großer Stern in Abbildung 6.4 mit eingetragen.

Die einfachste Lösung, die ich jetzt hätte wählen können, wäre gewesen, das Gegenbeispiel auch als Startpotential für weitere 300 Monte-Carlo-Simulationsiterationen zu verwenden und dann die Standardabweichung für die Gesamtheit der nun vorliegenden Ergebnisse zu verwenden. Allerdings erscheint mir dies für wirklich zuverlässige Unsicherheiten auch keine Lösung zu sein, da auch dieses Gegenbeispiel auf einer früheren Version meiner Potentiale basiert und es damit nicht klar ist, welche Lösungen von ganz anderen Startpunkten ausgehend möglich sind. Mein neuer Ansatz für die Bestimmung der Unsicherheiten ist daher, zu bestimmen, mit welchen Lösungen überhaupt gute Beschreibungen des Datensatzes möglich sind. Zu diesem Zweck habe ich in kleinen Schritten einen Scan über einen möglichen Parameterbereich durchgeführt. Der Aufwand, hierbei den gesamten von allen Fitparametern eines der Potentiale aus Tabelle 6.3 aufgespannten Raum gleichmäßig auszufüllen, wäre unbeschreiblich hoch, würde zum Beispiel für das analytische Potential mit 12 Koeffizienten, welches 16 gefittete Parameter hat, bei nur zehn verschiedenen Werten pro Parameter, schon  $10^{16}$  Potentialfits von einem Zeitbedarf von jeweils mehreren Stunden CPU-Zeit bedeuten und läge damit um ca. 13 Größenordnungen oberhalb meiner Möglichkeiten. Aus diesem Grund habe ich mir hierfür die beiden interessantesten Parameter herausgesucht, die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$ , und nur die von diesen aufgespannte Fläche abgescant. Aufgrund der über die meisten Fitparameter hinweg bestehenden zumindest leichten Korrelationen sollte dies auch einen gewissen Aufschluss über die möglichen Werte hier geben.

Allerdings ist auch dieser Scan nicht unproblematisch. Der direkte Weg herauszufinden, mit welchen Kombinationen aus  $C_6$ - und  $C_8$ -Koeffizienten gute Beschreibungen des gesamten Datensatzes möglich sind, ist der, eine feste Wertekombination für die beiden Koeffizienten vorzugeben und dann die übrigen Parameter zu fitten. Die Erfahrung die ich dabei gemacht habe ist die, dass das Festhalten von zwei so wichtigen Koeffizienten zu numerischen Problemen führt und der Fit nicht gut konvergiert. Um das ganze zu vereinfachen, habe ich diesen Scan nur mit dem Spline-Potential durchgeführt, für welches der Fit erfahrungsgemäß aufgrund wesentlich geringerer Korrelationen der Spline-Punkte untereinander im Vergleich zu den Koeffizienten  $a_i$  der analytischen Potentiale deutlich schneller konvergiert. Zusätzlich habe ich festgelegt, dass ein Potential auf einem neuen Gitterpunkt des zu Beginn festgelegten Rasters auf der Parameterfläche nur aus dem bereits fertigen Potential eines direkt benachbarten Gitterpunktes erstellt werden kann, also nur kleine Schritte in  $C_6$  oder in  $C_8$  durchgeführt werden. Das Gitterraster, welches ich mir hierfür ausgewählt habe, umfasst  $11 \times 11$  Punkte, den gesamten Parameterbereich habe ich dabei so gewählt, dass alle in Abbildung 6.4 dargestellten Ergebnisse großzügig umschlossen werden.

Selbst dies führte aber nicht zu brauchbaren Ergebnissen, sofern ich unsere Standardmethode zum Fitten von Spline-Potentialen mittels *Singular Value Decomposition* verwendet habe. Hierbei wurden nur sehr weit gestreut und vereinzelt auch nur halbwegs gute Potentiallösungen gefunden. Wesentlich besser funktioniert hier die Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmusses zum Fitten der Spline-Potentiale. Hiermit habe ich auf weiten Parameterbereichen der  $C_6$ - $C_8$ -Fläche Potentialbeschreibungen mit einem  $\sigma < 1$  erhalten. Wirklich zufrieden gestellt haben mich diese Ergebnisse aber auch noch nicht, da fast keine der hier erstellten Potentialbeschreibungen alle Photoassoziationsniveaus gut beschreibt, aber gerade die PA-Ergebnisse die engsten Beschränkungen für diese wichtigen Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  darstellen.

Die Lösung, die ich jetzt gefunden habe, ist die, die bei diesem zweidimensionalen Scan erstellten Potentiale als Startpotentiale für einen neuen Fit zu verwenden, in dem wieder alle Koeffizienten für den Fit freigegeben sind, aber jede zwischendurch im Fit gefundene Verbesserung als vollständiges Potential abgespeichert wird. Jetzt sieht das Ergebnis wesentlich besser aus: Mehr als die Hälfte der durchschnittlich etwa 20 mitgeschriebenen Potentiallösungen hat ein  $\sigma \leq 0,72$ , beschreibt alle PA-Ergebnisse gut und ist entlang einer fast den gesamten abgescanten Parameterbereich durchschneidenden geraden Linie angeordnet. Um herauszufinden, wie lang diese Linie mit guten Potentiallösungen werden kann, wie groß also die Unsicherheiten der Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  sind, habe ich nun die gesamte Prozedur für die in beiden Parameterrichtungen anschließenden Bereiche wiederholt. Das Ergebnis war eine deutliche Verlängerung in beide Richtungen jeweils über die Grenze des ursprünglichen Parameterbereichs hinaus. Um auf Nummer sicher zu gehen, habe ich den untersuchten Parameterbereich in beide Richtungen noch ein weiteres Mal verlängert. Hierbei habe ich versehentlich den Koeffizienten  $v_0$  mit freigegeben, trotzdem aber hat sich die Linie mit guten Lösungen in beide Richtungen jeweils nur noch geringfügig verlängert. Da dieser Koeffizient  $v_0$  auch mit den Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  korreliert sein dürfte, ist diese restliche Verlängerung wahrscheinlich im Wesentlichen auf diese versehentliche Freigabe zurückzuführen. Zusammen mit der Tatsache, dass die äußersten guten Potentiallösungen nun recht weit von den Grenzen des untersuchten Parameterbereiches entfernt liegen, legt dies nahe, dass auch eine noch weitergehende Ausdehnung des Parameterbereiches keine wesentlichen weiteren Bereiche mit guten Potentiallösungen zu Tage fördern würde.

In Abbildung 6.5 sind für alle bei dieser Prozedur gespeicherten Potentiale, insgesamt über 100000, die von über 5000 Fits herrühren, im oberen Bild der  $C_8$ -Koeffizient in Abhängigkeit des  $C_6$ -Koeffizienten und im unteren Teilbild der  $C_{10}$ -Koeffizient in Abhängigkeit des  $C_8$ -Koeffizienten zusammen mit dem daraus berechneten empfohlenen Ergebnis für die Koeffizienten  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{10}$  eingetragen. Die Zahl von über 5000 Fits kommt zustande, weil bei den zweidimensionalen Scans die Mehrzahl der über 500 Gitterpunkte mehrfach besucht wurde und alle hierbei erstellten Potentiale weiterverwendet worden sind. Für jedes der als Zwischenergebnis gespeicherten Potentiale wurde ein großer Kreis im Hintergrund eingezeichnet, in dessen Farbe die Beschreibungsqualität des Gesamtdatensatzes hinein codiert worden ist und im Vordergrund ein kleinerer Kreis, dessen Farbcodierung die Anzahl der schlecht beschriebenen Photoassoziationsergebnisse angibt. Bei mehreren Ergebnissen an der gleichen Stelle wurde hierbei immer das beste Ergebnis im Vordergrund dargestellt. In der regelmäßi-

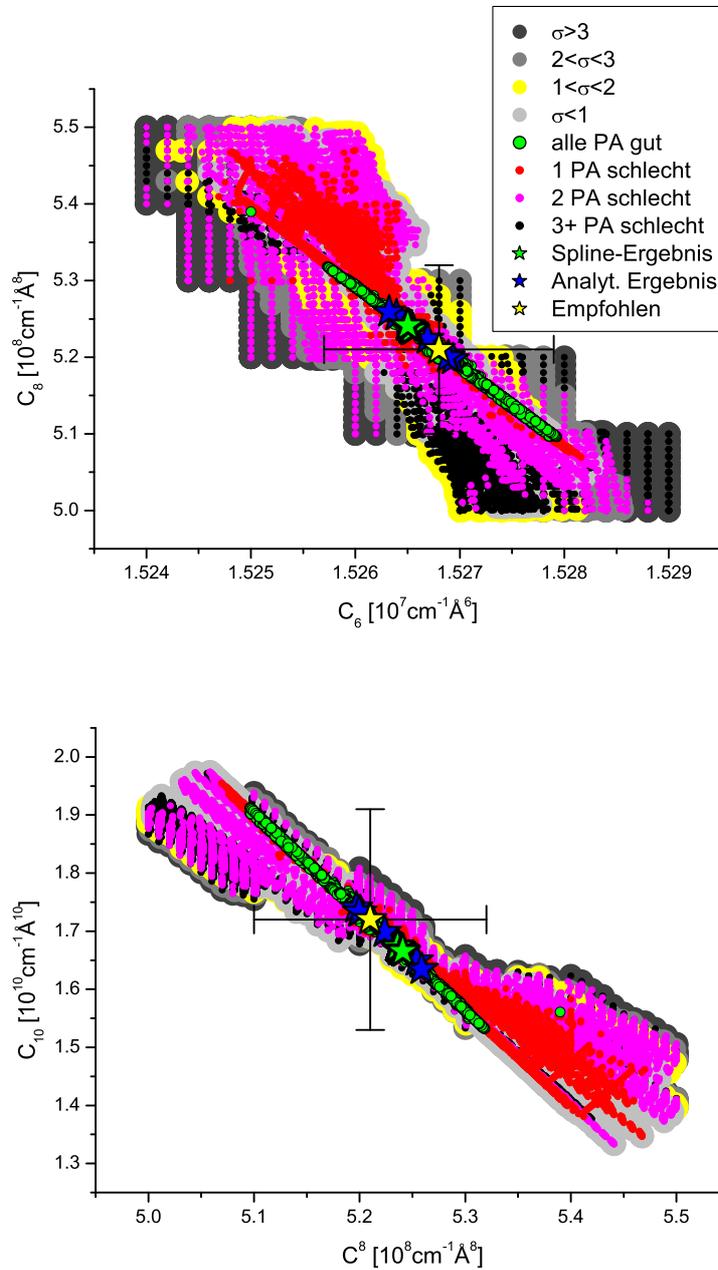


Abbildung 6.5: Die Korrelation der Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  (oben), sowie  $C_8$  und  $C_{10}$  (unten) im  $\text{Sr}_2$  Grundzustandspotential. Eingezeichnet sind die Koeffizienten aus allen Potentialen, welche meinen aktuellen Datensatz an Messergebnissen beschrieben, zusammen mit dem empfohlenen Ergebnis dieser Koeffizienten. Für jedes der über 100000 Spline-Potentiale beschreibt ein kleiner Kreis im Vordergrund in seiner Farbcodierung die Qualität der Beschreibung der PA-Ergebnisse, während ein großer Kreis im Hintergrund mit seiner Farbe die Beschreibungsqualität des gesamten Messdatensatzes anzeigt.

gen Anordnung, die in vielen Randzonen des oberen Bildes zu sehen ist, kann man noch das ursprüngliche Gitterraster erkennen. Im unteren Bild erkennt man dies nicht, da der  $C_{10}$  Koeffizient zu keiner Zeit festgehalten worden ist, sondern wegen seiner Bedeutung für den stetig differenzierbaren Anschluss am letzten Spline-Punkt auch von den Änderungen der Energiekomponenten der Spline-Punkte beeinflusst wurde. In der Anordnung der grün gefüllten Kreise für die Potentiale, die alle Photoassoziationsniveaus gut beschreiben, kann man in den beiden Bildern jeweils starke gegenläufige Korrelationen zwischen den Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$ , sowie  $C_8$  und  $C_{10}$  erkennen. Alle bis auf ein Ergebnis liegen in einem eng begrenzten Bereich, zwischen  $1,5254 \times 10^7 \text{cm}^{-1} \text{\AA}^6$  und  $1,5276 \times 10^7 \text{cm}^{-1} \text{\AA}^6$  auf der  $C_6$ -Achse, zwischen  $5,13 \times 10^8 \text{cm}^{-1} \text{\AA}^8$  und  $5,35 \times 10^8 \text{cm}^{-1} \text{\AA}^8$  auf den  $C_8$ -Achsen und zwischen  $1,48 \times 10^{10} \text{cm}^{-1} \text{\AA}^{10}$  und  $1,86 \times 10^{10} \text{cm}^{-1} \text{\AA}^{10}$  auf der  $C_{10}$ -Achse. Für die als großen gelben Stern mit Fehlerbalken eingezeichneten empfohlenen Ergebnisse habe ich jeweils die Mitte dieser Bereiche gewählt und als dazugehörige Unsicherheiten die gesamten Ausdehnung des Bereichs mit guten Ergebnissen.

Bei dieser Wahl bin ich, zumindest bei der aktuellen Wahl der Fitkoeffizienten, auf der sicheren Seite. Bei meiner zuerst angedachten Wahl des Bereiches der Fitergebnisse, also in der Abbildung jeweils der Bereiche mit den großen Sternen, bin ich es, wie oben erwähnt, nicht gewesen. Der Bereich mit den Fitergebnissen hat sich, wie ein aufmerksamer Leser, der die Abbildung genau betrachtet hat, bereits bemerkt haben könnte, im oberen Bild gegenüber den damaligen Ergebnissen im Fit mit den aktuell genaueren PA-Niveaus etwas nach rechts unten aus dem mittleren Rechteck hinaus, also in Richtung größerer  $C_6$  und kleinerer  $C_8$ , verschoben und auseinander gezogen. Die Positionen der Fitergebnisse sind hier ganz offensichtlich weniger vom Startpunkt des Fits auf der  $C_6$ - $C_8$ -Fläche abhängig, als vom Potentialtyp. Die als große blaue Sterne dargestellten analytischen Potentiale sind alle von einem etwas unterschiedlichen Typ, haben unterschiedliche Koeffizientenanzahlen oder Parameter  $b$ , und sind deshalb in ihren Endpositionen auf der Linie der guten Potentiallösungen etwas verstreut. Die Spline-Potentiale dagegen sind alle vom gleichen Typ, haben die jeweils gleiche Anzahl von Spline-Punkten, die jeweils bei den gleichen Kernabständen angeordnet sind. Dementsprechend ermöglichen sie zwar über einen längeren Parameterbereich gute Potentialbeschreibungen, bilden in den beiden Bildern jeweils längere Linien guter Lösungen, die Fitergebnisse aber liegen alle auf fast dem gleichen Punkt. Bei der für die Abbildung verwendeten Auflösung liegen alle über 5000 großen grünen Sterne fast genau aufeinander.

Das einzelne alle PA-Niveaus gut beschreibende Potential, welches mit einem  $C_8$ -Koeffizienten von nahezu  $5,4 \times 10^8 \text{cm}^{-1} \text{\AA}^8$  nur im oberen Bild mit den guten Potentiallösungen auf einer Linie liegt, zähle ich selbst nicht zu den guten Beschreibungen, da es meinen aus den Frequenzen von 67000 von mir beobachteten Fluoreszenzlinien bestehenden Datensatz nur mit einem  $\sigma = 2,1$  beschreibt. Im  $C_i$ -Bereich dieses Ergebnisses sind allerdings durchaus noch zahlreiche Potentiallösungen mit gutem  $\sigma < 1$  vorhanden, wie leider in den Bildern aufgrund der in diesem Bereich zu dicht zusammen liegenden kleinen Kreise der PA-Beschreibungsqualitäten kaum zu erkennen ist. Es gibt in diesem Bereich lediglich keine Potentiale mehr, die alle Niveaus gleichzeitig gut beschreiben können. Die aktuell gefundene starke Fixierung des  $C_6$ -Koeffizienten kommt nur durch die Kombination meiner Fluoreszenzbeobachtungen mit den PA-Beobachtungen zustande, nur einer der beiden Teile des Datensatzes reicht dafür nicht aus.

Für zukünftige Berechnungen wäre es durchaus noch interessant, herauszufinden, wie groß der Bereich im Raum der  $C_i$ -Koeffizienten ist, in dem Beschreibungen des Gesamtdatensatzes mit  $\sigma < 1$  möglich sind. Wie in der unteren Abbildung leichter zu erkennen ist, als in der oberen, sind die Grenzen dieses Bereiches mit den aktuellen Berechnungen noch lange nicht gefunden. Im unteren Bild überdecken solche Potentiallösungen große Teile der Randbereiche der Struktur, ganz besonders an den beiden Enden. Auch in der oberen Abbildung reichen die  $\sigma < 1$  fast an den oberen und den unteren Rand des Bildes, unten mit einem  $C_6$ -Koeffizienten von ca.  $1,5275 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ , oben mit einem von ca.  $1,5255 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ . Da sich bei den Berechnungen wirklich gute Fitergebnisse immer erst eingestellt haben, wenn der Fit wenige Iterationen mit freigegebenen  $C_i$ -Koeffizienten hinter sich hatte, also in der Abbildung vom Startpunkt aus bereits in Richtung der großen Sterne gewandert ist, gibt es keinen Grund nicht anzunehmen, dass sich dieser Bereich mit  $\sigma < 1$  durch Berechnung der angrenzenden  $C_6$ - $C_8$ -Parameterbereiche weiter ausdehnen lässt.

Das gleiche gilt auch für die großen roten Bereiche der Lösungen, die nur ein einziges PA-Niveau schlecht reproduzieren. Diese werden sich, zumindest in Richtung größerer  $C_8$ -Koeffizienten, weiter ausdehnen lassen. Diese Bereiche sind besonders interessant, da der größte Teil der hinter diesen Punkten stehenden Potentiale auch den gesamten Datensatz sehr gut mit einem  $\sigma < 0,8$  beschreibt. Ich verlasse mich bei der aktuellen Bestimmung der Unsicherheiten der  $C_i$ -Koeffizienten demnach sehr stark darauf, dass wirklich jedes einzelne der präzisesten PA-Niveaus in seiner Energie und in seiner Unsicherheit richtig bestimmt worden ist. Ich tue dies, da ich davon ausgehe, dass für die Artikel [144] und [145] sehr sorgfältige Arbeit geleistet worden ist. Sollte bei diesen PA-Ergebnissen aber einmal etwas signifikant korrigiert werden müssen, müssten die hier vorgestellten Berechnungen neu durchgeführt werden, dann würden die in Abbildung 6.5 vorgestellten Ergebnisse, zumindest was die grünen Punkte angeht, bedeutungslos werden. Aktuell gibt es aber keinen Grund etwas derartiges anzunehmen, die für  $^{88}\text{Sr}_2$  veröffentlichten PA-Beobachtungen von [85], [143] und [144] passen sehr gut zusammen und auch gut zu meinen Fluoreszenzbeobachtungen, die in Kombination mit den  $^{84}\text{Sr}_2$ -Beobachtungen von [145] gefundene BO-Korrekturfunktion sieht physikalisch sinnvoll aus.

In Abbildung 6.6 können wir die Korrelation der Werte der Konstanten  $D_e$  und  $R_e$  jeweils mit dem Koeffizienten  $C_6$  betrachten, in der im Gegensatz zu Abbildung 6.5 zur besseren Übersichtlichkeit nur die guten Potentiallösungen eingezeichnet sind. Im oberen Bild ist keine Korrelation zwischen der Dissoziationsenergie  $D_e$  und dem Koeffizienten  $C_6$  zu erkennen. Die Dissoziationsenergie, bzw. spezieller die Energie des Potentials am Kernabstand  $R = R_a$ , dem Übergang vom inneren Potentialbereich zum äußeren, durch die  $C_i$ -Koeffizienten beschrieben, wird offensichtlich durch die PA-Niveaus noch sehr viel genauer fixiert, als die  $C_i$ -Koeffizienten durch ihre Korrelation untereinander. Der weitaus größte Teil der verbleibenden Unsicherheit in der Bestimmung von  $D_e$  kommt daher aus dem durch die mit einer Genauigkeit von größtenteils  $0,005 \text{ cm}^{-1}$  gemessenen Fluoreszenzlinien wesentlich weniger stark fixierten inneren Potentialbereich. Daher ist die Streuung der Messwerte für diese Konstante innerhalb der unterschiedlichen Potentialtypen wesentlich größer, als die innerhalb der sich nur im Startpunkt auf der  $C_6$ - $C_8$ -Fläche unterscheidenden Spline-Ergebnisse.

Da die Ergebnisse des  $C_6$ - $C_8$ -Parameterscans zur Bestimmung aller möglichen Werte für die Dissoziationsenergie offensichtlich nicht ausreichend sind,

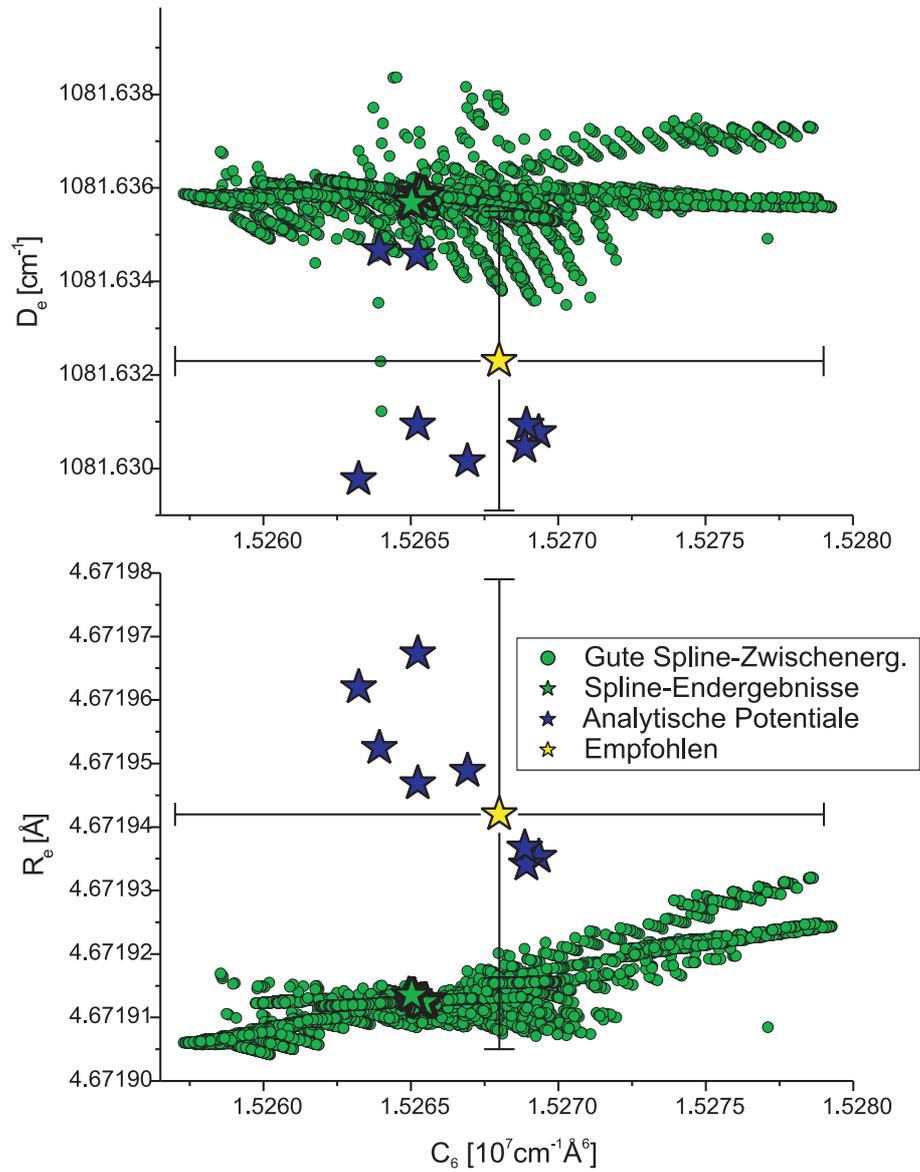


Abbildung 6.6: Die Korrelationen des Koeffizienten  $C_6$  mit der Dissoziationsenergie  $D_e$  und dem Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  im  $\text{Sr}_2$  Grundzustandspotential. Eingetragen sind alle im Rahmen dieser Arbeit gefundenen, den aktuellen Datensatz an Fluoreszenzlinien und PA-Beobachtungen gut beschreibenden Potentiallösungen, Fitzwischenergebnisse als grüne Punkte, Fitendergebnisse als große Sterne.

habe ich für den empfohlenen Wert den Mittelwert aus den für die unterschiedlichen Potentialtypen erzielten Fitendergebnissen gebildet. Da die über 60000 guten Spline-Potentiale alle vom gleichen Typ sind, habe ich hier nur den Mittelwert der über 5000 Endergebnisse berücksichtigt und beim großen Mittelwert wie ein einzelnes Potential gewichtet. Zur Bestimmung der Unsicherheit habe ich mangels besserer Alternativen eine Kombination der Standardabweichung innerhalb der Spline-Potentiale mit der Standardabweichung unter den unterschiedlichen Potentialtypen verwendet. Da die überwältigende Mehrheit der Spline-Lösungen auf einer horizontalen Linie in Höhe der als übereinander liegende grüne Sterne eingezeichneten Spline-Fitendergebnisse liegt und die Fläche nur von verhältnismäßig wenigen Fitzwischenergebnissen bedeckt ist, ist der Beitrag der Standardabweichung der Spline-Ergebnisse klein im Vergleich zu der der unterschiedlichen Potentialtypen.

Auch im unteren Bild liegt die überwältigende Mehrheit der Fitzwischenergebnisse auf einer durch die die Fitendergebnisse markierenden grünen Sterne verlaufenden Geraden. Allerdings hat diese hier eine deutlich sichtbare Steigung, woraus sich eine für die Kombination von dem Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  und dem Koeffizienten  $C_6$  so nicht unbedingt erwartete durchaus deutliche Korrelation der beiden Größen erkennen lässt. Offensichtlich zeigt diese Anordnung der Fitergebnisse ein Tal auf der Fehlerfläche an, in welches die Fits größtenteils zuerst gelaufen sind, bevor sie dann in Richtung der Endpunkte, also der Grünen Sterne, abgelenkt sind. Dieses Tal auf der Fehlerfläche ist längst nicht so tief, wie die auf den  $C_6$ - $C_8$ - und den  $C_8$ - $C_{10}$ -Flächen, hier finden sich auch deutlich außerhalb noch gute Potentiallösungen, und damit ist die Korrelation auch nicht so stark, wie die in Abbildung 6.5 sichtbaren Korrelationen. Der Grund für das Vorhandensein der Korrelation zwischen  $C_6$  und  $R_e$  dürfte in dem stetig differenzierbaren Anschluss zwischen den Potentialbereichen zu finden sein. So wie ich das Spline-Potentiale definiere, legen die  $C_i$ -Koeffizienten unter anderem die Steigung am letzten Spline-Punkt fest, zu welcher wiederum eine  $S$ -Funktion gehört, welche auch im Potentialminimum noch eine geringfügige Amplitude besitzt. Zudem weisen alle Spline-Punkte eine deutliche Korrelation vor allem mit den höheren  $C_i$ -Koeffizienten aus.

Die Tatsache, dass das Potentialminimum jedes analytischen Potentials bei einem größeren Kernabstand liegt als die der Spline-Potentiale, macht deutlich, dass die Korrelation zwischen dem Koeffizienten  $C_6$  und dem erhaltenen Wert für die Konstante  $R_e$  bei weitem nicht stark genug ist, als dass der Scanner der Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  den gesamten möglichen Wertebereich für  $R_e$  hätte abdecken können, dass dieser alleine somit auch hier keine brauchbare Unsicherheit bestimmen konnte. Aus diesem Grund habe ich den empfohlenen Wert für die Konstante  $R_e$  auf die gleiche Weise erstellt, wie für die Konstante  $D_e$ . Aufgrund der leichten Korrelation allerdings ist die Standardabweichung der Spline-Ergebnisse für  $R_e$  im Verhältnis zum Abbildungsmaßstab wesentlich größer als für  $D_e$  und liefert damit auch einen signifikanten Beitrag zur Unsicherheit des empfohlenen Wertes.

An dem in Abbildung 6.7 dargestellten Koeffizienten  $v_1$  der Born-Oppenheimer-Korrekturfunktion in Abhängigkeit vom Koeffizienten  $C_6$  ist eine starke Korrelation zwischen diesen beiden Koeffizienten sichtbar. Diese Korrelation ist wesentlich stärker, als die zwischen  $C_6$  und  $R_e$ , aber noch nicht so stark wie die der  $C_i$ -Koeffizienten untereinander, hier gibt es noch eine kleine Anzahl guter Fitergebnisse außerhalb der beiden Hauptlinien. Die Tatsache, dass die Fit-

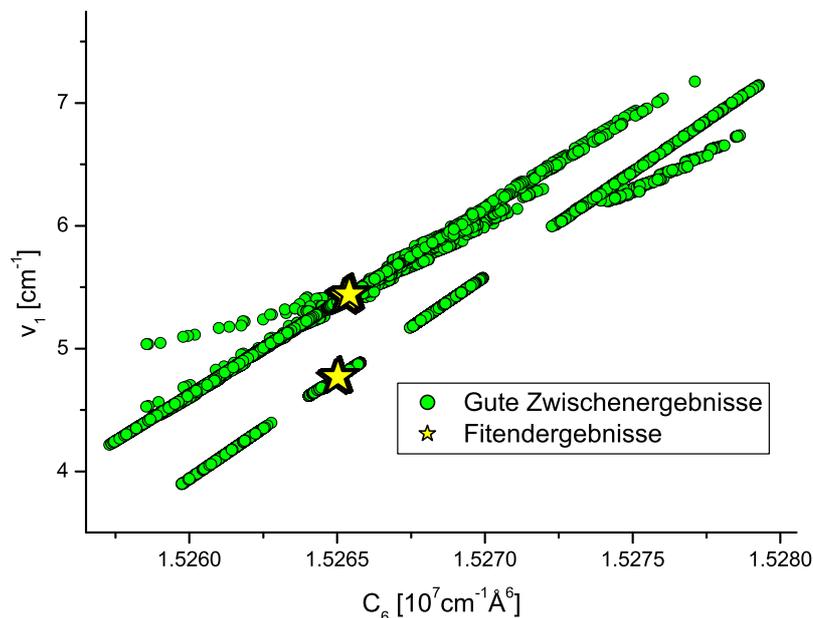


Abbildung 6.7: Die Korrelation des Koeffizienten  $C_6$  mit dem Koeffizienten  $v_1$  der Born-Oppenheimer-Korrekturfunktion, als Ergebnis des  $C_6$ - $C_8$ -Scans.

endergebnisse hier an zwei verschiedenen Positionen angeordnet sind und es zwei fast parallele Linien mit guten Fitergebnissen gibt, ist der Tatsache geschuldet, dass bei einem Teil der Fits ein Koeffizient  $v_0$  zugelassen war. Der untere große Stern zusammen mit der Linie guter Ergebnisse, auf der dieser Liegt, gehört zu den Potentialbeschreibungen mit einem Koeffizienten  $v_0 > 0$ . Die analytischen Potentiale habe ich hier nicht mit eingezeichnet, da diese andere Parameter  $b$  haben und die resultierenden Koeffizienten  $v_1$  dieser Potentiale somit nicht mit denen der Spline-Potentiale vergleichbar sind.

Hier nicht in Diagrammen dargestellt aber ebenfalls sehr ausgeprägt vorhanden ist eine Korrelation zwischen den Koeffizienten  $C_8$  und  $v_1$  und zwischen den Koeffizienten  $v_1$  und  $v_2$ , wie auch fast alle anderen gefitteten Koeffizienten von allen Potentialansätzen stark miteinander korreliert sind. Wie aber aus den aktuellen Ergebnissen und auch aus den Ergebnissen früherer Monte-Carlo-Simulationen erkennbar ist, bildet der Koeffizient  $C_6$  hier eine Ausnahme. Er ist beim aktuell verwendeten Datensatz nur noch durch das Vorhandensein von zwei Born-Oppenheimer-Korrekturkoeffizienten  $v_i$  mit den übrigen Koeffizienten korreliert. Als die Photoassoziationsmessungen von [151] noch nicht vorlagen, war es möglich, alle Messdaten unter Verwendung nur eines BO-Korrekturkoeffizienten  $v_0$  zusammen gut zu beschreiben. Eine zu diesem Zeitpunkt durchgeführte Monte-Carlo-Simulation hatte ergeben, dass der  $C_6$ -Koeffizient mit keinem der anderen im Fit verwendeten Koeffizienten mehr erkennbar korreliert war.

Tabelle 6.4: Zusammenstellung der in dieser Arbeit für den elektronischen Grundzustand des Moleküls  $^{88}\text{Sr}_2$  bestimmten Konstanten  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{10}$ , sowie deren Vergleich mit unserer eigenen früheren Veröffentlichung[84] und den mir bekannten *ab initio* Ergebnissen anderer Autoren. Bei den Ergebnissen in der ersten Zeile handelt es um die Mittelwerte von ca. 5000 mit unterschiedlichen Anfangsparametern durchgeführten Fits, zusammen mit ihrer Standardabweichung als Unsicherheit. Bei den Ergebnissen in den Zeilen zwei bis vier handelt es sich jeweils nur um das Ergebnis einen einzelnen Fits, wodurch mir hier auch keine Standardabweichungen vorliegen.

Quelle	$C_6$ [ $10^7 \text{cm}^{-1} \text{Å}^6$ ]	$C_8$ [ $10^8 \text{cm}^{-1} \text{Å}^8$ ]	$C_{10}$ [ $10^{10} \text{cm}^{-1} \text{Å}^{10}$ ]
Spline-Pot	1,52652(1)	5,239(1)	1,668(3)
12 Koeff.	1,52639	5,254	1,649
13 Koeff.	1,52632	5,259	1,634
14 Koeff.	1,52669	5,224	1,698
15 Koeff.	1,52693	5,197	1,740
0 BO Korr.	1,52508	5,457	1,426
1 BO Korr.	1,52329	5,565	1,109
3 BO Korr.	1,52649	5,242	1,663
Empfohlen	1,5268(11)*	5,21(11)*	1,72(19)*
unsere Arbeit [84]	1,525(5)	(5,159)†	1,91(27)
<i>ab initio</i> [152]	1,5481		
<i>ab initio</i> [153]	1,528(94)		
<i>ab initio</i> [154]	1,566	5,201	1,61
<i>ab initio</i> [155]	1,509(20)		
Berechnung [80]	1,495(3)	5,118(4)	1,593
<i>ab initio</i> [156]	1,533(10)‡		

\* Die angegebenen Genauigkeiten gelten nur für die Verwendung in genau der gleichen, aus den Koeffizienten  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{10}$  bestehen *long range* Funktion. Für eine Interpretation als Atomparameter muss insbesondere bei den höheren Koeffizienten  $C_8$  und vor allem  $C_{10}$  mit wesentlich größeren Fehlern gerechnet werden.

† Der Koeffizient  $C_8$  wurde in [84] durch Mittelung der Koeffizienten der theoretischen Arbeiten [154] und [80] berechnet.

‡ In Arbeit [156] wurden fünf auf verschieden Weise berechnete Werte für den Koeffizienten  $C_6$  angegeben, welche ich, wie in [156] empfohlen, gemittelt habe. Als Unsicherheit habe ich die Standardabweichung der fünf Werte verwendet.

Tabelle 6.4 enthält einen Vergleich der Konstanten  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{10}$  aus dieser Arbeit, unseren früheren Veröffentlichung [84] und Arbeiten anderer Autoren. Die ersten fünf Zeilen enthalten die Konstanten der fünf mit zwei Born-Oppenheimer-Korrekturkoeffizienten gefitteten Potentiale. Die erste Zeile gibt hierbei den Mittelwert und dahinter in Klammern die Standardabweichungen der 5000 Spline-Fitendergebnisse an, während die vier nächsten Zeilen die Ergebnisse des jeweils einzelnen analytischen Potentials angeben. Bei den empfohlenen Werten handelt es sich, wie bereits oben erwähnt, um die Mitten und maximalen Ausdehnungen der Wertebereiche der die gesamten verfügbaren Messdaten gut beschreibenden Spline-Potentiale.

Die drei Zeilen vor dem empfohlenen Ergebnis enthalten die Konstanten aus den Spline-Potentialfits mit einer unterschiedlichen Anzahl an BO-Korrekturkoeffizienten. Die Konstanten des Potentials ohne und die des mit nur einem Kor-

rektureffizienten gefitteten Potentials weichen deutlich von den Konstanten der mit ausreichender Anzahl an Korrekturkoeffizienten gefitteten Potentiale ab. Da die Potentiale mit null oder nur einem Korrekturkoeffizienten wie in Tabelle 6.3 schon gezeigt, die Messdaten nicht ausreichend gut beschreiben, wurden sie bei der Bestimmung der empfohlenen Werte nicht berücksichtigt.

Obwohl das Potential mit drei BO-Korrekturkoeffizienten einen Korrekturkoeffizienten pro PA-Niveau des Isotopologs <sup>84</sup>Sr<sub>2</sub> hat, weichen die resultierenden  $C_i$ -Koeffizienten kaum von denen der anderen Spline-Potentiale ab und auch die Residuen des Isotopologs <sup>84</sup>Sr<sub>2</sub> gehen nicht auf null herunter, sondern bleiben in der Größenordnung der Potentiale mit zwei Korrekturkoeffizienten, wie in Tabelle 6.3 gezeigt. Es ist somit offensichtlich der Fall, dass die große Zahl an Fluoreszenzbeobachtungen vor allem des Isotopologs <sup>86</sup>Sr<sup>88</sup>Sr, deren Beschreibung durch die Einführung der Korrekturfunktion nicht signifikant verbessert wurde, so doch dafür sorgt, dass diese Funktion keine unrealistisch großen Amplituden bekommen kann. Solch unrealistisch große Amplituden der Korrekturfunktion wären offenbar notwendig, um alle Messfehler der Photoassoziationsmessungen auszugleichen und den Einfluss der <sup>84</sup>Sr<sub>2</sub>-Niveaus auf die Long-Range-Koeffizienten vollständig verschwinden zu lassen. Das mit drei Korrekturkoeffizienten gefittete Potential ist somit, anders als aufgrund der Überfittung erwartet, abgesehen von der unnötig höheren Koeffizientenanzahl, nicht signifikant schlechter als die Potentiale mit zwei Korrekturkoeffizienten.

Die viel genaueren Ergebnisse der aktuellen Arbeit sind in sehr gutem Einklang mit unseren früher in [84] veröffentlichten Ergebnissen. Alle in Tabelle 6.4 angegebenen, der aktuellen Arbeit entstammenden Koeffizienten  $C_6$  und  $C_{10}$ , die zusammen mit ausreichend BO-Korrekturkoeffizienten gefittet wurden, liegen im  $1\sigma$ -Bereich der Unsicherheiten aus [84].

Die Ergebnisse der aktuellen Arbeit liegen ebenfalls sehr gut im Einklang mit allen mir bekannten und in Tabelle 6.4 angegebenen *ab initio* Ergebnissen. Sofern in den *ab initio* Arbeiten Unsicherheiten für die Long-Range-Koeffizienten angegeben sind, liegen die aktuellen Ergebnisse in deren Unsicherheitsabschätzung. Nicht im Einklang stehen die aktuellen Ergebnisse allerdings mit der zum Beispiel von [85] als die genaueste aller theoretischen Arbeiten bezeichnete Arbeit [80]. In dieser Arbeit wurde für die Berechnung der Grundzustandskoeffizienten der durch Photoassoziation von [6] hochpräzise gemessene  $C_3$ -Koeffizient des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  verwendet, der zur Asymptote  $1P_1 + 1S_0$  gehört.

Gründe für diese Abweichung lassen sich sowohl in meiner Arbeit, als auch in [80, 6] finden. In der aktuellen Arbeit wurden alle Fits zur Unsicherheitsbestimmung mit genau dem gleichen Satz an Long-Range-Koeffizienten durchgeführt. Es gibt aber weitere denkbare Koeffizienten, die eine Rolle spielen könnten. Das sind z.B.  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ , die Austauschwechselwirkung und Retardierungen. Alle diese Koeffizienten werden zur Beschreibung der derzeit vorhandenen Messdaten nicht benötigt und können dementsprechend im Fit auch nicht sinnvoll bestimmt werden. Wären aber die Messdaten ausreichend um diese zu fitten, hätten die zusätzlichen Koeffizienten einen Einfluss auf die erhaltenen Werte der Koeffizienten  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{10}$ .

Bei einem Versuch, dem Fit des Potentials mit 15 Koeffizienten einen zusätzlichen  $C_{12}$ -Koeffizienten zu erlauben, lief die Fehlerquadratsumme bei gleichbleibend guter Beschreibung der Photoassoziationsniveaus von ca. 33560 auf 33500 herunter. Der resultierende Koeffizient  $C_{12}$  allerdings war um mehr als eine Größenordnung größer, als wenn man ihn über die Gleichung (2.30) auf Sei-

te 22 aus den Koeffizienten  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{10}$  des gleichen Fits berechnet hätte und damit unrealistisch groß. Gleichzeitig wurde der Koeffizient  $C_{10} < 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$  und damit viel kleiner, als es die theoretischen Arbeiten [154] und [80] übereinstimmend voraussagen. Damit ist dieses Fitergebnis insgesamt als nicht sinnvoll zu betrachten, zumal die erreichte Verbesserung in der Fehlerquadratsumme von nur annähernd zwei Tausendstel auch nicht wirklich signifikant ist. Die wichtige Erkenntnis aus diesem Versuch aber ist, dass die verfügbaren Messdaten durchaus Luft für Änderungen durch zusätzliche Koeffizienten in dieser Größenordnung lassen und man für Rückschlüsse auf das Strontiumatom oder über dieses auf andere elektronische Zustände des  $\text{Sr}_2$ -Moleküls zusätzliche Unsicherheiten durch vernachlässigte Koeffizienten durchaus berücksichtigen muss.

Wie groß die zusätzlichen Unsicherheiten für die Long-Range-Koeffizienten sind, kann ich mit den mir derzeit zu Verfügung stehenden Erkenntnissen nur grob abschätzen. Die bei dem Fitversuch mit dem  $C_{12}$ -Koeffizienten resultierenden Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  weichen um den Faktor zehn stärker als deren Unsicherheiten von den empfohlenen Werten ab. Ein realistischer  $C_{12}$ -Koeffizient wäre wesentlich kleiner und hätte damit auch wesentlich geringere Auswirkungen auf die anderen Koeffizienten. Allerdings bedeutet die Tatsache, dass dieser unrealistisch große  $C_{12}$ -Koeffizient sogar zu einer geringfügigen Verbesserung in der Beschreibung der Messdaten geführt hat, auch, dass mögliche Einflüsse anderer noch fehlender Koeffizienten auf das Potential noch größer sein könnten, als der dieses  $C_{12}$ -Koeffizienten. Es ist allerdings auch zu erwarten, dass mögliche andere Koeffizienten längst nicht so stark mit den Long-Range-Koeffizienten korreliert sind, wie der  $C_{12}$ -Koeffizient über den  $C_{10}$ -Koeffizienten mit dem  $C_8$ -Koeffizienten.

Es ist somit zumindest nicht zu erwarten, dass zusätzliche Koeffizienten eine genügend große Veränderung des  $C_6$ -Koeffizienten bewirken, als dass die Diskrepanz zu [80] verschwinden würde. Aus diesem Grund lohnt es sich, auch den elektronischen Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  genauer zu betrachten, zu dem der von [6] bestimmte und von [80] verwendete  $C_3$ -Koeffizient gehört. Dieser elektronische Zustand ist, wie in Abschnitt 6.1.3 gezeigt, stark gestört. Das gilt auch für den Energiebereich oberhalb der Asymptote  $^1D_2 + ^1S_0$ , zu dem der im unteren Bereich des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  für die größten Störungen verantwortliche Zustand  $1^1\Pi_u$  konvergiert. Selbst die wenigen in diesem Energiebereich im Zuge dieser Arbeit noch beobachteten Fluoreszenzniveaus lassen sich nicht gemeinsam in einem Potential beschreiben, ohne entweder Abweichungen im Bereich von mehreren  $\text{cm}^{-1}$  zu tolerieren oder aber deutlich sichtbare Beulen im Potentialverlauf zu erzeugen. Diese Störungen könnten einen Einfluss auf die Größe des  $C_3$ -Koeffizienten haben.

Dazu kommt, dass die mir freundlicherweise von den Autoren von [6] zur Verfügung gestellten original Photoassoziationsmessdaten[7], sofern in einen Potentialfit des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  verwendet, in ihren Residuen systematische Abweichungen zeigen, die darauf hindeuten, dass es sich um Ergebnisse unterschiedlicher Laserscans handelt, bei denen nur die relativen Energieunterschiede der einzelnen Resonanzen innerhalb eines Scans mit der in [6] angegebenen Genauigkeit bekannt zu sein scheinen, nicht aber die jeweilige absolute Laserfrequenz und damit die relativen Energieunterschiede der aus unterschiedlichen Scans stammenden Resonanzen. Da diese augenscheinliche Frequenzunsicherheit in absoluten Frequenz in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Energieunterschiede benachbarter Vibrationsniveaus, war es mir aufgrund der teilweise

## 6.1. Sr<sub>2</sub>

geringen Anzahl der in einem Laserscan enthaltenen Resonanzen nicht möglich, eine sichere relative  $v'$ -Zuordnung zu treffen. Somit habe ich Zweifel, ob der  $C_3$ -Koeffizient aus [6] tatsächlich die in [6] angegebenen Genauigkeit in seiner atomaren Verwendung und somit die von [80] berechneten Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  die von [80] angegebene Genauigkeit erreichen.

Tabelle 6.5: Die Streulängen für den elektronischen Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  des Moleküls Sr<sub>2</sub> in Einheiten von  $a_0$  (des Bohr-Radius). In der oberen Hälfte sind die aus den vier verschiedenen analytischen Potentialen berechneten Streulängen und die aus diesen durch Mittelung berechneten empfohlenen Werte zusammengestellt. Die Unsicherheiten in den ersten vier Spalten sind nur aus der Streuung der Monte-Carlo-Simulationsergebnisse berechnet, in die der empfohlenen Werte in der letzten Spalte ist zusätzlich die Streuung der zu den unterschiedlichen Koeffizientenanzahlen erhaltenen Ergebnisse mit eingeflossen. In der unteren Hälfte sind zum Vergleich Ergebnisse früherer Veröffentlichungen aufgeführt. Die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Isotopes <sup>87</sup>Sr wurde bei allen Angaben vernachlässigt.

Isotope	12 Koeff.	13 Koeff.	14 Koeff.	15 Koeff.	Empf.
<sup>84</sup> Sr+ <sup>84</sup> Sr	122,662	122,668	122,641	122,623	122,649(21)
<sup>84</sup> Sr+ <sup>86</sup> Sr	31,532	31,537	31,510	31,490	31,517(21)
<sup>84</sup> Sr+ <sup>87</sup> Sr	-58,050	-58,026	-58,129	-58,196	-58,100(78)
<sup>84</sup> Sr+ <sup>88</sup> Sr	1608,7	1612,0	1600,9	1594,2	1604,0(80)
<sup>86</sup> Sr+ <sup>86</sup> Sr	787,5	788,2	785,8	784,3	786,5(18)
<sup>86</sup> Sr+ <sup>87</sup> Sr	162,023	162,040	161,986	161,954	162,001(38)
<sup>86</sup> Sr+ <sup>88</sup> Sr	97,279	97,285	97,264	97,250	97,269(16)
<sup>87</sup> Sr+ <sup>87</sup> Sr	96,104	96,109	96,088	96,075	96,094(16)
<sup>87</sup> Sr+ <sup>88</sup> Sr	54,716	54,720	54,699	54,684	54,705(17)
<sup>88</sup> Sr+ <sup>88</sup> Sr	-2,241	-2,234	-2,280	-2,313	-2,267(37)

Isotope	[84] $C_i$ frei	[84] Empf. $C_i$	[85]	[5]
<sup>84</sup> Sr+ <sup>84</sup> Sr	122,58(72)	122,762(92)	122,7(3)	121 bis 127
<sup>84</sup> Sr+ <sup>86</sup> Sr	31,4(11)	31,65(14)	31,9(3)	30 bis 36
<sup>84</sup> Sr+ <sup>87</sup> Sr	-58,6(43)	-57,61(61)	-56(1)	-64 bis -45
<sup>84</sup> Sr+ <sup>88</sup> Sr	1561(400)	1658(54)	1790(130)	$\geq 1170$ oder $\leq -1900$
<sup>86</sup> Sr+ <sup>86</sup> Sr	777(84)	798(12)	823(24)	677 bis 1430
<sup>86</sup> Sr+ <sup>87</sup> Sr	161,9(15)	162,25(21)	162,5(5)	160 bis 171
<sup>86</sup> Sr+ <sup>88</sup> Sr	97,24(53)	97,374(69)	97,4(1)	97 bis 101
<sup>87</sup> Sr+ <sup>87</sup> Sr	96,06(53)	96,198(68)	96,2(1)	95 bis 99
<sup>87</sup> Sr+ <sup>88</sup> Sr	54,64(73)	54,819(92)	55,0(2)	54 bis 58
<sup>88</sup> Sr+ <sup>88</sup> Sr	-2,5(20)	-2,00(27)	-1,4(6)	-4,8 bis 4,5

Die Streulängen, die sich aus den verschiedenen analytischen Potentialen für die verschiedenen Isotopenkombinationen berechnen lassen, habe ich zusammen mit den daraus gemittelten empfohlenen Werten im oberen Teil von Tabelle 6.5 angegeben. Für die Spline-Potentiale konnte ich leider keine Streulängen berechnen. Da die analytischen Potentiale, wie in den Abbildungen 6.6 und 6.5 zu sehen, gemeinsam den Parameterraum zur Bestimmung von Unsicherheiten nicht ausreichend abdecken, habe ich die aus diesen bestimmten Unsicherheiten für die

empfohlenen Werte um einen Faktor zwei multipliziert. Bei der Berechnung der Streulängen wurden sowohl die BO-Korrekturen als auch die Hyperfeinstruktur des Isotops  $^{87}\text{Sr}$  vernachlässigt.

Der untere Teil von Tabelle 6.5 enthält zum Vergleich die Streulängen aus den drei mir bekannten Arbeiten, die unter Verwendung eigener Messdaten Streulängen für alle zehn Isotopenkombination bestimmt und veröffentlicht haben. Die Ergebnisse unserer früheren Veröffentlichungen [84] und [5] sind in sehr gutem Einklang mit den aktuellen Ergebnissen und liegen meistens im  $1\sigma$ -Bereich der Unsicherheiten dieser Arbeiten. Die Ergebnisse aus Martinez de Escobar *et.al.* [85] stimmen nicht ganz so gut mit den aktuellen überein, die aber immer noch alle mindestens im  $3\sigma$ -Bereich ihrer Unsicherheiten liegen.

Nicht im Einklang steht die für die Isotopenkombination  $^{88}\text{Sr}+^{88}\text{Sr}$  bestimmte Streulänge mit einer nicht in Tabelle 6.5 enthaltenen Abschätzung aus [157], nach der diese  $> -1,60(5) a_0$  sein soll. Hierzu kann ich bezüglich der aktuellen Ergebnisse sagen, dass die Situation mit den Unsicherheiten der Streulängen schlechter ist, als mit den Unsicherheiten der Long-Range-Koeffizienten. Zur Berechnung der Unsicherheiten der Streulängen konnte ich nur vier<sup>2</sup> von den Potentialen verwenden, die ich auch schon zur Verwendung der Unsicherheiten der Long-Range-Koeffizienten verwendet habe. Aus dem bereits in Zusammenhang mit den Long-Range-Koeffizienten in Tabelle 6.4 erwähnten Potential mit dem  $C_{12}$ -Koeffizienten physikalisch nicht sinnvoller Größe lässt sich für die Isotopenkombination  $^{88}\text{Sr}+^{88}\text{Sr}$  eine deutlich außerhalb des Unsicherheitsbereichs des aktuellen Ergebnisses liegende Streulänge von  $2,0 a_0$  berechnen. Zur Abschätzung aus [157] bleibt zu bemerken, dass auch hier Annahmen zum Beispiel über Feldeigenschaften in der verwendeten Apparatur eingehen, die nicht sicher in der voller Genauigkeit zutreffen müssen.

Die Abbildung 6.8 zeigt einen Vergleich des aktuellen Grundzustandspotentials (das analytische Potential mit 15 Koeffizienten) mit dem Morse-Potential von Bergeman und Liao[120] aus dem Jahr 1980, dem RKR-Potential von Gerber *et.al.*[121] aus dem Jahr 1984 und dem *ab initio* Potential von Boutassetta *et.al.*[58] von 1996. Wenn man berücksichtigt, dass der Kernabstand des Potentialminimums normalerweise deutlich leichter zu bestimmen ist, als die Bindungsenergie, dann treffen wunderbarer Weise alle drei früheren Potentiale die Tiefe des aktuellen Potentials bereits sehr genau. Trotzdem aber liegen alle drei Potentiale bei einem deutlich zu kleinen Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  und dabei auffällig nahe zusammen. Sowohl das RKR-Potential[121] als auch das *ab initio* Potential[58] werden vom zuerst veröffentlichten etwas stärker gebundenen Morse-Potential[120] eingeschlossen. In Tabelle 6.6, die eine Zusammenstellung der Molekülkonstanten der aktuellen Potentiale und aller Molekülkonstanten mir bekannter Veröffentlichungen zum  $\text{Sr}_2$ -Grundzustand enthält, wird diese Situation noch deutlicher. Im Jahr 1979 wurde noch eine *ab initio* Arbeit[158] veröffentlicht, die  $R_e$  bei  $4,81 \text{ \AA}$  sah, aber nach der spektroskopischen Arbeit[120] gab es bis zum Erscheinen der *ab initio* Arbeit[160] aus dem Jahr 2000 nur noch Veröffentlichungen mit einem  $R_e$  in der Nähe von  $4,50 \text{ \AA}$ .

Wenn man die Arbeiten [120] und [121] und die zur Arbeit [121] gehörige Diplomarbeit[137] genau liest, kann man rekonstruieren, wie es wahrscheinlich zu dieser Situation gekommen ist. Bergeman und Liao[120] haben nur Ban-

<sup>2</sup>Die Zeit war am Ende vor dem festgesetzten Abgabetermin dieser Arbeit zu knapp, um Unzulänglichkeiten der eingesetzten Software zu beheben.

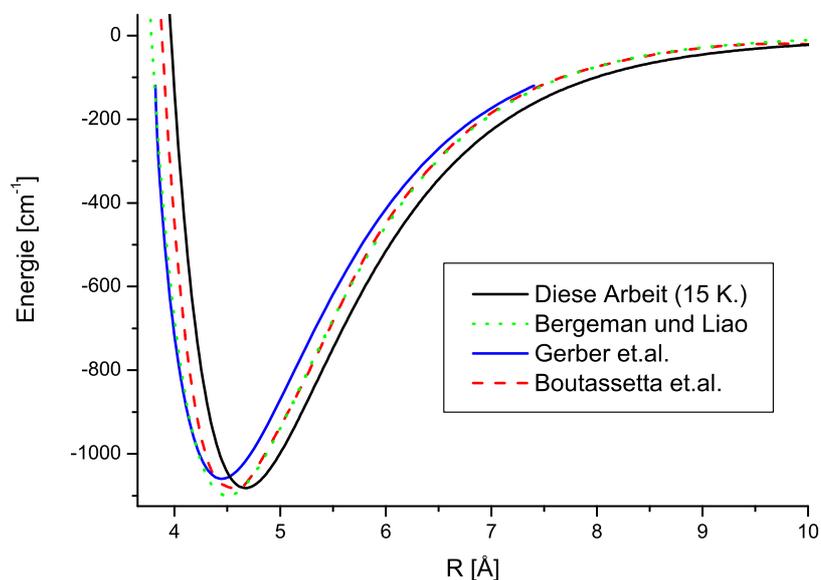


Abbildung 6.8: Vergleich des Sr<sub>2</sub> Grundzustandspotentials dieser Arbeit (analytisches Potential mit 15 Koeffizienten) mit den Potentialen von Bergeman und Liao[120], Gerber *et.al.*[121] und Boutassetta *et.al.*[58].

denköpfe gesehen und konnten daraus keinerlei Informationen über Rotationskonstante  $B_e$  und Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  gewinnen. Da sie aber Franck-Condon-Faktoren berechnen wollten, für welche sie Potentiale und damit auch die Konstante  $R_e$  benötigten, haben sie sich mangels besserer Informationen einer einfachen Abschätzung bedient und sich den Gleichgewichtskernabstand durch Extrapolation der Gleichgewichtskernabstände von Mg<sub>2</sub> über Ca<sub>2</sub> zu Sr<sub>2</sub> geholt[120]. Da so etwas sehr ungenau ist, wären sie besser beraten gewesen, die kurz zuvor erschienene *ab initio* Arbeit [158] zu verwenden. Wegen der zeitlichen Nähe der Veröffentlichungen [158] und [120] kam aber die *ab initio* Arbeit [158] wohl zu spät, um in [120] noch Verwendung zu finden.

In der Diplomarbeit [137] kann man lesen, dass aus der Angst heraus versehentlich Progressionen eines der Nebenisotope zu erwischen, für die Erstellung des Grundzustandspotentials in [121] nur die drei stärksten der beobachteten Progressionen verwendet wurden. Dass drei Progressionen selbst bei der in der aktuellen Arbeit verwendeten und die aus [121] deutlich übertreffenden Messgenauigkeit nicht ausreichen, habe ich bereits in Kapitel 5.1.1 ausführlich beschrieben.

Offensichtlich wurde in [121] dann zudem lieber in der Nähe des von der spektroskopischen Arbeit [120] angegebenen Gleichgewichtskernabstands nach einer Zuordnungsmöglichkeit für die Progressionen gesucht, als nahe des von der *ab initio* Arbeit [158] vorhergesagten. Da die Rotationszuordnung mit drei Progressionen nicht eindeutig ist, war es den Autoren von [121] möglich, mit einer einem Gleichgewichtskernabstand nahe 4,50 Å entsprechenden Rotations-

Tabelle 6.6: Zusammenstellung der in dieser Arbeit für die fünf unterschiedlichen Potentialansätze erhaltenen spektroskopischen Konstanten und der empfohlenen Werte und Vergleich dieser mit eigenen früheren Veröffentlichungen und den mir bekannten spektroskopischen und theoretischen Ergebnissen anderer Autoren in chronologischer Reihenfolge.

Quelle	$D_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$R_e$ [Å]	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_e$ [cm <sup>-1</sup> ]
Spline-Pot	1081,6359(15)	4,671912(31)	40,3446(5)	0,0175721(1)
12 Koeff.	1081,6347	4,67195244	40,3272(4)	0,0175710(1)
13 Koeff.	1081,6298	4,67196198	40,3371(5)	0,0175718(1)
14 Koeff.	1081,6302	4,67194883	40,3403(5)	0,0175720(1)
15 Koeff.	1081,6308	4,67193528	40,3414(5)	0,0175721(1)
Empfohlen	1081,6323(32)	4,671942(37)	40,3381(67)	0,0175718(5)
unsere Arbeit [5]	1081,67(15)	4,67174	40,32831	0,0175795
unsere Arbeit [84]	1081,64(2)	4,6720(1)		
Ar, Kr Matrix [118]			$\approx 40$	
<i>ab initio</i> [158]	1300	4,81	45	
Spektroskopie [120]	1100(100)	4,50	39,6(10)	
Spektroskopie [121]	1060(30)	4,446	40,32(2)	0,01940(5)
<i>ab initio</i> [159]*	1700(600)	4,44(11)	51,5(48)	
<i>ab initio</i> [58]	1088	4,531	43	0,0187
<i>ab initio</i> [160]†	1057(8)	4,66(6)	40,3(12)	
<i>ab initio</i> [64]†	1047(23)	4,638(45)	40,68	
<i>ab initio</i> [161]†	1043,5(725)	4,802(21)	39,72(121)	
Berechn. [162]	1096	4,610		
<i>ab initio</i> [163]	1055	4,663	40,37	0,0176

\* Die *ab initio* Arbeit [159] bietet für alle drei Konstanten drei mit jeweils unterschiedlichen Methoden berechnete Werte an. Um die Tabelle nicht zu groß werden zu lassen, habe ich aus diesen jeweils drei Werten Mittelwerte berechnet. Die angegebenen Unsicherheiten entsprechen den aus diesen drei Werten berechneten Standardabweichungen.

† Diese *ab initio* Arbeiten bieten für die Konstanten zwei alternative Ergebnisse an, von denen ich jeweils die Mittelwerte angegeben habe. Als Unsicherheit habe ich für diese Werte die halbe Differenz der beiden alternativen Zahlenwerte eingesetzt.

konstante eine falsche Zuordnung zu finden, in die zufällig alle ihre drei Progressionen aus sehr verschiedenen  $J$ -Bereichen gut hineinpassen. Da es nicht viele solche falsche Zuordnungsmöglichkeiten gibt, erschien diese Rotationszuordnung gegen leichte Variationen sehr stabil. Dies verleitete die Autoren von [121] zu der irrigen Annahme, die richtige Zuordnung gefunden zu haben[121].

Für die Arbeit [121] wurde dann eine größere Zahl weiterer Progressionen für die Untersuchung des angeregten elektronischen Zustands  $2(A)^1\Sigma_u^+$  zugeordnet, aber in [121] nichts darüber geschrieben, dass auch Progressionen der Nebenisotopologe zugeordnet worden wären. Vermutlich haben sie alle Progressionen, die nicht in ihre  $J$ -Zuordnung passten, als zu den anderen Isotopologen gehörig abgetan und beiseite gelegt. Tatsächlich aber hätten sie testen können, ob sie diese Progressionen mittels Massenskalierung tatsächlich anderen Isotopologen zuordnen können, und so ihre bisherige Zuordnung überprüfen können. Dann hätten sie sicherlich schnell gemerkt, dass sie diese Zuordnung verwerfen müssen.

Nachdem eine spektroskopische Arbeit einen Gleichgewichtskernabstand von

4,50 Å[120] und eine zweite einen bei 4,446 Å[121] angegeben hatte, hat sich dann offensichtlich für viele Jahre niemand mehr getraut, ein *ab initio* Ergebnis mit einem wesentlich größeren  $R_e$  zu veröffentlichen. Dies hat erst begonnen sich zu ändern, als im Jahr 2000 die *ab initio* Arbeit [160] veröffentlicht worden ist, und hat sich dann vollends geändert, als wir im Jahr 2008 unsere spektroskopische Arbeit [5] veröffentlicht hatten.

Die eigenen Ergebnisse habe ich in Tabelle 6.6 ähnlich angeordnet, wie in den vorangegangenen Tabellen. Die Konstanten  $\omega_e$  und  $B_e$  habe ich durch das Anpassen von Dunham-Koeffizienten an aus den Potentialen gerechnete Termenergien bestimmt, die eingetragenen Unsicherheiten für diese Konstanten stammen aus den Kovarianzmatrizen der Dunham-Fits. Als Unsicherheiten der empfohlenen Mittelwerte habe ich wie bei den Long-Range-Koeffizienten die Standardabweichung der aus den unterschiedlichen Potentialen gerechneten Konstanten verwendet.

Die aktuellen Ergebnisse passen auch hier sehr gut zu unseren früheren Veröffentlichungen [5] und [84], sofern wir in diesen Unsicherheiten für die Konstanten angegeben hatten, liegen die aktuellen Ergebnisse im  $1\sigma$ -Bereich. Mit den Ergebnissen der beiden anderen spektroskopischen Arbeiten [120] und [121] ist dies für die Vibrationskonstante  $\omega_e$  und die Dissoziationsenergie  $D_e$  auch der Fall.

Bei den in chronologischer Reihenfolge angegebenen *ab initio* Arbeit ist mit [58] ein deutlicher Sprung hinsichtlich der Genauigkeit zu erkennen, in Bezug auf die Dissoziationsenergie  $D_e$  ist diese Arbeit bis heute unübertroffen. Dies könnte aber auch ein Zufall sein, denn in Bezug auf die übrigen Konstanten zeigt diese Arbeit noch wesentlich größere Abweichungen zu den aktuellen Ergebnissen als die meisten neueren Veröffentlichungen. Hinsichtlich  $\omega_e$  und  $R_e$  zeigen [160] und [163] die mit Abstand besten Übereinstimmungen mit der aktuellen Arbeit, wobei es sich bei den Konstanten von [160] allerdings nur um die Mittelwerte zweier für sich alleine gesehen wesentlich ungenauerer Ergebnisse handelt.

Insgesamt kann man zu den *ab initio* Arbeiten sagen, dass hier mit [160] und [163] im stark gebundenen Potentialbereich schon Genauigkeiten erreicht wurden, die es erlauben würden, dass man diese Ergebnisse für Arbeiten an kalten Molekülen ohne Kenntnis der spektroskopischen Ergebnisse direkt verwenden könnte. Würde man beispielsweise am Molekülstrahl Sr<sub>2</sub> untersuchen, könnte man mit diesen *ab initio* Arbeiten die benachbarten Vibrations- und Rotationsniveaus durch Scannen eines schmalbandigen Lasers sehr schnell finden. Nur bräuchte man für solche Experimente zusätzlich ähnlich präzise Kenntnisse über Niveaus mindestens eines angeregten elektronischen Zustands. Diese können die aktuell verfügbaren *ab initio* Arbeiten, wie in den folgenden Unterabschnitten gezeigt, bei weitem noch nicht liefern.

In Li *et.al.*[162] wurde die Sr<sub>2</sub>-Dissoziationsenergie  $D_e$  und der Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  unter Verwendung der Vibrationskonstante  $\omega_e$  aus unserer Arbeit[5], der Konstante  $R_e$  des Moleküls Ca<sub>2</sub> aus [78] und der Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  der Moleküle Sr<sub>2</sub> und Ca<sub>2</sub> aus [80] berechnet. Für jemanden, der sich heute in der Lage befände, wie sich Bergeman und Liao 1979 befanden, und mittels beobachteter Bandenköpfe eine Vibrationskonstante eines Van-der-Waals-Grundzustandspotentials berechnet hat, wäre dies die Methode der Wahl, um mittels zusätzlicher *ab initio* Informationen zu Long-Range-Koeffizienten und zusätzlicher spektroskopischer Konstanten eines eng verwandten Moleküls ein vollständiges Potential zu bestimmen, welches dann ähnlich genau wäre, wie

Tabelle 6.7: Dunham-Koeffizienten für den Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $^{88}\text{Sr}_2$  im Bereich  $v' = 0$  bis 10 und  $J' \leq 220$ . Der Koeffizient  $Y_{00}$  schließt die auf das Minimum des Grundzustandspotentials referenzierte Konstante  $T_e$  mit ein. Alle Energieangaben in  $\text{cm}^{-1}$ .

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2	3
0	12794,9191	0,02478616	$-9,262 \times 10^{-9}$	$-8,63 \times 10^{-15}$
1	80,8151	-0,000114348	$-7,2 \times 10^{-11}$	$8,6 \times 10^{-15}$
2	-0,2665	$1,79 \times 10^{-6}$		$-3,197 \times 10^{-15}$
3	-0,0129	$-1,815 \times 10^{-7}$		$4,69 \times 10^{-16}$
4	0,0016464			$-2,5227 \times 10^{-17}$
5	$-8,21 \times 10^{-5}$			

aktuelle *ab initio* Potentiale sein würden.

### 6.1.2 Das gekoppelte System $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$

Im Folgenden werden unterschiedliche Beschreibungen für das gekoppelte System  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  angegeben. Zuerst wird für das von lokalen Störungen nicht betroffene Minimum des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  ein Dunham-Koeffizientensatz und ein einfaches ungekoppeltes Potential vorgestellt, mittels denen eine die Messgenauigkeit erreichende Beschreibung der Beobachtungen der untersten elf Vibrationsniveaus gelungen ist. Eine vollständige Beschreibung aller Beobachtungen unterhalb der Asymptote  $1^1\Sigma_0^+ + 3^1\Pi_1$  konnte mit allerdings deutlich reduzierter Genauigkeit durch Verwendung von adiabatischen Spline-Potentialen realisiert werden. Des Weiteren wird eine Entstörung vorgestellt, die eine präzise Beschreibung der Beobachtungen bis hinauf zu  $v' = 5$  des adiabatischen Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  ermöglicht. Den Abschluss bildet ein Vergleich der unterschiedlichen Beschreibungen aus dieser Arbeit untereinander und mit den mir bekannten *ab initio* Arbeiten.

#### Das weniger gestörte Minimum des Zustands $1^1\Sigma_u^+$

Bereits beim Erstellen der ersten Sätze an Dunham-Koeffizienten für den Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  hat sich gezeigt, dass die etwas höheren Vibrationsniveaus mit  $v'_\Sigma > 10$  zu stark gestört sind, als dass man sie mit einer sinnvollen Anzahl an Koeffizienten gut beschreiben könnte. Dies trifft auch auf die hohen  $J'$  der niedrigen Vibrationsniveaus zu. Aus diesem Grund wurde der für den Fit der Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.7 verwendete Datensatz auf den Niveaubereich  $0 \leq v'_\Sigma \leq 10$  und  $0 \leq J' \leq 220$  begrenzt. Der Einfluss der Störungen zeigt sich dennoch in der vergleichsweise großen für diesen verhältnismäßig kleinen Niveaubereich benötigten Anzahl an Koeffizienten.

Die 3145 in diesem Bereich liegenden Niveaubeobachtungen werden von den Koeffizienten mit einer gewichteten Standardabweichung  $\sigma = 0,98$  beschrieben, wobei es sich beim Großteil dieser Niveaus (2918) um Absorptionsniveaus handelt, welche mit einer Unsicherheit von  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  eingehen. Mit einer Unsicherheit von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  sind 209 Fluoreszenzniveaus in den Fit eingegangen, während es sich bei den restlichen 18 Niveaus um eine Gruppe von Absorptionsniveaus handelt, die mit einer künstlichen Unsicherheit von  $> 9 \text{ cm}^{-1}$  in ihrem

Einfluss auf das Ergebnis aus dem Fit herausgenommen worden sind. Die Tatsache, dass mit dieser Beschreibung ein  $\sigma < 1$  erreicht werden konnte, zeigt, dass die statistischen Messunsicherheiten im Durchschnitt nicht unterschätzt worden sind.

Obwohl alle 1811 für die Isotopologe  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  zwischen  $v'_{\Sigma} = 2$  und  $v'_{\Sigma} = 10$  beobachteten Niveaus von den Dunham-Koeffizienten ähnlich gut beschrieben werden, wie die 1151 Niveaus des Referenzisotopologs  $^{88}\text{Sr}_2$ , gibt es gewisse Zweifel, ob die mit den Koeffizienten erreichte Beschreibung über den gesamten berücksichtigten Niveaubereich für alle Isotopologe die gleiche Genauigkeit erreicht. Diese ergeben sich aus der Gruppe der 18 aus dem Fit herausgenommenen Absorptionsniveaus, welche zum Isotopolog  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$ ,  $v'_{\Sigma} = 0$  und  $J' = 190$  bis 209 gehören und Abweichungen zwischen  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  und  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  zeigen, also dem Zehn- bis Zwanzigfachen der Messunsicherheit. Es ist nicht sicher, ob diese 18 Niveaus richtig zugeordnet sind.

Die Zuordnung dieser zum Teil nur sehr schwach sichtbaren Maxima im bearbeiteten Absorptionsspektrum (siehe Kapitel 4.2) basiert allein auf der Anzahl der in einer Linie beobachteten zu benachbarten Rotationsniveaus gehörenden Peaks. Gruppen von fünf bis zehn solcher derart auf einer Linie liegender Maxima erscheinen an den verschiedensten Positionen der erstellten Diagramme (siehe z.B. Abbildung 4.8 auf Seite 85), oft fernab der aus der vorhergehenden Analyse vorhergesagten Energiepositionen und auch fern und im Widerspruch zu den oft deutlich stärkeren und in viel größeren Gruppen zusammen liegenden tatsächlichen Beobachtungen. Bei diesen kleinen Gruppen handelt es sich offensichtlich um zufällige Koinzidenzen von fremden Linien oder von Rauschmaxima, also nicht um vernünftige Zuordnungen der gesuchten Niveaus. Zuordnungen von fünf bis zehn isoliert liegenden Niveaus können daher grundsätzlich nicht als sicher betrachtet werden. Gruppen von 18 direkt benachbarten Peaks kommen dagegen nicht so häufig als zufällige Koinzidenzen im Spektrum vor und noch viel seltener so nah an der mit Hilfe des bereits erstellten Modells vorhergesagten Position.

Dafür, dass es sich trotzdem um eine Fehlzuordnung handeln könnte, spricht allerdings, dass es sich bei diesen 18 Niveaus um die einzigen Beobachtungen zu  $v'_{\Sigma} = 0$  des Isotopologs  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  handelt und dass auch zu  $v'_{\Sigma} = 1$  keine Niveaus dieses Isotopologs identifiziert werden konnten, obwohl hier die Franck-Condon-Faktoren zu den gebundenen Grundzustandsniveaus deutlich besser sind. Es kommt allerdings in den beiden im Zuge dieser Arbeit für das Sr<sub>2</sub> Molekül aufgenommenen Absorptionsspektren auch wiederum öfter einmal vor, dass für die Nebenisotopologe  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  inmitten des beobachteten Datenbereichs für ein  $v'$  keine Niveaus beobachtet werden können, obwohl dies aufgrund der Franck-Condon-Faktoren und oft auch der vorhandenen Fluoreszenzbeobachtungen zu erwarten wäre. Verursacht werden kann so etwas durch Überlapp der stärksten Linien mit anderen Strukturen, wie zum Beispiel herausgeschnittenen Atomlinien oder anderen, stärkeren Moleküllinien. Im für  $v' = 1$  relevanten Frequenzbereich liegt zum Beispiel die herausgeschnittene Barium Interkombinationslinie (siehe Abbildung 3.5 auf Seite 52). Für die Richtigkeit der Zuordnung der Linien zu  $v' = 0$  spricht zusätzlich, dass der Bereich von  $J' = 190$  bis 209 ungefähr den Rotationsniveaus entspricht, für die man aus Kombination von thermischer Besetzung der entsprechenden Grundzustandsniveaus und Franck-Condon-Faktoren die stärksten Signale, also am ehesten Beobachtungen erwarten würde.

Wir können also schlussfolgern, dass es insgesamt als unklar anzusehen ist, ob die 18 im Dunham-Fit nicht berücksichtigten Niveaus Fehlzuordnungen sind oder nicht, ob es also einen Grund gibt, trotz der 1811 gut beschriebenen Niveaus anzunehmen, dass die Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.7 nicht für alle Isotopologe gleich gut verwendbar sind. Wenn dies der Fall wäre, müssten die Niveaus zu  $v' = 0$  anders von der Kopplung zum Zustand  $1^3\Pi_{0+u}$  beeinflusst werden, als die nächst höheren. Dies kann durchaus der Fall sein, da die Wellenfunktion zu  $v' = 0$  als einzige keinen Knoten besitzt und so zu einem deutlich größeren Bereich an störenden Niveaus großen Wellenfunktionsüberlapp haben kann, als die übrigen Vibrationsniveaus. Dafür, dass etwas derartiges hier der Fall sein könnte, spricht, dass es auch während der in den folgenden Unterabschnitten beschriebenen Entstörung wesentlich schwieriger war, eine gute Beschreibung für die Niveaus des Hauptisotopologs  $^{88}\text{Sr}_2$  zu  $v' = 0$  zu finden, als es für die übrigen Niveaus dieses Isotopologs der Fall war. Wie deutlich die untersten Vibrationsniveaus noch von dieser Kopplung beeinflusst sind, kann man an der Kratzer-Relation (siehe Gleichung (2.6) auf Seite 15) erkennen, welche von den Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.7 auf 0,67% genau erfüllt wird.

Das in Tabelle 6.8 angegebene analytische Potential wurde an den gleichen Datensatz angepasst, wie die Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.7. Es beschreibt diesen Datensatz mit einer gewichteten Standardabweichung  $\sigma = 0,89$  und damit noch einmal deutlich besser als die Dunham-Koeffizienten. Offensichtlich kann sich das Potential wesentlich besser an die Effekte der Kopplung zum Zustand  $1^3\Pi_{0+u}$  anpassen, obwohl die Dunham-Koeffizienten insgesamt gesehen mit ihrer höheren Koeffizientenanzahl deutlich flexibler sind. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass die Einflüsse der Kopplung in guter Näherung durch eine  $R$ -abhängige Veränderung der Potentialfunktion beschreibbar sind und die Dunham-Koeffizienten keine  $R$ -Abhängigkeit kennen. Dies kann auch die wesentlich größere Zahl an Dunham-Koeffizienten (21) im Vergleich zu den neun unabhängig gefitteten Potentialkoeffizienten ( $a_1 - a_7$ ,  $T_m$  und  $C_3$ ) nicht vollständig ausgleichen. Die 18 Niveaus, die bei den Dunham-Koeffizienten aus dem Fit herausgenommen wurden, werden vom Potential allerdings ähnlich schlecht beschrieben.

Wenn man sich das Potential in Tabelle 6.8 grafisch darstellt, kann man bereits eine Andeutung der in den im folgenden Unterabschnitt vorgestellten Spline-Potentialen klar sichtbaren vermiedenen Kreuzung erkennen. Die für das Potential in Tabelle 6.8 verwendete analytische Potentialform hat sich allerdings als nicht flexibel genug gezeigt, um diese vermiedene Kreuzung ausreichend genau vollständig auszuformen. Aus diesem Grund wurde trotz des Vorhandenseins der vermiedenen Kreuzung als  $U_\infty$  die Energie der Asymptote  $^1\text{S}_0 + ^1\text{D}_2$  verwendet.

### Adiabatische Beschreibung

Als grundsätzliches Problem beim Fit der adiabatischen Potentiale hat sich die Zuordnung der Beobachtungen in diesem Bereich erwiesen. Um überhaupt Absorptionsniveaus zuordnen zu können, wurden bereits erste Potentiale benötigt, welche nur an die Fluoreszenzniveaus gefittet werden konnten. Problematisch war aber auch die Zuordnung der Fluoreszenzniveaus oberhalb der vermiedenen Kreuzung nach adiabatischem Zustand und  $v'$ . Deutlich unterhalb der vermiedenen Kreuzung bis etwa  $v'_1 = 14$  (bis hier gleich  $v'_2$ ) gibt es nur Niveaus des

Tabelle 6.8: Effektives Potential für den Zustand  $1^1\Sigma^+$  des Moleküls Sr<sub>2</sub>, präzise Reproduktion der beobachteten Niveaus im Bereich  $v'_\Sigma \leq 10$  und  $J' \leq 220$ , die Energieangaben beziehen sich auf das Minimum des Grundzustandspotentials.

$a_1$	$-1,1565 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$5,3492356 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$-5,795450 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-7,48784 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$6,05384 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$5,624 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$-2,84481 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$b$	-0,1
$R_m$	$3,93357364 \text{ \AA}$
$T_m$	$12794,9065 \text{ cm}^{-1}$
$R_i$	$3,562 \text{ \AA}$
$s$	6
$A$	$1,058846088 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$6,1644541 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$R_a$	$4,5 \text{ \AA}$
$C_3^\dagger$	$1,83935262 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^3$
$C_6^\dagger$	$-2,0748789 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$C_8^\dagger$	$2,08477097 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
$U_\infty^*$	$21231,32 \text{ cm}^{-1}$
Abgeleitete Konstanten:	
$T_e$	$12794,9059 \text{ cm}^{-1}$
$R_e$	$3,93397 \text{ \AA}$

\* Die Energie  $U_\infty$  wurde durch Addition der Energie des atomaren Übergangs  $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$  ( $20149,685 \text{ cm}^{-1}$ [124]) mit der Grundzustandsdissoziationsenergie aus Tabelle 6.1 ( $1081,6308 \text{ cm}^{-1}$ ) berechnet.

† Die Koeffizienten  $C_i$  sind hier keine wirklichen Long-Range-Koeffizienten, sondern eher kosmetische Parameter, die einem stetig differenzierbaren Anschluss am Punkt  $R_a$  bei einem physikalisch sinnvoll aussehenden Potentialverlauf dienen.

Zustands  $1 0_u^+$  und im Energiebereich um die vermiedene Kreuzung bis  $v'_1 = 20$  und  $v'_2 = 4$  konnte die Zuordnung nach adiabatischem Zustand gut anhand der Intensitätsverteilung innerhalb der Fluoreszenzprogressionen durchgeführt werden. Während die Intensitätsverteilungen der Niveaus des Zustands  $2 0_u^+$  Wellenfunktionen mit sehr wenigen Knotenpunkten sehr niedriger  $v'$  widerspiegeln, findet man in den Intensitätsverteilungen der im gleichen Energiebereich zum Zustand  $1 0_u^+$  gehörenden Niveaus viele Knotenpunkte, wie es für Vibrationsniveaus im deutlich zweistelligen  $v'$ -Bereich zu erwarten ist. Energetisch höher liegende Niveaus oberhalb von  $v'_1 = 20$  und  $v'_2 = 4$  findet man nur noch in der energetischen Nähe von Vibrationsniveaus des Zustands  $2 0_u^+$ , da dieser Zustand hier überwiegend Singulettcharakter hat. Die Intensitätsverteilungen der Linien sehen dabei alle recht ähnlich aus und haben viele Knotenpunkte. Aus diesem Grund wurden zuerst einmal alle diese Niveaus dem Zustand  $2 0_u^+$  zugeordnet. Unter Verwendung dieser vorläufigen Zuordnung konnten die ersten Potentiale gefittet werden. Aufgrund der ungenügenden Flexibilität der für Tabelle 6.8 verwendeten analytische Potentialform wurde hierfür die wesentlich flexiblere Spline-Darstellung verwendet. Eines der ersten für den unteren adiabatischen Zustand ( $1 0_u^+$ ) erstellten Spline-Potentiale wurde bereits im Artikel [128] veröffentlicht.

In den Residuen dieser Potentiale, besonders in denen des zweiten adiabatischen Zustands  $2 0_u^+$ , sind zahlreiche lokale Störungen mit vielen Extralinien zu erkennen. Da die stärksten dieser lokalen Störungen im Niveausystem des Zustands  $2 0_u^+$  mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den Zustand  $1 0_u^+$  hervorgerufen werden, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass auch der überwiegende Anteil der Extralinien zu diesem Zustand zuzuordnen ist. Allerdings lässt sich aufgrund der begrenzten Zahl an Fluoreszenzbeobachtungen in diesem Bereich und der damit verbundenen geringen Datendichte in diesem stark gestörten Bereich nicht immer eindeutig klären, bei welcher Linien es sich um eine Extralinie handelt und welche mehrheitlich zum Zustand  $2 0_u^+$  gehört. Noch weniger lässt sich abschätzen, zu welchen  $v'$ -Quantenzahlen die möglicherweise eher zum Zustand  $1 0_u^+$  gehörenden Niveaus zuzuordnen wären.

Durch die Zuordnung von Absorptionsniveaus mit Hilfe der ersten Spline-Potentiale konnte die Dichte der Messdaten wesentlich vergrößert werden. Allerdings sind die den Niveaus entsprechenden Maxima im Spektrum mit Signal-zu-Rausch-Verhältnissen von deutlich unter eins nur noch extrem schwach über ihre Aneinanderreihung über benachbarte  $J'$  hinweg zu erkennen und da zusätzlich aufgrund der vielen lokalen Störungen die Anzahl der in einer mit dem Auge verfolgbaren Reihe liegenden Niveaus selten besonders groß ist, ist die Zuordnung dieser Niveaus auch nicht besonders sicher. Während der im folgenden Unterabschnitt beschriebenen Entstörung musste ein erheblicher Anteil der in dem im Fit berücksichtigten Energiebereich liegenden Zuordnungen von Absorptionsniveaus verworfen werden, während an anderer Stelle neue Beobachtungen mit wesentlich besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis gemacht werden konnten. Aufgrund dieser Unsicherheiten liefern die noch nicht bei der Entstörung verifizierten Absorptionsbeobachtungen oberhalb von  $v' = 5$  des Zustands  $2 0_u^+$  somit auch keine verlässliche Grundlage, um über die Positionen entsprechender lokaler Störungen eine sichere  $v'$ -Zuordnung des Zustands  $1 0_u^+$  durchführen zu können.

Um trotz dieser Schwierigkeiten ein in sich konsistentes Bild bieten zu können, wurde der Verlauf der Spline-Kurve des Potentials des Zustands  $1 0_u^+$  im Ener-

## 6.1. Sr<sub>2</sub>

Tabelle 6.9: Spline-Potential für den unteren adiabatischen Zustands ( $1\ 0_u^+$ ) des gekoppelten Systems  $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$  des Moleküls Sr<sub>2</sub>. Es beschreibt alle beobachteten, zu diesem Zustand zugeordneten Niveaus von  $v_1' = 0$  bis  $v_1' = 67$ . Die Standardabweichung der aus diesem Potential berechneten Energien in Bezug auf die gemessenen beträgt  $0,66\text{ cm}^{-1}$ . Die Energieangaben der Spline-Punkte entsprechen dem Abstand zum Minimum des Grundzustandspotentials.

R [ $\text{\AA}$ ]	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	R [ $\text{\AA}$ ]	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]
3,46	14216,4534	4,26	13138,2962
3,56	13619,9901	4,33	13272,7684
3,59	13468,9798	4,37	13354,8566
3,64	13270,3805	4,45	13526,5438
3,68	13136,0894	4,49	13614,0974
3,72	13029,8074	4,54	13720,1537
3,77	12926,7513	4,59	13819,6815
3,82	12856,0246	4,66	13929,6271
3,89	12803,4358	4,77	14059,2585
4,00	12812,5027	4,94	14220,3097
4,06	12855,6569	5,12	14388,8645
4,15	12960,3162	5,29	14536,2851
4,21	13051,5978		
$R_i$	3,46 $\text{\AA}$	$R_a$	4,21 $\text{\AA}$
$A$	$9,1576980 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$	$U_\infty^*$	$15585,965\text{ cm}^{-1}$
$B$	$8,6796112 \times 10^6\text{ cm}^{-1}\text{\AA}^6$	$C_6^\dagger$	$4,4007552 \times 10^7\text{ cm}^{-1}\text{\AA}^6$
$n$	6	$C_8^\dagger$	$-5,877840 \times 10^8\text{ cm}^{-1}\text{\AA}^8$

\* Die Energie  $U_\infty$  wurde durch Addition der Energie des atomaren Übergangs  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  ( $14504,334\text{ cm}^{-1}$ [124]) mit der Grundzustandsdissoziationsenergie des Potentials in Tabelle 6.1 ( $1081,6308\text{ cm}^{-1}$ ) berechnet.

† Die Koeffizienten  $C_i$  sind hier keine wirklichen Long-Range-Koeffizienten, sondern eher kosmetische Parameter, die einem stetig differenzierbaren Anschluss am Punkt  $R_a$  bei einem physikalisch sinnvoll aussehenden Potentialverlauf dienen.

giebereich oberhalb der vermiedenen Kreuzung manuell an den Verlauf der im folgenden Unterabschnitt beschriebenen entsprechenden diabatischen analytischen Potentiale angenähert. Anschließend wurden alle Beobachtungen demjenigen Vibrationsniveau eines der beiden  $0_u^+$ -Zustände zugeordnet, von dessen vorhergesagter Energie es am wenigsten abweicht. Unter Verwendung dieser neuen Zuordnungen wurden dann beide Spline-Potentiale an die Messdaten gefittet und für die Berechnung verbesserter Energievorhersagen verwendet. Diese Prozedur aus Verbesserung der Niveauzuordnung und Fitten der Potentiale wurde so lange wiederholt, bis sich gegenüber der vorhergehenden Iteration an der Zuordnung der Niveaus nichts mehr verändert hat.

Die resultierenden Potentiale sind in den Tabellen 6.9 (Zustand  $1\ 0_u^+$ ) und 6.10 (Zustand  $2\ 0_u^+$ ) angegeben. Die erreichten Genauigkeiten kann man grob anhand der Standardabweichungen abschätzen, welche die Variation der berechneten bezüglich der beobachteten Energien angeben. Diese Standardabweichungen betragen  $0,66\text{ cm}^{-1}$  für den Zustand  $1\ 0_u^+$  und  $1,35\text{ cm}^{-1}$  für den Zustand  $2\ 0_u^+$ .

Tabelle 6.10: Spline-Potential für den oberen adiabatischen Zustands ( $2\ 0_u^+$ ) des gekoppelten Systems  $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$  im Bereich  $v_2' = 0$  bis  $v_2' = 23$ . Die Standardabweichung dieses Potentials ist mit  $1,35\text{ cm}^{-1}$  noch einmal deutlich schlechter als die des unteren adiabatischen Potentials aus Tabelle 6.8. Die Energiereferenz ist das Minimum des Grundzustandspotentials.

R [Å]	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	R [Å]	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]
3,69	15077,0387	4,51	14012,7457
3,80	14713,7808	4,60	14113,7198
3,95	14358,9131	4,65	14200,2293
4,05	14168,5167	4,73	14365,9771
4,13	14062,5789	4,82	14590,7168
4,25	13970,1534	4,97	15031,6718
4,37	13953,2542		
$R_i$	3,69 Å	$R_a$	4,37 Å
$A$	$1,27732352 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$	$U_\infty^*$	21231,316 $\text{cm}^{-1}$
$B$	$5,8157218 \times 10^6\text{ cm}^{-1}\text{Å}^6$	$C_6^\dagger$	$2,63336362 \times 10^8\text{ cm}^{-1}\text{Å}^6$
$n$	6	$C_8^\dagger$	$-4,19674041 \times 10^9\text{ cm}^{-1}\text{Å}^8$

\* Die Energie  $U_\infty$  wurde durch Addition der Energie des atomaren Übergangs  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$  ( $20149,685\text{ cm}^{-1}$ [124]) mit der Grundzustandsdissoziationsenergie des Potentials in Tabelle 6.1 ( $1081,6308\text{ cm}^{-1}$ ) berechnet.

† Die Koeffizienten  $C_i$  sind hier keine wirklichen Long-Range-Koeffizienten, sondern eher kosmetische Parameter, die einem stetig differenzierbaren Anschluss am Punkt  $R_a$  bei einem physikalisch sinnvoll aussehenden Potentialverlauf dienen.

Ein etwas differenzierteres Bild kann man anhand Abbildung 6.9 erhalten, wo die Residuen einiger beispielhafter Vibrationsniveaus des Referenzisotopologs  $^{88}\text{Sr}_2$  in Abhängigkeit von  $J'$  aufgetragen sind. Hier sind für  $v_1' = 3$  keine systematischen Abweichungen erkennbar,  $v_1' = 3$  wird von allen Vibrationsniveaus von dem Potential in Tabelle 6.9 am besten beschrieben und damit als einziges ähnlich gut wie die dort berücksichtigten Niveaus von dem analytischen Potential in Tabelle 6.8. Bei den nicht gezeigten zu  $v_1' = 3$  benachbarten Vibrationsniveaus bis hinunter zu  $v_1' = 0$  sind leichte systematische Abweichungen erkennbar, bei  $v_1' = 0$  und  $v_1' = 7$  erreicht die Amplitude der Abweichungen  $0,1\text{ cm}^{-1}$ . Bei den dazwischen liegenden Niveaus ist die maximale Amplitude der systematischen Abweichungen bei  $0,05\text{ cm}^{-1}$  oder geringer. Bei den Vibrationsniveaus oberhalb von  $v_1' = 7$  steigt die Amplitude der Abweichungen schnell an, bei dem in Abbildung 6.9 gezeigten  $v_1' = 9$  wird bei den hohen  $J'$  eine Abweichung von  $0,4\text{ cm}^{-1}$  überschritten.

Bei  $v_1' = 14$  taucht die erste vom Zustand  $2\ 0_u^+$  verursachte lokale Störung auf, bei dem in Abbildung 6.9 dargestellten  $v_1' = 16$  erreichen die von lokalen Störungen verursachten Abweichungen nahezu  $2\text{ cm}^{-1}$ . Im Bereich oberhalb der vermiedenen Kreuzung wird eine genaue Beschreibung durch effektive Potentiale noch schwieriger. Bei  $v_2' = 3$  erreichen die von den Störungen verursachten Abweichungen sogar  $4\text{ cm}^{-1}$ . Bei den nicht mehr gezeigten Vibrationsniveaus oberhalb von  $v_2' = 5$  nimmt auch die Dichte der lokalen Störungen noch einmal dramatisch zu.

Es bleibt zu resümieren, dass hier die erste, wenn auch zum Teil recht unge-

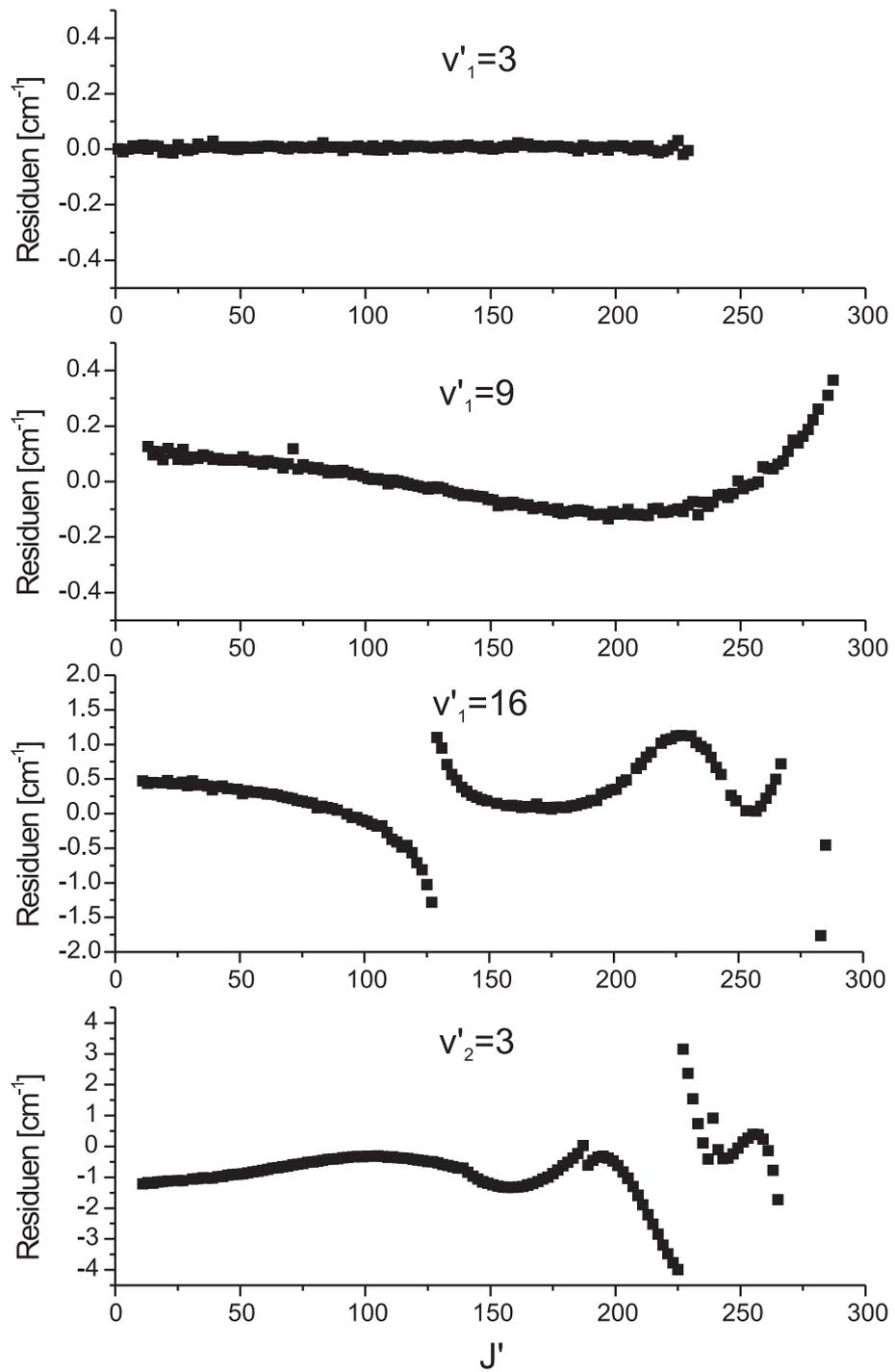


Abbildung 6.9: Beispiele für die Residuen der adiabatischen Potentiale des Sr<sub>2</sub>  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_{\sigma+u}$  Systems. Aufgetragen sind die Residuen der Potentiale aus den Tabellen 6.9 und 6.10 für vier verschiedene Vibrationsniveaus des Isotopologs  $^{88}\text{Sr}_2$  in Abhängigkeit von der Rotationskonstante  $J'$ .

naue, Beschreibung aller in Abbildung 5.2 auf Seite 90 eingezeichneter Vibrationsniveaus gelungen ist. Der zum energetisch höchsten dieser Niveaus gehörende äußere Umkehrpunkt liegt im Potential aus Tabelle 6.9 bei 9,6 Å und damit ca.  $50 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der Asymptote  $^1\text{S}_0 + ^3\text{P}_1$ . Die Genauigkeit bei der Vorhersage der Energieniveaus oberhalb der vermiedenen Kreuzung ist mit einer Standardabweichung schlechter als  $1 \text{ cm}^{-1}$  immer noch bei weitem hoch genug für einen Vergleich mit *ab initio* Potentials. Für den Zustand  $2 \ 0_u^+$  liegen bis hin zu  $v'_2 = 23$  genügend Messdaten vor, als dass die  $v'$ -Zuordnung innerhalb dieses Zustands als sicher zu betrachten ist. Gewisse Zweifel bleiben hinsichtlich der über das iterative Verfahren durchgeführten  $v'$ -Zuordnung der hohen Vibrationsniveaus des Zustands  $1 \ 0_u^+$ , da diese Zuordnung zu einem wesentlichen Teil auf der nicht besonders genauen Extrapolation der analytischen Potentiale basiert und daher wie die hieraus berechnete Potentialkurve des  $1 \ 0_u^+$ -Zustands oberhalb der vermiedenen Kreuzung immer noch als vorläufig zu betrachten ist. Es ist durchaus möglich, dass die  $v'$ -Zuordnung noch einmal verändert werden muss, wenn zu einem späteren Zeitpunkt eine vollständige Entstörung des gekoppelten Systems vorliegen sollte. Da es zwischen den in ihrer Rotationszuordnung und auch in ihrer energetischen Position sicheren Fluoreszenzniveaus zu große Lücken gibt, als dass die durch den Zustand  $1 \ 0_u^+$  im Niveausystem des Zustands  $2 \ 0_u^+$  verursachten lokalen Störungen sicher abgezählt werden könnten, ist es durchaus möglich, dass zwischen dem bei der im folgenden Unterabschnitt beschriebenen Entstörung bereits berücksichtigten  $v'_1 = 25$  und dem höchsten beobachteten, zurzeit als  $v'_1 = 67$  zugeordneten Niveau, noch das eine oder andere Niveau mehr oder weniger existiert, als derzeit angenommen.

### Die Entstörung

Obwohl man die einzelnen Niveaus den adiabatischen Zuständen  $1 \ 0_u^+$  und  $2 \ 0_u^+$  zum Teil recht gut zuordnen kann, wurde für die Entstörung das diabatische Potentialbild mit den Zuständen  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_u$  gewählt. Dies hat den Vorteil, dass sich so die Kopplung zwischen den beiden elektronischen Zuständen unmittelbar auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückführen lässt.

Der Fit der gekoppelten Potentiale, für den die Schrödinger-Gleichung unter Verwendung von Gleichung (2.77) auf Seite 40 gelöst wurde, wurde als Drei-Kanal-Rechnung durchgeführt, wobei es sich bei den drei Kanälen um die Zustände  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $1^3\Pi_{0+u}$  und  $1^3\Pi_{1u}$  handelt. Die Hinzunahme des Zustands  $1^3\Pi_{1u}$  führt hierbei gegenüber der Zwei-Kanal-Rechnung mit den am stärksten gekoppelten Zuständen  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0+u}$  noch einmal zu einer wesentlichen Verbesserung der Beschreibung der beobachteten Niveaus, da der Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  für eine große Zahl an lokalen Störungen im gemeinsamen Niveausystem der anderen beiden Zustände sorgt. Diese Störungen sind zwar hinsichtlich der jeweils betroffenen Rotationsniveaus recht begrenzt, aber durch die Anzahl der verursachten lokalen Störungen (siehe auch Abbildung 6.14 auf Seite 157) ist der Gesamtanteil der beeinflussten Niveaus unter den beobachteten, die auch wenige Extralinien einschließen, doch signifikant.

Als Startpotential für den Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  wurde hierbei ein analytisches Potential ähnlich dem aus Tabelle 6.8 verwendet, während für den Zustand  $1^3\Pi_{0+u}$  das Startpotential unter Verwendung eines Vorläufers des Potentials des oberen adiabatischen Zustands  $1 \ 0_u^+$  aus Tabelle 6.10 und des *ab initio* Potentials aus [58] konstruiert wurde. Die Diagonalenergie des Zustands  $1^3\Pi_u$  wurde während

Tabelle 6.11: Diabatisches Potential des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  des Moleküls Sr<sub>2</sub>. Um mit diesem Potential die gemessenen Energien reproduzieren zu können, muss es in einer Coupled-Channel-Rechnung entsprechend Gleichung (2.77) auf Seite 40 zusammen mit dem Potential des Zustands  $1^3\Pi_{0u}$  in Tabelle 6.12 und den Kopplungsfunktionen in Tabelle 6.13 verwendet werden. Die angegebenen Koeffizienten  $C_i$  dienen nur der Extrapolation ab dem Kernabstand von 4,81 Å und haben keinerlei sonstige Bedeutung. Die Energien sind gerechnet mit Referenz zum Minimum des Grundzustandspotentials.

$a_1$	$2,66464 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$1,1187649 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$7,246341 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-6,94010 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$-4,77468 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$6,63227 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$4,754854 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_8$	$2,67049 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_9$	$-1,61015 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_{10}$	$-1,96028 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$b$	-0,59
$R_m$	3,93423957 Å
$T_m$	12799,4393 $\text{cm}^{-1}$
$R_i$	3,452 Å
$s$	6
$A$	$9,9960800 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$7,2629664 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^6$
$R_a$	4,81 Å
$C_3^\dagger$	$8,7737018 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^3$
$C_6^\dagger$	$5,2298252 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^6$
$C_8^\dagger$	$-2,5906320 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^8$
$C_{10}^\dagger$	$2,4268649 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{Å}^{10}$
$U_\infty^*$	21231,3400 $\text{cm}^{-1}$

\* Die Energie  $U_\infty$  wurde durch Addition der Energie des atomaren Übergangs  $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$  aus [124] mit der Grundzustandsdissoziationsenergie berechnet.

† Die Koeffizienten  $C_i$  sind hier keine wirklichen Long-Range-Koeffizienten, sondern eher kosmetische Parameter, die einem stetig differenzierbaren Anschluss am Punkt  $R_a$  bei einem physikalisch sinnvoll aussehenden Potentialverlauf dienen.

Tabelle 6.12: Das diabatische Potential des Zustands  $1^3\Pi_{0+u}$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ , welches zusammen mit dem Potential aus Tabelle 6.11 verwendet werden muss, um die Energienniveaus des gekoppelten Systems berechnen zu können. Die Koeffizienten  $C_i$  dienen lediglich der Extrapolation ab dem Kernabstand von  $5,51 \text{ \AA}$  und die Energierferenz ist das Minimum des Grundzustandspotentials.

$a_1$	$7,6830 \times 10^0 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$2,6783593 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$-4,034084 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-1,044811 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$4,434897 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$-6,93558 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$b$	-0,1
$R_m$	$4,37003918 \text{ \AA}$
$T_m$	$13928,0756 \text{ cm}^{-1}$
$R_i$	$3,952 \text{ \AA}$
$s$	6
$A$	$1,29085422 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$5,4552482 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$R_a$	$5,51 \text{ \AA}$
$C_2^\dagger$	$-4,0920200 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^2$
$C_3^\dagger$	$4,0001207 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^3$
$C_4^\dagger$	$-1,661905 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^4$
$U_\infty^*$	$15585,9915 \text{ cm}^{-1}$
Abgeleitete Konstanten:	
$T_e$	$13928,0750 \text{ cm}^{-1}$
$R_e$	$4,36951 \text{ \AA}$

\* Die Energie  $U_\infty$  wurde durch Addition der Energie des atomaren Übergangs  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  aus [124]) mit der Grundzustandsdissoziationsenergie berechnet.

† Die Koeffizienten  $C_i$  sind hier keine wirklichen Long-Range-Koeffizienten, sondern eher kosmetische Parameter, die einem stetig differenzierbaren Anschluss am Punkt  $R_a$  bei einem physikalisch sinnvoll aussehenden Potentialverlauf dienen.

## 6.1. Sr<sub>2</sub>

Tabelle 6.13: Die Koeffizienten der Kopplungsfunktionen des Systems  $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$  des Moleküls Sr<sub>2</sub>. Die Funktion  $A(R)$  beschreibt hierbei die Diagonalelemente des Spin-Bahn-Kopplungsoperators. Die Funktion  $\xi(R)$  beschreibt die Nichtdiagonalelemente des Kopplungsoperators, die Kopplung der Zustände  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0+u}$ . Definiert sind die Funktionen über Gleichung (2.79).

Koeffizient	$A(R)$	$\xi(R)$
$A_\infty$ [cm <sup>-1</sup> ]	193,6811	0
$A_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$6,821881 \times 10^4$	$-2,4798900 \times 10^4$
$A_1$ [cm <sup>-1</sup> Å <sup>-1</sup> ]	$-2,599509 \times 10^4$	$5,2512196 \times 10^3$
$A_2$ [cm <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> ]		$-5,171639 \times 10^2$
$B$ [cm <sup>-1</sup> ]		$3,8835564 \times 10^4$
$C_4$ [cm <sup>-1</sup> Å <sup>4</sup> ]		$3,49383 \times 10^4$
$C_6$ [cm <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup> ]	$3,18278 \times 10^5$	
$\alpha_1$ [Å <sup>-1</sup> ] [114]		0,482287542
$\alpha_2$ [Å <sup>-1</sup> ] [114]	1,4939808518	
$\gamma$ [Å <sup>-2</sup> ] [114]		0,0500904898
$\beta$ [Å <sup>-1</sup> ] [114]	2,6329059387	12,8517041

Tabelle 6.14: Hilfspotential für den Zustand  $1^3\Sigma_u^+$ , nicht an die Messergebnisse gefittet, sondern von dem  $1^3\Sigma_u^+$ -Potential der *ab initio* Arbeit [58] abgeleitet. Dieses Potential wird benötigt, um die Potentialkurve des Zustands  $1^3\Pi_{1u}$  rekonstruieren zu können (siehe Text).

$a_1$	$-4,98916 \times 10^1$ cm <sup>-1</sup>
$a_2$	$5,15929796 \times 10^4$ cm <sup>-1</sup>
$a_3$	$-8,7016964 \times 10^3$ cm <sup>-1</sup>
$a_4$	$-5,3545881 \times 10^4$ cm <sup>-1</sup>
$a_5$	$9,811460 \times 10^3$ cm <sup>-1</sup>
$a_6$	$-9,8429856 \times 10^4$ cm <sup>-1</sup>
$a_7$	$-6,3200556 \times 10^5$ cm <sup>-1</sup>
$a_8$	$7,1704418 \times 10^5$ cm <sup>-1</sup>
$a_9$	$2,2957200 \times 10^6$ cm <sup>-1</sup>
$a_{10}$	$-2,6134048 \times 10^6$ cm <sup>-1</sup>
$b$	-0,21
$R_m$	4,1368632 Å
$T_m$	7342,7834 cm <sup>-1</sup>
$R_i$	3,5 Å
$s$	10
$A$	$6,4028390 \times 10^3$ cm <sup>-1</sup>
$B$	$1,0805173 \times 10^9$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>10</sup>
$R_a$	7,3 Å
$C_4$	$4,2507560 \times 10^6$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>4</sup>
$U_\infty$	15772,8215 cm <sup>-1</sup>

des Fits als Summe aus dem Potential des Zustands  $1^3\Pi_{0+u}$  und der diagonalen Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  beschrieben. Das Potential des Zustands  $1^3\Pi_{1u}$  wiederum wurde dann durch Diagonalisierung der Kopplungsmatrix mit dem Zustand  $1\ 1_u$ , dem  $\Omega = 1$  Anteil des Zustands  $1^3\Sigma_u$ , berechnet. Als Kopplungsfunktion diente hierbei die Funktion  $A(R)$ , während das Potential für den Zustand  $1\ 1_u$  aus dem  $1^3\Sigma_u$  *ab initio* Potential aus [58] konstruiert und dann im Fit nicht weiter verändert wurde. Sowohl für die Funktion  $A(R)$  als auch der nichtdiagonalen Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $\xi(R)$  wurde für den im Rahmen dieser Arbeit endgültigen Fit neben der Form auch die Koeffizienten aus [114] als Anfangswerte verwendet.

Begonnen wurde der Fit des gekoppelten Systems nur unter Verwendung der Messdaten der elf niedrigsten Vibrationsniveaus des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$ , bevor nach und nach in kleinen Schritten höhere Vibrationsniveaus hinzugenommen wurden. Jeweils nachdem ein Fit mit neuen Niveaus abgeschlossen war, wurde anhand des Absorptionsspektrums unter Verwendung der verbesserten Potentiale die Zuordnung der Absorptionsniveaus überprüft und auch nach neuen Niveaus gesucht. Je höher die Vibrationsniveaus waren, umso schwieriger und zeitaufwändiger gestaltete sich sowohl der Fit, als auch die Zuordnung der entsprechenden Absorptionsniveaus. Oberhalb der vermiedenen Kreuzung der adiabatischen Zustände  $1\ 0_u^+$  und  $2\ 0_u^+$  machen sich schnell die Einflüsse weiterer im Fit noch nicht berücksichtigter störender elektronischer Zustände bemerkbar, wie am Ende dieses Unterabschnitts noch genauer erläutert werden wird<sup>3</sup>. Da der gesamte Beobachtungsbereich weit über hundert Vibrationsniveaus umfasst, war schnell klar, dass eine vollständige Beschreibung mit den aktuellen Methoden den Rahmen dieser Doktorarbeit bei weitem sprengen würde.

Die in den Tabellen 6.11 und 6.12 angegebenen Potentiale beschreiben die 4281 beobachteten Niveaus im Bereich bis  $v' = 25$  des Zustands  $1\ 0_u^+$  und  $v' = 5$  des Zustands  $2\ 0_u^+$ <sup>4</sup> mit einer gewichteten Standardabweichung  $\sigma = 0,93$ , wenn die Schrödinger-Gleichung unter Verwendung von Gleichung (2.77) auf Seite 40 mit den Kopplungsfunktionen aus Tabelle 6.13 gelöst wird. Das hierbei für die Spin-Rotationskopplung zwischen den Zuständen  $1^3\Pi_{0+u}$  und  $1^3\Pi_{1u}$  benötigte Matrixelement ist angegeben in Gleichung (2.62) auf Seite 35. Das ebenfalls benötigte Potential des Zustands  $1^3\Pi_{1u}$  lässt sich durch Anwendung von Gleichung (2.73) auf Seite 38 aus dem diabatischen Schwerpunktpotential des Zustands  $1^3\Pi_u$  und dem Potential des Zustands  $1^3\Sigma_u^+$  aus Tabelle 6.14 berechnen, wenn man die Energien nicht als Funktionen von  $J$ , sondern als Funktionen von dem Kernabstand  $R$  betrachtet und als Kopplungsmatrixelement  $H_{AB}$  die Funktion  $A(R)$  aus Tabelle 6.13 verwendet. Das Schwerpunktpotential des Zustands  $1^3\Sigma_u^+$  erhält man, wenn man zum Potential des Zustands  $1^3\Pi_{0+u}$  aus Tabelle 6.12 die Funktion  $A(R)$  addiert.

Von den 4281 beobachteten Niveaus handelt es sich bei 390 Niveaus um Messungen aus Fluoreszenzbeobachtungen, welche mit einer Unsicherheit von  $0,01\text{ cm}^{-1}$  in den Fit eingegangen sind. Weitere 109 Niveaus wurden als Ausreißer, die in ihrer Zuordnung unsicher sind oder durch bei der Entstörung nicht berücksichtigte weitere elektronische Zustände gestört sind, durch eine künstli-

<sup>3</sup>Zur Übersicht über die elektronischen Zustände siehe auch Abbildung 3.2 auf Seite 47.

<sup>4</sup>Ich habe auch für die diabatische Beschreibung die adiabatische  $v'$ -Nummerierung beibehalten, da die Kopplung der diabatischen Zustände so stark ist, dass sich die beobachteten Niveaus in vielen Fällen nicht mehr eindeutig einem bestimmten Vibrationsniveau eines der koppelnden Zustände zuordnen lassen.

che Unsicherheit  $> 9 \text{ cm}^{-1}$  mit ihrem Gewicht aus dem Fit herausgenommen. Bei den übrigen Niveaus handelt es sich um Absorptionsniveaus, die mit einer Unsicherheit von  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  im Fit berücksichtigt worden sind.

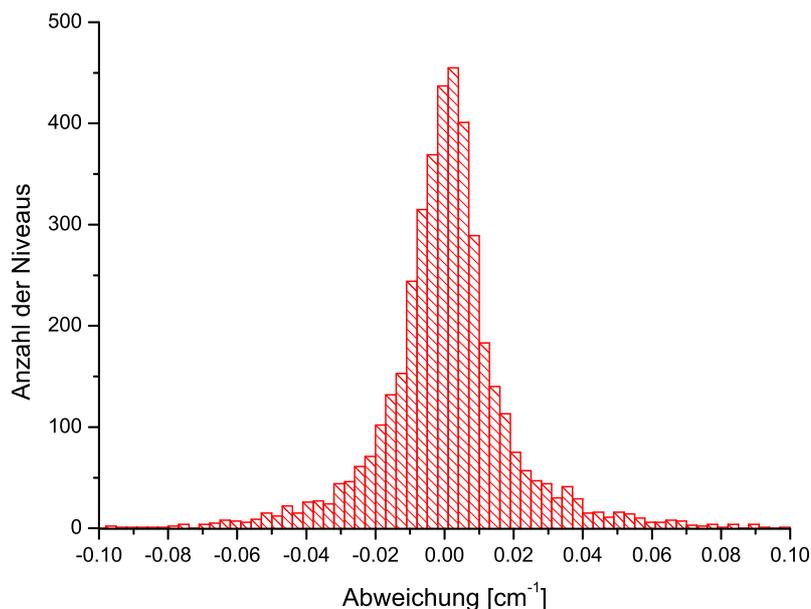


Abbildung 6.10: Ein Histogramm der Residuen der gekoppelten Potentiale aus den Tabellen 6.11 und 6.12 des Sr<sub>2</sub>  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  Systems.

Abbildung 6.10 zeigt die Residuen des gesamten Fits der gekoppelten Potentiale als Histogramm. Die Verteilung ist im Wesentlichen so schmal und symmetrisch, wie es bei einem Fit mit einem  $\sigma < 1$  und einem adäquaten physikalischen Modell zu erwarten ist. Ausnahmen bilden nur verhältnismäßig wenige von nicht berücksichtigten elektronischen Zuständen gestörten Niveaus. Insgesamt 91<sup>5</sup> der 4281 beobachteten Niveaus liegen mit Abweichungen von 0,1 bis zu 3  $\text{cm}^{-1}$  außerhalb des dargestellten Bereiches.

Ein genaueres Bild der Beschreibungsqualität der gestörten Niveaus bietet Abbildung 6.11, in der für vier ausgewählte Vibrationsniveaus ein Vergleich der Residuen der adiabatischen Darstellung mit den Residuen der gekoppelten elektronischen Zustände in Abhängigkeit von  $J$  aufgetragen ist. Von den großen Abweichungen des ungekoppelten Systems von bis zu 2  $\text{cm}^{-1}$  ist nach der Entstörung fast nichts übriggeblieben, in den Residuen der gekoppelten Zustände sind kaum noch systematische Abweichungen erkennbar. Die einzigen Vibrationsniveaus, in deren Residuen noch lokale Störungen erkennbar sind, sind

<sup>5</sup>Diese Zahl ist kleiner als die 109 aus dem Fit herausgenommenen Niveaus, da ich die Niveaus aus dem Fit herausgenommen habe, die deutlich als durch einen bei der Entstörung nicht berücksichtigten elektronischen Zustand gestört erkennbar sind. In Bereichen mit relativ hoher Messgenauigkeit, in denen beispielsweise Fluoreszenzmessungen vorliegen, ist dies schon bei systematischen Abweichungen von deutlich weniger als 0,1  $\text{cm}^{-1}$  der Fall.

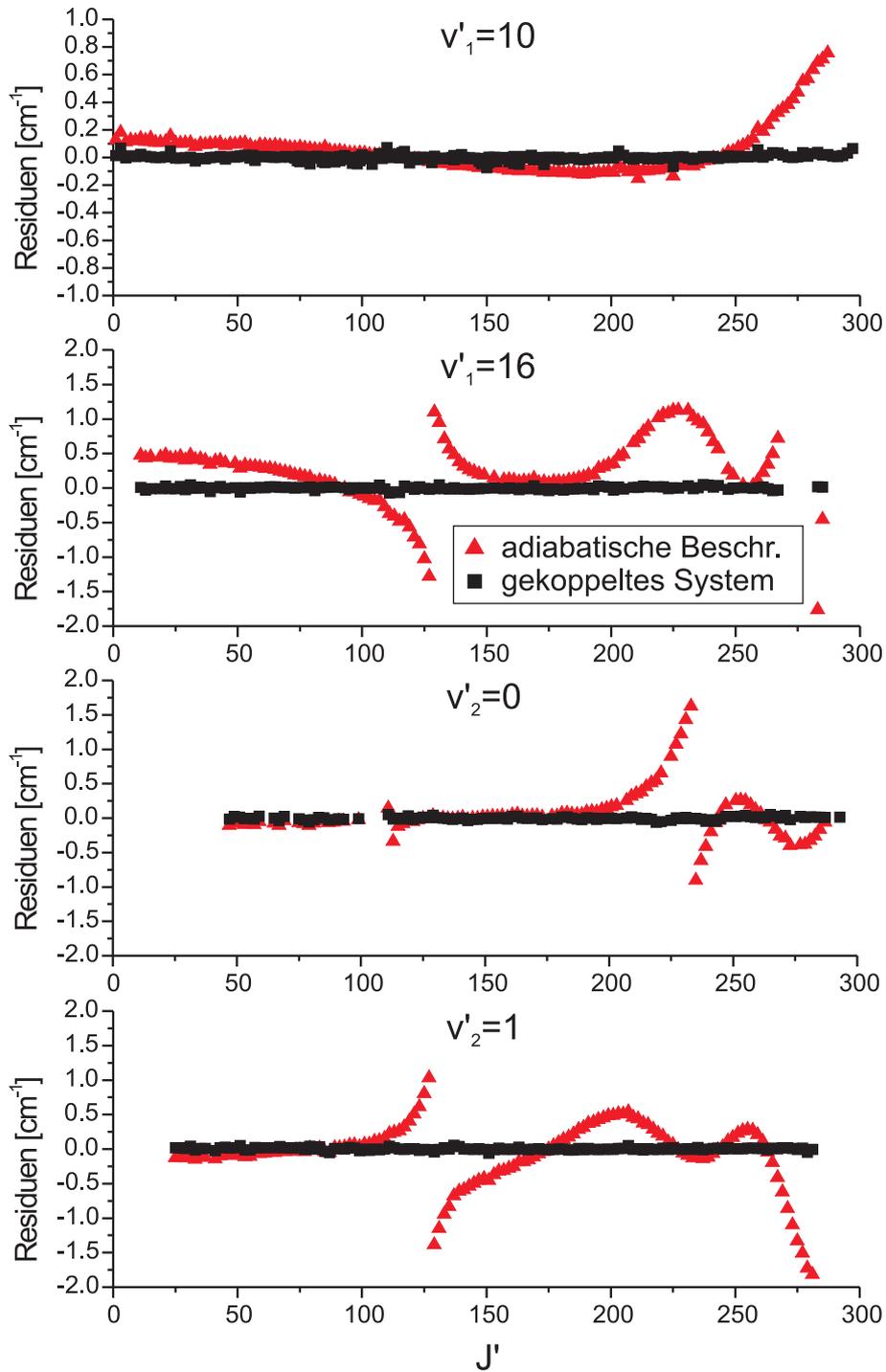


Abbildung 6.11: Die Residuen des gekoppelten Systems  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  der Moleküls  $\text{Sr}_2$ , verglichen mit den Residuen der adiabatischen Beschreibung, aufgetragen in Abhängigkeit von  $J'$  für vier ausgewählte Vibrationsniveaus des Isotopologs  $^{88}\text{Sr}_2$ .

die Niveaus, die im adiabatischen Bild dem oberen Zustand  $2\ 0_u^+$  mit  $v_2' = 2$  bis 5 zuzuordnen sind. Diese werden später in Abbildung 6.15 dargestellt.

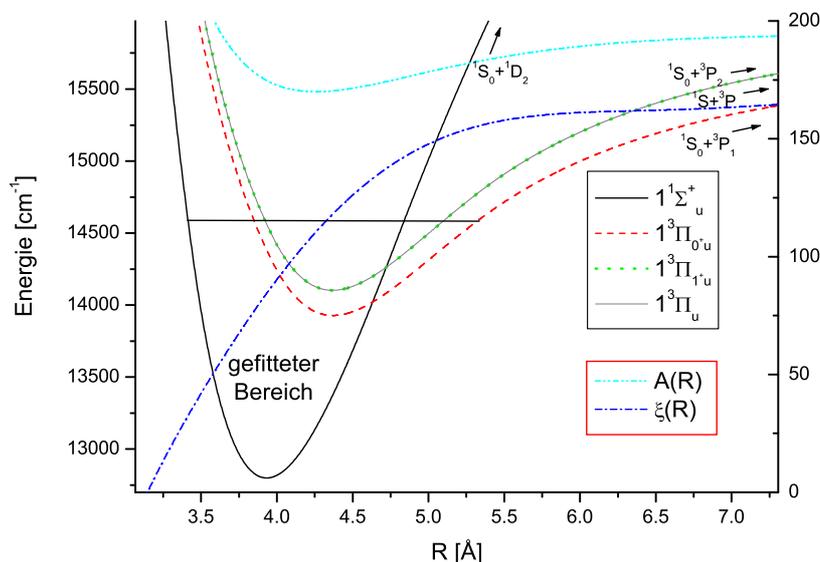


Abbildung 6.12: Die gekoppelten Potentiale des Sr<sub>2</sub>  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  Systems zusammen mit ihren Kopplungsfunktionen  $A(R)$  und  $\xi(R)$ . Die Funktion  $A(R)$  ist der diagonale Anteil der zur Asymptote  $1S_0+^3P$  gehörenden Spin-Bahn-Kopplung und entspricht der Differenz zwischen dem Potential des Zustands  $1^3\Pi_{0_u}$  und dem diabatischen Schwerpunktpotential des Zustands  $1^3\Pi_u$ , während die Funktion  $\xi(R)$  für die Kopplung zwischen den Zuständen  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0_u}$  verantwortlich ist. Die Funktion  $\xi(R)$  hat ein außerhalb des Darstellungsbereiches liegendes Maximum bei einem Kernabstand von 8 Å, bevor sie für  $R \rightarrow \infty$  gegen null konvergiert.

Die resultierenden Potentialkurven der Zustände  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $1^3\Pi_{0_u}$  und  $1^3\Pi_{1_u}$  sind zusammen mit den Kopplungsfunktionen  $A(R)$  und  $\xi(R)$  in Abbildung 6.12 dargestellt. Wie man es schon aus der bei den adiabatischen Spline-Potentialen der Zustände  $1\ 0_u^+$  und  $2\ 0_u^+$  beobachteten vermiedenen Kreuzung erwarten konnte, schneiden sich die diabatischen Potentiale der Zustände  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0_u}$  bei einem Kernabstand von 4,6 Å. Wie man es besonders deutlich an dem im Vergleich zu den Potentialen bei kleinerem Kernabstand gelegenen Minimum der diagonalen Spin-Bahn-Funktion  $A(R)$  erkennen kann, liegt das Potentialminimum des Zustands  $1^3\Pi_{1_u}$  bei einem etwas kleineren Kernabstand als das Potentialminimum des Zustands  $1^3\Pi_{0_u}$ <sup>7</sup>. Auch erreicht der Abstand der beiden Potentialkurven ein Minimum in der Nähe der Potentialminima.

<sup>6</sup>Der Zustand  $1^3\Pi_{0_u}$  ist nur bezüglich der Kopplung dieser beiden  $\Omega = 0$  Zustände miteinander diabatisch.

<sup>7</sup>Wie genau diese Funktion  $A(R)$  überhaupt bekannt ist, ist keine so ganz einfache Frage, schließlich fließt in deren Bestimmung die nur aus *ab initio* Ergebnissen bekannte Potentialkurve des Zustands  $1^3\Sigma_{1u}^+$  mit ein. Allerdings wurde das Potential des Zustands  $1^3\Pi_{1u}$  selbst

Das Potential des Zustands  $1^3\Pi_{1u}$  liegt bei dem für Abbildung 6.12 gewählten Zoom genau auf einer Linie mit dem mit eingezeichneten diabatischen Schwerpunktpotential des Zustands  $1^3\Pi_u$ . Tatsächlich liegt es im Minimum ca.  $7\text{ cm}^{-1}$ , bei einem Kernabstand von  $7,5\text{ \AA}$  immerhin schon über  $30\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des Schwerpunktpotentials. Dies ist allerdings immer noch sehr wenig im Vergleich zum Abstand dieser beiden Potentialkurven an der Asymptote, der dort mit fast  $200\text{ cm}^{-1}$  sein Maximum erreicht. Hervorgerufen wird diese Abweichung durch die Kopplung des  $1^3\Pi_{1u}$  Zustands zum Zustand  $1^3\Sigma_{1u}$ .

Der Verlauf der Kopplungsfunktion  $\xi(R)$  zeigt an, dass die beiden Zustände  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0+u}$  besonders bei etwas größeren Kernabständen koppeln, der Verlauf der Funktion  $\xi(R)$  steigt über fast den gesamten Beobachtungsbereich steil an, bevor er dann nahe des äußeren Randes des Beobachtungsbereichs annähernd konstant wird. Der relative Verlauf der Funktion außerhalb des Beobachtungsbereichs ist gegenüber der Vorhersage aus der *ab initio* Arbeit [114] während des Fits kaum verändert worden. Da die atomaren Zustände  $1^1D_2$  und  $3^1P_1$  nicht miteinander mischen, muss die Funktion  $\xi(R)$  in Richtung Asymptote gegen null konvergieren. Dies ist außerhalb des Darstellungsbereichs der Abbildung nach einem Maximum bei  $8\text{ \AA}$  fest vorgegeben durch den Parameter  $A_\infty = 0$  der Funktion  $\xi(R)$  auch der Fall.

Um zu verdeutlichen, wie stark die elektronischen Zustände  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0+u}$  mischen, ist der Triplettanteil der einzelnen Niveaus im Beobachtungsbereich als Ergebnis einer Zwei-Kanal-Rechnung in Abhängigkeit von  $v'$  und  $J'$  in Abbildung 6.13 dreidimensional dargestellt. Die genauen Zahlenwerte der Mischungskoeffizienten als Ergebnisse der Drei-Kanal-Rechnung sind für  $J' = 1$  und 141 in Tabelle A.1 auf Seite 272 im Anhang zu finden. Im Gegensatz zu der sonst in diesem Abschnitt verwendeten Vibrationszuordnung sind in beiden Darstellungen der Übersichtlichkeit halber die Niveaus des jeweiligen Gesamtsystems gemeinsam durchnummeriert und entsprechend der Anzahl der berücksichtigten elektronischen Zustände  $n_2$  und  $n_3$  genannt. Wie in Abbildung 6.13 nicht mehr zu erkennen ist, hat selbst das Niveau ( $v'_\Sigma = n'_2 = n'_3 = 0$ ,  $J' = 1$ ) mit 0,3% noch einen signifikanten Triplettanteil. Bei den etwas höheren Vibrationsniveaus steigt der Triplettanteil sowohl mit  $n'_2$  als auch  $J'$  steil an, bevor dann mit  $n'_2 = 16$  bei  $J' = 1$  das erste Niveau des zweiten diabatischen Zustands  $2\ 0_u^+$  auftaucht. Dies ist leicht an dem abrupten Anstieg des Triplettanteils auf 95% erkennbar. Bei diesem Anteil von 95% handelt es sich zugleich auch um den höchsten Triplettanteil, den Niveaus mit  $\Omega = 0$  in diesem gekoppelten System überhaupt erreichen.

An dem Alternieren der Mischungskoeffizienten bei  $J' = 1$  kann man die alternierende Abfolge der Niveaus der Zustände  $1\ 0_u^+$  und  $2\ 0_u^+$  erkennen. Mit  $n' = 23$  und 24 treten das erste Mal nach dem Beginn der  $2\ 0_u^+$ -Niveaus wieder zwei Vibrationsniveaus des Zustands  $1\ 0_u^+$  in Folge auf. Dies wird außerhalb des dargestellten Bereichs häufiger werden, die Vibrationskonstante dieses Zustands wird im Schelfbereich dieses diabatischen Zustands rasch abnehmen. Während der Triplettanteil des Zustands  $1\ 0_u^+$  nach oben hin zunimmt, nimmt der Triplettanteil des Zustands  $2\ 0_u^+$  gleichzeitig ab. Im weiteren Verlauf wird sich das Verhältnis vollständig invertieren, bevor der Triplettanteil nahe der Asymptoten von den Werten der atomaren Zustände  $3^1P_1$  und  $1^1D_2$  bestimmt wird.

---

über die präzise Beschreibung der lokalen Störungen an die Messdaten angepasst und dürfte daher besser als bis auf wenige Zehntel  $\text{cm}^{-1}$  genau bekannt sein.

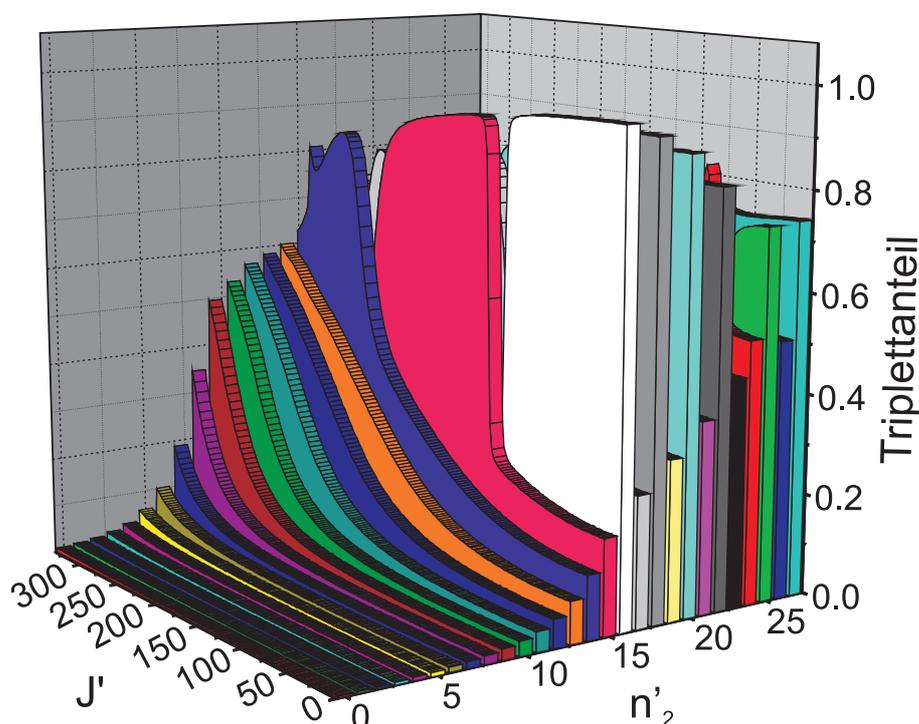


Abbildung 6.13: Der Triplettanteil der Niveaus des gekoppelten Systems  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  des Moleküls  $^{88}\text{Sr}_2$ , berechnet in einer Zweikanalrechnung. Die Größe  $n'_2$  ist hierbei die Nummer des Vibrationsniveaus für das Gesamtsystem von unten her gezählt. Bei den dargestellten Vibrationsniveaus handelt es sich ungefähr (für  $J' = 1$  exakt) um den im Fit der Potentiale berücksichtigten Niveaubereich.

Am Umspringen des Triplettanteils im  $J'$ -Verlauf kann man in Abbildung 6.13 besonders bei  $n' = 14$ ,  $n' = 15$  und  $n' = 16$  die lokalen Störungen zwischen den beiden adiabatischen Zuständen erkennen. Das Niveau mit  $n' = 16$  entspricht bei  $J' = 1$  dem  $v'_2 = 0$ , bevor es aufgrund der kleineren Rotationskonstante des Zustands nach der Störung bei  $J' = 113$  zu  $v'_1 = 15$  und dann nach der Störung bei  $J' = 233$  zu  $v'_2 = 1$  wird. Im Hintergrund finden sich zahlreiche derartige lokale Störungen.

Der  $^3\Pi_1$ -Zustand dagegen mischt bei weitem nicht so stark mit den  $\Omega = 0$ -Zuständen, wie diese untereinander. Dies veranschaulicht Abbildung 6.14 recht eindrucksvoll. Hier ist der Mischungsanteil dieses Zustands als Ergebnis einer Dreikanalrechnung aufgetragen. Auch hier sind zahlreiche lokale Störungen zu erkennen, die Übergänge sind hier überwiegend sehr scharf. Der Mischungsanteil steigt jeweils innerhalb weniger  $J'$  von nahezu 0 auf nahezu 100 %. Dies ist aber nicht nur in der schwächeren Kopplung begründet, sondern auch der im Vergleich zu den  $\Omega = 0$ -Zuständen erheblich kleineren Rotationskonstanten. Die Rotationskonstanten  $B_v$  der bei den  $\Omega = 0$ -Zuständen besonders betroffenen Vibrationsniveaus haben sich aufgrund ihrer starken Kopplung miteinander und der hieraus resultierenden vermiedenen Kreuzung deutlich aneinander angenähert. Stärkere Durchmischungen zwischen dem  $^3\Pi_1$ -Zustand und den  $\Omega = 0$ -

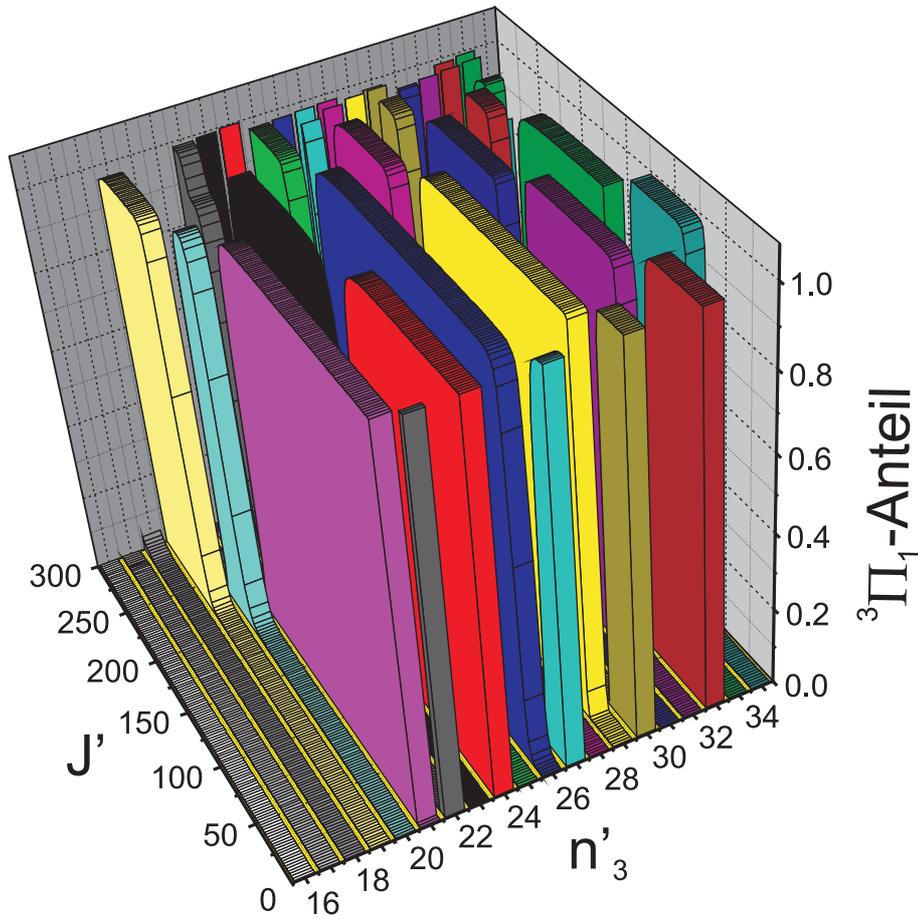


Abbildung 6.14: Der  ${}^3\Pi_1$ -Anteil der Niveaus des gekoppelten Systems  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  des Moleküls  ${}^{88}\text{Sr}_2$ , aufgetragen in Abhängigkeit von  $n'_3$  und  $J'$ . Berechnet wurde dieser Anteil in der in diesem Abschnitt hauptsächlich verwendeten Dreikanal-Rechnung. Bei der oberen Grenze der hier dargestellten Niveaus handelt es sich auch hier ungefähr um die im Fit der Potentiale verwendeten oberem Grenze des berücksichtigten Niveaubereichs.

Zuständen gibt es nur dort, wo die Niveaus dieses Zustands in Bereichen liegen, in denen ganz besonders viele Niveaus der  $\Omega = 0$ -Zustände eng beisammen liegen, wenn also eine lokale Störung durch den  $^3\Pi_1$ -Zustand recht genau auf eine lokale Störung der beiden  $\Omega = 0$ -Zustände untereinander trifft. So einen Fall kann man zum Beispiel bei  $n'_3 = 22$  und  $J' = 250$  erkennen.

In Abbildung 6.15 sind wie bereits erwähnt die einzigen im von der Entstehung abgedeckten Niveaubereich in den Residuen noch verbleibenden lokalen Störungen dargestellt, welche sich in den Niveaus der Vibrationszustände  $v'_2 = 2$  bis 5 befinden. Für diese sind wahrscheinlich mindestens drei weitere noch nicht berücksichtigte elektronische Zustände verantwortlich. Für die beiden bei  $v' = 3$  sichtbaren Störungen dürften zwei unterschiedliche elektronische Zustände verantwortlich sein. Wenn zwei benachbarte Vibrationsniveaus ein und desselben elektronischen Zustands für diese lokalen Störungen verantwortlich wären, würde man erwarten, dass das nächst höhere Vibrationsniveau zwischen  $J' = 200$  und  $J' = 250$  eine weitere lokale Störung verursacht. In diesem Bereich ist allerdings keine Spur einer derartigen Störung. Die starken Abweichungen bei  $v' = 5$  oberhalb von  $J' = 150$  lassen auf eine lokale Störung schließen, die von einem elektronischen Zustand verursacht wird, dessen Rotationskonstante nur geringfügig größer ist, als die des Zustands  $2\ 0_u^+$ . Die übrigen in Abbildung 6.15 sichtbaren Störungen sind räumlich recht scharf begrenzt und deuten damit auf störende elektronische Zustände mit deutlich größeren Rotationskonstanten<sup>8</sup>.

Da es sich bei  $v' = 5$  um das höchste im Fit berücksichtigte Vibrationsniveau handelt und von der Antikreuzung der lokalen Störung kein unterer Ast beobachtet wurde, könnte man denken, dass es sich hier um keine lokale Störung, sondern um einen Fehler im Potentialverlauf handelt. Wenn dies der Fall wäre, müsste allerdings das Potential des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  im Kernabstandsbereich der äußeren Umkehrpunkte dieser Niveaus noch deutlich stärker ansteigen, als es dies in diesem stark gebundenen Energiebereich ohnehin schon tut. Dies hätte ähnliche Auswirkungen auch auf die etwas niedrigeren Vibrationsniveaus. Für diese sind Abweichungen wie bei  $v' = 5$  aber nicht erkennbar, es kann sich hier somit nur um eine lokale Störung handeln. Bei dem isoliert liegenden Niveau bei  $J' = 287$  mit der größten Abweichung von  $1,1\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um ein aus Fluoreszenzmessungen bestimmtes Niveau, dessen Zuordnung und energetische Position durch eine ganze Progression an Linien gestützt wird.

Für die Störungen verantwortlich könnten alle im entsprechenden Energiebereich liegenden elektronischen Zustände ungerader Parität sein. Nach den *ab initio* Arbeiten [58, 64, 63] und wie auch in der Übersicht in Abbildung 3.2 auf Seite 47 zu erkennen, sind dies nur die Tripletzustände der Asymptoten  $^1S_0 + ^3P_{0-2}$  und  $^1S_0 + ^3D_{1-3}$ , die Zustände  $1^3\Sigma_u^+$  und  $2^3\Sigma_u^+$ , der Zustand  $2^3\Pi_u$  und der Zustand  $1^3\Delta_u$ . Die  $^3\Sigma_u^+$ -Zustände könnten gemäß den im Kapitel 2.5 für den Hund'schen Kopplungsfall *a* angegebenen Ausschlusskriterien nur durch die Spin-Bahn-Kopplung den Zustand  $1^3\Pi_{1u}$  stören und den beobachteten Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  damit sehr indirekt und schwach beeinflussen. Allerdings ist die Lage mit

<sup>8</sup>Dass es sich um störende elektronische Zustände mit größeren und keinesfalls mit kleineren Rotationskonstanten handeln muss, kann man daran erkennen, dass die Kette der aneinandergereihten Rotationsniveaus in den Residuen *obs-calc* aus Richtung kleinerer  $J'$  kommend nach oben abbiegt. In einer lokalen Störung geht diese Kette aus dem einen elektronischen Zustand kommend in den anderen über und nimmt somit auch dessen Rotationskonstante an. Dass *obs-calc* größer Null ist, bedeutet, dass die beobachteten Niveauenergien größer sind, als aus den aktuellen Potentialen gerechnet.

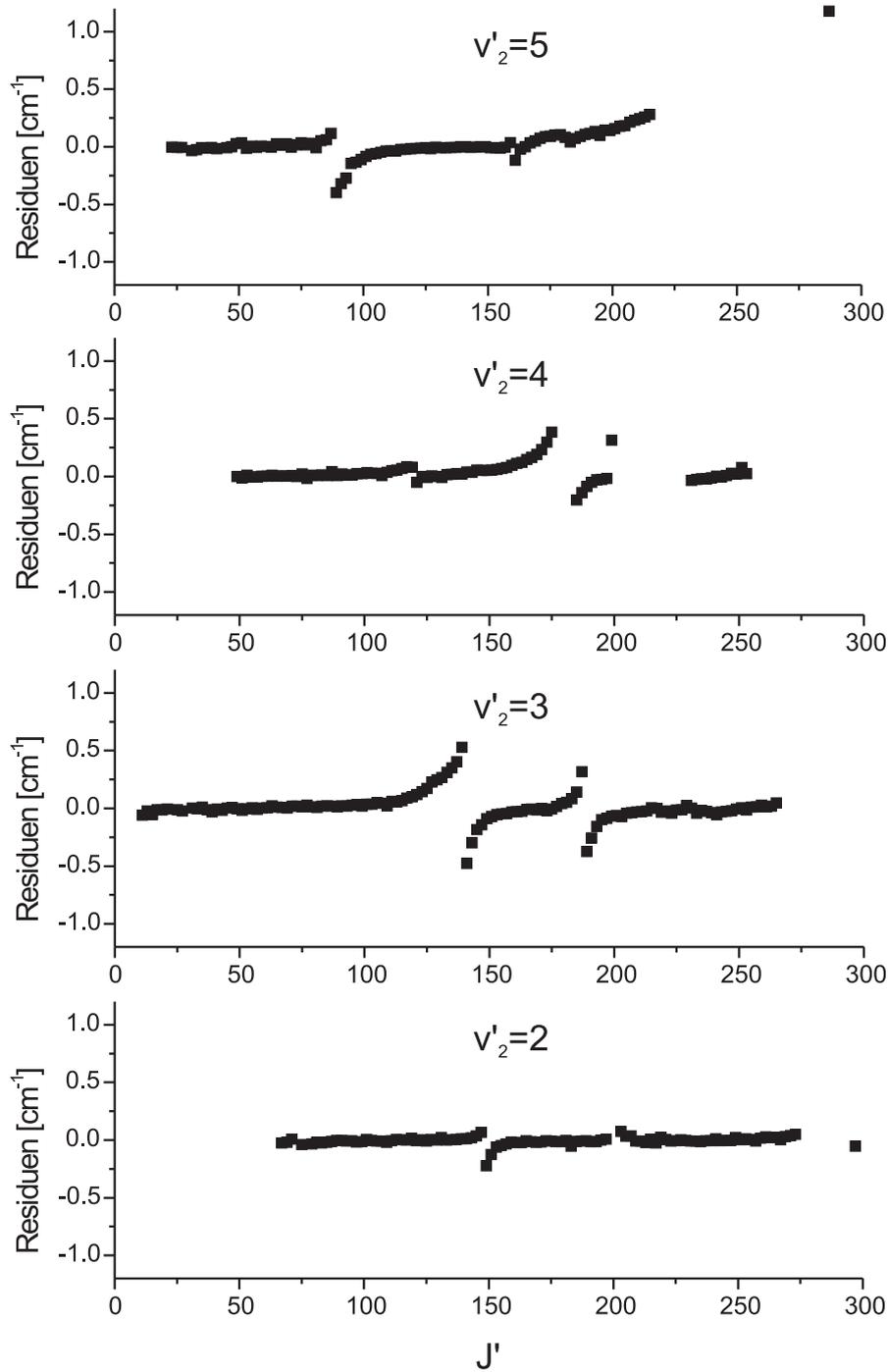


Abbildung 6.15: Die Residuen der gekoppelten Potentiale aus den Tabellen 6.11 und 6.12 des  $^{88}\text{Sr}_2$   $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  Systems, für die Vibrationsniveaus  $v'_2 = 2$  bis 5 aufgetragen in Abhängigkeit von  $J'$ . Zusehen sind die einzigen nach der Entstörung in den Residuen verbliebenen lokalen Störungen, welche von im gekoppelten System nicht berücksichtigten elektronischen Zuständen verursacht werden.

den  ${}^3\Sigma_u^+$ -Zuständen nicht so einfach, da für diese der Hund'sche-Kopplungsfall *a* nicht vorkommt. Für diese gilt entweder der Kopplungsfall *b*, bei dessen Gültigkeit die Quantenzahl  $\Omega$  nicht definiert ist, oder sie zerfallen im Hund'schen Kopplungsfall *c* in einen  $\Omega = 0^-$ - und einen  $\Omega = 1$ -Zustand. Für beide Fälle sind direkte Kopplungen zu  $\Omega = 0^+$ -Zuständen möglich. Im Fall *b* bewirkt das nicht mehr definiert sein der Quantenzahl  $\Omega$ , dass diese kein Ausschlusskriterium für eine Kopplung mehr darstellen kann, eine signifikante Kopplung eines  ${}^3\Sigma_1^+$ -Zustands an einen  ${}^3\Pi_{0+}$ -Zustand ist beispielsweise in [107] beschrieben. Falls im aktuellen Fall die Spin-Bahn-Kopplung auch im stark gebundenen Bereich für die  ${}^3\Sigma^+$ -Zustände stark genug sein sollte, dass diese in je einen  $0^-$  und einen  $1$ -Zustand zerfallen und man wegen der Gültigkeit des Hund'schen Kopplungsfalls *c* nicht mehr von  ${}^3\Sigma^+$ -Zuständen sprechen kann, dann können die  $1$ -Zustände durch Rotationskopplung die beobachteten  $0^+$ -Zustände stören. Somit kommen auch im aktuellen Fall  ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustände als Verursacher für die in Abbildung 6.15 sichtbaren Störungen in Frage.

Der Zustand  $1{}^3\Sigma_u^+$  von der Asymptote  ${}^1S+{}^3P$  hat sein Minimum laut allen verfügbaren *ab initio* Arbeiten[58, 64, 63, 114] unterhalb einer Termenergie von  $10000\text{ cm}^{-1}$  und damit zu weit unterhalb des Minimums des Zustands  $1{}^1\Sigma_u^+$  bei  $12799\text{ cm}^{-1}$ , als dass im Beobachtungsbereich ein für signifikante Störungen genügend großer Wellenfunktionsüberlapp zu erwarten wäre. Da der Zustand  $\Omega = 1_u$ , der sich vom  $1{}^3\Sigma_u^+$ -Zustand aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung spätestens im asymptotischen Bereich absplattet, zur Asymptote  ${}^1S_0+{}^3P_1$  konvergiert, zur gleichen wie der Zustand  $1{}^3\Pi_{0+u}$ , dürfte er aber im in der aktuellen Analyse nicht berücksichtigten asymptotischen Bereich dieses Zustands für Störungen sorgen. Zudem koppelt er über die diagonale Spin-Bahnkopplungsfunktion  $A(R)$  sehr stark an den  $1{}^3\Pi_{1u}$ -Zustand und stößt diesen entsprechend stark von sich ab<sup>9</sup>.

Anders sieht die Lage bei dem Zustand  $2{}^3\Sigma_u^+$  von der Asymptote  ${}^1S_0+{}^3D$  aus. Für diesen wird von den *ab initio* Arbeiten[58, 64, 63, 114] vorhergesagt, dass sein Potential die Kurve des Zustands  $1{}^3\Pi_{0+u}$  bei einem Kernabstand wenig kleiner als dem des Potentialminimums kreuzt. Somit ist hier ein großer Wellenfunktionsüberlapp zu erwarten und es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser elektronische Zustand für einen Teil der in Abbildung 6.15 beobachteten lokalen Störungen verantwortlich ist, wahrscheinlich für eine der beiden bei  $v'_2 = 3$  beobachteten.

Am stärksten von allen in Frage kommenden elektronischen Zuständen dürfte der Zustand  $2{}^3\Pi_{0+u}$  von der Asymptote  ${}^1S_0+{}^3D$  an das aktuelle System anknüpfen. Dieser koppelt elektrostatisch an den Zustand  $1{}^3\Pi_{0+u}$  und durch die an der  ${}^3D$ -Asymptote auch nicht gerade geringe Spin-Bahn-Kopplung<sup>10</sup> an den Zustand  $1{}^1\Sigma_u^+$ . Für diesen wird von [58] vorhergesagt, dass dieser im Bereich der inneren Potentialwand ein sehr ausgeprägte vermiedene Kreuzung mit dem Zustand  $1{}^3\Pi_u$  haben soll, welche im Zuge der aktuellen Arbeit aber eindeutig nicht beobachtet werden konnte. Die Arbeiten [64, 63] sagen dagegen viel besser zu den aktuellen Ergebnissen passend übereinstimmend voraus, dass der Zustand  $2{}^3\Pi_{0+u}$  stark in den Energiebereich des Zustands  $1{}^3\Pi_{0+u}$  hineinragt,

<sup>9</sup>Die Funktion  $A(R)$  geht an der Asymptote in die atomare Spin-Bahn-Kopplung über, genauso wie die Aufspaltung zwischen den beiden  $1$ -Zuständen in die Aufspaltung zwischen den Atomzuständen  ${}^3P_1$  und  ${}^3P_2$  übergeht.

<sup>10</sup>Die Aufspaltung zwischen den Niveaus  ${}^3D_1$  und  ${}^3D_3$  beträgt immerhin noch  $160,221\text{ cm}^{-1}$ [124] im Vergleich zu den  $581,038\text{ cm}^{-1}$  zwischen den Niveaus  ${}^3P_0$  und  ${}^3P_2$ [124].

dessen Kurve aber nicht schneidet und keine deutlich sichtbare vermiedenen Kreuzung erzeugt<sup>11</sup>. Wenn dies zutreffen sollte, wäre dieser Zustand für einen Teil der in Abbildung 6.15 sichtbaren Störungen verantwortlich. Abhängig von dem genauen Kernabstandsbereich seines Minimums und der damit verbundenen Größe seiner Rotationskonstante könnte er für eine der Störungen bei  $v'_2 = 3$  oder auch die ausgedehnte Störung bei den großen  $J'$  bei  $v'_2 = 5$  verantwortlich sein. Die neueste der *ab initio* Arbeiten[114] macht leider keine Vorhersagen zum Zustand  $2^3\Pi_{0^+u}$ .

Der Zustand  $1^3\Delta_{1u}$  von der Asymptote  $1S_0+^3D_3$  dürfte über den  $L$ -Entkopplungsoperator an den Zustand  $1^3\Pi_{0^+u}$  koppeln. Für diesen Zustand wird von [58] und [63] vorhergesagt, dass er sein Minimum bei ähnlichen Kernabstand und etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des Minimums des Zustands  $1^3\Pi_{0^+u}$  hat, während [64] vorhersagt, dass er die Kurve des Zustands  $1^3\Pi_{0^+u}$  bei kleinen Kernabständen kreuzt und sein Minimum über tausend  $\text{cm}^{-1}$  unterhalb dessen Minimum hat. Aber unabhängig davon, welche der Arbeiten recht hat, ist es sehr wahrscheinlich, dass dieser elektronische Zustand für lokale Störungen im Niveausystem der aktuellen  $0^+$ -Zustände verantwortlich ist. Ob der Zustand  $1^3\Delta_{1u}$  für eine der beobachteten lokalen Störungen verantwortlich ist oder von diesem Zustand verursachte lokale Störungen erst oberhalb des aktuell beobachteten Niveaubereichs beginnen, kann ich aufgrund der aktuellen Ergebnisse nicht sagen. Genauso wenig kann aktuell für irgend eine der beobachteten Störungen sicher angegeben werden, welcher der vier in Frage kommenden elektronischen Zustände diese verursacht.

### Vergleich der Ergebnisse

Ein Vergleich der verschiedenen, in den letzten Unterabschnitten vorgestellten Potentiale des gekoppelten Systems wird in Abbildung 6.16 gezeigt. Im mit „Fitbereich analytische Potentiale“ markierten Bereich sind alle Potentiale im Rahmen der Strichstärke genau und man kann durch die vermiedenen Kreuzung gut den Unterschied der diabatischen und der adiabatischen Darstellung erkennen. Das diabatische analytische Potential des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  und das Potential des Zustands  $1^3\Pi_{0^+u}$  kreuzen sich, während die adiabatischen Potentiale der Zustände  $1\ 0_u^+$  und  $2\ 0_u^+$  die Kreuzung vermeiden. So stimmt die Potentialfunktion des Zustands  $1\ 0_u^+$  bei kleinen Kernabständen mit der des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  überein und bei großen Kernabständen mit der des Zustands  $1^3\Pi_{0^+u}$ , während die des Zustands  $2\ 0_u^+$  bei kleinen Kernabständen der des Zustands  $1^3\Pi_{0^+u}$  und bei großen Kernabständen der des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  entspricht.

Im zusätzlichen Fitbereich der adiabatischen Darstellung, in dem nur die Spline-Potentiale an die Messdaten angepasst worden sind, kann man im Vergleich des diabatischen Potentials des Zustands  $2\ 0_u^+$  mit den entsprechenden analytischen Potentialen die Ungenauigkeiten erkennen, die alle Potentiale bei der Extrapolation aus dem durch die Messdaten bestimmten Bereich heraus liefern. Für den adiabatischen Zustand  $2\ 0_u^+$  bestehen hinsichtlich der Vibrationszuordnung keine Zweifel und die Unsicherheiten, die das Spline-Potential in seiner Beschreibung durch die vielen lokalen Störungen hat, dürften mit maximal wenigen  $\text{cm}^{-1}$  wesentlich kleiner als die Strichstärke der Abbildung sein.

<sup>11</sup>Dies könnte auch bedeuten, dass die Kopplung dieser beiden Zustände und damit ihr Abstoßung voneinander so stark ist, dass die Potentialkurven trotz einer tatsächlich vorhandenen vermiedenen Kreuzung recht glatt und ungestört wirken.

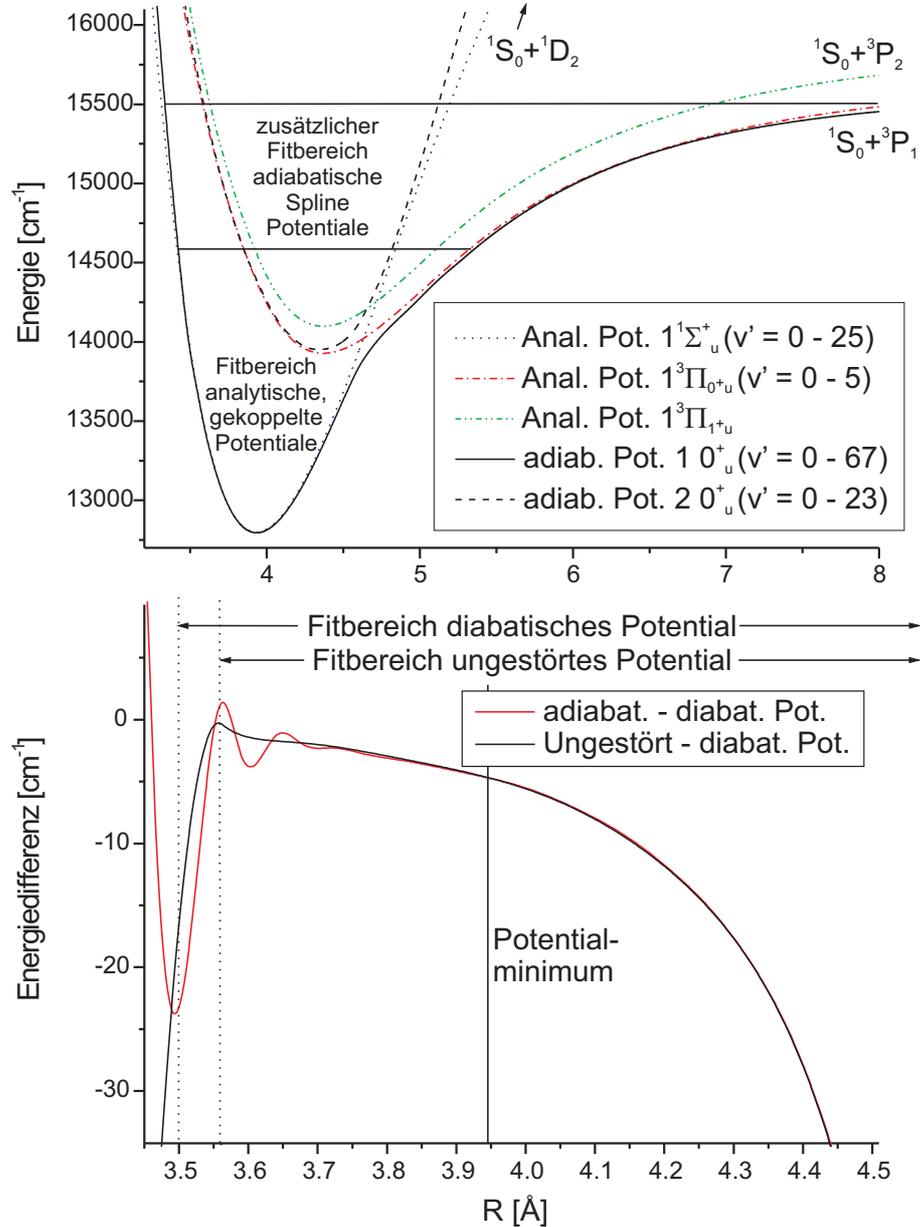


Abbildung 6.16: Vergleich der adiabatischen Potentiale mit den gekoppelten analytischen Potentiale des Sr<sub>2</sub> 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-1<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> Systems (oben) und Darstellung der Differenzen zwischen den verschiedenen hier vorgestellten Potentialbeschreibungen für den Zustand 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> im Kernabstandsbereich um das Potentialminimum dieses elektronischen Zustands (unten).

Im Bereich der inneren Potentialwand kann man kaum Unterschiede zwischen dem analytischen Potential des Zustands  $1^3\Pi_{0+u}$  und dem des Zustands  $2\ 0_u^+$  erkennen, aber auf der anderen Seite bei Kernabständen größer als  $4,8\ \text{\AA}$  sind die Unterschiede zum Potential des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  doch deutlich. Ähnlich groß sind auch die Unsicherheiten in der Extrapolation in Richtung der Asymptote  $1^1S_0+^3P_1$ . Der Unterschied hier ist nur, dass hier nicht mehr klar ist, welches der beiden Potentiale das genauere ist. Das adiabatische Potential des Zustands  $1\ 0_u^+$  habe ich zwar noch im gesamten dargestellten Bereich an Messwerte angepasst, allerdings ist die Dichte der beobachteten Messwerte im Verhältnis zur Anzahl der hier sehr dicht beisammen liegenden Vibrationsniveaus eher gering. Beobachtet habe ich hier nur Extraliniien aus lokalen Störungen des anderen adiabatischen Zustands  $2\ 0_u^+$ . Hinzu kommt, dass die Amplitude der lokalen Störungen im Vergleich zum Bereich der vermiedenen Kreuzung nicht wesentlich kleiner geworden ist und damit hier die Größe des Vibrationsabstandes erreicht hat. Aus diesem Grund habe ich die relative Vibrationszuordnung der einzelnen Niveaus des Zustands  $1\ 0_u^+$  nicht mehr viel mehr als raten können.

Das untere Teilbild von Abbildung 6.16 verdeutlicht die Einflüsse der Kopplung auf den Bereich um das Potentialminimum des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$ . Selbst im über  $1000\ \text{cm}^{-1}$  unterhalb der vermiedenen Kreuzung liegenden Potentialminimum beträgt der Unterschied zwischen dem diabatischen und den adiabatischen Potentialen noch  $5\ \text{cm}^{-1}$ . Neben dem Unterschied zwischen diabatischer und adiabatischer Potentialdarstellung verdeutlicht die Abbildung auch die Einflüsse der lokalen Störungen auf das recht flexible Spline-Potential. Im von lokalen Störungen freien Bereich liegen die Kurven des analytischen adiabatischen Potentials aus Tabelle 6.8 (in der Abbildung als „Ungestört“ bezeichnet) und des Spline-Potentials aus Tabelle 6.9 noch innerhalb der Strichbreite übereinander<sup>12</sup>, aber bei kleinen Kernabständen werden doch signifikante Unterschiede deutlich. Die Differenz zwischen dem adiabatischen und dem diabatischen analytischen Potential wird in Richtung kleiner Kernabstände immer kleiner und wird erst im Extrapolationsbereich des diabatischen Potentials wieder groß. Das Spline-Potential dagegen gleicht Einflüsse der Störungen durch kleine Dellen aus, die hier in der Differenz der beiden Potentialdarstellungen sehr deutlich sichtbar werden.

Einen Vergleich zwischen den diabatischen Potentialen aus dieser Arbeit und den verfügbaren *ab initio* Potentialen findet man im oberen Diagramm von Abbildung 6.17. Sehr genaue Übereinstimmung mit unseren spektroskopischen Ergebnissen liefert keine der *ab initio* Arbeiten. Am besten ist die Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen noch bei der neuesten Arbeit von Skomorowski *et al.*[114]. Diese Arbeit hat die Bindungsenergie des tief gebundenen, an der Asymptote  $1^1S_0+^1D_2$  liegenden Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  außerordentlich gut getroffen, nicht mehr so gut ist allerdings die Übereinstimmung in Bezug auf den Kernabstand des Potentialminimums dieses Zustands. Auch die Abweichungen dieser Arbeit bei dem nur schwach gebundenen Potential des Zustands  $1^3\Pi_u$  von unseren Ergebnissen sind mit über  $200\ \text{cm}^{-1}$  signifikant. Die gute Übereinstimmung der Arbeit bei der Bindungsenergie des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  ist wohl nur ein Zufall, wie auch in [114] selbst erwähnt wurde.

<sup>12</sup>Dies mag im Kernabstandsbereich um  $4,5\ \text{\AA}$ , nahe der vermiedenen Kreuzung, verwunderlich erscheinen, aber immerhin handelt es sich hier bei beiden Potentialen um adiabatische Darstellungen, die auch hier noch an einen von lokalen Störungen unbeeinflussten, dichten Messdatensatz angepasst worden sind.



Die nächst neuere Arbeit von Kotochigova[63] zeigt erschreckend große Abweichungen. Das Potential des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  (in [63]  $(3)0_u^+$  genannt) weicht um  $3000\text{ cm}^{-1}$  von dem Ergebnis dieser Arbeit ab. Das Minimum des Zustands  $1^3\Pi_{1u}$  wurde von [63] zwar recht gut getroffen, allerdings wurde die Aufspaltung der Triplettpotentiale von [63] fast um einen Faktor zwei überschätzt und dementsprechend schlecht das Minimum des Zustands  $1^3\Pi_{0+u}$  getroffen. Auch bei größeren Kernabständen sind die Triplettpotentiale in [63] viel zu flach auslaufend.

Zu den großen Abweichungen zwischen unserem  $1^1\Sigma_u^+$ -Potential und dem Potential  $(3)0_u^+$  aus [63] bleibt zu erwähnen, dass in [63] von einer großen Zahl an vermiedenen Kreuzungen der verschiedenen Potentiale die Rede ist und es daher nicht ganz sicher ist, ob das adiabatische Potential des relativistischen Zustands  $(3)0_u^+$  für den Vergleich das richtige ist und im Minimum dem diabatischen Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  entspricht. Ich habe das Potential des Zustands  $(3)0_u^+$  für den Vergleich gewählt, da es zur richtigen Asymptote ( $1^1S_0+1^1D_2$ ) gehört und ich in der entsprechenden Abbildung in [63] im Potentialverlauf dieses Zustands keine vermiedene Kreuzung zwischen dem Potentialminimum und der Asymptote erkennen konnte. Da vermiedene Kreuzungen nicht immer leicht erkennbar sein müssen, bleibt jedoch ein gewisser Restzweifel. Jedenfalls wurde in [63] die vermiedene Kreuzung zwischen den Zuständen  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0+u}$  in der beobachteten Form nicht vorhergesagt und die Abweichungen von [63] zu den aktuellen spektroskopischen Ergebnissen sind auf jeden Fall erschreckend groß.

Ähnlich große Abweichungen zu den aktuellen Ergebnissen wie bei [63] findet man auch bei der zweitfrühesten Arbeit von Czuchaj *et al.*[64]. Deren  $1^1\Sigma_u^+$ -Potential liegt ganz in der Nähe des  $(3)0_u^+$ -Potentials von [63]. Das Minimum des Zustands  $1^3\Pi_{0+u}$  wurde von dem  $1^3\Pi$ -Potential aus [64] vergleichsweise gut getroffen, allerdings wurde in [64] die Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigt und somit nicht zwischen den Zuständen  $1^3\Pi_{0+u}$  und  $1^3\Pi_{1u}$  unterschieden.

Vergleichsweise gute Übereinstimmungen mit unseren spektroskopischen Ergebnissen zeigt wieder die früheste der für die angeregten elektronischen Zustände des  $\text{Sr}_2$ -Moleküls verfügbaren *ab initio* Arbeiten von Boutassetta *et al.*[58]. Die Bindungsenergie des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  wurde von [58] nur um  $400\text{ cm}^{-1}$  überschätzt, während das Minimum des Zustands  $1^3\Pi_{0+u}$  von [58] ähnlich gut getroffen wurde, wie von [64]. Eine mögliche Erklärung für die großen Abweichungen beim Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  von [64] liefert ein Vergleich der Potentiale aus [58] und [64]. Das  $1^1\Sigma_u^+$ -Potential aus [64] stimmt recht gut mit dem Potential des Zustands  $1^1\Delta_u$  von der gleichen Asymptote aus [58] überein, während das  $1^1\Delta_u$ -Potential aus [64] recht gut mit dem  $1^1\Sigma_u^+$ -Potential aus [58] übereinstimmt. Anscheinend wurden diese beiden elektronischen Zustände bei der Zuordnung in [64] vertauscht. Wenn man diese Zuordnung korrigiert, erhält man bei [64] eine ähnlich gute Übereinstimmung mit den aktuellen spektroskopischen Ergebnissen, wie bei [58].

Das untere Diagramm von Abbildung 6.17 gibt einen Vergleich der Kopplungsfunktionen aus [114] mit denen aus der aktuellen Arbeit. Der Vergleich der diagonalen Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  zeigt, dass die Minima der Potentiale der Zustände  $1^3\Pi_{0+u}$  und  $1^3\Pi_{1u}$  vom Kernabstand her näher zusammen liegen als von [114] vorhergesagt, aber vom Energieabstand her ca.  $15\text{ cm}^{-1}$  weiter voneinander entfernt sind. Auch zeigt der Vergleich der nichtdiagonalen Spin-Bahn-Kopplungsfunktionen  $\xi(R)$ , dass die Kopplung der Zustände  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^3\Pi_{0+u}$  etwa um ein Drittel stärker ist, als [114] es vorhersagt.

## 6.1. Sr<sub>2</sub>

Tabelle 6.15: Gegenüberstellung der spektroskopischen Konstanten der verschiedenen für den elektronischen Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  des Moleküls Sr<sub>2</sub> in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse und der verfügbaren *ab initio* Arbeiten. Da der Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  im für diesen Vergleich relevanten Minimum mit dem unteren adiabatischen Zustand des gekoppelten Systems ( $1\ 0_u^+$ ) identisch ist, wurden die Ergebnisse für diesen Zustand mit eingeschlossen. Die Termenergien  $T_e$  beziehen sich auf das Minimum der Grundzustandspotentials.

Quelle	$T_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$R_e$ [Å]	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_e$ [cm <sup>-1</sup> ]
Dunham-Koeff.	12794,910(3)	3,93369(5)	80,815(7)	0,0247862(7)
Ungest. ana. Pot.	12794,906	3,93397	80,917(2)	0,0247839(1)
Adiab. Spline-Pot.	12794,831	3,93387		
gekoppeltes Pot.	12799,424	3,93233	81,3233(7)	0,02480473(7)
Ar Matrix [117, 119]	13424 ( $T_{00}$ )		≈ 70	
Kr Matrix [117, 119]	13224 ( $T_{00}$ )		≈ 70	
<i>ab initio</i> [158]	8500	4,04	70	
<i>ab initio</i> [58]	12363	3,850	79	0,0259
<i>ab initio</i> [64]	15792*	3,77		
<i>ab initio</i> [63]	15940*	3,8		
<i>ab initio</i> [114] ( $1^1\Sigma_u^+$ )	12798*	3,99		
<i>ab initio</i> [114] ( $0_u^+$ )	12804*	3,97		

\* Diese Termenergien  $T_e$  wurden durch das Subtrahieren der in den Arbeiten angegebenen Dissoziationsenergien  $D_e$  von der Summe aus der Grundzustandsdissoziationsenergie und der atomaren Übergangsfrequenz  $1^1S_0 \rightarrow 1^1D_2$  bzw. im Fall des  $0_u^+$ -Potentials aus [114]  $1^1S_0 \rightarrow 3^1P_1$  berechnet.

Tabelle 6.15 zeigt eine Zusammenstellung der Molekülkonstanten der in dieser Arbeit vorgestellten Potentiale und Dunham-Koeffizienten im Vergleich mit den in den mir bekannten *ab initio* und spektroskopischen Arbeiten veröffentlichten Konstanten. Die Konstanten  $\omega_e$  und  $B_e$  der Potentiale der eigenen Arbeit wurden durch Anpassen von Dunham-Koeffizienten an aus den Potentiale berechnete Termenergien bestimmt. Die in Klammern angegebenen Unsicherheiten geben die statistischen Unsicherheiten der Koeffizienten aus dem Dunham-Fit an. Allerdings sind dies, wie man schon aus den zum Teil viel größeren Differenzen der ersten drei Zeilen untereinander erahnen kann, nicht die vollständigen Unsicherheiten. Zum Beispiel hängen die erhaltenen Werte der Molekülkonstanten aus einem Dunham-Fit immer auch von der genauen Auswahl der gefitteten Koeffizienten ab.

Die ersten vier Zeilen der Tabelle basieren vollständig auf der Auswertung meiner experimentellen Daten. Die effektiven Konstanten der ersten drei Zeilen sind alle für den adiabatischen Zustand  $1\ 0_u^+$ , während die der vierten Zeile für den entstörten diabatischen Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  gelten. Der Vergleich zwischen den ersten drei Zeilen der Tabelle und den Konstanten des gekoppelten Potentials in der vierten Zeile verdeutlichen noch einmal den Einfluss der Kopplung zum Zustand  $1^3\Pi_{0+u}$  auf die Region nahe der Potentialminimums des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$ . Der Mischungsanteil von 0,3% des Tripletzustandes bei  $v' = 0$  bewirkt, wie man sieht, noch eine Energieverschiebung von 5 cm<sup>-1</sup> im Potentialminimum. Zusätzlich wird die Konstante  $\omega_e$  durch die Kopplung um ca. 0,5 cm<sup>-1</sup> verringert.

Tabelle 6.16: Vergleich der spektroskopischen Konstanten des Zustands  $1^3\Pi_u$  des gekoppelten Systems  $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$  und des adiabatischen Zustands  $2\ 0_u^+$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ . Die Termenergien  $T_e$  geben die Differenz zum Potentialminimum des Grundzustands an.

Quelle	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [ $\text{\AA}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>Diabatisches Bild (<math>1^3\Pi_u</math> mit Asymptote <math>1^1\text{S}+3^1\text{P}</math>):</b>				
Diese Arbeit ( $1^3\Pi_{0u}$ )	13928,08	4,370	51,56	0,02009
<i>ab initio</i> [58]	13890	4,320	54	0,0206
<i>ab initio</i> [64]	13892*	4,24		
<i>ab initio</i> [114]	14362*	4,45		
<b>Adiabatisches Bild (<math>2\ 0_u^+</math> mit Asymptote <math>1^1\text{S}_0+1^1\text{D}_2</math>):</b>				
Diese Arbeit	13951,4	4,340	58,800	0,0204124
<i>ab initio</i> [63] <sup>†</sup>	13749*	4,3		
<i>ab initio</i> [114]	14192*	4,44		

\* Diese Termenergien  $T_e$  wurden durch das Subtrahieren der in den Arbeiten angegebenen Dissoziationsenergien  $D_e$  von der Summe aus der Grundzustandsdissoziationsenergie und der atomaren Übergangsfrequenz  $1^1\text{S}_0 \rightarrow 3^1\text{P}_1$  bzw.  $1^1\text{S}_0 \rightarrow 1^1\text{D}_2$  berechnet.

<sup>†</sup> Hier wurde der Zustand  $(1)0_u^+$  zum Vergleich herangezogen, da in den Ergebnissen von [63] die hier beobachtete vermiedene Kreuzung überhaupt nicht vorkommt und somit der Zustand  $(1)0_u^+$  im Minimum dem hier beobachteten Zustand  $2\ 0_u^+$  entspricht.

Der Vergleich mit den spektroskopischen Ergebnissen aus [117, 119] verdeutlicht den Einfluss der benachbarten Edelgasatome bei der Matrixspektroskopie auf die Molekülkonstanten. Der Einfluss der Argon- bzw. Kryptonatome verschiebt die Termenergie  $T_e$  um immerhin 400 bzw. 600  $\text{cm}^{-1}$  und verringert die Vibrationskonstante  $\omega_e$  um immerhin 10  $\text{cm}^{-1}$ .

Beim Vergleich der aktuellen Ergebnisse mit denen der *ab initio* Arbeiten zeigt sich beim Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  ein sehr ähnliches Bild, wie wir es bereits in Abbildung 6.17 bei den Termenergien  $T_e$  gesehen haben. Einzig alleine die neueste Arbeit [114] zeigt eine halbwegs gute Übereinstimmung mit den aktuellen Ergebnissen. Diese ist relativ gesehen zwar längst nicht mehr so gut, wie bei der Termenergie  $T_e$ , aber doch um mehr als eine Größenordnung besser als die der nächst besseren Arbeit, der frühesten Arbeit [58]. Auffällig bei den Ergebnissen von [114] ist allerdings, dass hier das adiabatische Potential des Zustands  $0_u^+$  oberhalb des Potentials des diabatischen Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  liegt, obwohl es doch gegenüber diesem durch die Kopplung zum Zustand  $1^3\Pi_{0^+u}$  nach unten gedrückt worden sein müsste. Anscheinend handelt es sich bei den beiden Potentialen aus [114] um völlig unterschiedliche Rechnungen mit eigenen Fehlern.

Eine Übersicht über die Molekülkonstanten des Zustands  $1^3\Pi_u$  bzw. des zweiten adiabatischen Zustands des gekoppelten Systems  $2\ 0_u^+$  findet man in Tabelle 6.16. Hier habe ich für den besseren Vergleich mit den nicht-relativistischen *ab initio* Arbeiten für den Zustand  $1^3\Pi_u$  nicht das Potential des Zustands  $1^3\Pi_{0^+u}$ , sondern das Schwerpunktpotential verwendet. Die Termenergie  $T_e$  des Potentials  $1^3\Pi_{0^+u}$  liegt zum Vergleich bei 13928,0985  $\text{cm}^{-1}$ . Aus dem Vergleich dieser Energie mit der  $T_e$  des adiabatischen Potentials  $2\ 0_u^+$  zeigt, dass die Nive-

Tabelle 6.17: Übersicht über die zum Fitten der Potentiale und Dunham-Koeffizientensätze des gekoppelten Systems  $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$  verwendeten Datensätze.

	$v'_{max}$	$J'_{max}$	$N_{Niveaus}$	$\sigma$	Tab.
<b>Zustand <math>1^1\Pi_u</math>:</b>					
Dunham-Koeffizienten:	22	313	4005*	1,18 <sup>†</sup>	6.18
Spline-Potential:	22	313	4005*	1,22 <sup>†</sup>	6.19
Analyt. Pot m. $\lambda$ -Doub.Koeff.:	20	200	2455	1,10 <sup>†</sup>	6.22
Gekoppeltes Potential:	20	313	3775	0,97 <sup>‡</sup>	6.24
<b>Zustand <math>2^1\Sigma_u^+</math>:</b>					
Dunham-Koeffizienten:	12	333	4483*	0,77 <sup>†</sup>	6.20
Spline-Potential:	38 <sup>•</sup>	333	7186*	1,02 <sup>†</sup>	6.21
Analyt. Pot m. $\lambda$ -Doub.Koeff:	12	200	2502	0,89	6.23
Gekoppeltes Potential:	12	333	3568	0,97 <sup>‡</sup>	6.25

\* Mehrfachbeobachtungen wurden hier mitgezählt.

<sup>†</sup> Von im Modell nicht berücksichtigten Störungen betroffene Niveaus wurden durch das Setzen einer künstlich erhöhten Unsicherheit von  $9\text{ cm}^{-1}$  in ihrer Wirkung aus dem Fit herausgenommen.

<sup>‡</sup> Die gewichtete Standardabweichung  $\sigma$  wurde hier für die Potentiale beider elektronischer Zustände gemeinsam gerechnet.

<sup>•</sup> Beim Fit des Spline-Potentials konnte ich wesentlich mehr Vibrationszustände berücksichtigen, da ich hier keine Beschreibung irgendwelcher Störungen versucht habe, sondern die entsprechenden Niveaus einfach alle mit einer künstlich stark erhöhten Unsicherheit versehen habe.

aus des Triplettzustands aufgrund der Nähe der vermiedenen Kreuzung schon nahe des Potentialminimums sehr stark von der Kopplung zum Singulettzustand beeinflusst werden. Nicht nur die Termenergie  $T_e$  erhöht sich durch die Kopplung um über  $23\text{ cm}^{-1}$ , sondern auch die effektive Vibrationskonstante  $\omega_e$  um über  $7\text{ cm}^{-1}$ .

Von den mir bekannten *ab initio* Arbeiten hat die früheste Arbeit[58] für den Zustand  $1^3\Pi_u$  die deutlich beste Übereinstimmung mit den aktuellen Ergebnissen. Die Arbeit [64] ist bei der Termenergie sogar noch eine Winzigkeit besser, aber dafür bei dem Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  deutlich zu groß. Wenn man nur die Position des Potentialminimums betrachtet, zeigt hier die neueste Arbeit [114] sogar von allen mir bekannten *ab initio* Arbeiten die größten Abweichungen, wenn auch diese Abweichungen nichts sind im Vergleich zu denen, die Arbeit [63] an anderen Stellen zeigt.

### 6.1.3 Das gekoppelte System $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$

Für das gekoppelte System  $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$  werden im Folgenden unterschiedliche Beschreibungen der beobachteten Niveaus der beiden elektronischen Zustände über Potentiale und Dunham-Koeffizientensätze vorgestellt und miteinander verglichen. Für die Erstellung dieser Dunham-Koeffizienten und Potentiale wurden zum Teil unterschiedliche Sätze an Messdaten verwendet, die sich hinsichtlich der maximal berücksichtigten Vibrations- und Rotationsniveaus  $v'$  und  $J'$  unterscheiden, aber auch im Umgang mit Mehrfachbeobachtungen ein und desselben Niveaus. Für einfachere Beschreibungen über Dunham-Koeffizienten und Spline-Potentiale wurden alle Beobachtungen einzeln berücksichtigt, beim Fit

Tabelle 6.18: Dunham-Koeffizienten  $Y_{lk}$  für den elektronischen Zustand  $1^1\Pi_u$  des Moleküls  $^{88}\text{Sr}_2$ . Der Koeffizient  $Y_{00}$  schließt die auf das Minimum des Grundzustands referenzierte Energie  $T_e$  mit ein. Zur Beschreibung des  $\lambda$ -Doublings ist ein Koeffizient  $q_v$  enthalten, ein Koeffizient  $q_0$  wird nicht benötigt. Alle Angaben sind in  $\text{cm}^{-1}$ .

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2	3
0	16617,7885	0,0234154	$-6,885 \times 10^{-9}$	
1	86,3148	$-6,332 \times 10^{-5}$	$-1,569 \times 10^{-11}$	$3,09 \times 10^{-17}$
2	-0,21244		$-2,4 \times 10^{-12}$	
3		$-3,502 \times 10^{-9}$		
4	$-2,305 \times 10^{-5}$			
$q_v$	$-1,92 \times 10^{-7}$			

von analytischen Potentialen wurde über Mehrfachbeobachtungen vor dem Fit Mittelwerte gebildet. Tabelle 6.17 gibt einen Überblick über die Datensätze und die für diese mittels der verwendeten Beschreibungsmodelle erreichten gewichteten Standardabweichungen  $\sigma$ .

### Der Zustand $1^1\Pi_u$

Der in Tabelle 6.18 vorgestellte Satz an Dunham-Koeffizienten beschreibt wie in Tabelle 6.17 angegeben alle 4005 Beobachtungen von Vibrationsrotationsniveaus, die in Abbildung 5.3 auf Seite 93 dargestellt sind, mit einer gewichteten Standardabweichung von  $\sigma = 1,18$ . Hierbei sind 216 Fluoreszenzbeobachtungen mit einer Unsicherheit von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  eingegangen, für 3656 Absorptionsniveaus wurde je nach erreichtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis eine Unsicherheit zwischen  $0,02$  und  $0,04 \text{ cm}^{-1}$  angenommen. 133 stärker gestörte Niveaus habe ich durch Ansetzen einer Unsicherheit von größer als  $9 \text{ cm}^{-1}$  praktisch aus dem Fit herausgenommen.

Der Grund, dass hier kein  $\sigma \leq 1$  erreicht werden konnte, liegt in den in den Abbildungen 6.18 und 6.19 erkennbaren Störungen, der Zustand  $1^1\Pi_u$  wird von mindestens drei anderen elektronischen Zuständen gestört. Auffällig an dem Dunham-Koeffizientensatz in Tabelle 6.18 ist, dass hier nur ein  $q_v$ -Koeffizient für das  $\lambda$ -Doubling (siehe Gleichung (2.64) auf Seite 36), aber kein  $q_0$ -Koeffizient angegeben ist. Dies liegt daran, dass die Störung durch den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  ein  $\lambda$ -Doubling erzeugt, welches eine im Rahmen der Messgenauigkeit lineare  $v'$ -Abhängigkeit aufzeigt und für  $v' = 0$  praktisch nicht vorhanden ist. Der  $q_0$ -Koeffizient konnte beim Fit der Dunham-Koeffizienten somit nicht bestimmt werden und muss bei Anwendung von Gleichung (2.64) zur Bestimmung der Energieabweichungen der  $e$ -Niveaus daher auf null gesetzt werden. Die Energien der  $f$ -Niveaus können unter Anwendung von Gleichung (2.4) auf Seite 14 direkt aus den Dunham-Koeffizienten berechnet werden.

Die Kratzer-Relation (siehe Gleichung 2.6 auf Seite 15) ist für diesen Satz an Dunham-Koeffizienten auf  $0,1\%$  genau erfüllt. Dies kann als Hinweis betrachtet werden, dass zumindest das Minimum diese elektronischen Zustands nicht sehr stark gestört ist.

In Tabelle 6.19 ist ein für den Zustand  $1^1\Pi_u$  gefittetes Spline-Potential an-

Tabelle 6.19: Spline-Potential für den Zustands  $1^1\Pi_u$  des Moleküls Sr<sub>2</sub>. Die angegebenen Energien entsprechen dem Abstand zum Minimum des Grundzustandspotentials aus Tabelle 6.1 auf Seite 110. Die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  dienen nur der Extrapolation des Potentials in den Kernabstandsbereich größer als 5,03 Å weit außerhalb des echten Long-Range-Bereichs und erlauben daher keinerlei Rückschlüsse auf atomare Eigenschaften. Für die Beschreibung des  $\lambda$ -Doublings wurde das Modell der Dunham-Koeffizienten übernommen, für den Koeffizienten  $q_v$  siehe Tabelle 6.18.

R [Å]	Energie [cm <sup>-1</sup> ]	R [Å]	Energie [cm <sup>-1</sup> ]
3,30	20009,1085	4,12	16642,1417
3,40	19360,1977	4,25	16792,2239
3,48	18754,0416	4,37	17025,9903
3,55	18228,6209	4,50	17353,8749
3,64	17652,5043	4,63	17733,7728
3,74	17174,1236	4,76	18143,1386
3,86	16809,9194	4,89	18561,9953
3,99	16634,5896	5,03	19008,2845
für $R < 3,30$ Å:		für $R > 5,03$ Å:	
$A$	$1,65792039 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$U_\infty$	$21231,3400 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$4,4296120 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^6$	$C_6$	$1,510379 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^6$
$s$	6	$C_8$	$5,2880988 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^8$

gegeben. Aus dem für dessen Fit verwendeten Datensatz wurde zuerst das mit den Dunham-Koeffizienten aus Tabelle 6.18 bestimmte  $\lambda$ -Doubling heraus gerechnet. Den ansonsten gegenüber dem Dunham-Fit unveränderten Datensatz beschreibt das Potential wie in Tabelle 6.17 zu sehen mit einer gewichteten Standardabweichung  $\sigma = 1,22$ . Der Grund für die geringfügig schlechtere Beschreibung im Vergleich zu den Dunham-Koeffizienten dürfte in der geringeren Flexibilität des Potentialansatzes in Hinblick auf Möglichkeiten zur Anpassung an Störungen zu suchen sein. Die Potentialkurve dieses Spline-Potentials lässt sich wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben berechnen. Sie wird im Kernabstandsbereich von 3,52 Å bis 4,97 Å durch die Messdaten gestützt, entsprechend einer Maximalenergie von 18430  $\text{cm}^{-1}$  bei kleinen Kernabständen und 18810  $\text{cm}^{-1}$  bei großen Kernabständen. Außerhalb dieses Bereiches dürfte die extrapolierte Kurve schnell an Genauigkeit verlieren.

Die stärksten Störungen sind in Abbildung 6.18 illustriert, in der die Fitresiduen *obs-calc* der Dunham-Koeffizienten aus Tabelle 6.18 für die obersten vier der beobachteten Vibrationsniveaus dargestellt sind. Besonders auffällig sind die von den Störungen verursachten Abweichungen bei den obersten beiden Niveaus,  $v' = 21$  und 22. Bei  $v' = 22$  zeigen alle beide der einzigen hier beobachteten Niveaus signifikante Abweichungen, das Fluoreszenzniveau zu  $J' = 46$  eine um 0,07  $\text{cm}^{-1}$  nach unten und das zu  $J' = 138$  um 0,11  $\text{cm}^{-1}$  nach oben. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Effekte entweder zweier unterschiedlicher lokaler Störungen oder ein und derselben ausgedehnten lokalen Störung, genaueres kann man bei diesen wenigen Niveaus nicht erkennen.

Bei  $v' = 21$  sind alle Niveaus mit  $J' < 135$  nach unten verschoben. Die größte Abweichung zeigt hierbei ein Niveau mit  $J' = 100$  mit einer Abweichung von -0,16  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Abweichung ist sehr signifikant, da es sich hier um ein Fluoreszenzniveau handelt, welches mit einer Genauigkeit von 0,01  $\text{cm}^{-1}$  gemessen wurde. Der Grund für diese Abweichung ist ziemlich sicher eine lokale Störung, welche man auch in den Residuen der weniger genau bestimmten Absorptionsniveaus erkennen kann. Hierfür muss man nur berücksichtigen, dass die Mehrzahl auch dieser Niveaus recht gut auf einer Linie liegt und nur wenige Niveaus mit größeren Abweichungen statistisch verstreut liegen. Der Verursacher dieser recht schwachen lokalen Störung könnte gemäß den drei verfügbaren *ab initio* Arbeiten [58, 64, 63] (siehe auch Abbildung 3.2 auf Seite 47) entweder der Zustand  $1^1\Delta_u$ , der Zustand  $2^3\Pi_u$  oder auch der Zustand  $3^3\Pi_u$  sein.

Auch abseits dieser kleinen lokalen Störung zeigen die kleinsten beobachteten  $J'$  noch eine Abweichung von -0,1  $\text{cm}^{-1}$  von der vorhergesagten Position. Hierfür ist sicherlich eine weitere Störung durch einen anderen elektronischen Zustand verantwortlich. Der Verursacher könnte der Zustand  $2^1\Pi_u$  sein, für den von den *ab initio* Arbeiten [58] und [64] vorhergesagt wird, mit dem Zustand  $1^1\Pi_u$  eine vermiedene Kreuzung zu haben. Falls es sich bei dem Verursacher der kleinen lokalen Störung um einen der  $^3\Pi_u$ -Zustände handeln sollte, könnte für die Abweichung der kleinen  $J'$  aber auch der Zustand  $1^1\Delta_u$  verantwortlich sein. Dieser liegt in Abbildung 3.2 nahezu auf einer Linie mit dem Zustand  $1^1\Pi_u$ , könnte diesem also sehr ähnliche Vibrations- und Rotationskonstanten haben. Falls das der Fall sein sollte, könnte die große Masse der Bänder dieses Zustands für alle  $J'$  mit genügend großem Abstand zwischen den Bändern des Zustands  $1^1\Pi_u$  liegen und so keine sichtbaren Störungen verursachen. Wenn dann aber ein Band des  $1^1\Delta_u$ -Zustands seinen Ursprung sehr nah am Bandenursprung von  $v' = 21$  des Zustands  $1^1\Pi_u$  haben sollte, würde dies die beobachtete Abweichung

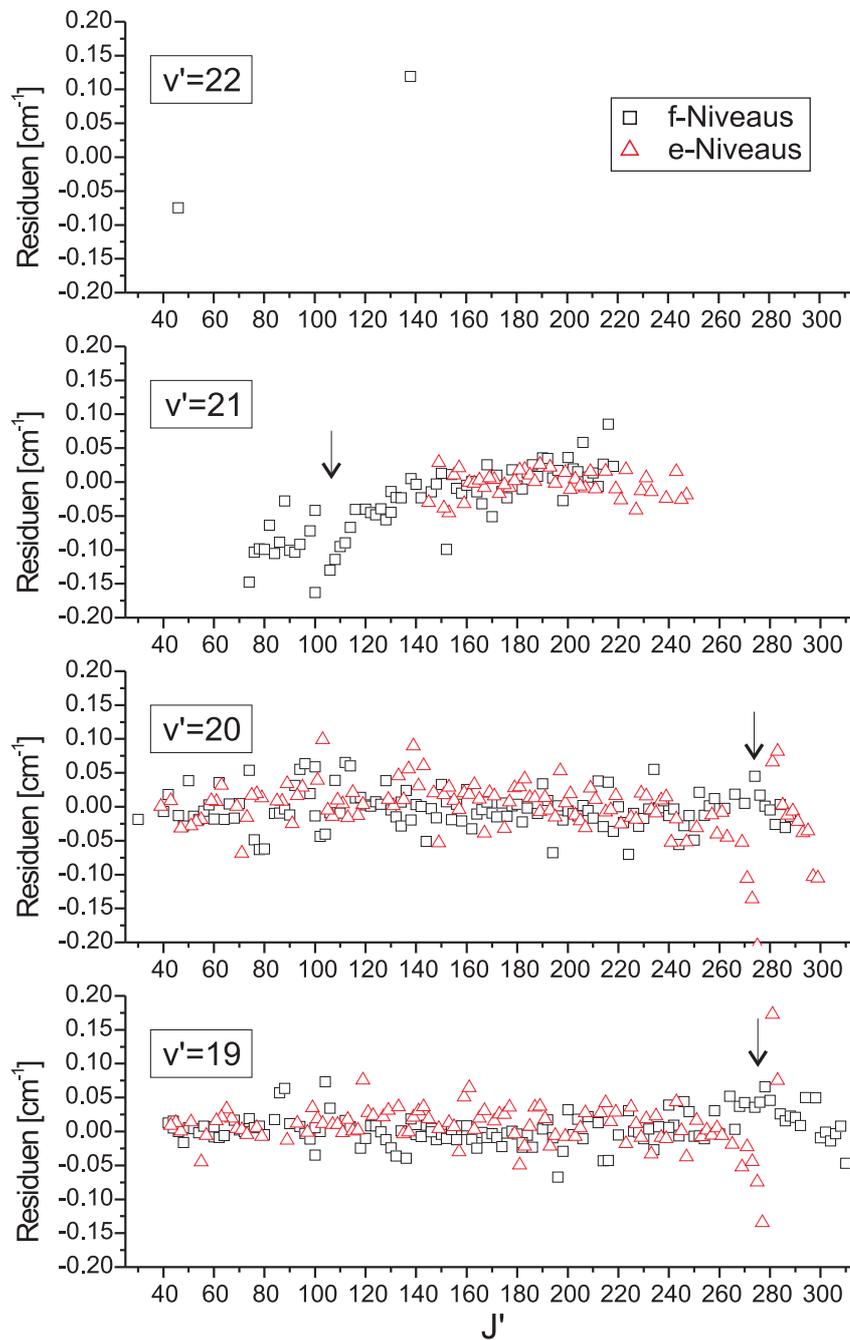


Abbildung 6.18: Die obersten vier beobachteten Vibrationsniveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$  als Residuen des Fits der Dunham-Koeffizienten aus Tabelle 6.18. Zu sehen ist im Vergleich der oberen zwei mit den unteren zwei Niveaus eine plötzliche und drastische Änderung der Rotationskonstante und bei den hohen  $J'$  der  $e$ -Niveaus der unteren beiden jeweils eine schwache lokale Störung. Die Pfeile in den unteren zwei Diagrammen markieren die in den  $e$ -Niveaus beobachteten lokalen Störungen und der Pfeil im Diagramm zu  $v' = 21$  markiert eine in den  $f$ -Niveaus beobachtete lokale Störung.

erklären können.

Bei hohen  $J'$  der  $e$ -Symmetrie von  $v' = 19$  und  $v' = 20$  sind in Abbildung 6.18 jeweils um  $J' = 280$  die in der später in diesem Unterabschnitt beschriebenen Entstörung behandelten lokalen Störungen durch den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  zu sehen. Die am stärksten gestörten Niveaus mit Abweichungen von jeweils bis zu etwa  $0,6 \text{ cm}^{-1}$  sind aufgrund des zur Verdeutlichung der Abweichungen bei  $v' = 21$  gewählten Maßstabes nicht mehr im Bildausschnitt enthalten. Bei den störenden Vibrationsniveaus des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  handelt es sich um  $v' = 11$  und  $12$ , für welche die Residuen im folgenden Unterabschnitt in Abbildung 6.20 dargestellt sind.

Abbildung 6.19 zeigt die Residuen der Bänder niedrigerer Vibrationsniveaus zur Verdeutlichung einer weiteren Gruppe von lokalen Störungen. Diese sind in den Fitresiduen der Absorptionsniveaus vom in Abbildung 6.19 gezeigten  $v' = 4$  bis zum nicht mehr gezeigten  $v' = 12$  sowohl bei Niveaus mit  $e$ -Symmetrie als auch bei Niveaus mit  $f$ -Symmetrie erkennbar. Bei der auf Energieabweichungen deutlich empfindlicheren Laseranregung waren die Störungen schon bei  $v' = 3$  und auch einigen Bändern höher als  $v' = 12$  bemerkbar und haben zu deutlich vergrößertem Aufwand bei der Suche nach Anregungsfrequenzen geführt. Die Stärke der Störungen steigt von  $v' = 3$  kommend zuerst kontinuierlich an, bis sie bei  $v' = 8$  und dem in der Abbildung gezeigten  $v' = 9$  ihr Maximum erreicht. Bei  $v' = 10$  lässt die Stärke der Störungen schon deutlich nach, um bei  $v' = 11$  noch einmal ein wenig zuzunehmen und danach schnell auszusterben. Die Störung bei  $v' = 12$  ist im Absorptionsspektrum gerade noch erkennbar, schon schwächer als bei  $v' = 4$ . Wie man in der Abbildung 6.19 erkennen kann, betrifft die Störung im Rahmen der Messgenauigkeit die  $e$ - und  $f$ - Niveaus jeweils gleich stark und jeweils bei den gleichen  $J'$ .

Es ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dass für diese lokalen Störungen der gleiche elektronische Zustand verantwortlich ist, wie für die bei  $v' = 21$  beobachtete schwache lokale Störung. Von den drei möglicherweise für diese lokale Störung verantwortlichen Zuständen liegen nach den Vorhersagen der *ab initio* Arbeiten [58, 64, 63] zwei im Energiebereich der in Abbildung 6.19 sichtbaren Störungen. Zum einen der Zustand  $1^1\Delta_u$  von der gleichen Asymptote ( $^1D+^1S$ ) wie der Zustand  $1^1\Pi_u$ , der durch Rotationskopplung (L-Entkopplungsoperatoren  $\hat{J}^+\hat{L}^- + \hat{J}^-\hat{L}^+$ ) für die Störungen verantwortlich sein könnte. Zum anderen liegt auch der elektronische Zustand  $2^3\Pi_u$  im passenden Energiebereich, dessen  $\Omega = 1$  Komponente über Spin-Bahn-Kopplung solche lokalen Störungen verursachen könnte. Dieser zur Asymptote  $^3D+^1S$  gehörende Zustand ist der gleiche, dessen  $\Omega = 0^+$  Komponente in den Bändern des im vorherigen Unterabschnitt behandelten gekoppelten Systems  $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$  wahrscheinlich für zusätzliche starke lokale Störungen verantwortlich ist, die bei der dortigen Entstörung ausgeklammert wurden.

Eine Berechnung von Überlappintegralen von Wellenfunktionen, die aus den aus der *ab initio* Arbeit von [58, 116] entnommenen Potentialen der Zustände  $1^1\Pi_u$  und  $1^1\Delta_u$  berechnet wurden, ergibt für die Kopplungsstärken der möglichen lokalen Störungen eine Verteilung, die der beobachteten sehr ähnlich sieht. Der entscheidende Unterschied ist nur, dass hier die stärksten Störungen bei  $v' = 0$  und  $v' = 1$  zu sehen sein sollten. Die restlichen Vorhersagen passen gut zu den Beobachtungen, welche ein zweites auftretendes Maximum nach einem Minimum bei  $v' = 3$  und dann einem kontinuierlichen Anstieg der Kopplungsstärke wie in Abbildung 6.19 zu sehen bei  $v' = 8$  bis  $v' = 11$  beinhalten. Auch das

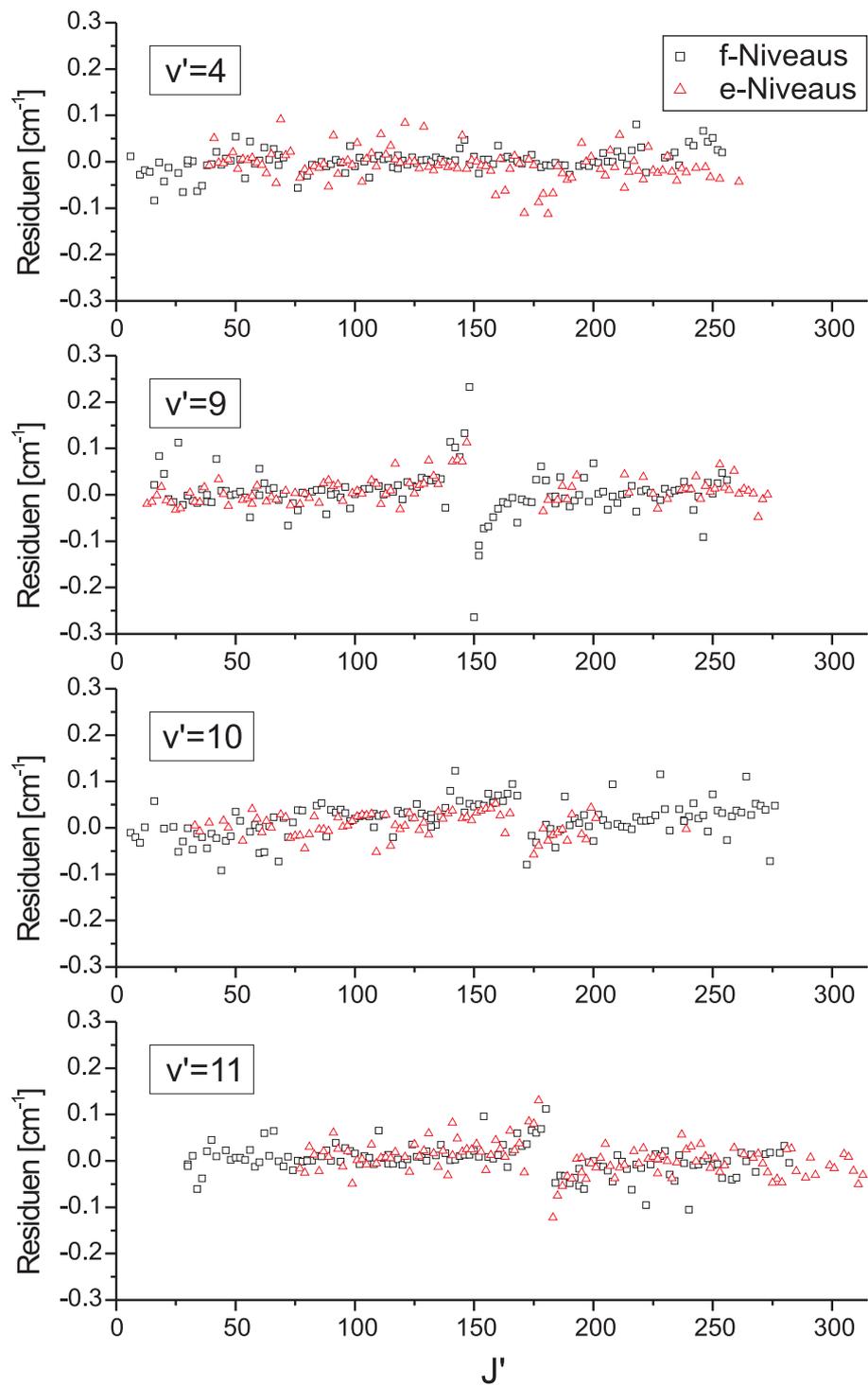


Abbildung 6.19: Lokale Störungen gleichzeitig in den  $e$ - und  $f$ -Niveaus des elektronischen Zustands  $1^1\Pi$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ . Dargestellt sind vier Vibrationszustände als Residuen des Dunham-Fits aus Tabelle 6.18.

anschließende Aussterben der Störungen wird richtig vorhergesagt. Gegen diese Vorhersage spricht somit nur, dass von den nach diesem Modell zu erwartenden besonders starken Störungen bei  $v' = 0$  und  $v' = 1$  in den Messdaten keinerlei Spur ist. Sicherheit, dass diese Störungen bei  $v' = 0$  und  $v' = 1$  nicht vorhanden sind, gibt es allerdings auch nicht. Der Grund hierfür ist, dass für diese beiden Vibrationsniveaus leider keine Absorptionsniveaus beobachtet worden sind und zwischen den Fluoreszenzmessungen doch einige Lücken vorhanden sind. Der Zufall müsste nur ziemlich groß sein, wenn keines der in diesen beiden Bändern verstreut liegenden 23 LIF-Niveaus von solchen Störungen spürbar beeinflusst sein sollte. Die Wahrscheinlichkeit ist somit nicht besonders groß, dass der Zustand  $1^1\Delta_u$  wie in [58, 116] vorhergesagt relativ zum Zustand  $1^1\Pi_u$  liegend für diese Störungen verantwortlich ist.

Wenn man für die gleichen Berechnungen statt des *ab initio* Potentials des Zustands  $1^1\Pi_u$  das Spline-Potential aus Tabelle 6.19 verwendet, dann bekommt man ein recht anderes Bild. In diesem Fall gäbe es bei  $v' = 0$  und 1 kaum Störungen, aber eine ansteigende Stärke des Wellenfunktionsüberlapps bis hin zu  $v' = 6$ . Von da an gäbe es über den gesamten restlichen Beobachtungsbereich einen abgesehen von leichten Variationen von  $v'$  zu  $v'$  recht konstant starken Überlapp der Wellenfunktion der sich energetisch nahe kommende Niveaus. So etwas passt noch schlechter zu den Beobachtungen als das vorherige Modell. Es ist allerdings auch recht unwahrscheinlich, dass das tatsächliche Potential des Zustands  $1^1\Delta_u$  im Gegensatz zu denen der direkt beobachteten elektronischen Zustände genau zu der Vorhersage aus der *ab initio* Arbeit passt. Die deutlichen Unterschiede in den Ergebnissen dieser beiden Berechnungen lassen es aber durchaus als möglich erscheinen, dass man ein Potential für den Zustand  $1^1\Delta_u$  konstruieren kann, welches die Störungen genau reproduzieren kann.

Wenn es sich bei dem störenden Zustand um den Zustand  $2^3\Pi_{1u}$  handeln sollte, dann würden die beobachteten Störungsamplituden sehr gut zu dem von der Arbeit [58] vorhergesagten Verlauf des Potentials des Zustands  $2^3\Pi_u$  passen, welches sich nach [58] (siehe auch Abbildung 3.2) im Bereich der inneren Wand dem des Zustands  $1^1\Pi_u$  etwa in Höhe von  $v' = 10$  stark annähert, bevor es dann aufgrund einer vermiedenen Kreuzung mit dem Potential des Zustands  $3^3\Pi_u$  zu kleineren Kernabständen hin abknickt. Es wäre aber auch wieder ein ziemlicher Zufall, wenn die Vorhersage gerader dieser vermiedenen Kreuzung so genau zutreffen sollte. Nach dem jetzigen Erkenntnisstand kommen also beide elektronischen Zustände als Störer in Frage und es muss daher völlig offen bleiben, welcher dieser beiden Zustände es wirklich ist.

### Der Zustand $2^1\Sigma_u^+$

Zum Fitten der Dunham-Koeffizienten aus Tabelle 6.20 wurde der Datensatz, wie schon in Tabelle 6.17 angegeben, auf Vibrationsniveaus bis  $v' = 12$  beschränkt. Auf diese Weise soll bei einer begrenzten Anzahl an Koeffizienten eine möglichst genaue Beschreibung der kaum gestörten unteren Vibrationsniveaus erreicht werden. Starke Störungen, die es in den höheren Vibrationsbändern gibt, würden dies andernfalls verhindern.

Der verwendete Datensatz besteht aus 1324 Fluoreszenzniveaus mit einer Unsicherheit von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  und 3159 Absorptionsniveaus, die je nach erreichtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit Unsicherheiten von  $0,02$  bis  $0,04 \text{ cm}^{-1}$  im Datensatz enthalten sind. Zusätzlich enthalten sind 229 gestörte Niveaus, die

## 6.1. Sr<sub>2</sub>

Tabelle 6.20: Für die Vibrationsniveaus bis  $v' = 12$  des Sr<sub>2</sub>  $2^1\Sigma_u^+$ -Zustands gefittete Dunham-Koeffizienten  $Y_{lk}$ . Bei dem Koeffizienten  $Y_{00}$  handelt es sich um die Summe des klassischen  $Y_{00}$ -Koeffizienten und der Termenergie  $T_e$ , welche sich auf das Minimum des Grundzustandspotentials bezieht.

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2	3
0	17358,706	0,0219687	$-5,932 \times 10^{-9}$	$-7,03 \times 10^{-16}$
1	84,216	$-6,797 \times 10^{-5}$	$-4,2 \times 10^{-11}$	
2	-0,2669	$-3,95 \times 10^{-7}$	$-3,98 \times 10^{-12}$	
3	-0,0011	$-1,259 \times 10^{-8}$	$1,376 \times 10^{-13}$	
4	$-1,106 \times 10^{-5}$			

durch Angabe einer Unsicherheit von größer als  $9 \text{ cm}^{-1}$  in ihrem Einfluss auf das Ergebnis aus dem Fit herausgenommen worden sind. Die so erreichte gewichtete Standardabweichung beträgt  $\sigma = 0,77$ . Da dieses  $\sigma$  deutlich kleiner als 1 zeigt, dass die durchschnittlichen Abweichungen des Potentials von den Beobachtungen deutlich kleiner sind als die angenommenen Unsicherheiten, sollte man davon ausgehen können, dass man unter Anwendung von Gleichung 2.4 auf Seite 14 den Dunham-Koeffizientensatz verwenden kann, um zumindest die Energien der ungestörten kleineren  $J' < 200$  im Vibrationsniveaubereich bis einschließlich  $v' = 12$  mit einer Genauigkeit von besser als  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  vorherzusagen.

Die Kratzer-Relation wird von den Dunham-Koeffizienten auf 0,8% genau erfüllt. Dies deutet auch hier auf ein relativ schwach gestörtes Potentialminimum, auffällig ist aber doch die um einen Faktor 8 schlechtere Erfüllung im Vergleich zum Zustand  $1^1\Pi_u$ . Dies verwundert besonders, da für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  der einzige störende Zustand der Zustand  $1^1\Pi_u$  ist. Im Gegensatz dazu wird der Zustand  $1^1\Pi_u$  durch noch zwei weitere elektronische Zustände gestört, sollte also deutlich stärker beeinflusst sein. Ein Grund für die schlechtere Erfüllung der Kratzer-Relation für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  könnte sein, dass die doch recht signifikante Rotationskopplung zwischen diesen beiden Zuständen für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  schon bei wesentlich niedrigeren Vibrationsniveaus beginnt, als für den Zustand  $1^1\Pi_u$ . Das Minimum des Zustands  $1^1\Pi_u$  liegt immerhin etwa  $750 \text{ cm}^{-1}$  unter dem des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ . Dies könnte sich besonders dadurch auswirken, dass wegen der lokalen Störungen beim Fit dieses Satzes an Dunham-Koeffizienten weniger Vibrationsniveaus des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  berücksichtigt worden sind und so die tatsächliche Vibrationskonstante  $\omega_e \approx Y_{10}$  weniger genau bestimmt werden konnte.

Für den Fit eines Spline-Potentials wurden im Gegensatz zum Fit der Dunham-Koeffizienten alle Niveaus bis  $v' = 38$  berücksichtigt, also der gesamte Bereich, in dem ein dichter Datensatz gesammelt werden konnte. Vernachlässigt wurden lediglich einige Fluoreszenzniveaus, die aus Argon-Ionen-Laser-Anregungen stammen und deren  $v'$ -Zuordnung aufgrund zu großer Energielücken zwischen den Niveaugruppen größtenteils nicht eindeutig ist. Auf diese Weise kann ein Kernabstandsbereich von  $3,62 \text{ \AA}$  bis  $5,92 \text{ \AA}$  abgedeckt werden, entsprechend einer Maximalenergie von  $19400 \text{ cm}^{-1}$  bei kleinen und  $20690 \text{ cm}^{-1}$  bei großen Kernabständen.

Um die stark gestörten Vibrationsniveaus ab  $v' = 26$  im Fit berücksichti-

Tabelle 6.21: Spline-Potential zur Beschreibung des elektronischen Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$  bis  $v' = 38$ . Alle Energieangaben beziehen sich auf den Abstand zum Minimum des Grundzustandspotentials. Die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  beschreiben den Kernabstandsbereich ab  $5.75 \text{ \AA}$  und dürfen deshalb keinesfalls mit echten Long-Range-Koeffizienten verwechselt werden, welche den Kernabstandsbereich größer als ca.  $10.5 \text{ \AA}$  beschreiben würden.

R [ $\text{\AA}$ ]	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	R [ $\text{\AA}$ ]	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]
3,61	19514,1533	4,63	18030,8617
3,72	18682,5860	4,76	18362,6050
3,84	18025,1390	4,88	18681,4119
3,97	17590,2446	5,05	19125,8904
4,10	17388,6498	5,25	19604,1309
4,23	17370,6491	5,46	20024,7279
4,37	17506,6196	5,75	20479,2945
4,50	17736,1377		
für $R < 3,61 \text{ \AA}$ :		für $R > 5,75 \text{ \AA}$ :	
$A$	$1,45718037 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$U_\infty$	$22780,1220 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$1,0938976 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^6$	$C_6$	$2,0348795 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^6$
$s$	6	$C_8$	$-3,9784906 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^8$

gen zu können, wurden für diese Niveaus künstlich große Fehler zwischen  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $1 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Auf diese Weise konnte erreicht werden, dass die Qualität der Beschreibung der unteren ungestörten Niveaus nicht signifikant beeinträchtigt wurde. Die künstlichen Unsicherheiten wurden abhängig von den Amplituden der von den lokalen Störungen verursachten Abweichungen gewählt und bei vielen Bändern mit steigendem  $J'$  schrittweise erhöht.

Alternativ wurde auch die Anwendung der *Robust-Weighting*-Strategie aus [164] versucht, bei der das Gewicht aller Niveaus, die in einer vorhergehenden Fititeration große Abweichungen gezeigt haben, über einen wählbaren Parameter  $\alpha$  begrenzt wird. Bei Verwendung des in [164] vorgeschlagenen Wertes von  $0,3$  für den Parameter  $\alpha$  hat dies allerdings zu einer drastischen Verschlechterung der Beschreibung der ungestörten Niveaus geführt. Die Wahl eines noch größeren Wertes für  $\alpha$  könnte hier Abhilfe schaffen, würde aber zwangsläufig zu einer wesentlich schlechteren Beschreibung der stärker gestörten höheren Vibrationsniveaus oberhalb von  $v' = 20$  führen. Bei der letztendlich verwendeten manuellen Wahl der Gewichte der Niveaus wurde nicht nur berücksichtigt, wie groß die individuellen Abweichungen bei einem früheren Fit waren, sondern auch, wie viele ungestörte Niveaus im entsprechenden Kernabstandsbereich beobachtet worden sind, wie notwendig also eine bestimmte Gruppe von gestörten Niveaus für die Potentialbeschreibung ist.

Insgesamt im letztendlich für den Fit verwendeten Datensatz enthalten sind 1484 Fluoreszenzniveaus mit einer Unsicherheit von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ , 4016 Absorptionsniveaus mit Unsicherheiten von  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  bis  $0,04 \text{ cm}^{-1}$  und 1686 gestörte Niveaus. Von dieses gestörten Niveaus ist die größte Gruppe (1062 Niveaus) mit Fehlern von größer als  $9 \text{ cm}^{-1}$  aus dem gewichteten Fit praktisch heraus-

genommen, während 363 Niveaus mit Fehlern zwischen 0,1 und 0,3 cm<sup>-1</sup>, 94 Niveaus mit Fehlern von 0,5 bis 0,7 cm<sup>-1</sup> und 167 Niveaus mit einem Fehler von 1 cm<sup>-1</sup> noch berücksichtigt worden sind. Die gewichtete Standardabweichung, die beim Fit des in Tabelle 6.21 angegebenen Spline-Potentials mit diesem Datensatz erreicht werden konnte, beträgt  $\sigma = 1,02$ . Dies ist wesentlich schlechter als das  $\sigma = 0,77$  der Dunham-Koeffizienten und auch die Beschreibung kaum gestörten unteren Vibrationsniveaus erreicht bei weitem nicht die Qualität der Beschreibung der Dunham-Koeffizienten. Die Beschreibung der kleineren Rotationsniveaus mit  $J' < 200$  liegt mit Genauigkeiten nahe 0,01 cm<sup>-1</sup> noch im Bereich der Dunham-Koeffizienten, allerdings werden die Niveaus mit  $J' > 200$  wesentlich schlechter beschrieben und zeigen zum Teil starke systematische Abweichungen.

Mit den Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.20 und dem Potential in Tabelle 6.21 werden hier zwei Alternativen angeboten, von denen die Dunham-Koeffizienten eine möglichst gute Beschreibung der nur schwach gestörten Vibrationsniveaus bis  $v' = 12$  liefern, während beim Potential kleine Qualitätseinbußen bei den niedrigen Vibrationsniveaus in Kauf genommen werden, um eine möglichst vollständige Beschreibung des beobachteten Datensatzes bieten zu können.

Abbildung 6.20 zeigt die Residuen dieses Spline-Potentialfits für vier ausgewählte Vibrationsbänder. Die noch relativ schwachen Störungen in den Bändern zu  $v' = 11$  und 12 sind genau die Gegenstücke zu den Störungen in den  $e$ -Niveaus der Bänder zu  $v' = 19$  und 20 des Zustands  $1^1\Pi_u$ , die man in Abbildung 6.18 sehen kann. Beim ganz unten in Abbildung 6.20 eingezeichneten Band zu  $v' = 26$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  handelt es sich um das erste Band dieses Zustands, bei dem die Dichte an lokalen Störungen so groß geworden ist, dass man kaum noch ein ungestörtes Niveau finden kann. Die hohe Anzahl an lokalen Störungen kann kaum von einem einzelnen störenden Zustand kommen, es erscheint ziemlich sicher, dass spätestens hier Vibrationsniveaus des Zustands  $2^1\Pi_u$  mit beteiligt sein müssen. Gerade auch der plötzliche Anstieg der Anzahl der lokalen Störungen von  $v' = 25$  zu  $v' = 26$  lässt es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass hier ein weiterer störender Zustand hinzukommt.

Beim Band zu  $v' = 25$  ist in Abbildung 6.20 bei  $J' = 133$  eine lokale Störung zu sehen, die nicht ganz in das Bild der durch den Zustand  $1^1\Pi_u$  verursachten Störungen passt. So eine Störung taucht das erste Mal bei  $v' = 20$  und  $J' = 57$  auf und von da an bei jedem Vibrationsband mindestens bis  $v' = 25$ . Von  $v'$  zu  $v'$  wandert die Störung in unregelmäßig großen Schritten kontinuierlich zu größeren  $J'$ . Die lokalen Störungen, die dem Zustand  $1^1\Pi_u$  eindeutig zugeordnet werden konnten, tauchen auch bei jedem weiteren Vibrationsniveau erneut auf, wandern dabei aber immer weiter zu kleineren  $J'$ . Der Grund dafür ist, dass dieser Zustand sowohl eine etwas größere Rotationskonstante als auch eine etwas größere Vibrationskonstante als der Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  hat. Die bei den kleinen  $J'$  beobachtete Störung passt somit nicht sehr gut zu Rotations- und Vibrationskonstante des Zustands  $1^1\Pi_u$ .

Zu den Vorhersagen für den Zustand  $2^1\Pi_u$  passen die bei  $v' = 20$  bis 25 beobachteten lokalen Störungen allerdings noch weniger, denn für diesen wurde von [58] eine Rotationskonstante von 0,031 cm<sup>-1</sup> und eine Vibrationskonstante von 176 cm<sup>-1</sup> vorhergesagt. Diese Konstanten sind wesentlich größer, als die Konstanten der elektronischen Zustände  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Pi_u$  (siehe Tabellen 6.18 und 6.20). Wenn dieser Zustand für die lokale Störungen bei  $v' = 20$  verantwort-

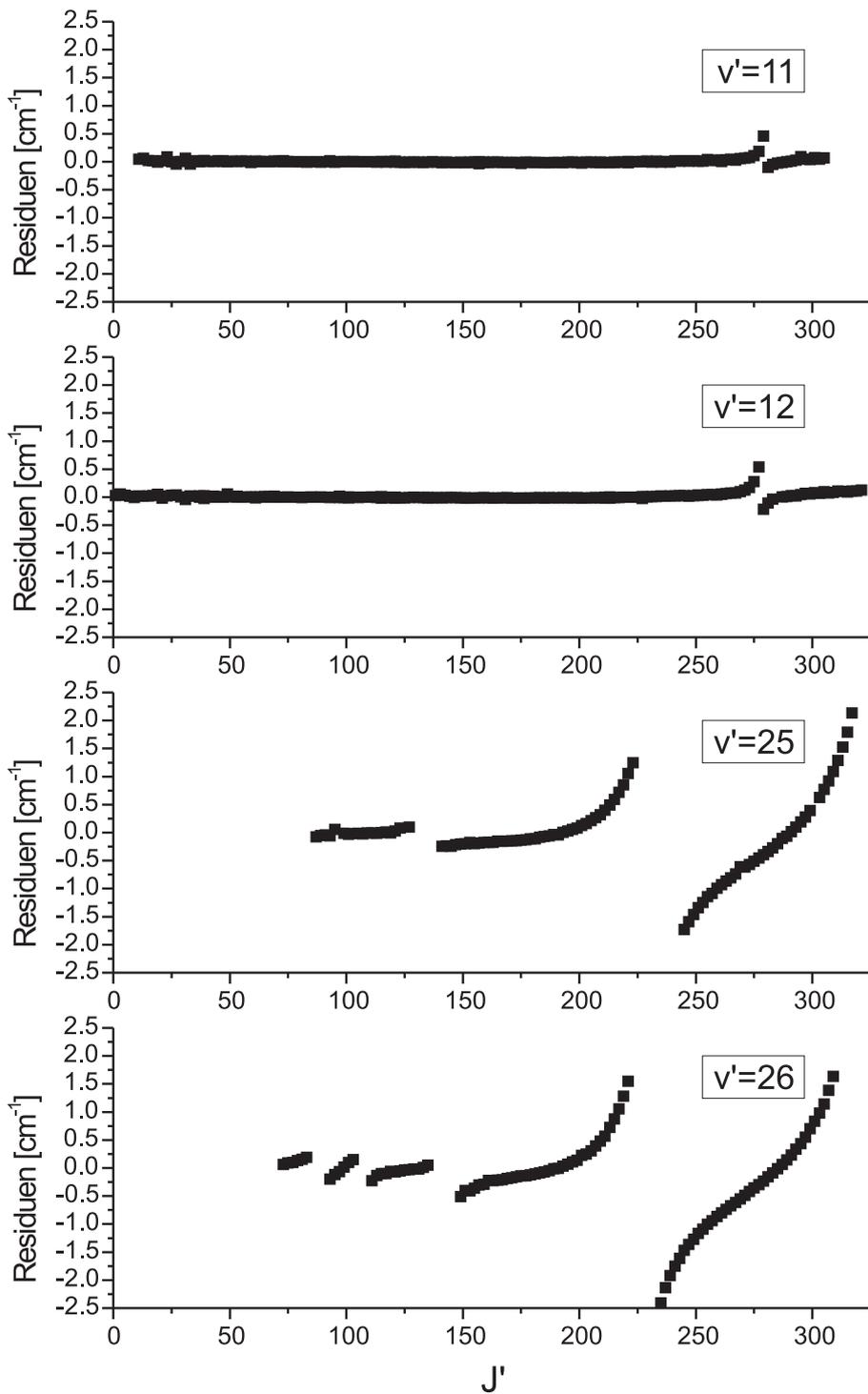


Abbildung 6.20: Vier Vibrationsbänder des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$  als Residuen des Spline-Potentialfits. Zu sehen sind lokale Störungen, die zuerst schwach in den hohen  $J'$  der niedrigen  $v'$  auftauchen und dann bei  $v' = 25$  und 26 ihr Maximum erreichen und sich über die gesamten Bänder ausdehnen.

lich wäre, würde man erwarten, dass das selbe Vibrationsniveau des Zustands  $2^1\Pi_u$  auch für eine lokale Störung ca. bei  $v' = 21$ ,  $J' = 99$  sorgen würde. Die bei  $v' = 21$  beobachtete Störung liegt allerdings bereits bei  $J' = 79$ , um diese mit dem selben Vibrationsniveau zu verursachen, müsste der Zustand  $2^1\Pi_u$  eine Rotationskonstante von ca.  $0,078\text{ cm}^{-1}$  haben. Da dies sehr unwahrscheinlich ist und zudem das nächst höhere Vibrationsniveau des Zustands  $2^1\Pi_u$  eine weitere lokale Störung bei kleinen  $J'$  spätestens bei  $v' = 23$  verursachen müsste, was aber auch nicht der Fall ist, kann man diesen elektronischen Zustand als direkten Verursacher dieser Störungen eher ausschließen.

Wenn man aber annimmt, dass die zu erwartende starke Kopplung zwischen den Zuständen  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Pi_u$  schon die kleineren  $J'$  von  $v' = 21$  des Zustands  $1^1\Pi_u$  nach unten drückt und so für den größten Teil der in Abbildung 6.18 bei  $v' = 21$  beobachteten systematischen Abweichungen verantwortlich ist, dann könnte dies den Zustand  $1^1\Pi_u$  als Verursacher der ab  $v' = 20$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  beobachteten Störungen erklären. Wenn diese durch die Kopplung hervorgerufenen Abweichungen im Bereich der kleineren Rotationsniveaus von  $v'$  zu  $v'$  nach oben hin immer weiter zunehmen und bei  $v' = 29$  des Zustands  $1^1\Pi_u$  bereits mehrere  $\text{cm}^{-1}$  erreichen, dann könnte dieses Vibrationsniveau die bei  $v' = 20$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  beobachtete lokale Störung bewirken. Die nächst höheren Vibrationsniveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$  könnten dann ähnliche Abweichungen von der aus der Extrapolation gewonnenen Vorhersage zeigen und die weiteren bei den kleinen  $J'$  bis  $v' = 25$  des Zustands  $2^1\Sigma^+$  beobachteten lokalen Störungen verursachen.

Aufgrund der Vorhersagen von [58] (siehe auch Abbildung 3.2 auf Seite 47) ist es als durchaus wahrscheinlich zu betrachten, dass die untersten  $v'$  des Zustands  $2^1\Pi_u$  aufgrund des sehr kleinen Kernabstandsbereichs dieses Potentials und des daher nicht vorhandenen Überlapps der Wellenfunktion keine lokalen Störungen in den Bändern des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  verursachen. Die Unregelmäßigkeiten in den Störungen von  $v' = 20$  bis 25 lassen darauf schließen, dass zwischen den störenden Niveaus weitere Niveaus eines dritten elektronischen Zustands liegen, welche wiederum die störenden Niveaus beeinflussen. Bei diesen dürfte es sich um Niveaus des Zustands  $2^1\Pi_u$  handeln. Genauer lässt der erste sehr kleine  $J'$  Schritt (die lokale Störung bei  $v' = 21$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  ist bei  $J' = 77$  und die bei  $v' = 22$  dann schon bei  $J' = 81$ ) darauf schließen, dass der energetische Abstand zwischen  $v' = 30$  und  $v' = 31$  des Zustands  $1^1\Pi_u$  verhältnismäßig groß sein muss. Dies ließe sich damit erklären, dass genau zwischen diesen beiden Niveaus ein Vibrationsniveau des Zustands  $2^1\Pi_u$  läge. Da sich weiter unten weder in den Beobachtungen des Zustands  $1^1\Pi_u$  noch den des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  ein genügend starker Einfluss bemerkbar gemacht hat, der auf das Vorhandensein eines zusätzlichen Vibrationsniveau eines elektronischen Zustands vom Typ  $1^1\Pi_u$  hätte schließen lassen<sup>13</sup>, würde es sich hierbei wohl um  $v' = 0$  des Zustands  $2^1\Pi_u$  handeln. Dies würde für ein Potentialminimum des Zustands  $2^1\Pi_u$  bei ca.  $19000\text{ cm}^{-1}$  über dem Potentialminimum des Grundzustands sprechen, womit sich die Abweichung zur Vorhersage von [58] (Potentialminimum bei  $18714\text{ cm}^{-1}$ ) gut im Rahmen anderer im Zuge der aktuellen Arbeit beobachteter Abweichungen von [58] halten würde.

---

<sup>13</sup>Bei den beim Zustand  $1^1\Pi_u$  beobachteten Abweichungen bei  $v' = 21$  dürfte es sich eher um einen integralen Effekt handeln.

Tabelle 6.22: Analytisches Potential für den Zustand  $1^1\Pi_u$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$  mit  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten sowohl für die  $e$ -, als auch die  $f$ -Niveaus. Verwendet für den Fit wurden Messdaten bis einschließlich  $v' = 20$  und  $J' = 200$  und die Potentialenergien beziehen sich auf das Minimum des Grundzustandspotentials. Die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  dienen der Extrapolation in Kernabstandsbereiche größer als  $5.0 \text{ \AA}$  und erlauben somit keinerlei Rückschlüsse auf das Strontium Atom.

$a_1$	$-2,1506 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$2,3214697 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$1,360770 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-1,095617 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$-2,66225 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$-3,30942 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$-4,86625 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_8$	$-3,23019 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$b$	-0,46
$R_m$	4,04805787 $\text{\AA}$
$T_m$	16617,8506 $\text{cm}^{-1}$
$R_i$	3,524 $\text{\AA}$
$s$	6
$A$	$1,40346177 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$8,4219033 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^6$
$R_a$	5 $\text{\AA}$
$C_6$	$2,3198340 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^6$
$C_8$	$3,283329 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^8$
$U_\infty$	21231,3158 $\text{cm}^{-1}$
$\eta_e$	0,00072352
$\eta_f$	0,0008401
Abgeleitete Konstanten:	
$T_e$	16617,8488 $\text{cm}^{-1}$
$R_e$	4,04988 $\text{\AA}$

### Analytische Potentiale mit $\lambda$ -Doubling

Die Tabellen 6.22 und 6.23 enthalten die Koeffizienten von für die beiden elektronische Zustände  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Sigma_u^+$  gemeinsam gefitteten analytischen Potentialen, bei denen versucht wurde, die Effekte der Kopplung dieser beiden elektronischen Zustände durch  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten zu beschreiben. Es wurde sowohl für die  $e$ - und  $f$ -Niveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$ , als auch die Niveaus des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  ein  $\lambda$ -Doubling-artiger Einfluss auf die Rotationsenergie zugelassen. Mit dem Koeffizienten  $\eta_f$  des Zustands  $1^1\Pi_u$ , der durch die Kopplung zum Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  nicht beeinflusst werden kann, soll der Einfluss weiterer elektronischer Zustände untersucht werden.

Die in den Tabellen angegebenen Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  dienen nur der Extrapolation der Potentiale in von den verfügbaren Messdaten nicht beschriebene Kernabstandsbereiche und haben keinerlei sonstige Bedeutung. Diese Koeffizi-

Tabelle 6.23: Potentialfunktion für den elektronischen Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls Sr<sub>2</sub>, gefittet unter Zulassung eines  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten zur Berücksichtigung von Einflüssen der Störungen auf die Rotationsenergie. Für den Fit berücksichtigt wurden Messdaten bis einschließlich  $v' = 12$  und  $J' = 200$ . Die Potentialenergien entsprechen dem Abstand zum Minimum des Grundzustandspotentials und die Long-Range-Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  haben keinerlei atomphysikalische Bedeutung, da für ihre Bestimmung keinerlei Messdaten im echten Long-Range-Bereich zur Verfügung standen.

$a_1$	$-1,6000 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$2,2705028 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$9,772085 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-2,047430 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$-5,62501 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$-6,15264 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$b$	-0,47
$R_m$	4,17950343 Å
$T_m$	17358,7224 $\text{cm}^{-1}$
$R_i$	3,775 Å
$s$	6
$A$	$1,48393978 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$1,0186348 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^6$
$R_a$	5 Å
$C_3$	$4,0711846 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^3$
$C_6$	$8,620312 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^6$
$C_8$	$-7,90985 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^8$
$U_\infty$	22780,0828 $\text{cm}^{-1}$
$\eta_e$	0,00097155
Abgeleitete Konstanten:	
$T_e$	17358,7195 $\text{cm}^{-1}$
$R_e$	4,18030 Å

enten werden nur aus der Energie und der Steigung der Potentiale an den am Rande des Messdatenbereiches gelegen Punkten  $R_a$  berechnet und können daher völlig andere Werte annehmen, als bei einem anderen den gleichen elektronischen Zustand beschreibenden Potential. Dies kann man auch sehr gut im Vergleich zu den entsprechenden Potentialen in den Tabellen 6.19 und 6.21 erkennen. Die Großen Unterschiede, die hier sichtbar sind, verdeutlichen sehr anschaulich, wie unbekannt die Potentialverläufe in den entsprechenden Bereichen noch sind.

Da das für die Erstellung der Tabellen 6.22 und 6.23 verwendete Fitprogramm jeweils nur einen  $R$ -unabhängigen Koeffizienten  $\eta_{e/f}$  zulässt, ist das hier angewandte Modell nicht flexibel genug, um die bereits beim fitten des Dunham-Koeffizientensatzes aus Tabelle 6.18 beobachtete  $v'$ -Abhängigkeit des  $\lambda$ -Doublings reproduzieren zu können. Aufgrund der störenden Einflüsse des Zustands  $2^1\Pi_u$  und der im Vergleich zu den Spline-Potentiale geringeren Flexibilität der analytischen Potentiale musste der berücksichtigte Datensatz auf

Niveaus bis  $v' = 20$  des Zustands  $1^1\Pi_u$  und Niveaus bis  $v' = 12$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  beschränkt werden. Der so vom Datensatz abgedeckte Kernabstandsbereich beträgt  $3,77 \text{ \AA}$  (entsprechen  $18367 \text{ cm}^{-1}$  auf der Potentialkurve) bis  $4,81 \text{ \AA}$  ( $18507 \text{ cm}^{-1}$ ) für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  und  $3,53 \text{ \AA}$  ( $18367 \text{ cm}^{-1}$ ) bis  $4,88 \text{ \AA}$  ( $18521 \text{ cm}^{-1}$ ) für den Zustand  $1^1\Pi_u$ .

Der Datensatz besteht aus 9741 Niveaus, wobei 147 gestörte Niveaus durch Vergabe eines Fehlers von größer als  $9 \text{ cm}^{-1}$  aus dem Fit herausgenommen sind. Die so erzielte gewichtete Standardabweichung des Fits beträgt für beide elektronischen Zustände zusammen  $\sigma = 1,37$ . Aufgeteilt nach elektronischen Zuständen werden die Niveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$ , wie aufgrund des zu unflexiblen  $\lambda$ -Doublings zu erwarten war, mit einer schlechteren Standardabweichung beschrieben, als die des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ .

Wie man in den Tabellen sehen kann, sind alle drei Koeffizienten  $\eta_{e/f}$  positiv und der Unterschied zwischen  $\eta_e$  und  $\eta_f$  des Zustands  $1^1\Pi_u$  beträgt weniger als ein Zehntel der Gesamtgröße der Koeffizienten. Dies bedeutet, dass der hier beobachtete Effekt, bei dem es sich um einen Mittelwert über alle Vibrationsniveaus handelt, im Wesentlichen nicht aus der Kopplung der beiden elektronischen Zustände untereinander herrühren kann. Würde es sich hier um realistische  $\lambda$ -Doublingkonstanten handeln, dann müssten diese durch die Kopplung zu tiefer liegenden elektronischen Zuständen hervorgerufen werden. Dies ist aber nicht der Fall, solche für jeweils alle Niveaus des elektronischen Zustands gefitteten  $\lambda$ -Doublingkoeffizienten sind nicht unerheblich mit der Rotationskonstante  $B_e$  und dem Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  korreliert. Wie wir später in den Vergleichstabellen 6.27 und 6.28 sehen werden, haben die Potentiale in den Tabellen 6.22 und 6.23 die von allen für dieses gekoppelten System hier erstellten Beschreibungen mit großem Abstand die größten Konstanten  $R_e$ , obwohl die im folgenden Unterabschnitt beschriebenen gekoppelten Potentiale die genauesten Ergebnisse liefern sollten und sich deren Rotationskonstanten kaum von denen der entsprechenden in den Tabellen 6.18 bis 6.21 vorgestellten Beschreibungen unterscheiden. An den offensichtlich zu großen Konstanten  $R_e$  erkennt man, dass jeweils ein Teil der Rotationskonstante  $B_e$  in die Konstanten  $\eta_{e/f}$  verlagert wurde.

### Beschreibung als gekoppeltes System

Die Tabellen 6.24, 6.25 und 6.26 enthalten die gekoppelten Potentiale für den elektronischen Zustand  $1^1\Pi_u$ , den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  und die Koeffizienten der zugehörigen Kopplungsfunktion  $b(R)$  (siehe Gleichung (2.78) auf Seite 40). Die Kopplungsfunktion muss, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, eingesetzt werden, um die Niveauenergien der gekoppelten elektronischen Zustände mittels der Fourier-Grid-Methode zu berechnen. Der Koeffizient  $b_\infty$  wurde auf null gesetzt, da die beiden elektronischen Zustände zu den Asymptoten  $^1D+^1S$  und  $^1P+^1S$  konvergieren, aber keine Kopplung zwischen den atomaren p- und d-Niveaus vorhanden ist.

Zum Fit dieser Potentiale wurde der Datensatz auf die gleichen Vibrationsniveaus beschränkt, wie zum fitten der  $\lambda$ -Doubling-Potentiale (bis  $v' = 20$  des Zustands  $1^1\Pi_u$  und  $v' = 12$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ ). Der auf diese Weise abgedeckte Kernabstandsbereich beträgt  $3,53 \text{ \AA}$  ( $18367 \text{ cm}^{-1}$ ) bis  $4,99 \text{ \AA}$  ( $18874 \text{ cm}^{-1}$ ) für den Zustand  $1^1\Pi_u$  und  $3,77 \text{ \AA}$  ( $18367 \text{ cm}^{-1}$ ) bis  $4,94 \text{ \AA}$  ( $18843 \text{ cm}^{-1}$ ) für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$ .

Tabelle 6.24: Potential für den Zustand  $1^1\Pi_u$  des Moleküls Sr<sub>2</sub>, welches zusammen mit dem Potential des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  aus Tabelle 6.25 und der Kopplungsfunktion  $b(R)$  aus Tabelle 6.26 die Kopplung dieser beiden elektronischen Zustände beschreibt. Berücksichtigt wurden für den Fit alle beobachteten Messdaten bis  $v' = 20$ . Die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  wurden nur über die Bedingung eines stetig differenzierbaren Anschlusses bestimmt und sind daher keine wirklichen Long-Range-Koeffizienten. Der für den Potentialfit verwendete Energienullpunkt ist das Minimum des Grundzustandspotentials.

$a_1$	$2,1454 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$2,4011328 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$1,312137 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-9,871045 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$-2,307372 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$-1,305086 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$3,99519 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_8$	$1,031584 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$a_9$	$-2,940618 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$a_{10}$	$-6,992040 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$a_{11}$	$1,905478 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$b$	-0,45
$R_m$	4,0481883 Å
$T_m$	16617,8811 cm <sup>-1</sup>
$R_i$	3,531 Å
$s$	6
$A$	$1,40965510 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$8,2737045 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^6$
$R_a$	5,214 Å
$C_6$	$-9,886624 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^6$
$C_8$	$1,1888510 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^8$
$U_\infty$	21231,3158 cm <sup>-1</sup>
Abgeleitete Konstanten:	
$T_e$	16617,8763 cm <sup>-1</sup>
$R_e$	4,04721 Å

Tabelle 6.25: Das gekoppelte Potential des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ , gefittet unter Berücksichtigung der Messdaten bis zu  $v' = 12$  und dem Minimum des Grundzustandspotentials als Energiereferenz. Die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  dienen nur einem stetig differenzierbaren Anschluss an den Kernabstandsbereich größer als  $5,206 \text{ \AA}$  und haben keinerlei sonstige Bedeutung.

$a_1$	$-1,592 \times 10^0 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$2,5308901 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$8,631105 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-2,666801 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$-6,945705 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$-9,01259 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$6,62007 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_8$	$3,11558 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_9$	$-5,87778 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$b$	$-0,44$
$R_m$	$4,1783324 \text{ \AA}$
$T_m$	$17358,7234 \text{ cm}^{-1}$
$R_i$	$3,689 \text{ \AA}$
$s$	$6$
$A$	$1,43677044 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$1,1430275 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$R_a$	$5,206 \text{ \AA}$
$C_3$	$4,0711846 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^3$
$C_6$	$3,60461 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$C_8$	$2,037933 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
$U_\infty$	$22780,0828 \text{ cm}^{-1}$
Abgeleitete Konstanten:	
$T_e$	$17358,7234 \text{ cm}^{-1}$
$R_e$	$4,17843 \text{ \AA}$

Tabelle 6.26: Die Koeffizienten der Kopplungsfunktion  $b(R)$  des gekoppelten Systems  $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ .

$b_0$	$-1,743188$	$R_s$	$6,2 \text{ \AA}$
$b_1$	$-2,179007 \text{ \AA}^{-1}$	$R_c$	$4,1 \text{ \AA}$
$b_\infty$	$0,0$	$\epsilon$	$0,5$

Wie man in den Tabellen sehen kann, wurden für beide Potentiale jeweils drei Potentialkoeffizienten mehr benutzt, als für die Potentiale in den Tabellen 6.22 und 6.23. Dies war nötig, um eine optimale Beschreibung Datensatzes zu erreichen. Vermutlich werden mit den zusätzlichen Koeffizienten Einflüsse anderer elektronischer Zustände und besonders der im Fit nicht berücksichtigten höheren Vibrationsniveaus der beiden aktuell behandelten elektronischen Zustände beschrieben. Die Tabellen 6.24 und 6.25 enthalten keine  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten  $\eta_{e/f}$ , da diese bei dem aktuellen Fit keine genügende statistische Relevanz aufweisen, also zu keiner signifikanten Reduktion der Standardabweichung  $\sigma$  führen.

Der zum Fit der Potentiale verwendeten Datensatz besteht aus 9741 Niveaus, 4018 Niveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$  und 5723 Niveaus des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ , von denen insgesamt 1030 durch Laser-induzierte Fluoreszenz beobachtet wurden und wie üblich mit einer Unsicherheit von  $0,01\text{ cm}^{-1}$  in den Fit eingingen. Die restlichen 8711 nur durch Absorption beobachteten Niveaus bekamen wieder eine Unsicherheit von  $0,02$  bis  $0,04\text{ cm}^{-1}$ , mit Ausnahme von einigen Niveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$  (75 von den gesamten 4018 Niveaus), die mit einer Unsicherheit von größer als  $9\text{ cm}^{-1}$  in ihrer Wirkung aus dem Fit herausgenommen wurden. Dies geschah, da diese 27 Niveaus zu stark durch Kopplung zu einem in der Entstörung nicht berücksichtigten weiteren elektronischen Zustand beeinflusst sind. Die Energieverschiebung der Absorptionsniveaus aufgrund der Messunsicherheit des Spektrometers für absolute Frequenzen wurde im Gegensatz zum Fit der Spline-Potentiale für den Fit der analytischen Potentiale nicht vorab aus dem Datensatz herausgerechnet, sondern während des Fits unabhängig bestimmt. Der resultierende Wert für diese Verschiebung beträgt genau wie der in Kapitel 5.4 aus den Atomlinien bestimmte Wert  $-0,015\text{ cm}^{-1}$ . Die erzielte gewichtete Standardabweichung des gekoppelten Potentialfits beträgt  $\sigma = 1,24$ . Der Umstand, dass kein  $\sigma < 1$  erreicht werden konnte, hat wohl zwei Gründe: Zum einen gibt es auch im berücksichtigten Quantenzahlbereich schon Einflüsse im Fit nicht berücksichtigter störender Zustände wie vor allem des Zustands  $2^1\Pi$ . Zum anderen ist der Anteil der mit einer Unsicherheit von  $0,02\text{ cm}^{-1}$  in den Fit eingegangenen Absorptionsniveaus offensichtlich zu groß, ich hätte einem größeren Anteil dieser Niveaus eine Unsicherheit von  $0,03$  oder  $0,04\text{ cm}^{-1}$  zuweisen müssen. Die Residuen weisen weniger systematische Abweichungen, als statistische Streuungen auf. Die Tatsache, dass ein  $\sigma \approx 1$  erreicht wurde, beweist, dass es im Großen und Ganzen gelungen ist, die Kopplung der beiden elektronischen Zustände im Rahmen der Messgenauigkeit zu beschreiben.

Abbildung 6.21 zeigt die Residuen des Fits für den Zustand  $1^1\Pi_u$  als Histogramme unterteilt nach Absorptions- und Fluoreszenzniveaus, wobei die Absorptionsniveaus noch zusätzlich in  $e$ - und  $f$ -Niveaus unterteilt sind. Man kann gut erkennen, dass es sich bei keiner der Teilgruppen um eine Gauß-Glockenform handelt, wie man es aus statistischen Gesichtspunkten erwarten könnte. Bei den Absorptionsniveaus liegt das daran, dass diese aus verschiedenen Gruppen unterschiedlicher Genauigkeit aufgrund der sehr unterschiedlichen erreichten Signal-zu-Rausch-Verhältnisse zusammengesetzt sind. Am Besten sieht hierbei die Gruppe der  $f$ -Niveaus unter den Absorptionsniveaus aus, die  $e$ -Niveaus wurden mit einem ungefähr um den Faktor  $\sqrt{2}$  schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis<sup>14</sup> aufgezeichnet. Die recht zerrissene Struktur des Histogramms der

---

<sup>14</sup>Die zu den  $e$ -Niveaus gehörenden P- und R-Linien sind jeweils ca. um den Faktor zwei

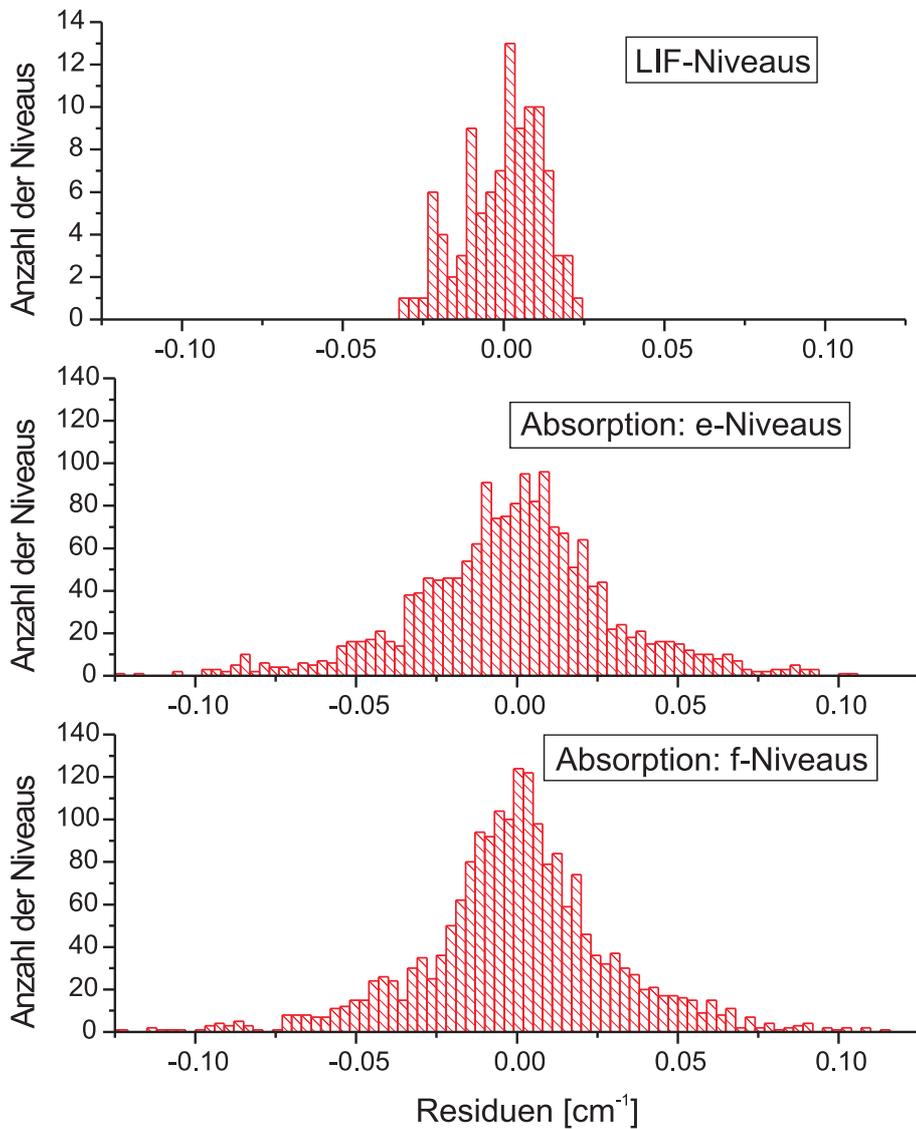


Abbildung 6.21: Die Residuen der Entstörungsrechnung für den Zustand  $1^1\Pi_u$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ , unterteilt in Niveaus gemessen durch Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) und Absorption, letztere zusätzlich unterteilt in  $e$ - und  $f$ -Niveaus. Einzelne Niveaus, die durch in der Rechnung nicht berücksichtigte elektronische Zustände gestört sind, liegen mit größeren Abweichungen außerhalb des Darstellungsbereichs.

Fluoreszenzniveaus ist in der sehr geringen Anzahl dieser Niveaus begründet. Wie man sehen kann, liegen alle im Darstellungsbereich sichtbaren Fluoreszenzniveaus mit maximalen Abweichungen von  $\pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$  innerhalb des  $3\sigma$ -Bereichs ihrer Unsicherheit.

Die drei in Abbildung 6.21 nicht getrennt dargestellten Niveaus der Isotopologe  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  zeigen alle Abweichungen von weniger als  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

In Abbildung 6.22 sind die Residuen des Potentialfits für die Niveaus des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  als Histogramme dargestellt. Diese sind unterteilt in die Isotopologe  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{88}\text{Sr}_2$  und diese wiederum in Absorptions- und Fluoreszenzniveaus. Die je zwei Niveaus der nicht mit dargestellten Isotopologe  $^{86}\text{Sr}_2$  und  $^{86}\text{Sr}^{87}\text{Sr}$  zeigen alle Abweichungen von ca.  $\pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$  oder weniger.

Für die Isotopologe  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  sieht man in Abbildung 6.22 das erwartete Bild, die Histogramme für die Absorptionsniveaus sehen ähnlich aus wie die der Absorptionsniveaus des elektronischen Zustands  $1^1\Pi_u$  in Abbildung 6.21, während die Histogramme der Fluoreszenzniveaus aufgrund ihrer kleineren Unsicherheit deutlich schmaler sind. Mit  $0,015 \text{ cm}^{-1}$  Halbwertsbreite sind diese sogar etwas schmaler, als man es aufgrund der Unsicherheit von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  erwarten würde. Nicht in dieses Bild passt allerdings das Histogramm der Absorptionsniveaus des Isotopologs  $^{88}\text{Sr}_2$ . Während das Histogramm der Fluoreszenzniveaus dieses Hauptisotopologs ähnlich aussieht wie die der Fluoreszenzniveaus der Nebenisotopologe, ist das Histogramm dieser Absorptionsniveaus sogar noch schmaler. Mit einer Halbwertsbreite von nur  $0,012 \text{ cm}^{-1}$  entspricht dieses Histogramm im Wesentlichen einer statistischen Messunsicherheit von  $0,006 \text{ cm}^{-1}$ . Offensichtlich wurde hier für einen großen Anteil der Absorptionsniveaus ein genügend gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht, so dass die statistische Streuung aufgrund zufälligem Überlapp mit Ansammlungen anderer Absorptionslinien geringer ausfällt, als die Streuung der Fluoreszenzniveaus aufgrund von Doppler-Verschiebung und der Messunsicherheit des Fourier-Spektrometers für Absolutfrequenzen. Dies gilt allerdings nur für einen Teil der Niveaus, denn man kann bei dem Histogramm der Absorptionsniveaus des Isotopologs  $^{88}\text{Sr}_2$  im Untergrund eine beinahe so große Maximalbreite der Streuung erkennen, wie bei den Histogrammen der Absorptionsniveaus der anderen Isotopologe. Dieser wird von den auch für das Hauptisotopolog vor allem bei besonders großen oder besonders kleinen  $J'$  beobachteten schwächeren Signal-zu-Rausch-Verhältnissen hervorgerufen.

Die Residuen des Potentialfits in Abhängigkeit der Rotationsquantenzahl  $J'$  sind für je zwei ausgewählte Vibrationsniveaus der Zustände  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Sigma_u^+$  in Abbildung 6.23 dargestellt. Die lokalen Störungen, die jeweils bei  $J' = 280$  zu erkennen sind, werden im Rahmen der Messgenauigkeit beschrieben. Die schwarzen Quadrate, welche die Residuen der gekoppelten Potentiale darstellen, zeigen im Bereich der lokalen Störungen ähnlich große Abweichungen, wie es in anderen Bereichen mit ähnlich starkem Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Fall ist. Die Stärke des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses lässt sich hier sehr gut in der Streuung der einzelnen Niveaus wiederfinden, für die mit wesentlich besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis beobachteten Niveaus des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  ist diese Streuung wesentlich geringer als für die Niveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$ . Nur

---

schwächer als die Q-Linien. Da es aber zu den  $e$ -Niveaus auch doppelt so viele Linien gibt, kann durch die Mittellung aller Linien im Vergleich zu den  $f$ -Niveaus wieder ein Faktor  $\sqrt{2}$  zurückgewonnen werden.

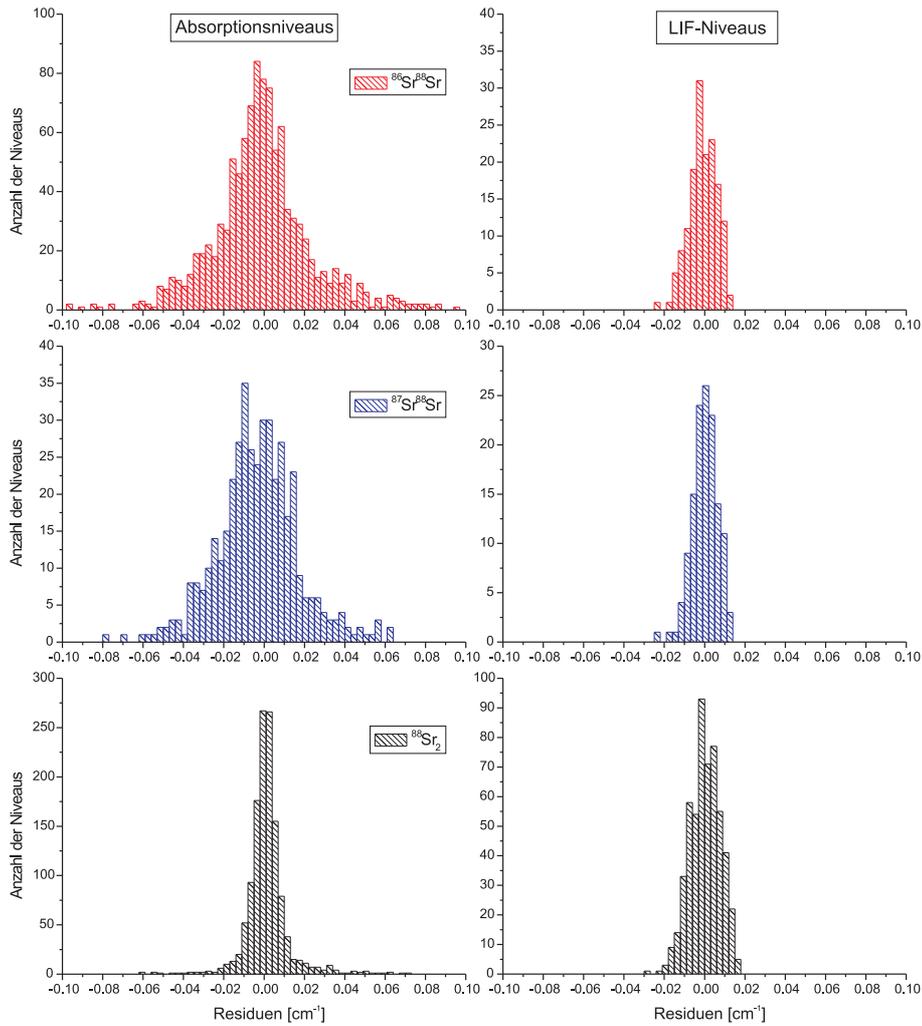


Abbildung 6.22: Histogramme der Residuen der Entstörungsrechnung für den elektronischen Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ , aufgeteilt nach Isotopolog und Messmethode der entsprechenden Niveaus.

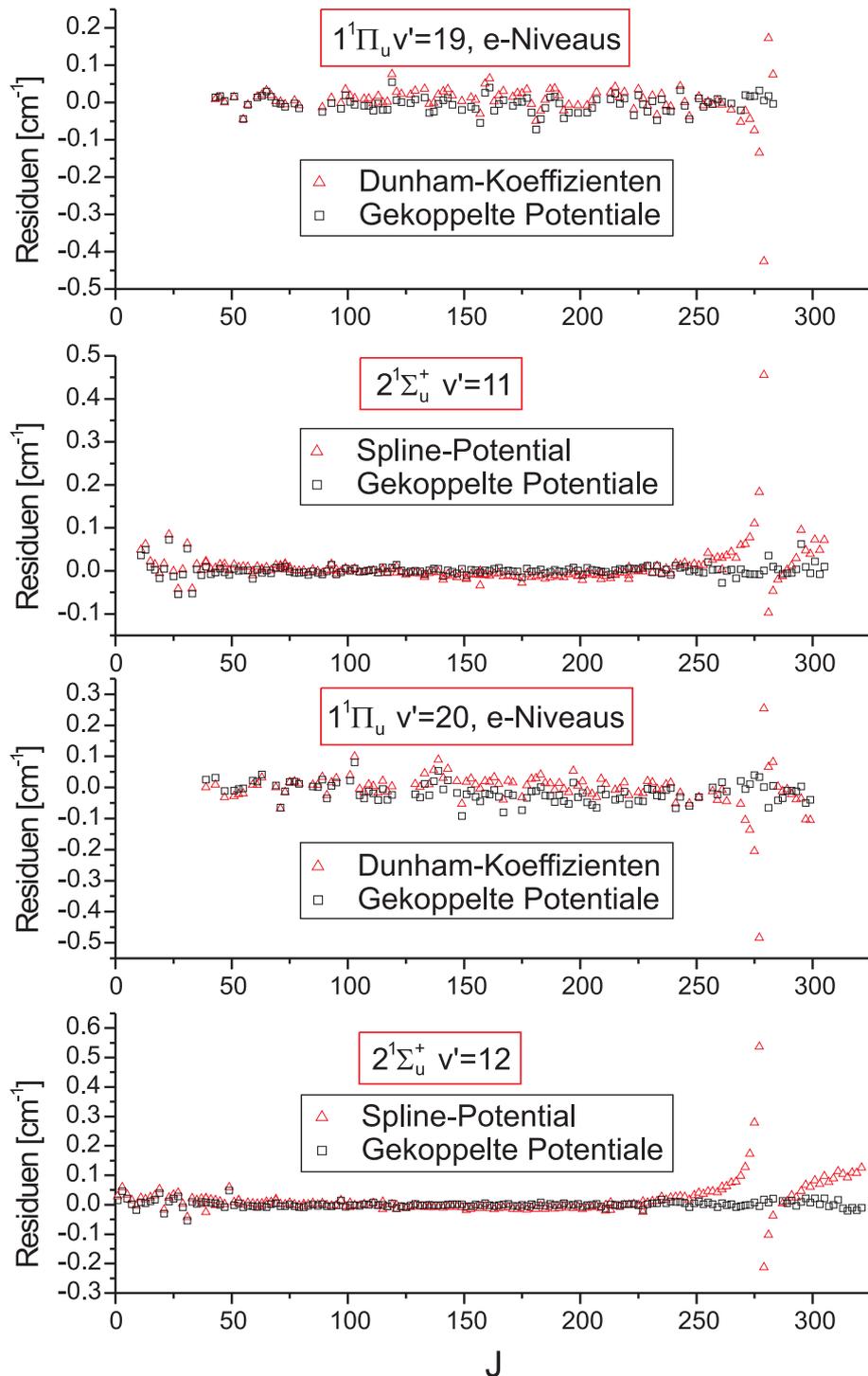


Abbildung 6.23: Vergleich der Residuen vor und nach der Entstörung für je zwei Vibrationsbänder der Sr<sub>2</sub>-Zustände  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Sigma_u^+$ .

für die kleinen  $J'$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ , deren geringe thermische Besetzung aufgrund der geringeren Entartung dieser Niveaus nur schwache Signale erlaubt, ist die Streuung der Niveaus ähnlich stark wie für den Zustand  $1^1\Pi_u$ . Es lässt sich anhand der Stärken dieser Streuungen erahnen, dass im Bereich der lokalen Störungen die Übergangsdipolmomente der beiden elektronischen Zustände zum elektronischen Grundzustand gemischt werden und so die Linienintensitäten des Zustands  $1^1\Pi_u$  im Bereich der Störungen zunehmen, während sie für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  in diesen Bereichen abnehmen. Dies ist besonders in den oberen beiden Diagrammen sichtbar, die Streuung der Niveaus zu  $v' = 19$  des elektronischen Zustands  $1^1\Pi_u$  ist im Bereich der Störung geringer als bei den restlichen Niveaus dieses Vibrationszustandes, während diese bei den gestörten Niveaus zu  $v' = 11$  des elektronischen Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  stärker ist, als bei den übrigen thermisch gut besetzten Niveaus zu diesem  $v'$ .

Wie man schwach erkennen kann, wird sogar das  $\lambda$ -Doubling durch die Entstörungsrechnung besser beschrieben, als durch den Fit der Dunham-Koeffizienten. Dies ist besonders bei  $v' = 19$  zu sehen, wo die Dreiecke in weiten  $J'$ -Bereichen systematisch oberhalb der recht gut in der Mitte liegenden Quadrate zu finden sind. Auch eine beobachtete Anomalie in der Rotationsenergie des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ , die bei Wahl der richtigen Skalierung in den Residuen des Spline-Potentials aus Tabelle 6.21 an einer systematisch positiven Abweichung bei besonders kleinen und besonders großen  $J'$  und einer systematisch negativen Abweichung bei den mittleren  $J'$  erkennbar ist, wird von dem gekoppelten Potential besser beschrieben. In Abbildung 6.23 kann man dies sehen, da die Quadrate bei  $v' = 11$  und  $v' = 12$  im Bereich der kleinen  $J'$  unterhalb der Dreiecke und zumindest bei  $v' = 11$  auch im Bereich der mittleren  $J'$  leicht oberhalb der Dreiecke liegen. Es ist damit klar, dass das  $\lambda$ -Doubling, die Differenz zwischen den  $e$ - und den  $f$ -Niveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$ , und die Anomalie der Rotationsenergie des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  im Wesentlichen durch die Kopplung zwischen diesen beiden elektronischen Zuständen erklärt werden kann. Diese durch die aufsummierte, also integrale Kopplung mit energetisch entfernten Vibrationsniveaus des jeweils anderen elektronischen Zustands hervorgerufene Abweichung von der regulären  $J'$ -Abhängigkeit der Rotationsenergie wurde von uns in der vor Auswertung der Absorptionsspektren verfassten Arbeit [128] noch für die lokalen Störungen selber gehalten. Die lokalen Störungen, wie man sie in Abbildung 6.23 sehen kann, wurden dann erst später während der Durchführung der Entstörungsrechnung unter Verwendung vorläufiger Potentiale zur Vorhersage der Linienintensitäten bei sehr viel höheren  $J'$  in deutlich schärfer ausgeprägter Form im Absorptionsspektrum gefunden.

Abbildung 6.24, in der die beiden koppelnden Potentiale zusammen mit ihrer Kopplungsfunktion  $b(R)$  dargestellt sind, zeigt gleich zwei Gründe für den in Abbildung 6.20 beobachteten enormen Anstieg der Kopplungsstärke von  $v' = 11$  zum nicht mehr im Fit berücksichtigten  $v' = 26$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$ . Zum einen nähern sich die beiden Potentialfunktionen bei etwas größeren Kernabständen sehr stark, die extrapolierten Potentiale kreuzen sich außerhalb des Fitbereichs zweimal, und zum anderen steigt der Betrag der Kopplungsfunktion in Richtung größerer Kernabstände stark an, bevor dieser nach einem Maximum bei  $6,7 \text{ \AA}$  in Richtung Asymptote gegen null konvergiert. Der Wellenfunktionsüberlapp der sich jeweils kreuzenden Vibrationsbänder liegt für  $v' = 11$  bei  $0,2\%$ , steigt dann aber aufgrund der starken Annäherung der beiden Potentialkurven für  $v' = 26$

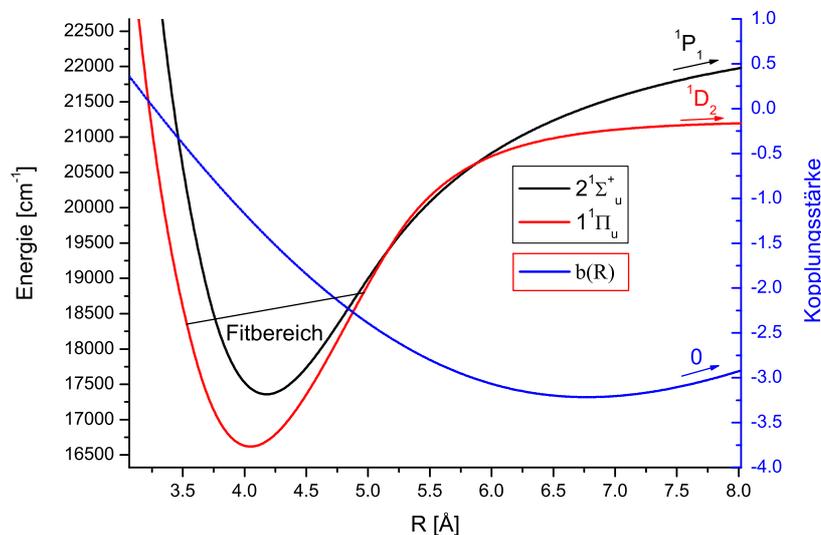


Abbildung 6.24: Die Potentiale des gekoppelten Systems  $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls Sr<sub>2</sub> (Tabellen 6.24 und 6.25) zusammen mit der Kopplungsfunktion  $b(R)$  (Tabelle 6.26).

auf immerhin 25%<sup>15</sup>.

Der Betrag der Kopplungsfunktion erreicht am äußeren Rand des Beobachtungsbereichs einen Wert von etwa  $\sqrt{6}$ , nachdem er in der Gegend des inneren Randes des Beobachtungsbereichs einen Nulldurchgang hatte. Dieser Wert von  $\sqrt{6}$  entspricht dem Wert, den man aus Gleichung (2.63) auf Seite 35 für ein Elektron in einem d-Orbital mit Drehimpulsquantenzahl  $l = 2$  erhält. Da der Zustand  $1^1\Pi_u$  zur Asymptote  $1^1D+1^1S$  gehört, ist dies ein durchaus möglicher Wert. Der Verlauf der Funktion bei größeren Kernabständen resultiert lediglich aus der Extrapolation der Funktion mit nur zwei Koeffizienten  $b_0$  und  $b_1$  zusammen mit der Abklingfunktion und wird nicht von den Messdaten bestimmt. Die Funktion könnte hier völlig anders aussehen, wenn später bei einer möglichen Entstörung der höheren Vibrationsniveaus weitere Koeffizienten  $b_i$  hinzugefügt werden müssen. Eine solche Entstörung wurde im Zuge der aktuellen Arbeit nicht mehr durchgeführt, da hierfür der Zustand  $2^1\Pi_u$  mitberücksichtigt werden müsste, über den es derzeit noch keine präzisen Informationen gibt.

### Vergleich und Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 6.25 vergleicht die verschiedenen in dieser Arbeit erwähnten Potentialdarstellungen des Zustands  $1^1\Pi_u$ . Im oberen Diagramm der Abbildung wird ein Potential dieser Arbeit<sup>16</sup> für den Zustand  $1^1\Pi_u$  mit den für diesen und den

<sup>15</sup>Gerechnet jeweils unter Verwendung der Potentiale aus den Tabellen 6.24 und 6.25 unter Vernachlässigung des Einflusses der Kopplung auf die Wellenfunktionen.

<sup>16</sup>Welches genau spielt keine Rolle, da bei der Auflösung des Bildes im relevanten Bereich sowieso alle drei der hier vorgestellten Potentiale für den Zustand  $1^1\Pi_u$  innerhalb der

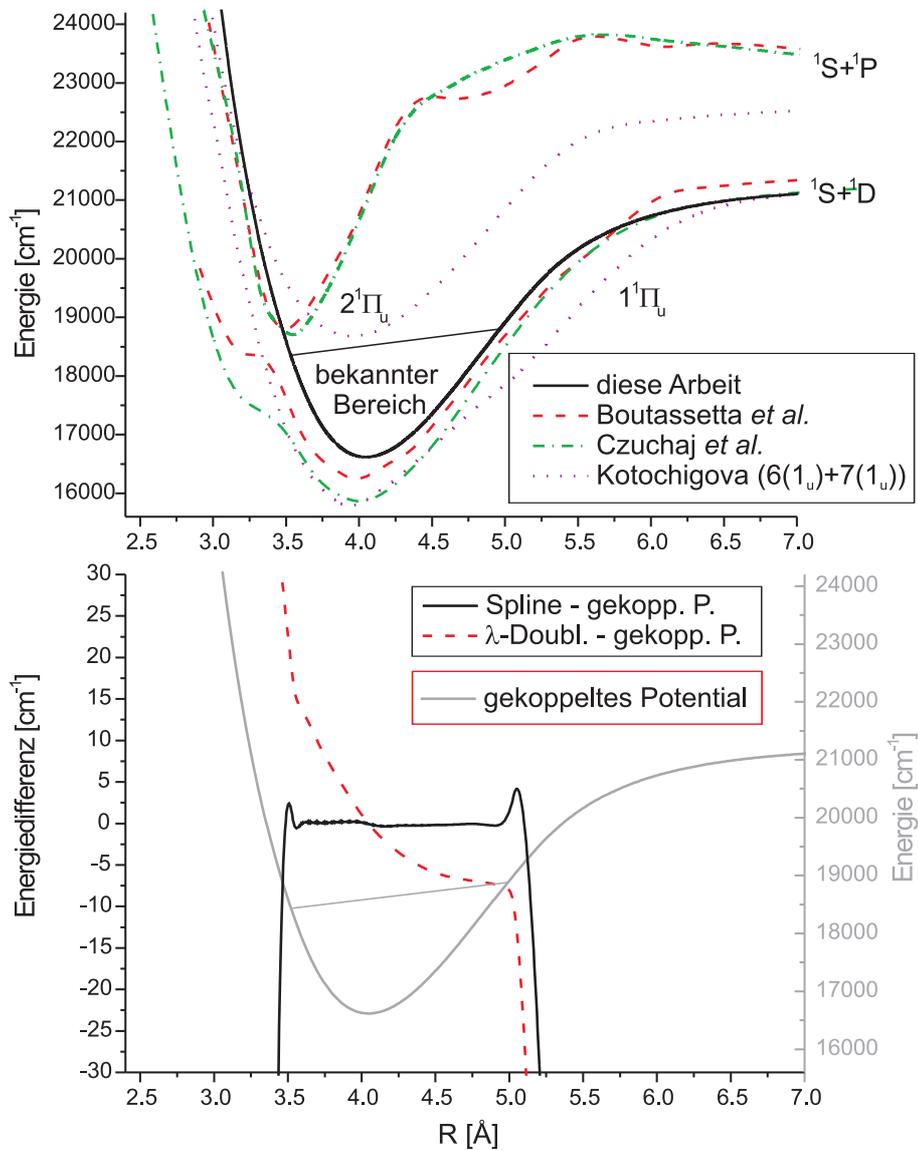


Abbildung 6.25: Vergleich der Potentialkurven für den elektronischen Zustand  $1^1\Pi_u$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$  aus dieser Arbeit mit den bisher erschienenen *ab initio* Arbeiten Boutassetta *et al.*[58, 116], Czuchaj *et al.*[64] und Kotochigova[63] (oben) und Darstellung der Differenz des Spline-Potentials aus Tabelle 6.19 und des analytischen Potentials mit  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten aus Tabelle 6.22 jeweils zu dem grau im Hintergrund dargestellten gekoppelten Potential aus Tabelle 6.24 (unten).

Zustand  $2^1\Pi_u$  verfügbaren *ab initio* Potentialen von Boutassetta *et al.*[58, 116], Czuchaj *et al.*[64] und Kotochigova[63] verglichen, wobei aus [63] die Potentiale der relativistischen Zustände  $6(1_u)$  und  $7(1_u)$  verwendet wurden. Alle Arbeiten überschätzen die Bindungsenergie dieses elektronischen Zustands und dessen Gleichgewichtskernabstand deutlich. Wie schon für den Zustand  $1^1\Sigma_u^+$  beobachtet, zeigt auch hier die früheste der Arbeiten Boutassetta *et al.*[58] die mit Abstand beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis und weist eine nur um  $375\text{ cm}^{-1}$  zu große Bindungsenergie auf. Die beiden neueren Arbeiten zeigen Abweichungen von ca.  $800\text{ cm}^{-1}$ , wobei für die Arbeit [63] noch nicht einmal berücksichtigt wurde, dass der Zustand  $6(1_u)$  streng genommen nur für Kernabstände größer als  $5,1\text{ \AA}$  dem Zustand  $1^1\Pi_u$  entspricht. Wie man auch in Abbildung 6.25 an der Abstandsänderung zwischen den verschiedenen *ab initio* Potentialen erkennen kann, hat der Zustand  $6(1_u)$  bei einem Kernabstand von ca.  $5,1\text{ \AA}$  eine vermiedene Kreuzung mit dem nicht mit eingezeichneten Zustand  $5(1_u)$  von der Asymptote  $^3D+^1S$ . Im Kernabstandsbereich zwischen  $3,5\text{ \AA}$  und  $4,5\text{ \AA}$  ist kaum ein Unterschied zwischen den Potentialen von Czuchaj *et al.*[64] und Kotochigova[63] erkennbar, aber schon bei einem Kernabstand von  $5,5\text{ \AA}$  liegt das Potential von Kotochigova ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$  unterhalb des Potentials von Czuchaj *et al.*. In Abbildung 2 der Arbeit [63] ist diese vermiedene Kreuzung noch deutlicher zu erkennen. In dieser Abbildung aus [63] kann man zusätzlich erkennen, dass der Zustand  $5(1_u)$  bei  $8,7a_0$  ( $4,6\text{ \AA}$ ) eine weitere vermiedene Kreuzung mit dem Zustand  $4(1_u)$  von der gleichen Asymptote aufweist. Somit liegt das Minimum des adiabatischen Potentials des Zustands  $1^1\Pi_u$  nach [63] bei einer Energie von  $14898\text{ cm}^{-1}$  und einem Kernabstand von  $3,8\text{ \AA}$ , womit die Bindungsenergie des Zustands  $1^1\Pi_u$  um  $1720\text{ cm}^{-1}$  zu groß wäre.

Der Gleichgewichtskernabstand des Zustands  $2^1\Pi_u$  unterscheidet sich sehr zwischen der Arbeit [63] und den anderen beiden Arbeiten [58, 64]. Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, deuten Abweichungen in den bei der Entstörung nicht mit berücksichtigten höheren Vibrationsniveaus der beiden elektronischen Zustände  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Sigma_u^+$  auf eine Kopplung zum Zustand  $2^1\Pi_u$ , welcher dafür eine wesentlich größere Rotationskonstante als die beiden direkt beobachteten Zustände haben müsste und somit auch ein Potentialminimum bei wesentlich kleineren Kernabständen haben müsste. Dies spricht für die Ergebnisse der Arbeiten [58, 64] und gegen das Ergebnis der Arbeit [63].

Einen großen Unterschied weisen die Artikel [58] und [64] bei der Ausprägung der stark vermiedenen Kreuzung zwischen den Zuständen  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Pi_u$  auf. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit kann bereits ausgeschlossen werden, dass die vermiedene Kreuzung derart ausgeprägt ist, wie sie von [64] vorhergesagt wird, die obere Grenze des durch die Messdaten bestimmten Potentialbereichs liegt energetisch zu weit oberhalb des von [64] vorhergesagten Beginns dieser vermiedenen Kreuzung. Aus den lokalen Störungen der Vibrationsniveaus, für die zum Teil nur der Zustand  $2^1\Pi_u$  in Frage kommt, lässt sich wie ebenfalls oben bereits erwähnt eine ungefähre Position des Minimums dieses Potentials  $300\text{ cm}^{-1}$  oberhalb der von [58, 64] vorhergesagten Position abschätzen. Das Minimum dieses Potentials wiederum legt bei festgehaltenem Gleichgewichtskernabstand die obere Grenze für die vermiedene Kreuzung fest.

Die festgestellten unregelmäßigen Abstände der von benachbarten Vibrationsniveaus des Zustands  $1^1\Pi_u$  in den Bändern der Vibrationsniveaus mit  $v' = 20$

---

Strichstärke lägen.

bis 25 des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  hervorgerufenen lokalen Störungen deuten auf eine starke Kopplung der Vibrationsniveaus der Zustände  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Pi_u$  hin. Dies wiederum ist ein Zeichen für eine Amplitude der Kopplungsfunktion der beiden elektronischen Zustände in der Größenordnung der Vibrationskonstanten der beiden Zustände, also etwa  $100\text{ cm}^{-1}$ . Damit läge der minimale Abstand der beiden Potentiale bei der vermiedenen Kreuzung in der Größenordnung von  $200\text{ cm}^{-1}$ , also noch einmal deutlich weniger, also von [58] vorhergesagt. So wäre es möglich, dass es nicht einmal mehr sicher ist, dass das adiabatische Bild mit vermiedener Kreuzung überhaupt das angemessene ist.

Eine derart schwache elektrostatische Kopplung würde auf eine sehr unterschiedliche elektronische Konfiguration des Zustands  $2^1\Pi_u$  im Vergleich zum Zustand  $1^1\Pi_u$  deuten. Dies würde zu einer Vermutung passen, die man aus dem Artikel von Boutassetta *et al.*[58] schließen kann. Wenn man in der Abbildung 3 dieser Arbeit das zum Minimum des Zustands  $2^1\Pi_u$  gehörende diabatische Potential in Richtung größerer Kernabstände über die vermiedenen Kreuzungen hinweg nach oben verfolgt, kann man erkennen, dass dieser Zustand von sehr weit oben, noch weit oberhalb der höchsten in dieser Abbildung eingezeichneten Asymptote ( $^3P+^3P$ ), kommt. Dies wiederum kann als Zeichen dafür interpretiert werden, dass es sich bei diesem adiabatischen Zustand, also auch beim Zustand  $2^1\Pi_u$  im Minimum, um einen Ionenpaarzustand mit der Asymptote  $^2S(\text{Sr}^+)+^2P(\text{Sr}^-)$  handelt.

Im unteren Teilbild von Abbildung 6.25 sind vor dem Hintergrund des gekoppelten Potentials des Zustands  $1^1\Pi_u$  zwei Kurven abgebildet, die jeweils die Differenz zwischen dem gekoppelten Potential und einem der beiden anderen Potentiale darstellen. Die größten Unterschiede zum gekoppelten Potential im relevanten Bereich sind hierbei zum analytischen Potential mit  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten erkennbar. Dieses ist durch die über die  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten bedingte andere Rotationskonstante deutlich zu größeren Kernabständen verschoben. Die Verknüpfungspunkte  $R_i$  und  $R_a$  bei ca.  $3.5\text{ \AA}$  und  $5\text{ \AA}$  sind deutlich in den Knicken in der Differenzkurve der beiden analytischen Potentiale zu erkennen. Auch in der Differenz des Spline-Potentials zum gekoppelten analytischen Potential befinden sich gerade bei diesen Punkten die stärksten positiven Abweichungen, bevor die Differenzkurve dann sowohl bei großen als auch bei kleinen Kernabständen in Richtung  $-\infty$  konvergiert.

Das Spline-Potential zeigt die größten Unterschiede somit an den Grenzen und außerhalb des durch die Messdaten bestimmten Bereiches. Durch die Oszillationen, die an den beiden Grenzen des Bereiches sichtbar sind, sollen offensichtlich die Effekte der Abweichungen bei  $v' = 21$  und  $v' = 22$  aufgefangen werden. Allerdings gelingt dies, wie an den Residuen des Fits sichtbar und oben bereits ausführlich erwähnt, nur teilweise.

Im oberen Teilbild von Abbildung 6.26 werden die verschiedenen für den elektronischen Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  in der Literatur verfügbaren Potentiale mit dem Spline-Potential aus Tabelle 6.19 verglichen. Hierbei fällt besonders auf, dass das spektroskopische Potential aus Gerber *et al.*[121] die größten Abweichungen zum Potential aus der aktuellen Arbeit zeigt. Der Grund für diese große Abweichung ist die bereits im Kapitel 5.1.1 erwähnte falsche Rotationszuordnung in [121], die in der Arbeit bei allen elektronischen Zuständen zu einem falschen Kernabstand der jeweiligen Potentiale führt. Auch die *ab initio* Potentiale[58, 64, 63] haben alle kleinere Gleichgewichtskernabstände als die Potentiale der aktuellen Arbeit.

Vor dem Hintergrund des gekoppelten Potentials des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  sind im

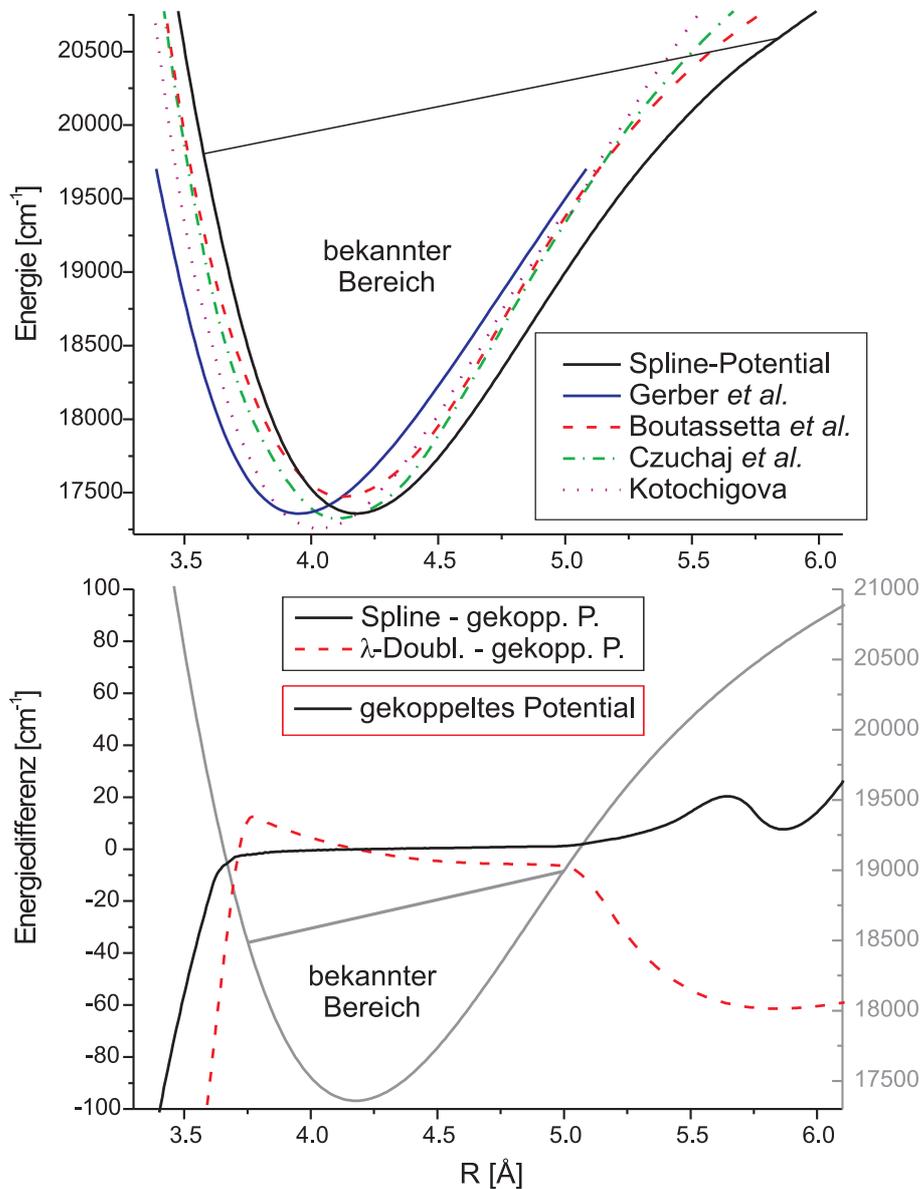


Abbildung 6.26: Das Spline-Potential für den elektronischen Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls Sr<sub>2</sub> aus Tabelle 6.21 verglichen mit den anderen bisher erschienenen Arbeiten Gerber *et al.*[121], Boutassetta *et al.*[58], Czuchaj *et al.*[64] und Kotochigova[63] (oben) und die Differenz des gekoppelten Potentials aus Tabelle 6.25 jeweils zu dem Spline-Potential und dem analytischen Potential mit  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten aus Tabelle 6.23 (unten).

unteren Teilbild von Abbildung 6.26 die Differenzen zwischen dem gekoppelten Potential und den beiden anderen, in dieser Arbeit für diesen elektronischen Zustand gefitteten, Potentialen dargestellt. Dabei fallen im zentralen, bei allen drei Potentialen von den Messwerten bestimmten Bereich, anhand der Steigungen der Differenzfunktionen besonders die unterschiedlichen Kernabstände der drei Potentiale auf. Das Spline-Potential ist etwas zu kleinen Kernabständen verschoben, womit der Einfluss der Rotationskopplung zum Zustand  $1^1\Pi_u$  auf die effektive Rotationskonstante ausgeglichen wird. Diese Verschiebung nach innen ist allerdings noch kleiner als die durch die zu kleine Rotationskonstante des  $\lambda$ -Doubling-Potentials verursachte Verschiebung dieses Potentials zu größeren Kernabständen.

Außerhalb des durch die Messwerte bestimmten zentralen Bereichs sieht man vor allem den Einfluss unterschiedlicher Extrapolationskoeffizienten. Diese sind kaum durch die Messdaten selbst bestimmt, sondern nur durch die Bedingung eines stetig differenzierbaren Anschlusses des zentralen Bereichs an die Asymptote. Die nicht gerade kleine Welle, die man in der Differenz zwischen dem mit  $C_i$ -Koeffizienten beschriebenen Bereich des gekoppelten Potentials und dem Spline-Potential sieht, liegt noch in dem Bereich, der beim Spline-Potential durch Messdaten bestimmt wird. Diese steckt nicht im analytischen Potential, sondern im Spline-Potential, wo sie hauptsächlich in der ersten Ableitung der Potentialfunktion sichtbar wird. Mit dieser Welle werden offensichtlich Einflüsse der starken Rotationsstörungen in diesem Energiebereich auf die Residuen des Fits reduziert.

Tabelle 6.27: Vergleich der spektroskopischen Konstanten für den elektronischen Zustand  $1^1\Pi_u$  des Moleküls  $^{88}\text{Sr}_2$ : Gegenüberstellung der den in dieser Arbeit vorgestellten Potentialen und Dunham-Koeffizienten entstammenden Konstanten mit denen der bisher erschienenen *ab initio* Arbeiten. Die Termenergien  $T_e$  sind referenziert auf das Potentialminimum des elektronischen Grundzustands  $X^1\Sigma_g^+$ .

Quelle	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [ $\text{\AA}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Dunham Koeff.	16617,800(3)	4,04720(2)	86,3148(7)	0,0234154(3)
Spline-Potential	16617,885	4,04766	86,2675	0,0234108
Potential m. $\lambda$ -D.	16617,849	4,04988	86,3038	0,0234143
gekopp. Potential	16617,876	4,04721	86,2441	0,0234149
<i>Ab initio</i> Arbeit [58]	16243	3,952	96	0,0246
<i>Ab initio</i> Arbeit [64]	15821	3,97		
<i>Ab initio</i> Arbeit [63]	15818	3,9		

Zusammenstellungen der Molekülkonstanten der elektronischen Zustände  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Sigma_u^+$ , die aus den hier vorgestellten Dunham-Koeffizientensätzen und Potentialen berechnet wurden und in der Literatur gefunden wurden, sind in den Tabellen 6.27 und 6.28 zu finden. Die Termenergien  $T_e$  der Dunham-Koeffizienten weichen von den in den Tabellen 6.18 und 6.20 jeweils anstelle der  $Y_{00}$  angegebenen Koeffizienten um die Werte der Dunham-Korrektur  $Y_{00}$  ab, für den Zustand  $1^1\Pi_u$  beträgt diese  $Y_{00} = -0,0117(7) \text{ cm}^{-1}$  und für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$   $Y_{00} = -0,0181(8) \text{ cm}^{-1}$ . Bei den Koeffizienten  $\omega_e$  und  $B_e$  der Potentiale handelte es sich um effektive Koeffizienten, die mit Hilfe von Dunham-

## 6.1. Sr<sub>2</sub>

Tabelle 6.28: Vergleich der spektroskopischen Konstanten des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $^{88}\text{Sr}_2$  dieser Arbeit mit denen bisher erschienener anderer Arbeiten. Die Energien  $T_e$  entsprechen der Differenz zwischen dem Potentialminimum dieses Zustands und dem Minimum des elektronischen Grundzustands  $X^1\Sigma_g^+$ .

Quelle	$T_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$R_e$ [Å]	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_e$ [cm <sup>-1</sup> ]
Dunham Koeff.	17358,724(2)	4,17833(2)	84,216(2)	0,0219687(2)
Spline-Potential	17358,725	4,17827	84,203	0,0219692
Potential m. $\lambda$ -D.	17358,720	4,18030	84,215	0,0219692
gekopp. Potential	17358,723	4,17843	84,207	0,0219670
Spektros. Arbeit [120]	17340(30)	4,01	83(3)	
Spektros. Arbeit [121]	17357,9(2)	3,952	85,07(34)	0,02456(5)
<i>Ab initio</i> Arbeit [58]	17541	4,099	83	0,0229
<i>Ab initio</i> Arbeit [64]	17290	4,10		
<i>Ab initio</i> Arbeit [63]	17269	4,03	88	

Koeffizientensätzen bestimmt wurden, die an aus den Potentialen gerechnete Niveauenergien gefittet wurden. Im Gegensatz dazu geben die Konstanten  $R_e$  und  $T_e$  der Potentiale jeweils genau den Punkt der Potentialminima wieder. Bei den bei den Dunham- Koeffizienten angegebenen Unsicherheiten handelte es sich um die statistischen Unsicherheiten, die aus den Diagonalen der Kovarianzmatrix berechnet wurden.

Besonders auffällig innerhalb der im Zuge dieser Arbeit bestimmten Konstanten sind die großen Unterschiede von bis zu 0,085 cm<sup>-1</sup> im Vergleich der Termenergien  $T_e$  des Zustands  $1^1\Pi_u$ . Dazu kommen die großen Unterschiede der für diesen Zustand bestimmten Vibrationskonstanten  $\omega_e$  mit bis zu 0,07 cm<sup>-1</sup>. Die Ursache für beides dürfte die Kopplung zum Zustand  $2^1\Pi_u$  sein, welche die verschiedenen Fits offensichtlich auf unterschiedliche Art beeinflusst hat. Die Effekte dieser Störung sind hier offensichtlich durch unterschiedliche Änderungen an den Koeffizienten teilweise kompensiert worden.

Sehr gering ist im Gegensatz dazu der Einfluss der Kopplung zwischen den beiden Zuständen  $1^1\Pi_u$  und  $2^1\Sigma_u^+$  auf die Potentiale, im Vergleich der gekoppelten Potentiale zu den anderen Fits sind in beiden Tabellen kaum herausragende Unterschiede erkennbar. Einzig die Rotationskonstante  $B_e$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  in Tabelle 6.28 hat bei dem gekoppelten Potential den deutlich kleinsten Wert. Die effektive Rotationskonstante dieses elektronischen Zustands wird offensichtlich durch die Kopplung zum Zustand  $1^1\Pi_u$  um  $q_0 = 2 \times 10^{-6}$  cm<sup>-1</sup> erhöht. Beim Zustand  $1^1\Pi_u$  selbst ist so ein Effekt nicht sichtbar, da sich die hier in Tabelle 6.27 angegebenen Koeffizienten auf die von der Kopplung unbeeinflussten  $f$ -Niveaus beziehen. Wie groß der Einfluss der Kopplung zum Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  auf die effektive Rotationskonstante der  $e$ -Niveaus der unterschiedlichen Vibrationsbänder des Zustands  $1^1\Pi_u$  ist, lässt sich mit Hilfe des in Tabelle 6.18 angegebenen  $q_v$ -Koeffizienten leicht berechnen. Für  $v' = 20$  beträgt er beispielsweise  $q(v' = 20) = -3,94 \times 10^{-6}$  cm<sup>-1</sup>.

Stärker herausragend sind die größeren Gleichgewichtskernabstände der analytischen Potentiale mit  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten, die sich aber nicht auf die effektiven Rotationskonstanten  $B_e$  auswirken können. Bei der Berechnung der Termenergien dieser Potentiale wird der Einfluss des geänderten Kernabstan-

des durch Anwendung der  $\lambda$ -Doubling-Korrektur wieder heraus gerechnet. Beim Fit der Dunham-Koeffizienten an diese Termenergien ist das  $\lambda$ -Doubling dann nicht mehr vom Koeffizienten  $Y_{01} \approx B_e$  separierbar. Bei den Potentialen mit  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten werden im Vergleich zu den anderen Fits die gleichen Rotationsenergien der beobachteten Niveaus nur auf andere Weise interpretiert.

Deutlich zu erkennen ist, dass die Unterschiede zwischen den für die gleichen Konstanten aus unterschiedlichen Fits bestimmten Werte in den meisten Fällen viel größer sind, als die Unsicherheiten aus den Dunham-Koeffizientenfits. Dies verdeutlicht, dass diese Unsicherheiten sehr modellabhängig sind, bei Dunham-Koeffizienten hängen diese und auch die berechneten Werte der einzelnen Koeffizienten selbst, sehr davon ab, welche und wie viele Koeffizienten im Fit berücksichtigt worden sind. Die beobachtete Abweichungsverteilung der Messwerte gibt daher viel eher einen realistischen Eindruck auf die tatsächliche Unsicherheit. Ob bei der Abschätzung der Unsicherheiten der Konstanten  $R_e$  die analytischen Potentiale mit  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten mit berücksichtigt werden sollten, ist eine andere Frage. Diese Potentiale geben einen eher hypothetischen Eindruck davon, wie es aussehen könnte, wenn eine zusätzliche starke Rotationskopplung tiefer liegender elektronischer Zustände vorhanden wäre. Einen eindeutigen Beleg für eine solche Kopplung gibt es nicht.

Beim Vergleich mit den Literaturwerten ist im wesentlichen das gleiche zu beobachten, wie in den Abbildungen 6.25 und 6.26. Für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  ist die Arbeit [121] die einzige, die wegen der falschen Rotationszuordnung für den Gleichgewichtskernabstand einen Wert kleiner als 4 Å bestimmt hat. Die Arbeit [58] hat von den drei *ab initio* Arbeiten nicht nur für alle in dieser Arbeit beobachteten elektronischen Zustände im Durchschnitt die besten Vorhersagen bezüglich  $R_e$  und  $T_e$  gemacht, sondern zumindest für den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  auch nah bei den experimentellen Ergebnissen liegende Werte für  $\omega_e$  und  $B_e$  angegeben. Diese weichen nur um 1,4% und 4,9% von den Ergebnissen der aktuellen Arbeit ab. Für den Zustand  $1^1\Pi_u$  aber sind die Unterschiede leider deutlich größer, hier betragen die Abweichungen für  $\omega_e$  und  $B_e$  11,2% und 5,1%.

## 6.2 LiRb

### 6.2.1 Das gekoppelte System $X^1\Sigma^+ - a^3\Sigma^+$

Für den elektronischen Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  des Moleküls LiRb wurden im Zuge der gemeinsam mit Kooperationspartnern erstellten Arbeit [104] zwei unterschiedliche Potentialdarstellungen gefittet, zum einen ein Spline-Potential, welches separiert nur für den Grundzustand erstellt wurde, und zum anderen ein analytisches Potential, welches zusammen mit einem ebenfalls analytischen Potential für den an der Asymptote an den  $X^1\Sigma^+$ -Zustand gekoppelten Zustand  $a^3\Sigma^+$  an die Messdaten angepasst wurde. Für den Fit beider Potentiale wurde nicht der gesamte, in Abbildung 5.5 und Tabelle 5.5 auf Seite 98 dargestellte, aus über 29000 Linien bestehende Datensatz verwendet, sondern nur eine in Abbildung 3 der Arbeit [104] dargestellte, aus über 3400 Linien bestehende Auswahl der längsten und stärksten Progressionen<sup>17</sup>. Wie am Ende dieses Abschnitts anhand von Abbildung 6.29 gezeigt werden wird, ist die Potentialdarstellung des Grundzustandes gerade auch aufgrund der vergleichsweise geringen Zahl an verwendeten Linien nicht besonders eindeutig. Die Termenergien, die man aus den beiden in unserer Arbeit [104] vorgestellten Grundzustandspotentialen berechnen kann, weichen signifikant voneinander ab. Da das dort vorgestellte Spline-Potential zur Berechnung der Grundzustandstermenergien verwendet worden ist, aus denen durch zuaddieren der Linienfrequenzen die Termenergien der angeregten elektronischen Zustände bestimmt wurden, an die wiederum die Potentiale und Dunham-Koeffizientensätze der angeregten elektronischen Zustände in unserer Arbeit [165] und dieser Arbeit angepasst worden sind, sollte auch nur dieses zusammen mit den Potentialen oder Dunham-Koeffizienten zur Berechnung von Übergangsfrequenzen verwendet werden.

#### Der Grundzustand $X^1\Sigma^+$

Das in Tabelle 6.29 vorgestellte Spline-Potential aus [104] beschreibt die aus den 3400 zum Fit verwendeten Linien berechneten Grundzustandsenergieunterschiede mit einer gewichteten Standardabweichung von  $\sigma = 0,60$ . Die verwendete Darstellungsform des Spline-Potentials unterscheidet sich von der für meine selbsterstellten, an anderen Stellen dieser Arbeit gezeigten Potentiale verwendeten und in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Form durch eine deutlich größere Dichte an Spline-Punkten und einen anderen Umgang mit den Rändern des Darstellungsbereichs. Grundsätzlich handelt es sich bei diesem Potential im Gegensatz zu den von mir persönlich erstellten Spline-Potentialen um einen natürlichen Spline, d.h. [htb] die zweiten Ableitungen müssen für den ersten und den letzten Spline-Punkt auf null gesetzt werden. Beim berechnen des Splines müssen alle 45 Spline-Punkte berücksichtigt werden, aber ab dem Punkt  $R_o = 11,3266 \text{ \AA}$  muss anstelle des Splines die übliche aus Gleichung (2.14) auf Seite 18 bekannte aus den Koeffizienten  $C_6$  bis  $C_{10}$  gebildete Long-Range-Form als Potentialfunktion verwendet werden. Auch der inneren Rand wird hier anders gehandhabt, anstelle einer Extrapolation mit analytischen Koeffizienten wird hier die Energie bei Kernabständen kleiner als  $1,9 \text{ \AA}$  einfach auf der konstanten Energie von  $22532,0111 \text{ cm}^{-1}$  festgehalten.

<sup>17</sup>Der vollständige Datensatz wurde nur zum Fit der Potentiale und Dunham-Koeffizienten für die angeregten elektronischen Zustände verwendet.

Tabelle 6.29: Spline-Potential für den Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  des Moleküls LiRb, entnommen aus der gemeinsam mit Kooperationspartnern erstellten Arbeit [104]. Im Gegensatz zu den in der aktuellen Arbeit für das Molekül  $\text{Sr}_2$  verwendeten Spline-Potentialen handelt sich hier um natürliche Splines, deren Koeffizienten unter Verwendung aller Punkte berechnet werden müssen. Allerdings muss als Potentialkurve ab dem Punkt  $R_o$  die übliche Long-Range-Funktion aus den Koeffizienten  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{10}$  entsprechend Gleichung (2.14) verwendet werden. Als Energiereferenz ist das Minimum des Potentials gewählt.

$R$ [Å]	$U$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R$ [Å]	$U$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1,900000	22532,0111	4,560588	2270,0288
1,991430	18380,3910	4,713529	2686,3920
2,082860	15012,0303	4,866471	3083,4537
2,174290	12254,2453	5,019412	3454,4980
2,265710	9975,9674	5,172353	3794,9626
2,357140	8084,0324	5,325294	4102,2519
2,448570	6481,7832	5,478235	4375,4428
2,540000	5151,6403	5,631176	4615,0435
2,645890	3851,8162	5,784118	4822,6421
2,751720	2777,0897	5,937059	5000,6300
2,857560	1910,0873	6,090000	5151,8711
2,963390	1232,6592	6,350000	5356,2311
3,069230	725,1024	6,728571	5561,4148
3,175060	367,4956	7,107143	5690,7981
3,280900	140,0825	7,485714	5771,9969
3,386730	24,2004	7,864286	5823,2656
3,490000	2,0535	8,242857	5855,9885
3,642941	103,0545	9,000000	5891,3884
3,795882	327,1251	10,285714	5909,8560
3,948824	639,4164	11,850000	5916,1685
4,101765	1011,1370	13,425000	5918,9192
4,254706	1418,8335	15,000000	5920,0877
4,407647	1843,5190		

$U_\infty = 5921,186 \text{ cm}^{-1}$	$R_o = 11,3266 \text{ Å}$
$C_6 = 1,227 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}\text{Å}^6$	$C_8 = 3,158 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}\text{Å}^8$
$C_{10} = -1,42 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{Å}^{10}$	
$D_e \geq 5921(5) \text{ cm}^{-1}$	$R_e = 3,466 \text{ Å}$

## 6.2. LiRb

Der Fit des in Tabelle 6.29 vorgestellten Potentials war aufgrund der hohen Anzahl an Spline-Punkten komplizierter als in Kapitel 2.3.1 beschrieben, es bedurfte zum Beispiel einer Regularisierung. Da aber dieser Fit nicht von mir persönlich durchgeführt worden ist, möchte ich an dieser Stelle nicht weiter auf diese Details eingehen. Der interessierte Leser sei hierfür an die Arbeit [104] verwiesen.

Tabelle 6.30: Zur einfachen Berechnung von Termenergien bestimmte Dunham-Koeffizienten für den  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  Grundzustand  $X^1\Sigma_u^+$ . Damit die hieraus berechneten Termenergien zusammen mit den Potentialen und Dunham-Koeffizienten der angeregten elektronischen Zustände zum Berechnen von Übergangsfrequenzen verwendbar sind, habe ich diese nicht direkt an die Messdaten, sondern an aus dem Spline-Potential aus Tabelle 6.29 gerechnete Termenergien angepasst. Verwendet wurden hierbei Niveaus in einem Bereich, der in Abbildung 5.5 auf Seite 98 nach oben von  $J'' = 100$ , nach rechts von  $v'' = 40$  und zusätzlich einer gedachten von  $(v'' = 9, J'' = 100)$  nach  $(v'' = 40, J'' = 22)$  gezogenen Geraden nach rechts oben begrenzt wird. Alle Koeffizienten sind in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Bezüglich der Bedeutung des Koeffizienten  $v_0$  siehe Text.

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2
0	-0,06146	0,21652472	$-1,0671 \times 10^{-6}$
1	195,21	-0,0015165	$-7,3 \times 10^{-9}$
2	-1,1107	$-4,32 \times 10^{-6}$	$-9,02 \times 10^{-10}$
3	-0,003443	$-6,833 \times 10^{-7}$	$9,27 \times 10^{-11}$
4	0,0001795	$2,767 \times 10^{-8}$	$-6,194 \times 10^{-12}$
5	$-2,4681 \times 10^{-5}$	$-1,0674 \times 10^{-9}$	$2,102 \times 10^{-13}$
6	$1,429 \times 10^{-6}$	$1,3426 \times 10^{-11}$	$-4,381 \times 10^{-15}$
7	$-5,3063 \times 10^{-8}$		$4,772 \times 10^{-17}$
8	$1,179081 \times 10^{-9}$	$-1,8984 \times 10^{-15}$	
9	$-1,464441 \times 10^{-11}$		$-7,086 \times 10^{-21}$
10	$7,806747 \times 10^{-14}$		

$l \downarrow k \rightarrow$	3	4
0	$4,984 \times 10^{-12}$	$-4,099 \times 10^{-17}$
1		$-4,827 \times 10^{-18}$
2	$3,628 \times 10^{-14}$	
3	$-4,448 \times 10^{-15}$	
4	$1,9194 \times 10^{-16}$	
5	$-3,4132 \times 10^{-18}$	

$v_0$	0,0657
-------	--------

Termenergien, die man aus dem im Online-Material von [104] enthaltene Satz an Dunham-Koeffizienten berechnen kann, weichen noch stärker von den aus den Potentialen berechenbaren Energien ab, als die der Potentiale untereinander, und kann somit noch weniger als die analytischen Potentiale zur Berechnung von Übergangsfrequenzen zusammen mit den in [165] und in dieser Arbeit angegebenen Dunham-Koeffizienten und Potentialen der angeregten elektronischen Zustände verwendet werden. Um dem Leser trotzdem eine einfache Möglich-

keit bieten zu können, an Übergangsfrequenzen zu den Niveaus der angeregten elektronischen Zustände zu kommen, ohne dafür numerisch eine Schrödinger-Gleichung lösen zu müssen, habe ich einen Satz an Dunham-Koeffizienten an Termenergien aller Isotopologe angepasst, die aus dem Spline-Potential aus Tabelle 6.29 berechnet worden sind. Um hierfür keine zu große Zahl an Koeffizienten verwenden zu müssen, habe ich den berücksichtigten Quantenzahlbereich auf Vibrationsniveaus bis maximal  $v'' = 40$  und  $J'' = 100$  begrenzt, die zusätzlich unter einer Geraden liegen, die man in Abbildung 5.5 auf Seite 98 von ( $v'' = 9, J'' = 100$ ) nach ( $v'' = 40, J'' = 22$ ) ziehen könnte. Die Niveaus in diesem Bereich werden von dem in Tabelle 6.30 angegebenen Satz an Dunham-Koeffizienten unter Verwendung der Formel (2.4) auf Seite 14 und der Formel (2.72) auf Seite 37 mit einer Standardabweichung von  $0,0016 \text{ cm}^{-1}$  reproduziert.

Überraschendes Ergebnis dieses Fits ist, dass eine künstliche adiabatische Korrektur  $v_0$  benötigt wird, obwohl für den ursprünglichen Potentialfit keine adiabatische Korrektur berücksichtigt wurde. Der Grund hierfür dürfte in Zusammenhang stehen mit dem relativ großen Unterschied der reduzierten Massen der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe im Vergleich zu den  ${}^7\text{Li}$ -Isotopologen und der auch schon beim  $\text{Sr}_2$ -Molekül beobachteten Tatsache, dass eine mittels Dunham-Koeffizienten berechnete  $T_e$  in der Regel nicht exakt mit dem Minimum eines direkt an die Messdaten gefitteten Potentials übereinstimmt. Der relative Unterschied der reduzierten Massen ist bei den Lithium enthaltenen Molekülen wie  $\text{LiRb}$  von allen Alkalidimeren am größten.

Mit einer tatsächlichen adiabatischen Korrektur zur Potentialbeschreibung hat der einer Verschiebung der Niveauenergien der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber den Niveauenergien der  ${}^7\text{Li}$ -Isotopologe entsprechende Koeffizient  $v_0$  hier nichts zu tun. Dafür spricht auch die Tatsache, dass beim Fit des analytischen Potentials aus Tabelle 6.31 eine adiabatischen Korrektur mit anderem Vorzeichen bestimmt wurde. Bei dem Koeffizienten  $v_0$  handelt es sich hier einfach um einen zusätzlichen Parameter, der berücksichtigt werden muss, um mit den Dunham-Koeffizienten aus Tabelle 6.30 die Niveauenergien der  ${}^6\text{Li}$  Isotopologe richtig reproduzieren zu können.

Die Dunham-Koeffizienten erfüllen die Kratzer-Relation (Gleichung (2.6) auf Seite 15) mit einer Genauigkeit von  $0,15 \%$ , also einer Genauigkeit, wie man sie für Dunham-Koeffizienten eines ungestörten elektronischen Grundzustands erwarten würde.

### Gemeinsame Beschreibung der elektronischen Zustände $X^1\Sigma^+$ und $a^3\Sigma^+$

Auch die gemeinsame Beschreibung der  $\text{LiRb } X^1\Sigma^+$ - und  $a^3\Sigma^+$ -Zustände wurde nicht von mir persönlich durchgeführt, sie basiert aber genauso wie das Spline-Potential aus Tabelle 6.29 zu einem wesentlichen Teil auf den von mir gemeinsam mit einem unserer Kooperationspartner aufgenommenen Messwerten. Im Gegensatz zum isoliert gefitteten Spline-Potential hat eine solche gekoppelte Beschreibung der beiden elektronischen Zustände den wesentlichen Vorteil, dass sie ein viel konsistenteres Gesamtbild der Grundzustandsasymptote bietet. Durch sie kann von einem der beiden elektronischen Zustände auch auf den anderen geschlossen werden, für einen der beiden Zustände verfügbare Messdaten erlauben so auch die Verbesserung des Potentials des jeweils anderen elektronischen Zustands. Beide Zustände haben die gleichen Long-Range-Koeffizienten  $C_i$ , die

## 6.2. LiRb

Tabelle 6.31: Analytisches Potential mit adiabatischer Born-Oppenheimer-Korrektur für den Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  des Moleküls LiRb, entnommen aus der gemeinsamen Arbeit [104]. Referenzisotop für die Born-Oppenheimer-Korrekturen ist  $^7\text{Li}$ . Die Energierferenz ist bei diesem Potential abweichend zum Spline-Potential in Tabelle 6.29 die Asymptote. Für die Berechnung von Übergangsfrequenzen zu angeregten elektronischen Zuständen sollte nicht dieses Potential, sondern das Spline-Potential aus Tabelle 6.29 oder der Dunham-Koeffizientensatz aus Tabelle 6.30 verwendet werden.

$a_1$	$-5,69691483828697720 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$2,60890733812345206 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$1,10833253106805587 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-1,72331981002925240 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$-2,75310790227375401 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$-2,57848398275472682 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$-7,47158782106136641 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_8$	$-1,09018444693833910 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_9$	$6,48557148828404490 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_{10}$	$4,64119201138116245 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_{11}$	$-7,95406737378454302 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$a_{12}$	$1,96800666336632427 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$a_{13}$	$6,35026672709566653 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$a_{14}$	$-5,90572549840042144 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$a_{15}$	$-3,37510284179445446 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$
$a_{16}$	$4,98214332027842164 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$
$a_{17}$	$1,24660182388952494 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
$a_{18}$	$-2,11807838226468110 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
$a_{19}$	$-2,96901559584282303 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
$a_{20}$	$5,02514384192497158 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
$a_{21}$	$3,99941907142020273 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
$a_{22}$	$-6,43416691193592262 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
$a_{23}$	$-2,29562803519666243 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
$a_{24}$	$3,49782848833932638 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
<hr/>	
$b = -0,23$	
$R_m = 3,4661181 \text{ \AA}$	$T_m = -5927,9443 \text{ cm}^{-1}$
<hr/>	
$R_i = 2,490 \text{ \AA}$	$s = 2,593$
$A = -1,43392280 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$B = 1,51802358 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^s$
<hr/>	
$R_a = 8,900 \text{ \AA}$	$U_\infty = 0.0 \text{ cm}^{-1}$
$C_6 = 1,232304 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^6$	$C_8 = 3,169173 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^8$
$C_{10} = 1,333072 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^{10}$	
$A_{exch} = 2,143774 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^{-\gamma}$	
$\gamma = 4,94171$	$\beta = 2,23668 \text{ \AA}^{-1}$
<hr/>	
$v_0 = -0,329365 \text{ cm}^{-1}$	$v_1 = -1,117987 \text{ cm}^{-1}$
$v_2 = -1,214231 \text{ cm}^{-1}$	
<hr/>	
Abgeleitete Konstanten:	
$R_e = 3,46615(5) \text{ \AA}$	$D_e = 5927,9443 \text{ cm}^{-1} \pm 4 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 6.32: Analytisches Potential für den Zustand  $a^3\Sigma^+$  des Moleküls LiRb, entnommen der gemeinsamen Arbeit [104]. Als Energiereferenz dient auch hier die Asymptote.

$a_1$	$-3,37345050475752188 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$1,95030088669840484 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$-1,18067618098949993 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-1,44898733800389527 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$-6,50052480122087672 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$-5,64799518799813654 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$-1,70146263410990696 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_8$	$6,65211633734787756 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_9$	$7,57483868968178831 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_{10}$	$-1,41179163168013201 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$b$	-0,33
$R_m$	5,1100 Å
$T_m$	-277,415 $\text{cm}^{-1}$
$R_i$	4,209 Å
$s$	6,833
$A$	-575,17 $\text{cm}^{-1}$
$B$	$1,08520 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^s$
$R_a$	10,0 Å
$U_\infty$	0.0 $\text{cm}^{-1}$
$C_6$	$1,232304 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^6$
$C_8$	$3,169173 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^8$
$C_{10}$	$1,333072 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{Å}^{10}$
$A_{exch}$	$-2,143774 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^{-\gamma}$
$\gamma$	4,94171
$\beta$	$2,23668 \text{ Å}^{-1}$
Abgeleitete Konstanten:	
$R_e$	5,140(10) Å
$D_e$	277,6(40) $\text{cm}^{-1}$

Austauschwechselwirkung des einen der beiden Zustände entspricht genau der des anderen mit jeweils umgekehrtem Vorzeichen.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil einer gekoppelten Beschreibung beider Zustände ist die Möglichkeit, Feshbach-Resonanzen zu beschreiben und aus ihnen Rückschlüsse über die präzise asymptotische Form der Potentiale zu gewinnen<sup>18</sup>.

Im aktuellen Fall war es aufgrund der für diesen Zustand nur sehr wenig vorhandenen Messdaten durch die gemeinsame Beschreibung beider Zustände und der zusätzlichen Verwendung von Feshbach-Resonanzen aus den Arbeiten [166, 167, 168] überhaupt erst möglich, ein Potential für den Zustand  $a^3\Sigma^+$  zu gewinnen.

<sup>18</sup>Bei Feshbach-Resonanzen handelt es sich hierbei um vom Magnetfeld abhängige Hyperfeinstrukturkopplungen gebundener Niveaus des höher liegenden Zustands (des Zustands  $a^3\Sigma^+$ ) mit dem Zustand ungebundener Atome oberhalb der Asymptote des tiefer liegenden Zustands (des Grundzustands  $X^1\Sigma^+$ ).

## 6.2. LiRb

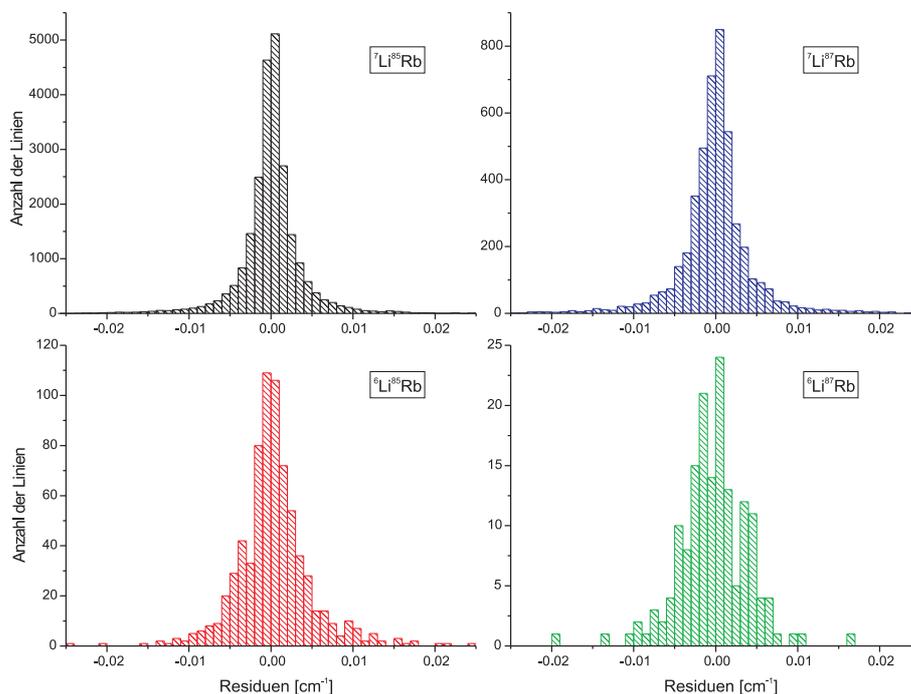


Abbildung 6.27: Die Residuen des LiRb-Grundzustandspotentials aus Tabelle 6.31 dargestellt als Histogramme unterteilt nach den verschiedenen Isotopologen.

Die in der gemeinsamen Beschreibung gewonnenen analytischen Potentiale der beiden elektronischen Zustände sind in den Tabellen 6.31 und 6.32 dargestellt. Das Potential des Zustands  $X^1\Sigma^+$  in Tabelle 6.31 beschreibt den gleichen aus 3400 Linien bestehenden Datensatz wie das Spline-Potential aus Tabelle 6.29 ebenfalls mit einer gewichteten Standardabweichung von  $\sigma = 0,60$ . Die Potentialkurven können mit Hilfe der Gleichungen (2.11-2.15) auf Seite 17 reproduziert werden. Im Gegensatz zum Spline-Potential wurde bei dem analytischen Potential aus Tabelle 6.31 auch eine adiabatische Korrektur zugelassen. Dies bewirkt eine signifikante Verbesserung der Beschreibung der Niveaus der <sup>6</sup>Li-Isotopologe, auch wenn aufgrund der relativ kleinen Anzahl der hier verfügbaren Messergebnisse kein wesentlicher Einfluss auf das  $\sigma$  des Gesamtfits zu bemerken ist. Der Funktionsverlauf dieser adiabatischen Korrektur kann aus den Koeffizienten  $v_i$  mittels Gleichung (2.71) auf Seite 37 berechnet werden.

Für den Fit der analytischen Potentiale wurde für den Grundzustand das Spline-Potential aus Tabelle 6.29 als Startpotential und für den Fit des Triplettzustands das entsprechende analytische aus [133] verwendet. Für den gemeinsamen Fit beider Potentiale wurde ein iteratives Verfahren verwendet, bei dem abwechselnd der Long-Range-Bereich an die Feshbach-Resonanzen und dann die gesamten Potentiale an die Fluoreszenzbeobachtungen angepasst wurden. Weitere Einzelheiten über diesen Fit kann man in Arbeit [104] nachlesen, der verwendete Hyperfeinstrukturkopplungsoperator wird in der dort zitierten Arbeit [167] dargestellt.

Tabelle 6.33: Vergleich der in [166, 167, 168] beobachteten Feshbach-Resonanzen des Moleküls LiRb mit den Berechnungen aus unserer Arbeit [104] (Potentiale in den Tabellen 6.31 und 6.32) und mit Berechnungen aus [167] und [168], entnommen aus [104].

Eingangskanal $ F, m_F\rangle$	Art	obs [Gauss]	obs-calc [Gauss]			
			[167] I	[167] II	[168]	[104]
${}^6\text{Li }  \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + {}^{87}\text{Rb }  1, 1\rangle$	p	882,02(27)[166]	-0,40	0,02		-0,88
	s	1066,92(27)[166]	0,38	-0,01	1,9	0,04
${}^7\text{Li }  1, 1\rangle + {}^{87}\text{Rb }  1, 1\rangle$	p	389,5(2)[167]	-0,7	0,6		-0,65
	p	447,4(2)[167]	1,8	1,2		0,90
	s	565(1)[167]	-3,8	-5,3		-4,8
	s	649(5)[167]	-1,6	14		-8,8
${}^6\text{Li }  \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + {}^{85}\text{Rb }  2, -2\rangle$	s	315,4(58)[168]			3,3	-9,3
${}^6\text{Li }  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + {}^{85}\text{Rb }  2, -2\rangle$	s	466,4(36)[168]			-0,3	-10,6
${}^6\text{Li }  \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + {}^{85}\text{Rb }  2, 1\rangle$	s	393,9(8)[168]			0,9	-0,23
${}^6\text{Li }  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + {}^{85}\text{Rb }  2, 1\rangle$	s	401,9(8)[168]			-0,6	0,17
${}^6\text{Li }  \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + {}^{85}\text{Rb }  2, -1\rangle$	s	950,5(91)[168]			12,8	11,8
${}^6\text{Li }  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + {}^{85}\text{Rb }  2, -1\rangle$	s	975(10)[168]			13,7	13,0

Abbildung 6.27 zeigt Histogramme der Residuen des analytischen Grundzustandspotentials aus Tabelle 6.31, allerdings nicht nur für die 3400 Linien, die für den Fit verwendet wurden, sondern den gesamten in Kapitel 5.2.1 vorgestellten, aus über 29000 Fluoreszenzlinien bestehenden Datensatz. Hierbei fällt auf, dass die Breite besonders der Verteilung des Hauptisotopologs  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  erstaunlich gering ist, mit einer vollen Breite von  $0,003 \text{ cm}^{-1}$  auf halber Höhe entspricht diese einer Messunsicherheit von nur  $0,0015 \text{ cm}^{-1}$ . Der Grund hierfür dürfte der große Anteil an Stoßsatelliten der stärksten mit nur wenig Doppler-Verschiebung angeregten Progressionen sein. Ein großer Teil der Stoßsatelliten bildet zudem recht kurze Progressionen, in denen aufgrund der geringen Linienanzahl die Wahrscheinlichkeit einer asymmetrischen Verteilung der statistisch gestreuten Messabweichungen deutlich erhöht ist. Da in den Fit der Grundzustandspotentiale nur die Differenzen der Linienfrequenzen innerhalb einer Progression eingehen, sind die Anteile der zu berücksichtigenden Messabweichungen hier deutlich geringer, als zum Beispiel für die angeregten elektronischen Zustände.

Die Verteilungen für die Nebenisotopologe sind, wie zu erwarten, abhängig von ihrer Häufigkeit deutlich breiter und zerklüfteter als die des Hauptisotopologs. Zum einen haben die schwächeren Isotopologe im Fit weniger Gewicht als das Hauptisotopolog und zum anderen ist für die schwächeren Isotopologe auch der Anteil schwächer, in ihrer Frequenz weniger genau bestimmbarer Linien größer. Vor allem für die  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe konnten zudem kaum noch Stoßsatelliten beobachtet werden. Trotzdem aber sind auch diese Verteilungen noch in sich konsistent und haben den Schwerpunkt jeweils bei einer Abweichung nicht sichtbar entfernt von 0. Hieran kann man erkennen, dass ein neuer Fit mit den

gesamten Messdaten wohl keine großen Verbesserungen mehr bringen würde.

Die Standardabweichung für den gesamten Datensatz beträgt  $0,0045 \text{ cm}^{-1}$ , dies gilt auch für das Spline-Potential aus Tabelle 6.29. Dieser Wert ist um den Faktor drei größer, als man wegen der Halbwertsbreite des Histogramms des Hauptisotopologs  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  erwarten würde. Dies dürfte zum einen in den deutlich größeren Breiten der Verteilungen der anderen Isotopologe begründet sein und zum anderen auch dem recht breiten Fuß des Histogramms des Hauptisotopologs. Diese Verteilung entspricht keinesfalls einer Gauß-Glocke, da auch für das Hauptisotopolog viele schwächere Linien mit größerer Unsicherheit beobachtet wurden. Vollständig außerhalb der Darstellungsbereiche der Histogramme liegen nur wenige mit niedrigem Gewicht in den Datensatz aufgenommene Laserlinien, die häufig größtenteils von ungewollt aufgenommenem Streulicht herrühren. Dieses erscheint im Spektrum oft mit einer leicht falschen Frequenz, da das Laserstreulicht räumlich von einem anderen Ort stammt als das Fluoreszenzlicht. Dieses tritt dann in einem anderen Winkel in das Spektrometer ein und legt innerhalb des Interferometers einen im Vergleich zum Fluoreszenzlicht etwas unterschiedlich langen Weg zurück.

Wie gut die Feshbach-Resonanzen von den gekoppelten Potentialen reproduziert werden, ist in Tabelle 6.33 dargestellt. Hier wird das aktuelle Modell auch mit früheren Modellen aus den Arbeiten [167] und [168] verglichen. Die hier in der Spalte „Art“ angegebenen Buchstaben „s“ und „p“ stehen für s- und p-Wellenresonanzen. Hiermit sind die Werte 0 und 1 der Drehimpulsquantenzahl  $l$  gemeint, bei den gebundenen Niveaus entspricht dies den Werten 0 und 1 der Quantenzahl  $N$ . Man kann in der Tabelle gut erkennen, dass auch das aktuelle Modell nicht alle Resonanzen wirklich gut beschreibt, so sind die Abweichungen für die p-Wellenresonanz der Isotopenkombination  ${}^7\text{Li} + {}^{87}\text{Rb}$  bei 447,4 Gauss und die s-Wellenresonanz der gleichen Isotopenkombination bei 565 Gauss fast fünf mal so groß wie die in [167] angegebenen experimentellen Messunsicherheiten. Allerdings ist in der Tabelle 6.33 auch zu erkennen, dass das hier vorgestellte Modell das erste ist, welches überhaupt eine umfassende Beschreibung aller beobachteten Resonanzen bietet.

### Vergleich der Ergebnisse

In Abbildung 6.28 werden die hier vorgestellten analytischen Potentiale aus den Tabellen 6.31 und 6.32 mit den im Internet über die Homepage von Allouche[169] verfügbaren *ab initio* Potentialen aus [133] verglichen. Sowohl für den Grundzustand  $X^1\Sigma^+$ , als auch den Zustand  $a^3\Sigma^+$ , sind jeweils die Differenzen beider Potentiale abgesehen von der durch *ab initio* Arbeiten schwer zu beschreibenden inneren Potentialwand kleiner als die Strichstärke der Abbildung. Erst bei Betrachtung der Differenzen der jeweiligen Potentiale werden die Unterschiede deutlich. Das *ab initio* Potential liegt im Kernabstandsbereich von  $4,8 \text{ \AA}$  teilweise über  $60 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb der Potentialkurve aus Tabelle 6.31, bevor es diese ungefähr im Minimum kreuzt und die Differenz dann steil nach unten abbiegt. Für den Zustand  $a^3\Sigma^+$  sind auch in der Differenz im Bereich um das Potentialminimum und dem gesamten weiteren Potentialverlauf bis zur Asymptote keine nennenswerten Unterschiede zwischen den beiden Potentialen erkennbar. Dies ist allerdings nicht verwunderlich, da das *ab initio* Potential aus [133] für die Vibrationszuordnung der wenigen beobachteten Fluoreszenzlinien verwendet worden ist. Für einen größeren Unterschied der beiden Potentiale im Minimum

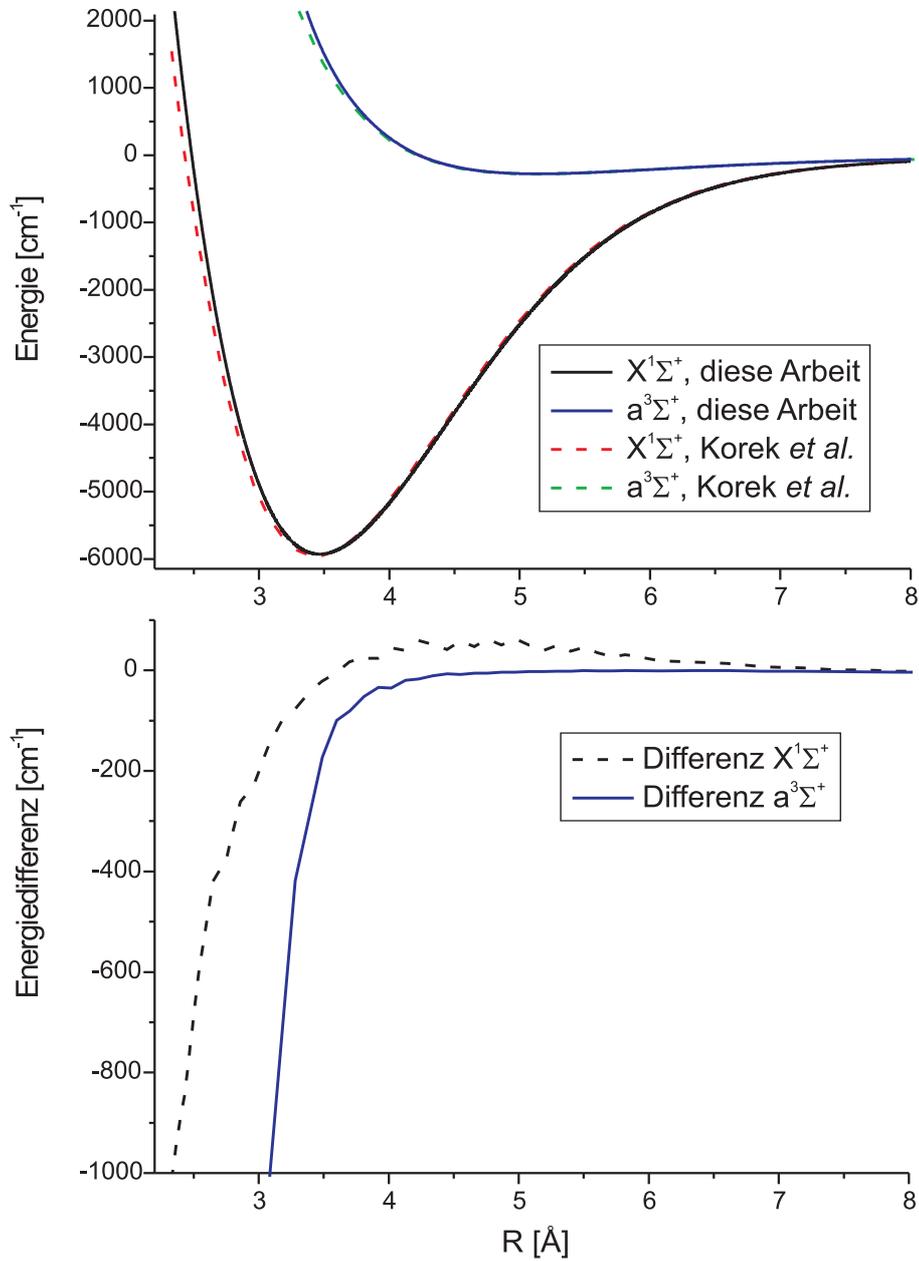


Abbildung 6.28: Die Potentiale der LiRb  $X^1\Sigma^+$  und  $a^3\Sigma^+$  Zustände aus den Tabellen 6.31 und 6.32 verglichen mit den *ab initio* Potentialen aus [133] (oben). Zur Verdeutlichung der Unterschiede sind im unteren Bild zusätzlich die Differenzen zwischen den jeweiligen Potentialen der beiden elektronischen Zustände aufgetragen.

## 6.2. LiRb

Tabelle 6.34: Vergleich der spektroskopischen Konstanten der in dieser Arbeit vorgestellten Potentiale des  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  Grundzustands  $X^1\Sigma^+$  mit den Ergebnissen aus den mir bekannten Arbeiten anderer Wissenschaftler. Bei unseren Ergebnissen sind die Konstanten  $R_e$  und  $D_e$  direkt aus den Potentialen abgelesen, während ich die Konstanten  $\omega_e$  und  $B_e$  durch Dunham-Fits an gerechnete Termenergien bestimmt habe.

Quelle	$D_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [ $\text{\AA}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Spline-P.	5921(5)	3,466	195,209(2)	0,216524(1)
Gekop. P.	5927,9(40)	3,46615(5)	195,216(2)	0,216523(1)
Spekt. [170, 171]			185	
Spektros. [172]		3,46		0,218 ( $B_0$ )
<i>Ab initio</i> [173]	5900	3,45	195	
<i>Ab initio</i> [174]		3,497		
<i>Ab initio</i> [133]	5950	3,43	194	0,220
<i>Ab initio</i> [175]		3,44		
Auswert. [176]	6186,4		185,731	0,20899
<i>Ab initio</i> [177]		3,39	195,18	0,2285
Spektros. [178]			192,96 ( $\Delta G_{1/2}$ )	0,21580(3) ( $B_0$ )
<i>Ab initio</i> [179]	5968	3,428	196,02	0,223
Federk. [180]			195,90	
<i>Ab initio</i> [181]	6002	3,468	196,2	
<i>Ab initio</i> [182]	5917,0	3,490	195,3	0,216

hätte eine andere Vibrationszuordnung gewählt werden müssen, die verfügbaren Messdaten reichen aber nicht aus, um allein auf ihrer Basis eine solche Zuordnung durchzuführen.

Ein Vergleich der wichtigsten spektroskopischen Konstanten des LiRb-Grundzustands  $X^1\Sigma^+$  aus allen mir bekannten Quellen ist in Tabelle 6.34 dargestellt. Für die beiden aus der gemeinsamen Arbeit [104] entnommenen Potentiale habe ich die Konstanten  $\omega_e$  und  $B_e$  jeweils durch anpassen von Dunham-Koeffizienten an mit diesem Potentialen gerechnete Termenergien bestimmt. Man kann hier sehen, dass beide Potentiale bei den miteinander Verknüpften Konstanten  $R_e$  und  $B_e$  im Rahmen der angegebenen Stellen bzw. der angegebenen Genauigkeit sehr gut miteinander übereinstimmen. Nur in der Konstante  $\omega_e$  und der Extrapolation zur Dissoziationsenergie  $D_e$  sind einige Unterschiede erkennbar.

Sehr auffällig ist, dass bei den Konstanten  $\omega_e$  und  $D_e$  die beiden auf spektroskopischen Ergebnissen basierenden Arbeiten [171] und [176] wesentlich größere Abweichungen von unseren Ergebnissen zeigen, als alle verfügbaren *ab initio* Arbeiten. Den Grund hierfür lässt sich im Fall der aus dem Jahr 1930 stammenden Arbeit [171] bei genauerer Betrachtung derselben schnell finden. Die Konstante  $\omega_e$  wurde hier durch Vibrationszuordnung von fünf im Jahr 1928 in [170] veröffentlichten Bandenkopfbeobachtungen des Übergangs  $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$  bestimmt. Diese Bandenköpfe wurden in [171] zu jeweils mehreren Vibrationsniveaus des Grundzustands und des angeregten Zustands zugeordnet. Wenn man die in der aktuellen Arbeit veröffentlichten Potentiale (bezüglich B-Zustand siehe Tabelle 6.37 im folgenden Abschnitt) zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren und Übergangsfrequenzen verwendet, kann man leicht erkennen, dass

die Frequenzen der fünf Bandenköpfe recht gut zu den Übergängen zu den Vibrationsniveaus des B-Zustands passen, die von  $v'' = 0$  im Grundzustand aus die größten Franck-Condon-Faktoren haben. Die von [171] getroffene Zuordnung ist demnach offensichtlich falsch und da alle fünf Bandenköpfe zu  $v'' = 0$  gehören, kann man aus ihnen die Vibrationskonstante des Grundzustands überhaupt nicht ablesen.

In dem 2007 veröffentlichten Artikel [176] wurden aus in einem mir nicht vorliegenden russischen Buch angegebenen Molekülkonstanten ungefähre Potentiale bestimmt, aus diesen dann wieder verfeinerte Molekülkonstanten berechnet wurden. Da es sich bei den Molekülkonstanten um spektroskopisch bestimmte Konstanten handeln soll, lässt sich aufgrund der Ähnlichkeit der Werte vermuten, dass es sich bei der in dem russischen Buch veröffentlichten Konstante  $\omega_e$  um die aus [171] handelt. Dies würde auch die Ungenauigkeiten der anderen in [176] veröffentlichten Konstanten des LiRb Grundzustands erklären.

In der Arbeit [172] aus dem Jahr 1972 wurde am Molekülstrahl mittels Radiofrequenzspektroskopie der Stark-Effekt des Niveaus ( $v'' = 0, J'' = 1$ ) untersucht. Um aus den Ergebnissen den Stark-Koeffizienten  $\mu_0^2/B_0$  bestimmen zu können, wurde die Rotationskonstante  $B_0$  benötigt, welche dann mittels einer Extrapolationsregel aus dem Artikel [183] und einer bereits bekannten spektroskopischen Konstante bestimmt wurde. Die Genauigkeit für  $B_0$  wurde hierbei auf 2 % geschätzt. Im Rahmen dieser Genauigkeit stimmt der Wert recht gut mit unserem überein, obwohl es sich bei der bereits bekannten spektroskopischen Konstante wohl nur um den falschen Wert für  $\omega_e$  aus [171] gehandelt haben kann.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Arbeit [178] aus dem Jahr 2011, in der Laserspektroskopie am Molekülstrahl durchgeführt wurde, stimmen ebenfalls gut mit unseren Ergebnissen überein, für die in [178] angegebenen Bandkonstanten kann man aus unseren Dunham-Koeffizienten die Werte  $\Delta G_{1/2} = 192,977(2)$  und  $B_0 = 0,215766(1)$  berechnen.

Von den insgesamt sieben für den LiRb Grundzustand veröffentlichten *ab initio* Arbeiten zeigt, abgesehen von der aller neuesten Arbeit [182], überraschender Weise gerade die früheste Arbeit [173] aus dem Jahr 1986 als Ganzes gesehen die besten Übereinstimmungen mit den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen. Die Dissoziationsenergie  $D_e$  dieser Arbeit weicht nur um 0,4 % von unseren Ergebnissen ab, der Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  um 0,5 % und die Vibrationskonstante sogar nur um 0,1 %. Für einzelne Konstanten gibt es allerdings unter den übrigen *ab initio* Arbeiten noch bessere Übereinstimmungen mit unseren Ergebnissen, zum Beispiel zeigt der im Jahr 2009 veröffentlichte Artikel [177] bei der Vibrationskonstante nur eine Abweichung von 0,015 % und der im Jahr 2014 veröffentlichte Artikel [181] beim Gleichgewichtskernabstand nur eine Abweichung von 0,06 %.

In der theoretischen Arbeit [180] werden Vibrationskonstanten von Molekülen über Zusammenhänge der molekularen Federkonstanten aus kombinierten Vibrationskonstanten anderer Moleküle berechnet. Die Vibrationskonstante  $\omega_e$  des Moleküls LiRb wurde hierbei aus der Kombination der Vibrationskonstanten von LiCs, NaRb und NaCs bestimmt. Mit einer Abweichung von 0,35 % von unserem Ergebnis liegt dieser Wert innerhalb des Genauigkeitsbereichs der *ab initio* Arbeiten.

Mit Ergebnissen für den LiRb  $a^3\Sigma^+$  Zustand sind mir fünf theoretische Arbeiten bekannt, außer unserer keine weitere spektroskopische. Der Vergleich un-

Tabelle 6.35: Die spektroskopischen Konstanten des in Tabelle 6.32 vorgestellten Potentials des  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$   $\text{a}^3\Sigma^+$ -Zustands verglichen mit Konstanten aus den verfügbaren theoretischen Arbeiten.

Quelle	$D_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [ $\text{\AA}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Unsere [104]	277,6(40)	5,140(10)	40,5(4)	0,09767(2)
<i>Ab initio</i> [133]	272	5,126	41,2	0,100
<i>Ab initio</i> [177]		5,00	45,5	0,1049
<i>Ab initio</i> [179]	276	5,126	40,13	0,098
Federk. [180]			38,74	
<i>Ab initio</i> [182]	282,4	5,141	39,1	0,096

serer spektroskopischen Konstanten mit den theoretischen Arbeiten ist in Tabelle 6.35 dargestellt. Hier erkennt man überraschend gute Übereinstimmungen mit den beiden neuesten, 2012 und 2016 veröffentlichten, relativistisch gerechneten Arbeiten [179] und [182]. Bei [179] liegen die Abweichungen von unseren Ergebnissen für  $\omega_e$  und  $D_e$  im Bereich unserer eigenen Unsicherheiten, bei [182] stimmt der Gleichgewichtskernabstand  $R_e$  auf ein Zehntel unserer Messunsicherheit mit unserem Ergebnis überein.

Die dritte relativistische *ab initio* Arbeit aus dem Jahr 2009 zeigt dagegen keine so gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen, die Konstanten  $R_e$  und  $B_e$  weichen um 2,7 % und 7,4 % ab, die Konstante  $\omega_e$  sogar um 12,3 %.

In [180] wurden dieses Mal für die Berechnung der Konstante  $\omega_e$  des Zustands  $\text{a}^3\Sigma^+$  die entsprechenden Vibrationskonstanten der Moleküle  $\text{Li}_2$ ,  $\text{K}_2$  und  $\text{KRb}$  kombiniert. Dies funktioniert offensichtlich nicht ganz so gut, wie die Berechnung mittels der Konstanten der für die Vibrationskonstante des Grundzustands verwendeten, einander deutlich ähnlicheren Moleküle  $\text{LiCs}$ ,  $\text{NaRb}$  und  $\text{NaCs}$ . Mit einer Abweichung von 4,4 % liegt das Ergebnis von [180] aber trotzdem noch im Genauigkeitsbereich der für den Zustand  $\text{a}^3\Sigma^+$  im Mittel ebenfalls nicht so genauen *ab initio* Arbeiten.

Abbildung 6.29 verdeutlicht, warum zur Berechnung von Übergangsfrequenzen zu angeregten elektronischen Zuständen nur das bei den Potentialfits der angeregten elektronischen Zustände als Energiereferenz verwendete Spline-Potential aus Tabelle 6.29 oder der hieraus berechnete Satz an Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.30 und nicht das analytische Potential aus Tabelle 6.31 verwendet werden sollte. Dargestellt ist jeweils die Energie des Niveaus des Spline-Potentials abzüglich der Niveauenergie des analytischen Potentials für die Isotopologe  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  und  ${}^6\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  jeweils für die Vibrationsniveaus mit  $v'' = 0, 10, 20, 30$  und  $40$  in Abhängigkeit von  $J''$ . Die hier sichtbaren Abweichungen würde man im Rahmen der Messgenauigkeit auch bei gerechneten Übergangsfrequenzen bezüglich den Beobachtungen erhalten, wenn man zur Berechnung das falsche Grundzustandspotential verwendet. Diese Abweichungen sind für das Hauptisotopolog  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  mit maximal  $0,34 \text{ cm}^{-1}$  bei  $v'' = 40$ ,  $J'' = 65$  noch verhältnismäßig klein, aber selbst die minimale Abweichung bei  $v'' = 0$  mit  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  bei  $J'' = 0$  ist schon so groß, wie die erreichte Messunsicherheit für die angeregten elektronischen Zustände.

Man kann gut erkennen, für welche Niveaus die meisten Messdaten vorhanden sind. Für die nicht zu großen  $v''$  und  $J''$  des Hauptisotopologs sind die

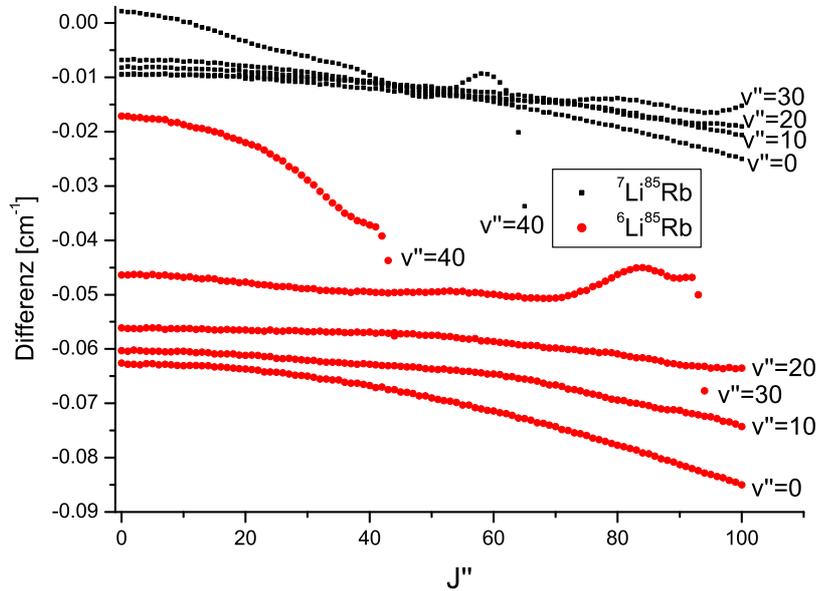


Abbildung 6.29: Vergleich der aus den unterschiedlichen hier vorgestellten Darstellungen des Potentials des LiRb-Grundzustands  $X^1\Sigma^+$  gerechneten Energieniveaus. Dargestellt ist die Differenz zwischen den aus dem Spline-Potential aus Tabelle 6.29 gerechneten Niveaus und den Niveaus des gekoppelten analytischen Potentials aus Tabelle 6.31 für die Isotopologe  ${}^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$  und  ${}^6\text{Li}^{85}\text{Rb}$  jeweils für  $v'' = 0, 10, 20, 30$  und  $40$  in Abhängigkeit von  $J''$ .

Abstände der einzelnen Vibrationsniveaus zueinander durch die Messdaten derart fixiert, dass diese auch im Vergleich der Potentiale nur sehr geringfügig voneinander abweichen. Im Gegensatz dazu sind die Abweichungen der einzelnen Vibrationsniveaus des wesentlich seltener beobachteten Isotopologs  ${}^6\text{Li}^{87}\text{Rb}$  zueinander zum Teil schon genügend groß, als dass man sich Fälle vorstellen könnte, in denen man, wenn man beide Potentiale für die Zuordnungen neuer Linien verwenden würde, für die gleichen Linien jeweils unterschiedliche Zuordnungen treffen könnte.

Tatsächlich für die Zuordnung der meisten Grundzustandslinien verwendet wurde das Spline-Potential aus Tabelle 6.29. Dabei ist gerade dieses Potential wahrscheinlich das zumindest für die großen Abweichungen beim Niveau  ${}^6\text{Li}^{85}\text{Rb}$  hauptverantwortliche Potential. Da beim analytischen Potential aus Tabelle 6.31 eine adiabatische Korrektur mitgefittet worden ist, hier also zusätzliche Freiheitsgrade alleine für die Beschreibung der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe zur Verfügung standen, kann man davon ausgehen, dass diese die entsprechenden Messdaten wesentlich genauer als das Spline-Potential beschreibt. Dies entspricht auch der in [104] erwähnten Tatsache, dass das Hinzufügen der adiabatischen Korrektur zum analytischen Potential die Fehlerquadratsumme des verhältnismäßig kleinen Anteils der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe deutlich reduziert hat. Es ist

somit durchaus nicht ausgeschlossen, in unseren Messdaten Zuordnungsfehler zu finden, die auf der Ungenauigkeit des Spline-Potentials bei den  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologen beruhen.

Im deutlichen nach unten abknicken der Kurven zu  $v'' = 40$  und zu  $v'' = 30$  des Isotopologs  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  nahe der Asymptote spiegelt sich die niedrigere Dissoziationsenergie des Spline-Potentials im Vergleich zum analytischen Potential wider. Die der Übersichtlichkeit willen nicht mit eingezeichneten Kurven der  ${}^{87}\text{Rb}$ -Isotopologe sehen denen ihrer  ${}^{85}\text{Rb}$ -Counterparts ähnlich.

Aus diesem Vergleich zu resümieren bleibt, dass es ein erhebliches Manko dieser Auswertung ist, dass ich das Spline-Potential ohne adiabatische Korrektur aus Tabelle 6.29 für die finale Zuordnung des Großteils der Linien verwendet habe und wir dieses Potential auch für die Berechnung der Termenergien der angeregten elektronischen Zustände verwendet haben. Es bleibt so Raum für signifikante Verbesserungen<sup>19</sup>.

### 6.2.2 Das gekoppelte System $\text{B}^1\Pi\text{--C}^1\Sigma^+$

Bei Auswertung der ersten Beobachtungen des B-Zustands konnten wir schnell erkennen, dass sich die  $f$ -Niveaus gut durch Potentiale und Dunham-Koeffizienten beschreiben lassen, während die  $e$ -Niveaus ausgeprägte lokale Störungen aufweisen. Der Grund hierfür ist sofort ersichtlich, wenn man sich Abbildung 3.11 auf Seite 65 anschaut. Das *ab initio* Potential des C-Zustands berührt das des B-Zustands. Dies passt gut zu unseren Beobachtungen. Die  $e$ -Niveaus des C-Zustands koppeln über Rotationskopplung an die  $e$ -Niveaus des B-Zustands. Da der Zustand  $\text{C}^1\Sigma^+$  keine  $f$ -Niveaus besitzt, kann er die  $f$ -Niveaus auch nicht stören. Weitere potentiell störende Zustände sind nicht in der Nähe.

#### Die ungestörten $f$ -Niveaus des Zustands $\text{B}^1\Pi$

An unserem Artikel über die von uns beobachteten angeregten elektronischen Zustände des Moleküls LiRb [165] fehlt mir eine Beschreibung der beobachteten Niveaus der beiden  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe. Aus diesem Grund habe ich den Satz an Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.36 neu erstellt, um zumindest alle beobachteten  $f$ -Niveaus des B-Zustands gemeinsam beschreiben zu können. Die Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.36 reproduzieren die Energien aller 1446 Beobachtungen von  $f$ -Niveaus<sup>20</sup> mit einer gewichteten Standardabweichung von  $\sigma = 0,82$ , wenn man dafür die Gleichungen 2.4 und 2.72 auf den Seiten 14 und 37 verwendet. Die Energien der 39 Beobachtungen der Niveaus der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe können hierbei durch den einen zusätzlichen Parameter  $v_0$  im Rahmen ihrer Messgenauigkeit beschrieben werden, der Wert dieses Parameters entspricht einer gemeinsamen Verschiebung aller  ${}^6\text{Li}$ -Niveaus um  $-0,02\text{ cm}^{-1}$ . Bei dieser adiabatischen Korrektur handelt es sich nicht alleine um die des B-Zustands, sondern um die Differenz zu der adiabatischen Korrektur des Grundzustands  $\text{X}^1\Sigma^+$  (siehe Abbildung 6.29).

<sup>19</sup>Dieser Tatsache bin ich mir leider erst zu einem späten Zeitpunkt beim Erstellen der finalen Version dieses Textes Jahre nach Veröffentlichung der Artikel [104] und [165] in voller Ausprägung bewusst geworden, zu der ich auch erst die Abbildung 6.29 in ihrer aktuellen Form erstellt habe.

<sup>20</sup>Mehrfachbeobachtungen ein und desselben Niveaus sind hier mitgezählt.

Tabelle 6.36: Dunham-Koeffizienten für die  $f$ -Niveaus des Zustands  $B^1\Pi$  des Moleküls LiRb mit Referenzisotop  ${}^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$  und einer Korrektur  $v_0$  für die  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe. Der Koeffizient  $Y_{00}$  schließt die Energie  $T_e$  mit Referenz zum Potentialminimum des Grundzustands ein. Die auf die freien Felder in der Tabelle gehörenden Koeffizienten werden zur Beschreibung der Messdaten nicht benötigt und wurden daher im Fit auf 0 festgehalten. Die Energieeinheit der Koeffizienten ist  $\text{cm}^{-1}$ .

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2
0	17110,1494	0,173381	$-1,4 \times 10^{-6}$
1	122,068	-0,004061	$-6,535 \times 10^{-8}$
2	-3,286		$-5,58 \times 10^{-8}$
3		$-6,794 \times 10^{-5}$	$1,212 \times 10^{-8}$
4	-0,01679	$1,0093 \times 10^{-5}$	$-1,0457 \times 10^{-9}$
5	0,004186		$4,2497 \times 10^{-11}$
6	-0,00038668	$-1,1929 \times 10^{-7}$	$-6,7081 \times 10^{-13}$
7	$1,82522 \times 10^{-5}$	$1,2534 \times 10^{-8}$	
8	$-4,41319 \times 10^{-7}$	$-6,0799 \times 10^{-10}$	
9	$4,339702 \times 10^{-9}$	$1,478216 \times 10^{-11}$	
10		$-1,456241 \times 10^{-13}$	
$l \downarrow k \rightarrow$	3	4	
0	$-1,322 \times 10^{-11}$		
1		$-8,986 \times 10^{-16}$	
2		$-2,717 \times 10^{-16}$	
3		$1,2975 \times 10^{-16}$	
4		$-1,7244 \times 10^{-17}$	
5		$9,759 \times 10^{-19}$	
6		$-2,04 \times 10^{-20}$	
$v_0$	0,14		

Falls ein Potential für die Beschreibung der  $f$ -Niveaus der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe des B-Zustands benötigt wird, zum Beispiel um Franck-Condon-Faktoren zu berechnen, so kann in guter Näherung das im folgenden Unterabschnitt beschriebenen Potential aus Tabelle 6.37 verwendet werden, wenn auf die berechneten Energien nachträglich die adiabatische Korrektur der Dunham-Koeffizienten aus Tabelle 6.36 angewendet wird.

Der Grund, warum die  $e$ -Niveaus des B-Zustands nicht so einfach beschrieben werden können, wie die  $f$ -Niveaus, und hierfür die im folgenden Unterabschnitt beschriebene Entstörung notwendig ist, ist in Abbildung 6.30 zu erkennen. Hier sind als Residuen eines für die  $f$ -Niveaus gefitteten Spline-Potentials sowohl die  $f$ - als auch die  $e$ -Niveaus der untersten drei Vibrationsniveaus des Referenzisotopologs  ${}^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$  in Abhängigkeit von  $J'$  dargestellt. In den Abweichungen der  $e$ -Niveaus kann man neben einem starken  $\lambda$ -Doubling auch im Band eines jeden Vibrationsniveaus je eine sehr ausgeprägte, sich über weite  $J'$ -Bereiche erstreckende, lokale Störung erkennen. Wie im folgenden Unterabschnitt gezeigt, lassen sich sowohl die lokalen Störungen als auch der größte Teil

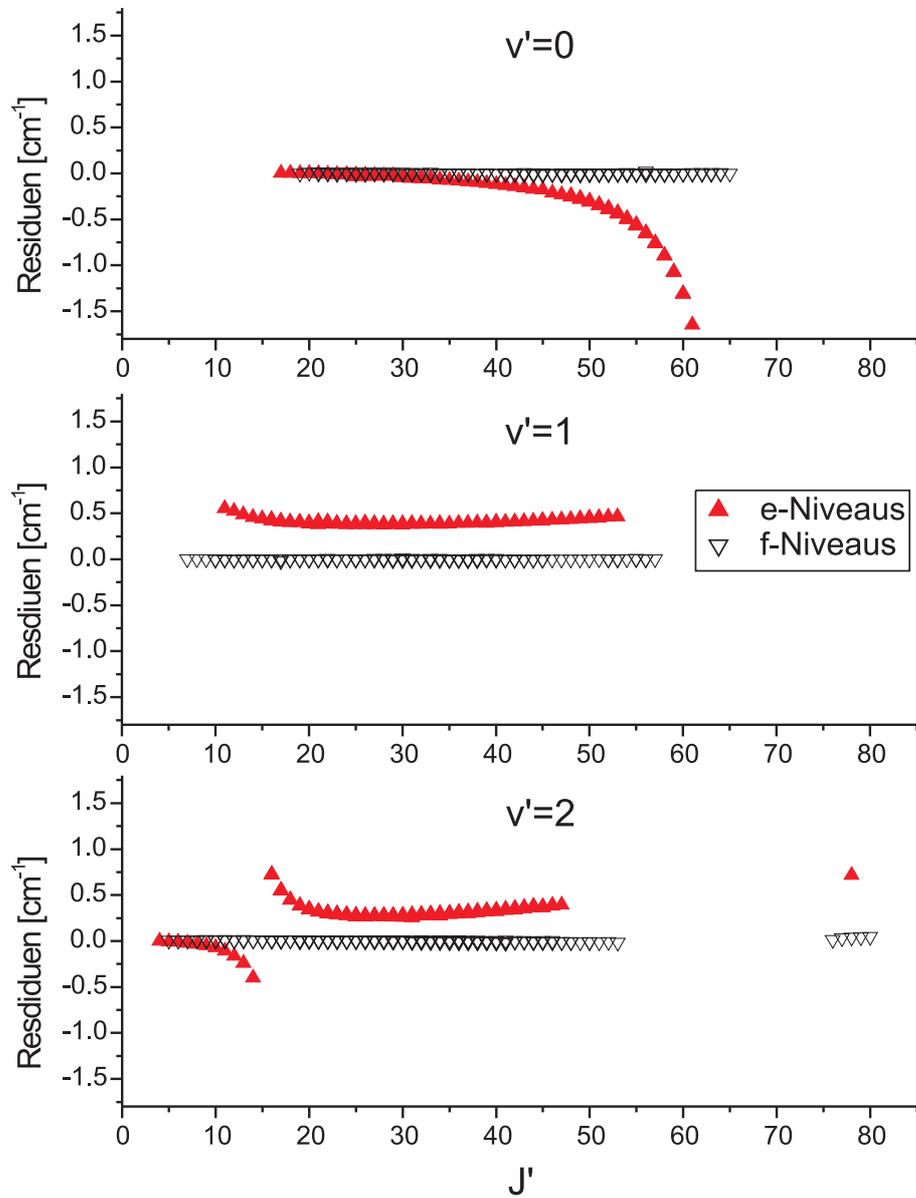


Abbildung 6.30: Die lokalen Störungen in den  $e$ -Niveaus des elektronischen Zustands  $B^1\Pi$  des Moleküls LiRb. Dargestellt sind die untersten drei Vibrationsniveaus des Isotopologs  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  als Residuen eines für die  $f$ -Niveaus durchgeführten

Spline-Potentialfits, gezeigt werden neben den gestörten  $e$ -Niveaus zum Vergleich auch die ungestörten  $f$ -Niveaus.

des restlichen  $\lambda$ -Doublings durch die Rotationskopplung zwischen dem  $B^1\Sigma^+$ - und dem  $C^1\Pi$ -Zustand erklären.

### Die Entstörung der $e$ -Niveaus

Da wir zuerst keine Linien in unseren für das Molekül LiRb aufgenommenen Spektren Übergängen vom Zustand  $C^1\Sigma^+$  zuordnen konnten, stand zu Beginn der Entstörung keinerlei spektroskopische und damit genaue Information über diesen Zustand zur Verfügung. Wie trotzdem ein Potential dieses elektronischen Zustands gewonnen werden konnte, ist in unserem Artikel [165] beschrieben. Demnach wurde zuerst aus dem *ab initio* Potential aus [133] ein Spline-Potential erstellt und dieses dann verschoben, bis die in  $v' = 0$  beobachtete lokale Störung unter Verwendung des  $L$ -Entkopplungsoperators zusammen mit Gleichung (2.75) auf Seite 39 näherungsweise reproduziert werden konnte. Die Kopplungskonstante  $b$  wurde hierbei als  $R$ -unabhängig angenommen und um den Wert 1 herum variiert. Nun wurden die aus dem verschobenen Spline-Potential gerechneten Energien der auf beiden Seiten des Zentrums der lokalen Störung liegenden Rotationsniveaus als Näherungswerte für ungestörte Niveauenergien des C-Zustands verwendet. Dies wurde nun für alle beobachteten lokalen Störungen wiederholt und aus allen auf diese Weise gewonnenen Näherungswerten für Niveauenergien ein verbessertes Spline-Potential des C-Zustands gefittet. Dieses wurde so durchgeführt, dass die Näherungswerte der Niveaus vom Potential möglichst gut reproduziert wurden, ohne dass das Potential dafür noch verschoben werden musste. Da sich hierbei die Form des Potentials und damit auch die Form der Wellenfunktionen verändert hat, ließen sich nun die Störungen nicht mehr so gut reproduzieren wie mit dem nur verschobenen Potential. Dies ließ sich aber durch ein erneutes, aber geringfügigeres Verschieben des Potentials zusammen mit einem erneuten Optimieren der Kopplungskonstante korrigieren. Auf diese Weise ließen sich verbesserte Näherungen für die Niveaus des C-Zustands für einen neuen Potentialfit bestimmen. Nach wenigen solchen Iterationen konnte ein Potential für den C-Zustand gewonnen werden, mit dem die Energien der  $e$ -Niveaus des B-Zustands bis auf kleine Abweichungen reproduziert werden konnten. Diese Abweichungen konnten in den Zentren der lokalen Störungen wenige Zehntel Wellenzahlen erreichen.

Eine genauere Entstörung wurde im Anschluss unter Verwendung der in den Gleichungen (2.11 - 2.15) definierten analytischen Potentialfunktion, der Fourier-Grid-Methode zur Berechnung der Energieeigenwerte und des in Gleichung (2.77) auf Seite 40 angegebenen Hamilton-Operators durchgeführt, wobei jetzt anstelle der Kopplungskonstante  $b$  eine über Gleichung (2.79) definierte Funktion  $b(R)$  verwendet wurde.

Als die Arbeit an dieser Entstörung fast abgeschlossen war, habe ich einen Teil der zur Untersuchung des LiRb-Moleküls aufgenommenen Spektren noch einmal ausgewertet und konnte dabei 14 Progressionen des  $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  Übergangs identifizieren. Bei drei dieser Progressionen handelt sich um Übergänge des bei der Entstörung nicht berücksichtigten Isotopologs  $^6\text{Li}^{85}\text{Rb}$ , die übrigen elf können durch die gekoppelten Potentiale zufriedenstellend beschrieben werden. Dies bestätigt, dass eine realistische Potentialfunktion für den C-Zustand bestimmt werden konnte.

Die aus der Entstörung resultierenden Potentiale des B- und des C-Zustands sind in den Tabellen 6.37 und 6.38 angegeben, die Tabelle 6.39 enthält die Koeffi-

Tabelle 6.37: Für die  ${}^7\text{Li}$ -Isotopologe des Moleküls LiRb gefittetes Potential des Zustands  $\text{B}^1\Pi$ , entnommen der gemeinsam mit Kooperationspartnern erstellten Arbeit [165]. Die Potentialenergie ist gerechnet mit Referenz zum Potentialminimum des Grundzustandspotentials aus Tabelle 6.29 und die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  dienen nur der Extrapolation in den Kernabstandsbereich größer als 8,3 Å und haben daher keinerlei atomphysikalische Bedeutung.

$a_1$	$-1,026115227232884 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$2,148487410508825 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$-3,456145420544969 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-8,737927478249084 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$1,048536336997060 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$6,834904111640075 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$-2,768571196830303 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$a_8$	$1,172928627620955 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$a_9$	$7,380834418218379 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$a_{10}$	$-5,894516862273550 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$
$a_{11}$	$-2,612447143948720 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$
$a_{12}$	$8,879938255020830 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
$a_{13}$	$-1,225876503103164 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$
$a_{14}$	$-5,047287840313534 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$
$a_{15}$	$1,543267760847506 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}$
$a_{16}$	$-2,739929978448340 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$
$a_{17}$	$-4,082569689354768 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}$
$a_{18}$	$5,942439720426982 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}$
$a_{19}$	$-2,662817807619120 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}$
$b$	0,0
$R_m$	3,87510633 Å
$T_m$	17110,4058 $\text{cm}^{-1}$
$R_i$	3,13 Å
$n$	6
$A$	$1,61085098 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$2,2936919 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^n$
$R_a$	8,3 Å
$V_\infty$	18744,46 $\text{cm}^{-1}$
$C_6$	$6,125152 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^6$
$C_8$	$-8,164994 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^8$
Abgeleitete Konstanten:	
$T_e$	17110,406(20) $\text{cm}^{-1}$
$R_e$	3,8751(2) Å

Tabelle 6.38: Bei der Entstörung der  ${}^7\text{Li}$ -Isotopologe des Moleküls LiRb abgeleitetes Potential des Zustands  $C^1\Sigma^+$ , entnommen der gemeinsamen Arbeit [165]. Als Energiereferenz dient das Potentialminimum des Grundzustands, die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  sind keine echten Long-Range-Koeffizienten, da sie nur der Extrapolation ab einem Kernabstand  $> 5,65 \text{ \AA}$  dienen.

$a_1$	$-5,251473684194515 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$2,792797566557991 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$-1,968153793650866 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$-6,113427971154824 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$1,567369234131350 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$a_6$	$2,386063743046278 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$a_7$	$-4,920787505142453 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$a_8$	$-2,908547957673416 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
$a_9$	$4,787990790058841 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$
$b$	$0,10$
$R_m$	$4,28296995 \text{ \AA}$
$T_m$	$17230,5710 \text{ cm}^{-1}$
$R_i$	$3,46 \text{ \AA}$
$n$	$8$
$A$	$1,69306923 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$3,2368109 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^n$
$R_a$	$5,65 \text{ \AA}$
$V_\infty$	$20831,56 \text{ cm}^{-1}$
$C_6$	$1,564059 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$C_8$	$-2,628428 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
Abgeleitete Konstanten:	
$T_e$	$17230,571(100) \text{ cm}^{-1}$
$R_e$	$4,2834(100) \text{ \AA}$

Tabelle 6.39: Parameter für die Kopplungsfunktion  $b(R)$  zwischen den elektronischen Zuständen  $B^1\Pi$  und  $C^1\Sigma^+$  des Moleküls LiRb, sowie  $\lambda$ -Doubling-Parameter für den Zustand  $B^1\Pi$  zur Berücksichtigung der Ankopplung weiterer, entfernter elektronischer Zustände. Die Daten sind entnommen der gemeinsamen Arbeit [165].

$b_0$	$0,972794$
$b_1$	$1,733519 \text{ \AA}^{-1}$
$b_2$	$-0,389558 \text{ \AA}^{-2}$
$b_\infty$	$0,0$
$R_c$	$4,0 \text{ \AA}$
$R_s$	$6,0 \text{ \AA}$
$\epsilon$	$0,5 \text{ \AA}^{-1}$
$\eta_e$	$7,224 \times 10^{-4}$
$\eta_f$	$5,961 \times 10^{-4}$

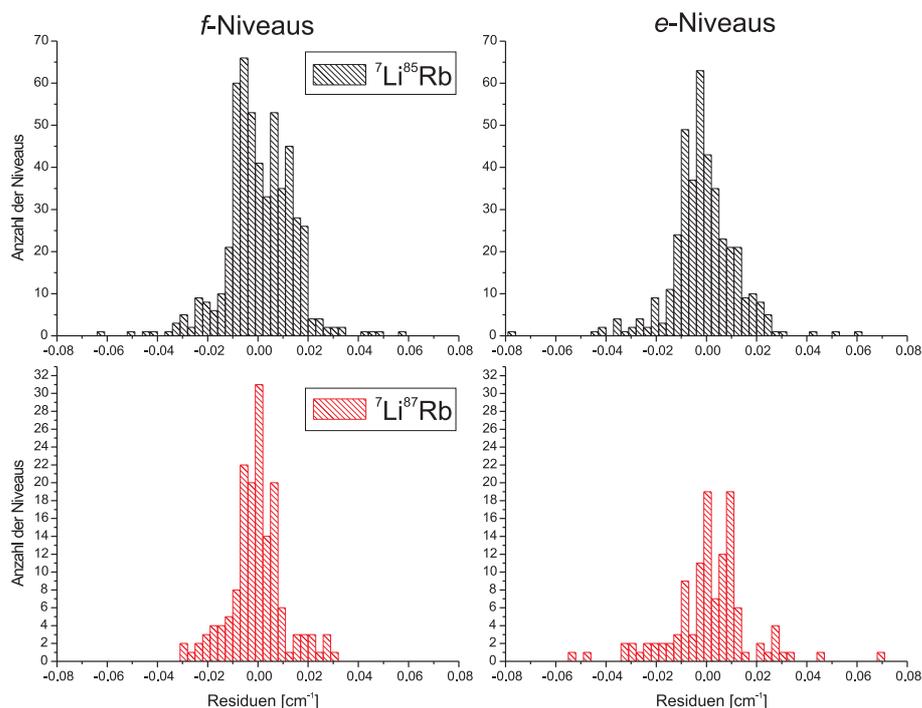


Abbildung 6.31: Die Residuen der gekoppelten Potentiale aus den Tabellen 6.37 und 6.38 des Systems  $B^1\Pi-C^1\Sigma^+$  des Moleküls LiRb dargestellt als Histogramme unterteilt nach den beiden berücksichtigten Isotopologen  ${}^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$  und  ${}^7\text{Li}^{87}\text{Rb}$  und in  $e$ - und  $f$ -Niveaus.

zienten der Kopplungsfunktion  $b(R)$ . Ebenfalls in der Tabelle 6.39 enthalten sind zwei  $\lambda$ -Doubling-Koeffizienten für den B-Zustand, die Einflüssen weiterer elektronischer Zustände Rechnung tragen sollen. Da beide Koeffizienten das gleiche Vorzeichen und die gleiche Größenordnung haben, beschreiben diese Koeffizienten weniger ein  $\lambda$ -Doubling als eine allgemeine Korrektur zur Rotationsenergie. Um die Energien des gekoppelten Systems richtig reproduzieren zu können, müssen neben dem Kopplungsoperator auch diese beiden Koeffizienten unter Anwendung von Gleichung (2.66) auf Seite 36 berücksichtigt werden.

Die Potentiale des gekoppelten Systems beschreiben alle 1441 beobachteten Niveaus des B-Zustands, einschließlich 246 im Kapitel 5.2.3 nicht erwähnte Niveaus aus [178], mit einer gewichteten Standardabweichung von  $\sigma = 1,20$ . Die Tatsache, dass nur ein  $\sigma$  größer als 1,0 erreicht werden konnte, zeigt, dass diese Beschreibung des gekoppelten Systems nicht ganz die Messgenauigkeit der einzelnen Niveaus erreicht hat. Dies wird noch zusätzlich verdeutlicht in Abbildung 6.31, in der die Residuen unserer 1195 eigenen Niveaus als Histogramme unterteilt nach den Isotopologen  ${}^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$  und  ${}^7\text{Li}^{87}\text{Rb}$  und in  $e$ - und  $f$ -Niveaus dargestellt sind. Diese Histogramme sehen bei weitem nicht so glatt, zentriert und symmetrisch aus wie die Histogramme der Residuen der starken Isotopologe im Grundzustandspotential in Abbildung 6.27 auf Seite 206, obwohl ich die Spaltenbreite in Abbildung 6.31 entsprechend der geringeren Messgenauigkeit der Niveaus des angeregten elektronischen Zustands vergrößert habe. In Ab-

bildung 6.31 ist zu erkennen, dass selbst die ungestörten  $f$ -Niveaus durch das Potential des B-Zustands nicht ganz optimal beschrieben werden.

Abbildung 6.32 zeigt zur genaueren Betrachtung des Erfolgs der Entstörung der  $e$ -Niveaus noch einmal ein Bild ähnlich der Abbildung 6.30. Hier sind wieder die Residuen der untersten drei Vibrationsniveaus des Referenzisotopologs  ${}^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$  in Abhängigkeit von  $J'$  dargestellt. Im Gegensatz zu Abbildung 6.30 zeigt Abbildung 6.32 keinen Vergleich der Residuen der  $e$ - und der  $f$ -Niveaus mehr, sondern ein Vorher-Nachher-Bild mit einem Vergleich der Residuen mit und ohne Kopplung gerechnet. Hier kann man gut erkennen, dass die Störungen im Wesentlichen reproduziert werden, aber kleine Restabweichungen doch in einigen Fällen (hier in den unteren beiden Teildiagrammen für  $v' = 1$  und  $v' = 2$  erkennbar) bleiben. Besonders am untersten Teilbild zu  $v' = 2$  kann man erkennen, dass die Position dieser lokalen Störung durch die beiden Potentiale nicht im Rahmen der Messgenauigkeit präzise getroffen wird. Im Bereich beider Äste der Antikreuzung ist der Wert für *obs-calc* negativ, die aus den gekoppelten Potentialen berechneten Termenergien sind im Zentrum der lokalen Störung etwas zu groß. Sowohl die Energien des bei kleineren  $J'$  liegenden nach unten zeigenden Astes als auch die des bei größeren  $J'$  liegenden nach oben zeigenden Astes müssen demnach niedriger sein. Somit müssen die Abweichungen des nach unten zeigenden Astes stärker als berechnet und die des nach oben zeigenden Astes schwächer als berechnet sein, die lokale Störung liegt also tatsächlich bei einem etwas kleineren Wert auf der  $J'$ -Achse, als von den gekoppelten Potentialen vorhergesagt. Wie man an der Amplitude der Abweichung erkennen kann, ist der Betrag dieser Verschiebung kleiner als  $\Delta J = 1$ . Wie man an der leichten Asymmetrie dieser Abweichung erkennen kann, überschreiten auch die Abweichungen bei der Stärke der Kopplung die Messgenauigkeit.

Eine mögliche Begründung, warum hier kein  $\sigma$  kleiner als 1,0 erreicht werden konnte, liefert die *ab initio* Arbeit [179], in der bezüglich der elektrostatischen Kopplung diabatische Potentialkurven berechnet wurden. Die dort vorgestellten diabatischen Potentialkurven des B- und des D-Zustandes kreuzen einander, der B- und der D-Zustand haben also eine vermiedene Kreuzung. Diese vermiedene Kreuzung muss auch für die zu erwartende elektrostatische Kopplung recht stark vermieden sein, der Abstand dieser beiden Potentiale beträgt über den gesamten relevanten Kernabstandsbereich immer über  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Gegen die Aussagekräftigkeit der Ergebnisse aus [179] spricht allerdings, dass die dort vorgestellten Potentialkurven nicht besonders genau zu sein scheinen. Diese sehen bei weitem nicht so glatt aus, wie man es von diabatischen Potentialkurven erwarten können sollte. Auch eine nur über weite Kernabstandsbereiche bestehende starke Kopplung der beiden Potentiale würde aber schon die Potentialformen der beiden elektronischen Zustände erklären, die sich nicht so ohne weiteres mit der verwendeten analytischen Potentialfunktion im Rahmen der Messgenauigkeit beschreiben lassen. Auch könnte die Kopplungsfunktion  $b(R)$  aufgrund der zu erwartenden, vom Kernabstand abhängigen elektronischen Konfigurationsänderung eine kompliziertere  $R$ -Abhängigkeit haben, als sich mit drei Koeffizienten  $b_i$  realisieren lässt.

Die gekoppelten Potentiale aus den Tabellen 6.37 und 6.38 zusammen mit ihrer Kopplungsfunktion aus Tabelle 6.39 sind in Abbildung 6.33 dargestellt. Die Potentialkurven des B- und des C-Zustands kreuzen sich zweimal, bei  $4,2 \text{ \AA}$  und bei  $5,0 \text{ \AA}$ . Hieraus lässt sich die beobachtete starke Kopplung der beiden elektronischen Zustände erklären. Die Kopplungsfunktion  $b(R)$  zeigt eine star-

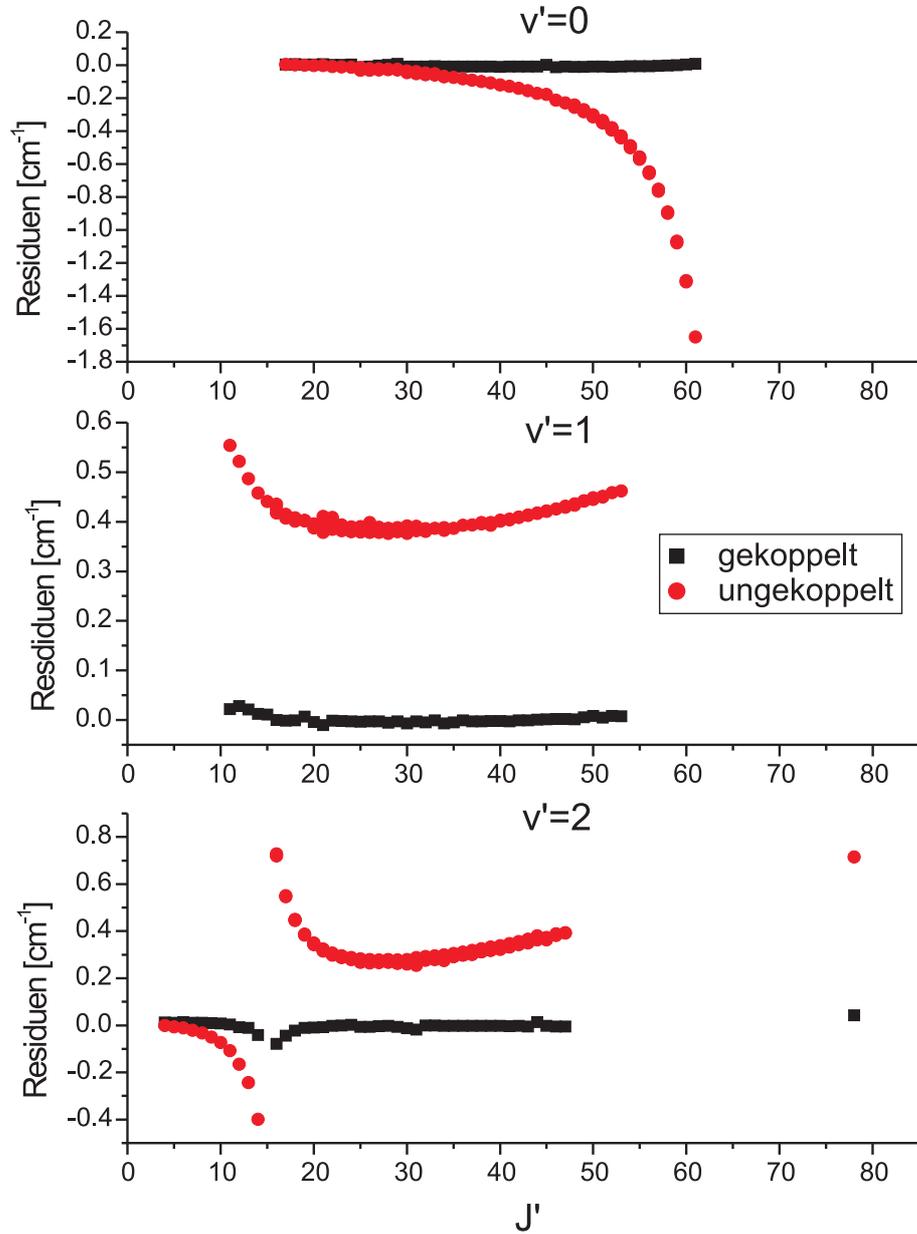


Abbildung 6.32: Vergleich der in Abbildung 6.30 dargestellten Residuen eines Spline-Potentialfits der  $f$ -Niveaus mit den entsprechenden Residuen des Fits der gekoppelten Potentiale aus den Tabellen 6.37 und 6.38. Dargestellt sind jeweils die Residuen der  $e$ -Niveaus der untersten drei Vibrationsniveaus des Hauptisotopologs  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  in Abhängigkeit von  $J'$ .

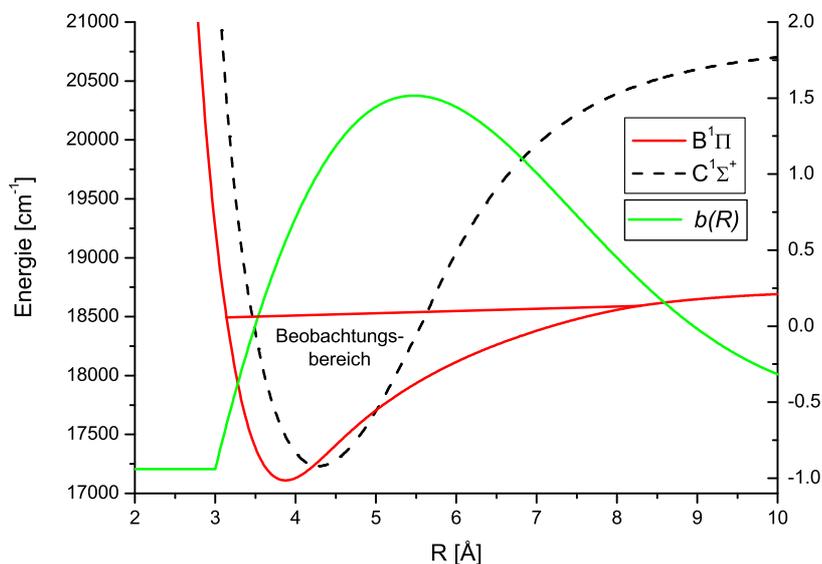


Abbildung 6.33: Die gekoppelten Potentiale des  $B^1\Pi$ - und des  $C^1\Sigma^+$ -Zustands des Moleküls LiRb zusammen mit ihrer Kopplungsfunktion  $b(R)$ .

ke  $R$ -Abhängigkeit, in der hier sichtbaren Form ist dies allerdings noch nichts ungewöhnliches und kein Hinweis auf eine vermiedene Kreuzung zwischen dem B- und dem D-Zustand<sup>21</sup>. Die maximale Amplitude der Kopplungsfunktion entspricht mit 1,5 ungefähr dem Wert von  $\sqrt{2}$ , den man gemäß Gleichung (2.63) auf Seite 35 für die Kopplung mit p-Elektronen erwarten würde.

Die Kopplungsfunktion wurde bei Kernabständen kleiner als 3 Å außerhalb des durch die Messdaten beschriebenen Bereiches auf einem Wert von ca.  $-1$  konstant gehalten, um eine aus einer unzulässigen Extrapolation der einfachen analytischen Funktion herrührende extreme Amplitude zu verhindern. Solch eine extreme Amplitude, die es hier in Richtung  $-\infty$  gegeben hätte, hätte einen verfälschenden Einfluss auf die berechneten Energieeigenwerte gehabt, da die Wellenfunktionen in diese Kernabstandsbereiche noch mit zwar sehr kleinen, aber doch noch endlichen Restamplituden hineinreichen.

### Vergleich der Ergebnisse

Abbildung 6.34 zeigt den Vergleich unserer gekoppelten Potentiale mit den im Internet verfügbaren[169] *ab initio* Potentialen der LiRb B- und C-Zustände aus [133]. Wie man unschwer erkennen kann, sind die Abweichungen der theoretischen von den experimentellen Potentialen für beide elektronischen Zustände in Amplitude und Form sehr ähnlich. Dies scheint eine geläufige Hypothese zu bestätigen, nach der man die Vorhersagekraft von *ab initio* Potentialen für

<sup>21</sup>Vergleiche auch die Kopplungsfunktionen der gekoppelten Systeme des  $Sr_2$ -Moleküls, Abbildung 6.12 auf Seite 154 und Abbildung 6.24 auf Seite 192.

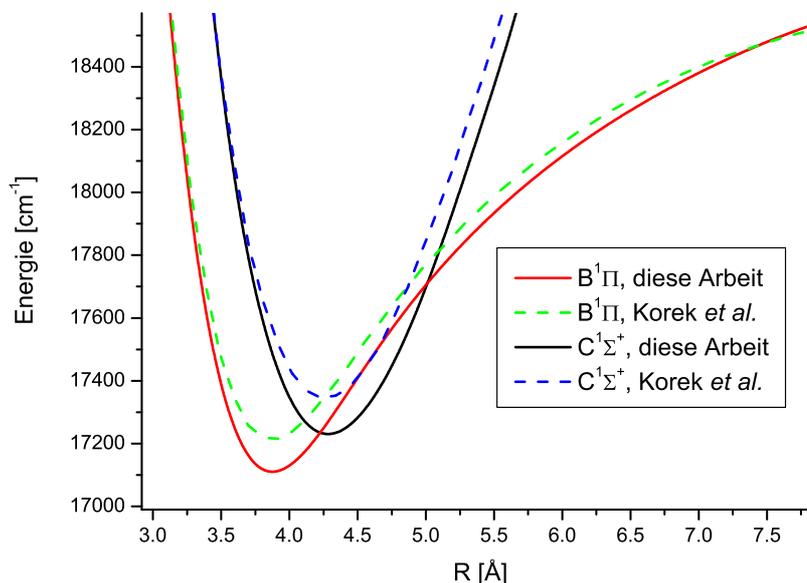


Abbildung 6.34: Vergleich der gekoppelten Potentiale des LiRb B<sup>1</sup>Π-C<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> Systems mit den entsprechenden Potentialen aus der *ab initio* Arbeit [133].

spektroskopisch noch unbekannte elektronische Zustände verbessern kann, wenn man zu ihnen die bei bekannten elektronischen Zuständen des gleichen Moleküls beobachtete Differenz zwischen einem aus spektroskopischen Daten gewonnen Potential und dem entsprechenden *ab initio* Potential der gleichen Arbeit addiert. Allerdings gibt es für diese These auch zahlreiche Gegenbeispiele, siehe beispielsweise die zum Molekül Sr<sub>2</sub> durchgeführten Potentialvergleiche mit den dort verfügbaren *ab initio* Arbeiten (Abschnitt 6.1). Sicherlich hängt die Anwendbarkeit der Hypothese sehr stark davon ab, welche Methode im Zuge der *ab initio* Arbeiten für die Berechnung der Potentiale verwendet wurde, und vor allem, ob die verwendeten Basissätze vergleichbar sind. Dies ist wahrscheinlich der Fall, wenn der bekannte und der unbekannte elektronische Zustand jeweils an der gleichen oder einer vergleichbaren Asymptote liegen, bzw. jeweils Elektronen mit den gleichen Bahndrehimpulsen  $l$  involviert sind. Zum Beispiel wird es wesentlich schwieriger, bei *ab initio* Rechnungen genaue Ergebnisse zu erhalten, wenn Elektronen mit einem Bahndrehimpuls  $l \geq 2$  beteiligt sind (siehe Potentialvergleiche zu den an einer <sup>1</sup>D-Asymptote liegenden Sr<sub>2</sub> 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>- und 1<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>-Zuständen). Sowohl der LiRb B-, als auch der C- und der D-Zustand konvergieren zu einer <sup>2</sup>P-Asymptote, so dass bei allen drei elektronischen Zuständen jeweils ein s-Elektron des einen Atoms und ein p-Elektron des anderen Atoms beteiligt sind. Dies dürfte der Grund sein für die in den Abbildungen in diesem Abschnitt beobachtbare gute Anwendbarkeit der Hypothese.

Einen Vergleich unserer spektroskopischen Konstanten mit allen mir bekannten Ergebnissen anderer Arbeiten habe ich für den B-Zustand in Tabelle

Tabelle 6.40: Vergleich der spektroskopischen Konstanten des elektronischen Zustands B<sup>1</sup>II des Moleküls <sup>7</sup>Li<sup>85</sup>Rb mit denen der Arbeiten anderer Autoren.

Quelle	$T_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$R_e$ [Å]	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_e$ [cm <sup>-1</sup> ]
Unsere	17110,406(20)	3,8751(2)	122,068(6)	0,173381(9)
Spekt. [170, 171]	17500 ( $T_{00}$ )		81	
<i>Ab initio</i> [133]	17205	3,813	140,5	0,179
<i>Ab initio</i> [177]	17315	3,82	121,06	0,1798
Spektroskop. [178]	17073,07 ( $T_{00}$ )		115,45 ( $\Delta G_{1/2}$ )	0,17146(4) ( $B_0$ )
<i>Ab initio</i> [179]	17245	3,873	116,12	0,175

6.40 zusammengestellt. Bei unseren Ergebnissen stammen die spektroskopischen Konstanten  $T_e$  und  $R_e$  von dem Potential aus Tabelle 6.37, während ich die Konstanten  $\omega_e$  und  $B_e$  dem Dunham-Koeffizienten-Satz entnommen habe, aus dem ich Tabelle 6.36 erstellt habe<sup>22</sup>.

Die in der Tabelle 6.40 sichtbaren großen Abweichungen der spektroskopischen Konstanten aus [170, 171] beruhen auf der bereits bezüglich des Vergleichs der spektroskopischen Konstanten des Grundzustands X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> in Kapitel 6.2.1 erwähnten von [171] durchgeführten falschen Zuordnung der von [170] beobachteten Bandenköpfe (siehe Text zu Tabelle 6.34 auf Seite 210). Hätte man die fünf von [170] beobachteten Bandenköpfe richtig zu einem gemeinsamen Niveau des Grundzustands und verschiedenen benachbarten Vibrationsniveaus des B-Zustands zugeordnet, hätte man aus den Ergebnissen von [170] den wesentlich besseren Wert für die Vibrationskonstante von  $\omega_e \approx 119$  cm<sup>-1</sup> ableiten können<sup>23</sup>. Da man mit dem Wissen der damaligen Zeit zwar das gemeinsame Grundzustandsniveau  $v'' = 0$  hätte annehmen können, aber nicht wissen konnte, dass der energetisch niedrigste der beobachteten Bandenköpfe zum Niveau  $v' = 1$  des B-Zustands zugeordnet werden muss, hätte man über die richtige relative Zuordnung für die Termenergie den im Vergleich zum Wert von [171] ebenfalls wesentlich besser zu unserem Ergebnis passenden Wert  $T_{00} \lesssim 17192$  cm<sup>-1</sup> bestimmen können.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Arbeit [178] passen wie beim Grundzustand X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> wieder gut zu unseren Ergebnissen, aus den hier vorgestellten Dunham-Koeffizienten kann man die Werte  $T_{00} = 17073,095(7)$  cm<sup>-1</sup>,  $\Delta G_{1/2} = 115,44(1)$  cm<sup>-1</sup> und  $B_0 = 0,171343(9)$  cm<sup>-1</sup> berechnen. Die Werte für  $\Delta G_{1/2}$  stimmen sehr gut überein, der in [178] ohne Unsicherheit angegebene Zahlenwert liegt im 1σ-Bereich unserer Unsicherheit, nur die Konstanten  $B_0$  passen nicht ganz so gut zusammen, unser präziserer Wert liegt aber noch im 3σ-Bereich der von [178] angegebenen Unsicherheit. Diese leichten Unterschiede in den Zahlenwerten lassen sich sicherlich damit begründen, dass in [178] bei den Rotationskonstanten nur  $B_v$  und  $D_v$ , also Terme bis  $(J * (J + 1) - 1)^2$ , gefittet wurden, während wir auch Terme höherer Ordnung berücksichtigt ha-

<sup>22</sup>Die Zahlenwerte weichen etwas von denen in Tabelle 6.36 ab, da ich bei der Erstellung der Tabelle 6.36 die Anzahl der Nachkommastellen mit dem in Kapitel 2.2 beschriebenen Rundungsverfahren minimiert habe.

<sup>23</sup>An die Energien der Bandenköpfe aus [170] lässt sich gut ein in  $(v + \frac{1}{2})$  quadratisches Polynom anfitzen. Damit sollte man ein gemeinsames Niveau, bei dem es sich aufgrund dessen größter thermischen Besetzung um das Grundzustandsniveau  $v'' = 0$  handelt dürfte, als wahrscheinlich annehmen.

Tabelle 6.41: Die spektroskopischen Konstanten des  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$   $\text{C}^1\Sigma^+$ -Zustands verglichen mit den Konstanten aus den theoretischen Arbeiten.

Quelle	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [ $\text{\AA}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Unsere	17230,571(100)	4,2834(100)	113,49(14)	0,14198(5)
<i>Ab initio</i> [133]	17348	4,257	113,0	0,144
<i>Ab initio</i> [177]	17468	4,21	114,34	0,1475
<i>Ab initio</i> [179]	17382	4,243	114,24	0,145

ben, ich in meinen Dunham-Koeffizienten in Tabelle 6.36 beispielsweise Terme bis  $(J * (J + 1) - 1)^4$ . Durch die Vernachlässigung der Koeffizienten dritter und vierter Ordnung erscheint die Rotationskonstante in den Ergebnissen von [178] größer als bei uns.

Die Übereinstimmungen der drei *ab initio* Arbeiten mit unseren Ergebnissen zeigen ein deutlich durchwacheneres Bild als bei den beiden elektronischen Zuständen der Grundzustandsasymptote. Bei der Energie  $T_e$  zeigt die Arbeit [133] von allen *ab initio* Arbeiten mit einer Abweichung von nur  $95 \text{ cm}^{-1}$  die beste Übereinstimmung, dafür aber bei der Vibrationskonstante  $\omega_e$  mit einer Abweichung von 15 % von allen *ab initio* Arbeiten den weitaus größten Unterschied zu unseren Ergebnissen. Arbeit [177] wiederum zeigt bei der Vibrationskonstante mit einer Abweichung von weniger als 1 % von allen *ab initio* Arbeiten das beste Ergebnis, während die gleiche Arbeit bei den Konstanten  $T_e$  und  $B_e$  mit Abweichungen von  $195 \text{ cm}^{-1}$  und 4 % von allen *ab initio* Arbeiten das schlechteste Resultat zeigt. Für den elektronischen Zustand  $\text{B}^1\Pi$  stimmen die spektroskopischen Konstanten aus der *ab initio* Arbeit [179] wie schon für den Zustand  $\text{a}^3\Sigma^+$  insgesamt am besten mit unseren Konstanten überein, bei den beiden miteinander eng verknüpften Konstanten  $R_e$  und  $B_e$  zeigt diese Arbeit mit nur 0,05 % und 1 % von allen die kleinsten Abweichungen und bildet bei den Konstanten  $T_e$  und  $\omega_e$  mit Abweichungen von  $135 \text{ cm}^{-1}$  und 5 % das Mittelfeld.

Für den Zustand  $\text{C}^1\Sigma^+$  sind mir keine anderen spektroskopischen Ergebnisse bekannt und so kann hier nur ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den drei der sechs *ab initio* Arbeiten gezeigt werden, die Ergebnisse für angeregte elektronische Zustände veröffentlicht haben. Unsere spektroskopischen Konstanten  $\omega_e$  und  $B_e$  habe ich wie schon für den Zustand  $\text{a}^3\Sigma^+$  durch anpassen von Dunham-Koeffizienten an aus dem Potential aus Tabelle 6.38 gerechnete Termenergien bestimmt. Von den drei *ab initio* Arbeiten zeigt für den Zustand  $\text{C}^1\Sigma^+$  zur Abwechslung einmal die Arbeit [133] mit Abweichungen von nur  $117 \text{ cm}^{-1}$  bei der Konstante  $T_e$  und im Durchschnitt weniger als 1 % bei den übrigen Konstanten insgesamt von allen drei Arbeiten die beste Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen, während die neun Jahre später vom gleichen Autor zusammen mit neuen Koautoren veröffentlichte Arbeit [177] hier mit Abweichungen von  $237 \text{ cm}^{-1}$  bei  $T_e$  und zwischen einem und vier Prozent bei den übrigen Konstanten insgesamt die größten Abweichungen zeigt. Trotzdem kann man aber sagen, dass für den Zustand  $\text{C}^1\Sigma^+$  alle drei Arbeiten recht gute Übereinstimmungen mit unseren Ergebnissen zeigen.

Beim Vergleich der Konstanten  $T_e$  aus den Tabellen 6.40 und 6.41 lässt sich feststellen, dass die energetische Reihenfolge aller drei *ab initio* Potentiale für

Tabelle 6.42: Dunham-Koeffizienten für den Zustand  $D^1\Pi$  des Moleküls LiRb, einschließlich eines Koeffizienten  $v_0$  für die adiabatische Korrektur zur Beschreibung der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe und Koeffizienten  $q_0$  und  $q_J$  zur Beschreibung des  $\lambda$ -Doublings. Das Referenzisotopolog ist  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  und der Energiereferenzpunkt das Minimum des Grundzustandspotentials, alle Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ .

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2
0	19089,5412	0,153557	$-1,0011 \times 10^{-6}$
1	120,176	-0,0009778	$-2,835 \times 10^{-8}$
2	-0,8029	$-9,15 \times 10^{-5}$	
3	-0,04726		$-2,711 \times 10^{-10}$
4		$2,417 \times 10^{-7}$	
5	0,0001815		
6	$-1,561 \times 10^{-5}$	$-5,468 \times 10^{-9}$	
7	$3,095 \times 10^{-7}$	$2,933 \times 10^{-10}$	

---

$l \downarrow k \rightarrow$	3	4
0	$7,82 \times 10^{-12}$	$-1,732 \times 10^{-16}$
1	$-9,75 \times 10^{-13}$	
2		
3		$-1,901 \times 10^{-18}$

---

$v_0 = 1,36; q_0 = 9,53 \times 10^{-05}; q_J = -3,39 \times 10^{-09}$

beide elektronischen Zustände gleich ist und auch die Abstände der *ab initio* Potentiale zueinander weichen im Vergleich der elektronischen Zustände nur um wenige Wellenzahlen voneinander ab. Das gleiche fällt auch im Vergleich der beiden Tabellen mit der im nächsten Abschnitt zum Zustand  $D^1\Pi$  gezeigten Vergleichstabelle 6.44 auf. Die bereits bei Betrachtung der Vergleichsabbildungen für die *ab initio* Arbeit getroffene Feststellung, dass die wesentlichen energetischen Abweichungen von unseren spektroskopischen Ergebnissen für alle drei elektronischen Zustände  $B^1\Pi$ ,  $C^1\Sigma^+$  und  $D^1\Pi$  gleich sind, lässt sich offensichtlich auch auf die relativistisch gerechneten Arbeiten [177] und [179] übertragen.

### 6.2.3 Das gekoppelte System $D^1\Pi$ – $d^3\Pi$

#### Der $D^1\Pi$ -Zustand

Die in der gemeinsam mit unseren Kooperationspartnern erstellten Arbeit [165] vorgestellte Beschreibung des Zustands  $D^1\Pi$  schließt nicht den vollständigen für diesen elektronischen Zustand verfügbaren Datensatz mit ein. Es fehlen die  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe und auch eine größere Zahl an Progressionen des D-Zustands, die ich bei der nachträglichen Auswertung zuordnen konnte. Aus diesem Grund habe ich mich entschlossen, den in Tabelle 6.42 dargestellten Dunham-Koeffizientensatz zur Beschreibung möglichst vieler Niveaus neu zu erstellen. Dieser enthält neben den reinen Dunham-Koeffizienten eine aus dem  $q_0$ - und dem  $q_J$ -Koeffizienten bestehende Beschreibung des  $\lambda$ -Doublings und auch eine adiabatische Korrektur über  $v_0$ . Obwohl nach [165] die Anzahl der Niveaus der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe nicht ausreicht, um eine adiabatische Korrektur zu bestimmen, war hier nur ein ein-

zelter zusätzlicher Parameter notwendig, um 26 der 30 beobachteten Niveaus der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe im Rahmen ihrer Messgenauigkeit zu beschreiben.

Erstellt habe ich diese Dunham-Koeffizienten in einem iterativen Verfahren, in dem ich zwischen den einzelnen linearen Fititerationen, von denen zur Bestimmung der optimalen Koeffizientenauswahl schon so einige notwendig sind, immer wieder einzelne Ausreißer durch eine künstliche Erhöhung ihrer Unsicherheit um  $9\text{ cm}^{-1}$  mit ihrem Gewicht aus dem Fit herausgenommen habe. Gleichzeitig habe ich auch immer wieder bereits entfernte Niveaus, die in der aktuellen Iteration nun gut beschrieben wurden, durch zurücksetzen der Unsicherheit auf die Messunsicherheit erneut mit in den Fit hinein genommen. Diese ständige Überarbeitung des Fitdatensatzes war notwendig, da bei diesem elektronischen Zustand sowohl die  $e$ - als auch die  $f$ -Niveaus signifikant gestört sind und eine präzise Beschreibung der großen Masse an Niveaus sonst nicht möglich gewesen wäre. Begonnen habe ich bei der iterativen Variation der berücksichtigten Niveaus mit einem Datensatz, indem die gleichen Niveaus wie in dem Datensatz aus dem Online-Material von unserem Artikel [165] herausgenommen waren. In dem nach Konvergenz endgültigen Datensatz sind 46 der 1051 beobachteten Niveaus mit einer künstlich erhöhten Unsicherheit aus dem Fit herausgenommen. Diese zeigen Abweichungen von größer oder gleich  $0,04\text{ cm}^{-1}$ , der vierfachen Messunsicherheit der Niveaus von  $0,01\text{ cm}^{-1}$ . Der Datensatz wird von den Dunham-Koeffizienten aus Tabelle 6.42 mit einer gewichteten Standardabweichung von  $\sigma = 0,91$  beschrieben.

Die Tatsache, dass mit Hilfe von Dunham-Koeffizienten eine Beschreibung mit einem  $\sigma = 0,91$  möglich ist, während mit dem Spline-Potential in [165] nur ein  $\sigma = 1,41$  erreicht wurde, hat mich dazu bewogen, mich für die aktuelle Arbeit trotz vieler mit mäßigem Erfolg gekrönter Versuche aus der Vergangenheit noch einmal an einem Potentialfit für den LiRb D-Zustand zu versuchen. Bereits in [165] sind durch Anwendung des Robust-Weighting-Verfahrens aus [164] die meisten Störungen richtig identifiziert worden. Allerdings hat sich das Erstellen des Potentials trotzdem nicht als ganz so einfach erwiesen, der erste Versuch, ein analytisches Potential zu fitten, scheiterte. Während des Fittens dieses Potentials hatte ich mich dabei erwischt, wie ich dabei war, nach und nach zwischen den einzelnen Iterationen alle Niveaus mit größerem  $v'$  oder  $J'$  aus dem Fit zu entfernen, während dem Potential ein immer höheres Maximum bei einem Kernabstand von etwa  $7\text{ \AA}$  wuchs. Ohne das Herausnehmen dieser Niveaus war mir das Erreichen eines  $\sigma < 1.0$  allerdings nicht möglich. Offensichtlich hat das Potential eine Form, die sich über die analytische Potentialdarstellung nicht so ohne weiteres genügend genau beschreiben lässt.

Aus diesem Grund bin ich zu einem Spline-Potential übergegangen, womit es mir nach einigen Iterationen, während derer ich neben den für den Fit berücksichtigten Niveaus auch die Anzahl und Positionen der einzelnen Spline-Punkte variiert habe, gelungen ist, eine gute Beschreibung des Datensatzes zu erreichen. Das in Tabelle 6.43 angegebene Potential beschreibt den Datensatz mit einer gewichteten Standardabweichung  $\sigma = 0,92$  und damit nur geringfügig schlechter als die Dunham-Koeffizienten. Aus dem Fit herausgenommen sind im zuletzt für den Spline-Fit verwendeten Datensatz 45 Niveaus der 1051 beobachteten und damit ein Niveau weniger als für den Dunham-Koeffizientenfit. Einige Niveaus, die von den Dunham-Koeffizienten nicht beschrieben werden, können von dem Potential gut reproduziert werden, während wieder andere Niveaus, die noch von den Dunham-Koeffizienten gut beschrieben werden konnten, in

Tabelle 6.43: Spline-Potential für den  $D^1\Pi$ -Zustands des Moleküls LiRb.  $\Lambda$ -Doubling und Abweichungen von der Born-Oppenheimer-Näherung sind durch Anwendung der entsprechenden Korrekturkoeffizienten aus dem Dunham-Fit auf die  $e$ - und die  ${}^6\text{Li}$ -Niveaus berücksichtigt. Die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  dienen der Extrapolation ab einem Kernabstand von  $6,42 \text{ \AA}$  und erlauben daher keinerlei Rückschlüsse auf die Atome Li und Rb. Als Energierferenz dient das Minimum des Grundzustandspotentials aus Tabelle 6.29.

R [ $\text{\AA}$ ]	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	R [ $\text{\AA}$ ]	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]
3,29	20447,2899	4,69	19430,8881
3,47	19862,0949	4,86	19605,0498
3,66	19442,7764	5,12	19876,7234
3,84	19209,0896	5,35	20096,6676
3,97	19121,3294	5,62	20312,3294
4,28	19124,7314	5,97	20517,7469
4,47	19236,8633	6,42	20685,4703
$A$	$1,84437728 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$U_\infty$	$20831,9000 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$2,5407881 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^6$	$C_6$	$-3,167315 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^6$
$n$	6	$C_8$	$1,728034 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^8$
Abgeleitete Konstanten:			
$T_e$	$19089,891(20) \text{ cm}^{-1}$	$R_e$	$4,1156(2) \text{ \AA}$

das Potential nicht mehr hineinpassen<sup>24</sup>. Der Grund hierfür könnte sein, dass die Dunham-Koeffizienten aufgrund ihrer insgesamt höheren Flexibilität einige isoliert liegende gestörte Niveaus trotz ihrer Abweichung von ihrer regulären Position noch gut beschreiben können, aber aufgrund ihrer schlechteren Anpassungsfähigkeit an Anharmonizitäten in der Potentialform des elektronischen Zustands andere nicht von lokalen Störungen betroffene Niveaus trotzdem nicht gut wiedergeben können. Möglicherweise kann aber auch das Potential einige gestörte Niveaus durch Einbau einer kleinen Delle irgendwo im Potentialverlauf beschreiben, die für den Dunham-Fit herausgenommen werden müssen. Für Potential und Dunham-Koeffizienten können unterschiedliche Niveaus isoliert liegen, zwei Niveaus mit dem gleichen  $J'$  und einem benachbarten  $v'$  liegen im Bild der Dunham-Koeffizienten eng beieinander, können im Potentialbild aber besonders bei von der reduzierten Masse her so leichten Molekülen wie LiRb die Umkehrpunkte der Wellenfunktionen in deutlich anderen Kernabstandsbereichen haben. Genauso liegen zwei Niveaus mit benachbarten  $v'$ -Werten und stark unterschiedlichem  $J'$  im Bild der Dunham-Koeffizienten weit auseinander, können aber wiederum die äußeren Umkehrpunkte ihrer Wellenfunktionen im gleichen Kernabstandsbereich haben. Jedenfalls besteht bei den leicht unterschiedlichen Fitdatensätzen so eine kleine Hoffnung, dass ein Niveau, welches durch eines von beiden, Potential oder Dunham-Koeffizienten, nicht gefunden

<sup>24</sup>Ich habe versucht, den für den Potentialfit verwendeten Datensatz auch für die Dunham-Koeffizienten zu verwenden. Das Ergebnis war aber, dass ich schon drei zusätzliche Koeffizienten benötigt habe, um überhaupt wieder ein  $\sigma$  von 1.0 zu erreichen. Der damit einhergehende Qualitätsverlust des Koeffizientensatzes erscheint mir für die bessere Beschreibung weniger zusätzlicher Niveaus nicht lohnenswert.

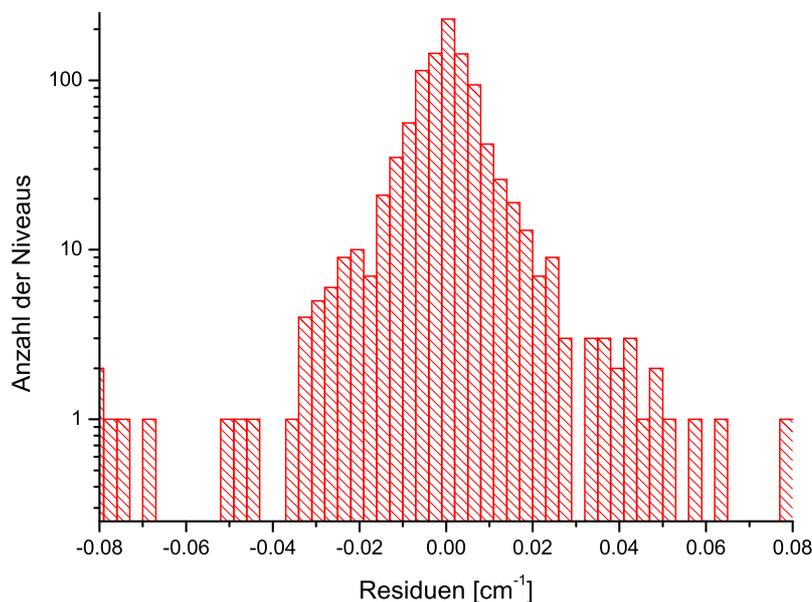


Abbildung 6.35: Die Residuen des Spline-Potentials aus Tabelle 6.43 dargestellt als Histogramm.

werden kann, über das andere der beiden auffindbar ist.

Beim Potentialfit wurden keine eigenen Konstanten für die adiabatische Korrektur und das  $\lambda$ -Doubling mitgefittet, sowohl  $\lambda$ -Doubling als auch die energetische Verschiebung der  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe wurden vor dem Fit mittels der Koeffizienten des Dunham-Fits aus dem Datensatz heraus gerechnet. Um also korrekte Energien für die  ${}^6\text{Li}$ -Isotopologe und die  $e$ -Niveaus zu erhalten, müssen diese Korrekturen nachträglich auf aus dem Potential durch lösen der Schrödinger-Gleichung berechnete Energien angewendet werden.

Abbildung 6.35 stellt die Residuen des Spline-Potentials als Histogramm dar. Es ist dieses Mal nicht unterteilt in Isotopologe, da es wenig sinnvoll wäre, für die gerade einmal 30  ${}^6\text{Li}$ -Niveaus eigene Teilbilder zu erzeugen und zwischen den beiden  ${}^7\text{Li}$ -Isotopologen abgesehen von der Anzahl der Niveaus kein großer Unterschied zu erwarten wäre. Das für alle Isotopologe zusammen erzeugte Histogramm sieht trotz der logarithmischen Darstellung noch halbwegs schmal und symmetrisch aus, trotz signifikanter Störungen. Diese sind aber sehr wohl noch in den verbreiterten Flanken und vor allem dem Untergrund aus verstreut liegenden Niveaus mit größeren Abweichungen an beiden Seiten erkennbar. Außerhalb des Darstellungsbereichs liegen weitere 29 der 45 aus dem Fit herausgenommenen stärker gestörten Niveaus mit Abweichungen von bis zu  $1,8\text{ cm}^{-1}$ .

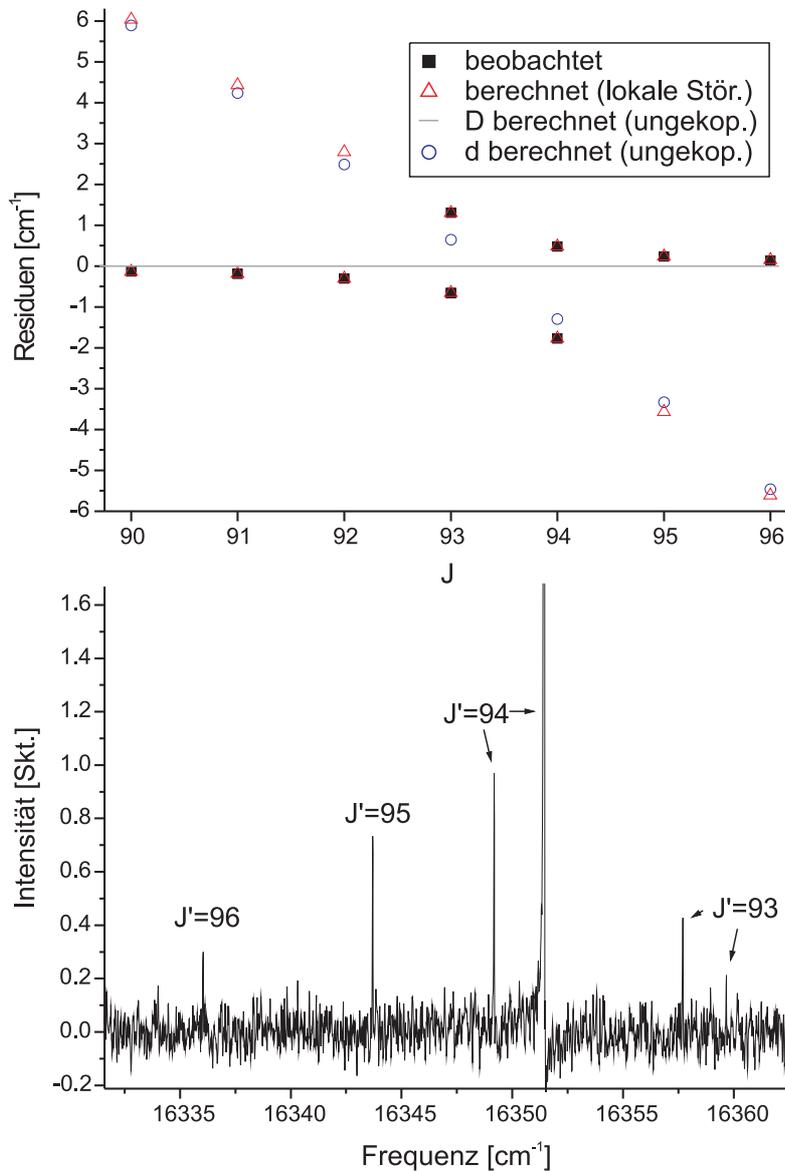


Abbildung 6.36: Die Entstörung einer lokalen Störung in den  $f$ -Niveaus des LiRb  $D^1\Pi$ -Zustands. Im oberen Teilbild werden als Residuen des Spline-Potentialfits aus Tabelle 6.43 die beobachteten gestörten Niveaus von  $v' = 4$  im Bereich von  $J' = 90$  bis 96 dargestellt und dazu die Ergebnisse der Entstörung, die berechneten ungestörten Niveaus des störenden  $d^3\Pi$ -Zustands und die berechneten gestörten Niveaus, welche sehr gut mit den beobachteten übereinstimmen. Im unteren Teilbild wird das zu den Niveaus mit  $J' = 93$  bis 96 gehörende Spektrum gezeigt, die Fluoreszenzlinie zu  $J' = J'' = 94$  und  $v'' = 16$  ist oben abgeschnitten. Zu sehen sind hier mehrere Stoßsatelliten, unter denen sich auch die beiden im oberen Teilbild sichtbaren Extralinien zu  $J' = 93$  und 94 befinden. Diese Abbildung basiert auf der gleichen von mir für ein Poster erstellten Vorlage wie eine Abbildung in unserem Artikel [165].

### Eine lokale Entstörung

Wie gut die Interpolationseigenschaften des Potentials in Tabelle 6.43 sind, ist deutlich in Abbildung 6.36 zu erkennen. Das obere Diagramm der Abbildung zeigt eine in den Niveaus des D-Zustands beobachtete lokale Störung. Keines der hier dargestellten beobachteten Niveaus wurde aufgrund ihrer Abweichungen von über  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  im Fit des Potentials berücksichtigt. Trotzdem kann man gut erkennen, wie die beobachteten Niveaus sich den berechneten Niveaus symmetrisch zu beiden Rändern des Beobachtungsbereichs hin annähern. In der in [165] gezeigten Abbildung der gleichen Störung, für deren Erstellung ein Vorgängermodell des in [165] veröffentlichten Potentials verwendet wurde, sind die Niveaus dagegen um  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  nach oben verschoben<sup>25</sup>. Da bei einer lokalen Entstörung die Energiereferenz bei den berechneten Niveaus liegt, bezüglich der die Abweichungen der beobachteten Niveaus über die Kopplung zum störenden elektronischen Zustand erklärt werden müssen, hätten solche Abweichungen die Erzielung brauchbarer Ergebnisse bei einer lokalen Entstörung erheblich erschwert.

Die mit dem Potential in Tabelle 6.43 erreichte hohe Vorhersagegenauigkeit der ungestörten Niveaus des  $D^1\Pi$ -Zustands dagegen hat es leicht gemacht, eine solche Entstörung dieses Bandabschnitts durchzuführen. Dementsprechend zeigen die restlichen im oberen Diagramm von 6.36 dargestellten Niveaus die Ergebnisse eines kleinen, von mir mittels einer Tabellenkalkulation durchgeführten Fits der Konstanten  $G_{v_d}$ ,  $B_{v_d}$  und  $D_{v_d}$  des störenden Vibrationszustandes  $v_d$  und des Kopplungsmatrixelements  $H_{Dd}$ . Dass es sich beim störenden Zustand um den Zustand  $d^3\Pi$  handeln muss, kann man an den Ergebnissen der verfügbaren *ab initio* Arbeiten [133, 177, 179] erkennen. Wie auch in Abbildung 3.11 auf Seite 65 zu erkennen, ist der Zustand  $d^3\Pi$  der einzige elektronische Zustand, der gleichzeitig genügend nah am D-Zustand liegt und auch die beobachteten Störungen sowohl in den  $e$ -, als auch den  $f$ -Niveaus verursachen kann. Im Fit angepasst wurden die als blaue Kreise gezeichneten, zu einem unbekanntem  $v'$  des  $d^3\Pi$ -Zustandes gehörenden Niveaus und das Kopplungsmatrixelement  $H_{Dd}$  derart, dass die als rote Dreiecke gezeichneten, über Gleichung (2.73) auf Seite 38 gerechneten gestörten Niveaus eine möglichst gute Übereinstimmung mit den beobachteten Niveaus zeigen. Wie man sehen kann, wurde eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Niveaus erzielt, überall wo beobachtete Niveaus verfügbar sind, liegen die schwarzen Kästchen und die roten Dreiecke genau aufeinander. Tatsächlich ist die Abweichung für alle Niveaus, außer dem zu  $J' = 96$ , für welches die Abweichung  $0,014 \text{ cm}^{-1}$  beträgt, kleiner als die Messungenauigkeit von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ . Auch wenn immerhin vier Parameter für die Beschreibung der neun Niveaus notwendig waren, so beweist dieses Ergebnis doch eine gute Anwendbarkeit des einfachen Modells auf den aktuellen Fall.

Zuerst hatte ich den Fit ohne die Zentrifugalkorrektur  $D_{v_d}$  durchgeführt, allerdings lagen hiernach die Abweichungen der Niveaus bei Beträgen von bis zu  $0,05 \text{ cm}^{-1}$ . Damit war klar, dass für eine gute Beschreibung ein zusätzlicher Parameter notwendig ist. Es ist nicht ganz sicher, welcher Art dieser zusätzliche Parameter sein muss, neben der Konstante  $D_{v_d}$  könnte auch eine  $J'$ -Abhängigkeit des Kopplungsmatrixelements  $H_{Dd}$  in Frage kommen, in dieses fließt nicht

<sup>25</sup>Mit der letztendlich in [165] veröffentlichten Version sähe das Bild fast genauso symmetrisch aus, wie hier dargestellt.

nur eine  $R$ -abhängige Kopplungsfunktion, sondern auch ein Überlappintegral der Wellenfunktionen des D- und des d-Zustands ein. Allerdings dürfte die  $J'$ -Abhängigkeit dieses Überlappintegrals eher gering sein, da es sich hier um recht niedrige Vibrationsniveaus handelt. Da alle drei verfügbaren *ab initio* Arbeiten [133, 177, 179] übereinstimmen voraussagen, dass der d-Zustand in seinem Minimum gut  $200\text{ cm}^{-1}$  oberhalb dem des D-Zustandes liegt, dürfte das störende Vibrationsniveau eine noch niedrigere Quantenzahl  $v'$  haben als das des D-Zustands mit  $v' = 4$ . Ebenso dürfte eine  $R$ -Abhängigkeit der Kopplungsfunktion keinen wesentlichen Größenunterschied bei den Kopplungsmatrixelementen der hier beobachteten, eng benachbarten  $J'$  bewirken, da zu deren Berechnung bei so niedrigen Vibrationsniveaus jeweils über größere  $R$ -Bereiche ähnlich starker Wellenfunktionsamplitude integriert werden muss. Der Einfluss der Konstante  $D_{v_d}$  dagegen dürfte bei den hier beobachteten hohen  $J'$  viel eher von Bedeutung sein.

Im unteren Diagramm von Abbildung 6.36 ist das Spektrum abgebildet, aus dem der Großteil der hier verwendeten Linien stammt. Bei den meisten der hier abgebildeten Linien handelt es sich um Stoßsatelliten der wesentlich stärkeren und dementsprechend oben abgeschnittenen LIF-Linie zu  $J' = 94$ . Die Extralinie zu  $J' = 93$  ist sehr schwach, das Maximum liegt nur wenig oberhalb des Rauschpegels. Da es sich zusätzlich noch um eine einzelne Linie handelt, eine entsprechende Linie in den Satelliten der schwächeren Fluoreszenzlinien der gleichen Progression nicht sichtbar ist, erscheint die Zuordnung dieses Maximums als Linie für sich genommen alles andere als sicher. Aus diesem Grund habe ich sowohl vor als auch nach Einführung der Konstanten  $D_{v_d}$  getestet, wie gut die aus dieser Zuordnung gewonnene Linienfrequenz zu den anderen, sicheren Zuordnungen passt. Hierzu habe ich ausprobiert, ob auch andere Linienfrequenzen für diesem Übergang ins Beschreibungsmodell passen würden. Das Ergebnis ohne Konstante  $D_{v_d}$  war hierbei, dass eine Verschiebung dieser Linienfrequenz um mehr als  $\pm 0,1\text{ cm}^{-1}$  zu einer deutlichen Verschlechterung der Beschreibung der anderen Linien führte, eine Verbesserung der Beschreibung der anderen Linien war durch eine simulierte Verschiebung der zu  $J' = 93$  beobachteten Extralinie nicht möglich. Nach Einführung der Konstanten  $D_{v_d}$  habe ich zum Abschluss noch einen kleinen Fit durchgeführt, während dem ich die Position dieser Linie als zusätzliche freie Variable zugelassen habe. Das Ergebnis des Fits für diese Linie war eine überraschend gute Übereinstimmung mit der beobachteten Position von besser als  $0,001\text{ cm}^{-1}$ . Die Position dieser Linie wird offensichtlich durch die anderen Linie schon sehr genau fixiert, das Ergebnis des Fits hätte auch ohne Verwendung der Linie nicht wesentlich anders ausgesehen. Mit diesem Ergebnis ist es extrem unwahrscheinlich, dass die Zuordnung nicht richtig ist, zumal diese Linie vom lokalen Untergrund aus gerechnet stärker ist als alle Rauschmaxima passender Breite im dargestellten Ausschnitt des Spektrums.

Gut zu erkennen ist im unteren Diagramm von Abbildung 6.36, dass der Besetzungstransfer durch Stöße von den Niveaus des D-Zustands zu den Niveaus des d-Zustands im Bereich hoher Mischungskoeffizienten offensichtlich sehr effizient ist. Auf der im Bezug auf dem vom Laser angeregten Niveau  $J' = 94$  gegenüber liegenden Seite des Zentrums der lokalen Störung bei  $J' = 93$  scheint die Besetzung gleichmäßig auf beide Linien verteilt zu sein, die relative Intensität von Linie und Extralinie zu  $J' = 93$  scheint mit dem Verhältnis von etwa 2:1 dem ungefähren Mischungsverhältnis der elektronischen Zustände bei diesen Linien

von  $\frac{2}{3} : \frac{1}{3}$  zu entsprechen<sup>26</sup>. Die Extralinie zu  $J' = 94$  ist von allen Stoßsatelliten die stärkste Linie, trotz einem im Vergleich zur anderen Extralinie wesentlich geringeren Singulettanteil von ca.  $\frac{1}{5}$ . Der Besetzungstransfer vom durch den Laser-angeregten Niveau zum zugehörigen Niveau des d-Zustands ist offensichtlich wesentlich effizienter, als der zu den benachbarten Rotationsniveaus. Dazu passt durchaus auch die größere Linienintensität bei  $J' = 95$  im Vergleich zu  $J' = 93$  und bei  $J' = 96$  im Vergleich zur im Rauschen nicht mehr erkennbaren Linie zu  $J' = 92$ <sup>27</sup>. Die Intensität der Linie zu  $J' = 95$  entspricht ungefähr der Summe der Intensitäten beider Linien zu  $J' = 93$ . Der wohl im Wesentlichen in Schritten mit  $\Delta J = \pm 1$  erfolgende Stoß-bedingte Besetzungstransfer hat hier offenbar in gewisser Weise einen Strom gebildet, der sich im Zentrum der lokalen Störung nahe  $J' = 93$  gegabelt hat. Während die Besetzung bei  $J' \leq 93$  auf die Niveaus des D- und des d-Zustands im Rahmen der Beobachtungsgenauigkeit gleichmäßig verteilt erscheint, ist die Extralinie bei  $J' = 94$  zwar der stärkste aller Satelliten, aber um mehr als eine Größenordnung schwächer, als die eigentliche Fluoreszenzlinie. Entsprechend konzentriert sich die Besetzung dann auch bei  $J' = 95$  und  $J' = 96$  hauptsächlich auf die Linien des D-Zustands. Dieser Fall erscheint somit als ein schönes Beispiel dafür, dass solche lokalen Störungen Verknüpfungspunkte zwischen den Niveausystemen der beiden elektronischen Zustände darstellen, an denen die Raten für strahlungslose Übergänge zwischen den beiden elektronischen Zuständen enorm verstärkt sind.

Wichtig anzumerken zur Abbildung 6.36 ist, dass ich das hier dargestellte Spektrum erst nach Abschluss unserer Messungen am LiRb-Molekül genügend genau ausgewertet habe, um diese Störung zu entdecken. Wir haben daher nicht mehr versucht, eine der beiden Extralinien mit dem Laser anzuregen, um nach Fluoreszenz in den spektroskopisch bisher nur wenig bekannten Zustand  $a^3\Sigma^+$  zu suchen. Die Chance, solche Fluoreszenz zu beobachten ist meiner Meinung nach, insbesondere bei Anregung der Extralinie zu  $J' = 94$  mit ihrem besonders hohen Triplettanteil, recht groß. Falls das Übergangsdipolmoment vom d- zum a-Zustand wesentlich kleiner sein sollte als das vom D-Zustand zum Grundzustand  $X^1\Sigma^+$ , könnte es hilfreich sein, noch nicht beobachtete, aber durch die lokale Entstörung vorhergesagte Niveaus mit noch kleinerem Singulettanteil mit genügend großer Laserleistung anzuregen. Wenn auf diese Weise auch nur wenige schwache Linien beobachtet werden könnten, würde dies das Wissen über den Zustand  $a^3\Sigma^+$  schon deutlich vergrößern.

Die aus der lokalen Entstörung herrührenden Bandkonstanten des Zustands  $d^3\Pi$  lauten  $G_{v_d} = 19612,24(239) \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{v_d} = 0,1573628(5461) \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{v_d} = 2,309892(31202) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ , der Betrag des Kopplungsmatrixelements hat die Größe  $|H_{Dd}| = 0,921(10) \text{ cm}^{-1}$ . Der Grund für die großen Unsicherheiten der Konstanten ist die Extrapolation von den wenigen Niveaus mit  $J' \geq 90$  zu  $J' = 0$  und ihre darin begründete starke Korrelation. Zur genauen Berechnung der Energien der gestörten Niveaus über Gleichung (2.7) auf Seite 16 und Gleichung (2.73) auf Seite 38 werden aber trotz der großen Unsicherheiten alle angegebenen Dezimalstellen benötigt. Noch nicht mit eingerechnet in die Unsicherheiten ist die unbekanntes  $J'$ -Abhängigkeit des Kopplungsmatrixelements und die noch völlig unbekanntes höhere Zentrifugalkonstante  $H_{v_d}$ , die mit Si-

<sup>26</sup>Abgeschätzt anhand der Energieabstände der Niveaus von der Referenzlinie der berechneten Energien der ungestörten Niveaus des D-Zustands.

<sup>27</sup>Die entsprechende Position im Spektrum habe ich in den gewählten Bildausschnitt nicht mit aufgenommen, da hier nur noch Rauschen zu erkennen ist.

cherheit benötigt werden würde, um das gesamte Band des d-Zustands bis hin zu  $J' = 96$  in der für den D-Zustand erreichten Genauigkeit zu beschreiben.

Zu welchem Vibrationszustand des Zustands  $d^3\Pi$  die hier ermittelten Konstanten gehören, ist aus den Ergebnissen dieser Arbeit alleine nicht ersichtlich. Unter der Annahme, dass für die Beschreibung des Zustands  $d^3\Pi$  der Hund'sche Kopplungsfall  $a$  angemessen ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich hier um die Feinstrukturkomponente mit  $\Omega = 1$  handelt, da die anderen beiden Feinstrukturkomponenten im Gegensatz zu dieser nur indirekt an den Zustand  $D^1\Pi$  anknüpfen können und daher, wenn überhaupt, im Vergleich nur sehr schwache lokale Störungen verursachen würden. Da die hier behandelte lokale Störung zu den stärksten der beobachteten Störungen gehört, kommen die anderen beiden Komponenten mit  $\Omega = 0$  oder  $\Omega = 2$  nicht wirklich in Frage.

Das Kopplungsmatrixelement  $H_{Dd}$  ist mit einem Betrag knapp unterhalb von  $1\text{ cm}^{-1}$  schon wesentlich stärker, als man es für einen zur Asymptote  $\text{Li}(2p) + \text{Rb}(5s)$  gehörenden elektronischen Zustand erwarten würde, die atomare Feinstrukturaufspaltung des  $\text{Li}(2p)$ -Niveaus beträgt nur  $0,335\text{ cm}^{-1}$  [127]. Die Größe des Kopplungsmatrixelements spricht somit dafür, dass es wie von [179] vorhergesagt, tatsächlich eine gewisse Mischung zwischen den Zuständen  $B^1\Pi$  und  $D^1\Pi$  gibt, die Größe der Feinstrukturaufspaltung an der Asymptote des B-Zustandes  $\text{Li}(2s) + \text{Rb}(5p)$  beträgt immerhin  $237,595\text{ cm}^{-1}$  [127]. Entsprechend wurde in [177] für den auch zur Asymptote  $\text{Li}(2p) + \text{Rb}(5s)$  gehörenden Zustand  $d^3\Pi$  im Potentialminimum eine Aufspaltung von  $97\text{ cm}^{-1}$  zwischen der Komponente  $\Omega = 0^+$  und der Komponente  $\Omega = 2$  vorhergesagt, wonach auch dieser Zustand mit dem  $b^3\Pi$ -Zustand mischen müsste, obwohl dieser noch deutlich weiter vom Zustand  $d^3\Pi$  entfernt ist, als der Zustand  $B^1\Pi$  von Zustand  $D^1\Pi$ . Wie groß die Beimischungen beim Zustand  $D^1\Pi$  tatsächlich sind, lässt sich aus den Ergebnissen der aktuellen Arbeit allerdings nicht abschätzen, da die Größe des Wellenfunktionsüberlapps zwischen dem Niveau  $v' = 4$  des D-Zustands und dem ankoppelnden  $v'$  des d-Zustands nicht bekannt ist.

Eine gewisse Abschätzung über das  $v'$  des d-Zustands lässt sich allerdings anhand der drei *ab initio* Arbeiten doch durchführen. Für die Konstante  $T_e$  lauten die Vorhersagen der drei Arbeiten  $19484\text{ cm}^{-1}$  [133],  $19586\text{ cm}^{-1}$  [177] ( $\Omega = 1$ ) und  $19464\text{ cm}^{-1}$ . Die Abstände sind hier somit wieder sehr ähnlich der bei den drei beobachteten angeregten Singulett-Zuständen. Wenn man hieraus schließt, dass der Abstand zum tatsächlichen Wert der Konstante  $T_e$  von der in Bezug auf diese Konstante genauesten Arbeit [133] auch ähnlich zu der bei den Singulett-Zuständen ist, erhält man den Wert  $T_e \approx 19380\text{ cm}^{-1}$ . Für die Konstante  $\omega_e$  des Zustands  $d^3\Pi$  lauten die Vorhersagen  $39,4\text{ cm}^{-1}$  [133],  $106,00\text{ cm}^{-1}$  [177] ( $\Omega = 1$ ) und  $103,3\text{ cm}^{-1}$  [179]. Diese Werte weichen sehr stark voneinander ab, allerdings ist [133] bei der Vorhersage von  $\omega_e$  bei den  $^1\Pi$ -Zuständen sehr ungenau, wie wir schon in Tabelle 6.40 für den B-Zustand gesehen haben und im Folgenden in Tabelle 6.44 auch für den D-Zustand sehen werden. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass für den Zustand  $d^3\Pi$  hinsichtlich der Konstante  $\omega_e$  die Arbeiten [177] und [179] wesentlich genauer sind, womit es sich bei dem beobachteten Vibrationsniveau um  $v' = 2$  des d-Zustands handeln müsste.

Weitere lokale Störungen, mit denen man die aktuellen Ergebnisse noch präzisieren könnte, sind identifiziert, allerdings wurde bei keiner weiteren eine Extralinie beobachtet, so dass hier lokale Entstörungen mit den aktuellen Messergebnissen nicht möglich sind.

Für die Konstante  $B_e$  des Zustands  $d^3\Pi$  kann man den *ab initio* Arbeiten

entnehmen:  $B_e = 0,160 \text{ cm}^{-1}$ [133],  $B_e = 0,1591 \text{ cm}^{-1}$ [177] ( $\Omega = 1$ ) und  $B_e = 0,156 \text{ cm}^{-1}$ [179]. Insbesondere die ersten beiden dieser Werte passen sehr gut zu dem in dieser Arbeit ermittelten Wert von  $B_2 = 0,1573628(5461) \text{ cm}^{-1}$ , welcher etwas kleiner sein muss, als  $B_e$ .

### Vergleich der Ergebnisse des $D^1\Pi$ -Zustands

Der im oberen Teil von Abbildung 6.37 dargestellte Vergleich des Potentials dieser Arbeit mit dem  $D^1\Pi$ -Potential aus [133] sieht, wie bereits erwähnt, wieder sehr ähnlich den Vergleichen der anderen untersuchten Potentiale an den Asymptoten  $\text{Li}(2s) + \text{Rb}(5p)$  und  $\text{Li}(2p) + \text{Rb}(5s)$ . Der energetische Abstand zwischen beiden Potentialen beträgt über den Großteil des dargestellten Kernabstandsbereichs deutlich über  $100 \text{ cm}^{-1}$ , nur im Bereich der inneren Potentialwand und an der Asymptote kommen sich die beiden Potentiale näher<sup>28</sup>.

Mindestens so interessant ist der Vergleich des von mir erstellten Potentials (Tabelle 6.43) mit dem Spline-Potential aus unserer Arbeit [165]. Das untere Diagramm von Abbildung 6.37 zeigt die Differenz zwischen diesen beiden Potentialen. Hierbei zeigt das kleinere innere Diagramm den Überblick über den im oberen Teilbild gezeigten Kernabstandsbereich, während das äußere Diagramm einen Zoom auf den von den Messdaten abgedeckten Bereich zeigt. Die Abweichungen sind über den gesamten Datenbereich verteilt immer wieder größer als  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , während sie am linken Rand dieses Bereiches sogar  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  übertreffen. Die Grenze des Datenbereiches ist dabei tatsächlich noch gar nicht einmal so scharf, wie eingezeichnet. Verwendet habe ich als Grenze die einfach zu bestimmenden jeweils am weitesten außen liegenden äußeren Wellenfunktionsmaxima aller beobachteten Niveaus. Da der Einfluss des Potentials auf die Wellenfunktionen und damit auch auf die Energieeigenwerte proportional zum Betrag der Wellenfunktionsamplitude ist, nimmt dieser außerhalb des Bereichs stetig ab. Verschwinden tut er allerdings nur allmählich. Zum Beispiel hat die Wellenfunktion des höchsten beobachteten Niveaus  $v' = 15$  bei Kernabständen von 3 und 7 Å jeweils noch ca. 0,2 % der Maximalamplitude und reicht somit tief in den verbotenen Bereich und den Bereich riesiger Abweichungen hinein. Die großen Lücken im Datensatz (siehe Abbildung 5.8 auf Seite 102) erlauben offensichtlich, dass diese riesigen negativen Abweichungen im Bereich kleiner Wellenfunktionsamplitude durch die deutlich kleineren positiven Abweichungen im Bereich größerer Wellenfunktionsamplitude ausgeglichen werden.

Ganz so isoliert, wie es in Abbildung 5.8 aussieht, liegen die Niveaus zu  $v' = 15$  und  $v' = 13$  tatsächlich aber nicht einmal. Die äußeren Umkehrpunkte zu den Niveaus mit den größten beobachteten  $J'$  (z. B.  $J' = 96$  zu  $v' = 7$ ) liegen bei nicht viel kleineren Kernabständen als die der höchsten beobachteten  $v' = 13$  und 15. Bei den größten  $J'$  handelt es sich bereits um Shape-Resonanzen, d.h. Niveaus die oberhalb der Asymptote liegen, aber noch unterhalb des Maximums einer dazwischen liegenden Potentialbarriere, hier der Zentrifugalbarriere. Solche Niveaus prädissoziieren, aber die beobachteten Niveaus liegen offensichtlich noch genügend weit unterhalb des Maximums der Barriere, als dass die Prädissociationsrate kleiner oder zumindest nicht wesentlich größer ist als die Fluoreszenzrate.

<sup>28</sup>Es sieht aus, als ob sich die beiden Potentiale im Bereich des inneren Potentialastes fast berühren, tatsächlich beträgt der Abstand hier aber selbst an der engsten Stelle noch über  $50 \text{ cm}^{-1}$

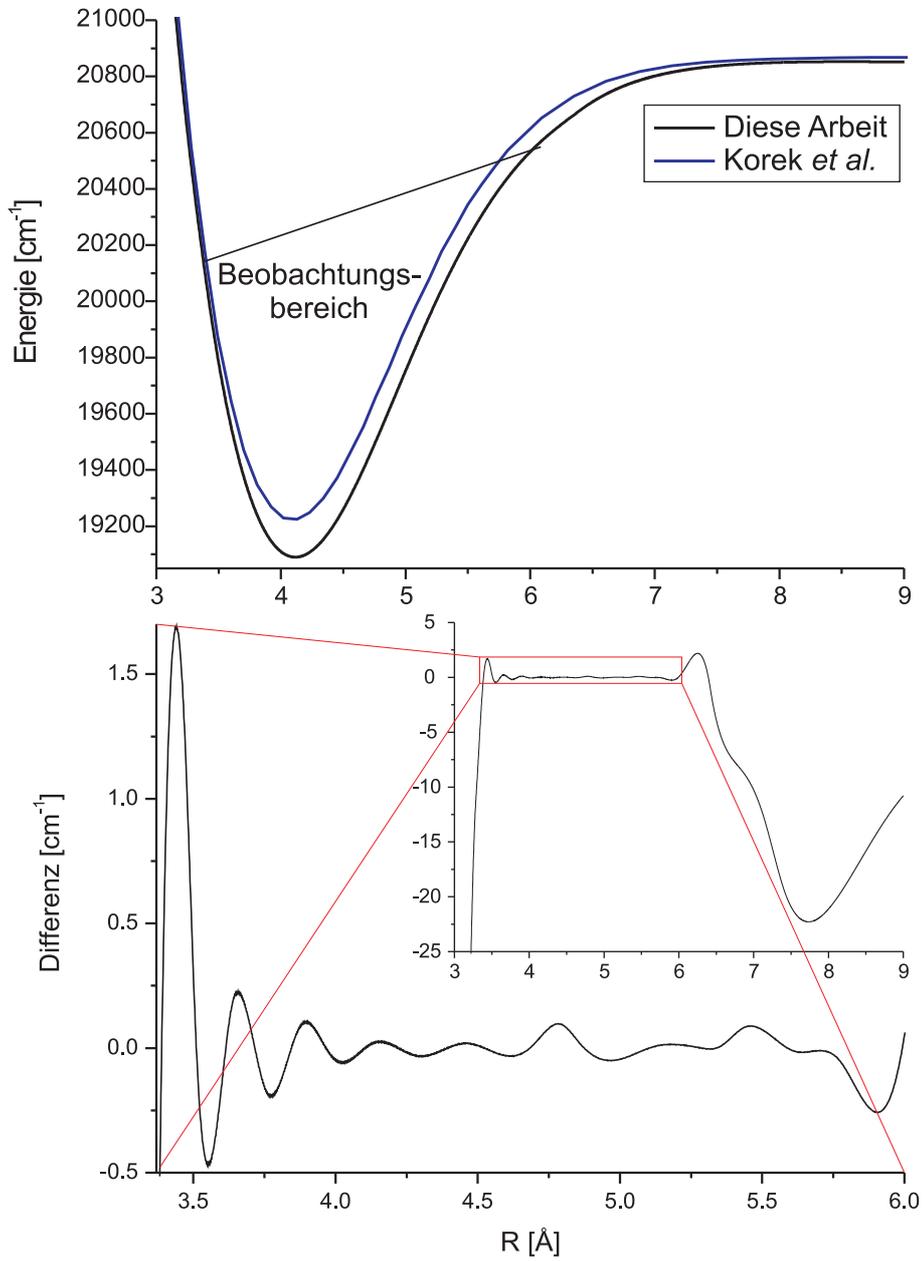


Abbildung 6.37: Das Spline-Potential aus Tabelle 6.43 im Vergleich mit dem entsprechenden *ab initio* Potential des Zustands  $D^1\Pi$  aus Korek *et al.* [133] (oben) und die Differenz zwischen dem Spline-Potential aus Tabelle 6.43 und dem Spline-Potential aus unserem Artikel [165].

Die große Abweichung der beiden Potentiale bei kleinen Kernabständen liegt in einer unterschiedlichen Extrapolation begründet. Die in Abbildung 6.37 mit ihrer maximalen Amplitude bei 7,75 Å sichtbare Abweichung hat ihren Grund in einer unterschiedlichen Höhe des Maximums, welches das Potential in dieser Gegend aufweist. Dass dieser elektronische Zustand ein Maximum hat, erscheint sehr sicher, alle verfügbaren *ab initio* Rechnungen von Long-Range-Koeffizienten für diesen elektronischen Zustand [184, 185, 186] sagen repulsive  $C_6$ -Koeffizienten voraus. Lediglich die Frage wie hoch dieses Maximum ist und wo genau es liegt, kann mit den aktuellen Ergebnissen nicht vorhergesagt werden, es liegt auf jeden Fall weit außerhalb des durch die Messergebnisse beschriebenen Kernabstandsbereichs. Beim Potential aus Tabelle 6.43 liegt das Maximum bei 8,5 Å und hat eine Höhe von 20,5  $\text{cm}^{-1}$  über der Asymptote, beim Potential aus [165] liegt es bei 9,3 Å und hat eine Höhe von 9,3  $\text{cm}^{-1}$  über der Asymptote.

Um die Qualität der beiden Potentiale genau vergleichen zu können, muss man auch die zum Fit verwendeten Datensätze betrachten; der in [165] verwendete Datensatz unterscheidet sich deutlich von dem in dieser Arbeit verwendeten. Der wesentliche Unterschied neben der größeren Anzahl der in dieser Arbeit verwendeten Niveaus ist die mit 0,2  $\text{cm}^{-1}$  in [165] im Vergleich zu den 0,04  $\text{cm}^{-1}$  dieser Arbeit viel höheren Schwelle für das Herausnehmen gestörter Niveaus. Die Unterschiede im Datensatz bewirken den größten Teil der Differenz der erreichten gewichteten Standardabweichung  $\sigma$  (1,41 in [165] im Vergleich zu 0,92 in dieser Arbeit). Wenn man das Potential in [165] zur Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Datensatzes verwendet, erreicht man immerhin eine gewichtete Standardabweichung von  $\sigma = 0,99$ . Der verbleibende Unterschied dürfte zu einem großen Teil durch die in [165] im Fit verbliebenen gestörten Niveaus mit Abweichungen von bis zu 0,2  $\text{cm}^{-1}$  verursacht worden sein, deren Abweichungen der Fit durch kleine Beulen im Potential auszugleichen versucht. Diese Beulen sorgen dann für eine signifikant schlechtere Beschreibung der ungestörten Niveaus, die den Unterschied zwischen einem  $\sigma = 0,99$  und  $\sigma = 0,92$  ausmachen könnte. Die Schwelle von 0,2  $\text{cm}^{-1}$  ist viel zu hoch, so liefert ein Niveau mit dieser Abweichung den 400-fachen Beitrag für die Fehlerquadratsumme, wie ein ungestörtes Niveau mit einer Abweichung von 0,01  $\text{cm}^{-1}$ . Auch Watson schlägt in seiner Arbeit über *robust weighting* [164] eine Parameterwahl vor, bei der die künstliche Unsicherheit eines Niveaus so eingestellt wird, dass dessen Abweichung maximal das Vierfache davon beträgt.

Der wesentliche Vorteil des Potentials aus Tabelle 6.43 ist seine viel geringere Zahl an Parametern bei gleichzeitig etwas besserer Beschreibung der Messdaten (14 anstelle der 36 Spline-Punkte des Potentials in [165]). Eine geringere Parameteranzahl macht es nicht nur einem Leser viel leichter, das Potential aus einem PDF-Dokument zu extrahieren, sondern verringert entscheidend die Anzahl der Freiheitsgrade zur Erzeugung physikalisch nicht sinnvoller Beulen und Oszillationen, wie sie in der Differenz in Abbildung 6.37 sichtbar sind. Hierdurch hat das Potential aus Tabelle 6.43 bessere Inter- und Extrapolationseigenschaften.

Den Vergleich der spektroskopischen Konstanten des Zustands  $D^1\Pi$  aus dieser Arbeit mit den Konstanten der *ab initio* Arbeiten findet man in Tabelle 6.44. Für diesen elektronischen Zustand liefert die Arbeit [133] für die Konstanten  $T_e$ ,  $R_e$  und  $B_e$  mit Abweichungen von 111  $\text{cm}^{-1}$ , 0,35 % und 1,3 % die besten Vorhersagen, aber wieder für die Konstante  $\omega_e$  mit einer Abweichung von 17,9 % die mit großem Abstand schlechteste. Arbeit [177] liefert im genauen Gegensatz dazu für die Konstante  $\omega_e$  mit einer Abweichung von nur 1,3 % die beste Über-

Tabelle 6.44: Vergleich der Molekülkonstanten des  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$  D<sup>1</sup>Π-Zustands dieser Arbeit mit den entsprechenden Konstanten aus den verfügbaren theoretischen Arbeiten.

Quelle	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [ $\text{Å}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Diese Arbeit	19089,891(20)	4,1156(2)	120,187(6)	0,153556(3)
<i>Ab initio</i> [133]	19201	4,101	141,7	0,155
<i>Ab initio</i> [177]	19341	4,04	121,70	0,1607
<i>Ab initio</i> [179]	19235	4,084	122,08	0,157

einstimmung mit dem Ergebnis dieser Arbeit, dafür aber für die anderen drei Konstanten  $T_e$ ,  $R_e$  und  $B_e$  mit Abweichungen von  $251 \text{ cm}^{-1}$ , 1,8 % und 4,7 % die schlechteste. [htb]

Im Großen und Ganzen kann man für die *ab initio* Arbeiten über das Molekül LiRb zusammenfassen, dass keine Arbeit die insgesamt eindeutig besten oder schlechtesten Vorhersagen für die Molekülkonstanten gibt, es hat eher jede Arbeit ihre Stärken und Schwächen. Der wesentlich größere Aufwand, den die Arbeiten [177] und [179] mit ihren relativistischen Rechnungen gegenüber der nicht-relativistischen Arbeit [133] getrieben haben, hat aber im Wesentlichen nur zu einer besseren Bestimmung der Konstanten  $\omega_e$  der elektronischen Zustände geführt. Selbst hierzu muss ich allerdings noch anmerken, dass die zum Teil sehr großen Abweichungen der Konstanten  $\omega_e$  aus [133] in der Form nicht in Abweichungen bei den Potentialformen erkennbar sind. Ich würde daher davon ausgehen, dass hier einfach nur ein Fehler bei der Berechnung dieser Konstanten aus den Potentialkurven gemacht worden ist. Somit hätte man zur Erhaltung besserer Konstanten  $\omega_e$  nur diesen Fehler korrigieren und keine aufwändigen neuen *ab initio* Rechnungen anstrengen müssen.

## 6.3 LiCa

### 6.3.1 Der Grundzustand $X^2\Sigma^+$

In Tabelle 6.45 ist das unserer Arbeit [136] entnommene Spline-Potential für den  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$ -Grundzustand  $X^2\Sigma^+$  dargestellt. Es beschreibt einen aus ungefähr der Hälfte der über 4000 zum Übergang  $X^2\Sigma^+ \rightarrow 4^2\Sigma^+$  beobachteten Fluoreszenzlinien bestehenden Datensatz mit einer gewichteten Standardabweichung  $\sigma = 0,68$ . Zu Details bezüglich der Erstellung des Potentials und zum verwendeten Datensatz siehe [136]. Es wurde eine Aufspaltung in  $F_1$  und  $F_2$  beobachtet, welche von der Spin-Rotations-Kopplung zu tief liegenden angeregten  $\Pi$ -Zuständen ausgelöst wird. Wenn das Potential verwendet werden soll, um die Energieeigenwerte des Grundzustands zu berechnen, muss diese Aufspaltung unter Verwendung der Koeffizienten  $a_0$  und  $b$  entsprechend der Gleichungen (2.69) und (2.70) berechnet werden.

Unsere Arbeit [136] enthält auch ein analytisches Potential für den Zustand  $X^2\Sigma^+$ . Dieses ist keinesfalls schlechter als das Spline-Potential in Tabelle 6.45, sollte aber trotzdem nicht zur Berechnung von Übergängen zu den angeregten elektronischen Zuständen unter Verwendung der in den folgenden Abschnitten gezeigten Dunham-Koeffizienten und Potentiale verwendet werden. Beides sind signifikant unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung des Datensatzes und entsprechend sind auch die hieraus berechenbaren Energieeigenwerte unterschiedlich. Die Abweichungen sind für den Grundzustand des Moleküls LiCa noch größer, als die in Abbildung 6.29 auf Seite 213 dargestellten Unterschiede für die Potentialdarstellungen des LiRb Grundzustands  $X^1\Sigma^+$ .

Noch unterschiedlicher als die beiden Potentialdarstellungen ist der Ansatz, die Energieeigenwerte mittels Dunham-Koeffizienten zu beschreiben. Dementsprechend kann man den im Online-Material zu [136] enthaltenen Satz an Dunham-Koeffizienten ebenfalls nicht für die Berechnung von Übergangsfrequenzen zu den angeregten elektronischen Zuständen gebrauchen. Um trotzdem eine einfache Möglichkeit zur Berechnung dieser Energieeigenwerte zu bieten, habe ich auch für diesen Grundzustand Dunham-Koeffizienten an gerechnete Eigenenergien angepasst. Die Koeffizienten in Tabelle 6.45 reproduzieren die Termenergien des Potentials aus Tabelle 6.45 mit einer Standardabweichung von  $0,0035 \text{ cm}^{-1}$  und sollten damit keine wesentlich schlechteren Eigenwerte liefern, als das Potential selbst. Um die Zahl an Dunham-Koeffizienten überschaubar zu halten, habe ich die verwendeten Niveaus auf einen Bereich mit  $v''_{max} = 20$  und  $N''_{max} = 76$  begrenzt und zusätzlich nur Niveaus verwendet die links unter einer gedachten Geraden liegen, die man in Abbildung 5.9 auf Seite 104 durch den Punkt ( $N'' = 76, v'' = 4$ ) und den Punkt ( $N'' = 4, v'' = 20$ ) legen könnte. Die Aufspaltung in Feinstruktur-niveaus habe ich bei der Berechnung der Dunham-Koeffizienten nicht berücksichtigt, da ich aber aus dem Potential in Tabelle 6.45 gerechnete Termenergien verwendet habe, kann man die in Tabelle 6.45 angegebenen Koeffizienten  $a_0$  und  $b$  verwenden, um sie nachträglich zu den Koeffizienten gerechneten Energien hinzu zu addieren. Gültig sind die Koeffizienten nur für das Isotopolog  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$ . Energien für die anderen Isotopologe könnte man zwar über Massenskalisierung bekommen, diese dürften aber nicht sehr genau sein. Aufgrund der geringen Atommassen von Calcium und vor allem von Lithium ist mit einer signifikanten Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung zu rechnen. Über die genaue Größe der notwendigen Korrekturen kann ich

Tabelle 6.45: Spline-Potential des elektronischen Grundzustands  $X^2\Sigma^+$  des Moleküls LiCa, einschließlich Spin-Rotations-Koeffizienten  $a_0$  und  $b$  entnommen der gemeinsamen Arbeit [136]. Dieses für das Isotopolog  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  gefittete Potential sollte unbedingt verwendet werden, wenn Termenergien zur Berechnung von Übergangsfrequenzen zusammen mit den in dieser Arbeit vorgestellten Potentialen und Dunham-Koeffizienten der angeregten elektronischen Zustände benötigt werden. Zur präzisen Rekonstruktion der Potentialkurve muss ein natürlicher Spline durch alle angegebenen Potentialpunkte gelegt werden, als Potentialfunktion aber der Spline nur bis zum Kernabstand  $R_o = 10,2692$  Å verwendet werden, ab dem die übliche Long-Range-Funktion aus den Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  verwendet werden muss. Aufgrund mangelnder Messdaten im Long-Range-Bereich wurden diese Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  nicht an Messdaten gefittet, sondern wie in [136] beschrieben aus denen der homonuklearen Moleküle  $\text{Li}_2$  und  $\text{Ca}_2$  berechnet.

$R$ [Å]	$U$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R$ [Å]	$U$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1,955	30325,077	3,926	655,5394
2,059	22398,497	4,133	982,8574
2,162	16070,107	4,341	1278,5185
2,266	11691,477	4,548	1527,5550
2,370	8479,137	4,755	1731,6845
2,474	6125,197	4,963	1897,1047
2,577	4350,377	5,170	2029,0507
2,681	3100,787	5,378	2135,3010
2,785	2045,037	5,585	2220,217
2,888	1247,556	5,793	2289,021
2,992	684,084	6,000	2344,402
3,096	315,714	6,500	2439,237
3,200	102,653	7,000	2497,618
3,303	10,693	7,500	2533,820
3,407	9,0225	8,000	2557,832
3,510	73,7799	9,400	2589,868
3,614	185,7172	10,900	2601,720
3,718	328,4259	12,200	2605,780
$R_o = 10,2692$ Å		$U_\infty = 2609,136$ $\text{cm}^{-1}$	
$C_6 = 8,2 \times 10^6$ $\text{cm}^{-1}\text{Å}^6$		$C_8 = 5,035 \times 10^8$ $\text{cm}^{-1}\text{Å}^8$	
$a_0 = 1,71(4) \times 10^{-3}$ $\text{cm}^{-1}$		$b = -1,08(2) \times 10^{-4}$ $\text{cm}^{-1}$	
Abgeleitete Konstanten:			
$R_e = 3,3560(1)$ Å		$D_e = 2609$ $\text{cm}^{-1}$	

Tabelle 6.46: Dunham-Koeffizienten für den elektronischen Grundzustand  $X^2\Sigma^+$  des Moleküls LiCa, angepasst an die aus dem Potential aus Tabelle 6.45 gerechneten Energieeigenwerte. Die Koeffizienten sind gültig für das Isotopolog  $^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  unter Vernachlässigung der Spin-Rotations-bedingten Aufspaltung in Feinstrukturkomponenten, alle Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . Zum Berücksichtigen der Aufspaltung müssen die Koeffizienten aus Tabelle 6.45 verwendet werden.

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2
0	-0,12	0,25082306	$-1,55528 \times 10^{-6}$
1	202,27383	-0,0043952	$-5,194 \times 10^{-8}$
2	-3,428356	-0,0001111	$-5,99 \times 10^{-9}$
3	-0,048038		
4	0,00151	$-3,386 \times 10^{-7}$	
5	-0,0001575	$1,8957 \times 10^{-8}$	
6	$1,182964 \times 10^{-5}$		$-1,4 \times 10^{-14}$
7	$-3,2087 \times 10^{-7}$	$-1,11 \times 10^{-11}$	
8	$2,84 \times 10^{-9}$		
$l \downarrow k \rightarrow$	3	4	
0		$-4,9 \times 10^{-16}$	
1	$-3,18 \times 10^{-12}$		
2	$4,27 \times 10^{-13}$	$-4,2 \times 10^{-17}$	
3	$-5,56 \times 10^{-14}$		

keine Aussage machen, da ich bei Auswertung unserer Spektren nur eine einzige Fluoreszenzprogression einem anderen Isotopolog, dem Isotopolog  $^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  zuordnen konnte. Da es sich nur um eine einzige kurze Progression handelt, sehe ich keine Möglichkeit, diese einer Feinstrukturkomponente zuzuordnen und damit die Effekte von BO-Verletzung und Spin-Rotationskopplung zu separieren.

Einen Vergleich unserer Ergebnisse aus [136] mit den mir bekannten Arbeiten anderer Autoren habe ich in Tabelle 6.47 dargestellt. Der Vergleich der aus unseren beiden Potentialdarstellungen bestimmten Molekülkonstanten gibt einen Eindruck darauf, wie präzise wir diese bestimmen konnte. Die Dissoziationsenergie dürfte bei ca.  $2608(1) \text{ cm}^{-1}$  liegen, der Gleichgewichtskernabstand bei  $3,3559(1) \text{ \AA}$ , die Vibrationskonstante  $\omega_e$  bei  $202,313(5) \text{ cm}^{-1}$  und die Rotationskonstante  $B_e$  bei  $0,250828(2) \text{ cm}^{-1}$ . Die anderen Arbeiten passen im großen und ganzen sehr gut zu unseren Ergebnissen, von den *ab initio* Rechnungen zeigt [191] mit ihren drei alternativen Ansätzen die allgemein beste Übereinstimmung. Überhaupt nicht zu unseren Ergebnissen und allen anderen passen allerdings die der *ab initio* Arbeit [189] und der massenspektroskopischen Arbeit [190]. Über die Gründe dafür können wir nur spekulieren.

### 6.3.2 Der Zustand $2^2\Sigma^+$

Die Tabellen 6.48 und 6.49 enthalten jeweils von mir erstellte Dunham-Koeffizienten und ein analytisches Potential für das Minimum des angeregten elektronischen Zustands  $2^2\Sigma^+$ . Diese haben wir bereits für den Artikel [187] verwendet. Die Einzelheiten über die Erstellung dieser habe ich bereits im entsprechen-

Tabelle 6.47: Vergleich der abgeleiteten spektroskopischen Konstanten der in dieser Arbeit vorgestellten Potentiale des Grundzustands  $X^2\Sigma^+$  des Moleküls  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  mit den Ergebnissen anderer Wissenschaftler.

Quelle	$D_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [ $\text{\AA}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Spline-P.[136]	2609	3,3560(1)	202,318(3)	0,250828(2)
Analyt. P.[136]	2607,696	3,35586	202,308(3)	0,250827(2)
<i>Ab initio</i> [188]	2200	3,52	190	
<i>Ab initio</i> [189]	580	3,883	93,36	0,189
Mass.Spektr. [190]	6790(700) ( $D_0$ )			
<i>Ab initio</i> [135]	2360	3,296	196,13	0,262
<i>Ab initio</i> [134]	2200	3,410	194	
<i>Ab initio</i> [134]	2200	3,400	204	
Spektros. [134]		3,3796(11) ( $R_0$ )	195,2 ( $\Delta G_{1/2}$ )	
<i>Ab initio</i> [191]	2320	3,392	196,0	
<i>Ab initio</i> [191]	2460	3,365	205,5	
<i>Ab initio</i> [191]	2607	3,364	207,1	
<i>Ab initio</i> [192]	2260	3,395	196,7	0,246
<i>Ab initio</i> [193]	2097	3,400	191	
<i>Ab initio</i> [194]	2258	3,395	196,7	

den Abschnitt des Artikels beschrieben und möchte es daher hier nicht mehr in allen Einzelheiten wiederholen. Kurz kann ich aber sagen, dass die Quantenzahlzuordnung für Zustand  $2^2\Sigma^+$  mittels der aus LIF-Spektroskopie gewonnenen kurzen Progressionen durchgeführt und so die Rotationsquantenzahlzuordnung vom Grundzustand in den angeregten Zustand transportiert werden konnte, somit *straight forward* war und leicht auf die Emissionslinien übernommen und durch Abzählen interpoliert werden konnte. Daraus konnte ich die Dunham-Koeffizienten einschließlich der Spin-Rotationskonstanten  $a_0$  und  $c$  berechnen, welche den aus 251 Termenergien bestehenden Datensatz mit einer gewichteten Standardabweichung von  $\sigma = 0,92$  beschreibt.

Bevor ich dann das Potential in Tabelle 6.49 an den Datensatz angepasst habe, habe ich zuerst mittels der Dunham-Koeffizienten die Spin-Rotation her-

Tabelle 6.48: Dunham-Koeffizienten mit Spin-Rotationsparametern  $a_0$  und  $c$  zur Beschreibung des  $\sigma$ -Doublings für den elektronischen Zustand  $2^2\Sigma^+$  des Isotopologs  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$ . Der Koeffizient  $Y_{00}$  schließt die Energie  $T_e$  mit Referenz zum Potentialminimum des elektronischen Grundzustands (Potential aus Tabelle 6.45) mit ein. Diese Dunham-Koeffizienten wurden bereits verwendet für die gemeinsam mit Kooperationspartnern erstellte Arbeit [187].

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2	3
0	9572,2046	0,232555	$-1,2266 \times 10^{-6}$	$7,02 \times 10^{-12}$
1	202,134	-0,001304	$1,801 \times 10^{-8}$	
2	-0,2476			
$a_0 = 0,00556$		$c = 2,5 \times 10^{-08}$		

Tabelle 6.49: Potential für den Zustand  $2^2\Sigma^+$  des Moleküls LiCa. Für den Fit lagen nur Daten der Vibrationsniveaus  $v' = 0$  bis 2 des Isotopologs  ${}^7\text{Li}{}^{40}\text{Ca}$  vor, das Potential ist daher nur im Minimum genau. Die Energierferenz ist das Minimum des Grundzustandspotentials aus Tabelle 6.45. Das Potential wurde bereits verwendet für die Erstellung des Online-Materials zur gemeinsamen Arbeit [187].

$a_1$	$-1,509 \times 10^0 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$7,7321164 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_3$	$9,066342 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$a_4$	$1,149391 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$a_5$	$1,641879 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$b$	-0,58
$R_m$	$3,48439 \text{ \AA}$
$T_m$	$9572,0045 \text{ cm}^{-1}$
$R_i$	$3,19 \text{ \AA}$
$n$	6,00000000
$A$	$8,4815591 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$1,5447807 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^n$
$R_a$	$4,5 \text{ \AA}$
$C_6$	$1,09951158 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
$C_8$	$-1,3011272 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
$U_\infty$	$17510 \text{ cm}^{-1}$
Abgeleitete Konstanten:	
$T_e$	$9572,0045 \text{ cm}^{-1}$
$R_e$	$3,48455 \text{ \AA}$

Tabelle 6.50: Vergleich der spektroskopischen Konstanten des elektronischen Zustands  $2^2\Sigma^+$  des Moleküls  ${}^7\text{Li}{}^{40}\text{Ca}$  dieser Arbeit mit den Ergebnissen aus anderen Arbeiten.

Quelle	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [ $\text{\AA}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Diese Arbeit	9572,0045	3,48455	202,134	0,232555
<i>Ab initio</i> [189]	9440	3,822	197,44	0,195
<i>Ab initio</i> [135]	9566 ( $T_{00}$ )	3,423	220,56	0,243
<i>Ab initio</i> [134]	9138	3,634	192	
<i>Ab initio</i> [193]	9703	3,562	196	

aus gerechnet. Um diese wieder in die aus dem Potential berechneten Energien hinein zu bekommen, kann man die Koeffizienten  $a_0$  und  $c$  aus Tabelle 6.48 mittels der Gleichungen (2.69) und (2.70) verwenden. Das Potential beschreibt die 251 Termenergien mit einer gewichteten Standardabweichung  $\sigma = 0,95$  und damit nur geringfügig schlechter, als die Dunham-Koeffizienten.

In Tabelle 6.50 habe ich einen Vergleich der mir bekannten Arbeiten anderer Autoren mit unseren Ergebnissen aufgestellt. Wenn man von der Vibrationskonstante  $\omega_e$  einmal absieht, stimmt die *ab initio* Arbeit [135] mit Abstand am besten mit unseren Ergebnissen überein. Die früheste Arbeit [189] ist hier wesentlich besser als beim Grundzustand. Wenn wir von dem Gleichgewichtskernabstand Kernabstand  $R_e$  und der damit verbundenen Rotationskonstante  $B_e$  absehen, die hier ähnlich ungenau sind, wie beim Grundzustand, zeigt sie sehr gute Übereinstimmungen mit unserem Ergebnis bezüglich der Konstante  $T_e$  und sogar von allen Arbeiten die beste Übereinstimmung mit uns bezüglich der Vibrationskonstante  $\omega_e$ . Andere spektroskopische Beobachtungen dieses elektronischen Zustands sind mir nicht bekannt, damit sind wir meines Wissens die ersten, die ihn untersucht haben.

### 6.3.3 Der Zustand $4^2\Sigma^+$

Für den Zustand  $4^2\Sigma^+$  habe ich zwar den größten Teil der Fluoreszenzprogressionen zugeordnet, aber keine eigenen Dunham-Koeffizienten und Potentiale gefittet. Aus diesem Grund stelle ich in den Tabellen 6.51 und 6.3.3 die Dunham-Koeffizienten und das Potential aus unserem Artikel [187] vor. Bezüglich der Details über die Erstellung siehe wieder in [187]. Das Potential beschreibt alle 566 beobachteten Termenergien mit Ausnahme von sechs mit Abweichung von bis zu  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  stärker gestörten Niveaus mit einer gewichteten Standardabweichungen von  $\sigma = 1,27$ . Die Tatsache, dass hier kein  $\sigma < 1$  erreicht wurde, ist mit dem Umstand begründet, dass dieser elektronische Zustand leicht gestört ist. Dies gilt auch für den Zustand  $2^2\Sigma$ , allerdings sind dort die Störungen so schwach, dass keines der beobachteten Niveaus aus dem Fit herausgenommen werden musste und ein  $\sigma < 1$  trotzdem erreicht werden konnte.

Den aus meiner Sicht obligatorischen Vergleich der wichtigsten spektroskopischen Konstanten des elektronischen Zustands mit anderen Ergebnissen findet man in Tabelle 6.53. Für diesen elektronischen Zustand sind mir hauptsächlich frühere spektroskopische Arbeiten bekannt, die einzige für diesen Zustand vorhandenen reine *ab initio* Arbeit [135] zeigt aber wie schon beim Zustand  $2^2\Sigma^+$

Tabelle 6.51: Dunham-Koeffizienten für den elektronischen Zustand  $4^2\Sigma^+$  des Moleküls LiCa, einschließlich der Koeffizienten  $a_0$  und  $b$  zur Beschreibung des  $\sigma$ -Doublings, entnommen dem Online-Material der gemeinsam mit Kooperationspartnern erstellten Arbeit [187]. Die Koeffizienten beschreiben die beobachteten Energieniveaus bis  $v' = 9$  des Isotopologs  $^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$ . Der Koeffizient  $Y_{00}$  schließt die auf des Potentialminimum des Grundzustandspotentials aus Tabelle 6.45 referenzierte Energie  $T_e$  mit ein.

$l \downarrow k \rightarrow$	0	1	2
0	15239,598	0,240804	$-7,17 \times 10^{-7}$
1	287,8382	-0,00107385	$-3,1 \times 10^{-8}$
2	-3,866	-0,0001262	
3	0,14185	$1,06 \times 10^{-5}$	
4	-0,009161	$-4,61 \times 10^{-7}$	
5	0,00042		
6	$-9,4 \times 10^{-6}$		
$a_0 = -0,0008$		$b = 0,000102$	

Tabelle 6.52: Eine die Niveaus bis  $v' = 9$  des Isotopologs  $^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  beschreibende, aus einem natürlichen Spline bestehende Potentialbeschreibung des elektronischen Zustands  $4^2\Sigma^+$ . Sie ist entnommen der gemeinsamen Arbeit [187] und hat als Energierferenz das Minimum des Grundzustandspotentials aus Tabelle 6.45.

$R [\text{Å}]$	$U [\text{cm}^{-1}]$	$R [\text{Å}]$	$U [\text{cm}^{-1}]$
2,65	22800,1533	3,53	15315,6564
2,70	21234,0201	3,64	15531,8459
2,75	20080,1195	3,74	15816,7547
2,81	18841,4333	3,84	16157,3700
2,86	18097,4500	3,92	16456,1862
2,93	17375,5202	3,99	16729,1905
3,01	16709,2748	4,10	17171,4696
3,12	16007,8333	4,27	17858,0889
3,22	15576,3560	4,51	18755,9345
3,33	15309,4383	4,86	19638,1523
3,42	15240,2464	5,20	20480,0793
$a_0 = -8,0(2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$		$b = 1,02(6) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	
Abgeleitete Konstanten:			
$R_e = 3,425(1) \text{ Å}$		$T_e = 15240,06(10) \text{ cm}^{-1}$	

Tabelle 6.53: Die spektroskopischen Konstanten des elektronischen Zustands  $4^2\Sigma^+$  des Moleküls  ${}^7\text{Li}^{40}\text{Ca}$  mit den Ergebnissen anderer Wissenschaftler.

Quelle	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [ $\text{\AA}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Diese Arbeit	15240,06(10)	3,425(1)	287,8382	0,240804
<i>Ab initio</i> [135]	14756 ( $T_{00}$ )	3,310	291,73	0,260
<i>Ab initio</i> [134]	(19505)	(3,365)	(242)	
Spektros. [134]	15237	3,3699(37) ( $R_0$ )	284,5 ( $\Delta G_{1/2}$ )	
Spektros. [195]	15241(15)		288(14)	

sehr gute Übereinstimmungen mit unseren Ergebnissen. Dies gilt nicht für die in [134] enthaltenen *ab initio* Ergebnisse, deren Ungenauigkeit wurde aber bereits von den Autoren selbst in der veröffentlichenden Arbeit bemerkt, weshalb ich diese hier nur in Klammern wiedergebe. Die Abweichung von  $3 \text{ cm}^{-1}$  bezüglich der Konstante  $T_e$  im Vergleich zur spektroskopischen Arbeit [134] ist der Tatsache geschuldet, dass in [134] mit kalten Molekülen gearbeitet wurde, und daher wegen den auf dem im Verhältnis zum Grundzustand sehr ähnlichen Gleichgewichtskernabstand basierenden ungünstigen Franck-Condon-Faktoren nur die aller niedrigsten Vibrationsniveaus des Zustands  $4^2\Sigma^+$  beobachtet werden konnten. Aus diesen wenigen Beobachtungen kann man keine richtigen Dunham-Koeffizientensätze berechnen und somit auch keine über die beobachteten Bänder hinaus geltenden genauen Molekülkonstanten bestimmen.

## 6.4 LiSr

Eine erste relative Rotationszuordnung für einen Teil der beobachteten Übergänge aus dem System  $X^2\Sigma^+ \rightarrow 2^2\Sigma^+$  hat einer unserer Kooperationspartner durchgeführt. Die Absolute Rotationszuordnung habe ich danach mittels eines Fits von einem kleinen Satz an Dunham-Koeffizienten erstellt. Normalerweise hätte man in einem Fall wie diesem, in dem für beide elektronischen Zustände jeweils nur zwei Vibrationsniveaus beobachtet wurden einen gemeinsamen Fit beider elektronischen Zustände gleichzeitig durchgeführt. Dies habe ich auch zuerst versucht, allerdings schlug dies fehl, weil, wie sich schnell herausstellte, der angeregte elektronische Zustand zu viele und zu starke lokale Störungen aufweist. Aus diesem Grund habe ich zuerst den Grundzustand separat gefittet. Um hierfür einen genügend dichten Datensatz zu bekommen, habe ich aus den relativ zueinander zugeordneten Linien des Emissionsspektrums kurze Progressionen gebildet, d.h. jeweils beide zum gleichen Niveau des angeregten Zustands gehörende Doublets aus Emissionslinien zusammengestellt. Die absolute Rotationszuordnung habe ich dann solange variiert, bis mit den wenigen verwendeten Koeffizienten eine gute Beschreibung möglich war. Diese so gefundene absolute Rotationszuordnung war sofort eindeutig, d.h. bereits die Variation um eine Einheit führte zu einer drastischen Vergrößerung der Fehler. Diesen Satz an Koeffizienten habe ich dann auf eine Beschreibung beider Feinstrukturkomponenten erweitert und in einem iterativen Verfahren aus abwechselnden Fitten und dem Zuordnen neuer Linien den Datensatz auf insgesamt 549 zugeordnete Linien erweitert.

Im folgenden habe ich dann Linien und Dunham-Koeffizienten benutzt, um mir Termenergien des Zustands  $2^2\Sigma^+$  zu berechnen, aus denen ich dann ebenfalls einen Dunham-Koeffizientensatz für den angeregten Zustand gefittet, wobei ich die stärker gestörten Niveaus mittels einer künstlichen großen Unsicherheit aus dem Fit entfernt habe. Da es sich bei Dunham-Koeffizientensätzen, die nur zwei Vibrationsniveaus beschreiben um keine richtigen Dunham-Koeffizienten handelt, habe ich die Sätze beider elektronischer Zustände zur Berechnung von Bandkonstante verwendet. Diese habe ich in Abbildung 6.4 dargestellt.

Ein Vergleich der Konstanten des LiSr Grundzustands befindet sich in Tabelle 6.55. Es lässt sich eine allgemein sehr gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen feststellen, mit Ausnahme der Arbeit [197], die allerdings selbst schon recht große Unsicherheiten angegeben hat.

Tabelle 6.54: Aus kleinen Sätzen von Dunham-Koeffizienten berechnete Bandkonstanten jeweils zu  $v' = 0$  und 1 der elektronischen Zuständen  $X^2\Sigma^+$  und  $B(2)^2\Sigma^+$  des Moleküls  ${}^7\text{Li}^{88}\text{Sr}$ . Die angegebenen Unsicherheiten des B-Zustands wurden in einem Fit mit der gleichen Koeffizientenanzahl wie für den Grundzustand bestimmt, um vergleichbare und realistischere Werte zu erhalten. Zur Reproduktion der Niveauenergien müssen trotz der zum Teil recht hohen relativen Unsicherheiten alle angegebenen Dezimalstellen verwendet werden.

Konstante	$X^2\Sigma^+$	$2^2\Sigma^+$
$T_{00}$	0	9392,016(915) $\text{cm}^{-1*}$
$G_{1/2}$	176,8787(21) $\text{cm}^{-1}$	180,987(1294) $\text{cm}^{-1*}$
$B_0$	0,205639(15) $\text{cm}^{-1}$	0,189080(1018) $\text{cm}^{-1*}$
$B_1$	0,202096(16) $\text{cm}^{-1}$	0,188669(2276) $\text{cm}^{-1*}$
$D_0$	$1,0792(40) \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$-7,7376(26485) \times 10^{-07} \text{cm}^{-1*}$
$D_1$	$1,1195(41) \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$-7,7376(26485) \times 10^{-07} \text{cm}^{-1*}$
$H_0$	$-4,82(29) \times 10^{-12} \text{cm}^{-1}$	
$H_1$	$-6,64(31) \times 10^{-12} \text{cm}^{-1}$	
$a_0$	0,00519(42) $\text{cm}^{-1}$	0,02496(08) $\text{cm}^{-1}$
$a_1$	0,00497(42) $\text{cm}^{-1}$	0,02658(10) $\text{cm}^{-1}$
Abgeleitete Konstanten:		
$T_e$	0	9390(5) $\text{cm}^{-1}$
$B_e$	0,2074(5) $\text{cm}^{-1}$	0,1893(15) $\text{cm}^{-1}$
$R_0$	3,55202(13) Å	3,704(10) Å
$R_e$	3,5368(43) Å	3,702(15) Å

\* Die große Anzahl der Dezimalstellen ist notwendig, um die Energien der Niveaus im Rahmen ihrer Messgenauigkeit reproduzieren zu können. Die im Verhältnis zur Anzahl der Dezimalstellen sehr großen Unsicherheiten ergeben sich aus der Korrelation der Koeffizienten untereinander.

Tabelle 6.55: Vergleich der spektroskopischen Konstanten des  ${}^7\text{Li}^{88}\text{Sr}$  Grundzustands  $X^2\Sigma^+$  mit den verfügbaren *ab initio* Rechnungen.

Quelle	$G_{1/2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e$ [Å]	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Diese Arbeit	176,8787(21)	3,5368(43)	0,2074(5)
<i>Ab initio</i> [196]	184,9 ( $\omega_e$ )	3,48	0,21
<i>Ab initio</i> [191]	176,03	3,557	
<i>Ab initio</i> [192]	182,1 ( $\omega_e$ )	3,531	0,203
<i>Ab initio</i> [193] ( ${}^6\text{Li}^{88}\text{Sr}$ )	181,09 ( $\omega_e$ )	3,579	0,2348
<i>Ab initio</i> [197]	167(7) ( $\omega_e$ )	3,60(3)	



## Kapitel 7

# Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit habe ich umfangreiche spektroskopische Untersuchungen am  $\text{Sr}_2$ -Molekül und im Rahmen einer Kooperation zusammen mit Wissenschaftlern aus Bulgarien unter anderem auch an den Molekülen LiRb, LiCa und LiSr durchgeführt. Hierbei konnte ich eine große Menge an Messdaten sammeln und aus diesen unter anderem für das Molekül  $\text{Sr}_2$  ein den gesamten gebundenen Kernabstandsbereich präzise beschreibendes Grundzustandspotential bestimmen und Entstörungen für die gekoppelten Systeme  $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$  und  $2^1\Sigma_u^+-1^1\Pi_u$  durchführen. Im Rahmen der Kooperation konnten wir zusätzlich für das Molekül LiRb die gekoppelten Singulett- und Triplettgrundzustandspotentiale bestimmen, eine vollständige Entstörung des gekoppelten Systems  $B^1\Pi-C^1\Sigma^+$  durchführen und ein effektives Potential mit partieller Entstörung für den elektronischen Zustand  $D^1\Pi$  bestimmen. Für das Molekül LiCa konnten wir das Potential des Grundzustands  $X^2\Sigma^+$  und die Potentiale der Zustände  $2^2\Sigma^+$  und  $4^2\Sigma^+$ , für das Molekül LiSr die Bandkonstanten für die jeweils untersten zwei Vibrationsniveaus des Grundzustands  $X^2\Sigma^+$  und des Zustands  $2^2\Sigma^+$  bestimmen.

Den Großteil der Auswertung habe ich mit einem sehr umfangreichen Auswerteprogramm durchgeführt, mit deren Entwicklung ich bereits während meiner Diplomarbeit[60] begonnen hatte, welches ich im Rahmen meiner Doktorarbeit aber wesentlich weiterentwickelt und massiv erweitert habe. Mit diesem Programm kann man unter anderem die Auswertung von Linienspektren im Wesentlichen automatisieren und dichte Absorptionsspektren auswerten, die so dicht sind, dass man auch bei optimalen Zoom mit dem Auge keinerlei reguläre Strukturen mehr erkennen kann und die Molekülabsorption nur noch als verstärktes Rauschen erscheint.

## 7.1 Die Auswertetechnik

### 7.1.1 Die Automatisierung der Auswertung von Linien-spektren

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich die Zuordnungsroutine *SearchLongestProg* entwickelt, sowohl in einer teil-, als auch einer vollautomatischen Version. Auf die Spektren angewandt, für die ich sie ursprünglich entwickelt habe, funktioniert selbst die vollautomatische Version fast fehlerfrei. Bei diesen Spektren handelt es sich um die aus vielen, sich gegenseitig überlagernden, sehr langen Progressionen bestehenden Fluoreszenzspektren, wie man sie nach einer Laseranregung in den jeweils untersten Vibrationsniveaus der angeregten elektronischen Zustände des  $\text{Sr}_2$ -Moleküls erhält (siehe Abbildung 3.3 auf Seite 48). Ein Test mit solchen Spektren hatte weniger als eine Fehlzuordnung pro tausend zugeordneter Linien ergeben.

Nicht anwendbar ist die Routine *SearchLongestProg* allerdings auf dichte Spektren mit überwiegend kurzen Progressionen, wie man sie zum Beispiel durch Laseranregung von Alkalidimeren bei genügend großem Puffergasdruck erhält. Diese Spektren enthalten zumeist sehr viele, überwiegend sehr kurze Stoßsatellitenprogressionen. Zuordnungsversuche solcher Spektren haben völlig unbrauchbare Resultate ergeben, die weit mehr Fehlzuordnungen als richtige Zuordnungen enthalten. Für solche Spektren ist die auf einem anderen Ansatz basierende, größtenteils bereits während meiner Diplomarbeit[60] entwickelte, teilautomatische Routine *TestProgression* wesentlich besser geeignet.

Für die Spektren, die man bei Laseranregung der höheren Vibrationsniveaus der angeregten elektronischen Zustände des  $\text{Sr}_2$ -Moleküls erhält, sind beide Zuordnungsroutinen nicht besonders gut geeignet. Diese Spektren können durchaus auch recht dicht sein, enthalten zusätzlich aber auch viele relativ kurze Progressionen, mit denen die Routine *SearchLongestProg* nicht gut zurecht kommt. Die Routine *TestProgression* ist eher auf Moleküle zugeschnitten, die bezüglich ihrer reduzierten Masse wesentlich leichter sind, als das  $\text{Sr}_2$ -Molekül. Hier ist es mir nur durch nacheinander ausprobieren beider Routinen gelungen, in den meisten Fällen den größten Teil der stärkeren Linien sinnvoll zuzuordnen.

Die Routine *SearchLongestProg* lässt sich allerdings noch deutlich verbessern, wenn man weitere Zuordnungskriterien hinzunimmt und die Linienintensitäten stärker berücksichtigt. Franck-Condon-Faktoren zu verwenden, um die ungefähren Intensitäten der erwarteten Linien vorherzusagen, habe ich bereits versucht, aber es hat sich im Allgemeinen nicht bewährt. Die Verwendung von Franck-Condon-Faktoren geht mit signifikanten Performanceverlusten einher und erbringt in den meisten Fällen nicht einmal einen wesentlichen Vorteil. In Fällen, in denen die Potentiale der angeregten elektronischen Zustände bereits gut bekannt sind, sind die in der aktuellen Version der Routine bereits verwendeten Energiedifferenzen zwischen den Niveaus des Grundzustands und denen des angeregten elektronischen Zustands viel einfacher anzuwendende und auch genauere Vergleichsobjekte. In Fällen, in denen die angeregten elektronischen Zustände vergleichsweise ungenau bekannt sind, sind auch die Franck-Condon-Faktoren zu ungenau, um direkt als Zuordnungskriterien verwendbar zu sein. Versuche, diese trotz allem zu verwenden, haben zu vielen Zuordnungsfehlern geführt. Die wenigen Fälle, in denen Franck-Condon-Faktoren teilweise erfolgreich zur Zuordnung verwendet werden konnten, gehören zum gekoppelten

System  $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$ . Hier waren die Potentiale bereits recht gut bekannt, während die genauen Positionen und Stärken der lokalen Störungen zum Teil noch unbekannt waren. In den Bereichen der lokalen Störungen, wo sich jeweils ein Vibrationsniveau des einen und des anderen elektronischen Zustands sehr nahe kommen, war für viele  $J'$  oft nicht bekannt, welches Niveau energetisch höher liegt als das andere. Aus diesem Grund war die energetische Position des angeregten Niveaus für die Zuordnung nach elektronischem Zustand nicht mehr geeignet, während die Störungen noch schwach genug waren, um die Franck-Condon-Faktoren nicht signifikant zu beeinflussen. In anderen Fällen, in denen die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen stärker ist, wird deren Einfluss auf die Franck-Condon-Faktoren allerdings schnell so stark, dass man für deren genügend präzise Berechnung die Potentiale und Kopplungsparameter schon sehr genau kennen muss. Dies ist während der Zuordnung der Linien in der Regel aber noch nicht der Fall. Aus diesem Grund sind die Fälle sehr begrenzt, in denen die Übereinstimmung der relativen Linienintensitäten mit Franck-Condon-Faktoren direkt als Zuordnungskriterium sinnvoll verwendbar ist.

Allgemein einsetzbar dürften dagegen abstraktere Kriterien sein, wie zum Beispiel die ungefähren  $v''$ , zu denen die stärksten Linien zu erwarten sind. Die hierfür anzusetzenden Unsicherheiten bei der Quantenzahlpositionierung des Intensitätsmaximums könnte man aus den Unsicherheiten der Gleichgewichtskernabstände der am Übergang beteiligten elektronischen Zustände abschätzen. In Fällen, in denen die angeregten elektronischen Zustände noch völlig unbekannt sind, sollten Zuordnungsmöglichkeiten den Vorrang erhalten, zu denen bei möglichst vielen direkt benachbarten  $v''$  ähnlich starke Linien beobachtet wurden, oder noch besser, deren Intensitätseinhüllende der Progressionen qualitativ möglichst gut den typischer Weise beobachteten Projektionen von Wellenfunktionsquadraten entsprechen. Indem man solche Zuordnungskriterien hinzufügt, sollte die Routine *SearchLongestProg* auch auf die typischen Alkalispektren sinnvoll anwendbar gemacht werden können.

### 7.1.2 Kann man die Auswertung auch vollständig automatisieren?

Es war zeitweilig mein Ziel, auch wenn es kein Teil meiner eigentlichen Aufgabenstellung war, die Auswertung der Spektren zweiatomiger Moleküle vollständig zu automatisieren. Auf diesem Wege erreicht habe ich neben der Entwicklung der automatisierten Zuordnungsroutinen auch die einer Routine zum automatisierten Fitten von Dunham-Koeffizienten. Dazu kommen Potentialfitroutinen, die ich bereits erfolgreich für automatisierte Serienfits im Rahmen von Monte-Carlo-Simulationen eingesetzt habe. Die Routine zum Fitten von Spline-Potentialen, die ich nach Vorbild von [86] erstellt habe, war selbst dann erfolgreich, wenn ich als Startpotential das eines anderen elektronischen Zustands verwendet habe. Bei Verwendung meiner aktuellen Implementierung dieser Routine musste dabei noch manuell eingegriffen werden, um das Potential zwischenzeitlich zu glätten. Wie in unserem Artikel [136] gezeigt wurde, kann man die Glättung auch direkt in den Potentialfit integrieren. Es ist somit möglich, auf diesem Wege einen völlig automatisierten Potentialfit durchzuführen, der als Eingabe neben den Messdaten nur ein sehr grob passendes Startpotential erhält, zum Beispiel das eines anderen Moleküls, welches lediglich auf einen ungefähr passenden Gleich-

gewichtskernabstand skaliert wurde.

Der wesentliche Teil, der bis zu einer vollständig automatischen Auswertung fehlt, ist die Zuordnung der Linien am Beginn, wenn noch kein Grundzustandspotential und keine Grundzustands-Dunham-Koeffizienten vorhanden sind. Die hierfür notwendige Routine könnte zum Beispiel nach in regelmäßigen Abständen auftretenden Linien suchen. Eine absolute  $J$ -Zuordnung könnte mittels eines Trial-and-Error-Verfahrens mit Hilfe von Dunham-Koeffizientenfits gefunden werden.

Zusätzlich müsste neben den im vorherigen Unterabschnitt beschriebenen Verbesserungen an der Routine *SearchLongestProg* auch die automatisierte Fit-routine für Dunham-Koeffizienten noch kräftig debugged werden. Neben einigen kleineren Zwischenschritten fehlt danach nur noch die übergeordnete Routine, die all die bereits genannten Routinen in der richtigen Reihenfolge nacheinander ausführt. Dann hätte man ein Programm, dem man nur einen Satz von guten Spektren geben müsste, um nach einer gewissen Zeit, die stark von der Leistungsfähigkeit des eingesetzten Rechners abhängt, einen fertigen Satz an Potentialen zu erhalten.

Nach meiner aktuellen Einschätzung, die auf den bisher bei der Entwicklung des Auswerteprogramms gemachten Erfahrungen beruht, habe ich bereits einen großen Teil des zur Entwicklung eines solchen Programms notwendigen Weges zurückgelegt. Dennoch aber habe ich die Entwicklung einer vollständig automatisierten Auswertung zwischenzeitlich aufgegeben. Da die Entwicklung des Programms nicht Teil meiner eigentlichen Aufgabe war, sondern immer nur ein Mittel zum Zweck die eigenen spektroskopischen Ergebnisse zu verbessern, fehlte schließlich der Sinn für die vollständige Automatisierung. Ich bin zu der Erkenntnis gekommen, dass ich bei der während der aktuellen Arbeit angefallenen Menge an Messdaten mit teilautomatisierten Routinen wesentlich besser fahre. Die Menge des zur Vollautomatisierung noch fehlenden Quellcodes ist in vielen Fällen, in denen schon eine teilautomatisierte Routine existiert, nicht mehr sehr groß. Allerdings ist die Anforderung an die Fehlerfreiheit bei einer vollautomatischen Routine wesentlich größer als bei einer teilautomatischen. Nach Entwicklung einer vollautomatisch arbeitenden Routine wird man noch viele Ergebnisse manuell überprüfen müssen, ehe man sich der Fehlerfreiheit genügend sicher sein kann. Bei Anwendung einer teilautomatischen Routine kann man einen erheblichen Teil der auch hier notwendigen manuellen Überprüfung bereits während der Durchführung der Auswertung erledigen und ggf. sofort korrigierend eingreifen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit angefallenen Mengen an Messdaten waren die einzelnen Auswertungsschritte unter Verwendung teilautomatischer Routinen noch zu schnell erledigt, als dass mir letztendlich die Entwicklung weiterer vollautomatischer Routinen lohnend erschien.

### 7.1.3 Die Auswertung von dichten Absorptionsspektren

Angeregte elektronische Zustände von Molekülen mit Laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie zu untersuchen, kann sehr zeitaufwändig und mühsam sein. Dies ist insbesondere der Fall, da man aus jeder Laseranregung nur Informationen über ein einzelnes von hunderten, oder wie bei schweren Molekülen wie  $\text{Sr}_2$  gar tausenden, Rotationsvibrationsniveaus des elektronischen Zustands gewinnt. Dies gilt besonders, wenn man, wie bei den  $\text{Sr}_2$ -Spektren, kaum Stoßsatelliten zur Verfügung hat und für eine geplante Entstörung einen ganz besonders dichten

ten Datensatz das angeregten elektronischen Zustands benötigt. Da erscheint es sofort sehr verlockend, statt der vielen LIF-Spektren ein einzelnes Absorptionsspektrum mittels einer Weißlichtquelle aufzunehmen. Dies habe ich bereits ganz zu Beginn der Untersuchung der angeregten elektronischen Zustände des  $\text{Sr}_2$ -Moleküls getan. Das sofort nach Abschluss der Messung sichtbare Problem war hier nur, dass das  $\text{Sr}_2$ -Absorptionsspektrum derart dicht und der Überlapp der einzelnen Linien derart groß ist, dass bei der im Rahmen dieser Arbeit erreichten, etwa der Doppler-Breite der Linien entsprechenden Auflösung keine irgendwie regelmäßig erscheinende und damit zuordnenbare Struktur mehr zu erkennen ist<sup>1</sup>.

Die Lösung, die mir dazu eingefallen ist, wird in einer in gewisser Weise ähnlicher Form in ganz anderen Bereichen schon sehr lange verwendet. Zum Beispiel empfängt man Radiosignale, in dem man die wohlbekanntere Trägerfrequenz gezielt heraus filtert und verstärkt. Im aktuellen Fall habe ich einfach die mir bereits über das  $\text{Sr}_2$ -Molekül bekannten Informationen genutzt, um gezielt einzelne Niveaus durch Übereinanderlegen und Mitteln aller zu diesen gehörenden Absorptionslinien sichtbar zu machen. Bei den verwendeten Informationen handelt es sich um die Energien der Rotations- und Vibrationsniveaus des Grundzustands und die aus Franck-Condon-Faktorrechnungen ungefähr bekannten Linienintensitäten. Im Vergleich zu dem Empfang gewöhnlicher Radiosignale habe ich somit nicht alles in eine bestimmte Frequenz hineinmodulierte verstärkt, sondern alles zu der erwarteten Komposition aus Frequenzdifferenzen passende. Auf diese Weise konnte ich für die gesuchten Niveaus jeweils einen Peak sichtbar machen, dessen Intensität in der Regel in der gleichen Größenordnung war, wie die stärksten der übrigen Maxima im Spektrum<sup>2</sup>. Dieses Größenverhältnis von im Mittel ca. 1:1 zwischen dem gesuchten Peak und den stärksten der übrigen Maxima, bei denen es sich um Gruppen von anderen zufällig aufsummierten Absorptionslinien handelt, war allerdings noch nicht ausreichend, um mittels einzelner so erzeugter Summenspektren eine größere Anzahl neuer Niveaus sicher zuordnen zu können.

Die zweite Idee, die mir an dieser Stelle gekommen ist, ist die Intensitäten in Graustufen<sup>3</sup> zu kodieren und alle jeweils für die unterschiedlichen Rotationsniveaus eines Vibrationsbandes aufsummierten Spektren als Spalten in einem Bitmap nebeneinander zu stellen. Die für die einzelnen Niveaus jeweils dargestellten Energiebereiche habe ich dabei so ausgewählt, dass deren Mitte genau der aus dem auch schon für die Franck-Condon-Faktorrechnung verwendeten vorläufigen Potential des angeregten elektronischen Zustands berechneten Position des gesuchten Niveaus entspricht. Auf diese Weise erhält man ein Bild, in dem die verschiedenen Rotationsniveaus auf einer gut verfolgbaren Linie angeordnet sind. Hierdurch kann man, da das Auge bei gut gewähltem Zoomfaktor<sup>4</sup> über Niveaus mit benachbartem  $J$  integriert, selbst noch ganze Banden an Niveaus sicher zuordnen, deren erreichte aufsummierte Intensität wesentlich schwächer ist, als viele der umliegenden zufällig erzeugten Maxima. So ist es mir

---

<sup>1</sup>Selbst die Bandenköpfe sind nicht zu erkennen, da diese aufgrund der im Vergleich mit den meisten angeregten elektronischen Zuständen sehr viel kleineren Rotationskonstante des Grundzustands schon bei den wegen der hohen Temperaturen des Experiments thermisch kaum besetzten sehr kleinen  $J$  zu finden sind.

<sup>2</sup>Stärkere Absorptionslinien von Atomen und leichten Molekülen nicht mitgerechnet

<sup>3</sup>Farben habe ich in dem Programm für Markierungen eingesetzt

<sup>4</sup>Die individuell einstellbaren Zoomfaktoren auf der  $J$ - und der Energieachse muss bei der aktuellen Implementierung des Programms der Anwender selbst optimieren.

unter Verwendung dieses Programms gelungen, insgesamt über 13000 Rotationsvibrationsniveaus der angeregten elektronischen Zustände des  $\text{Sr}_2$ -Moleküls zuzuordnen und für die Entstörungen zu verwenden.

Wie schwach die Linienintensität genau sein darf, dass man diese mit der aktuellen Methode noch beobachten kann, kann ich nicht so ohne weiteres sagen, dass hängt von verschiedenen Faktoren ab. Der Verstärkungsfaktor, den man durch das Aufsummieren für das Signal-zu-Rauschverhältnis erhalten kann, ist wie bei jedem Mittelungsvorgang von der Anzahl der gemittelten Linien, also hier der Anzahl der Linien innerhalb einer Progression, abhängig. Er ist zusätzlich umso größer, je gleichmäßiger die Linienintensitäten innerhalb der Progression verteilt sind. Ab welcher Intensität man die fertig aufsummierten Linien noch sicher den richtigen Niveaus zuordnen kann, hängt eher von der genauen Intensitätsverteilung im resultierenden Spektrum als einem einfachen Signal-zu-Rauschverhältnis ab. Wenn diese Methode für ein neues Molekül verwendet werden soll und unklar ist, ob die Linienintensitäten ausreichen, muss man im Zweifel ausprobieren, ob man hiermit sinnvolle Resultate erzielen kann.

Bezüglich der verwendeten Auflösung ist die Methode etwas weniger empfindlich, als andere spektroskopische Verfahren, wie zum Beispiel die LIF-Spektroskopie. Die meisten Linien, mit denen die zu untersuchende Linie überlappen kann, werden bei dem Mittelungsvorgang nicht mit verstärkt, während es beim Beispiel der LIF-Spektroskopie noch störenden Überlapp mit zufälligen parallel angeregten Progressionen geben kann, welchen man mit höherer Auflösung reduzieren könnte. Die optimal zu wählende Auflösung liegt aber sicherlich nahe der minimal erreichbaren Linienbreite. Wenn man sich in die eine oder andere Richtung davon entfernt, verringert sich das erreichbare Signal-zu-Rauschverhältnis. Bei zu hoher Auflösung wird das gesuchte Signal schnell von höherfrequentem Rauschen überlagert, bei zu geringer Auflösung sinkt nicht nur die Präzision in der Bestimmbarkeit der Frequenzen, sondern die Linien verschmelzen auch immer stärker mit dem Untergrund.

Interessant ist vor allem die Frage, wie viele spektroskopische Informationen zur Anwendung notwendig sind. Verwendet habe ich das hier beschriebenen Mittelungsverfahren in der aktuellen Arbeit nur, um für bereits aus der LIF-Spektroskopie recht gut bekannte Potentiale angeregter elektronischer Zustände die nötigen Informationen zu bekommen, um präzise Entstörungen durchzuführen. Es standen neben den sehr genau bekannten Grundzustandsenergieabständen auch bereits die ungefähren Energien der gesuchten Niveaus und die ungefähren Intensitäten der erwarteten Absorptionslinien zur Verfügung.

Wie kritisch gerade auch die Vorhersage der ungefähren relativen Linienintensitäten ist, wurde beim gekoppelten System  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  deutlich. Hier standen zu Beginn nur ungefähre adiabatische Spline-Potentiale zur Intensitätsvorhersage dieses stark gestörten Systems zur Verfügung. Die hiermit erzielten Signalintensitäten waren derart schwach, dass ich bei der Zuordnung nicht viel mehr als raten konnte. Zum Glück habe ich dabei aber oft genug richtig geraten, als dass die Verwendung dieser Zuordnungen in der Entstörung zu genügend verbesserten Intensitätsvorhersagen geführt hat, dass ich im nächsten Iterationsschritt den Großteil der Zuordnungen bestätigen und die auch nicht ganz kleine Minderheit der Fehlzuordnungen korrigieren konnte.

Grundsätzlich lässt sich die Methode in der aktuell implementierten Form nicht einsetzen, wenn das Absorptionsspektrum zu große Intensitätsunterschiede enthält. Von den schon zu Beginn im Spektrum vorhandenen starken Inten-

sitätsmaxima bilden sich beim Mittelungsverfahren so viele Kopien, dass man im resultierenden Bild schnell nichts anderes mehr erkennen kann. Derartige Intensitätsmaxima sind auch in den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Strontiumabsorptionsspektren in Form von Atomlinien und Absorptionslinien leichter Moleküle wie SrH zahlreich vorhanden, wie in den Abbildungen 3.5 und 3.6 auf den Seiten 52 und 53 zu erkennen ist. Die Lösung, die ich für die aktuelle Arbeit gewählt habe, besteht darin, einfach all diese Linien vor Anwendung des Mittelungsverfahrens aus dem Spektrum heraus zu schneiden. Dies hat den Nachteil, dass auch vom gewünschten Signal viel Intensität verloren gehen kann, wenn eine oder mehrere der stärksten zu diesem Signal beitragenden Absorptionslinien mit jeweils einer der herausgeschnittenen starken Linien überlappen und so mit herausgeschnitten werden. Da gerade das aus sehr vielen Einzellinien bestehende Absorptionsspektrum des SrH-Moleküls im Bereich der Absorption des gekoppelten Systems  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  liegt, kann man davon ausgehen, dass das Herausschneiden der SrH-Linien hier auch zu einem erheblichen Intensitätsverlust geführt hat.

Keine Lösung ist das Herausschneiden bei Spektren mit deutlich ausgeprägten Bandenköpfen des gerade untersuchten Moleküls. Wenn man diese einfach herauschneidet, verliert man gleich auch einen großen Teil der gesuchten Information. Auf Moleküle mit ausgeprägten Bandenköpfen in den Absorptionsspektren ist die Methode in ihrer aktuellen Ausführung daher nicht sinnvoll anwendbar.

Eine bessere Lösung für die Zukunft wäre, die unerwünschten, zu starken Linien nicht herauszuschneiden, sondern zu simulieren und herauszurechnen. Bei den unerwünschten Molekülspektren wäre es also das Beste, diese Spektren auszuwerten und über ein Potentialmodell des Moleküls die vielen Einzellinien mit ihren Intensitäten zu simulieren und dann durch Hinzuaddieren der simulierten Intensitäten zum Absorptionsspektren verschwinden zu lassen. Im Fall der Atomlinien könnte man Linienprofilfits verwenden, um die Intensität, Position und Breite der Linie möglichst genau zu bestimmen, bevor man ihre Intensität hinzu addiert und auf diese Weise weitgehend entfernt. Auf diese Weise sollten in vielen Fällen die mit diesen starken Linien überlappenden gesuchten Absorptionslinien wieder erkennbar werden.

Nichts nützen wird dieses Herausrechnen allerdings in Bereichen, in denen sich die Absorption der Sättigung nähert<sup>5</sup>. Dies tritt in den Zentren der stärksten Atomlinien auf, hier wird die Absorption zum Teil so stark, dass das Restlicht gegenüber dem Rauschen im Untergrund vernachlässigbar gering und damit nicht mehr messbar ist. Die Signale in diesen Bereichen sind unwiederbringlich verloren, da überhaupt nicht mit aufgezeichnet. Tatsächlich stark genug für so eine Totalabsorption sind in den aktuellen Strontiumspektren allerdings nur wenige der vielen Atomlinien und auch bei diesen wenigen Linien könnte man durch das Herausrechnen immerhin noch Signale in den Flanken wieder nutzbar machen.

Grundsätzlich könnte man das Signal-zu-Rauschverhältnis gesuchter Linien nicht nur durch das Herausrechnen unerwünschter Linien verbessern, sondern eine wesentliche Verbesserung könnte man zusätzlich noch einmal erzielen, indem man auch die bereits bekannten und gut beschriebenen Linien des gerade un-

---

<sup>5</sup>Bei welcher Stärke der Absorption die Grenze genau liegt, muss das Experiment zeigen und hängt auch davon ab, wie groß die mittlere Intensität der untersuchten Linien im Vergleich ist.

tersuchten Moleküls mit heraus rechnet. Das optimale Signal-zu-Rauschverhältnis sollte man erreichen, wenn man nur die zum jeweils gerade gesuchten Niveau gehörenden Linien im Spektrum lässt. Auf diese Weise sollte man zahlreiche bisher noch unbeobachtete Niveaus sichtbar machen können und auch das Signal-zu-Rauschverhältnis bereits beobachteter Niveaus soweit verbessern können, dass die statistische Streuung in den beobachteten Energiepositionen aufgrund zufälligem Überlapps mit anderen Maxima keine Rolle mehr spielt. Hierdurch sollten sich die Unsicherheiten für viele der beobachteten Niveaus auf die im aktuellen Fall viel kleinere absolute Messunsicherheit reduzieren lassen. Dies entspräche bei den in den Abbildungen 3.5 und 3.6 gezeigten Spektren Unsicherheiten von  $0,003 \text{ cm}^{-1}$  anstelle der jetzt für die Absorptionsniveaus angenommenen  $0,02 - 0,04 \text{ cm}^{-1}$ , also einer Verbesserung um im Mittel ca. einen Faktor zehn.

Ein Risiko bei solchen Rechnungen ist, dass man Niveaus identifiziert und zuordnet, die man sich überhaupt erst selbst in das Spektrum hinein gerechnet hat. Bei sorgfältiger Arbeit sollte sich solch ein Fehler allerdings ausschließen lassen. Man wird in der Regel nicht nur zu einem einzigen Niveau gehörende Linien heraus rechnen, sondern zu vielen Niveaus gehörende Linien zur gleichen Zeit. Diese heraus gerechneten Linien sollten allesamt von den gesuchten stark unterschiedlich sein. Wenn man jetzt den Fehler macht, die Linien bei einer falschen Frequenz herauszurechnen oder die Intensität wesentlich zu stark ansetzt und so tatsächlich neue Linien dem Spektrum hinzufügt, dann wird dies nur das Signal-zu-Rauschverhältnis verschlechtern anstatt es zu verbessern. Diesen Fehler sollte man somit schnell bemerken und korrigieren können. Sollte man durch einen eher unwahrscheinlichen Fehler ein zum aktuell gesuchten Niveau passendes Signal hinein rechnen, so sollte dies immer noch das falsche Vorzeichen in der Intensität haben. Es sollte sich also um scheinbare Emissionslinien anstelle der gesuchten Absorptionslinien handeln.

In anderen Fällen sind Niveaus nicht beobachtet worden, da sie aufgrund einer Prädissoziation offensichtlich zu sehr verbreitert und dadurch in ihrer maximalen Intensität so sehr abgeschwächt sind, dass sie von anderen schmaleren Signalen überlagert werden. Diese könnte man wahrscheinlich sichtbar machen, indem man das Spektrum mit einem Langpassfilter bearbeitet und so die Auflösung künstlich herunter rechnet. Idealerweise würde man einen für das spezielle Linienprofil des prädissoziierenden Niveaus optimierten Filter verwenden. Da im Falle von Prädissoziation aber jedes einzelne Niveau unterschiedlich stark verbreitert ist, dürfte dies ein langwierigerer Optimierungsprozess werden.

Auch wenn ich das im Rahmen dieser Arbeit nicht getestet habe, so sollte die in diesem Unterabschnitt beschriebene Methode des Aufsummierens der zu den einzelnen Progressionen gehörenden Linien auch in Fällen anwendbar sein, in denen nur der Grundzustand spektroskopisch bekannt ist, aber noch keine experimentellen Ergebnisse für den gesuchten angeregten elektronischen Zustand vorliegen. Gerade zu einem  $v' = 0$  gehörende Progressionen haben zu vielen benachbarten  $v''$  des Grundzustands recht konstante Linienintensitäten, die zu den Rändern der Progression allmählich abklingen. Hier sollte es bei für diese Methode grundsätzlich geeigneten Molekülen immer noch möglich sein, ein deutliches Signal zu beobachten, selbst wenn man beim angenommenen Kernabstand des Potentialminimums etwas und damit bei der Vorhersage des  $v''$  des Übergangs mit der maximalen Linienintensität um ein paar Einheiten daneben liegt. So sollte es ohne Weiteres möglich sein, ein *ab initio* Potential zu verwen-

den, um energetische Position und Linienintensitäten vorherzusagen. Man muss dann nur ein der Ungenauigkeit des *ab initio* Potentials entsprechend großen Energiebereich nach den gesuchten Maxima des Bandes absuchen. Wenn man dann erst einmal das gesamte Band zu  $v' = 0$  zugeordnet hat, kann man dies bereits verwenden, um das Potentialminimum in Kernabstand und Energie recht genau zu fixieren. Das entsprechend verbesserte *ab initio* Potential sollte dann für das Auffinden der Niveaus zu  $v' = 1$  genügen. Mit Hilfe dieser Niveaus wird man dann auch schon die Potentialform um das Minimum genauer bestimmen und dann die nächst höheren Vibrationsniveaus auffinden können. Entsprechend könnte man sich dann iterativ immer weiter nach oben vorarbeiten, bis man dann im Idealfall das Potential in seiner gesamten Tiefe kennt.

Die Niveaus zu  $v' = 0$  sollten sich selbst in Fällen finden lassen, in denen kein *ab initio* Potential für den angeregten elektronischen Zustand vorliegt. In diesen Fällen könnte man einfach verschiedene Gruppen direkt benachbarter  $v''$  durchprobieren und jeweils für alle  $J$  ausgeführt die entsprechend verschobenen Versionen des Spektrums aufaddieren. Dann müsste man nur solange suchen und durchprobieren, bis man auf der Energieachse für eine größere Reihe benachbarter  $J'$  aufsummierte Maxima findet. Beachten muss man hierbei aber, dass man bei der beim Nebeneinanderlegen zu verwendenden relativen Energieverschiebung der zu den unterschiedlichen  $J'$  gehörenden Spektren in den Spalten des Bitmaps eine zu den zu den gerade angenommenen stärksten Linien gehörenden  $v''$  passende Rotationskonstante bzw. Position des Potentialminimums annehmen muss, damit die Maxima in einer mit dem Auge verfolgbaren Reihe nebeneinander liegen können. Die Wahl des relativen Energieoffsets benachbarter Niveaus dürfte wesentlich kritischer sein, als die Wahl des richtigen  $v''$  für die angenommene stärkste Linie. Aus diesem Grund könnten auch viele *ab initio* Potentiale zu ungenau sein, als dass man die aus diesen gerechneten Rotationsenergien ohne vorherige Optimierung für die Offsets verwenden kann. Aus diesem Grund muss man auch diese unter Umständen zuerst etwas im Kernabstand und damit die Rotationskonstante in ihrer Energie variieren.

In dem Falle, dass nicht einmal ein Grundzustandspotential vorliegt, hat ein Aufsummieren aller zu einer angenommenen Progression gehörenden Linien keinen Sinn mehr. Die Anzahl der Freiheitsgrade und damit die Anzahl der Parameter, die man gleichzeitig optimieren müsste, um ein Signal sehen zu können, wäre einfach viel zu groß. Selbst in diesem Fall aufsummieren könnte man aber noch angenommene benachbarte  $J$  eines Bandes. Wenn man zu Beginn nur eine kleine Anzahl an verschobenen Versionen des Spektrums addiert, vielleicht drei bis fünf, könnte es ausreichen, zuerst einmal eine konstante Frequenzverschiebung zwischen den zu den direkt benachbarten  $J$  gehörenden Linien anzunehmen. Diese Frequenzverschiebung könnte man dann in kleinen Schritten durchscannen, wobei die Schrittweite deutlich kleiner sein sollte, als die von der Auflösung des Spektrums her erwartete Linienbreite. Immer wenn die gerade eingestellte Frequenzverschiebung irgendwo im Spektrum zu benachbarten Linien eines Bandes passt, sollte man einen aufsummierten Peak sehen, der, sofern er stark genug ist, zu beiden Seiten von einer ganzen Serie mit größerem Abstand immer breiter und schwächer werdenden weiteren Peaks flankiert ist. Wenn man nun die Frequenzverschiebung weiter variiert, sollte diese bald bei zu benachbarten  $J$  gehörenden Linien besser passen und der zentrale Peak breiter und schwächer werden, während einer der benachbarten Peaks stärker und schmaler und dann zum neuen Hauptpeak wird.

Einen zentralen Peak kann man im Folgenden weiter optimieren, indem man in  $\Delta J$  lineare und dann auch Koeffizienten höherer Ordnung in den Energieoffset der addierten Kopien hineinnimmt und dabei auch die Anzahl der addierten Kopien und damit die Anzahl der berücksichtigten  $J$  nach und nach erhöht. Wenn man hierbei nicht von lokalen Störungen behindert wird, sollte es möglich sein, am Ende alle Linien eines Bandes aufzusummieren. Da sich jeweils an der entsprechenden Stelle in jeder verschobenen Kopie des Spektrums, die einen positiven Beitrag zum Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Peaks geliefert hat, höchstwahrscheinlich eine zum Band gehörende Linie befindet, kennt man jetzt die Frequenzen der Einzellinien des Bandes. Mit diesen kann man nun genauso verfahren, als wenn man diese direkt beobachtet hätte. Wenn man genügend Bänder ausgewertet hat, kann man nun eine Quantenzahlzuordnung durchführen und Dunham-Koeffizienten und Potentiale für die beteiligten elektronischen Zustände bestimmen. Da man jetzt nicht mehr unbedingt nach dem stärksten Peak sucht, sondern nach einer Kamm-ähnlichen Struktur, sollte man dieses Verfahren in einem gewissen Rahmen auch in Spektren mit ausgeprägten Bandenköpfen anwenden können.

## 7.2 Die Moleküle

### 7.2.1 $\text{Sr}_2$

#### Der Grundzustand

Für den Grundzustand des Moleküls  $\text{Sr}_2$  ist es mir gelungen, eine sehr vollständige Beschreibung zu erstellen. Der für den Potentialfit verwendete eigene Messdatensatz umfasst für das Isotopolog  $^{88}\text{Sr}_2$  über 4900 unterschiedliche Niveaus, bei denen es sich um über 90% der überhaupt für dieses Isotopolog vorhandenen Niveaus handelt. Meine Beobachtungen reichen bis zu Niveaus  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  unter der Asymptote, deren zugehörige äußere Umkehrpunkte bei Kernabständen größer als  $20 \text{ \AA}$  liegen. Da die Anzahlen der unterschiedlichen beobachteten Niveaus für die Isotopologe  $^{86}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  und  $^{87}\text{Sr}^{88}\text{Sr}$  mit über 4600 und über 3000 auch nicht wesentlich geringer sind als für das Hauptisotopolog und in dem für alle Isotopologe gemeinsam durchgeführten Potentialfit im Rahmen der hier erzielten Messgenauigkeit keine Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung festgestellt werden konnte, ist davon auszugehen, dass mit einem allein an die eigenen Messdaten angepassten Potential eine Beschreibung aller gebundenen Niveaus aller Isotopologe mit einer Genauigkeit, die mindestens der der Messgenauigkeit der großen Masse an Niveaus von  $0,005 \text{ cm}^{-1}$  entspricht, möglich ist.

Bereits zu einem frühen Zeitpunkt dieser Arbeit haben wir den Artikel [5] veröffentlicht. Mit dem dort veröffentlichten Potential, welches wir aufgrund des damals noch nicht so umfangreichen eigenen Datensatzes unter Verwendung einer Wellenfunktion aus [6, 7] im asymptotischen Bereich verbessert hatten, ist es uns gelungen, zum ersten Mal die komplette Tabelle der Streulängen aller aus stabilen Strontiumisotopen gebildeten Zweierkombinationen zu präsentieren. Hiermit war klar, dass die Bose-Einstein-Kondensation des Strontiums mit dem aufgrund seiner Seltenheit bis dahin weitgehend ignorierten Isotop  $^{84}\text{Sr}$  am einfachsten möglich ist. Bereits kurz nach Veröffentlichung des Artikels ist diese ein Jahrzehnt lang erfolglos versuchte Bose-Einstein-Kondensation genau mit  $^{84}\text{Sr}$  zwei Gruppen von Wissenschaftlern unabhängig voneinander fast zeitgleich

gelungen[8, 9]. Dies wiederum hat das Tor geöffnet, um ähnliches auch mit den anderen stabilen Isotopen des Strontiums zu erreichen[10, 11, 12].

Das an den endgültigen eigenen Messdatensatz angepasste Potential habe ich unter Einsatz der bei der Photoassoziation ultrakalter Moleküle gemessenen Niveaus aus [143, 85, 145, 151] weiter verbessert. Beim Vergleich der Isotopologe  $^{84}\text{Sr}_2$  und  $^{88}\text{Sr}_2$  unter dieser, die meiner eigenen Messdaten noch einmal um Größenordnungen übertreffenden Präzision ist nun auch eine Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung oder allgemeiner Isotopeneffekt sichtbar. Die gemeinsame Potentialbeschreibung gelingt mit einer Korrekturfunktion physikalisch sinnvoller Form. Über das genaue Aussehen der Korrektur kann aufgrund der geringen Zahl genügend präziser Niveaus allerdings keine Aussage gemacht werden. Insbesondere ist derzeit noch unklar, ob es sich um einen Masseneffekt oder den beim Strontiumatom vermutlich größeren Effekt des endlichen Kernradius handelt.

Verbessert werden kann das aktuelle Strontiumgrundzustandspotential vor allem in zwei Richtungen, zum einen kann die Präzision der Potentialbeschreibung weiter erhöht werden und zum anderen kann neben dem gebundenen Bereich auch die innere Potentialwand bis zu tausende Wellenzahlen oberhalb der Asymptote untersucht werden, wie es in [121] bereits versucht wurde.

Die Präzision kann unter Einbeziehung aller derzeit bekannten Techniken vor allem durch das Einbringen weiterer Photoassoziationsergebnisse verbessert werden. Am interessantesten wäre hier derzeit die genauere Untersuchung der Isotopeneffekte. Hier könnte man insbesondere durch Messung von Niveaus des Isotopologs  $^{87}\text{Sr}_2$  der Beantwortung der Frage näher kommen, um was für eine Art von Effekt es sich hier handelt.

Für die Untersuchung der inneren Potentialwand geeignete Messdaten habe ich im Rahmen der aktuellen Arbeit bereits aufgenommen. Viele der bei Laseranregung von Niveaus des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  aufgenommenen Spektren enthalten Kontinua mit Condon-Oszillationen, bei denen es sich um Projektionen der Wellenfunktionen der angeregten Niveaus auf eben diesen Potentialast handelt. Wenn man jetzt genau weiß, welche Niveaus man angeregt hat und die zugehörigen Wellenfunktionen kennt, kann man hieraus auch den Verlauf des Astes rekonstruieren. Das Problem hierbei ist nur, dass ich die Spektren mit den besten dieser Kontinua durch Anregung von Niveaus in einem stark gestörten Potentialbereich gewonnen habe, welchen ich bei der in der aktuellen Arbeit durchgeführten Entstörung dieses Systems noch nicht berücksichtigen konnte. Die genaue Kenntnis der angeregten Niveaus und ihrer Wellenfunktionen fehlt daher derzeit noch.

### Das gekoppelte System $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$

Das gekoppelte System  $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$  ist beim aktuellen Stand der Ergebnisse das System, dessen weitere Erforschung am interessantesten erscheint. Immerhin wurden Niveaus des Zustands  $1^3\Pi_u$  im viel beachteten Proposal zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit des  $m_p/m_e$  Massenverhältnisses[35] für notwendige Zwischenschritte im Übergang zwischen den verschiedenen Vibrationsniveaus des Grundzustands unter anderem zur Erzeugung tief gebundener ultrakalter  $\text{Sr}_2$ -Moleküle vorgesehen. Zusätzlich sieht auch das auf der *ab initio* Arbeit [114] basierende Proposal zur Erzeugung ultrakalter  $\text{Sr}_2$ -Moleküle[48] gute Möglichkeiten, über Niveaus dieses gekoppelten Systems nach einer Anregung durch

Photoassoziation zu stärker gebundenen Niveaus im Grundzustand zu kommen, von denen aus man dann nach einem weiteren Zwischenschritt in diesem System auch das Potentialminimum des Grundzustands erreichen können soll.

Das Ergebnis der aktuellen Arbeit ist, dass entgegen der Vorhersagen der vor einigen Jahren erschienenen *ab initio* Arbeiten [64] und [63] das Minimum des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  nur  $12800\text{ cm}^{-1}$  über dem Potentialminimum des Grundzustands liegt. Hierdurch weist dieser Zustand eine stark vermiedene Kreuzung mit dem Zustand  $1^3\Pi_{0+u}$  auf, so dass eine Beschreibung mit vernachlässigter Kopplung noch am besten mit adiabatischen Spine-Potentialen gelingt. Eine Entstörung unter Berücksichtigung der elektronischen Zustände  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $1^3\Pi_{0u}$  und  $1^3\Pi_{1u}$  ist mir im Rahmen dieser Arbeit bis zu  $v' = 5$  des oberen adiabatischen Zustands  $2\ 0_u^+$  gelungen. Es ist klar erkennbar, dass weitere elektronische Zustände an dem gekoppelten System beteiligt sein müssen, da es in dem bisher entstörten Bereich mehrere lokale Störungen gibt, die mit den bisher berücksichtigten elektronischen Zuständen alleine nicht zu erklären sind.

Der Grund, aus dem ich die Entstörung nicht weiter fortgeführt habe, ist der hohe Zeitaufwand, den eine vollständige Entstörung mit den aktuell verwendeten Methoden erfordern würde. Bei der hier durchgeführten Analyse habe ich mit dem nicht lokal gestörten Bereich im Minimum des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  begonnen und habe mich dann Vibrationsniveau für Vibrationsniveau tiefer in den stark gestörten Bereich hinein gearbeitet. Jedes mal, wenn ein Fit erfolgreich war, habe ich ins Absorptionsspektrum geschaut und unter Verwendung des aktuellen Potentials die Zuordnungen der aktuell gefitteten und auch nächst höheren Vibrationsniveaus überarbeitet und dann einen neuen Fit mit einem zusätzlichen Vibrationsniveau gestartet. Jeder dieser Iterationsschritte hat mindestens mehrere Wochen in Anspruch genommen. Diese Schritte wurden immer schwieriger und zeitaufwändiger, je mehr Vibrationsniveaus ich berücksichtigt habe. Sowohl die Dichte der Vibrationsniveaus und damit die der lokalen Störungen wird nach oben hin immer größer, als auch gleichzeitig die Dichte der zuordenbaren Niveaus und damit der verfügbaren Messdaten immer geringer. Da es bis zur Asymptote noch über hundert bisher nicht berücksichtigte Vibrationsniveaus gibt, ist klar, dass eine vollständige Entstörung unter Verwendung der aktuellen Methoden noch sehr viele Jahre in Anspruch nehmen und den Rahmen der aktuellen Doktorarbeit bei weitem sprengen würde.

Wenn diese Entstörung einmal weitergeführt werden soll, erscheint es sinnvoll, eine Potentialfunktion mit besseren Extrapolationseigenschaften zu verwenden, als die der derzeit verwendeten in den Gleichungen (2.11) bis (2.14) auf Seite 17 beschriebenen analytischen. Dies würde es erlauben, größere Extrapolationsschritte auf einmal zu gehen und würde die einzelnen Schritte zudem deutlich vereinfachen.

Verwenden könnte man beispielsweise das in Gleichung (2.24) beschriebene MLR-Potential aus [88]. Diese Potentialform hat lediglich den Nachteil, dass sie nicht gut zum Fitten von Long-Range-Koeffizienten geeignet ist, da hier die Koeffizienten  $C_i$  einen zu starken Einfluss auf die den restlichen Potentialbereich beschreibenden Koeffizienten haben. Dies könnte hinderlich sein, wenn die Entstörung bis in die asymptotischen Bereiche der  $1^3\Pi_u$ -Zustände fortgeführt werden soll. Falls man diese Form verwenden sollte, hat dies nur für die tiefer liegenden Vibrationsniveaus Sinn und man müsste die Potentialfunktion vor Einbeziehung der asymptotischen Region noch einmal wechseln.

Eine andere Möglichkeit wäre, modifizierte Tang-Tönnies-Potentiale zu ver-

wenden, wie sie in der *ab initio* Arbeit [114] definiert werden. Diese hätten den Vorteil, dass man die  $C_i$ -Koeffizienten von Beginn an in den Fit einbeziehen kann. Auf diese Weise kann man dann auch in den Long-Range-Bereich hinein extrapolieren und muss die Potentialform bis zum Ende nicht mehr wechseln.

Wenn man die Entstörung mit den derzeit berücksichtigten elektronischen Zuständen unter Einbeziehung aller Vibrationsniveaus bis hin zur Asymptote des Zustands  $1^3\Pi_{0u}$  durchgeführt hat, sollte man in den Residuen genügend lokale Störungen anderer elektronischer Zustände sehen, um auch für weitere Zustände Potentiale bestimmen zu können.

Das von mir im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Absorptionsspektrum (Abbildung 3.5) sollte bereits genügend Informationen für eine derart vollständige Entstörung enthalten. Ein wesentlich besseres Signal-zu-Rauschverhältnis und damit die Möglichkeit mehr Niveaus zuzuordnen und einen wesentlich dichteren, die weitere Entstörung stark erleichternden, Datensatz zu erhalten, sollte man bekommen, wenn man, wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, zuerst die SrH-Absorption auswertet, das für dieses Molekül vorhandene Modell [123] genügend verbessert und dann diese Absorption simuliert und herausrechnet, anstatt sie, wie in der aktuellen Arbeit geschehen, einfach herauszuschneiden.

Wenn man zuerst auf das Spektrum einen Langpassfilter anwendet, um der Verbreiterung der Linien Rechnung zu tragen, sollte es zusätzlich möglich sein, viele prädissoziierende Niveaus im Energiebereich oberhalb der Asymptote  $1^1S_0+3^1P_1$  zu beobachten und zuzuordnen. Diesen Niveaus wird in der *ab initio* Arbeit [114] immerhin ein ganzer Abschnitt gewidmet. Hier konnten bei der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten LIF-Spektroskopie bereits einige fragmentarische Bänder beobachtet werden, die allerdings einige tausend  $\text{cm}^{-1}$  oberhalb der Asymptote  $1^1S_0+3^1P_1$  liegen.

Das Potential des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  in seiner vollen Tiefe wird man allerdings mit den aktuellen Absorptionsspektren nicht beschreiben können, da der Frequenzbereich zwischen 15500 und 16000  $\text{cm}^{-1}$  aufgrund des eingesetzten Notchfilters fehlt. Dieser Filter war notwendig, um das Streulicht des internen He-Ne-Lasers des Fourier-Transformspektrometers zu unterdrücken. Schließen könnte man diese Lücke aber mit dem aktuellen Aufbau, wenn man als Lichtquelle für die Absorption eine im erwähnten Frequenzbereich besonders helle LED verwenden würde und anstelle des Notchfilters eine speziell angefertigte Blende einsetzen würde. Bereits mehrere in unserer Arbeitsgruppe erstellte Arbeiten (zuletzt [198]) wurden zum Teil unter Verwendung so einer Blende durchgeführt, wobei als Spezialblende einfach ein entsprechend zurecht geschnittenes Stück Pappe eingesetzt wurde.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Vorhersagen aus [114, 48] qualitativ bestätigt werden können. Bei Extrapolation aus den aktuellen Potentialen erhalte ich ebenfalls für den in [48] vorgeschlagenen Photoassoziationsschritt geeignete Niveaus im gleichen Energiebereich. Allerdings sind aufgrund der Größe des Extrapolationsschrittes die Energien der entsprechenden Niveaus vermutlich nicht genauer, als die der *ab initio* Arbeit [114]. Aus diesem Grund ist dieser Photoassoziationsschritt nachwievor nicht ohne weitere Spektroskopie realisierbar. Die für den zweiten in [48] vorgeschlagenen Schritt benötigten Niveaus im Bereich der vermiedenen Kreuzung sind jetzt aus der aktuellen Entstörung wesentlich präziser bekannt, als noch aus unserer von [48] verwendeten Veröffentlichung [128].

Wenn die Entstörung zum Beispiel mit den hier vorgeschlagenen Methoden

einmal vervollständigt worden ist, könnte es sich ergeben, dass es über dieses gekoppelte System sogar einen Weg ohne weiteren Zwischenschritt von einem über Photoassoziation angeregten Niveau direkt zum Potentialminimum des Grundzustands gibt. Wenn man sich die Potentialbilder aus [58] oder [64] anschaut, dann kann man erkennen, dass die in Höhe der Asymptote  $^1S_0 + ^3P_1$  liegenden Niveaus des Zustands  $2^3\Pi_u$  sehr gute Franck-Condon-Faktoren zu eben diesem Potentialminimum haben dürften. Ebenfalls zu erkennen ist in beiden Arbeiten eine vermiedene Kreuzung zwischen den Zuständen  $1^3\Pi_u$  und  $2^3\Pi_u$ . Auch wenn von dieser vermiedenen Kreuzung im Zuge der aktuellen Entstörung nichts bemerkt wurde, obwohl diese von den *ab initio* Arbeiten [58, 64] zumindest in der Nähe des berücksichtigten Energiebereichs vorhergesagt wurde, so ist doch davon auszugehen, dass der Zustand  $2^3\Pi_{0u}$  sehr stark an den Zustand  $1^3\Pi_{0u}$  koppelt. Aus diesem Grund ist es nicht unwahrscheinlich, dass es Niveaus gibt, deren Wellenfunktionen sowohl eine große Amplitude bei sehr großen Kernabständen haben als auch einen signifikanten Anteil  $2^3\Pi_{0u}$  enthalten. Leider wurde der Zustand  $2^3\Pi_{0u}$  allerdings von der *ab initio* Arbeit [114] nicht mit berechnet und dann auch bei den Kopplungsrechnungen in [114, 48] vernachlässigt. Damit ist es vorerst unklar, ob es tatsächlich Niveaus gibt, die diesen direkten Weg erlauben. Dies wird sich wohl erst nach der Durchführung einer vollständigen Entstörung des gekoppelten Systems heraus stellen. Dann sollte entweder auch ein Potential des Zustands  $2^3\Pi_{0u}$  rekonstruiert worden sein, oder aber klar geworden sein, dass der Zustand  $2^3\Pi_{0u}$  aus irgend einem Grund doch nicht signifikant an den Zustand  $1^3\Pi_{0u}$  koppelt.

### Das gekoppelte System $1^1\Pi_u - 2^1\Sigma_u^+$

Das gekoppelte System  $1^1\Pi_u - 2^1\Sigma_u^+$  ist ebenfalls nicht uninteressant. Wenn es einmal vollständig entstört ist, wird es sehr gute Möglichkeiten bieten, die bisher noch unbekannt innere Potentialwand des Grundzustands bis tausende von Wellenzahlen oberhalb der Dissoziationsgrenze zu untersuchen. Zusätzlich bieten die Vibrationsniveaus  $v' = 3, 4$  und  $9$  des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  die bisher einzige genau bekannte Möglichkeit, mit nur einem STIRAP-Schritt von den asymptotischen Grundzustandsniveaus  $v'' = 58$  bis  $60$  zu den tief gebundenen Niveaus bis hin zu  $v'' = 0$  zu kommen. Dies habe ich durch Beschreitung der Gegenrichtung<sup>6</sup> bei der Untersuchung der Grundzustandsasymptote ausgehend vom thermisch gut besetzten Potentialminimum des Grundzustands im Zuge dieser Arbeit bereits bewiesen.

Die von mir durchgeführte Entstörung schließt alle Vibrationsniveaus bis hin zu  $v' = 12$  im Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  und  $v' = 20$  im Zustand  $1^1\Pi_u$  mit ein. In diesem Bereich können die aus dieser Kopplung herrührenden lokalen Störungen im Rahmen der Messgenauigkeit präzise reproduziert werden. Eine ungefähre Kopplungsfunktion konnte dabei bestimmt werden.

Die Entstörung über diesen Bereich hinaus zu erweitern ist nicht gelungen, da oberhalb ein weiterer an beide berücksichtigten Zustände stark ankoppelnder elektronischer Zustand hinzukommt, bei dem es sich sehr wahrscheinlich um den Zustand  $2^1\Pi_u$  handelt. Die im Rahmen dieser Arbeit zugeordneten Messdaten reichen nicht aus, um diesen Zustand ohne weiteres rekonstruieren zu können.

<sup>6</sup>Bei meinem Experiment erfolgte der zweite Schritt durch spontane Emission und führte nur zu einem sehr kleinen, aber deutlich sichtbaren Anteil zu den Niveaus  $v'' = 58$  bis  $60$ .

Aus dem in dieser Arbeit aufgenommenen Absorptionsspektrum könnte man in Zukunft allerdings noch so einige weitere Informationen gewinnen. Durch Simulation und Herausrechnen der vergleichsweise starken Absorption des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  könnte man zum Beispiel das Signal-zu-Rauschverhältnis der Linien des Zustands  $1^1\Pi_u$  wesentlich verbessern, so dass es eine gute Chance gibt, mehr von dem Zustand  $2^1\Pi_u$  stark beeinflusste Niveaus zuordnen zu können. Wenn man einen Profilit an die Strontium  $^1S_0-^1P_1$ -Resonanzlinie durchführt und diese dann subtrahiert, könnte man das Spektrum am hochfrequenten Ende genügend glätten, um weitere größere Bereiche auswerten zu können. Dies würde es wahrscheinlich ermöglichen, auch vom Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  weitere, wohl ebenfalls durch den Zustand  $2^1\Pi_u$  stark gestörte, Niveaus zuordnen zu können.

Um den Zustand  $2^1\Sigma_u^+$  bis nahe der Asymptote untersuchen zu können, müsste man allerdings ein neues Spektrum bei einer etwas niedrigeren Temperatur aufnehmen. Im aufgenommenen Absorptionsspektrum zeigt die Sr-Resonanzlinie eine Totalabsorption auf einer Breite von ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Nach meinen Beobachtungen verringert sich diese bei niedriger werdenden Temperaturen schnell auf einen kleinen Bruchteil, während die Molekülsignale zuerst nur langsam schwächer werden. Auch wenn die Gründe hierfür wohl nicht so leicht zu finden sind, so ist doch klar, dass bei niedrigeren Temperaturen in der Nähe der Asymptote des Zustands  $2^1\Sigma_u^+$  noch einiges möglich ist. Die während der Messungen dieser Arbeit verwendete Temperatur von  $950\text{ }^\circ\text{C}$  hatte ich für andere Frequenzbereiche optimiert.

Selbst ohne eine neue Messung könnte aber das bereits aufgenommene Spektrum bei verbesserter Auswertung noch genügend Informationen liefern, um auch das Potential des Zustands  $2^1\Pi_u$  rekonstruieren zu können und so die Entstörung auf den gesamten beobachteten Energiebereich ausdehnen zu können.

### 7.2.2 LiRb

Am Molekül LiRb haben wir [104, 165] den Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  und die angeregten elektronischen Zustände  $B^1\Pi$  und  $D^1\Pi$  untersucht. Aus der Untersuchung des Grundzustandes ist dabei eine gemeinsame gekoppelte Beschreibung der Zustände  $X^1\Sigma^+$  und  $a^3\Sigma^+$  hervorgegangen, in die im asymptotischen Bereich auch von anderen Gruppen beobachtete Feshbach-Resonanzen [166, 167, 168] eingeflossen sind. Verbessert werden kann diese vor allem im Bereich des Zustands  $a^3\Sigma^+$ . Von diesem konnten wir nur sehr wenige Niveaus beobachten, so dass die Beschreibung hier aus einem etwas an die Messergebnisse angepassten *ab initio* Potential aus [133] besteht. Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit hängt mit der von mir erst spät entdeckten Tatsache zusammen, dass das von uns als Energiereferenz für die angeregten elektronischen Zustände und die Zuordnung der großen Masse an Linien verwendete Spline-Grundzustandspotential eine besonders für die  $^6\text{Li}$ -Isotopologe sehr signifikant von der des gekoppelten analytischen Potentials abweichende Beschreibung liefert. Dieses im Gegensatz zum analytischen Potential keine adiabatische Korrektur verwendende Spline-Potential bietet die offensichtlich wesentlich schlechtere Beschreibung der  $^6\text{Li}^{85,87}\text{Rb}$ -Niveaus. Somit könnte man die gesamte Auswertung hinsichtlich dieser Niveaus deutlich verbessern, wenn man die Linienzuordnung unter Verwendung des analytischen Potentials überarbeiten und die Potentiale und Dunham-Koeffizienten an mit dem analytischen Potential als Energiereferenz gerechnete Termenergien anpassen würde.

Im Gegensatz hierzu kommt man für eine signifikante Verbesserung des  $a^3\Sigma^+$ -Potentials nicht ohne neue Messungen aus. Um für diesen Zustand weitere Niveaus beobachten zu können, muss man gekoppelte elektronische Zustände anregen, die sowohl einen Singulett-, als auch einen Triplettanteil haben. Um solch einen Zustand handelt es sich beim Zustand  $D^1\Pi$ , der durch den Zustand  $d^3\Pi$  gestört wird. Allerdings ist hier die Kopplung der beiden Zustände so schwach, dass es nur wenige, vergleichsweise scharfe lokale Störungen gibt. Diese muss man recht genau treffen, wenn man Fluoreszenz in den Zustand  $a^3\Sigma^+$  beobachten können möchte. Im Rahmen der aktuellen Arbeit ist uns dies nicht gelungen, da wir zum Zeitpunkt der Durchführung der Messungen noch nicht über eine genügend gute Auswertung der Daten des Zustands  $D^1\Pi$  verfügten, um die Störungen genügend genau vorhersagen zu können. Selbst die in Abbildung 6.36 auf Seite 231 sichtbaren Extraliniien sind mir erst später bei der Auswertung aufgefallen.

Zwischenzeitlich habe ich für die bei  $v' = 4$  des D-Zustands beobachtete Störung eine lokale Entstörung durchgeführt, mittels der ich nicht nur Aussagen über die Rotationskonstante des d-Zustands treffen, sondern auch genaue Energieangaben der Niveaus vorlegen kann, deren Anregung sich auf Suche zusätzlicher Niveaus des a-Zustands am meisten lohnen dürfte. Die Wahrscheinlichkeit, dass man diese Niveaus nur anzuregen braucht, um im Spektrometer Fluoreszenzlinien zum a-Zustand beobachten zu können, ist sehr groß. In einer gezielten gründlichen Untersuchung des D-Zustands sollte es verhältnismäßig leicht möglich sein, weitere solche Niveaus zu finden, so dass man vom a-Zustand einen größeren  $v''$ - und  $J''$ -Bereich beobachten können sollte.

Vor kurzem hat zusätzlich eine andere Gruppe[199] die Niveaus  $v'' = 7$  bis  $v'' = 13$  des a-Zustands beobachtet. Diese hatten sie über Photoassoziation mit anschließender spontaner Emission erzeugt und dann über REMPI-Ionisation nachgewiesen und vermessen. Da die eigentliche Spektroskopie des a-Zustands nur mit dem REMPI-Laser durchgeführt worden ist, konnten die Rotationsniveaus nicht aufgelöst werden und die resultierenden Energieangaben bestätigen nur unsere Ergebnisse und können die Genauigkeit nicht weiter verbessern. Eine weitere spektroskopische Untersuchung des a-Zustands ist daher nachwievor sehr lohnenswert. Was Arbeit [199] sehr gut gezeigt hat, ist, dass diese Spektroskopie auch sehr gut über Photoassoziation erfolgen kann. Man müsste hier die Photoassoziation mit anschließender spontaner Emission nur durch einen STIRAP-Schritt ersetzen. Die Untersuchung des Minimums des a-Zustands muss aber trotzdem noch mit einer anderen Methode, zum Beispiel über das hier vorgeschlagene D-d-System, erfolgen.

Abgesehen von dem nur mit wenigen beobachteten Niveaus beschriebenen a-Zustand weist auch das Grundzustandspotential  $X^1\Sigma^+$  noch eine Lücke von  $30\text{ cm}^{-1}$  von den höchsten beobachteten Niveaus bis zum Dissoziationslimit auf. Um diese durch Fluoreszenzbeobachtungen zu schließen, müsste man Laseranregungen zu anderen angeregten Zustände verwenden, als wir es getan haben. Für andere ähnliche Moleküle z.B. KRb[200] wurde hierfür der Zustand  $A^1\Sigma^+$  verwendet. Den konnten wir nicht verwenden, da es in dem entsprechenden Frequenzbereich zu starke Absorption des Moleküls  $\text{Rb}_2$  gab. Diese könnte man aber möglicherweise genügend abschwächen, wenn man den Rubidiumanteil in der Heatpipe genügend reduziert. Eine andere Möglichkeit wäre die Anregung energetisch höher liegender elektronischer Zustände. Diese scheinen gemäß der *ab initio* Arbeiten[133, 177, 179] zum Teil recht günstige Formen mit flachen,

zu recht großen Kernabständen hinaus reichenden Potentialmulden zu haben.

Im Rahmen der Untersuchung des Zustands  $B^1\Pi$  ist uns eine Entstörung gelungen, aus der wir neben dem Potential des störenden Zustands  $C^1\Sigma^+$  auch die ungefähre Kopplungsfunktion rekonstruieren konnten. Nachträglich bei einer teilweisen Überarbeitung der Auswertung ist es mir gelungen, zusätzliche elf Progressionen des C-Zustands zuzuordnen. Ein Einbringen in den bereits im wesentlichen fertigen Potentialfit hat gezeigt, dass diese Niveaus mit Abweichungen von bis zu  $0,08\text{ cm}^{-1}$  beschrieben werden können. Dies ist im Wesentlichen eine Bestätigung der bei der Entstörung erzielten Ergebnisse, zeigt bei einer Messgenauigkeit von  $0,01\text{ cm}^{-1}$  aber doch auch noch deutliche Verbesserungsmöglichkeiten auf. Wenn die Genauigkeit dieser Entstörung einmal verbessert werden soll, würde es sich vor allem lohnen, den C-Zustand gezielt zu untersuchen. Die Tatsache, dass wir durch Zufallsanregungen elf Progressionen beobachten konnten, zeigt, dass die Fluoreszenz des C-Zustands zwar wesentlich schwächer als die von B- und D-Zustand ist, aber doch nicht so schwach, als dass man diesen Zustand nicht noch mit überschaubarem Aufwand gründlich untersuchen könnte.

### 7.2.3 LiCa

Am Molekül LiCa ist es uns [136, 187] gelungen, den Grundzustand  $X^2\Sigma^+$  von  $v'' = 0$  bis  $v'' = 45$  zu untersuchen. Damit können wir das  $2600\text{ cm}^{-1}$  tiefe Potential bis zu  $80\text{ cm}^{-1}$  unterhalb des Dissoziationslimits präzise beschreiben. Zusätzlich konnten wir von den angeregten elektronischen Zuständen  $2^2\Sigma^+$  und  $4^2\Sigma^+$  die Vibrationsniveaus von  $v' = 0$  bis 2 bzw.  $v' = 0$  bis 9 untersuchen.

Verbessern kann man das Grundzustandspotential vor allem durch die Vermessung noch höherer Vibrationsniveaus bis hin zur Asymptote. Dies wird allerdings schon durch die Tatsache erschwert, dass die gut erreichbaren angeregten elektronischen Zustände alle dem Grundzustand sehr ähnliche Potentialformen mit den Minima bei fast gleichen Kernabständen haben. Aus diesem Grund sind die Franck-Condon-Faktoren mit  $\Delta v = 0$  sehr groß und man kann den Ausgangskernabstandsbereich über optischen Übergänge nur schwer verlassen. Zusätzlich gelingt es bei dem bisher zur Untersuchung des Grundzustands eingesetzten Zustand  $4^2\Sigma^+$  aufgrund von Prädissoziation nicht, Niveaus oberhalb von  $v' = 9$  anzuregen. Aus diesem Grund kann man auf dem bisher eingesetzten Weg, selbst wenn man die Optimierungen soweit vorantreibt, wie ich es zur Beobachtung von  $v'' = 60$  im  $Sr_2$ -Grundzustand getan habe, wohl nur noch wenige weitere Vibrationsniveaus beobachten.

Möglicherweise eignet sich da der Zustand  $2^2\Sigma^+$  für diesen Zweck besser, immerhin liegt sein Minimum soweit unterhalb jeder angeregten Asymptote, dass Prädissoziation weitgehend ausgeschlossen ist. Allerdings müsste man auch hier andere als die bisher verwendeten Methoden gebrauchen. Mit Laser-induzierter Fluoreszenz konnten wir nur die untersten drei Vibrationsniveaus des Zustands  $2^2\Sigma^+$  untersuchen, bei deren Anregung wir die besten Kombinationen aus thermischer Besetzung und Franck-Condon-Faktor ausnutzen konnten. Bei so niedrigen Anregungsenergien von unter  $10000\text{ cm}^{-1}$  ist die Rate der zur Beobachtung der Grundzustandsniveaus benötigten spontanen Emission, deren Koeffizient proportional zu  $\nu^3$  ist (siehe Gleichung (2.47) auf Seite 27), gegenüber der konkurrierenden Prozesse, wie der Besetzungsumverteilung durch Stöße, zu klein.

Im aufgenommenen thermischen Emissionsspektrum konnten wir aufgrund

des ansonsten zu schwachen Signal-zu-Rauschverhältnisses auch nur Linien zu den gleichen drei untersten Vibrationsniveaus zuordnen. Ein Versuch, die beim  $\text{Sr}_2$ -Molekül erfolgreich eingesetzte Additionsmethode zur Verbesserung dieses Signal-zu-Rauschverhältnisses zu verwenden, scheiterte aufgrund der vielen dort sichtbaren Bandenköpfe. Erfolgreicher könnte hier sein, nicht die zur gleichen Progression gehörigen Linien aufzusummieren, sondern die zum gleichen Band gehörigen  $J$ . Dies wird aber wiederum durch die vorhandenen lokalen Störungen behindert, so dass die Anzahl der mit nur wenigen Bandkonstanten genügend genau beschreibbaren Linien begrenzt sein dürfte. Aus diesem Grund dürfte die jeweils zu Beginn einer Untersuchung eines Bandes erreichbare Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses stark begrenzt sein, so dass man mit erheblichem Such- und Rechenaufwand möglicher Weise nur noch wenige weitere Vibrationsniveaus finden kann.

Erfolgreicher sollte man hier mit Laserspektroskopietechniken sein, die ohne die spontane Emission auskommen. Wenn es allein um die Untersuchung des angeregten elektronischen Zustands geht, dürfte Polarization-Labeling-Spektroskopie sinnvoller sein, wie sie zum Beispiel für die Untersuchung des Moleküls  $\text{LiCs}$ [201] erfolgreich eingesetzt wurde. Den Grundzustand könnte man über STIRAP-Schritte an kalten Molekülen weiter erforschen. So etwas ist in unserer Arbeitsgruppe unter anderem an den Molekülen  $\text{K}_2$ [147] und  $\text{NaK}$ [202] mit Hilfe von Molekülstrahlapparaturen durchgeführt worden.

Eine Lehre, die wir aus den Erfahrungen mit unseren Veröffentlichungen zu den Molekülen  $\text{LiCa}$  und  $\text{LiRb}$  und auch  $\text{Sr}_2$  ziehen können, ist, zu elektronischen Grundzuständen in der gleichen Arbeit nicht mehr als ein unabhängig an die Messwerte angepasstes Potential oder einen Satz an Dunham-Koeffizienten zu veröffentlichen, da solche Beschreibungen nie eindeutig sind. Zwar sind die Unterschiede zwischen zwei unterschiedlichen unabhängig voneinander an die gleichen Messwerte angepassten Potentialbeschreibungen je kleiner, je dichter die Messdatensätze sind, doch bekommt man immer unnötig große Abweichungen, wenn man das jeweils falsche zur Berechnung von Übergängen verwendet. Solche Schwierigkeiten bekommt man nicht, wenn man die Potentiale oder Dunham-Koeffizienten an Termenergien anpasst. Dies haben wir bei den angeregten elektronischen Zuständen im Rahmen dieser Arbeit immer getan, hier haben wir die Termenergien jeweils durch die Addition der Linienfrequenzen zu den aus dem für das jeweilige Molekül immer gleichen fixierte Grundzustandspotential gerechneten Energien bestimmt.

### 7.2.4 LiSr

Das Molekül  $\text{LiSr}$  ist dem Molekül  $\text{LiCa}$  sehr ähnlich und lässt sich daher auch mit genau den gleichen spektroskopischen Methoden untersuchen. Allerdings haben wir[203] in die Untersuchung dieses Moleküls bei weitem nicht den Aufwand investiert wie in die Spektroskopie von  $\text{LiCa}$  und daher nur den Übergang  $X^2\Sigma^+ \longleftrightarrow 2^2\Sigma^+$  untersucht. Da der Zustand  $2^2\Sigma^+$  gegenüber dem entsprechenden des Moleküls  $\text{LiCa}$  noch etwas weiter im Infraroten liegt und dementsprechend die beobachteten Linienintensitäten auch noch einmal etwas schwächer sind, konnten wir von diesem Molekül nur Linien Übergängen von und zu den jeweils untersten beiden Vibrationsniveaus der beteiligten elektronischen Zustände zuordnen und für diese Vibrationsniveaus jeweils die Bandkonstanten und die Aufspaltung in  $F_1$ - und  $F_2$ -Niveaus bestimmen.

Um die Untersuchung dieses Moleküls fortzusetzen, wäre es zunächst sicherlich das einfachste, erst einmal den Zustand  $4^2\Sigma^+$  zu finden und über diesen den Großteil des Grundzustands zu untersuchen. Finden könnte man diesen Zustand wahrscheinlich, wenn man das Absorptionsspektrum einer LiSr-Probe mit dem einer unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen aufgenommenen reinen Li-Probe vergleicht.

### 7.3 Zu den verfügbaren *ab initio* Arbeiten

Die Vergleiche der aktuellen spektroskopischen Ergebnisse mit den mir bekannten *ab initio* Ergebnissen zeigen ganz deutlich, dass sich die Genauigkeit der theoretischen Arbeiten im Laufe der letzten Jahrzehnte enorm verbessert hat. Zu jedem der hier untersuchten Moleküle gibt es zumeist mehrere Arbeiten, die die Bindungsenergien im elektronischen Grundzustand mit Genauigkeiten im Bereich von plus/minus wenigen zehn  $\text{cm}^{-1}$  vorhergesagt haben. Ganz anders sieht die Situation aber bei den angeregten elektronischen Zuständen aus. Hier liegen die beobachteten Abweichungen beim Molekül LiRb schon im Bereich von wenigen hundert  $\text{cm}^{-1}$ , beim Molekül  $\text{Sr}_2$  bei gleich zwei neueren Arbeiten sogar bei mehreren tausend  $\text{cm}^{-1}$ .

Zu den angeregten elektronischen Zuständen des Moleküls  $\text{Sr}_2$  ist die bereits 1996 veröffentlichte *ab initio* Arbeit [58] nach wie vor die Arbeit, die von den Arbeiten, die Vorhersagen für alle der tiefst liegenden angeregten elektronischen Zustände veröffentlicht haben, insgesamt die besten Übereinstimmungen mit unseren experimentellen Ergebnissen zeigt. Die kürzlich veröffentlichte Arbeit [114] konnte mit ihren *ab initio* Ergebnissen zwar meine Potentiale zu den Zuständen  $1^1\Sigma_u^+$  und  $1^1\Pi_{0u}$  recht genau reproduzieren<sup>7</sup>, hat aber keine Vorhersagen für den Zustand  $2^1\Pi$  veröffentlicht. Dabei wäre gerade dieser Zustand hochinteressant, da für diesen von allen anderen *ab initio* Arbeiten vorhergesagt wird, dass er mit dem auch für ihr eigenes Proposal[48] wichtigen Zustand  $1^1\Pi$  eine vermiedene Kreuzung hätte.

Es bleibt zu resümieren, dass es vor allem im Bereich der angeregten elektronischen Zustände auf Seiten der *ab initio* Arbeiten noch viel zu tun gibt. Wenn man die derzeit verfügbaren *ab initio* Arbeiten zur Vorhersage von Übergängen für Experimente an kalten Molekülen einsetzen will, sind zusätzliche spektroskopische Untersuchungen als Vorbereitung noch unvermeidlich.

<sup>7</sup>Die Autoren von [114] haben angegeben, dass sie meine Ergebnisse aus[128] zur Skalierung ihrer Bindungsenergien verwendet haben, aber vergleichen vorher auch ihre originalen *ab initio* Ergebnisse mit meinen, wobei für die Potentialtiefe des Zustands  $1^1\Sigma_u^+$  eine Abweichung von nur 8  $\text{cm}^{-1}$  und die Position der vermiedenen Kreuzung mit dem Zustand  $1^3\Pi_{0+u}$  eine von 120  $\text{cm}^{-1}$  festgestellt wurde.

### 7.3. Zu den verfügbaren *ab initio* Arbeiten

---

## Anhang A

# Mischungsverhältnisse der elektronischen Zustände des gekoppelten Sr<sub>2</sub>-Systems

$$1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$$

Tabelle A.1: Berechnete Energien und Mischungsverhältnisse der bei der Entstörung des Systems  $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$  des Moleküls  $\text{Sr}_2$  berücksichtigten elektronischen Zustände  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $1^3\Pi_{0+u}$  und  $1^3\Pi_{1+u}$  für die Niveaus zu  $J' = 1$  und 141. Da sich nicht alle Niveaus eindeutig einem der drei elektronischen Zustände zuordnen lassen, wurden die Vibrationsniveaus der Einfachheit halber alle zusammen ihrer energetischen Reihenfolge nach durchnummeriert. Die verwendete Energieeinheit ist  $\text{cm}^{-1}$  und die Energierferenz das Minimum des Grundzustandspotentials, die Mischungsverhältnisse sind in % angegeben.

$n'_v$	Energie	$J' = 1$			$J' = 141$			
		$1^1\Sigma_u^+$	$1^3\Pi_{0+u}$	$1^3\Pi_{1+u}$	Energie	$1^1\Sigma_u^+$	$1^3\Pi_{0+u}$	$1^3\Pi_{1+u}$
0	12835,32	99,69	0,312	0,000	13326,60	99,64	0,365	0,000
1	12915,56	99,62	0,380	0,000	13404,65	99,55	0,450	0,000
2	12995,19	99,54	0,462	0,000	13482,08	99,44	0,556	0,000
3	13074,20	99,44	0,565	0,000	13558,88	99,31	0,690	0,000
4	13152,59	99,31	0,692	0,000	13635,04	99,14	0,862	0,000
5	13230,35	99,15	0,854	0,000	13710,55	98,92	1,085	0,000
6	13307,46	98,94	1,063	0,000	13785,37	98,62	1,383	0,000
7	13383,91	98,66	1,337	0,000	13859,46	98,21	1,790	0,000
8	13459,65	98,29	1,706	0,000	13932,75	97,64	2,365	0,000
9	13534,62	97,79	2,215	0,000	14005,12	96,80	3,206	0,000
10	13608,74	97,06	2,941	0,000	14076,37	95,51	4,494	0,000
11	13681,85	95,98	4,017	0,000	14146,17	93,44	6,563	0,000
12	13753,70	94,32	5,681	0,000	14213,94	89,98	10,02	0,001
13	13823,90	91,65	8,349	0,000	14278,72	84,30	15,70	0,002
14	13891,75	87,35	12,65	0,000	14339,33	76,44	23,56	0,004
15	13956,32	80,99	19,01	0,000	14384,16	6,529	93,40	0,071
16	13980,50	4,671	95,33	0,000	14395,53	69,08	30,92	0,006
17	14017,00	74,05	25,95	0,000	14444,40	17,47	82,47	0,065
18	14040,35	7,339	92,66	0,000	14449,06	55,84	44,14	0,020
19	14074,25	68,25	31,75	0,000	14497,24	55,05	44,94	0,016
20	14102,00	10,97	89,03	0,000	14509,50	16,52	83,37	0,109
21	14128,74	61,99	38,01	0,000	14525,30	0,009	0,094	99,90
22	14129,02	0,000	0,000	100,0	14545,70	55,94	44,04	0,013
23	14165,34	17,73	82,27	0,000	14572,98	11,14	57,77	31,07
24	14180,26	0,000	0,000	100,0	14574,01	5,204	25,88	68,91
25	14180,85	54,84	45,16	0,000	14592,83	52,04	47,94	0,020
26	14229,86	47,76	52,24	0,003	14621,17	0,032	0,232	99,74
27	14230,63	0,003	0,002	100,0	14633,70	42,96	56,88	0,156
28	14231,34	26,25	73,75	0,002	14642,71	25,25	74,60	0,150
29	14279,24	48,79	51,21	0,000	14667,80	0,021	0,150	99,83
30	14280,15	0,000	0,000	100,0	14680,40	49,82	50,15	0,028
31	14296,38	25,80	74,20	0,000	14705,04	23,20	76,57	0,238

## Anhang B

# LiSr Bandenköpfe

Tabelle B.1: Einige im Emissionsspektrum des Moleküls LiSr beobachtete Bandenköpfe.

$v''$	$v'$	0	1	2	3	4
0		9394	9576	9760		
1		9218	9400	9591		
2			9230	9410		
3				9249	9422	
4					9267	9428



# Tabellenverzeichnis

5.1	Die beobachteten Grundzustandsniveaus und Fluoreszenzlinien . . . . .	89
5.2	Die beobachteten Niveaus und Fluoreszenzlinien des $\text{Sr}_2$ $1^1\Sigma_u^+$ - $1^3\Pi_u$ Systems . . . . .	91
5.3	Die beobachteten Niveaus und Fluoreszenzlinien des $\text{Sr}_2$ $1^1\Pi_u$ Zustands . . . . .	94
5.4	Die beobachteten Niveaus und Fluoreszenzlinien des $\text{Sr}_2$ $2^1\Sigma_u^+$ Zustands . . . . .	97
5.5	Die beobachteten Niveaus und Fluoreszenzlinien des $\text{LiRb}$ $X^1\Sigma^+$ Zustands . . . . .	98
5.6	Die beobachteten Niveaus und Fluoreszenzlinien des $\text{LiRb}$ $B^1\Pi$ Zustands . . . . .	101
5.7	Die beobachteten Niveaus und Fluoreszenzlinien des $\text{LiRb}$ $D^1\Pi$ Zustands . . . . .	103
5.8	Im Absorptionsspektrum aus Abbildung 3.5 beobachtete Atom- linien . . . . .	107
5.9	Im Absorptionsspektrum aus Abbildung 3.6 beobachtete Stron- tium Atomlinien . . . . .	107
6.1	Potential für den Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ des Moleküls $\text{Sr}_2$ . . . . .	110
6.2	Dunham-Koeffizienten für den Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ des Moleküls $\text{Sr}_2$ . . . . .	111
6.3	Die Residuen der $\text{Sr}_2$ Grundzustandsphotoassoziationsbeobach- tungen für unterschiedliche Potentialbeschreibungen . . . . .	116
6.4	Zusammenstellung und Vergleich der Konstanten $C_6$ , $C_8$ und $C_{10}$ des $\text{Sr}_2$ Grundzustands . . . . .	131
6.5	Die Streulängen für den $\text{Sr}_2$ Grundzustand . . . . .	134
6.6	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des $\text{Sr}_2$ -Grundzustands	137
6.7	Dunham-Koeffizienten für den Zustand $1^1\Sigma_u^+$ des Moleküls $\text{Sr}_2$ . . . . .	139
6.8	Effektives analytisches Potential für die niedrigen $v'$ des $\text{Sr}_2$ $1^1\Sigma_u^+$ Zustands . . . . .	142
6.9	Potential für den unteren adiabatischen Zustands des $\text{Sr}_2$ Systems $1^1\Sigma_u^+$ - $1^3\Pi_u$ . . . . .	144
6.10	Potential für den oberen adiabatischen Zustands des $\text{Sr}_2$ Systems $1^1\Sigma_u^+$ - $1^3\Pi_u$ . . . . .	145
6.11	Diabatisches Potential des $\text{Sr}_2$ $1^1\Sigma_u^+$ -Zustands . . . . .	148
6.12	Diabatischen Potential des $\text{Sr}_2$ $1^3\Pi_{0u}$ -Zustands . . . . .	149
6.13	Die Kopplungskoeffizienten des $\text{Sr}_2$ $1^1\Sigma_u^+$ - $1^3\Pi_u$ Systems . . . . .	150
6.14	Hilfspotential des Zustands $1^3\Sigma_u^+$ des Moleküls $\text{Sr}_2$ . . . . .	150

6.15	Vergleich der Molekülkonstanten des $\text{Sr}_2$ $1^1\Sigma_u^+$ -Zustands . . . . .	166
6.16	Vergleich der Molekülkonstanten des $\text{Sr}_2$ $1^3\Pi_u$ -Zustands . . . . .	167
6.17	Datensätze des gekoppelten Systems $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$ . . . . .	168
6.18	Dunham-Koeffizienten für den $\text{Sr}_2$ $1^1\Pi_u$ Zustand . . . . .	169
6.19	Spline-Potential für den $\text{Sr}_2$ $1^1\Pi_u$ Zustand . . . . .	170
6.20	Dunham-Koeffizienten für den $\text{Sr}_2$ $2^1\Sigma_u^+$ Zustand . . . . .	176
6.21	Spline-Potential für den $\text{Sr}_2$ $2^1\Sigma_u^+$ Zustand . . . . .	177
6.22	Analytisches Potential mit $\lambda$ -Doubling für den $\text{Sr}_2$ $1^1\Pi_u$ Zustand	181
6.23	Analytisches Potential mit $\lambda$ -Doubling für den $\text{Sr}_2$ $2^1\Sigma_u^+$ Zustand	182
6.24	Gekoppeltes Potential für den $\text{Sr}_2$ $1^1\Pi_u$ Zustand . . . . .	184
6.25	Gekoppeltes Potential für den $\text{Sr}_2$ $2^1\Sigma_u^+$ Zustand . . . . .	185
6.26	Koeffizienten der Kopplungsfunktion des $\text{Sr}_2$ $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$ Systems	185
6.27	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des $\text{Sr}_2$ $1^1\Pi_u$ -Zustands	197
6.28	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des $\text{Sr}_2$ $2^1\Sigma_u^+$ -Zustands	198
6.29	Spline-Potential für den LiRb Grundzustand $X^1\Sigma^+$ . . . . .	201
6.30	Dunham-Koeffizienten für den Grundzustand $X^1\Sigma^+$ des Moleküls LiRb . . . . .	202
6.31	Analytisches Potential für den LiRb-Grundzustand $X^1\Sigma^+$ . . . . .	204
6.32	Potential für den Zustand $a^3\Sigma^+$ des Moleküls LiRb . . . . .	205
6.33	Vergleich der LiRb-Feshbach-Resonanzen . . . . .	207
6.34	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des LiRb-Grundzu- stands $X^1\Sigma^+$ . . . . .	210
6.35	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des LiRb $a^3\Sigma^+$ -Zu- stands . . . . .	212
6.36	Dunham-Koeffizienten für den $B^1\Pi$ -Zustand des Moleküls LiRb .	215
6.37	Potential des LiRb $B^1\Pi$ -Zustands . . . . .	218
6.38	Potential des LiRb $C^1\Sigma^+$ -Zustands . . . . .	219
6.39	Kopplungsparameter für das LiRb-System $B^1\Pi-C^1\Sigma^+$ . . . . .	219
6.40	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des LiRb $B^1\Pi$ -Zu- stands . . . . .	225
6.41	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des LiRb $C^1\Sigma^+$ -Zu- stands . . . . .	226
6.42	Dunham-Koeffizienten für den $D^1\Pi$ -Zustand des Moleküls LiRb .	227
6.43	Spline-Potential des LiRb $D^1\Pi$ -Zustands . . . . .	229
6.44	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des LiRb $D^1\Pi$ -Zu- stands . . . . .	239
6.45	Spline-Potential des LiCa-Grundzustands $X^2\Sigma^+$ . . . . .	241
6.46	Dunham-Koeffizienten für den Zustand $X^2\Sigma^+$ des Moleküls LiCa.	242
6.47	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des LiCa Grundzu- stands $X^2\Sigma^+$ . . . . .	243
6.48	Dunham-Koeffizienten für den Zustand $2^2\Sigma^+$ des Moleküls LiCa	243
6.49	Potential des Zustands $2^2\Sigma^+$ des Moleküls LiCa . . . . .	244
6.50	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des LiCa $2^2\Sigma^+$ -Zu- stands . . . . .	245
6.51	Dunham-Koeffizienten des Zustands $4^2\Sigma^+$ des Moleküls LiCa . .	246
6.52	Spline-Potential des Zustands $4^2\Sigma^+$ des Moleküls LiCa . . . . .	246
6.53	Vergleich der spektroskopischen Konstanten des LiCa $4^2\Sigma^+$ -Zu- stands . . . . .	247
6.54	LiSr-Bandkonstanten . . . . .	249

6.55 Vergleich der spektroskopischen Konstanten des LiSr Grundzustands $X^2\Sigma^+$ . . . . .	249
A.1 Mischungsverhältnisse der Niveaus des gekoppelten $Sr_2$ Systems $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$ . . . . .	272
B.1 Einige im Emissionsspektrum des Moleküls LiSr beobachtete Bandenköpfe. . . . .	273



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Wichtige Kernabstände und Energien für die Potentialdarstellung	19
2.2	Lokale Störung	30
2.3	Eine vermiedene Kreuzung der Potentiale zweier elektronischer Zustände	31
3.1	Der am häufigsten verwendete Versuchsaufbau	44
3.2	<i>Ab initio</i> Potentiale aus [58, 116]	47
3.3	Typisches Sr <sub>2</sub> -Spektrum	48
3.4	Sr <sub>2</sub> Progression zu $v' = 4$ , $J' = 9$	50
3.5	Absorptionsspektrum der Sr <sub>2</sub> -Heatpipe	52
3.6	Absorptionsspektrum der Sr <sub>2</sub> -Heatpipe im Frequenzbereich größer 16000 cm <sup>-1</sup>	53
3.7	Fragmentarisches Band aus dem gekoppelten System $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$ des Sr <sub>2</sub> Moleküls	55
3.8	Sr <sub>2</sub> Q-Progression zu $v' = 1$ des elektronischen Zustandes $1^1\Pi_u$	58
3.9	Mit UV-Linien eines Argon-Ionen-Lasers angeregte Sr <sub>2</sub> Fluoreszenz	63
3.10	Die für die LiRb Messungen verwendete Dreisektionenheatpipe	64
3.11	LiRb <i>ab initio</i> Potentiale	65
3.12	Eines der ersten LiCa Spektren	68
4.1	Screenshot des Auswerteprogramms	74
4.2	Ablaufdiagramm der Funktion „TestProgression“	75
4.3	Ablaufdiagramm der Funktion „SearchLongestProg“	77
4.4	Ablaufdiagramm der Funktion „MSLP“	79
4.5	Absorptionsspektrum aus Abb. 3.6, normiert und von Atomlinien befreit	82
4.6	Auswertung der Absorptionsspektren durch Aufaddieren von Teilspektren	83
4.7	Absorptionsspektren zum ungestörten Band mit $v' = 0$ des Zustands $2^1\Sigma_u^+$ des Moleküls Sr <sub>2</sub>	84
4.8	Absorptionsspektren zum gestörten Band mit $v' = 25$ des Zustands $2^1\Sigma_u^+$ des Moleküls Sr <sub>2</sub>	85
5.1	Die beobachteten Grundzustandsniveaus des Sr <sub>2</sub> Moleküls	87
5.2	Die beobachteten Niveaus des Sr <sub>2</sub> $1^1\Sigma_u^+ - 1^3\Pi_u$ Systems	90
5.3	Die beobachteten Niveaus des Sr <sub>2</sub> $1^1\Pi_u$ Zustands	93
5.4	Die beobachteten Niveaus des Sr <sub>2</sub> $2^1\Sigma_u^+$ Zustands	96
5.5	Die beobachteten Niveaus des LiRb $X^1\Sigma^+$ Zustands	98

5.6	Die beobachteten Niveaus des LiRb $a^3\Sigma^+$ Zustands . . . . .	99
5.7	Die beobachteten Niveaus des LiRb $B^1\Pi$ Zustands . . . . .	100
5.8	Die beobachteten Niveaus des LiRb $D^1\Pi$ Zustands . . . . .	102
5.9	Die beobachteten Niveaus des LiCa $X^2\Sigma^+$ Zustands . . . . .	104
5.10	Die beobachteten Niveaus des LiCa $4^2\Sigma^+$ Zustands . . . . .	105
6.1	Die Residuen des $Sr_2$ Grundzustandspotentials als Histogramme	113
6.2	Das $Sr_2$ Grundzustandspotential und ein Vergleich der mit unterschiedlichen Potentialdarstellungen gefitteten Born-Oppenheimer-Korrekturen . . . . .	117
6.3	Die Differenzen der unterschiedlichen für den $Sr_2$ Grundzustand gefitteten Potentialdarstellungen . . . . .	120
6.4	Die Korrelationen der Koeffizienten $C_6$ und $C_8$ im $Sr_2$ Grundzustandspotential als Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation . . . . .	122
6.5	Die Korrelation der Koeffizienten $C_6$ und $C_8$ , sowie $C_8$ und $C_{10}$ im $Sr_2$ Grundzustandspotential . . . . .	125
6.6	Die Korrelationen des Koeffizienten $C_6$ mit der Dissoziationsenergie $D_e$ und dem Gleichgewichtskernabstand $R_e$ im $Sr_2$ Grundzustandspotential . . . . .	128
6.7	Die Korrelation des Koeffizienten $C_6$ mit der Born-Oppenheimer-Korrektur im $Sr_2$ Grundzustandspotential . . . . .	130
6.8	Vergleich des $Sr_2$ Grundzustandspotentials mit anderen Veröffentlichungen . . . . .	136
6.9	Die Residuen der adiabatischen Potentiale des $Sr_2$ $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_{0u}$ Systems . . . . .	146
6.10	Die Residuen der gekoppelten Potentiale des $Sr_2$ $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$ Systems . . . . .	152
6.11	Vergleich der Residuen des $Sr_2$ $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$ Systems . . . . .	153
6.12	Die gekoppelten Potentiale des $Sr_2$ $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$ Systems zusammen mit den Kopplungsfunktionen . . . . .	154
6.13	Der Triplettanteil der Niveaus des $Sr_2$ $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$ Systems . . . . .	156
6.14	Der $^3\Pi_1$ -Anteil der Niveaus des $Sr_2$ $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$ Systems . . . . .	157
6.15	Die verbliebenen lokalen Störungen in den Residuen der gekoppelten Potentiale des $Sr_2$ $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$ Systems . . . . .	159
6.16	Vergleich der adiabatischen mit den diabatischen Potentialen des $Sr_2$ $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$ Systems . . . . .	162
6.17	Vergleich der gekoppelten Potentiale des $Sr_2$ $1^1\Sigma_u^+-1^3\Pi_u$ Systems mit <i>ab initio</i> Potentialen . . . . .	164
6.18	Störungen in den Niveaus des Zustands $1^1\Pi_u$ des Moleküls $Sr_2$ . . . . .	172
6.19	Lokale Störungen der <i>e</i> - und <i>f</i> -Niveaus des Zustands $1^1\Pi_u$ des Moleküls $Sr_2$ . . . . .	174
6.20	Lokale Störungen in den Niveaus des $Sr_2$ $2^1\Sigma_u^+$ Zustands . . . . .	179
6.21	Die Residuen der Entstörungsrechnung für den $Sr_2$ $1^1\Pi_u$ Zustand	187
6.22	Die Residuen der Entstörungsrechnung für den $Sr_2$ $2^1\Sigma_u^+$ Zustand	189
6.23	Entstörte Vibrationsbänder des gekoppelten $Sr_2$ Systems $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$ . . . . .	190
6.24	Die Potentiale des gekoppelten $Sr_2$ Systems $1^1\Pi_u-2^1\Sigma_u^+$ zusammen mit der Kopplungsfunktion. . . . .	192
6.25	Vergleich der Potentialkurven für den $Sr_2$ $1^1\Pi_u$ Zustand . . . . .	193
6.26	Vergleich der Potentialkurven für den $Sr_2$ $2^1\Sigma_u^+$ Zustand . . . . .	196

---

6.27	Histogramme der Residuen des analytischen LiRb-Grundzustands- potentials . . . . .	206
6.28	Vergleich der LiRb-Grundzustandspotentiale mit der Theorie . .	209
6.29	Vergleich der Energieniveaus des Spline- und des analytischen LiRb-Grundzustandspotentials . . . . .	213
6.30	Die lokalen Störungen in den $e$ -Niveaus des LiRb $B^1\Pi$ -Zustands .	216
6.31	Histogramme der Residuen der gekoppelten Potentiale des LiRb $B^1\Pi-C^1\Sigma^+$ Systems . . . . .	220
6.32	Die gestörten $e$ -Niveaus des LiRb $B^1\Pi$ Zustands mit und ohne Entstörung . . . . .	222
6.33	Die gekoppelten Potentiale des LiRb $B^1\Pi-C^1\Sigma^+$ -Systems zusam- men mit der Kopplungsfunktion . . . . .	223
6.34	Die gekoppelten Potentiale des LiRb $B^1\Pi-C^1\Sigma^+$ Systems im Ver- gleich mit der Theorie . . . . .	224
6.35	Histogramm der Residuen des LiRb $D^1\Pi$ Potentialfits. . . . .	230
6.36	Lokale Entstörung von Niveaus des LiRb $D^1\Pi$ -Zustands. . . . .	231
6.37	Das Potential des LiRb $D^1\Pi$ -Zustands im Vergleich. . . . .	237



# Literaturverzeichnis

- [1] H. Katori, T. Ido, Y. Isoya und M. Kuwata-Gonokami. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1116 (1999).
- [2] M. Yasuda und H. Katori. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 153004 (2004).
- [3] N. Poli, R. E. Drullinger, G. Ferrari, J. Léonard, F. Sorrentino und G. M. Tino. *Phys. Rev. A*, **71**, 061403(R) (2005).
- [4] N. Poli, G. Ferrari, M. Prevedelli, F. Sorrentino, R. Drullinger und G. Tino. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **63**, 981 (2006). 5th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, 2005 {TDLS} 2005 5th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, 2005.
- [5] A. Stein, H. Knöckel und E. Tiemann. *Phys. Rev. A*, **78**, 042508 (2008).
- [6] M. Yasuda, T. Kishimoto, M. Takamoto und H. Katori. *Phys. Rev. A*, **73**, 011403(R) (2006).
- [7] M. Yasuda und H. Katori. Private communication (2008).
- [8] S. Stellmer, M. K. Tey, B. Huang, R. Grimm und F. Schreck. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 200401 (2009).
- [9] Y. N. M. de Escobar, P. G. Mickelson, M. Yan, B. J. DeSalvo, S. B. Nagel und T. C. Killian. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 200402 (2009).
- [10] S. Stellmer, M. K. Tey, R. Grimm und F. Schreck. *Phys. Rev. A*, **82**, 041602 (2010).
- [11] P. G. Mickelson, Y. N. Martinez de Escobar, M. Yan, B. J. DeSalvo und T. C. Killian. *Phys. Rev. A*, **81**, 051601 (2010).
- [12] M. K. Tey, S. Stellmer, R. Grimm und F. Schreck. *Phys. Rev. A*, **82**, 011608 (2010).
- [13] G. Ferrari, P. Cancio, R. Drullinger, G. Giusfredi, N. Poli, M. Prevedelli, C. Toninelli und G. M. Tino. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 243002 (2003).
- [14] R. Santra, E. Arimondo, T. Ido, C. H. Greene und J. Ye. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 173002 (2005).
- [15] F. Riehle. *Physics*, **5**, 126 (2012).

- [16] R. Le Targat, L. Lorini, Y. Le Coq, M. Zawada, J. Guéna, M. Abgrall, M. Gurov, P. Rosenbusch, D. Rovera, B. Nagórny, R. Gartman, P. G. Westergaard, M. E. Tobar, M. Lours, G. Santarelli, A. Clairon, S. Bize, P. Laurent, P. Lemonde und J. Lodewyck. *Nat Commun*, **4**, 2109 (2013).
- [17] M. D. Swallows, M. Bishof, Y. Lin, S. Blatt, M. J. Martin, A. M. Rey und J. Ye. *Science*, **331**, 1043 (2011).
- [18] [Http://de.wikipedia.org](http://de.wikipedia.org).
- [19] M. B. u. J. S. Katrin Becker. *String Theory and M-Theory: A Modern Introduction*. Cambridge University Press (2007).
- [20] J. S. u. E. W. Michael Green. *Superstring theory*, Band 1. Cambridge University Press (1987).
- [21] A. M. U. Luis E. Ibáñez. *String theory and particle physics. An introduction to String Phenomenology*. Cambridge University Press (2012).
- [22] M. J. Duff. *Scientific American*, **February 1998**, 64 (1998).
- [23] E. Witten. *Not. Amer. Math. Soc*, **45**, 1124 (1998).
- [24] L. Smolin. *Three Roads to Quantum Gravity*. Basic Books, New York (2001).
- [25] C. Rovelli. *What is Time? What is Space?* Di Renzo Editore, Rom (2006).
- [26] F. Cianfrani und G. Montani. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 091301 (2009).
- [27] D. F. Mota und J. D. Barrow. *Physics Letters B*, **581**, 141 (2004).
- [28] J. D. Barrow, H. B. Sandvik und J. a. Magueijo. *Phys. Rev. D*, **65**, 063504 (2002).
- [29] J. D. Barrow, J. a. Magueijo und H. B. Sandvik. *Phys. Rev. D*, **66**, 043515 (2002).
- [30] L. Nottale. *Fractal space-time and microphysics*, Band 276. World Scientific, Singapore (1993).
- [31] A. Ivanchik, P. Petitjean, E. Rodriguez und D. Varshalovich. In C. Martins (Herausgeber) *The Cosmology of Extra Dimensions and Varying Fundamental Constants*, 145–150. Springer Netherlands (2003).
- [32] C. Chin, V. V. Flambaum und M. G. Kozlov. *New Journal of Physics*, **11**, 055048 (2009).
- [33] V. V. Flambaum und M. G. Kozlov. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 150801 (2007).
- [34] D. DeMille, S. Sainis, J. Sage, T. Bergeman, S. Kotochigova und E. Tiesinga. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 043202 (2008).
- [35] T. Zelevinsky, S. Kotochigova und J. Ye. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 043201 (2008).

- 
- [36] M. Kajita, G. Gopakumar, M. Abe und M. Hada. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **46**, 025001 (2013).
- [37] M. Kajita, G. Gopakumar, M. Abe und M. Hada. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **300**, 99 (2014). Spectroscopic Tests of Fundamental Physics.
- [38] C. A. Regal, C. Ticknor, J. L. Bohn und D. S. Jin. *Nature*, **424**, 47 (2003).
- [39] C. Ospelkaus, S. Ospelkaus, L. Humbert, P. Ernst, K. Sengstock und K. Bongs. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 120402 (2006).
- [40] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörtilbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester und M. Weidemüller. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 133004 (2008).
- [41] A. N. Nikolov, E. E. Eyler, X. T. Wang, J. Li, H. Wang, W. C. Stwalley und P. L. Gould. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 703 (1999).
- [42] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems und J. Ye. *New Journal of Physics*, **11**, 055049 (2009).
- [43] D. DeMille. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 067901 (2002).
- [44] S. F. Yelin, K. Kirby und R. Côté. *Phys. Rev. A*, **74**, 050301 (2006).
- [45] M. T. Bell und T. P. Softley. *Molecular Physics*, **107**, 99 (2009).
- [46] J. M. Hutson. *Science.*, **327**, 788 (2010).
- [47] S. Ospelkaus, K.-K. Ni, D. Wang, M. H. G. de Miranda, B. Neyenhuis, G. Quémener, P. S. Julienne, J. L. Bohn, D. S. Jin und J. Ye. *Science*, **327**, 853 (2010).
- [48] W. Skomorowski, R. Moszynski und C. P. Koch. *Phys. Rev. A*, **85**, 043414 (2012).
- [49] C. Koch, J. Palao, R. Kosloff und F. m. c. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, **70**, 013402 (2004).
- [50] C. Koch, E. Luc-Koenig und F. m. c. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, **73**, 033408 (2006).
- [51] U. Poschinger, W. Salzmann, R. Wester, M. Weidemüller, C. P. Koch und R. Kosloff. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **39**, S1001 (2006).
- [52] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Pe'er, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin und J. Ye. *Science*, **322**, 231 (2008).
- [53] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, J. Aldegunde, J. M. Hutson und H.-C. Nägerl. *Nature Physics*, **6**, 265 (2010).
- [54] T. Takekoshi, L. Reichsöllner, A. Schindewolf, J. M. Hutson, C. R. Le Sueur, O. Dulieu, F. Ferlaino, R. Grimm und H.-C. Nägerl. *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 205301 (2014).

- [55] L. Ricci, M. Weidemüller, T. Esslinger, A. Hemmerich, C. Zimmermann, V. Vuletic, W. König und T. Hänsch. *Optics Communications*, **117**, 541 (1995).
- [56] A. Kerman, J. Sage, S. Sainis, T. Bergeman und D. DeMille. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 153001 (2004).
- [57] A. Grochola, A. Pashov, J. Deiglmayr, M. Repp, E. Tiemann, R. Wester und M. Weidemüller. *The Journal of Chemical Physics*, **131**, 054304 (2009).
- [58] N. Boutassetta, A. R. Allouche und M. Aubert-Frécon. *Phys. Rev. A*, **53**, 3845 (1996).
- [59] N. Elkork, D. Houalla und M. Korek. *Canadian Journal of Physics*, **87**, 1079 (2009).
- [60] Alexander Stein, Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover (2006).
- [61] A. Stein, A. Pashov, P. F. Staantum, H. Knöckel und E. Tiemann. *Eur. Phys. J. D*, **48**, 177 (2008).
- [62] P. Staantum, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann. *Phys. Rev. A*, **75**, 042513 (2007).
- [63] S. Kotochigova. *J. Chem. Phys.*, **128**, 024303 (2008).
- [64] E. Czuchaj, M. Krośnicki und H. Stoll. *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 401 (2003).
- [65] O. Allard, S. Falke, A. Pashov, O. Dulieu, H. Knöckel und E. Tiemann. *Eur. Phys. J. D*, **35**, 483 (2005).
- [66] [Http://www.nist.gov/pml/data/pes/index.cfm](http://www.nist.gov/pml/data/pes/index.cfm).
- [67] H. Salami, T. Bergeman, B. Beser, J. Bai, E. H. Ahmed, S. Kotochigova, A. Lyyra, J. Huennekens, C. Lisdat, A. Stolyarov, O. Dulieu, P. Crozet und A. Ross. *Phys. Rev. A*, **80**, 022515 (2009).
- [68] H. Knöckel, S. Rühmann und E. Tiemann. *The European Physical Journal D*, **68**, 293 (2014).
- [69] W. Demtröder. *Molekülphysik*. Oldenburg Verlag, München (2003).
- [70] H. Haken und H. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, Berlin (2003).
- [71] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. D. Van Nostrand Company, New York (2003).
- [72] H. Lefebvre-Brion und R. W. Field. *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*. Academic Press, Inc., Orlando, Florida (1986).
- [73] C. H. Townes und A. L. Schawlow. *Microwave Spectroscopy*. International Series in Pure and Applied Physics. McGraw-Hill, New York (1955).

- 
- [74] J. Brown, J. Hougen, K.-P. Huber, J. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A. Merer, D. Ramsay, J. Rostas und R. Zare. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **55**, 500 (1975).
- [75] J. L. Dunham. *Phys. Rev.*, **41**, 721 (1932).
- [76] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. T. Flannery. *Numerical Recipes, Third Edition*. Cambridge University Press, New York (2007).
- [77] R. LeRoy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **191**, 223 (1998).
- [78] O. Allard, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann. *Phys. Rev. A*, **66**, 042503 (2002).
- [79] O. Allard, C. Samuelis, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann. *Eur. Phys. J. D*, **26**, 155 (2003).
- [80] S. G. Porsev und A. Derevianko. *J. Exp. Theo. Phys.*, **102**, 195 (2006).
- [81] R. J. LeRoy. *Can. J. Phys.*, **52**, 246 (1974).
- [82] C. C. Lu, T. A. Carlson, F. B. Malik, T. C. Tucker und C. W. Nestor. *At. Data Nucl. Data Tables*, **3**, 1 (1971).
- [83] C. F. Fischer. *At. Data Nucl. Data Tables*, **4**, 301 (1972).
- [84] A. Stein, H. Knöckel und E. Tiemann. *Eur. Phys. J. D*, **57**, 171 (2010).
- [85] Y. N. M. de Escobar, P. G. Mickelson, P. Pellegrini, S. B. Nagel, A. Traverso, M. Yan, R. Côté und T. C. Killian. *Phys. Rev. A*, **78**, 062708 (2008).
- [86] A. Pashov, W. Jastrzebski und P. Kowalczyk. *Computer Physics Communications*, **128**, 622 (2000).
- [87] Asen Pashov, Dissertation, Polnische Akademie der Wissenschaften (2000).
- [88] R. J. LeRoy, N. S. Dattani, J. A. Coxon, A. J. Ross, P. Crozet und C. Linton. *J. Chem. Phys.*, **131**, 204309 (2009).
- [89] K. T. Tang und J. P. Toennies. *The Journal of Chemical Physics*, **80**, 3726 (1984).
- [90] G. P. Yin, P. Li und K. T. Tang. *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 074303 (2010).
- [91] K. T. Tang und J. P. Toennies. *The Journal of Chemical Physics*, **68**, 5501 (1978).
- [92] A. Koide, W. J. Meath und A. Allnatt. *Chemical Physics*, **58**, 105 (1981).
- [93] S. H. Patil und K. T. Tang. *The Journal of Chemical Physics*, **107**, 3894 (1997).
- [94] B. Numerov. *Publ. observatoire central asrophys. Russ.*, **2**, 188 (1933).

- [95] J. W. Cooley. *Mathematics of Computation*, **15**, pp. 363 (1961).
- [96] R. Kosloff. *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, 2087 (1988).
- [97] C. C. Marston und G. G. Balint-Kurti. *The Journal of Chemical Physics*, **91**, 3571 (1989).
- [98] D. T. Colbert und W. H. Miller. *The Journal of Chemical Physics*, **96**, 1982 (1992).
- [99] M. Monnerville und J. M. Robbe. *The Journal of Chemical Physics*, **101**, 7580 (1994).
- [100] O. Dulieu und P. S. Julienne. *The Journal of Chemical Physics*, **103**, 60 (1995).
- [101] K. Willner, O. Dulieu und F. Masnou-Seeuws. *The Journal of Chemical Physics*, **120**, 548 (2004).
- [102] W. M. Kosman und J. Hinze. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **56**, 93 (1975).
- [103] C. Vidal und H. Scheingraber. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **65**, 46 (1977).
- [104] M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann. *J. Chem. Phys.*, **134**, 024321 (2011).
- [105] Robert LeRoy, private Kommunikation 2010.
- [106] H. Hönl und F. London. *Zeitschrift für Physik*, **33**, 803 (1925).
- [107] I. Kovacs. *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*. Akademiai Kiado, Budapest (1969).
- [108] K. Dressler. *Ann. Isr. Phys. Soc.*, **6**, 141 (1984).
- [109] J. M. Brown und J. K. Watson. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **65**, 65 (1977).
- [110] J. H. Van Vleck. *Phys. Rev.*, **33**, 467 (1929).
- [111] R. S. Mulliken und A. Christy. *Phys. Rev.*, **38**, 87 (1931).
- [112] W. Jastrzebski, P. Kowalczyk und A. Pashov. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **209**, 50 (2001).
- [113] R. Zare, A. Schmeltekopf, W. Harrop und D. Albritton. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **46**, 37 (1973).
- [114] W. Skomorowski, F. Pawlowski, C. P. Koch und R. Moszynski. *The Journal of Chemical Physics*, **136**, 194306 (2012).
- [115] User's Manual, Bruker IFS 120 HR, Version 89/10/25/1.
- [116] Liste mit Potentialkurven wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt von M. Aubert-Frécon, private Kommunikation (2006).

- 
- [117] J. C. Miller, B. S. Ault und L. Andrews. *J. Chem. Phys.*, **67**, 2478 (1977).
- [118] J. C. Miller und L. Andrews. *J. Chem. Phys.*, **69**, 936 (1978).
- [119] J. C. Miller und L. Andrews. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **16**, 1 (1980).
- [120] T. Bergemann und P. F. Liao. *J. Chem. Phys.*, **72**, 886 (1980).
- [121] G. Gerber, R. Möller und H. Schneider. *J. Chem. Phys.*, **81**, 1538 (1984).
- [122] H. Telle und U. Telle. *Computer Physics Communications*, **28**, 1 (1982).
- [123] O. Appelblad, L. Klynning und J. W. C. Johns. *Physica Scripta*, **33**, 415 (1986).
- [124] J. E. Sansonetti und G. Nave. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **39**, 033103 (2010).
- [125] X. Xu, T. H. Loftus, J. L. Hall, A. Gallagher und J. Ye. *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**, 968 (2003).
- [126] C. W. B. Jr, S. R. Langhoff und H. Partridge. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **18**, 1523 (1985).
- [127] J. E. Sansonetti und W. C. Martin. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, 1559 (2005).
- [128] A. Stein, H. Knöckel und E. Tiemann. *Eur. Phys. J. D*, **64**, 227 (2011).
- [129] R. J. LeRoy, C. C. Haugen, J. Tao und H. Li. *Molecular Physics*, **109**, 435 (2011).
- [130] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann. *Eur. Phys. J. D*, **31**, 205 (2004).
- [131] C. A. Stan und W. Ketterle. *Review of Scientific Instruments*, **76**, 063113 (2005).
- [132] V. Bednarska, I. Jackowska, W. Jastrzebski und P. Kowalczyk. *Measurement Science and Technology*, **7**, 1291 (1996).
- [133] M. Korek, A. Allouche, M. Kobeissi, A. Chaalan, M. Dagher, K. Fakherdine und M. Aubert-Frécon. *Chemical Physics*, **256**, 1 (2000).
- [134] L. M. Russon, G. K. Rothschof, M. D. Morse, A. I. Boldyrev und J. Simons. *The Journal of Chemical Physics*, **109**, 6655 (1998).
- [135] A. Allouche und M. Aubert-Frécon. *Chemical Physics Letters*, **222**, 524 (1994).
- [136] M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, A. V. Stoliarov, H. Knockel und E. Tiemann. *J. Chem. Phys.*, **135**, 174303 (2011).
- [137] H. Schneider, Diplomarbeit, Universität Freiburg (1984).
- [138] B. Deh, C. Marzok, C. Zimmermann und P. W. Courteille. *Phys. Rev. A*, **77**, 010701 (2008).

- [139] C. Marzok, B. Deh, C. Zimmermann, P. W. Courteille, E. Tiemann, Y. V. Vanne und A. Saenz. *Phys. Rev. A*, **79**, 012717 (2009).
- [140] S. Falke, E. Tiemann, C. Lisdat, H. Schnatz und G. Grosche. *Phys. Rev. A*, **74**, 032503 (2006).
- [141] F. Riehle, H. Schnatz, B. Lipphardt, G. Zinner, T. Trebst und J. Helmcke. *IEEE Trans. Int. Meas.*, **48**, 613 (1999).
- [142] S. Stellmer and F. Schreck, arXiv:1406.0409v1.
- [143] G. Reinaudi, C. B. Osborn, M. McDonald, S. Kotochigova und T. Zelevinsky. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 115303 (2012).
- [144] B. H. McGuyer, M. McDonald, G. Z. Iwata, M. G. Tarallo, A. T. Grier, F. Apfelbeck und T. Zelevinsky. *New Journal of Physics*, **17**, 055004 (2015).
- [145] S. Stellmer, B. Pasquiou, R. Grimm und F. Schreck. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 115302 (2012).
- [146] E. Tiemann, H. Knöckel, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, A. Pashov, H. Salami und A. J. Ross. *Phys. Rev. A*, **79**, 042716 (2009).
- [147] S. Falke, H. Knöckel, J. Friebe, M. Riedmann, E. Tiemann und C. Lisdat. *Phys. Rev. A*, **78**, 012503 (2008).
- [148] H. Knöckel und E. Tiemann. *Chemical Physics*, **68**, 13 (1982).
- [149] M. Borkowski, P. Morzyński, R. Ciuryło, P.S. Julianne, M. Yan, B.J. DeSalvo und T.C. Killian, arXiv:1406.4365v1.
- [150] T. Zelevinsky, M. M. Boyd, A. D. Ludlow, T. Ido, J. Ye, R. Ciuryło, P. Naidon und P. S. Julianne. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 203201 (2006).
- [151] Tanya Zelevinsky, private Kommunikation 2014.
- [152] J. F. Stanton. *Phys. Rev. A*, **49**, 1698 (1994).
- [153] S. G. Porsev und A. Derevianko. *Phys. Rev. A*, **65**, 020701(R) (2002).
- [154] J. Mitroy und M. W. J. Bromley. *Phys. Rev. A*, **68**, 052714 (2003).
- [155] N. A. Lima und M. J. Caldas. *Phys. Rev. B*, **72**, 033109 (2005).
- [156] D. Sulzer, P. Norman und T. Saue. *Molecular Physics*, **110**, 2535 (2012).
- [157] M. Yan, B. J. DeSalvo, Y. Huang, P. Naidon und T. C. Killian. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 150402 (2013).
- [158] R. O. Jones. *J. Chem. Phys.*, **71**, 1300 (1979).
- [159] G. Ortiz und P. Ballone. *Phys. Rev. B*, **43**, 6376 (1991).
- [160] Y. Wang, H.-J. Flad und M. Dolg. *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 5558 (2000).

- 
- [161] A. Mitin. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **83**, 1160 (2009).
- [162] P. Li, J. Ren, N. Niu und K. T. Tang. *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**, 6927 (2011).
- [163] D.-D. Yang und F. Wang. *Theoretical Chemistry Accounts*, **131**, 1117 (2012).
- [164] J. K. Watson. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **219**, 326 (2003).
- [165] M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knockel und E. Tiemann. *The Journal of Chemical Physics*, **138**, 094315 (2013).
- [166] B. Deh, C. Marzok, C. Zimmermann und P. W. Courteille. *Phys. Rev. A*, **77**, 010701 (2008).
- [167] C. Marzok, B. Deh, C. Zimmermann, P. W. Courteille, E. Tiemann, Y. V. Vanne und A. Saenz. *Phys. Rev. A*, **79**, 012717 (2009).
- [168] B. Deh, W. Gunton, B. G. Klappauf, Z. Li, M. Semczuk, J. V. Dongen und K. W. Madison. *Phys. Rev. A*, **82**, 020701 (2010).
- [169] <https://sites.google.com/site/allouchear/Home/diatomic>.
- [170] J. Walter und S. Barratt. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **119**, 257 (1928).
- [171] W. Weizel und M. Kulp. *Annalen der Physik*, **396**, 971 (1930).
- [172] P. J. Dagdigian und L. Wharton. *The Journal of Chemical Physics*, **57**, 1487 (1972).
- [173] G. Igel-Mann, U. Wedig, P. Fuentealba und H. Stoll. *The Journal of Chemical Physics*, **84**, 5007 (1986).
- [174] M. Urban und A. J. Sadlej. *The Journal of Chemical Physics*, **103**, 9692 (1995).
- [175] M. Aymar und O. Dulieu. *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 204302 (2005).
- [176] A. Smirnov. *Journal of Structural Chemistry*, **48**, 21 (2007).
- [177] M. Korek, G. Younes und S. AL-Shawa. *Journal of Molecular Structure: {THEOCHEM}*, **899**, 25 (2009).
- [178] S. Dutta, A. Altaf, D. Elliott und Y. P. Chen. *Chemical Physics Letters*, **511**, 7 (2011).
- [179] I. Jendoubi, H. Berriche, H. Ben Ouada und F. X. Gadea. *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**, 2945 (2012).
- [180] S. Hou. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 1154 (2013).
- [181] D.A. Fedorov, A. Derevianko and S.A. Varganov, arXiv:1401.5532v1.

- 
- [182] Y. You, C.-L. Yang, M.-S. Wang, X.-G. Ma, W.-W. Liu und L.-Z. Wang. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **153**, 488 (2016).
- [183] R. M. Badger. *The Journal of Chemical Physics*, **2**, 128 (1934).
- [184] B. Bussery, Y. Achkar und M. Aubert-Frécon. *Chemical Physics*, **116**, 319 (1987).
- [185] M. Movre und R. Beuc. *Phys. Rev. A*, **31**, 2957 (1985).
- [186] M. Marinescu und H. R. Sadeghpour. *Phys. Rev. A*, **59**, 390 (1999).
- [187] A. Stein, M. Ivanova, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann. *The Journal of Chemical Physics*, **138**, 114306 (2013).
- [188] R. O. Jones. *The Journal of Chemical Physics*, **72**, 3197 (1980).
- [189] D. Neumann, D. Benard und H. Michels. *Chemical Physics Letters*, **73**, 343 (1980).
- [190] C. Wu, H. Ihle und K. Gingerich. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **47**, 235 (1983).
- [191] S. Kotochigova, A. Petrov, M. Linnik, J. Klos und P. S. Julienne. *The Journal of Chemical Physics*, **135**, 164108 (2011).
- [192] G. Gopakumar, M. Abe, M. Kajita und M. Hada. *Phys. Rev. A*, **84**, 062514 (2011).
- [193] G. Gopakumar, M. Abe, M. Hada und M. Kajita. *The Journal of Chemical Physics*, **138**, 194307 (2013).
- [194] G. Gopakumar, M. Abe, M. Hada, and M. Kajita, arXiv:1405.3503v1.
- [195] G. Krois, J. V. Pototschnig, F. Lackner und W. E. Ernst. *The Journal of Physical Chemistry A*, **117**, 13719 (2013).
- [196] R. Guérout, M. Aymar und O. Dulieu. *Phys. Rev. A*, **82**, 042508 (2010).
- [197] S. Guo, M. Bajdich, L. Mitas und P. J. Reynolds. *Molecular Physics*, **111**, 1744 (2013).
- [198] A. Gerdes, M. Hobein, H. Knöckel und E. Tiemann. *The European Physical Journal D*, **49**, 67 (2008).
- [199] A. Altaf and S. Dutta and J. Lorenz and J. Pérez-Ríos and Y. P. Chen and D. S. Elliott, arXiv:1409.2961v2.
- [200] A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel und E. Tiemann. *Phys. Rev. A*, **76**, 022511 (2007).
- [201] A. Grochola, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski und P. Kowalczyk. *The Journal of Chemical Physics*, **135**, 044318 (2011).
- [202] A. Gerdes, O. Dulieu, H. Knöckel und E. Tiemann. *The European Physical Journal D*, **65**, 105 (2011).
- [203] A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann, Publikation noch nicht erstellt.

# Danke

Ich danke Herrn Tiemann dafür, dass ich bei ihm solange meine Doktorarbeit schreiben durfte und er den ersten Teil meiner Arbeit u.a. mit von der DFG im Rahmen des SFB 407 erhaltenen Geldern finanziert hat.

Ich danke Horst Knöckel und Andreas Gerdes insbesondere für ihre Hilfe beim Justieren von Farbstofflasern.

Ich danke Asen Pashov und Milena Ivanova für die gute Zusammenarbeit bei der Untersuchung der Moleküle LiRb, LiCa, LiSr . . .

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der AG Tiemann und des gesamten IQO für das gute Miteinander über die Jahre.

Ich danke meiner Patentante Karin Grehm, meiner Mutter Erika Stein und meiner Freundin Robertine Tedjieu Wete für die finanzielle Unterstützung während der zweiten Phase der Erstellung meiner Doktorarbeit.

Ich danke meinem inzwischen leider verstorbenen Vater Udo Stein für das zur Verfügung Stellen von günstigem Wohnraum über die gesamte Zeit.

---

# Lebenslauf

## **Persönliche Informationen:**

Geburtsdatum 19.03.1978  
Geburtsort Hannover

## **Tätigkeiten:**

Seit Oktober 2014 Softwareentwickler bei der Elektrobit  
Automotive GmbH, Niederlassung Braunschweig  
Dez. 2006 – März 2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für  
Quantenoptik der Leibniz Universität Hannover

## **Ausbildung:**

April 2010 – März 2014 und Promotionsstudium an der Leibniz Universität  
Oktober 2015 - März 2016 Hannover  
Okt. 1998 – Sept. 2006 Studium der Physik an der Universität  
Hannover  
August 1988 – Juni 1997 Besuch der Integrierten Gesamtschule  
Hannover-Mühlenberg  
August 1984 – Juni 1988 Besuch der Grundschule Ronnenberg

## **Ehrenamtliche Tätigkeiten:**

Feb. 2000 – Sept. 2006 Mitarbeit in diversen Gremien der  
studentischen und der akademischen  
Selbstverwaltung der Universität Hannover,  
dabei u. a. von April 2005 bis März 2006  
studentischer Vertreter im Fakultätsrat der  
Fakultät für Mathematik und Physik, sowie  
Präsidiumsmitglied des 24. Studierenden-  
parlaments und des 1. Studentischen Rates  
ca. 1995 bis 2003 Unterstützung des Schulenergieprojekts der  
Integrierten Gesamtschule Hannover-  
Mühlenberg insbesondere durch Entwicklung  
eines Softwareprogramms zur Erfassung und  
Visualisierung von Energie- und Wetter-  
messdaten

## **Wehrdienst:**

November 1997 – August 1998



# Liste der Veröffentlichungen

A. Stein, A. Pashov, P. F. Sta anum, H. Knöckel und E. Tiemann.  
„The  $B^1\Pi$  and  $D^1\Pi$  states of LiCs studied by Fourier-transform spectroscopy“,  
*Eur. Phys. J. D*, **48**, 177 (2008)

A. Stein, H. Knöckel und E. Tiemann.  
„Fourier-transform spectroscopy of  $Sr_2$  and revised ground-state potential“,  
*Phys. Rev. A*, **78**, 042508 (2008)

A. Stein, H. Knöckel und E. Tiemann.  
„The  $^1S+^1S$  asymptote of  $Sr_2$  studied by Fourier-transform spectroscopy“,  
*Eur. Phys. J. D*, **57**, 171 (2010)

M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann.  
„The  $X^1\Sigma^+$  state of LiRb studied by Fourier-transform spectroscopy“,  
*J. Chem. Phys.*, **134**, 024321 (2011)

M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, A.V. Stolyarov, H. Knöckel und E. Tiemann.  
„The  $X^2\Sigma^+$  state of LiCa studied by Fourier-transform spectroscopy“,  
*J. Chem. Phys.*, **135**, 174303 (2011)

A. Stein, H. Knöckel und E. Tiemann.  
„The states  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $1^1\Pi_u$  and  $2^1\Sigma_u^+$  of  $Sr_2$  studied by Fourier-transform spectroscopy“,  
*Eur. Phys. J. D*, **64**, 227 (2011)

M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel und Eberhard Tiemann.  
„The  $B^1\Pi$  and  $D^1\Pi$  states of LiRb“,  
*J. Chem. Phys.*, **138**, 094315 (2013)

A. Stein, M. Ivanova, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann.  
„Spectroscopic study of the  $2^2\Sigma^+$  and the  $4^2\Sigma^+$  excited states of LiCa“,  
*J. Chem. Phys.*, **138**, 114306 (2013)