

**Optisch-optische Doppelresonanzexperimente an Kalium-Argon  
und Bestimmung der adiabatischen Potentiale  
sowie der Spin-Bahn-Funktion im  $B^2\Sigma - A^2\Pi$  - System**

von  
Dipl.-Phys. Markus Braune  
aus Berlin

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Verleihung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -  
genehmigte Dissertation

Berlin 2002  
**D83**

Teile der Arbeit wurden unter folgenden Titeln veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

- 15th. Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Glasgow (1997)
- AIP Conference Proceedings 467, Spectral Line Shapes: Vol. 10 (1999)
- 16th. International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prag (2000)
- Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Bonn (2000)
- The Seventh European Conference on Atomic and Molecular Physics, Berlin (2001)
- Proceedings of the International Seminar on Molecular Interactions and Differential Scattering, St.Andreasberg (2002)

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Erwin Sedlmayr  
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Dieter Zimmermann  
Prof. Dr. rer. nat. Peter Zimmermann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. 10. 2002

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die laserspektroskopische Untersuchung des van der Waals-Moleküls Kalium-Argon berichtet. Die KAr-Moleküle wurden in einer Überschall-Molekülstrahlapparatur erzeugt, in der ein Gemisch aus Kaliumdampf und Argon durch eine schmale Düse in ein Vakuum expandiert. Im Überschallstrahl wurden die KAr-Moleküle durch einen kontinuierlich durchstimmbaren Laser angeregt und die induzierte Fluoreszenz gemessen. Auf diese Weise wurden mit der Doppelresonanzmethode Experimente im Wellenzahlbereich zwischen  $13048\text{ cm}^{-1}$  und  $13073\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Außerdem wurde das Absorptionsspektrum von KAr von  $13032\text{ cm}^{-1}$  bis  $13049\text{ cm}^{-1}$  rotationsaufgelöst aufgenommen, wodurch nun zusammen mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen ein lückenloses Anregungsspektrum von  $12866\text{ cm}^{-1}$  bis  $13080\text{ cm}^{-1}$  vorliegt.

Mit Hilfe der Doppelresonanzmessungen konnten erstmalig die drei untersten Schwingungsniveaus  $v=0,1,2$  des angeregten elektronischen Zustands  $B^2\Sigma$  identifiziert werden. Durch Auswertung von 243 Absorptionslinien und 65 Doppelresonanzsignalen konnten die Molekülparameter dieser Niveaus ermittelt werden. Weiterhin konnten drei lokale Störungen zwischen Schwingungsniveaus der Zustände  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi_{3/2}$  beobachtet werden. Im Fall der Störung  $B^2\Sigma, v=1 - A^2\Pi_{3/2}, v=14$  gelang eine quantitative Analyse. Darin wurden Molekülkonstanten des Niveaus  $A^2\Pi_{3/2} v=14$  und der Störparameter  $B_{14,1}$  berechnet.

Für die ersten angeregten Zustände  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi$  wurden in einem quantenmechanischen Verfahren interatomare Wechselwirkungspotentiale berechnet. Dazu wurden die Parameter geeigneter Potentialfunktionen durch numerisches Lösen der Schrödingergleichung an die experimentell bestimmten Schwingungsniveaus angepaßt. Für den  $B^2\Sigma$ -Zustand, dessen Potential hier aus den nun vorliegenden Daten zu den Schwingungsniveaus  $v=0\dots6$  erstmals ermittelt wurde, geschah dies zunächst in einer Einzelanpassung. Darüberhinaus wurde unter Hinzunahme der experimentellen Daten zu den Schwingungsniveaus  $v=6\dots11$  der Zustände  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$  eine globale Berechnung unter Verwendung einer adiabatischen Näherung vorgenommen, die die Wechselwirkung der Zustände  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $B^2\Sigma$  durch den Spin-Bahn-Operator berücksichtigt. Mit dieser Anpassung gelang neben der Berechnung der adiabatischen Potentiale für  $B^2\Sigma, A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$  auch eine Bestimmung der Spin-Bahn-Funktion  $A(R)$ . Für den  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand konnte im Bereich der Störung ein gegenüber früheren Ergebnissen verbessertes Potential ermittelt werden. Die Resultate für die Gleichgewichtsparameter der bestimmten adiabatischen Potentiale sind:

	$A^2\Pi_{1/2}$	$A^2\Pi_{3/2}$	$B^2\Sigma$
$R_e$ in Å	3.30 (2)	3.31 (2)	6.99 (2)
$D_e$ in $\text{cm}^{-1}$	424 (3)	438 (3)	26.06 (4)

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
2.1 Alkali-Edelgas-Moleküle.....	7
2.2 Wechselwirkungspotentiale und Born-Oppenheimer-Näherung .....	11
2.2.1 Born-Oppenheimer-Näherung .....	13
2.3 Vollständiger Hamiltonoperator eines zweiatomigen Moleküls .....	16
2.3.1 Störterme .....	17
2.3.2 Born-Oppenheimer-Repräsentationen .....	19
2.3.3 Der Rotationsoperator .....	20
2.3.4 Die Spin-Bahn-Wechselwirkung .....	22
2.3.5 Die Spin-Rotations-Wechselwirkung .....	24
2.3.6 Wirkung der Störoperatoren .....	25
2.4 Effektiver Hamiltonoperator .....	28
2.5 Termschemata der elektronischen Zustände .....	29
2.5.1 $X^2\Sigma$ - und $B^2\Sigma$ - Zustand .....	31
2.5.2 $A^2\Pi$ - Zustand .....	33
2.6 Struktur der rovibronischen Übergänge .....	36
2.7 Lokale Störungen .....	38
2.8 Intensitäten der rovibronischen Übergänge .....	40
<b>3. Potentialbestimmung .....</b>	<b>43</b>
3.1 Diabatische und adiabatische Potentiale .....	44
3.2 Weg der Auswertung .....	48
3.2.1 Bestimmung der Molekülparameter .....	48
3.2.2 Eingabedaten für Potentialanpassungen .....	49
3.2.3 Anpassung einzelner Potentiale .....	50
3.2.4 Globale Potentialanpassung .....	52
3.3 Potentialfunktionen .....	54
3.4 Funktionen für $A(R)$ .....	55
3.5 Genauigkeit der bestimmten Potentiale .....	58
<b>4. Experimenteller Aufbau .....</b>	<b>59</b>
4.1 Molekülproduktion .....	59
4.1.1 Überschalldüsenstrahl .....	59
4.1.2 Vakuumkammer .....	62
4.1.3 Kalium-Ofen .....	62
4.2 Nachweisanordnung .....	64
4.3 Lasersysteme .....	66
4.3.1 Diodenlaser .....	66
4.3.2 Kalium-Zellen .....	72
4.3.3 Frequenzbestimmung .....	72
4.4 Experimentsteuerung und Meßdatenerfassung .....	74

<b>5. Experimente .....</b>	<b>77</b>
5.1 Doppelresonanzmethode .....	78
5.2 Doppelresonanz-Messungen .....	83
5.2.1 Auswahl der Pumpübergänge .....	83
5.2.2 Festlegung der Meßbereiche .....	85
5.2.3 Doppelresonanzspektren .....	87
5.2.4 Unerwartete Doppelresonanzsignale .....	90
5.3 Bearbeitung der Meßdaten .....	95
<b>6. Ergebnisse und Auswertung .....</b>	<b>99</b>
6.1 Molekülparameter des B $^2\Sigma$ - Zustands .....	99
6.1.1 Schwingungsgrundzustand des B $^2\Sigma$ - Zustands .....	105
6.1.2 Vorzeichen der B $^2\Sigma$ -Parameter $\gamma_v$ und $\gamma_{Dv}$ der $e/f$ -Aufspaltung .....	105
6.1.3 Dunham-Entwicklung .....	107
6.2 Lokale Störungen zwischen B $^2\Sigma$ - und A $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand .....	109
6.3 Potentialbestimmung .....	116
6.3.1 Anpassung des B $^2\Sigma$ -Potentials durch eine einzelne Potentialfunktion .....	117
6.3.2 Gemeinsame Anpassung von B $^2\Sigma$ - und A $^2\Pi$ -Potentials .....	120
6.4 Vergleich mit Potentials anderer Arbeiten .....	132
<b>7. Ausblick .....</b>	<b>141</b>
<b>8. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>143</b>
<b>ANHANG A</b> Daten zur Bestimmung der Molekülkonstanten des B $^2\Sigma$ -Zustands .....	147
A.1    Zuordnungen ungestörter Linien aus dem Anregungsspektrum .....	147
A.2    Ungestörte Doppelresonanzen .....	151
A.3    Ergebnisse der Molekülparameteranpassung .....	154
<b>ANHANG B</b> Anpassung der Störung B $^2\Sigma$ , $v = 1$ – A $^2\Pi_{3/2}$ , $v = 14$ .....	155
B.1    Identifizierte Übergänge in den Schwingungszustand B $^2\Sigma$ , $v = 1$ .....	155
B.2    Molekülkonstanten der Störung B $^2\Sigma$ , $v = 1$ – A $^2\Pi_{3/2}$ , $v = 14$ .....	159
<b>ANHANG C</b> Identifizierte Linien zu weiteren Störungen .....	161
<b>ANHANG D</b> Anpassung des B $^2\Sigma$ -Potentials mit einzelnen Potentialfunktionen .....	163
D.1    Ergebnisse für die Potential-Parameter der HFD-Anpassungen .....	163
D.2    B $^2\Sigma$ -Eingabeliste .....	163
<b>ANHANG E</b> Ergebnisse der Globalanpassung von B $^2\Sigma$ - und A $^2\Pi$ -Zustand .....	165
E.1    Ergebnisse für die Potential-Parameter der Anpassung mit der Funktionskombination B $^2\Sigma$ : MVW, A $^2\Pi$ : HFX, A(R): p2e .....	165
E.2    Eingabelisten für die Zustände B $^2\Sigma$ , A $^2\Pi_{1/2}$ und A $^2\Pi_{3/2}$ .....	166
E.3    Berechnete Molekülparameter .....	169
E.4    Berechnete Franck-Condon-Faktoren .....	172



## 1. Einleitung

In Phänomenen wie Adhäsion, Adsorption und Kondensation chemisch inaktiver Substanzen offenbaren reale Gase einige vom idealen Verhalten abweichende Eigenschaften. Diese Erscheinungen sind auf die schwache, langreichweitige van der Waals-Wechselwirkung zurückzuführen. Sie beschreibt eine anziehende Kraft zwischen elektrischen Multipolmomenten, die beide beteiligten Atome oder Moleküle nicht permanent besitzen, sondern in Reichweite dieser Wechselwirkung gegenseitig induzieren. Aufgrund dieses Effektes zweiter Ordnung können neutrale Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen, bei denen keine Coulomb- oder Valenzkräfte auftreten, Verbindungen eingehen. Solche Moleküle, die ausschließlich durch diese sogenannten Dispersionskräfte gebunden sind, nennt man van der Waals-Moleküle. Wegen der schwachen Wechselwirkung sind die Bindungsstärken dieser Moleküle mit Bindungsenergien von typischerweise 10 meV wesentlich geringer als die der kovalent oder ionisch gebundenen Moleküle, deren Bindungsenergien bei einigen Elektronenvolt liegen. Unter Normalbedingungen liegen daher in der Regel keine stabilen van der Waals-Moleküle vor, da thermische Stöße bereits zu einer Dissoziation führen.

Auch das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Alkali-Edelgas-Molekül KAr gehört zu den van der Waals-Molekülen. Alkali-Edelgas-Verbindungen waren in den letzten 30 Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen in verschiedenen Disziplinen. Die besondere Attraktivität dieser Moleküle liegt in einer prinzipiellen Einfachheit, sowohl in der experimentellen Handhabung wie auch in der theoretischen Beschreibung. Im Experiment gestaltet sich die Produktion der Moleküle wegen der moderaten Verdampfungstemperaturen der Alkalien und der chemischen Inaktivität der Edelgase relativ einfach. Die Anregungsenergien der Alkali-Edelgas-Dimere sind im wesentlichen die der Alkali-Atome. Die Übergänge sind intensiv und liegen im optischen Spektralbereich, für den verschiedene geeignete Laserquellen zur Verfügung stehen. In theoretischer Hinsicht läßt ein Alkali-Edelgas-Molekül weitgehende Vereinfachungen zu. Die Betrachtung des Moleküls als 3-Körper-System aus zwei Atomrümpfen mit abgeschlossenen Schalen und einem Elektron bildet eine brauchbare Näherung bei der rechnerischen Vorgehensweise.

Eine Untersuchung der Alkali-Edelgas-Dimere eröffnet anhand einfacher Moleküle tiefere Einsichten in die bei der Molekülbindung auftretenden Effekte wie der gegenseitige Einfluß von Schwingung und Rotation aufeinander oder die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Darüberhinaus ermöglicht sie ein qualitatives Verständnis von Linienverbreiterungs- und Stoßprozessen. Hinweise in bezug auf die zwischen den Bindungs- bzw. Stoßpartnern wirkenden Kräfte gibt auf höchst anschauliche Weise das interatomare Wechselwirkungspotential, dessen Bestimmung bei allen Untersuchungsmethoden ein wesentliches Ziel ist.

Eine theoretische Methode der Untersuchung sind ab-initio-Berechnungen. Mit ihnen wird versucht, ohne Verwendung jeglicher empirischer Information, die eine Vereinfachung des Viel-Körper-Problems erlauben, die Schrödinger-Gleichung zu lösen, deren Hamilton-Operator alle Elektronen und Kerne berücksichtigt. Sie werden hauptsächlich auf leichte Moleküle angewendet und ihre Ergebnisse zeigen noch immer teilweise erhebliche Differenzen zu den experimentell ermittelten Potentialen. In einem anderen Verfahren werden die Elektronen eingeteilt in Valenz-Elektronen und Rumpf-Elektronen, die zusammen mit den Atomkernen zu Atomrümpfen zusammengefaßt werden. Im Falle der Alkali-Edelgas-Moleküle erhält man ein Valenzelektron und zwei Atomrümpfe. Das Valenz-Elektron bewegt sich in diesem Bild in einem Modellpotential, das durch die Summe der zwei Valenz-Rumpf-Wechselwirkungen und einer Rumpf-Rumpf-Wechselwirkung gebildet wird. Bei dieser Bestimmung der Wechselwirkungspotentiale gehen in der Regel einige empirische Daten wie die Energieniveaus der Alkali-Atome oder Werte der Polarisierbarkeiten ein (semi-empirisches Verfahren). Insbesondere die Ergebnisse von Berechnungen des neueren Konzepts der Rumpf-Polarisations-Potentiale stimmen recht gut mit dem Experiment über ein.

Auf experimentellem Gebiet liefern spektroskopische Untersuchungen genaueste Informationen über Molekülpotentiale. Experimente direkt an gebundenen Alkali-Edelgas-Molekülen wie in der vorliegenden Arbeit wurden erst mit der Entwicklung der Molekülstrahltechnik möglich. Im kalten Überschallstrahl bleiben die schwach gebundenen Moleküle stabil und können durch Laserbestrahlung in andere Molekülzustände überführt werden. Erste Experimente dieser Art an Alkali-Edelgas-Molekülen wurden im Jahr 1977 mit NaAr durchgeführt [17]. Andere spektroskopische Experimente werden mit Gaszellen durchgeführt, in denen kleine Mengen Alkali-Dampfes in einer Edelgas-Atmosphäre enthalten sind. Bei dieser Methode werden die Alkali-*Atome* optisch angeregt und ihre Fluoreszenz beobachtet. Findet der Fluoreszenzprozeß während eines Stoßes mit einem Edelgas-Atom statt, ist die Frequenz des ausgesendeten Lichtes verschieden von der atomaren Resonanzfrequenz, weil sich die Energieniveaus bei Annäherung des Edelgas-Atoms verschieben (nicht-resonante Methode). Aus der resultierenden Verbreiterung des spektralen Profils können so Rückschlüsse auf die Wechselwirkungspotentiale der Molekülzustände gezogen werden, die zu den am Übergang beteiligten atomaren Alkali-Energieniveaus korrespondieren.

In Streuexperimenten werden Alkali-Atome eines geschwindigkeitsselektierten Atomstrahls an einem senkrecht dazu gerichteten Edelgas-Atomstrahl gestreut. Die Intensität der gestreuten Alkali-Atome wird in der Ebene senkrecht zum Edelgas-Strahl in Abhängigkeit vom Streuwinkel um das Streuzentrum detektiert. Diese Intensität ist proportional zum differentiellen Wirkungsquerschnitt und zeigt typische Oszillationen. Mit analytischen Funktionen kann man für einen anfangs vermuteten Potentialverlauf Wirkungsquerschnitte berechnen und

mit den experimentell ermittelten vergleichen. Anschließend werden die Parameter der Potentialfunktion verändert, bis berechnete und gemessene Wirkungsquerschnitte übereinstimmen. Auf diese Weise kann das Wechselwirkungspotential des molekularen Grundzustands bestimmt werden. Mit Laseranregung der Alkali-Atome vor dem Stoß können aber auf prinzipiell gleiche Weise auch die höheren Molekülzustände untersucht werden.

Eine interessante Variante dieser Methode wurde in den letzten Jahren entwickelt und stellt eine Kombination aus nicht-resonanter Anregung und Stoßexperiment dar [45]-[48]. Dabei wird Laserstrahlung nicht zur Präparation der Atome vor dem Stoß benutzt, sondern nicht-resonant direkt in das Stoß-Wechselwirkungsvolumen eingestrahlt. In den dort ablaufenden sogenannten optischen Stößen findet eine Anregung nur dann statt, wenn die Atome sich bis auf einen bestimmten Kernabstand - den sogenannten Condon-Radius  $R_C$  - genähert haben, bei dem durch die Niveaushiftungen bei Annäherung der Atome ein Übergang möglich wird. Ein solcher Übergang kann für einen bestimmten Streuwinkel an zwei Punkten (Condon-Punkten) erfolgen, welche bezüglich des Streuzentrums durch zwei Vektoren (Condon-Vektoren) festgelegt werden. Durch geeignete Nachweismethoden werden nur Stoßprodukte registriert, die einen Anregungsprozeß durchlaufen haben. Durch Verstimmung des Lasers können die Energiewerte bei verschiedenen Kernabständen untersucht und so Potentialkurven ermittelt werden. Wenn zusätzlich Ergebnisse in Abhängigkeit von der Polarisation des Lasers ausgewertet werden, kann man neben dem Kernabstand auch den Winkel zwischen den Condon-Vektoren festlegen und somit Informationen über lokale geometrische Eigenschaften des Stoßkomplexes gewinnen. Durch Modifizierung dieses Verfahrens zu Puls-Probe-Anordnungen, in denen wie hier durch optischen Stoß präpariert, der angeregte Zustand aber mittels eines zweiten optischen Übergangs weiter analysiert wird, ist die Anwendung dieses Meßprinzips universell erweiterbar. Außerdem könnte durch die Verwendung ultrakurzer Lichtpulse bei der Zustandsanalyse dieser Experimente die zeitliche Entwicklung geometrischer Eigenschaften atomarer Kollisionen erreicht werden, ähnlich einer Filmaufnahme.

Die beträchtliche Zahl der Arbeiten über fast alle Kombinationen der Alkali-Edelgas-Moleküle bietet eine gute Möglichkeit zum Vergleich, und die Vielfalt der Methoden der Untersuchung läßt eine kritische Überprüfung der Ergebnisse zu. Zudem aber ergänzen sich Resultate unterschiedlicher Disziplinen untereinander. So ermöglicht zwar die Laserspektroskopie die Vermessung bindender Bereiche der Potentiale mit höchster Genauigkeit, Ergebnisse über den repulsiven Ast sind damit aber nur begrenzt zu gewinnen. Umfangreichere Informationen über diesen Teil des Potentials sind mit Stoßexperimenten zu erzielen. Insbesondere im Falle stark abweichender Ergebnisse zwischen Theorie und Experiment konnten die neuesten experimentellen Resultate Anreiz und Startpunkt zu verbesserten Berechnungen sein. Mit einer systema-

tischen Untersuchung der Reihen von Molekülen aus einem Atom der einen Spezies und verschiedenen Atomen der anderen Spezies war man bestrebt, molekulare Regelmäßigkeiten aufzudecken und Erklärungsmöglichkeiten für sie zu finden.

So standen in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Zimmermann an der Technischen Universität Berlin, in der auch die vorliegende Arbeit entstand, die Reihen der Natrium-Edelgas- und Alkali-Argon-Verbindungen im Mittelpunkt des Interesses. Für diese Moleküle wurden in den Überschallstrahl-Experimenten der letzten 20 Jahre vornehmlich für den Grundzustand  $X^2\Sigma$  und die ersten angeregten Zustände  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  Molekülparameter und Wechselwirkungspotentiale bestimmt. Hier konnten bestimmte Systematiken der Molekülbindung beobachtet werden, die in Übereinstimmung mit atomaren Eigenschaften stehen. So beobachtet man erwartungsgemäß in jedem Molekülzustand für alle Kombinationen einen konstanten Bindungsabstand, da die Atomradien der Alkali- wie der Edelgas-Atome nur wenig variieren. In der Reihe der Natrium-Edelgas-Verbindungen ist zu schwereren Edelgasen eine Zunahme der Potentialtiefen aller Zustände zu verzeichnen, die sich aus dem Anstieg der Polarisierbarkeit der Edelgase aufgrund geringerer Abstände in den atomaren Energietermen erklärt. In der Reihe der Alkali-Argon-Komplexe ist vor allem die Spin-Bahn-Wechselwirkung von großem Interesse. Der Spin-Bahn-Operator bewirkt wie im Alkali-Atom in erster Linie eine Aufspaltung des molekularen  $A^2\Pi$ -Zustands in die Subniveaus  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$ . Der Wert der atomaren Feinstruktur der Alkali-Atome wächst in der Reihe der spektroskopierten Moleküle um zwei Größenordnungen ( $A_{\text{Li}} = 0.22 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Na}} = 11.46 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{K}} = 38.48 \text{ cm}^{-1}$ ), entsprechend sollte sich die Feinstruktur im Molekül vergrößern und ihr Einfluß im Verhältnis zu anderen

	<b>LiAr</b> $A_{\text{Li}} = 0.22 \text{ cm}^{-1}$		
<b>NaNe</b>	<b>NaAr</b> $A_{\text{Na}} = 11.46 \text{ cm}^{-1}$	<b>NaKr</b>	<b>NaXe</b>
	<b>KAr</b> $A_{\text{K}} = 38.48 \text{ cm}^{-1}$		

**Abb. 1** Zusammenstellung einiger laserspektroskopisch untersuchter Alkali-Edelgas-Kombinationen. Die grün unterlegten Moleküle wurden an der Apparatur der Arbeitsgruppe von Prof. D. Zimmermann des Institutes für Atomare Physik und Fachdidaktik der Technischen Universität Berlin untersucht ([1]-[14]), die Experimente zu NaNe wurden im Research Laboratory of Electronics and Department of Physics, MIT durchgeführt [18] [19]. Für die Alkali-Argon-Reihe sind die Werte der atomaren Feinstrukturkonstanten der Alkali-Atome angegeben.

Effekten wachsen. Im Molekül ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante abhängig vom Kernabstand und der erwartete Wert für die molekulare Feinstruktur im Bereich des Gleichgewichtsabstandes beträgt zwei Drittel des atomaren Wertes des Alkali-Atoms:  $A(R_e) \approx \frac{2}{3} A_{\text{Alkali}}$ . Diese Erwartung konnte für NaAr und KAr auch bestätigt werden, jedoch ergaben sich für LiAr Abweichungen um einen Faktor von bis zu 20.

Besonders in der Form der Molekülpotentiale des  $A^2\Pi_{1/2^-}$  und des  $B^2\Sigma$ -Zustands sollte sich die Größenänderung der Feinstruktur entscheidend bemerkbar machen. Beide Molekülzustände dissoziieren in das atomare Niveau  $n^2P$  des Alkali-Atoms und liegen daher eng benachbart. Der Energieabstand beider Potentialkurven wird bei einem Kernabstand von der Größe des  $B^2\Sigma$ -Gleichgewichtsabstandes sehr gering, sogar eine Kreuzung der Potentialkurven ist möglich. Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Zuständen über den außerdiagonalen Teil des Spin-Bahn-Operators bewirkt, daß die Potentialkurven in diesem Bereich voneinander abgestoßen werden und eine eventuelle Kreuzung vermieden wird. Die resultierende Verformung der Molekülpotentiale betrifft den gesamten gebundenen Teil des  $B^2\Sigma$ -Potentials und den  $A^2\Pi$ -Zustand im Bereich nahe der Dissoziationsgrenze. Die Größe der atomaren Feinstrukturkonstanten  $A_{\text{Alkali}}$  ist dabei ein Maß für die Stärke der Verformung. Eine direkte Beobachtung dieses Effektes setzt allerdings voraus, daß die Übergänge, die mit den Schwingungsniveaus aus dem Bereich der Verformung verbunden sind, im Spektrum genügend große Intensität besitzen. Dem Franck-Condon-Prinzip zufolge können zumindest im  $A^2\Pi$ -Zustand nur einige höhere Schwingungsniveaus angeregt werden, da der Gleichgewichtsabstand in diesem Zustand kleiner ist als im Grundzustand und die Potentialkurven gegeneinander verschoben sind. Die Analyse der Spektren offenbart die Stärke der Potentialverformung. Die Ergebnisse sind maßgeblich für die Entscheidung über das bei der Potentialbestimmung verwendete Modell. Ein diabatisches Modell, wie es in der Arbeit über LiAr [12] [13] verwendet wurde, läßt Potentialkreuzungen zu, in einem adiabatischen Ansatz, der die Wechselwirkung zwischen  $A^2\Pi_{1/2^-}$  und  $B^2\Sigma$ -Zustand berücksichtigt, werden nur nicht-kreuzende Potentiale ermittelt.

Im Falle des KAr können in der Tat aus der Lage bereits gemessener Schwingungsniveaus [1] des Zustands  $A^2\Pi$  und aus den zugehörigen Molekülparametern der Feinstruktur  $A_v$  und  $A_{Dv}$  deutliche Informationen über die gegenseitige Störung des  $A^2\Pi_{1/2^-}$  und des  $B^2\Sigma$ -Zustands gezogen werden. Die Wechselwirkung ist hier so stark, daß bei der Potentialbestimmung eine gemeinsame Behandlung beider Zustände  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  in einer adiabatischen Näherung den größten Erfolg verspricht. Die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  als bestimmende Größe der Wechselwirkung muß ebenfalls in diese Berechnung miteinfließen, da die Potentiale beider Zustände von dieser Größe abhängen. Da außer den Werten der Molekülparameter  $A_v$  und  $A_{Dv}$  des  $A^2\Pi$ -Zustands keine näheren Hinweise auf die Art der Abhängigkeit der Kopplungs-

funktion  $A$  vom Kernabstand  $R$  vorliegen, muß eine geeignete Parametrisierung für  $A(R)$  gefunden werden. Da die Werte dieser Parameter im Zuge der Berechnung ebenfalls angepaßt werden, darf man mit dieser Methode neben hinreichend genauen  $A^2\Pi$ - und  $B^2\Sigma$ -Potentialen auch einige qualitative Hinweise auf die Gestalt der Kopplungsfunktion  $A(R)$  erwarten.

Eine Implementation der beschriebenen Rechenmethode und die Durchführung von Potentialberechnungen auf der Basis neuer experimenteller Ergebnisse bilden den Kern der vorliegenden Arbeit. Sie trägt damit zur systematischen Untersuchung der Reihe der Alkali-Argon-Moleküle bei. Speziell für das Molekül  $KAr$  wird eine umfangreiche Vorarbeit an der gleichen Versuchsanordnung weitergeführt und vorerst abgeschlossen. Der Grundzustand  $X^2\Sigma$  und der erste angeregte Zustand  $A^2\Pi$  wurden schon 1993 in der Arbeit von F. Bokelmann ausführlich untersucht [1]. Dabei wurden Übergänge zwischen diesen beiden elektronischen Zuständen im Wellenzahlbereich von  $12866\text{ cm}^{-1}$  bis  $13033\text{ cm}^{-1}$  ausgewertet. Für die Beobachtung des  $B^2\Sigma$ -Zustandes wurde im Rahmen der Diplomarbeit von H. Valipour [3] das Absorptionsspektrum von  $13045\text{ cm}^{-1}$  bis  $13080\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Daraus ließen sich vier aufeinanderfolgende Schwingungsniveaus  $v_0, \dots, v_0+3$  identifizieren und die zugehörigen Molekülparameter bestimmen. Eine Zuordnung absoluter Schwingungsquantenzahlen konnte jedoch nicht eindeutig getroffen werden. Darüberhinaus wurden mit der Bezeichnung von 400 Moleküllinien zwischen  $13056\text{ cm}^{-1}$  und  $13077\text{ cm}^{-1}$  bisher erst weniger als die Hälfte der beobachteten Linien zwischen  $13045\text{ cm}^{-1}$  und  $13080\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Am kurzwelligen Ende des Spektrums nimmt die Linienzahl stark ab. Auch wenn das Niveau  $v_0+3$  vermutlich nicht der höchste  $B^2\Sigma$ -Schwingungszustand ist, so ließen sich bisher keine Niveaus  $v > v_0+3$  spektroskopisch beobachten. Hingegen lassen die hohe Liniendichte vor allem im unteren Teil des Spektrums und insbesondere die vielen verbleibenden Linien unterhalb von  $13056\text{ cm}^{-1}$  weitere  $B^2\Sigma$ -Schwingungszustände vermuten, so daß das bisher niedrigste identifizierte Niveau  $v_0$  sehr wahrscheinlich nicht der Schwingungsgrundzustand des  $B^2\Sigma$ -Zustands ist. Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit sollten vorwiegend optisch-optische Doppelresonanzmessungen die Aufschlüsselung des sehr linienreichen Spektrums erleichtern. Die Zielsetzung war, die tieferliegenden Vibrationszustände des  $B^2\Sigma$ -Zustands bis zum Schwingungsgrundzustand  $v = 0$  nachzuweisen und die entsprechenden Molekülparameter zu bestimmen. Damit wären dann die absoluten Quantenzahlen  $v$  aller beobachteten  $B^2\Sigma$ -Schwingungsniveaus bekannt. Die vollständige Kenntnis des  $B^2\Sigma$ -Zustands sollte eine verlässliche Berechnung eines  $B^2\Sigma$ -Potentials ermöglichen, für das eine Bestimmung aus laserspektroskopischen Daten bisher noch aussteht. Das oben skizzierte und in Kap. 3. genauer beschriebene Rechenverfahren der gemeinsamen Potentialbestimmung von  $A^2\Pi$ - und  $B^2\Sigma$ -Zustand unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung sollte die bisherigen Ergebnisse aus [1] für den  $A^2\Pi$ -Zustand verbessern.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Alkali-Edelgas-Moleküle

In Atomen können durch Fluktuationen in der Ladungsverteilung statistische Polarisierungen auftreten. Diese induzieren über eine Entfernung von mehreren Atomdurchmessern in anderen Atomen entsprechende elektrische Momente, die mit denen des ersten Atoms in Wechselwirkung treten und eine Bindung der beiden Atome bewirken. Diese langreichweitige Wechselwirkung aufgrund gegenseitig induzierter Polarisierungen wird van der Waals-Wechselwirkung genannt. Sie ist zwischen allen Atomen und Molekülen wirksam, tritt jedoch bei ionisch oder kovalent gebundenen Molekülen aufgrund der dort wirksamen viel stärkeren Bindungskräfte bei Kernabständen im Bereich des Gleichgewichtsabstandes  $R \approx R_e$  nicht hervor, sondern macht sich allenfalls bei großen Abständen, also in hochangeregten Schwingungszuständen bemerkbar.

Näheren Aufschluß über die Form der van der Waals-Bindungskräfte gibt eine störungstheoretische Beschreibung der Atombindung. Dabei geht man davon aus, daß für nicht zu kleine Abstände  $R$  der Atome der Gesamthamiltonoperator dargestellt werden kann als eine Summe  $\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{V}$  eines Operators  $\mathbf{H}^0 = \mathbf{H}_A + \mathbf{H}_B$ , der die Energie der beiden getrennten Atome  $A$  und  $B$  angibt, und eines Störoperators  $\mathbf{V}$ , der die Coulombsche Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomen beschreibt, die für die Bindung verantwortlich ist.  $\mathbf{V}$  wird als Wechselwirkung zwischen Multipolmomenten  $\mu_i^{2l}$  der Ladungsverteilung beider Atome ausgedrückt:

$$\mathbf{V} = \sum_{l,l'=0}^{\infty} \mathbf{H}_{l,l'}(\mu_A^{2l}, \mu_B^{2l'}) \quad (1)$$

Ein Gesamtzustand mit Atom  $A$  im Zustand  $n$  und Atom  $B$  im Zustand  $m$  läßt sich als Produktzustand  $|nm\rangle = |n\rangle|m\rangle$  schreiben, der einen Eigenzustand des ungestörten Gesamtsystems  $\mathbf{H}^0$  mit der Energie  $E_{nm} = E_n + E_m$  darstellt. Die Bindungsenergie eines solchen Zustands ergibt sich dann aus den Energiekorrekturen der Störungsrechnung. In erster Näherung sind das die Erwartungswerte  $\langle nm|\mathbf{V}|nm\rangle$ , die von den statischen Multipolmomenten  $\langle nm|\mu_i^{2l}|nm\rangle$  jedes Atoms und vom Abstand  $R$  abhängen. So dominiert z.B. bei der Ionenbindung die Monopol-Wechselwirkung und die Korrektur erster Ordnung  $\langle nm|\mathbf{V}|nm\rangle$  ergibt eine Bindungsenergie proportional zu  $q_A q_B / R$ . Höhere Ordnungen in der Multipolentwicklung wie auch in der Energiekorrektur können in diesem Fall vernachlässigt werden.

Bei van der Waals-Molekülen aus neutralen Atomen ohne permanente Multipolmomente  $\langle nm|\mu_i^{2l}|nm\rangle$  allerdings sind die Energiekorrekturen erster Ordnung  $E_{nm}^{(1)} = \langle nm|\mathbf{V}|nm\rangle$  Null, und die Effekte der zweiten Ordnung müssen betrachtet werden. Die entsprechenden Korrekturen können in einer Reihe von Potenzen  $R^{-2p}$  des Kernabstandes angegeben werden, die sich aus der Wechselwirkung der Multipole ergeben:

$$E_{nm}^{(2)} = \sum_{n'm' \neq nm} \frac{|\langle nm|\mathbf{V}|n'm'\rangle|^2}{E_{nm} - E_{n'm'}} = - \sum_{p \geq 3} \frac{C_{2p}^{(nm)}}{R^{2p}} \quad (2)$$

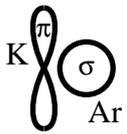
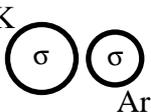
Beginnend bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ( $p = 3$ ) erhält man eine  $R^{-6}$ -Abhängigkeit, die den größten Teil der Bindung ausmacht. Die höheren Ordnungen beschreiben die Dipol-Quadrupol- ( $p = 4$ ), die Dipol-Oktupol- und Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung ( $p = 5$ ) und so fort. Die Zahlenwerte der entsprechenden Koeffizienten  $C_{2p}^{(nm)}$  geben direkt die Stärke der Bindung an und können für verschiedene Molekülzustände  $E_{nm}$  variieren. Sie beinhalten Übergangsmatrixelemente  $\langle n'm'|\mu_i^{2l}|nm\rangle$  der jeweiligen Multipolstrahlung zwischen Energieniveaus  $n' \rightarrow n$  bzw.  $m' \rightarrow m$  der Atome  $A$  und  $B$ . Diese Matrixelemente beschreiben das Ansprechen des Atoms auf ein äußeres Feld und hängen daher eng mit den Polarisierbarkeiten  $\alpha_{2p}$  der beiden Atome zusammen. Darüberhinaus wird die Bindung der Atome  $A$  und  $B$  in den Zuständen  $n$  bzw.  $m$  umso stärker sein, je kleiner die Energieabstände zu benachbarten möglichen Zuständen  $E_{n'm'} = E_{n'} + E_{m'}$  sind. Aufgrund dieser Abhängigkeit der Bindungsstärke von der Absorptionsfrequenz der beteiligten Atome werden die van der Waals-Kräfte auch Dispersionskräfte genannt.

Das oben beschriebene Modell der getrennten Atome verliert seine Gültigkeit, wenn bei kleinen Kernabständen die Elektronenhüllen beider Atome einander durchdringen. Hervorgerufen durch das Pauli-Ausschließungsprinzip wirkt dann eine repulsive Valenzkraft, die wesentlich stärker ist als die Bindungskraft. Als Folge der Dominanz beider Kräfte bei unterschiedlichen Kernabständen bildet sich ein Minimum der Energie bei einem bestimmten Gleichgewichtsabstand  $R_e$ , bei dem das Molekül stabil ist. Die Tiefe  $D_e(R_e)$  des Potentials an dieser Stelle gibt die Stärke der Bindung an.

Speziell bei Alkali-Edelgas-Molekülen schränkt die große Anregungsenergie der Edelgase die Bildung von Molekülzuständen  $E_{nm}$  aus beliebigen Atomzuständen  $n$  und  $m$  ein. Ein Molekülzustand mit einem nur einfach angeregten Edelgas-Atom hätte bereits eine Gesamtenergie, die größer wäre als die Bindungsenergie des Valenzelektrons der Alkali-Atome und kann daher nicht existieren. Stabile elektrisch neutrale Verbindungen können also nur aus einem Edelgas-Atom im Grundzustand und einem Alkali-Atom in beliebigem Zustand bestehen. Daher spie-

gelt sich in den elektronischen Molekülzuständen  $E_{nm} = E_{n0}$  der Alkali-Edelgas-Moleküle die energetische Grobstruktur des beteiligten Alkali-Atoms wider.

Der energetisch niedrigste Molekülzustand  $E_{00}$  wird durch den Alkali-Grundzustand  $^2S_{1/2}$  und den Edelgas-Grundzustand  $^1S_0$  gebildet, die in spektroskopischer Bezeichnung einen  $^2\Sigma$ -Zustand ergeben. Für alle möglichen Kombinationen von Alkali- und Edelgas-Atomen ergibt sich in diesem Grundzustand gleichermaßen ein Gleichgewichtsabstand von ca.  $5\text{\AA}$  [8] [10], da die Atomradien der Alkalien wie auch der Edelgase nur schwach von der Ordnungszahl abhängen und somit die Abstoßungskräfte bei allen Molekülen bei etwa gleichen Kernabständen einsetzen. Die Bindungsstärke jedoch nimmt zu den schweren Verbindungen deutlich zu. Vor allem die Edelgase zeigen mit zunehmender Masse ein immer stärkeres nicht-ideales Verhalten, was sich z.B. in einer steigenden Kondensationstemperatur in der Reihe  $\text{Ne} \rightarrow \text{Xe}$  bemerkbar macht. Die Dipol-Polarisierbarkeit  $\alpha_6$  wie auch der entsprechende van der Waals-Koeffizient  $C_6$  wachsen von Ne zu Xe um den Faktor 10, entsprechend vergrößert sich auch die Bindungsenergie  $D_e$  der van der Waals-Verbindungen [8] [10]. Oberhalb des Grundzustands korrespondieren die nächsthöheren Molekülzustände im Dissoziationsübergang zum ersten angeregten Zustand  $^2P$  des Alkali-Atoms. Abhängig davon wie sich der atomare Bahndrehimpulsoperator  $\mathbf{L}$  zu einer vorgegebenen Raumrichtung einstellen würde ( $M_L = 0, \pm 1$ ), resultieren im Molekül zwei Zustände  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi$  mit verschiedenen Projektionen  $\Lambda = 0, 1$  auf die nun ausgezeichnete Kernverbindungsline.

Atom-Konfigurationen	Molekülzustand	Gleichgewichtsabstand	Bindungsenergie
K: $4p \quad ^2P, M_L = 0$ Ar: $3s^23p^6 \quad ^1S_0$	$B^2\Sigma$ 	$R_e^{B^2\Sigma} > R_e^{X^2\Sigma}$	$D_e^{B^2\Sigma} \leq D_e^{X^2\Sigma}$
K: $4p \quad ^2P, M_L = \pm 1$ Ar: $3s^23p^6 \quad ^1S_0$	$A^2\Pi$ 	$R_e^{A^2\Pi} < R_e^{X^2\Sigma}$	$D_e^{A^2\Pi} > D_e^{X^2\Sigma}$
K: $4s \quad ^2S_{1/2}$ Ar: $3s^23p^6 \quad ^1S_0$	$X^2\Sigma$ 	$R_e^{X^2\Sigma}$	$D_e^{X^2\Sigma}$

**Tab. 1** Vergleich der Bindungsstärken und Bindungsabstände der ersten angeregten elektronischen Zustände mit dem Grundzustand von KAr. Links sind die korrespondierenden Atomzustände angegeben.

Gleichgewichtsabstand und Potentialtiefe haben in diesen beiden angeregten Zuständen verschiedene Werte. Qualitativ kann dies mit einem einfachen Bild der beteiligten Atom-Orbitale abgeleitet werden, wie in Tab. 1 dargestellt ist. Die abgeschlossene Schale des Edelgas-Atoms bildet eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung um den Kern, das Valenzelektron des Alkali-Atoms befindet sich in einem p-Orbital, das in der zweidimensionalen Zeichenebene eine keulenförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung aufweist. Das Alkali-Elektron ist bei einer Projektion  $\lambda = |m_l| = 1$  ( $\pi$ ) seines Bahndrehimpulses  $\mathbf{l}$  auf die Kernverbindungsachse hauptsächlich oberhalb und unterhalb der Achse lokalisiert. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Atomen ist verschwindend und läßt so eine im Vergleich zum Grundzustand stärkere Annäherung zu. In diesem Falle bildet sich ein Molekül im stark gebundenen  $A^2\Pi$ -Zustand. Bei einer Projektion  $\lambda = |m_l| = 0$  ( $\sigma$ ) gibt es jedoch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Alkali-Elektrons zwischen den Kernen, wodurch die repulsiven Kräfte bereits bei größerem Kernabstand wirksam werden. Dies resultiert in den schwach gebundenen Molekülzustand  $B^2\Sigma$  mit größerem Gleichgewichtsabstand.

Der Zustand  $^2P$  des Alkali-Atom spaltet durch die Spin-Bahn-Kopplung in die Niveaus  $^2P_{1/2}$  und  $^2P_{3/2}$  auf. Entsprechend gibt es auch im Molekül die Feinstrukturzustände  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$ , die aus Zusammenführung der Alkali-Atome im jeweiligen Feinstrukturzustand mit dem Edelgas-Atom resultieren. Eine umfassende Behandlung der Spin-Bahn-Wechselwirkung erfolgt in Kap. 2.3.4.

Im Energiebereich über dem  $A^2\Pi$ -Zustand existieren die höheren Molekülzustände  $E_{n0}$ , die mit den höheren Zuständen des Alkaliatoms korrespondieren und bei der entsprechenden Energie liegen. Bisher aber waren bei fast allen Experimenten an der verwendeten Apparatur lediglich die Übergänge zwischen dem Grundzustand  $X^2\Sigma$  und den ersten angeregten Zuständen  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  von Interesse. Mit Verwendung von Lasern im optischen Spektralbereich passend zur ersten Anregungsstufe der Alkali-Atome wurde die experimentelle Anordnung hauptsächlich für spektroskopische Untersuchungen dieser Übergänge ausgelegt. Allerdings wurden in einer Arbeit über KAr [4] auch erfolgreich höher angeregte Molekülzustände mittels Zwei-Stufen-Anregung untersucht.

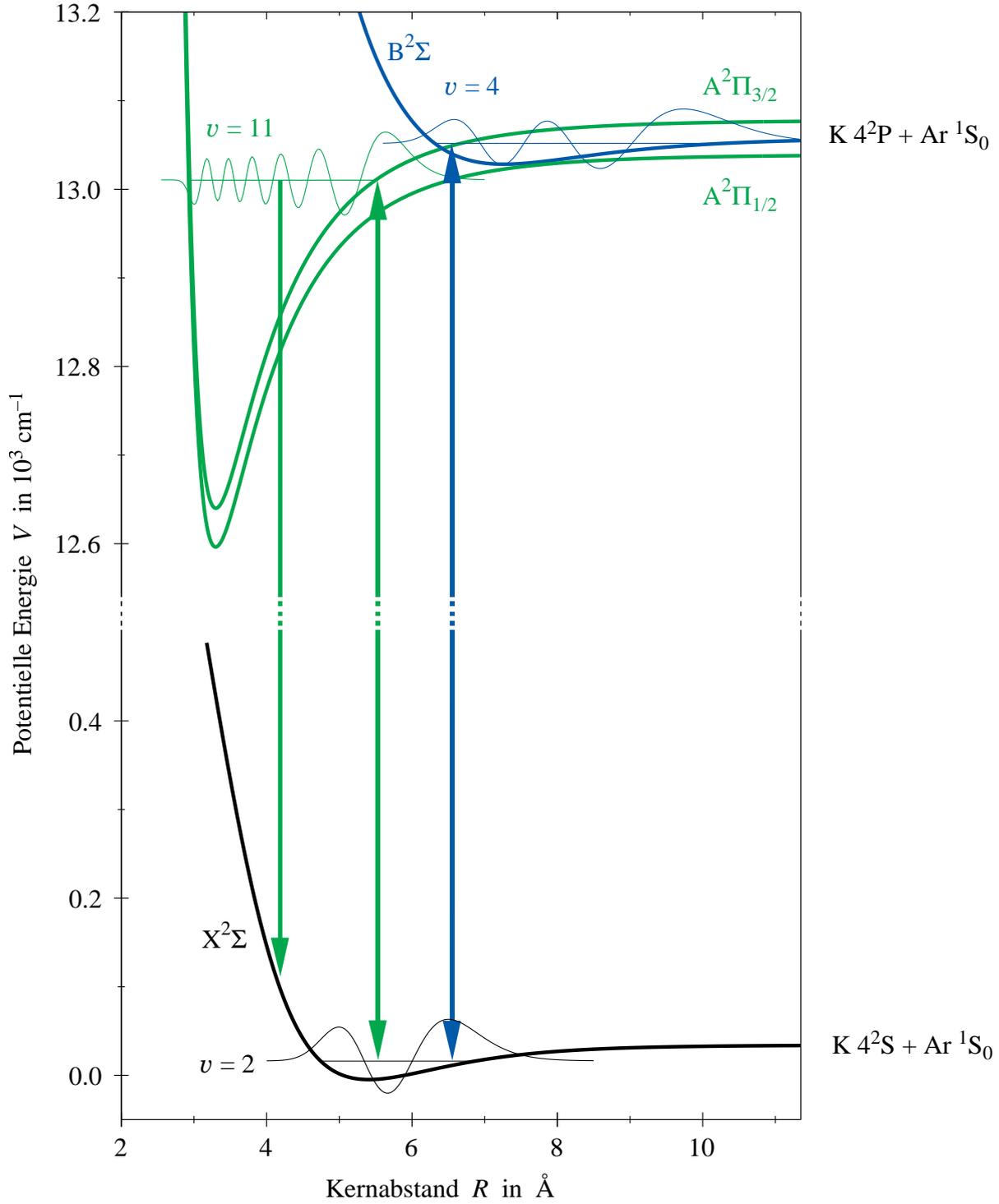
In der vorliegenden Arbeit spielen nur die untersten Zustände  $X^2\Sigma$ ,  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi$  eine Rolle. Daher wird sich die weitere theoretische Beschreibung auf diese Zustände beschränken.

## 2.2 Wechselwirkungspotentiale und Born-Oppenheimer-Näherung

Die Ausführungen des letzten Kapitels über die Bindung der Alkali-Edelgas-Moleküle entwirft bereits das Bild eines Wechselwirkungspotentials, dem die Kerne in ihrer Bewegung relativ zueinander unterworfen sind. Ausgehend vom Wert  $E_{nm}$  der beiden freien Atome bei großem Kernabstand  $R$  verringert sich die elektronische Gesamtenergie mit abnehmendem Kernabstand zunächst durch die bindenden Kräfte der van der Waals-Wechselwirkung, durchläuft ein Minimum im Gleichgewicht zwischen anziehender van der Waals- und repulsiver Valenzkraft beim Kernabstand  $R_e$  und steigt dann unter der Wirkung der abstoßenden Kraft allein bei kleinen Kernabständen stark an. Die entstehende Energiekurve stellt dann eine potentielle Energie der Kernbewegung dar. Dieser prinzipielle Verlauf der Energie mit dem Kernabstand ist für alle Molekülzustände gleich, jedoch ergeben sich nach den Ausführungen von Kap. 2.1 unterschiedliche Werte für die Potentialtiefe  $D_e$  und den Gleichgewichtsabstand  $R_e$ . Die klassische Analogie der Kugel in einer Mulde verdeutlicht den zusätzlichen Freiheitsgrad der Bewegung im Molekül durch Schwingung der beiden Kerne gegeneinander im Potentialtopf um das Minimum. Die Lösungen der Schrödingergleichung, in die dieses Potential eingeht, bilden die diskreten gebundenen Molekülzustände (s. Abb. 2).

Diesem äußeren anschaulichen Modell lassen sich eine Vielzahl von Informationen entnehmen. Neben Grundeigenschaften wie Stärke der Bindung, Gleichgewichtsabstand oder Schwingungsenergie, die direkt ablesbar sind, lassen sich einige Effekte im Spektrum der Übergänge zwischen zwei Zuständen anhand der Potentialkurven nachvollziehen. So können Übergänge zwischen Molekülzuständen nach dem Franck-Condon-Prinzip als senkrechte Linien konstanten Kernabstands in das Potentialdiagramm eingezeichnet werden, und die Übergangswahrscheinlichkeit wird vom Überlapp der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände bestimmt. Das erklärt zum Beispiel, warum nur einige Zustände des  $A^2\Pi$ -Zustandes durch optische Anregung erreicht werden können. Anhand der unterschiedlichen Gleichgewichtsabstände können Voraussagen über die zu erwartende Schattierung der Rotationsbanden im Spektrum gemacht werden. Potentiale, welche die Rotationsenergie enthalten (Kap. 2.2.1 und 3.2.3), zeigen eine sogenannte Rotationsbarriere, einen Wall am Rand des Potentialtopfes auf der anziehenden Seite. In der Darstellung eines solchen Potentials wird deutlich, daß Molekülzustände oberhalb der Dissoziationsgrenze existieren können. Die nichtverschwindende Tunnelwahrscheinlichkeit von Zuständen, die zwischen der Dissoziationsgrenze und dem Maximum der Barriere liegen, führt zu einer verkürzten Lebensdauer (Prädissoziation) und damit zu einer erhöhten Linienbreite im Spektrum.

Aufgrund der hohen Anschaulichkeit hat die Bestimmung eines solchen Wechselwirkungspotentials einen hohen Stellenwert in theoretischen wie in experimentellen Arbeiten. Aller-



**Abb. 2** Interatomare Wechselwirkungspotentiale des Grundzustands  $X^2\Sigma$  und der ersten angeregten Zustände  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  von KAr (diabatisch, ohne Rotation). Als Beispiel sind einige Schwingungsniveaus mit den zugehörigen Wellenfunktionen eingezeichnet. Die Pfeile demonstrieren Anregung und Zerfall von Schwingungszuständen  $A^2\Pi$ ,  $v = 11$  (grün) und  $B^2\Sigma$ ,  $v = 4$  (blau).

dings korrespondiert das Potential nicht mit irgendeiner physikalischen Observablen. Der Potentialbegriff ist eine Konsequenz des theoretischen Konzepts der Born-Oppenheimer-Näherung, und die Ermittlung eines Potentials ist strenggenommen mit der Anwendung und Gültigkeit dieser Näherung verknüpft. In der Born-Oppenheimer-Näherung wird angenommen, daß die Elektronenbewegung wesentlich schneller abläuft als die der Kerne, wodurch sich die Elektronen instantan einer sich ändernden Kernkonstellation anpassen können. Dafür müssen die Schwingungs- und Rotationsfrequenzen der Kerne klein gegenüber der Umlauffrequenz der Elektronen sein. Angesichts der Tatsache, daß Coulomb-Kräfte gleicher Größenordnung auf die stark unterschiedlichen Massen der Elektronen und Kerne wirken, ist dieser Ansatz plausibel.

### 2.2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Im folgenden wird die formale Beschreibung der Born-Oppenheimer-Näherung kurz skizziert. Der Gesamt-Hamiltonoperator des Moleküls enthält in einfacher Darstellung die kinetischen Energien der Kerne  $\mathbf{T}^k$  und der Elektronen  $\mathbf{T}^{el}$  sowie die Energie  $U$  aller Wechselwirkungen zwischen Kernen und Elektronen. Mit exakten Lösungen  $\Psi_i^g$  der Schrödingergleichung erhält man als Eigenwerte die Gesamtenergie aller Zustände  $i$  ( $i$  steht für alle Quantenzahlen):

$$[\mathbf{T}^k(R, \theta, \phi) + \mathbf{T}^{el}(r) + U(r, R)] \Psi_i^g = E_i^g \Psi_i^g \quad (3)$$

Darin bezeichnen  $r$  die Koordinaten der Elektronen und  $R$  den Kernabstand. Die Winkel  $\theta, \phi$  legen die Orientierung der Kernverbindungsachse im Laborsystem relativ zu dessen  $z$ -Achse fest. Die Annahme der Trennbarkeit der Elektronen- und Kernbewegung kommt in einer Separation von Kern- und Elektronenwellenfunktionen zum Ausdruck ( $n$  elektronische Quantenzahlen,  $v$  Vibrationsquantenzahl):

$$\Psi_{n,v}^{BO}(r, R, \theta, \phi) = \Psi_{n,R}^{el}(r) \chi_v^k(R, \theta, \phi) \quad (4)$$

Da  $\mathbf{T}^k$  aufgrund der größeren Kernmassen um den Faktor  $m_e / \mu$  ( $\mu =$  reduzierte Kernmasse) kleiner ist als  $\mathbf{T}^{el}$ , wird bei der Lösung der Schrödingergleichung  $\mathbf{T}^k$  gegenüber  $\mathbf{T}^{el}$  zunächst vernachlässigt und zwar in dem Sinne, daß der Effekt des in  $\mathbf{T}^k$  enthaltenen Operators  $\partial/\partial R$  auf den elektronischen Teil  $\psi^{el}$  der Wellenfunktion unterschlagen wird. Daraus ergibt sich eine elektronische Schrödingergleichung bei fixierten Kernen, in die der Kernabstand nur als Parameter eingeht, was dadurch angedeutet wird, daß  $R$  jetzt als Index geschrieben wird:

$$[\mathbf{T}^{el}(r) + U_R(r)] \Psi_{n,R}^{el}(r) = E_{n,R}^{el} \Psi_{n,R}^{el}(r) \quad (5)$$

Der Eigenwert  $E_{n,R}^{el}$  ist der Wert der elektronischen Energie (der Konfiguration  $n$ ) bei einem bestimmten Kernabstand  $R$ . Wird die elektronische Schrödingergleichung nacheinander für alle Kernabstände gelöst, erhält man eine kontinuierliche Funktion, die als das Born-Oppenheimer-Potential  $V^{BO}(R)$  bezeichnet wird. Damit wird im zweiten Schritt die Schrödingergleichung zu einer nuklearen Gleichung, die die Bewegung der Kerne im elektronischen Potential  $V^{BO}(R)$  beschreibt:

$$\left[ \mathbf{T}^k(R, \theta, \phi) + V^{BO}(R) \right] \chi_v^k(R, \theta, \phi) = E_{n,v}^{BO} \chi_v^k(R, \theta, \phi) \quad (6)$$

Desweiteren läßt sich die gesamte kinetische Energie der Kerne darstellen als Summe  $\mathbf{T}^k(R, \theta, \phi) = \mathbf{T}^k(R) + \mathbf{H}^{Rot}(R, \theta, \phi)$ , daher wird eine weitere Separation der Kernwellenfunktion in Radial- und Winkelanteil vorgenommen:  $\chi_v^k(R, \theta, \phi) = \chi_{v,J}^k(R) \phi_J^k(\theta, \phi)$ . Zieht man dann bei der Lösung den Winkelanteil vor, erhält man schließlich die Schrödingergleichung der Kernschwingung in einem effektiven Potential des elektronischen Zustands, das die Rotationsenergie bereits enthält ( $J$  Gesamtdrehimpulsquantenzahl):

$$\left[ \mathbf{T}^k(R) + V^{Rot}(R) + V^{BO}(R) \right] \chi_{v,J}^k(R) = E_{n,v,J}^{BO} \chi_{v,J}^k(R) \quad (7)$$

$E_{n,v,J}^{BO}$  bezeichnet die Gesamtenergie der rovibronischen Molekülzustände in dieser Näherung. Die entsprechenden Terme können als Niveaus der Kernschwingung in diesem effektiven Potential dargestellt werden. Als Ergebnis von Moleküluntersuchungen werden jedoch in der Regel nur die rein elektronischen, rotationslosen Potentiale  $V^{BO}(R)$  angegeben.

Mit der Born-Oppenheimer-Näherung nimmt man aufgrund der Separation der Wellenfunktion an, daß sich die Gesamtenergie des Moleküls als Summe

$$E_{n,v,J}^{BO} = E_n^e + G(v) + F(J) \quad (8)$$

der elektronischen, der Vibrations- und der Rotationsenergie darstellen läßt. Es wird damit vorausgesetzt, daß diese drei Anteile verschiedene Größe haben, bzw. die Energiedifferenz  $\Delta E_n^e$  benachbarter elektronischer Zustände groß ist gegenüber der Differenz zwischen aufeinanderfolgenden Vibrationszuständen  $\Delta G(v)$  oder Rotationszuständen  $\Delta F(J)$ :

$$\begin{aligned} E_n^e &> G(v) > F(J) \\ \Delta E_n^e &> \Delta G(v) > \Delta F(J) \end{aligned} \quad (9)$$

Nur wenn sich im Experiment beobachtete Energieniveaus in einer solchen Form darstellen lassen, ist die Born-Oppenheimer-Näherung ein gültiger Ansatz und der Begriff des Potentials gerechtfertigt. Dies ist jedoch nie exakt der Fall, was bedeutet, daß eine rigorose Aufteilung des Hamiltonoperators in Terme verschiedener Bewegungen der Teilchen nicht möglich ist. Der Hamiltonoperator enthält Teile, die Elektronen- und Kernbewegung koppeln, welche in der Born-Oppenheimer-Näherung ignoriert werden. Während also die Diagonalelemente  $\langle \Psi_i^g | H | \Psi_i^g \rangle = E_i^g$  des Hamiltonoperators in einer exakten Lösung der Schrödingergleichung  $\Psi_i^g$  die wahren Energiewerte liefern und die Außerdiagonalelemente  $\langle \Psi_i^g | H | \Psi_j^g \rangle = 0$  verschwinden, ergeben die Diagonalelemente in einer Born-Oppenheimer-Basis stets nur genäherte Energieniveaus und die Außerdiagonalelemente sind nicht Null. Damit die Born-Oppenheimer-Näherung anwendbar bleibt, muß zumindest gelten, daß die Außerdiagonalterme klein sind gegenüber der Differenz der Diagonalterme:

$$\langle \Psi_i^{BO} | H | \Psi_j^{BO} \rangle \ll \left| \langle \Psi_i^{BO} | H | \Psi_i^{BO} \rangle - \langle \Psi_j^{BO} | H | \Psi_j^{BO} \rangle \right| \quad (10)$$

Es muß also nach einem Satz von Basisfunktionen gesucht werden, in dem die Außerdiagonalelemente so klein wie möglich sind.

Mit Blick auf die Darstellung der elektronischen Zustände in Abb. 2, die für alle Alkali-Edelgas-Moleküle in bezug auf die Größenordnungen im wesentlichen gleich ist, kann lediglich der Grundzustand  $X^2\Sigma$  als isoliert von den anderen elektronischen Zuständen angesehen werden. Der energetische Abstand zu den ersten angeregten Zuständen ist mit  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  erheblich größer als die Potentialtiefe des  $X^2\Sigma$ -Zustandes von  $10 \dots 100 \text{ cm}^{-1}$ , welche die Größe der Vibrationskonstante festlegt, so daß Glg. 9 für  $X^2\Sigma$  als erfüllt angesehen werden kann. Für die Zustände  $A^2\Pi_{1/2}$ ,  $A^2\Pi_{3/2}$  und  $B^2\Sigma$  jedoch liegen die Abstände der elektronischen Potentialkurven durchaus in der Größenordnung der Schwingungsabstände in diesen Zuständen. Hier muß mit Verletzungen der Born-Oppenheimer-Näherung gerechnet werden.

Für leichte Moleküle können Abweichungen von der Born-Oppenheimer-Näherung auch daraus resultieren, daß die Annahme  $\mu \gg m_e$  nicht mehr streng genug erfüllt ist. In der Untersuchung des Moleküls LiAr, bei dem sich die reduzierte Masse  $\mu$  der beiden Isotopomere  $^7\text{LiAr}$  und  $^6\text{LiAr}$  um ungefähr 13% unterscheiden, konnte dieser Effekt tatsächlich in Form von Abweichungen in den Koeffizienten einer Dunham-Entwicklung für die angeregten Zustände beobachtet werden [13]. Erst durch Einführung entsprechender Korrekturen konnten die Dunham-Koeffizienten konsistent innerhalb des experimentellen Fehlers in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gebracht werden.

### 2.3 Vollständiger Hamiltonoperator eines zweiatomigen Moleküls

Wenn relativistische Effekte des Elektronenspins und des Kernspins phänomenologisch in die nichtrelativistische Schrödingergleichung miteinbezogen werden, läßt sich der vollständige Hamiltonoperator in ausführlicherer Form darstellen als

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}^e + \mathbf{T}^k + \mathbf{H}^{Rot} + U^{ee} + U^{ek} + U^{kk} + \mathbf{H}^{eSp} + \mathbf{H}^{kSp}, \quad (11)$$

$$\mathbf{H}^{eSp} = \mathbf{H}^{SO} + \mathbf{H}^{SRot} + \mathbf{H}^{SS}$$

$$\mathbf{H}^{el} = \mathbf{T}^e + U^{ee} + U^{ek} + U^{kk}$$

Darin sind  $\mathbf{T}^e$  die kinetische Energie der Elektronen und  $\mathbf{T}^k$  die kinetische Energie der Kernschwingung (Radialteil  $\mathbf{T}^k(R)$  aus Kap. 2.2.1),  $\mathbf{H}^{Rot}$  beschreibt die Rotation des Moleküls. Die Terme  $U^{ee}$ ,  $U^{ek}$  und  $U^{kk}$ , die in Glg. 3 in  $U(r, R)$  zusammengefaßt sind, bezeichnen nacheinander die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander, zwischen Elektronen und Kernen bzw. der Kerne untereinander. In  $\mathbf{H}^{eSp}$  sind für Alkali-Edelgas-Dimere mit dem Spin-Bahn-Operator  $\mathbf{H}^{SO}$ , dem Spin-Rotations-Operator  $\mathbf{H}^{SRot}$  die wichtigsten Wechselwirkungen des Elektronenspins enthalten. Allgemein wird in  $\mathbf{H}^{eSp}$  für Moleküle mit mehreren Valenzelektronen zusätzlich noch die Wechselwirkung der Spins der Außenelektronen durch einen Operator  $\mathbf{H}^{SS}$  berücksichtigt.  $\mathbf{H}^{kSp}$  bezeichnet die Wechselwirkungen der Kernspins, von denen hier nur die Hyperfeinstruktur berücksichtigt wird. In  $\mathbf{H}^{el}$  werden alle elektrostatischen Teile zusammengefaßt.

In den Linien des Molekülspektrums, das den Ausgangspunkt aller Untersuchungen bildet, sind die Effekte aller erwähnten Wechselwirkungen enthalten. Anhand der wichtigsten Terme wird im folgenden dargelegt, daß sich für diesen komplexen Hamiltonoperator keine Born-Oppenheimer-Basis finden läßt, die die Bedingung der Glg. 10 für alle Teile erfüllt. Dennoch wird in der formalen Beschreibung des Alkali-Edelgas-Moleküls eine Born-Oppenheimer-Repräsentation benutzt. Um mit ihr die gemessenen Energieniveaus beschreiben zu können, werden die Effekte aller verbleibenden Außerdiagonalelemente als Störungen dieses Modells mit Hilfe der Störungstheorie miteinbezogen. Bei der Potentialbestimmung werden aber diese Korrekturen in konsequenter Einhaltung der Näherung nicht berücksichtigt.

### 2.3.1 Störterme

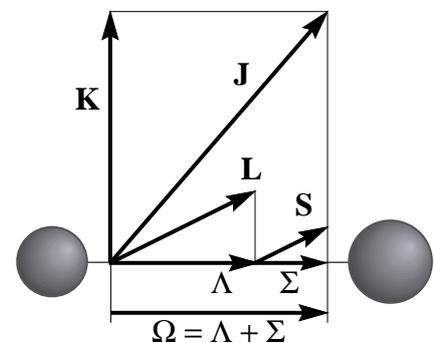
Die Störungen, welche die verschiedenen Teile des Hamiltonoperators hervorrufen, tragen die Bezeichnungen

- elektrostatische Störungen (Außerdiagonalelemente von  $\mathbf{H}^{el}$ )
- nicht-adiabatische Wechselwirkungen (Außerdiagonalelemente von  $\mathbf{T}^k$ )
- Rotationsstörungen (Außerdiagonalelemente von  $\mathbf{H}^{Rot}$ )
- Spin-Bahn-Störungen (Außerdiagonalelemente von  $\mathbf{H}^{SO}$ )
- Spin-Rotations-Störungen (Außerdiagonalelemente von  $\mathbf{H}^{SRot}$ )

Hinsichtlich der Außerdiagonalelemente der ersten beiden Operatoren haben sich zwei Born-Oppenheimer-Repräsentationen als nützlich erwiesen, die im nächsten Unterkapitel näher beschrieben werden. In weiteren Kapiteln wird danach näher auf die Störungen der letzten drei Operatoren eingegangen, die im wesentlichen für alle im Molekülspektrum sichtbaren Effekte verantwortlich sind. Dafür wird fast durchgehend die Darstellung im Hundschen Kopplungsfall (a) gewählt, in welchem die Elektronendrehimpulse  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  an die Molekülachse gekoppelt sind und die Resultierende  $\mathbf{\Omega} = \mathbf{\Lambda} + \mathbf{\Sigma}$  der Projektionen  $\mathbf{\Lambda} = |\mathbf{L}_Z|$  und  $\mathbf{\Sigma} = S_Z$  mit dem Drehimpuls  $\mathbf{K}$  der Kernrotation zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  koppelt. Diese Basis spiegelt die Born-Oppenheimer-Näherung wider. Die feste Kopplung der Elektronendrehimpulse an die Molekülachse verdeutlicht, daß die Elektronenkonstellation zu jeder Zeit an die Kernbewegung angepaßt ist. Die Funktionen des Kopplungs-

falls (a)  $|nJ\Omega\Lambda\Sigma\rangle$  diagonalisieren zwar den gesamten Operator  $\mathbf{H}^{el}$ , aber nur Teile der übrigen Operatoren, wie im folgenden gezeigt wird. Jeder rovibronische Zustand  $|nJ\Omega\Lambda\Sigma\rangle$  ist jeweils mit dem Zustand  $|nJ(-\Omega)(-\Lambda)S(-\Sigma)\rangle$  entartet, welcher die gleiche Projektionen auf die

Molekülachse, aber die entgegengesetzte Orientierung aufweist. Beide Zustände besitzen darüberhinaus keine Symmetrie gegenüber einer Spiegelung  $\sigma$  der Elektronenkoordinaten an einer Ebene, die die Molekülachse enthält. Somit ist auch die Gesamt-Parität dieser Funktionen nicht definiert. Man kann aber aus ihnen durch einfache Linearkombination Zustände definierter Symmetrie konstruieren, die sogenannten symmetrisierten Eigenfunktionen:



**Abb. 3** Schema der Drehimpulskopplung im Hundschen Fall (a)

$$\begin{aligned}
|n J \Omega \Lambda S \Sigma e\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |n J \Omega \Lambda S \Sigma\rangle + |n J(-\Omega)(-\Lambda)S(-\Sigma)\rangle \right] \\
|n J \Omega \Lambda S \Sigma f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |n J \Omega \Lambda S \Sigma\rangle - |n J(-\Omega)(-\Lambda)S(-\Sigma)\rangle \right]
\end{aligned} \tag{12}$$

Bei der Spiegelung geht die obere Linearkombination in sich selbst über, für die untere ergibt sich ein negatives Vorzeichen:  $\sigma |e\rangle = +|e\rangle$ ,  $\sigma |f\rangle = -|f\rangle$ . Die Gesamt-Parität  $P$  der Zustände alterniert in der  $e/f$ -Kennzeichnung mit  $J$ . Nach Konvention werden Zustände mit der Parität  $P = +(-1)^{J-1/2}$  als  $e$ -Niveaus und Zustände mit  $P = -(-1)^{J-1/2}$  als  $f$ -Niveaus bezeichnet [21].

In der Basis des Kopplungsfalls (a) lassen sich die hier behandelten Störungen mit Auf- und Absteigeoperatoren darstellen, die sich auf das molekülfeste Koordinatensystem beziehen und durch die Indizes + bzw. - gekennzeichnet sind. Die Störoperatoren enthalten dann typischerweise einen Term der Form  $\mathbf{A}_+ \mathbf{B}_- + \mathbf{A}_- \mathbf{B}_+$ . Diese Gestalt verdeutlicht, daß es sich bei den Störungen um Wechselwirkungen je zweier Zustände handelt. Die Störoperatoren bewirken daher Matrixelemente  $\langle \Psi_i^{BO} | H | \Psi_j^{BO} \rangle \neq 0$  für spezielle Zustände  $i, j$ . Welche Zustände dabei miteinander in Wechselwirkung treten können, wird von den Operatoren  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  bestimmt, so daß für diese Störungen Auswahlregeln angegeben werden können.

Zunächst gilt für alle Störungen generell die Auswahlregel  $\Delta J = 0$ , d.h. ohne äußere Einflüsse wie elektrische Felder oder elektromagnetische Strahlung bleibt der Gesamtdrehimpuls trotz Störung eine Erhaltungsgröße. Auch wenn der Störterm die Leiteroperatoren  $\mathbf{J}_\pm$  enthält, kann diese Störung den Wert der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  nicht ändern, gleichwohl ist die Größe des Wechselwirkungselements in diesem Fall abhängig von  $J$ , meist nahezu proportional zu  $J$ . Vielmehr ändert der Operator  $\mathbf{J}_\pm$  die Projektion  $\Omega$ . Nach dieser Änderung der Quantenzahl  $\Omega$  werden Störungen auch klassifiziert: Der eben beschriebene Fall wird allgemein mit der Auswahlregel  $\Delta \Omega = \pm 1$  als *heterogene* Störung bezeichnet, deren Größe von  $J$  abhängt. Im Gegensatz dazu werden Störungen mit  $\Delta \Omega = 0$  *homogen* genannt. Heterogene Störungen, die auf alle Niveaus  $J$  der betroffenen elektronischen Zustände wirken und die sich als monotone Funktion von  $J$  darstellen lassen, werden darüberhinaus noch als *global* bezeichnet. *Lokale* heterogene Störungen wirken nur in einem beschränkten Bereich von Rotationsniveaus  $J$ . Schließlich gibt es auch eine Auswahlregel bezüglich der Parität: Für alle Störungsmechanismen ohne Kernspin treten nur Störungen zwischen symmetrisierten Eigenfunktionen gleicher Parität und gleicher  $e/f$ -Kennzeichnung auf:

$$+ \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow -, \quad e \leftrightarrow e, \quad f \leftrightarrow f.$$

### 2.3.2 Born-Oppenheimer-Repräsentationen

Bei der Aufstellung der elektronischen Schrödingergleichung der Born-Oppenheimer-Näherung (Glg. 5), aus der die Definition des Potentials folgt, wird davon ausgegangen, daß der Operator  $\mathbf{T}^k$  der Kernbewegung nicht auf die elektronischen Wellenfunktionen wirkt. In der Tat aber sind sie Funktionen des Kernabstandes  $R$ . Daher ist genau genommen  $\mathbf{H}^{el} + \mathbf{T}^k$  der Teil des Hamiltonoperators, der hinsichtlich der Potentialbestimmung eine Rolle spielt. Da es nicht möglich ist, eine Basis zu finden, in der die außerdiagonalen Matrixelemente beider Operatoren verschwinden, wählt man zwischen zwei Born-Oppenheimer-Repräsentationen, in denen jeweils nur ein Operator diagonal ist. Die zu diesen Basisfunktionen assoziierten Potentiale unterscheiden sich von den Born-Oppenheimer-Potentialen  $V^{BO}(R)$  aus Kap. 2.2.1.

#### *Diabatische Potentiale*

Die diabatischen Funktionen  $\psi_n^d$  diagonalisieren per Definition den Operator  $\mathbf{T}^k$ , während nichtverschwindende Außerdiagonalelemente des elektronischen Operators  $\mathbf{H}^{el}$  auftreten können. Das bewirkt, daß sich die mit diesen Basisfunktionen assoziierten Potentialkurven stark annähern und sogar kreuzen können.

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^d | \mathbf{H}^{el} | \psi_m^d \rangle_r &\neq 0 \\ \langle \psi_n^d | \mathbf{T}^k | \psi_m^d \rangle_r &= 0 \end{aligned} \quad V_n^d = \langle \psi_n^d | \mathbf{H}^{el} | \psi_n^d \rangle_r \quad (13)$$

#### *Adiabatische Potentiale*

In einer adiabatischen Basis  $\psi_n^{ad}$  ist der Operator  $\mathbf{H}^{el}$  diagonal, d.h. die elektronische Energie wird immer exakt wiedergegeben, Potentialkreuzungen werden vermieden. Dagegen treten Außerdiagonalelemente des Operators  $\mathbf{T}^k$  auf, die ungleich Null sind. Immerhin wird der diagonale Teil des Einflusses der Kernbewegung auf die elektronischen Funktionen, der in Glg. 5 vernachlässigt wurde, hier im Potential berücksichtigt.

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{ad} | \mathbf{H}^{el} | \psi_m^{ad} \rangle_r &= 0 \\ \langle \psi_n^{ad} | \mathbf{T}^k | \psi_m^{ad} \rangle_r &\neq 0 \end{aligned} \quad \begin{aligned} V_n^{ad} &= \langle \psi_n^{ad} | \mathbf{H}^{el} | \psi_n^{ad} \rangle_r + \langle \psi_n^{ad} | \mathbf{T}^k | \psi_n^{ad} \rangle_r \\ &= V_n^{BO} + \langle \psi_n^{ad} | \mathbf{T}^k | \psi_n^{ad} \rangle_r \end{aligned} \quad (14)$$

Bei den Matrixelementen des Operators  $\mathbf{T}^k$  der kinetischen Energie der Kerne kommt es dabei vor allem auf den Radialteil  $\mathbf{T}^k(R)$  an, dessen Matrixelemente wesentlich größer sind als die des Rotationsteils  $\mathbf{H}^{Rot}(R, \theta, \phi)$  [20].

Von den relativistischen Termen in Glg. 11 ergibt der Spin-Bahn-Operator  $\mathbf{H}^{SO}$  die größten Matrixelemente. Nimmt man diesen Operator noch dazu, kann man die beiden Born-Oppenheimer-Repräsentationen in der folgenden Form erweitern:

#### *Relativistisch diabatische Potentiale*

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{d\cdot r} | \mathbf{H}^{SO} | \psi_m^{d\cdot r} \rangle_r &\neq 0 \\ \langle \psi_n^{d\cdot r} | \mathbf{T}^k | \psi_m^{d\cdot r} \rangle_r &= 0 \end{aligned} \quad V_n^{d\cdot r} = \langle \psi_n^{d\cdot r} | \mathbf{H}^{el} + \mathbf{H}^{SO} | \psi_n^{d\cdot r} \rangle_r \quad (15)$$

#### *Relativistisch adiabatische Potentiale*

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{ad\cdot r} | \mathbf{H}^{el} + \mathbf{H}^{SO} | \psi_m^{ad\cdot r} \rangle_r &= 0 \\ \langle \psi_n^{ad\cdot r} | \mathbf{T}^k | \psi_m^{ad\cdot r} \rangle_r &\neq 0 \end{aligned} \quad V_n^{ad\cdot r} = \langle \psi_n^{ad\cdot r} | \mathbf{H}^{el} + \mathbf{H}^{SO} + \mathbf{T}^k | \psi_n^{ad\cdot r} \rangle_r \quad (16)$$

In allen Repräsentationen kann eine Lösung der Schrödingergleichung für die entsprechenden Potentiale nicht die wahren, experimentell beobachtbaren Energieniveaus des Moleküls ergeben. Um diese zu erhalten, müssen Korrekturen vorgenommen werden, die aus den jeweils auftretenden nicht-verschwindenden außerdiagonalen Matrixelementen ermittelt werden müssen. Für die Potentialbestimmung in dieser Arbeit - wie auch in allen früheren Untersuchungen an derselben Apparatur - wird ein anderer Weg beschritten, wodurch sich die ermittelten Potentiale nicht streng in die hier vorgestellten Definitionen einordnen lassen, wenngleich sie mit (relativistisch) diabatisch und adiabatisch bezeichnet werden. Darauf wird in der Erläuterung der Potentialbestimmung in Kap. 3.1 noch genauer eingegangen.

### **2.3.3 Der Rotationsoperator**

Der Operator  $\mathbf{H}^{Rot}$  beschreibt die Rotation des Moleküls um eine Achse senkrecht zur Kernverbindungsline. Er hängt ab vom Drehimpuls  $\mathbf{K}$  der Kernrotation und von der Rotationskonstanten  $B(R)$  für einen bestimmten Kernabstand  $R$ , die durch das Trägheitsmoment des zweiatomigen Moleküls um die Drehachse bestimmt ist.

$$\mathbf{H}^{Rot} = B(R) \mathbf{K}^2 \quad B(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (17)$$

Im Kopplungsfall (a) wird der Rotationsdrehimpuls  $\mathbf{K}$  durch  $\mathbf{K} = \mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S}$  ersetzt und somit die Molekülrotation durch den Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  angegeben. Da die Komponente  $\mathbf{K}_Z$  des Rotationsdrehimpulses entlang der Molekülachse Null ist, erhält man:

$$\mathbf{H}^{Rot} = B(R) \left[ (\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_Z^2) + (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_Z^2) + (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_Z^2) + (\mathbf{L}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{L}_- \mathbf{S}_+) - (\mathbf{J}_+ \mathbf{L}_- + \mathbf{J}_- \mathbf{L}_+) - (\mathbf{J}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{J}_- \mathbf{S}_+) \right] \quad (18)$$

Der grün markierte Teil ist in den Basiszuständen  $|JM\Omega\Lambda\Sigma\rangle$  des Hundschens Kopplungsfalls (a) diagonal und wird in der Born-Oppenheimer-Näherung im Rotationspotential  $V^{Rot}$  von Glg. 7 berücksichtigt. Der Erwartungswert des Terms in dieser Basis ist für jeden elektronischen Zustand

$$V_J^{Rot}(R) = B(R) [J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2] \quad (19)$$

Der Term  $B(R) (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_Z^2)$  wird üblicherweise mit in das effektive Potential gezogen, wobei man näherungsweise für den Erwartungswert  $\langle \mathbf{L}^2 \rangle = L(L+1)$  annimmt, obwohl  $L$  im Molekül keine gute Quantenzahl mehr ist ( $|JM\Omega\Lambda\Sigma\rangle$  sind keine Eigenfunktionen von  $\mathbf{L}^2$ ). Man setzt dann  $L = 0$  für den  $X^2\Sigma$ -Zustand und  $L = 1$  für die Zustände  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$ , entsprechend den korrespondierenden atomaren Zuständen. Mit der im Kopplungsfall (a) definierten Projektion  $\Lambda$  von  $\mathbf{L}$  auf die Molekülachse ergibt sich hingegen  $\langle \mathbf{L}_Z^2 \rangle = \Lambda^2$  (Kap. 2.3.1).

Die in Glg. 18 rot markierten Terme ergeben in der Hundsch Fall (a) - Basis Außerdiagonalelemente. Die enthaltenen Leiteroperatoren koppeln je zwei verschiedene elektronische Zustände.

Die Spin-elektronische Wechselwirkung  $B(R) (\mathbf{L}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{L}_- \mathbf{S}_+)$  beschreibt eine homogene Störung zwischen Zuständen mit gleichem  $\Omega$  und  $S$ , aber verschiedenem  $\Lambda$  und  $\Sigma$  ( $\Delta\Omega = 0$ ,  $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$ ). Von den hier betrachteten Zuständen koppelt dieser Operator  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi_{1/2}$ .

Der zweite Wechselwirkungsterm  $-B(R) (\mathbf{J}_+ \mathbf{L}_- + \mathbf{J}_- \mathbf{L}_+)$  wird als  $\mathbf{L}$ -Entkopplungsoperator bezeichnet. Mit den Auswahlregeln  $\Delta\Omega = \Delta\Lambda = \pm 1$  und  $\Delta S = \Delta\Sigma = 0$  vermittelt er im hier betrachteten Fall heterogene Störungen zwischen  $A^2\Pi_{1/2}$  - und  $B^2\Sigma$ -Zustand sowie zwischen  $A^2\Pi_{3/2}$  - und  $B^2\Sigma$ -Zustand.

Der sogenannte  $\mathbf{S}$ -Entkopplungsoperator  $-B(R) (\mathbf{J}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{J}_- \mathbf{S}_+)$  verbindet Zustände, die sich um  $\Delta\Omega = \Delta\Sigma = \pm 1$  unterscheiden und gleiche Quantenzahlen  $\Lambda$  und  $S$  besitzen,  $\Delta S = \Delta\Lambda = 0$ .

Damit mischt er verschiedene Komponenten desselben elektronischen Multipletts  $^{2S+1}\Lambda$ , wirkt hier also *innerhalb* der Zustände  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma$  und  $X^2\Sigma$ . Auch diese Störung hat heterogenen Charakter.

Die Bezeichnung der letzten beiden Operatoren verrät ihren Effekt und die Folgen in Hinsicht auf die Born-Oppenheimer-Näherung: Eine Entkopplung der Elektronendrehimpulse von der Molekülachse bedeutet, daß die Elektronen der Kernbewegung nicht mehr präzise folgen können und eine instantane Anpassung, die die Aufstellung einer elektronischen Schrödingergleichung rechtfertigt, nicht mehr gegeben ist. Die Entkopplung wird mit steigender Rotation immer stärker (heterogene Störung), weil dadurch das mit  $\mathbf{K}$  verbundene magnetische Moment und damit die Wechselwirkung mit den Elektronendrehimpulsen immer größer wird. Dadurch wird eine Umkopplung der Drehimpulse  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  vollzogen, sie lösen sich von der Molekülachse und koppeln an  $\mathbf{K}$ . Der  $\mathbf{S}$ -Entkopplungsoperator bewirkt einen Übergang der Kopplung von Fall (a) nach Fall (b), der  $\mathbf{L}$ -Entkopplungsoperator von Fall (a) nach Fall (d).

Wegen der  $\mathbf{S}$ -Entkopplung werden die Zustände  $X^2\Sigma$  und  $B^2\Sigma$  im Hunds Fall (b) beschrieben, wie im Kap. 2.3.6 noch genauer erläutert wird. In diesem Fall koppeln Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  und Rotation  $\mathbf{K}$  zu einem Drehimpuls  $\mathbf{N}$ , welcher danach mit dem Spin  $\mathbf{S}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  koppelt. Der Rotationsoperator läßt sich in dieser Basis schreiben als

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{Rot} &= B(R) (\mathbf{N} - \mathbf{L})^2 \\ &= B(R) \left[ \mathbf{N}^2 + (\mathbf{L}^2 - 2\mathbf{L}_Z^2) - (\mathbf{N}_+\mathbf{L}_- + \mathbf{N}_-\mathbf{L}_+) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Hier erhält man als Rotationsenergie aus dem Diagonalteil einfach

$$V_N^{Rot}(R) = B(R) N(N+1) \quad (21)$$

Auch in dieser Darstellung taucht ein Term  $B(R) (\mathbf{L}^2 - 2\mathbf{L}_Z^2)$  auf, der in der bereits beschriebenen Weise in ein effektives Rotationspotential gezogen werden kann. Der Term mit den Leiteroperatoren bewirkt ebenfalls eine  $\mathbf{L}$ -Entkopplung.

### 2.3.4 Die Spin-Bahn-Wechselwirkung

Als Spin-Bahn-Kopplung wird die Einstellung des magnetischen Moments des Elektronenspins zum Magnetfeld bezeichnet, welches nach der Lorentz-Transformation durch Ladung und Bahnbewegung  $\mathbf{L} \neq 0$  der Elektronen hervorgerufen wird. Der Spin-Bahn-Operator ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}^{SO} &= A(R) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \\
&= A(R) \left[ \mathbf{L}_Z \mathbf{S}_Z + \frac{1}{2} (\mathbf{L}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{L}_- \mathbf{S}_+) \right]
\end{aligned} \tag{22}$$

Wieder ist der grün dargestellte Term  $A(R)\mathbf{L}_Z\mathbf{S}_Z$  in der Basis des Hundischen Kopplungsfall (a) diagonal und gibt den Hauptanteil der Feinstrukturaufspaltung. Die diagonalen Matrixelemente

$$A(R) \Lambda \Sigma = \langle JM\Omega\Lambda\Sigma | A(R) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | JM\Omega\Lambda\Sigma \rangle \tag{23}$$

liefern im allgemeinen Fall für einen elektronischen Zustand mit  $|L_z| = |\Lambda| \neq 0$  je nach Spin-stellung  $S_z = \Sigma$  zur Molekülachse verschiedene Energiebeiträge und bewirken so in dieser Näherung eine Aufspaltung des Zustands  $\Lambda$  in  $2S+1$  äquidistante Feinstrukturzustände mit dem Energieabstand  $A(R) \cdot \Lambda$ . Speziell für den  ${}^2\Pi$ -Zustand des KAr ergibt sich mit  $\Lambda = 1$  und  $\Sigma = \pm 1/2$  eine für alle Kernabstände symmetrische Aufspaltung  $\pm 1/2 A(R)$  in die zwei Feinstrukturzustände  $|\Omega| = |\Lambda + \Sigma| = 3/2, 1/2$ . Die Energiedifferenz der beiden Zustände ist gleich dem Wert der Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$ . In den  ${}^2\Sigma$ -Zuständen gibt es wegen  $\Lambda = 0$  keine Spin-Bahn-Kopplung und daher auch keine Aufspaltung.

Der in Glg. 22 rot markierte Teil des Spin-Bahn-Operators  $1/2 A(R) (\mathbf{L}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{L}_- \mathbf{S}_+)$  ist nicht diagonal in der Hund's Fall (a)-Basis. Genauso wie der Spin-elektronische Teil des Rotationsoperators koppelt er Zustände mit  $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$  und  $\Delta\Omega = 0$ , also im Fall des KAr wieder den  $B^2\Sigma$ - und den  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand. Die Stärke dieses Effekts zweiter Ordnung ist wie der Diagonaleil proportional zu  $A(R)$  und umgekehrt proportional zur Energiedifferenz der wechselwirkenden Zustände. Ist  $A(R)$  groß, kann das äquidistante Aufspaltungsmuster der Feinstruktur in den Bereichen gestört werden, in denen der Abstand der Potentialkurven der beiden Zustände in der diabatischen Näherung sehr klein wird. Eine Berücksichtigung dieses Außerdiagonaleils im adiabatischen Modell entspricht einem Übergang zum Kopplungsfall (c) (vgl. Kap. 2.3.2 und Kap. 3.1).

Die Größe der Aufspaltung  $A\Lambda$  spielt zusammen mit dem im letzten Kapitel beschriebenen  $\mathbf{S}$ -Entkopplungsoperator in einer weiteren Hinsicht eine zentrale Rolle bei der Beschreibung des angeregten Zustands  $A^2\Pi$  der Alkali-Edelgas-Moleküle. Das Verhältnis von Feinstruktur- und Rotationsenergie gibt Aufschluß darüber, inwieweit sich ein Multiplett-Zustand mit  $2S+1$  Subniveaus isoliert betrachtet noch gut durch den Hundischen Fall (a) beschreiben läßt. Dafür muß die Differenz der diagonalen Matrixelemente von  $\mathbf{H}^{SO}$  für zwei benachbarte Feinstrukturterme  $|n\Omega\Lambda\Sigma\rangle$  und  $|n\Omega'\Lambda'\Sigma\rangle$  viel größer sein als das nichtdiagonale Matrixelement des  $\mathbf{S}$ -Entkopplungsoperators dieser beiden Feinstrukturzustände:

$$A\Lambda \gg BJ(2S)^{1/2} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} A\Lambda &= \langle n \Omega \Lambda S \Sigma | \mathbf{H}^{so} | n \Omega \Lambda S \Sigma \rangle - \langle n \Omega' \Lambda S' \Sigma | \mathbf{H}^{so} | n \Omega' \Lambda S' \Sigma \rangle \\ BJ(2S)^{1/2} &\cong \langle n \Omega \Lambda S \Sigma | B \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}_+ | n \Omega' \Lambda S' \Sigma \rangle \end{aligned}$$

Speziell für den  $A^2\Pi$ -Zustand des KAr kann diese Bedingung als erfüllt angesehen werden. Mit einer Feinstrukturaufspaltung im Molekül von über  $40 \text{ cm}^{-1}$  und einer maximalen Rotationskonstanten von  $0.079 \text{ cm}^{-1}$  [1] für den Gleichgewichtsabstand sind die beiden Terme erst bei einem theoretischen Wert von  $J \approx 500$  von gleicher Größe. Beispielsweise ist  $BJ$  für die maximale Quantenzahl  $J_{max} = 40.5$  im Schwingungszustand  $v = 10$ , der im  $A^2\Pi$ -Potential ungefähr auf halber Potentialtiefe liegt, noch um den Faktor 25 kleiner als die Feinstrukturaufspaltung. Anders sieht es im Fall des LiAr aus, bei dem  $BJ$  für ein Schwingungsniveau  $v = 5$ , das ebenfalls in der Potentialmitte des  $A^2\Pi$ -Zustands liegt, schon für den gebundenen Rotationszustand  $J = 21.5$  von gleicher Größe wie die Feinstrukturaufspaltung ist [13]. Für alle laserspektroskopisch untersuchten Alkali-Edelgas-Kombinationen wird zur Beschreibung des  $A^2\Pi$ -Zustands ein intermediärer Kopplungsfall (a-b) benutzt (Kap. 2.5.2). Jedoch zeigen die eben genannten Beispiele, daß für KAr die Umkopplung schwach und deshalb eine Bezeichnung der Feinstrukturterme mit den Fall (a)-Symbolen  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$  berechtigt ist, während dies für LiAr nicht mehr ganz korrekt ist.

### 2.3.5 Die Spin-Rotations-Wechselwirkung

Die Spin-Rotations-Wechselwirkung ist ein weiterer relativistischer Effekt. Wie die Bewegung der Elektronen bewirkt auch die Bewegung der Kerne ein Magnetfeld, an welches der Spin der Elektronen koppelt. Da aber die Bewegung der Kerne langsamer ist als die der Elektronen, hat diese Wechselwirkung wesentlich geringeren Effekt als die Spin-Bahn-Kopplung und die Spin-Rotations-Kopplungskonstante  $\gamma(R)$  ist sehr viel kleiner als die Spin-Bahn-Funktion  $A(R)$ . Die Wechselwirkung kann dargestellt werden als

$$\mathbf{H}^{SR} = \gamma(R) \mathbf{K} \cdot \mathbf{S} \quad (25)$$

Ersetzt man den Rotationsdrehimpuls  $\mathbf{K}$  wieder dem Kopplungsfall (a) entsprechend durch den Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$ , ergibt sich mit  $\mathbf{K} = \mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S}$

$$\mathbf{H}^{SR} = \gamma(R) \left[ \mathbf{S}_Z^2 - \mathbf{S}^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{J}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{J}_- \mathbf{S}_+) - \frac{1}{2} (\mathbf{L}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{L}_- \mathbf{S}_+) \right] \quad (26)$$

Der Eigenwert des Diagonanteils ist  $\gamma(R) [\Sigma^2 + S(S+1)]$  und ergibt für alle hier betrachteten elektronischen Zustände die gleiche Energie. Die Leiteroperatorterme im Außerdiagonanteil entsprechen denen des **S**-Entkopplungsoperators und des Spin-elektronischen-Operators, und ihre Auswahlregeln sind schon aus der Behandlung des Rotationsoperators bekannt.

In der Literatur findet man häufig auch eine etwas abweichende Definition des Spin-Rotations-Operators  $\mathbf{H}^{SR} = \gamma(R)\mathbf{N}\cdot\mathbf{S}$  [22][20]. Diese unterscheidet sich von der in Glg. 25 um einen Term  $\gamma(R)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ , der im Grunde den Effekt  $A(R)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$  des ebenfalls nur phänomenologisch eingeführten Spin-Bahn-Operators kopiert. Für einen reinen Kopplungsfall (b) mit  $A = 0$  wie in den  ${}^2\Sigma$ -Zuständen benutzt man häufig die Darstellung  $\mathbf{H}^{SR} = \gamma(R)\mathbf{N}\cdot\mathbf{S}$ , da dieser Operator in der Fall (b)-Basis diagonal ist. Der Effekt der Spin-Rotation ist allerdings so klein, daß insbesondere der Anteil des Differenzterms  $\gamma(R)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$  in den angeregten Zuständen von anderen Effekten überdeckt wird. Lediglich im Grundzustand ist die Spin-Rotation rein vorhanden. Mit der hier verwendeten laserspektroskopischen Methode läßt sie sich jedoch in der Regel nicht auflösen. Lediglich für den Grundzustand des Moleküls LiAr [14] gelang bisher eine Bestimmung der reinen Kopplungskonstante  $\gamma$  aus experimentellen Daten. Für die weitere prinzipielle formale Darstellung ist die Wahl der Definition des Spin-Rotations-Operators nicht erheblich.

### 2.3.6 Wirkung der Störoperatoren

Im folgenden werden die Wirkungen der Außerdiagonalelemente der drei eben behandelten wichtigsten Teile des Hamiltonoperators auf die vier elektronischen Zustände, die in dieser Arbeit eine Rolle spielen, erläutert und zusammengefaßt.

#### *X<sup>2</sup>Σ-Zustand*

Der Grundzustand zeigt wegen  $\Lambda = 0$  keine Feinstruktur, der diagonale Teil von  $\mathbf{H}^{SO}$  ist also Null. Wegen des großen Energieabstands zu den anderen Zuständen sind Wechselwirkungen mit diesen vernachlässigbar klein, somit fallen alle  $\mathbf{L}_{\pm}\mathbf{S}_{\mp}$ -Terme weg. Es spielt nur der **S**-Entkopplungsoperator  $\mathbf{J}_{\pm}\mathbf{S}_{\mp}$  eine Rolle, der innerhalb des elektronischen Zustands wirkt. Er mischt hier ( $\Lambda = 0$ ) die Komponenten  $\Sigma = 1/2$  und  $\Sigma = -1/2$  eines rovibronischen Niveaus.

Der **S**-Entkopplungsterm  $-B(R)\mathbf{J}_{\pm}\mathbf{S}_{\mp}$  aus dem Rotationsoperator führt zu einer Umordnung der Rotationsterme  $F(J)$ . Im Kopplungsfall (a) ergibt sich nach Glg. 19 in erster Näherung  $F(J) = B_v J(J+1)$ , wenn  $B(R)$  bei Lösung von Glg. 7 über die Schwingungsfunktionen zu  $B_v = \langle v|B(R)|v \rangle$  gemittelt wird (genauer dazu in Kap. 2.4). Das Stör-Matrixelement der **S**-Entkopplung ergibt für die *f*-Zustände eine Energiekorrektur  $\Delta E_f^{Rot} = +B_v (J + 1/2)$  und für *e*-

Zustände  $\Delta E_e^{Rot} = -B_v(J + 1/2)$ , was bewirkt, daß die im Fall (a) um  $2B_vJ$  getrennten Rotationsniveaus  $|Je\rangle$  und  $|(J-1)f\rangle$  auf dieselbe Energie  $B_v J(J+1) - B_v(J+1/2)$  nahezu in der Mitte zwischen  $|Je\rangle$  und  $|(J-1)f\rangle$  geschoben werden und somit entartet sind. Ausgedrückt mit der Quantenzahl  $N$  des Gesamtdrehimpulses ohne Spin  $\mathbf{N}$  und mit den Beziehungen  $N = J + 1/2$  für  $f$ -Niveaus und  $N = J - 1/2$  für  $e$ -Niveaus erhält man die neue Anordnung der Rotationsstruktur  $B_v N(N+1)$ , welche sich gewöhnlich aus den Basisfunktionen  $|nJN\Lambda S\rangle$  des Kopplungsfalls (b) ergibt (vgl. Glg. 21 und Abb. 4).

Der Term  $+\gamma(R)\mathbf{J}_\pm\mathbf{S}_\mp$  der Spin-Rotations-Wechselwirkung ergibt Matrixelemente mit gleicher  $J$ -Abhängigkeit wie der  $\mathbf{S}$ -Entkopplungsterm des Rotationsoperators, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen und viel kleinerer Kopplungskonstanten  $\gamma$ . Aus den Energiekorrekturen  $\Delta E_e^{SR} = +\gamma_v(J + 1/2)$  für  $|Je\rangle$  und  $\Delta E_f^{SR} = -\gamma_v(J + 1/2)$  für  $|Jf\rangle$  resultiert eine leicht asymmetrische Aufspaltung der beiden Niveaus  $|Je\rangle$  und  $|(J-1)f\rangle$  mit gleicher Quantenzahl  $N$ . Dies wird noch genauer in Kap. 2.5.1 behandelt.

### $B^2\Sigma$ -Zustand

Für den  $B^2\Sigma$ -Zustand gelten die Betrachtungen für den Grundzustand ganz analog. Auch er besitzt wegen fehlender Spin-Bahn-Wechselwirkung und  $\mathbf{S}$ -Entkopplung eine Rotationsstruktur, die am besten im Kopplungsfall (b) beschrieben wird. Nur liegt er keineswegs mehr isoliert vor, sondern der nahegelegene  $A^2\Pi$ -Zustand verursacht erhebliche Störungen.

Wechselwirkungen zwischen dem  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand und dem  $B^2\Sigma$ -Zustand werden vermittelt durch die  $\mathbf{L}_\pm\mathbf{S}_\mp$ -Terme in  $\mathbf{H}^{SO}$ ,  $\mathbf{H}^{Rot}$  und  $\mathbf{H}^{SR}$  und den  $\mathbf{L}$ -Entkopplungsoperator. Die homogene Störung ( $\Delta\Omega = 0$ ) des Operators  $\mathbf{L}_\pm\mathbf{S}_\mp$  bewirkt in allen drei Fällen nur eine für  $e$ - und  $f$ -Niveaus identische, von  $J$  unabhängige Verschiebung. Die Matrixelemente des  $\mathbf{L}$ -Entkopplungsoperators jedoch hängen von  $J$  ab und sind für  $e$ - und  $f$ -Niveaus verschieden. Die Matrixelemente haben die gleiche  $J$ -Abhängigkeit wie die der  $\mathbf{S}$ -Entkopplung, jedoch unterscheidet sich die Konstante aufgrund der Wechselwirkung verschiedener elektronischer Zustände von  $B_v$ :

$$\left\langle {}^2\Pi_{1/2}, v, e_f \left| B(R)(\mathbf{J}_+\mathbf{L}_- + \mathbf{J}_-\mathbf{L}_+) \right| {}^2\Sigma, v', e_f \right\rangle = \mp B_{vv'}(J + 1/2) \quad (27)$$

Außerdem werden die aus diesen Matrixelementen resultierenden Energieverschiebungen in Störungsrechnung zweiter Ordnung ermittelt, welche daher quadratisch von  $J$  und auch vom Energieabstand  $E_{A\Pi} - E_{B\Sigma}$  der beiden elektronischen Zustände abhängen. Es ergibt sich so eine weitere  $e/f$ -Aufspaltung der rovibronischen Niveaus, die wesentlich größer ist als die Aufspaltung aufgrund der Spin-Rotationswechselwirkung allein. Der gesamte Effekt von

$\mathbf{H}^{SO}$ ,  $\mathbf{H}^{Rot}$  und  $\mathbf{H}^{SR}$  wird im  $B^2\Sigma$ -Zustand dennoch durch den Parameter  $\gamma$  beschrieben, der nun als effektiver Parameter zu verstehen ist. Ebenfalls in diesem effektiven Parameter enthalten ist auch noch eine Wechselwirkung des  $B^2\Sigma$ -Zustands mit dem  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand, welche auch durch den  $\mathbf{L}$ -Entkopplungsoperator in  $\mathbf{H}^{Rot}$  zustande kommt. In diesem Fall jedoch bewirkt der Operator nur eine für  $e$ - und  $f$ -Zustände gleiche Energieverschiebung.

### $A^2\Pi$ -Zustand

Im  $A^2\Pi$ -Zustand ist  $|\Lambda| = 1$  und es liegt eine Feinstrukturaufspaltung durch den Spin-Bahn-Operator vor. Molekülzustände mit großer Spin-Bahn-Wechselwirkung werden normalerweise im Kopplungsfall (a) beschrieben. In dieser Beschreibung tragen die beiden resultierenden Feinstrukturzustände die Bezeichnungen  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$ . Die Spin-Bahn-Wechselwirkung koppelt  $\mathbf{S}$  an  $\mathbf{L}$  und damit an die Molekülachse, solange  $\mathbf{L}$  an die Molekülachse gekoppelt ist. Damit wirkt die Spin-Bahn-Kopplung dem  $\mathbf{S}$ -Entkopplungsoperator entgegen, der hier die Komponenten  $\Omega = 3/2$  und  $\Omega = 1/2$  bzw.  $\Omega = -3/2$  und  $\Omega = -1/2$  verbindet. Die oben beschriebene Umordnung der Rotationsniveaus bleibt klein und die Beschreibung im Kopplungsfall (a) in dem Maße gültig, wie die Feinstrukturkonstante  $A$  groß gegenüber dem Wert  $BJ$  des  $\mathbf{S}$ -Entkopplungsmatrixelements ist.

Die schon beschriebene Wechselwirkung mit dem  $B^2\Sigma$ -Zustand führt im  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand gleichfalls zu einer  $e/f$ -Aufspaltung, die hier  $\Lambda$ -Verdopplung genannt wird. Vorausgesetzt daß keine anderen elektronischen Zustände Einfluß auf die  $e/f$ -Aufspaltung nehmen (*unique perturber* - Modell), haben die Energieverschiebungen gemäß dem Konzept der Störungstheorie die gleiche Größe wie im  $B^2\Sigma$ -Zustand, aber entgegengesetztes Vorzeichen, d.h.  $e$ - bzw.  $f$ -Niveaus werden in  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi_{1/2}$  in entgegengesetzte Richtung verschoben, die Niveaus stoßen sich ab.

Der Zustand  $A^2\Pi_{3/2}$  weist über die Störung mit dem  $B^2\Sigma$ -Zustand zunächst keine  $\Lambda$ -Verdopplung auf, sondern nur über die Mischung der Zustände  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$  durch den  $\mathbf{S}$ -Entkopplungsoperator. Der  $A^2\Pi_{1/2}$ -Anteil des nicht mehr reinen, sondern intermediären Zustands  $A^2\Pi_{3/2}$  bewirkt dann durch Wechselwirkung mit dem  $B^2\Sigma$ -Zustand eine wesentlich kleinere  $\Lambda$ -Aufspaltung.

## 2.4 Effektiver Hamiltonoperator

Für eine Erklärung der Molekülspektren müssen in der formalen Beschreibung alle Effekte der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Außerdiagonalelemente berücksichtigt werden. Auch wenn eine vollständige Diagonalisierung des Gesamthamiltonoperators unmöglich ist, gelingt dies für einzelne Untermatrizen. Durch geeignete Basiswahl kann der Gesamthamiltonoperator in Blockgestalt gebracht werden. Jeder einzelne Block kann dann mit Hilfe der Störungstheorie für sich diagonalisiert werden. Ein solches Verfahren stellt die auf der Born-Oppenheimer-Näherung basierende van Vleck-Transformation dar, in der mittels Störungsrechnung erst alle elektronischen und danach alle Schwingungszustände jedes elektronischen Zustands entkoppelt werden. Als Ergebnis erhält man einen Satz von effektiven Hamiltonoperatoren  $\mathbf{H}_{nv}$ , die nur für einen Unterraum  $\{nv\}$ , also ein spezielles vibronisches Niveau gültig sind. Jeder effektive Hamiltonoperator enthält einen Satz von Molekülparametern zum Unterraum  $\{nv\}$ , die gewissermaßen die Eigenschaften des vibronischen Zustands  $|nv\rangle$  beinhalten: Sie ergeben sich als Konstanten bei der Berechnung durch Integration aller vom Kernabstand abhängigen Größen  $X(R)$  über die Koordinaten der elektronischen und Vibrationswellenfunktionen, also als Erwartungswerte

$$X_{nv} = \langle nv | X(R) | nv \rangle \quad (28)$$

Diese Molekülparameter erster Ordnung werden ergänzt durch Korrekturen, welche die Zentrifugaldehnung des Moleküls durch seine Rotation berücksichtigen. In zweiter Ordnung sind sie entsprechend dem Verfahren der Störungsrechnung definiert als

$$X_{nDv} = - \sum_{v' \neq v} \frac{\langle nv | X(R) | nv' \rangle \langle nv' | B(R) | nv \rangle}{G_{nv} - G_{nv'}} \quad (29)$$

Auf diese Weise enthält der Molekülparameter-Satz jedes vibronischen Zustands  $|nv\rangle$  auch die Zumischungen anderer Vibrationszustände  $|nv'\rangle$ . Für die wichtigsten Parameter  $A_{nv}$  und  $B_{nv}$  müssen gewöhnlich zur exakten Anpassung der Spektren noch höhere Ordnungen der Dehnungskorrekturen berücksichtigt werden. Die Gesamtheit aller Molekülparameter und Zentrifugalkorrekturen verschiedener Ordnung wird abkürzend als Satz  $X_{nv}$  bezeichnet. Aufgrund der Entkopplung können diese Parametersätze unabhängig von den Sätzen anderer Unterräume  $\{n'v'\}$  bestimmt werden

Brown et.al. [21] führten eine Transformation nach dem eben beschriebenen Verfahren für Dublett-Systeme eines zweiatomiges Moleküls durch. Im effektiven Hamiltonoperator dieser Arbeit ist die Molekülrotation durch den Operator  $\mathbf{N} = \mathbf{K} + \mathbf{L} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$  dargestellt, wodurch elektronische Wechselwirkungen eliminiert werden:

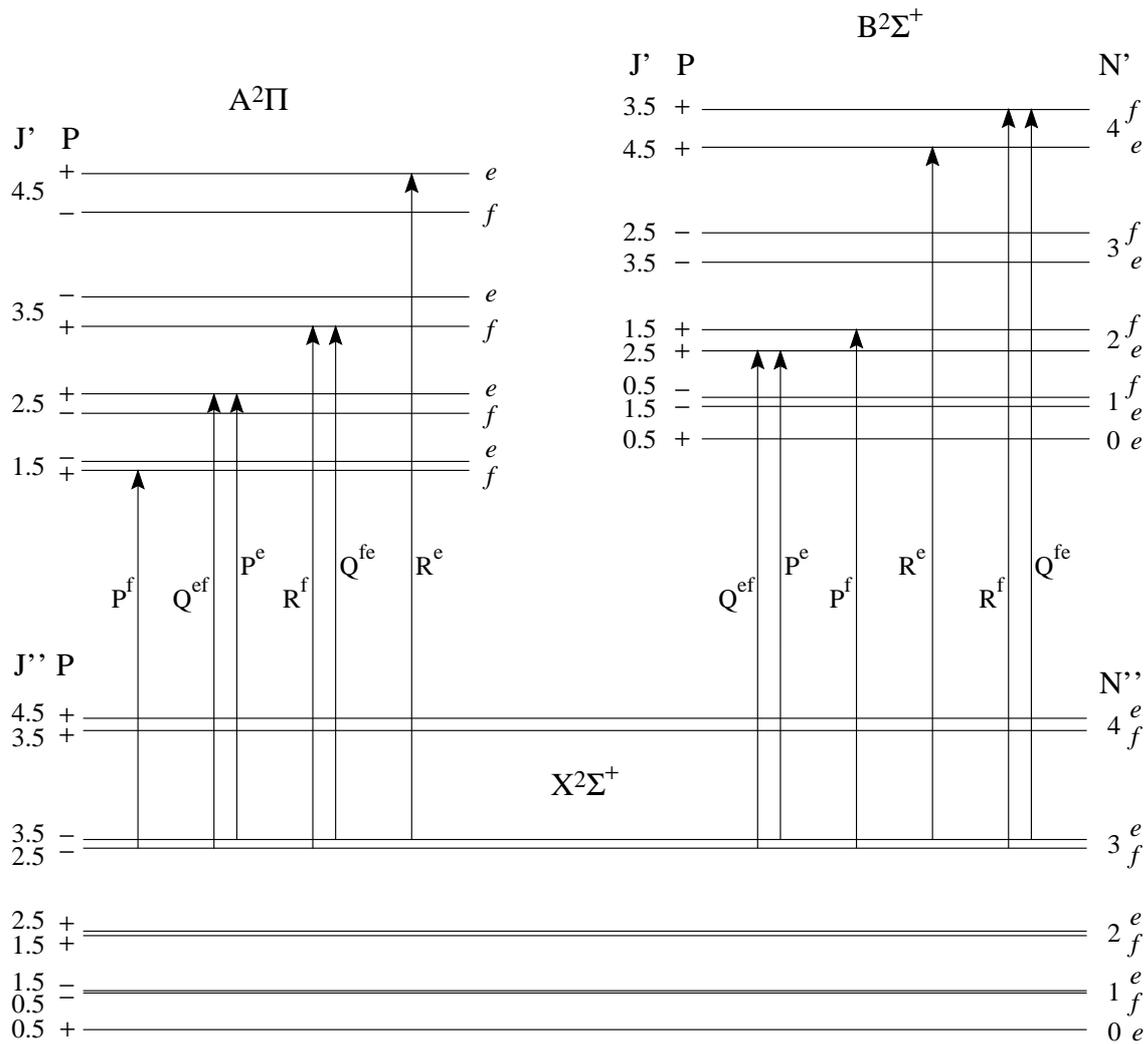
$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{nv} = & T_n^e + G_{nv} + B_{nv} \mathbf{N}^2 - D_{nv} \mathbf{N}^4 + H_{nv} \mathbf{N}^6 + L_{nv} \mathbf{N}^8 \\
& + 1/2 [A_{nv} + A_{nDv} \mathbf{N}^2 + A_{nHv} \mathbf{N}^4 + A_{nLv} \mathbf{N}^6, \mathbf{L}_Z \mathbf{S}_Z]_+ \\
& + (\gamma_{nv} + \gamma_{nDv} \mathbf{N}^2) \mathbf{N} \cdot \mathbf{S} + [\lambda_{nv} + \lambda_{nDv} \mathbf{N}^2, \mathbf{S}_Z^2 - 1/3 \mathbf{S}^2]_+ \\
& - 1/4 [o_{nv} + o_{nDv} \mathbf{N}^2, \Lambda_+^2 \mathbf{S}_-^2 + \Lambda_-^2 \mathbf{S}_+^2]_+ \\
& + 1/4 [p_{nv} + p_{nDv} \mathbf{N}^2, \Lambda_+^2 \mathbf{S}_- \mathbf{N}_- + \Lambda_-^2 \mathbf{S}_+ \mathbf{N}_+]_+ \\
& - 1/2 (q_{nv} + q_{nDv} \mathbf{N}^2) (\Lambda_+^2 \mathbf{N}_-^2 + \Lambda_-^2 \mathbf{N}_+^2)
\end{aligned} \tag{30}$$

$X_{nv}, X_{nDv}$  Molekülparameter,  $\mathbf{N} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$ , Antikommutator  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]_+ = \mathbf{AB} + \mathbf{BA}$

Der Molekülparameter  $T_n^e$  gibt die Energie im Minimum des Born-Oppenheimer Potentials  $V_n^{BO}(R)$  an,  $G_{nv}$  die Vibrationsenergie des vibronischen Zustands  $|nv\rangle$ .  $B_{nv}$  ist die Rotationskonstante, die folgenden Parameter  $D_{nv}$ ,  $H_{nv}$  und  $L_{nv}$  sind die Zentrifugalkorrekturen der Rotation zweiter bis vierter Ordnung. Entsprechend gibt die zweite Zeile die Feinstruktur mit der Aufspaltungskonstanten  $A_{nv}$  und den analogen Zentrifugalkorrekturen  $A_{nDv}$ ,  $A_{nHv}$  und  $A_{nLv}$  wieder. Die Parameter  $\gamma_{nv}$  und  $\gamma_{nDv}$  beschreiben die Spin-Rotations-Wechselwirkung,  $\lambda_{nv}$  und  $\lambda_{nDv}$  stehen für die Spin-Spin-Wechselwirkung. Die restlichen Parameter  $o_{nv}$ ,  $p_{nv}$  und  $q_{nv}$  und ihre Dehnungskorrekturen berücksichtigen schließlich die  $\Lambda$ -Verdopplung in Zuständen mit  $\Lambda \neq 0$ . Die Beschreibung des Effekts mit drei Parametern kann man verstehen, wenn man den gesamten verantwortlichen Störoperator entsprechend den verantwortlichen Termen aus dem Spin-Bahn-Operator und dem Rotationsoperator in  $\mathbf{H}' = \mathbf{H}_{stör}^{SO} + \mathbf{H}_{stör}^{Rot}$  einteilt. Mit der angewendeten Störungsrechnung ergeben sich aus dem quadratischen Ausdruck der Form  $|\langle n | \mathbf{H}' | m \rangle|^2$  in den Energiekorrekturen zweiter Ordnung Produkte von zwei Matrixelementen, die entweder beide mit  $\mathbf{H}_{stör}^{SO}$  ( $\rightarrow$  Parameter  $o_{nv}$ ), beide mit  $\mathbf{H}_{stör}^{Rot}$  ( $\rightarrow$  Parameter  $q_{nv}$ ) oder gemischt mit  $\mathbf{H}_{stör}^{SO}$  und  $\mathbf{H}_{stör}^{Rot}$  ( $\rightarrow$  Parameter  $p_{nv}$ ) gebildet werden.

## 2.5 Termschemata der elektronischen Zustände

Für die elektronischen Zustände  $X^2\Sigma$ ,  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi$  von Alkali-Edelgas-Molekülen kann der effektive Hamiltonoperator jeweils in eine spezielle Form gebracht werden, da einige Effekte ganz wegfallen oder zu vernachlässigen sind und weil Kopplungen zwischen einzelnen Molekülparametern auftreten. Aus den daraus resultierenden Eigenwerten erhält man die Energie der vibronischen Niveaus in Abhängigkeit der Quantenzahlen der gewählten Basiszustände. Die Rotationsstruktur der vibronischen Niveaus  $|nv\rangle$  ist für alle drei Zustände in Abb. 4 dargestellt.



$A^2\Pi_{3/2}$ :  $P_2$   $Q_2$   $R_2$   $R_{21}$   $P^e$   $P^f$   $R^e$   $R^f$

$A^2\Pi_{1/2}$ :  $P_{12}$   $P_1$   $Q_1$   $R_1$

**Abb. 4** Termschema der ersten drei elektronischen Zustände des KA<sub>r</sub>-Moleküls und Bezeichnung der auftretenden Übergänge. Als Beispiel sind für das Grundzustandsniveau  $N'' = 3$  alle nach der Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1, 0$  erlaubten Anregungsübergänge eingezeichnet. Die Niveausabstände und  $e/f$ -Aufspaltungen sind nicht maßstäblich. Für die Übergänge in  $A^2\Pi$ - und  $B^2\Sigma$ -Zustand sind verschiedene Bezeichnungen üblich, welche im unteren Teil der Abbildung angegeben sind.

Generell ist in Dublett-Systemen mit nur zwei Spinzuständen  $\Sigma = \pm 1/2$  die Wirkung eines zweifach angewendeten Spin-Leiteroperators  $\mathbf{S}_{\pm}^2$  Null. Desweiteren ist der Eigenwert des Operators  $\mathbf{S}_Z^2 - 1/3 \mathbf{S}^2$  mit  $S = 1/2$  und  $\Sigma = \pm 1/2$  ebenfalls gleich Null. Die Parameter  $o_{nv}$  und  $\lambda_{nv}$  und ihre Dehnungskorrekturen werden daher nicht weiter betrachtet.

### 2.5.1 X<sup>2</sup>Σ - und B<sup>2</sup>Σ - Zustand

Aufgrund der wegen  $\Lambda = 0$  fehlenden Spin-Bahn-Kopplung fallen der Parameter  $A_v$  und seine Zentrifugalkorrekturen im effektiven Hamiltonoperator weg. Die Parameter der  $\Lambda$ -Verdopplung  $o_v, p_v, q_v$  finden hier keine Anwendung, die  $e/f$ -Aufspaltung wird durch die Parameter  $\gamma_v$  und  $\gamma_{Dv}$  berücksichtigt. Es wird eine Beschreibung im Kopplungsfall (b) gewählt, in dessen symmetrisierten Basisfunktionen  $|n J N \Lambda S_f^e\rangle$  der effektive Hamiltonoperator für die <sup>2</sup>Σ-Zustände folgende Energiewerte liefert:

$$\begin{aligned}
 E_{\Sigma, v, N, f}^e &= T^e + G_v \\
 &+ B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 + H_v N^3(N+1)^3 + L_v N^4(N+1)^4 \quad (31) \\
 &+ \frac{1}{2} \left[ \gamma_v - \gamma_{Dv} N(N+1) \right] \left[ \pm \left( N + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right]
 \end{aligned}$$

Die Formel enthält als allgemeine Darstellung entsprechend Glg. 30 im Rotationsteil die Korrekturen bis in vierte Ordnung, allerdings wurden in den bisherigen laserspektroskopischen Arbeiten die höchsten Terme nicht immer miteinbezogen. Lediglich für den Grundzustand von Lithium-Argon war für alle beobachteten Schwingungsniveaus eine Anpassung der Rotationsparameter bis einschließlich  $L_v$  möglich [14]. Für Kalium-Argon konnten die Rotationsparameter im Grundzustand bis  $H_v$ , im B<sup>2</sup>Σ-Zustand bis  $D_v$  bestimmt werden.

Nach Glg. 31 erfolgt im Termschema eine Strukturierung der Rotationsniveaus nach der Quantenzahl  $N$ , die wegen  $\Lambda = 0$  mit der Rotationsquantenzahl  $K$  identisch ist (Abb. 4). Daher beginnen die Rotationsniveaus bei  $N = 0$ . Die  $e/f$ -Aufspaltung ist dem statistischen Gewicht entsprechend bezüglich des Rotationszustand  $N$  leicht asymmetrisch,

$$\begin{aligned}
 E_e^{SR} &= \frac{1}{2} \left[ \gamma_v - \gamma_{Dv} N(N+1) \right] N \\
 E_f^{SR} &= -\frac{1}{2} \left[ \gamma_v - \gamma_{Dv} N(N+1) \right] (N+1)
 \end{aligned} \quad (32)$$

und die Größe der Aufspaltung beträgt

$$\Delta E_{e,f}^{SR} = \left[ \gamma_v - \gamma_{Dv} N(N+1) \right] \left( N + \frac{1}{2} \right) \quad (33)$$

Im  $B^2\Sigma$ -Zustand ist sowohl die Spin-Rotations-Kopplung als auch die wesentlich größere Wechselwirkung mit dem  $A^2\Pi$ -Zustand in den effektiven Parametern  $\gamma$  und  $\gamma_D$  enthalten (Kap. 2.3.6). Das Vorzeichen dieser Parameter legt die Lage der  $e$ - und  $f$ -Niveaus relativ zueinander fest. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse aus [1] und [3] sprechen für den in Abb. 4 dargestellten Fall ( $e$  über  $f$  im  $A^2\Pi$ ,  $f$  über  $e$  im  $B^2\Sigma$ ), der negativen Werten für  $\gamma$  und  $\gamma_D$  entspricht. Dies wird in Kap. 6.1.2 noch genauer erläutert.

Für den Grundzustand  $X^2\Sigma$  gibt es gegenüber Glg. 31 zwei Unterschiede. Zum einen beschreiben die Parameter  $\gamma$  und  $\gamma_D$  in  $X^2\Sigma$  nur die reine Spin-Rotations-Wechselwirkung. Die Konstante  $\gamma$  konnte mit anderen Methoden [16] für das Niveau  $X^2\Sigma$ ,  $v = 0$ ,  $N = 0$  bestimmt werden und beträgt  $8.0(3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . Damit ist der Effekt so klein, daß er mit dem hier verwendeten laserspektroskopischen Verfahren nicht aufzulösen ist. Im Grundzustand können also  $\gamma$  und  $\gamma_D$  nicht bestimmt und deshalb zu Null gesetzt werden. Zum anderen ist die Hyperfeinwechselwirkung im  $X^2\Sigma$ -Zustand um den Faktor  $10^3$  größer als die Spin-Rotations-Kopplung und damit im Spektrum sichtbar. Den wichtigsten Beitrag zur Hyperfeinstruktur gibt die Wechselwirkung der magnetischen Momente  $\mu_I$ ,  $\mu_S$  des Kernspins  $\mathbf{I}$  und des Elektronenspins  $\mathbf{S}$ , welche die beiden Drehimpulse zu einem resultieren Vektor  $\mathbf{G} = \mathbf{S} + \mathbf{I}$  koppelt. Mit dem Kernspin  $I = 3/2$  des Kalium-Atoms kann der Gesamtspin die Werte  $G = 2, 1$  annehmen. Die Kopplung der Spins führt zu einer Aufspaltung:

$$\begin{aligned} E_G^{HFS} &= \frac{1}{2} A^{HFS} \left[ G(G+1) - I(I+1) - S(S+1) \right] \\ &= \frac{1}{2} A^{HFS} \left[ G(G+1) - \frac{9}{2} \right] \end{aligned} \quad (34)$$

Die Aufspaltungskonstante  $A^{HFS}$  hängt ausschließlich von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einzigen Valenzelektrons im Kalium-Atomkern ab und ist unabhängig vom Kernabstand im Molekül. Daher ist die Hyperfeinstruktur im Molekül mit der atomaren Aufspaltung des Kalium-Atoms identisch und es ist  $A_{\text{Molekül}, X\Sigma}^{HFS} = A_{\text{Atom}, 4S}^{HFS} = 7.70510 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Aus demselben Grund ist wiederum die 10- bis 100-mal kleinere und deshalb experimentell nicht auflösbare Hyperfeinstrukturaufspaltung der angeregten Zustände  $B^2\Sigma$  wie auch  $A^2\Pi$  zu vernachlässigen und daher ihr Effekt nur an dieser Stelle für den Grundzustand aufgeführt. Effektiv lautet die Gleichung für die Niveausenergie des Zustands  $X^2\Sigma$  somit:

$$\begin{aligned} E_{X\Sigma, v, N, G} &= T^e + G_v \\ &+ B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 + H_v N^3(N+1)^3 + L_v N^4(N+1)^4 \quad (35) \\ &+ E_G^{HFS} \end{aligned}$$

In Abb. 4 jedoch wurde die Hyperfeinstruktur zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die  $e/f$ -Aufspaltung zum Verständnis der auftretenden Übergänge stark überhöht eingezeichnet.

Es sei noch erwähnt, daß bei Miteinbeziehung der Hyperfeinstruktur konsequenterweise der Kernspin  $\mathbf{I}$  bei der Kopplung der Drehimpulse berücksichtigt werden müßte. So koppelt im Grundzustand beschrieben im Fall (b) genau genommen der Gesamtspin  $\mathbf{G}$  an den Rotations-Drehimpuls  $\mathbf{N} = \mathbf{K}$  und bildet den Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F} = \mathbf{N} + \mathbf{G}$ . Die geringe Kopplungsenergie wird aber vernachlässigt, so daß die Grundzustandsniveaus in dieser Arbeit mit den Quantenzahlen  $J$  bzw.  $N, G$  und den Kennzeichnungen  $e/f$  identifiziert werden.

### 2.5.2 A<sup>2</sup>Π - Zustand

Nach Kap. 2.3.4 wird der A<sup>2</sup>Π-Zustand zunächst im Kopplungsfall (a) mit den beiden Feinstrukturzuständen A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> und A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> beschrieben, da für die meisten Alkali-Edelgas-Kombinationen über einen weiten  $J$ -Bereich  $A \gg BJ$  gilt. Aufgrund der erwähnten  $\mathbf{S}$ -Entkopplung ist aber eine reine Fall (a)-Darstellung nicht adäquat. Im intermediären Kopplungsfall (a-b) wird der Spin-Umkopplung durch die Berücksichtigung der Außerdiagonalelemente  $W_{\Omega, \Omega'}$  in der Matrixdarstellung des effektiven Hamiltonoperators in der Fall (a)-Basis Rechnung getragen:

$$\{\mathbf{H}_{nv}\}_{(a)} = \begin{Bmatrix} E_{3/2}(e) & W_{1/2, 3/2}(e) \\ W_{3/2, 1/2}(e) & E_{1/2}(e) \end{Bmatrix} \quad (36)$$

$$E_{\Omega}(e) = \langle {}^2\Pi_{\Omega}, v J_e^f | \mathbf{H}_{nv} | {}^2\Pi_{\Omega}, v J_e^f \rangle$$

$$W_{\Omega, \Omega'}(e) = W_{\Omega', \Omega}(e) = \langle {}^2\Pi_{\Omega}, v J_e^f | \mathbf{H}_{nv} | {}^2\Pi_{\Omega'}, v J_e^f \rangle$$

Die Energieniveaus beider Feinstrukturzustände erhält man aus der Matrixdiagonalisierung  $\det\{\{\mathbf{H}_{nv}\} - E\{\mathbf{1}\}\} = 0$ , wobei für den energetisch höheren Zustand mit A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> und für den niedrigeren mit A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> weiterhin die Fall (a)-Bezeichnungen benutzt werden.

$$E_{1,2} = \frac{E_{3/2} + E_{1/2}}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_{3/2} - E_{1/2})^2}{4} + W_{\Omega, \Omega'}^2} \quad (37)$$

Die Parameter  $\gamma$  und  $\gamma_D$  der Spin-Rotations-Kopplung sind in dieser Darstellung mit anderen Parametern insbesondere der Feinstruktur korreliert, d.h. sie sind nicht getrennt von diesen zu bestimmen. Sie werden daher weggelassen und ihr Einfluß in den anderen Parametern aufge-

nommen, die nun ihrerseits die ursprüngliche Bedeutung verlieren und einen effektiven Charakter annehmen, wenngleich sich ihre numerischen Werte wegen der geringen Größe der Spin-Rotations-Wechselwirkung kaum ändern. Der Diagonalterm der Glg. 25 bewirkt einen konstanten Beitrag  $-1/2\gamma$ , der zum Schwingungsnulldpunkt gerechnet wird, so daß der entsprechende Parameter zu  $G_v \rightarrow G_v - 1/2\gamma_v$  umdefiniert wird. Der Teil  $\gamma(R)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$  besitzt die gleiche Form wie der Spin-Bahn-Operator und führt deshalb zu  $A_v \rightarrow A_v + \gamma_v$ . Ein weiterer Beitrag landet in  $A_{Dv} \rightarrow A_{Dv} + 2B_v\gamma_v/A_v$ . Mit diesen Bezeichnungen ergeben sich die Matrixelemente des Hamiltonoperators Glg. 36 zu

$$\begin{aligned}
E_{1/2, v, J, \mathbf{f}_e} &= T^e + G_v - \frac{1}{2}A_v + \left[ B_v - \frac{1}{2}A_{Dv} \right] (x^2 + 1) \\
&\quad - \left[ D_v + \frac{1}{2}A_{Hv} \right] (x^2 + 3)x^2 \\
&\quad + \left[ H_v - \frac{1}{2}A_{Lv} \right] (x^4 + 6x^2 + 1)x^2 \\
&\quad + L_v x^4 (x^4 + 10x^2 + 5) \\
&\quad \pm \frac{1}{2} (p_v + 2q_v + (p_{Dv} + 2q_{Dv})(x^2 + 1) + q_{Dv}(x^2 - 1))x \\
E_{3/2, v, J, \mathbf{f}_e} &= T^e + G_v + \frac{1}{2}A_v + \left[ B_v + \frac{1}{2}A_{Dv} \right] (x^2 - 1) \\
&\quad - \left[ D_v - \frac{1}{2}A_{Hv} \right] (x^2 - 1)x^2 \\
&\quad + \left[ H_v + \frac{1}{2}A_{Lv} \right] (x^4 - 1)x^2 \\
&\quad + L_v x^4 (x^4 + 2x^2 - 3) \\
&\quad \pm \frac{1}{2} q_{Dv} (x^2 - 1)x
\end{aligned} \tag{38}$$

$$\begin{aligned}
W_{1/2, 3/2, v, J, \mathbf{f}_e} &= -\sqrt{x^2 - 1} \left[ B_v - 2D_v x^2 + H_v (3x^2 + 1)x^2 + 4L_v (x^2 + 1)x^4 \right. \\
&\quad \left. \pm \frac{1}{4} (2q_v + p_{Dv} + 2q_{Dv} + 2x^2 q_{Dv})x \right]
\end{aligned}$$

$$\text{mit } x = J + \frac{1}{2} \geq \Omega + \frac{1}{2}$$

Im  $A^2\Pi$ -Zustand ordnen sich die Rotationsniveaus nach der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  an. Nach der Drehimpulskopplung im Fall (a) ist der unterste Rotationszustand  $J = \Omega$ .

Die Abhängigkeit der Diagonalterme von den Parametern der  $\Lambda$ -Verdopplung in Glg. 38 erklärt sich, wenn man die entsprechenden Terme aus dem effektiven Hamiltonoperator nach

Potenzen der Leiteroperatoren  $\mathbf{J}_\pm$  sortiert. Ohne Zentrifugalkorrekturen erhält man

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}(o_v + p_v + q_v)[\Lambda_+^2 S_-^2 + \Lambda_-^2 S_+^2] \\
& +\frac{1}{2}(p_v + 2q_v)[\Lambda_+^2 S_- J_- + \Lambda_-^2 S_+ J_+] \\
& -\frac{1}{2}q_v [\Lambda_+^2 J_-^2 + \Lambda_-^2 J_+^2]
\end{aligned} \tag{39}$$

Der erste Term ist wegen der Operatoren  $\mathbf{S}_\pm^2$  Null, d.h. der Parameter  $o_v$  kann nicht bestimmt werden. Die zweite Zeile erzeugt die  $e/f$ -Aufspaltung in A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> durch die Wechselwirkung mit dem Zustand B<sup>2</sup>Σ, die proportional zu  $J$  ist (wenngleich die Energieverschiebungen der einzelnen  $e/f$ -Niveaus quadratisch von  $J$  abhängen, vgl. Kap. 2.3.6). Die dritte Zeile beschreibt die Λ-Verdopplung im Zustand A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> aufgrund der A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>-Zumischung, welche ebenfalls mit dem B<sup>2</sup>Σ-Zustand wechselwirkt. Dieser Term ist proportional zu  $J^3$  und der Parameter  $q_v$  ist entsprechend der indirekten Kopplung wesentlich kleiner als  $p_v$ . Mit einer groben Abschätzung kann man diesen Sachverhalt quantifizieren. Wenn man neben der *unique perturber*-Näherung, nach welcher der A<sup>2</sup>Π-Zustand nur durch den B<sup>2</sup>Σ-Zustand gestört wird, noch annimmt, daß die Konfigurationen dieser beiden Zustände bis auf ein einziges atomares Spin-Orbital identisch sind (*pure precession*-Modell), kann man ableiten:

$$\frac{q_v}{p_v} = \frac{B_v}{A_v} \tag{40}$$

In Übereinstimmung mit dieser Abschätzung konnte für KAr ( $A \approx 10^3 B$ ) aus diesem Grund die Λ-Verdopplung in A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>, die allein vom Parameter  $q_v$  festgelegt wird, nicht aufgelöst werden. Im Zustand A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> ist dann die  $e/f$ -Aufspaltung maßgeblich durch  $p_v$  bestimmt, und es wurde  $(p_v + 2q_v)$  als effektiver Parameter  $p_v$  und seine Dehnungskorrektur  $p_{Dv}$  ermittelt.

In den Diagonalelementen  $E_{1/2}$  und  $E_{3/2}$  von Glg. 38 wird  $T_e + G_v$  zum spektroskopischen Parameter  $T_v$  zusammengefaßt. Desweiteren können die Ausdrücke aus Parametern mit gleicher Abhängigkeit vom Gesamtdrehimpuls  $J$  in den eckigen Klammern als effektive Rotationsparameter  $B_v^{eff}$ ,  $D_v^{eff}$ ,  $H_v^{eff}$  aufgefaßt werden, z. B.  $B_{1/2,v}^{eff} = B_v - 1/2 A_{Dv}$ . Nach der Diagonalisierung (Glg. 37) ergeben sich weitere Terme mit gleicher  $J$ -Abhängigkeit, und man definiert speziell für die Rotationskonstante einen effektiven Parameter für den intermediären Kopplungsfall:

$$\begin{aligned}
B_{3/2,v}^{(a-b)eff} &= B_v \left(1 + \frac{B_v}{A_v}\right) + \frac{1}{2} A_{Dv} \\
B_{1/2,v}^{(a-b)eff} &= B_v \left(1 - \frac{B_v}{A_v}\right) - \frac{1}{2} A_{Dv}
\end{aligned} \tag{41}$$

## 2.6 Struktur der rovibronischen Übergänge

Im Experiment wird das Spektrum der Übergänge zwischen dem Grundzustand  $X^2\Sigma$  und den ersten angeregten Zuständen  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  der Alkali-Edelgas-Verbindungen gemessen, welche durch die Dipolstrahlung eines Lasers induziert werden. Da das Molekül nach der Produktion im Überschallstrahl im Grundzustand vorliegt, werden in erster Linie Anregungsspektren untersucht, aber auch die Fluoreszenz der anschließenden Zerfälle kann mit der verwendeten Apparatur ausgewertet werden.

Die Struktur und Einteilung des Spektrums ergibt sich aus den Abständen der Energiezustände der einzelnen Anteile an der Gesamtenergie (vgl. Glg. 8 und Glg. 9). Ist der Abstand der Schwingungsniveaus in beiden beteiligten elektronischen Zuständen groß gegenüber den Rotationsdifferenzen, bildet die Schwingungsbande  $(v'', v')$ , d.h. alle Rotationsübergänge eines Übergangs zwischen einem unteren und oberen Schwingungsniveau  $v''$  bzw.  $v'$ , eine Linienhäufung im Spektrum, die von der nächsten Bande durch einen Bereich ohne Absorption getrennt ist. Dies ist für die kalten Banden ( $v'' = 0, v'$ ) im Spektrum der unteren Schwingungsniveaus des  $A^2\Pi$ -Zustand zu beobachten. Wird der Abstand zu höheren Vibrationszuständen aufgrund der Anharmonizität des Potentials kleiner, können die Rotationslinien verschiedener Schwingungsbanden ( $v'' = 0, v'_1$ ) und ( $v'' = 0, v'_2$ ) überlagern. Ebenso liegen die heißen Banden ( $v'' > 0, v'$ ) gewöhnlich sehr nahe bei der kalten Bande ( $v'' = 0, v'$ ), da im flacheren  $X^2\Sigma$ -Potential die Schwingungsabstände klein sind. Die Änderung des Vibrationszustands beim Übergang in den angeregten elektronischen Zustand ist keiner grundsätzlichen Bedingung unterworfen. Allerdings ist die Übergangswahrscheinlichkeit nach dem Franck-Condon-Prinzip vom Überlapp der Schwingungswellenfunktionen abhängig und bestimmt so auch die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Schwingungsbanden (Kap. 2.8).

Von einem einzelnen Rotationsniveau  $|v'' J'' e\rangle$  oder  $|v'' J'' f\rangle$  aus, gibt es bei Anregung des Moleküls mit elektromagnetischer Dipolstrahlung nach der Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1, 0$  drei mögliche Übergänge in ein Schwingungsniveau  $v'$  des angeregten elektronischen Zustands. Die mit der Anregung verbundene Paritätsänderung  $+ \leftrightarrow -$  stellt sich in der Notation der symmetrisierten  $e/f$ -Zustände so dar, daß Übergänge  $\Delta J = \pm 1$  nur zwischen Niveaus mit gleicher  $e/f$ -Parität stattfinden und Übergänge  $\Delta J = 0$  mit einem Wechsel der  $e/f$ -Parität einhergehen:

$$\begin{aligned} \Delta J = \pm 1, e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f \\ \Delta J = 0, e \leftrightarrow f \end{aligned}$$

Bei der Bezeichnung der Linien werden üblicherweise die Buchstaben P ( $\Delta J = -1$ ), Q ( $\Delta J = 0$ ) und R ( $\Delta J = +1$ ) verwendet. Zusätzlich gibt ein hochgestellter Index die  $e/f$ -Parität der betei-

lichten Zustände an ( $e = ee, f = ff, ef, fe$ ). Für die Übergänge in den  $A^2\Pi$ -Zustand ist auch eine 1, 2-Notation mit tiefgestellten Indizes gebräuchlich, welche die Feinstruktur dieses Zustands hervorhebt. Der erste Index benennt die Feinstrukturkomponente  $\Omega'$  (1:  $\Omega' = 1/2$ , 2:  $\Omega' = 3/2$ ) und der zweite mit 1 =  $e$  oder 2 =  $f$  die  $e/f$ -Parität des unteren Zustands (auch hier werden doppelte Indizes zu einem zusammengefaßt, vgl. Abb. 4). Zur vollständigen Kennzeichnung einer Spektrallinie wird dann noch der Gesamtdrehimpuls des unteren Zustands  $J''$  angegeben, für einen Übergang in den  $B^2\Sigma$ -Zustand manchmal auch  $N''$ .

Jede einzelne Moleküllinie besitzt eine Dublettstruktur aufgrund der Hyperfeinaufspaltung des Grundzustandes. Für KAr wurde der Energieabstand der beiden Komponenten bei der Auswertung des  $A^2\Pi$ -Spektrums in [1] für alle verwendeten Linien ermittelt und kaum eine Abweichung vom Wert der atomaren Aufspaltung  $2A_{HFS} = 15.41 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  gefunden (Abweichungen unter 1%). Nach den statistischen Gewichten der Unterniveaus  $G = 1, 2$  haben die beiden Hyperfeinkomponenten ein Intensitätsverhältnis von 3:5.

Innerhalb einer Schwingungsbande wird die Gesamtheit der Linien einer bestimmten Auswahlregel, die von allen Rotationsniveaus  $N''$  bzw.  $J''$  des Grundzustands ausgehen, in Rotationszweigen zusammengefaßt. Das Erscheinungsbild eines Zweiges im Spektrum, d.h. die Abfolge der Linien auf der Frequenzachse mit steigendem  $J$  und der Abstand zweier aufeinanderfolgender Linien wird vornehmlich durch die Rotationskonstanten  $B_v$  beider Zustände bestimmt. Die sogenannte Schattierung eines Zweiges gibt an, in welche Richtung auf der Frequenzachse die aufeinanderfolgenden Linien mit steigendem  $J$  tendieren. Da  $B_v$  über das Trägheitsmoment von Kernabstand abhängt, kann man aufgrund der Gleichgewichtsabstände der beteiligten Zustände Aussagen darüber machen, welche Schattierungen für die Rotationszweige im Spektrum zu erwarten sind und umgekehrt. Für  $B_{v'} > B_{v''}$ ,  $R_{v'} < R_{v''}$  wie bei der Anregung  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma$  erwartet man eine Violett-Schattierung. Für die Übergänge  $B^2\Sigma \leftarrow X^2\Sigma$  gilt der umgekehrte Fall  $B_{v'} < B_{v''}$ ,  $R_{v'} > R_{v''}$  und man wird rotschattierte Zweige vorfinden. Allerdings kann sich aufgrund der Zunahme des mittleren Kernabstandes für höhere Schwingungszustände die Schattierung der Rotationszweige mit steigender Schwingungsquantenzahl  $v$  umkehren.

In Abb. 4 ist die  $e/f$ -Aufspaltung des Grundzustands  $X^2\Sigma$  stark überhöht dargestellt. Sie wird im Experiment nicht aufgelöst. Von den sechs möglichen Übergängen, die von beiden symmetrisierten Subniveaus eines Rotationslevels  $N''$  des Grundzustandes ausgehen können, fallen die Linien  $Q^{ef}(N'')$  und  $P^e(N'')$  bzw.  $Q^{fe}(N'')$  und  $R^f(N'')$  zu jeweils einer einzigen Linie im Spektrum zusammen. Somit beobachtet man effektiv nur vier Linien, die von einem Niveau  $N''$  ausgehen. Die Linien des gesamten Spektrums können also eingeteilt werden in vier Rotationszweige jeder Schwingungsbande. Die Bezeichnungen sind in Abb. 4 angegeben.

Der Zerfall eines angeregten Rotations-Schwingungs-Niveaus des  $B^2\Sigma$ -Zustands kann wegen  $R_e^{B^2\Sigma} > R_e^{X^2\Sigma}$  nur wieder diskret in den Grundzustand geschehen (Abb. 2). Die Fluoreszenzwellenlänge entspricht daher im wesentlichen der Anregungsfrequenz. Aus einem  $A^2\Pi$ -Niveau jedoch kann nach dem Franck-Condon-Prinzip neben einem diskreten Zerfall auch ein Übergang auf den abstoßenden Teil des Grundzustands-Potentials oberhalb des gebundenen Teils erfolgen, wobei das Molekül dissoziiert (Excimer-Eigenschaft der Alkali-Edelgas-Moleküle). Bei einem solchen Prozeß wird kontinuierliches Licht emittiert, das sich von den diskreten Übergangsfrequenzen aus typischerweise ca. 100 nm in den langwelligen Bereich erstreckt (Rotverschiebung der Fluoreszenz gegenüber der Anregungsfrequenz). Die spektrale Intensitätsverteilung dieser Fluoreszenz spiegelt die radiale Struktur der Kernwellenfunktion  $\chi_v^k(R)$  wider (siehe z.B. [6]). Aus der Anzahl der Minima kann die Schwingungsquantenzahl des zerfallenden Zustands direkt abgelesen werden, was eine absolute Quantenzahlzuordnung bei der Entschlüsselung des Anregungsspektrums ermöglicht. Darüberhinaus sind aus dem Fluoreszenzspektrum auch Informationen über den abstoßenden Ast des Grundzustandspotentials bis ca.  $1200 \text{ cm}^{-1}$  über der Dissoziationsgrenze zu gewinnen [1].

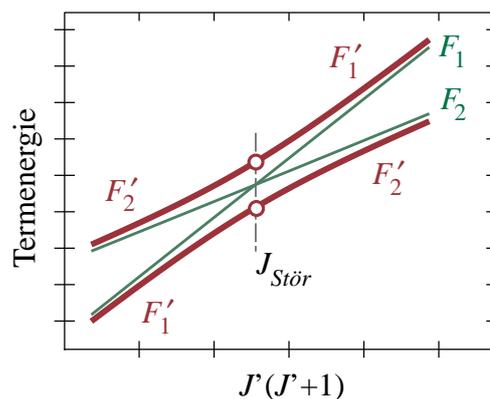
## 2.7 Lokale Störungen

Auch wenn die Wirkungen der größten Außerdiagonalelemente in den effektiven Hamilton-Operator miteinbezogen werden, beobachtet man im Spektrum unter Umständen Erscheinungen, die mit diesem Modell nicht erklärt werden können. Insbesondere sind das lokale Störungen, die nur in begrenzten Wellenzahlbereichen zu solchen Abweichungen führen. Für solche Wellenzahlbereiche verschwinden die Energieabstände bestimmter Rotationsniveaus verschiedener elektronischer Zustände mit derselben Quantenzahl  $J$ , zwischen denen ein Störoperator wirkt (Auswahlregel  $\Delta J = 0$ ), wodurch wiederum die Voraussetzung Glg. 10 verletzt wird. Wird die Termenergie der rovibronischen Niveaus nach Glg. 31 bzw. Glg. 38 als Funktion von  $J(J+1)$  dargestellt, können diese Störstellen leicht lokalisiert werden. In dieser Darstellung ergeben sich in erster Näherung Geraden, die für zwei elektronische Zustände wegen verschiedener Werte  $B_v$  bzw.  $B_v^{\text{eff}}$  unterschiedliche Steigung besitzen:

$$\begin{aligned} F_1(J) &= T_1 + B_1 \cdot J(J+1) \\ F_2(J) &= T_2 + B_2 \cdot J(J+1) \end{aligned} \tag{42}$$

Hierbei sind allgemein in den Indizes 1, 2 die Quantenzahlen  $\Lambda$ ,  $\Omega$  und  $v$  der störenden vibronischen Niveaus enthalten. Störungen treten nur in der Umgebung der Kreuzungspunkte  $J_{\text{stör}}$  auf ( $\Delta E = \Delta F = 0$ ,  $\Delta J = 0$ ) und bleiben so auf einige Rotationszustände beschränkt, für die der

Wert des Störmatrixelements gegenüber dem abnehmenden Energieabstand zwischen  $F_1$  und  $F_2$  nicht mehr vernachlässigbar ist (Abb. 5). Sie verursachen in diesem Bereich eine Termabstoßung, wodurch sich die Frequenzen derjenigen Übergänge ändern, die zu den betroffenen oberen Niveaus führen. Das bewirkt, daß im Spektrum in einigen Rotationszweigen die Wellenzahlen einer Anzahl von aufeinanderfolgenden Moleküllinien von den Linienpositionen abweichen, die man nach Glg. 31 bzw. Glg. 38 mit Molekülparametern, welche ja durch die überwiegende Mehrzahl der regulären Moleküllinien festgelegt werden, erwarten würde.



**Abb. 5** Lokale Störung bei Kreuzung der Rotationsenergien.  $F_1$ ,  $F_2$  sind die ungestörten Rotationsterme,  $F'_1$ ,  $F'_2$  sind gestörte Rotationsterme.

Die Energie der gestörten Rotationszustände läßt sich analog zu Glg. 37 durch die Diagonalisierung der Untermatrix der beiden beteiligten vibronischen Niveaus ermitteln:

$$F' = \frac{F_1 + F_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(F_1 - F_2)^2}{4} + W_{12}^2} \quad (43)$$

$W_{12}$  ist die Wechselwirkungsenergie, die durch den Störoperator hervorgerufen wird. Je nach Wahl des Vorzeichens der Wurzel in Glg. 43 ergibt sich eine der beiden roten Kurven  $F'$  in Abb. 5. Aufgrund der Störung sind  $\Lambda$ ,  $\Omega$  und  $\nu$  im Bereich der Störung keine guten Quantenzahlen mehr und die beteiligten Zustände gemischt. Entlang der roten Kurven findet ein Wechsel von einem Zustand zum anderen statt. Will man die Bezeichnung der Zustände mit  $\Lambda$ ,  $\Omega$  und  $\nu$  beibehalten, kann man bei  $J_{stör}$  jeweils auf das andere Vorzeichen wechseln und erhält so die Kurven  $F'_1$  und  $F'_2$  für die gestörten Rotationsterme. Damit ergibt sich allerdings ein unstetiges Verhalten der Termenergie bei  $J_{stör}$ . Im allgemeinen besitzt  $J_{stör}$  nicht den Wert eines real auftretenden Gesamtdrehimpulses.

Gehören die beiden Rotationsniveaus zu den Zuständen  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$ , wird die Störung durch den S-Entkopplungsoperator hervorgerufen und der Wechselwirkungsterm  $W_{12}$  hat unabhängig von der  $e/f$ -Parität die Form

$$\langle {}^2\Pi_{3/2}, \nu, J | B(R)(\mathbf{J}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{J}_- \mathbf{S}_+) | {}^2\Pi_{1/2}, \nu', J \rangle = -B_{\nu\nu'}^{\text{III}}(J - 1/2)(J + 3/2) \quad (44)$$

Das Vorzeichen ist allerdings nicht zu bestimmen, da die Termverschiebungen nach Glg. 43 nur von  $|B_{vv'}^{\Pi}|^2$  abhängen. Das gleiche gilt für Störungen zwischen  $A^2\Pi_{3/2}$  und  $B^2\Sigma$  durch den  $L$ -Entkopplungsoperator, dessen Matrixelement dieselbe  $J$ -Abhängigkeit zeigt:

$$\langle {}^2\Pi_{3/2}, v, J | B(R)(\mathbf{J}_+\mathbf{L}_- + \mathbf{J}_-\mathbf{L}_+) | {}^2\Sigma, v', J \rangle = -B_{vv'}^{\Pi\Sigma}(J-1/2)(J+3/2) \quad (45)$$

Die Abhängigkeit der Störmatrixelemente von  $J$  bewirkt in diesem Fall, daß die Größe der Störung vom Kreuzungspunkt aus zwar für  $J \rightarrow 0$  tatsächlich ganz auf Null zurückgeht, aber zu hohen  $J$ -Quantenzahlen gegen einen konstanten, nicht verschwindenden Beitrag konvergiert und damit die ungestörten Geraden  $F_1, F_2$  nicht mehr asymptotisch erreicht werden. In Anbetracht des viel größeren Störbetrages im Kreuzungsbereich wird die Störung dennoch als (heterogen) lokal bezeichnet.

## 2.8 Intensitäten der rovibronischen Übergänge

Die Intensität einer Moleküllinie bei Anregung gibt die Zahl der Absorptionsvorgänge pro Zeit an und läßt sich in Dipolnäherung schreiben als

$$I = C \cdot N_{v''j''} \cdot |\mu_{m'}|^2 \cdot |\langle v'' | v' \rangle|^2 \cdot S_{j''j'} \quad (46)$$

Die Konstante  $C$  legt zusammen mit  $N_{v''j''}$  die absolute Größe der Zählrate fest. Sie enthält keine Moleküleigenschaften, sondern wird vom experimentellen Aufbau bestimmt.  $N_{v''j''}$  bezeichnet die Besetzungszahl des unteren rovibronischen Zustands und ist durch den Boltzmannfaktor gegeben. Die letzten drei Größen in Glg. 46 geben die relativen Linienstärken der verschiedenen rovibronischen Übergänge an, die aus dem Betragsquadrat des Matrixelements des elektrischen Dipoloperators  $\mu$  für die beteiligten Zustände berechnet werden. Unter geeigneten Voraussetzungen läßt sich die Linienstärke in der separierten Form von Glg. 46 formulieren. Hauptsächlich wird angenommen, daß  $\mu$  nur schwach vom Kernabstand abhängt, woraus ein über  $R$  gemittelt Dipolmatrixelement  $\mu_{m'}$  resultiert. Der Überlapp der Schwingungswellenfunktionen in den Franck-Condon-Faktoren  $F_{v''v'} = |\langle v'' | v' \rangle|^2$  schränkt die Zahl der durch Anregung erreichbaren Schwingungsniveaus für den  $A^2\Pi$ -Zustand ein. Nur einige Schwingungsniveaus ungefähr im mittleren Bereich des Potentials können angeregt werden: Aufgrund der Verschiebung des  $A^2\Pi$ -Potentials gegenüber dem Grundzustandspotential besitzen diejenigen Franck-Condon-Faktoren genügend große Werte nur für die Schwingungsniveaus, für die der äußere klassische Umkehrpunkt ungefähr über dem Minimum des Grundzustandspotentials liegt (s. Abb. 2), da dann die Maxima der Wellenfunktion, welche den

wesentlichen Beitrag liefern, übereinanderliegen. So ist für KAr der Faktor  $F_{0,10}$  des  $A^2\Pi$ -Niveaus  $v = 10$  für eine Anregung aus dem Grundzustand  $X^2\Sigma$ ,  $v = 0$  am größten. Für höher gelegene Schwingungsniveaus liegen die Maxima der betreffenden  $A^2\Pi$ -Wellenfunktion immer weiter außen und die Franck-Condon-Faktoren erhalten immer kleinere Werte. Das gleiche gilt entsprechend für niedrigere Schwingungsquantenzahlen und die tiefsten  $A^2\Pi$ -Vibrationsniveaus besitzen praktisch gar keinen Überlapp mit den Grundzustands-Wellenfunktionen mehr:  $F_{0,0} = 10^{-11} F_{0,10}$ . Im  $B^2\Sigma$ -Zustand dagegen können im Prinzip alle Schwingungsniveaus angeregt werden, weil hier die inneren Umkehrpunkte im Bereich der Wellenfunktionsmaxima des Grundzustandes liegen. Die Hönl-London-Faktoren  $S_{J'',J'}$  enthalten die Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1, 0$  und den von der Rotation abhängigen Anteil der Linienstärke.

Die Meßapparatur ist primär auf Bestimmung von Übergangsfrequenzen ausgelegt. Daher hatten in allen Arbeiten daran die Auswertung der Intensitäten und die Rückschlüsse durch Vergleich mit theoretischen Erwartungen überwiegend qualitativen Charakter, z.B. in Hinsicht auf quasi-gebundene Niveaus und die aus ihnen hervorgehende Prädissoziation [2],[12]. Eine quantitative Untersuchung in [11] zeigte, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bezüglich der Linienintensitäten aus Gründen der Stabilität experimenteller Parameter wie Laserintensität, Strahlage etc. bei nur etwa 20% liegt.

Größte Bedeutung der Intensitätsauswertung haben die Franck-Condon-Faktoren, die das Intensitätsverhältnis der einzelnen Schwingungsbanden angeben. Da bei der Potentialbestimmung auch die Kernwellenfunktionen berechnet werden, können die Franck-Condon-Faktoren mit den Ergebnis-Potentialen ermittelt werden. Ein qualitativer Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Bandenintensitäten zeigt in allen Arbeiten gute Übereinstimmung. Insbesondere konnte das Fehlen einzelner Banden oder die kontinuierliche Abnahme der Bandenintensität mit der Schwingungsquantenzahl  $v$  im  $A^2\Pi$ -Zustand aufgrund der Potentialverschiebung gegenüber dem Grundzustand nachvollzogen werden.



### 3. Potentialbestimmung

Die Berechnung der Wechselwirkungspotentiale der elektronischen Zustände erfolgt anhand der rovibronischen Niveaus des Moleküls, die zuvor über die Molekülparameter  $X_{nv}$  aus den experimentellen Daten bestimmt werden. Die Potentiale gehen in Form von analytischen Funktionen  $V(p_i, R)$  in die Rechnung ein, die nur von wenigen Parametern  $p_i$  abhängen. Eine Computer-Routine, die für dieses Potential die Schrödingergleichung der Kernbewegung nach der Numerov-Cooley-Methode [24] numerisch löst, bildet den zentralen Teil der Berechnung. Damit stellt die Bestimmung der Potentiale im Gegensatz zu den früheren halbklassischen Methoden ein vollkommen quantenmechanisches Verfahren dar. Mit Hilfe des Computers wird die Form des Potentials über die Potentialparameter  $p_i$  in einem *least-squares fit*-Verfahren solange variiert, bis die Abweichung zwischen den numerisch berechneten Eigenwerten und den experimentell ermittelten rovibronischen Niveaus minimal ist.

Mit den experimentellen Eingabedaten kann das ermittelte Potential der angeregten Zustände  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  nur im gebundenen Bereich verlässlich bestimmt werden. Lediglich für den  $X^2\Sigma$  konnten bisher zusätzlich Daten aus dem Fluoreszenzspektrums eines rovibronischen  $A^2\Pi$ -Niveaus eingehen, die den nahen Bereich des abstoßenden Astes oberhalb der Dissoziationsgrenze festlegen. Eine entsprechende Untersuchung wäre zumindest für den  $B^2\Sigma$ -Zustand mit der Beobachtung des Zerfalls noch höher angeregter Zustände wie in [4] denkbar, wurde bislang allerdings noch nicht durchgeführt. Wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt, können wegen der Potentialverschiebung für den  $A^2\Pi$ -Zustand experimentelle Daten nur von einigen Schwingungsniveaus gesammelt werden. Für KAr z.B. sind das die Niveaus  $v = 6 \dots 11$  von insgesamt ca. 20 Schwingungsniveaus. Das bestimmte  $A^2\Pi$ -Potential ist deshalb nur in diesem experimentell abgedeckten Bereich genau und kann insbesondere im Potentialminimum mit größerer Unsicherheit behaftet sein.

In der Bestimmung des  $B^2\Sigma$ -Potentials in einer gemeinsamen Anpassung der drei angeregten Zustände wird der starken Spin-Bahn-Kopplung dadurch Rechnung getragen, daß man das angeregte System durch ein unaufgespaltenes  $A^2\Pi$ -Potential  $V_{\Pi}(R)$ , das Potential des  $B^2\Sigma$ -Zustands  $V_{\Sigma}(R)$  sowie durch die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  beschreibt, die Einfluß auf *beide* Ausgangszustände nimmt und die im Zuge der Potentialberechnung ebenfalls bestimmt wird. Dieses Verfahren einer globalen, konsistenten Potentialanpassung wird in der vorliegenden Arbeit erstmals angewendet. Im nächsten Kapitel wird der adiabatische Charakter dieser Methode gegenüber der diabatischen Einzelanpassung verdeutlicht.

Eine detailliertere Beschreibung der Vorgehensweise bei der Potentialbestimmung wird in Kap. 3.2 gegeben. Das erste Ziel der Auswertung ist aber stets die Bestimmung der Molekül-

parameter. Eine direkte Anpassung von Wechselwirkungspotentialen anhand der gemessenen Moleküllinien ist nach Kap. 2. nicht sinnvoll, da Effekte, die das Spektrum wesentlich bestimmen, nicht im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung liegen, deren Gültigkeit aber für eine physikalische Bedeutung der zu ermittelnden Potentiale Voraussetzung ist. Um innerhalb dieser Näherung zu bleiben, müssen im Gegenteil nach der Analyse des Anregungsspektrums wieder einige Vereinfachungen vorgenommen werden. Diese bedeuten einen Verlust an Genauigkeit gegenüber den präzisen spektroskopischen Messungen. Dennoch ist die Potentialbestimmung auf diesem Wege im Vergleich zu anderen Methoden eine der genauesten.

In der vorliegenden Arbeit bezieht sich die Unterteilung der ermittelten Potentiale in (relativistisch) diabatisch und adiabatisch nur auf die Außerdiagonalelemente des Spin-Bahn-Operators. Damit weichen die hier verwendeten Begriffe “diabatisch” und “adiabatisch” von den strengen Definitionen aus Kap. 2.3.2 ab, denn die explizite Form der elektronischen Wellenfunktion und damit ihre  $R$ -Abhängigkeit ist hier nicht bekannt und die Wirkung des Operators  $\partial/\partial R$  in  $\mathbf{T}^k$  wird nicht untersucht. Somit werden weder die Bedingungen für  $\langle \psi^{a/d,r} | \mathbf{T}^k | \psi^{a/d,r} \rangle$  in Glg. 15 und Glg. 16 geprüft, noch Außerdiagonalelemente für eine nachträgliche Korrektur der Energieniveaus verwendet. Ebenso gehen in die adiabatischen Potentiale die Diagonalelemente von  $\mathbf{T}^k$  nicht ein. Mit der im folgenden Kapitel beschriebenen Berechnungsmethode erhält man durch Anpassung analytischer Potential-Funktionen an die experimentellen Daten (mit den Vernachlässigungen im Rotationsteil von  $\mathbf{T}^k$ ) als Ergebnis Potentiale, die nicht mehr korrigiert werden müssen.

### 3.1 Diabatische und adiabatische Potentiale

Für die beiden hier verwendeten Verfahren der Potentialbestimmung werden nach Kap. 2.3.2 die relativistisch diabatische und die relativistisch adiabatische Näherung unterschieden. Ausschlaggebend für die Einteilung in diese beiden Repräsentationen ist die Größe der auftretenden Außerdiagonalelemente des Operators  $\mathbf{H}^{el} + \mathbf{H}^{SO}$ . Den Ausgangspunkt für die weitere Betrachtung bilden die Potentiale  $V_{\Sigma}(R)$  und  $V_{\Pi}(R)$ , die die Eigenwerte des elektronischen Teils  $\mathbf{H}^{el}$  des Hamiltonoperators in der Basis des Kopplungsfalls (a) sind, in der  $\mathbf{H}^{el}$  diagonal ist. In diesen Potentialen ist die Spin-Bahn-Kopplung also noch gar nicht berücksichtigt, dennoch kann man sie als relativistisch diabatisch einordnen, denn sie können sich unter der Wirkung von  $\mathbf{H}^{SO}$  kreuzen. Mit diesen Ausgangsgrößen läßt sich nun aber für die Einteilung inklusive Spin-Bahn-Wechselwirkung die Fall (a)-Matrix des relevanten Operators  $\mathbf{H}^{el} + \mathbf{H}^{SO}$  für die angeregten Zustände schreiben als:

$\{\mathbf{H}^{el} + \mathbf{H}^{SO}\}_{(a)}$	$A^2\Pi_{3/2}$	$B^2\Sigma$	$A^2\Pi_{1/2}$
$A^2\Pi_{3/2}$	$V_{\Pi}(R) + \frac{1}{2}A(R)$		
$B^2\Sigma$		$V_{\Sigma}(R)$	$\frac{\sqrt{2}}{2}A(R)$
$A^2\Pi_{1/2}$		$\frac{\sqrt{2}}{2}A(R)$	$V_{\Pi}(R) - \frac{1}{2}A(R)$

Die Außerdiagonalelemente dieser Matrix ergeben sich aus dem nicht-diagonalen Teil des Spin-Bahn-Operators  $A(R)$  ( $\mathbf{L}_+\mathbf{S}_- + \mathbf{L}_-\mathbf{S}_+$ ) in Glg. 22. In der diabatischen Näherung wird nur der Diagonalteil der Matrix berücksichtigt. Somit erhält man für die diabatischen Potentiale:

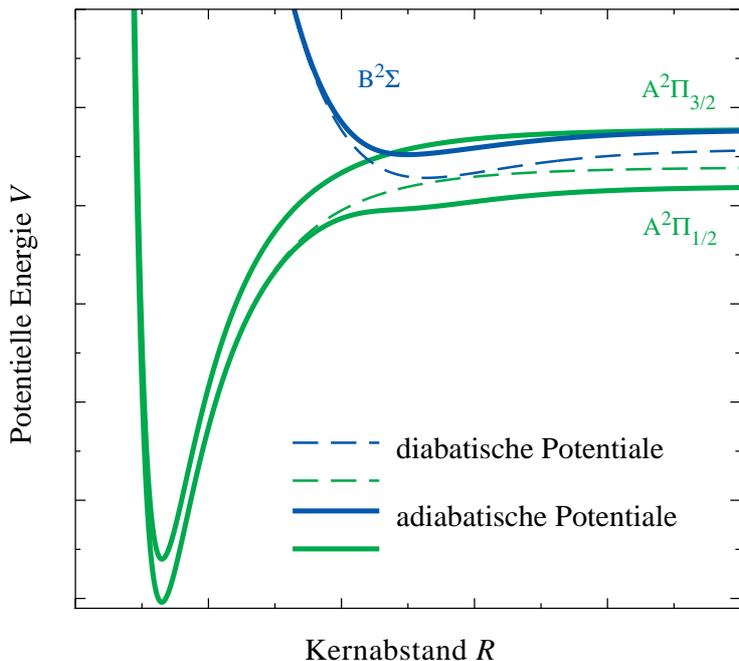
$$\begin{aligned}
 V_{\Pi_{1/2}}^{diab}(R) &= V_{\Pi}(R) - \frac{1}{2}A(R) \\
 V_{\Pi_{3/2}}^{diab}(R) &= V_{\Pi}(R) + \frac{1}{2}A(R) \\
 V_{\Sigma}^{diab}(R) &= V_{\Sigma}(R)
 \end{aligned} \tag{47}$$

In der adiabatischen Berechnung wird der Außerdiagonalteil des Spin-Bahn-Operators berücksichtigt. Dafür wird die  $2 \times 2$ -Untermatrix der Zustände  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $B^2\Sigma$  von  $\{\mathbf{H}^{el} + \mathbf{H}^{SO}\}$  diagonalisiert. Die Säkulardeterminante liefert für die adiabatischen Potentiale (die  $R$ -Abhängigkeit wird auf der rechten Seite aus Übersichtsgründen weggelassen)

$$\begin{aligned}
 \left. \begin{aligned} V_{\Sigma}^{diab}(R) \\ V_{\Pi_{1/2}}^{diab}(R) \end{aligned} \right\} &= \frac{V_{\Sigma} + V_{\Pi} - \frac{1}{2}A}{2} \pm \sqrt{\frac{(V_{\Sigma} - V_{\Pi} + \frac{1}{2}A)^2}{4} + \frac{1}{2}A^2} \\
 V_{\Pi_{3/2}}^{diab}(R) &= V_{\Pi} + \frac{1}{2}A
 \end{aligned} \tag{48}$$

oder, ausgedrückt mit den diabatischen Größen

$$\begin{aligned}
 \left. \begin{aligned} V_{\Sigma}^{diab}(R) \\ V_{\Pi_{1/2}}^{diab}(R) \end{aligned} \right\} &= \frac{V_{\Sigma} + V_{\Pi_{1/2}}^{diab}}{2} \pm \sqrt{\frac{(V_{\Sigma} - V_{\Pi_{1/2}}^{diab})^2}{4} + \frac{1}{2}A^2} \\
 V_{\Pi_{3/2}}^{diab}(R) &= V_{\Pi_{3/2}}^{diab}
 \end{aligned} \tag{49}$$



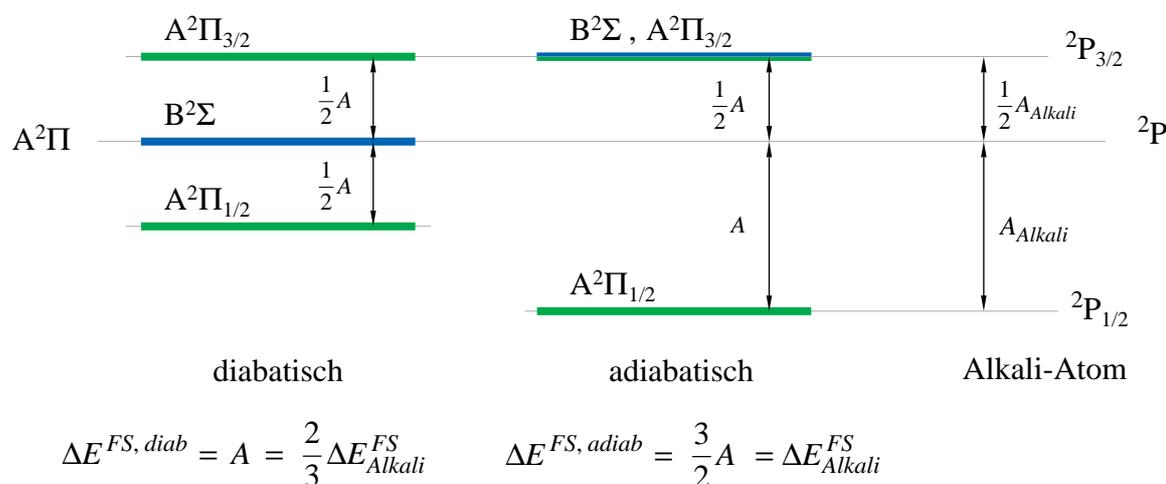
**Abb. 6** Vergleich der diabatischen Potentiale  $V_{\Sigma}^{diab}$ ,  $V_{\Pi_{1/2}}^{diab}$  (dünn gestrichelt) mit den adiabatischen Potentiale  $V_{\Sigma}^{adiab}$ ,  $V_{\Pi_{1/2}}^{adiab}$  (ausgezogene Linien). Das  $A^2\Pi_{3/2}$ -Potential ist in beiden Modellen identisch. Das unaufgespaltene  $A^2\Pi$ -Potential ist hier nicht eingezeichnet, vgl. dazu Abb. 33.

Abb. 6 zeigt schematisch, wie sich der Potentialverlauf von  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $B^2\Sigma$  beim Übergang vom diabatischen zum adiabatischen Modell ändert. Im Bereich des Gleichgewichts-Kernabstands des  $B^2\Sigma$ -Zustands wird der Abstand der diabatischen Potentiale sehr klein, und die Potentiale können sich unter Umständen kreuzen, wie im Falle des LiAr [13]. Die adiabatischen Potentiale erfahren an dieser Stelle aufgrund der Wechselwirkung der beiden Zustände eine Abstoßung und werden gegenüber den diabatischen je nach Stärke der Spin-Bahn-Kopplung teilweise erheblich verformt, was sogar zu einem Doppelmuldenpotential führen kann. Potentialkreuzungen werden im adiabatischen Modell in jedem Fall vermieden. Zu kleinen Kernabständen, wo der Abstand zwischen  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $B^2\Sigma$  größer wird, geht die Wirkung des Außerdiagonalelements  $A(R)$  ( $\mathbf{L}_+\mathbf{S}_- + \mathbf{L}_-\mathbf{S}_+$ ) gegen Null und adiabatische und diabatische Potentiale gleichen sich an.

Während im gebundenen Molekül entweder die eine oder andere Näherung die realen Verhältnisse wiedergibt, kann das Verhalten an der Dissoziationsgrenze ( $R \rightarrow \infty$ ) nur durch das adiabatische Modell richtig beschrieben (Abb. 7) werden. Im Atom beträgt die Größe der Feinstrukturaufspaltung  $^{3/2}A_{Alkali}$ . Im Grenzfall großer Kernabstände geht die molekulare Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  gegen den atomaren Wert  $A_{Alkali}$ . Mit den adiabatischen Gleichungen erhält man damit für  $R \rightarrow \infty$  dieselbe Größe der Aufspaltung des  $A^2\Pi$  wie für  $^2P$  im Atom, die adiabatischen Molekülzustände gehen in die entsprechenden atomaren Feinstruktur-niveaus über. In der diabatischen Näherung ist die Größe der Aufspaltung  $A_{Alkali}$  und die Energien des  $A^2\Pi_{1/2}$ - und des  $B^2\Sigma$ -Zustand entsprechen für  $R \rightarrow \infty$  keinen atomaren Niveaus. Im Verhalten der adiabatischen Potentiale mit wachsendem Kernabstand macht sich eine

Umkopplung von Fall (a) nach Fall (c) bemerkbar, die mit der Berücksichtigung des Operators  $A(R)$  ( $\mathbf{L}_+\mathbf{S}_- + \mathbf{L}_-\mathbf{S}_+$ ) im adiabatischen Modell einhergeht. Im Hunds Fall (c) koppeln die elektronischen Drehimpulse  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zunächst zu einem elektronischen Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}_a$ , bevor dessen Projektion auf die Molekülachse mit der Molekülrotation  $\mathbf{K}$  koppelt. Daher bleibt die atomare Feinstruktur erhalten. Der Spin-Bahn-Operator  $\mathbf{H}^{SO}$  ist in der Fall (c)-Basis diagonal.

Die Wahl des Modells bei der Potentialbestimmung richtet sich in erster Linie nach dem Spektrum des untersuchten Moleküls. Die Anwendung der adiabatischen Methode setzt Informationen über den  $B^2\Sigma$ -Zustands voraus. Für alle Natrium-Edelgas-Dimere wurden mit der hier verwendeten Meßmethode zunächst nur  $A^2\Pi$ -Daten gesammelt. Sie stammten von Schwingungsniveaus im mittleren Potentialbereich, in der aufgrund der moderaten Spin-Bahn-Kopplung keine Verformung der Potentiale festgestellt werden konnte. Diabatische Potentialanpassungen lieferten hier gute Ergebnisse. Erst als in neueren Experimenten an NaAr [11] die hochliegenden Schwingungsniveaus  $A^2\Pi$ ,  $v = 17, 18$  und  $B^2\Sigma$ ,  $v = 3, 4, 5$  spektroskopiert wurden, war eine adiabatische Bestimmung möglich. Für LiAr lagen die beobachteten  $A^2\Pi$ -Schwingungsniveaus im oberen Bereich des Potentials, zudem lagen Daten für vier Vibrationsniveaus des  $B^2\Sigma$ -Zustands vor. Wegen der schwachen Spin-Bahn-Wechselwirkung findet aber keine starke Potentialverformung statt, sondern die Überschneidung wird nur in einem kleinen Bereich um den Kreuzungspunkt vermieden. Eine Abschätzung nach Landau und Zener zeigt außerdem, daß bei Kernabstandsänderung über den Kreuzungsbereich hinweg die Übergangswahrscheinlichkeit von einem adiabatischen Potential zum anderen nahezu eins ist [13]. Die Kernbewegung erfolgt also entlang der diabatischen Potentiale, daher wurde für LiAr dementsprechend eine diabatische Potentialanpassung gewählt. Die große Spin-Bahn-



**Abb. 7** Potentielle Energie für diabatisches und adiabatisches Modell im Grenzfall der Dissoziation  $R = \infty$ , wofür  $A(R = \infty) = A = A_{Alkali}$  gilt.

Kopplung des Kalium-Atoms machte sich dagegen in den KAr-Moleküllinien der oberen beobachteten Schwingungsniveaus direkt bemerkbar. Eine adiabatische Potentialberechnung ist daher angezeigt, konnte in [1] wegen fehlender  $B^2\Sigma$ -Daten allerdings nur unvollständig und mit einer konstanten Spin-Bahn-Kopplungsfunktion erfolgen.

## 3.2 Weg der Auswertung

### 3.2.1 Bestimmung der Molekülparameter

Das erste Ziel der Auswertung bildet die Bestimmung der Molekülparameter. Dazu werden geeignete Linienprofile an die Molekülübergänge der Spektren angepaßt und unter Zuhilfenahme von Fluoreszenz- und Doppelresonanzspektren Zuweisungen von Vibrations- und Rotations-Quantenzahlen getroffen. Die Linien der so gewonnenen Liste von identifizierten Übergängen  $E_{n'v',J'} - E_{n''v'',J''}$  müssen mit Differenzen von Niveaus  $E(X_{n'v'}, J') - E(X_{n''v''}, J'')$  übereinstimmen, die durch Glg. 35 ( $X^2\Sigma$ ) und Glg. 31 ( $B^2\Sigma$ ) bzw. Glg. 38 ( $A^2\Pi$ ) beschrieben werden. Die Liste dient als Eingabe für eine Anpassung der darin enthaltenen Molekülparameterwerte, die ebenfalls in einem *least squares*-Fit erfolgt. Alle mit der Apparatur auflösbaren Effekte, einschließlich der in Kap. 2. beschriebenen nicht-diagonalen Wechselwirkungen, wie  $\Lambda$ -Verdopplung, Spin-Umkopplung und Spin-Rotations-Kopplung, sind in den Niveau-Gleichungen enthalten. Die beobachteten Linien werden durch die ermittelten Molekülparameter mit der experimentellen Genauigkeit reproduziert, die für die verwendete Apparatur bei  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Auch für die mit den Parametern berechenbaren Energiewerte der rovibronischen Niveaus des Moleküls darf eine entsprechende Genauigkeit angenommen werden.

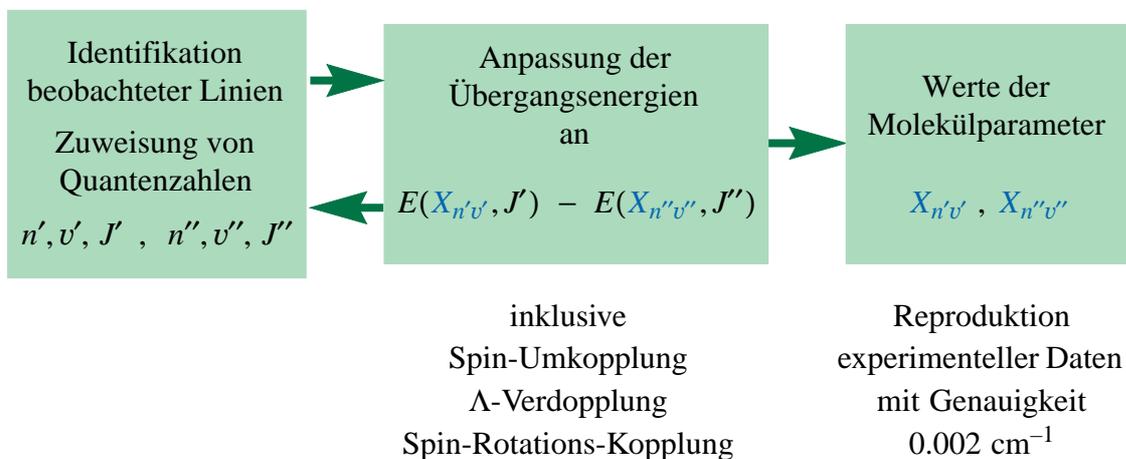


Abb. 8 Schema der Molekülparameter-Bestimmung.

Der Anpassungsalgorithmus, der auf der Standard-Fit-Routine FUMILI der CERN-Bibliothek beruht, liefert als Fehler für jeden Molekülparameter die Standardabweichung  $\sigma$  der statistischen Streuung, für die  $\sigma \sim \sqrt{N}$  gilt, wobei  $N$  die Zahl der Eingabedaten ist, die durch den betreffenden Molekülparameter bestimmt werden. Systematische Fehler des verwendeten Modells sind nur an einer nicht-statistischen Verteilung der Differenzen  $\Delta = E_{obs} - E_{calc}$  bei der Reproduktion der Übergangsenergien auszumachen.

In der Regel umfaßt die Eingabeliste für einen elektronischen Zustand einige hundert Linien, mit denen die Molekülparameter  $X_{nv}$  aus Kap. 2.5.1 und Kap. 2.5.2 für jedes Schwingungsniveau der beteiligten elektronischen Zustände errechnet werden. Im Falle des KAr waren es für den  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma$ -Übergang 1500 Linien [1], wodurch insgesamt 74 Molekülparameter des Grundzustands und des angeregten Zustands festgelegt wurden. Für den  $B^2\Sigma$ -Zustand sind mit [3] und der vorliegenden Arbeit über 600 Übergänge identifiziert, womit 34 Parameter dieses Zustands bestimmt wurden.

### 3.2.2 Eingabedaten für Potentialanpassungen

Die Lage der rovibronischen Niveaus, die die experimentellen Eingabedaten der Potentialberechnung bilden, sind mit der Anpassung der Molekülparameter  $X_{nv}$  exakt bestimmt. Aus den in Kap. 2.2 geschilderten Gründen müssen diese Daten aber vorher von allen Effekten befreit werden, die in der Born-Oppenheimer-Näherung nicht wiedergegeben werden können. Daher werden Eingabelisten mit pseudo-experimentellen Niveaus berechnet, indem in den Gleichungen 31, 35 und 38 Vereinfachungen vorgenommen werden. Für den  $A^2\Pi$ -Zustand wird dabei der Mischterm  $W_{1/2, 3/2}$  aus der Spin-Umkopplung nicht berücksichtigt, sondern die Niveaus nur aus den Diagonalelementen  $E_{1/2}$ ,  $E_{3/2}$  berechnet, zusätzlich werden darin die Parameter der  $\Lambda$ -Verdopplung  $p$ ,  $q$  zu Null gesetzt. Für die  $^2\Sigma$ -Zustände werden die Parameter  $\gamma$  ebenfalls weggelassen. Die Gleichungen für die Niveaus der Eingabeliste lauten daher einfach

$$\begin{aligned} E_{\Pi_{1/2,v},J} &= T_{\Pi,v} - \frac{1}{2}A_v + B_{1/2,v}^{(a-b)eff} (x^2 + 1) - D_{1/2,v}^{eff} x^2 (x^2 + 3) + H_{1/2,v}^{eff} x^2 (x^4 + 6x^2 + 1) \\ E_{\Pi_{3/2,v},J} &= T_{\Pi,v} + \frac{1}{2}A_v + B_{3/2,v}^{(a-b)eff} (x^2 - 1) - D_{3/2,v}^{eff} x^2 (x^2 - 1) + H_{3/2,v}^{eff} x^2 (x^4 - 1) \end{aligned} \quad (50)$$

mit  $x = J + 1/2$  und den effektiven Konstanten aus Kap. 2.5.2, bzw.

$$E_{\Sigma,v,J} = T_{\Sigma,v} + B_{\Sigma,v} N(N+1) - D_{\Sigma,v} N^2(N+1)^2 + H_{\Sigma,v} N^3(N+1)^3 \quad (51)$$

Diese Energieniveaus sollen Eigenwerte der Schrödingergleichung der Kernbewegung nach Glg. 7 zum gesuchten Potential sein.

### 3.2.3 Anpassung einzelner Potentiale

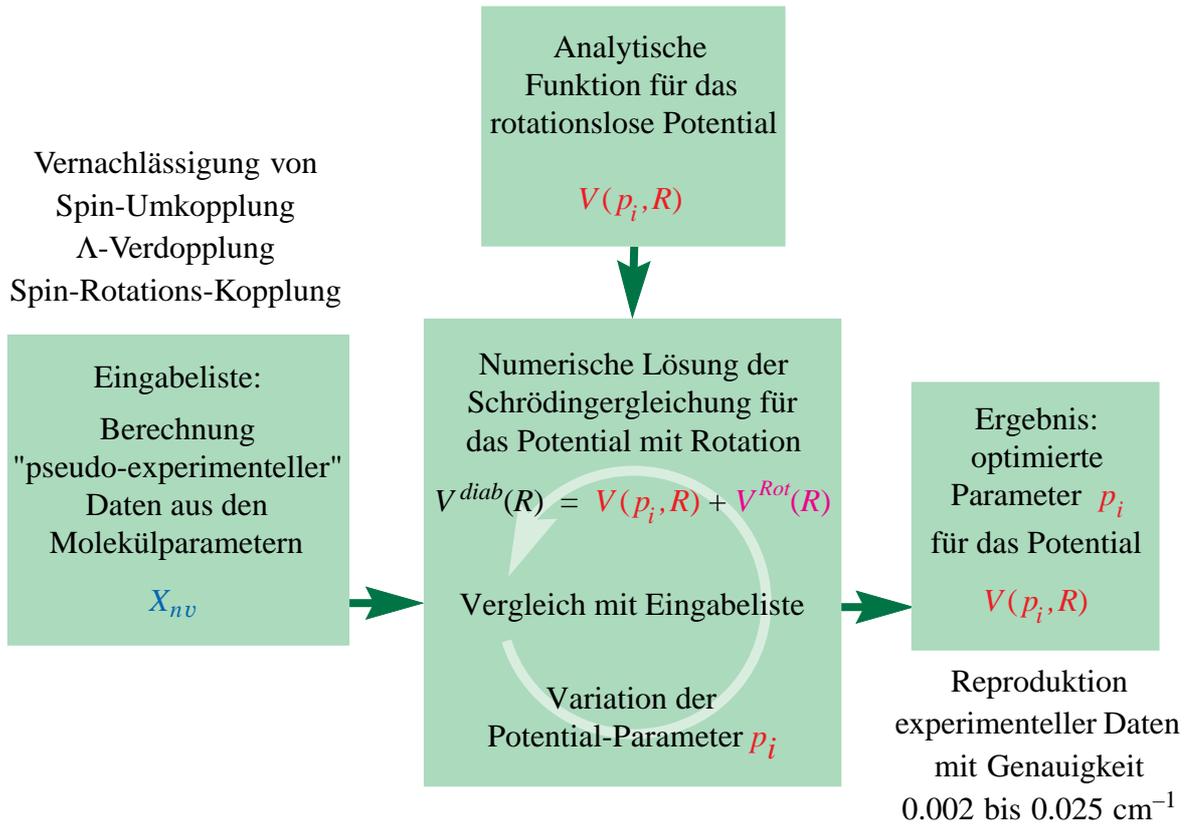
Bei dieser Methode geht in die Rechnung nur eine einzelne analytische Potentialfunktion  $V(p_i, R)$  ein. Sie stellt dabei keines der Ausgangspotentiale  $V_\Sigma$  und  $V_\Pi$  aus Kap. 3.1 dar, sondern den rotationslosen Teil des effektiven Potentials in Glg. 7, das Born-Oppenheimer-Potential  $V^{BO}$ . Für das effektive Potential  $V^{BO} + V^{Rot}$  wird die Rotationsenergie nach Glg. 19 bzw. Glg. 21 und der Term  $B(R) (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_Z^2)$  hinzuaddiert:

$$\begin{aligned} V_{\Pi\Omega, J}^{Rot}(R) &= B(R) \left[ J(J+1) - \Omega^2 + \frac{3}{2} \right] \\ V_{B\Sigma, N}^{Rot}(R) &= B(R) \left[ N(N+1) + 2 \right] \\ V_{X\Sigma, N}^{Rot}(R) &= B(R) N(N+1) \end{aligned} \tag{52}$$

Im iterativen Verfahren der Potentialanpassung wird in jedem Durchlauf das Potential über die Parameter  $p_i$  variiert, die Schrödingergleichung gelöst und die berechneten Eigenwerte mit den rovibronischen Niveaus der Eingabeliste verglichen. Ist ein Minimum der Abweichung gefunden, so ist die Parametrisierung  $V(p_i, R)$  mit den optimierten Endwerten  $p_i$  das gesuchte rotationslose Potential. Abb. 9 zeigt das Verfahren der diabatischen Potentialbestimmung in einem Schema.

In früheren Arbeiten [2] [9] [10] [12] wurden die Molekül-Potentiale mit solchen Einzelanpassungen für jeden elektronischen Zustand separat bestimmt. Die Zustände wurden als unabhängig voneinander angesehen, da die experimentellen Daten keine Wechselwirkung zwischen ihnen offenbarten. In dieser Hinsicht geht diese Methode der Potentialbestimmung mit der diabatischen Näherung einher. Bei der Anpassung ergeben sich dann dementsprechend als Dissoziationsgrenzen bezüglich der D-Linien des Alkaliatoms die Energiewerte im linken Teil von Abb. 7, oder die entsprechenden Potentialparameter  $V_\infty$  wurden auf diese Werte fixiert (vgl. Kap. 3.3). In der vorliegenden Arbeit aber wurde das adiabatische Potential für den  $B^2\Sigma$ -Zustand von KAr auch in einer Einzelanpassung erfolgreich bestimmt. Dies ist jedoch nur möglich, da die Störung durch den  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand den gesamten gebundenen Bereich des  $B^2\Sigma$ -Potentials beeinflusst. Für den  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand, wo die Störung nur den oberen Teil des Potentialtopfes verformt, ist so eine Potentialbestimmung durch Einzelanpassung nicht möglich (vgl. Kap. 6.3).

Die absoluten Werte der Dissoziationsenergien hängen vom Grundzustandspotential ab, wenn im Molekül der Energie-Nullpunkt wie üblich auf das rotationslose  $X^2\Sigma$ -Schwingungsniveau  $v = 0$  gelegt wird. Ebenso ist das in Kap. 2.6 beschriebene  $A^2\Pi$ -Fluoreszenzspektrum von der



**Abb. 9** Schema der diabatischen Anpassung eines einzelnen Potentials.

Form des  $X^2\Sigma$ -Potentials abhängig. Daher kann es notwendig sein, Einzelanpassungen iterativ vorzunehmen, wenn Potentiale der angeregten Zustände und des Grundzustand bestimmt werden sollen.

Zur Bewertung der Anpassung wird die verbleibende Abweichung der mit dem Ergebnis berechneten Energieniveaus von den Eingabedaten durch die Größe

$$\delta E = \sqrt{\frac{\sum_i \delta E_i^2}{N} - \left(\frac{\sum_i \delta E_i}{N}\right)^2} + \left|\frac{\sum_i \delta E_i}{N}\right| = \sigma(\delta E_i) + |\overline{\delta E_i}|, \quad (53)$$

$$\delta E_i = E_i^{obs} - E_i^{calc}, \quad i = 1, \dots, N$$

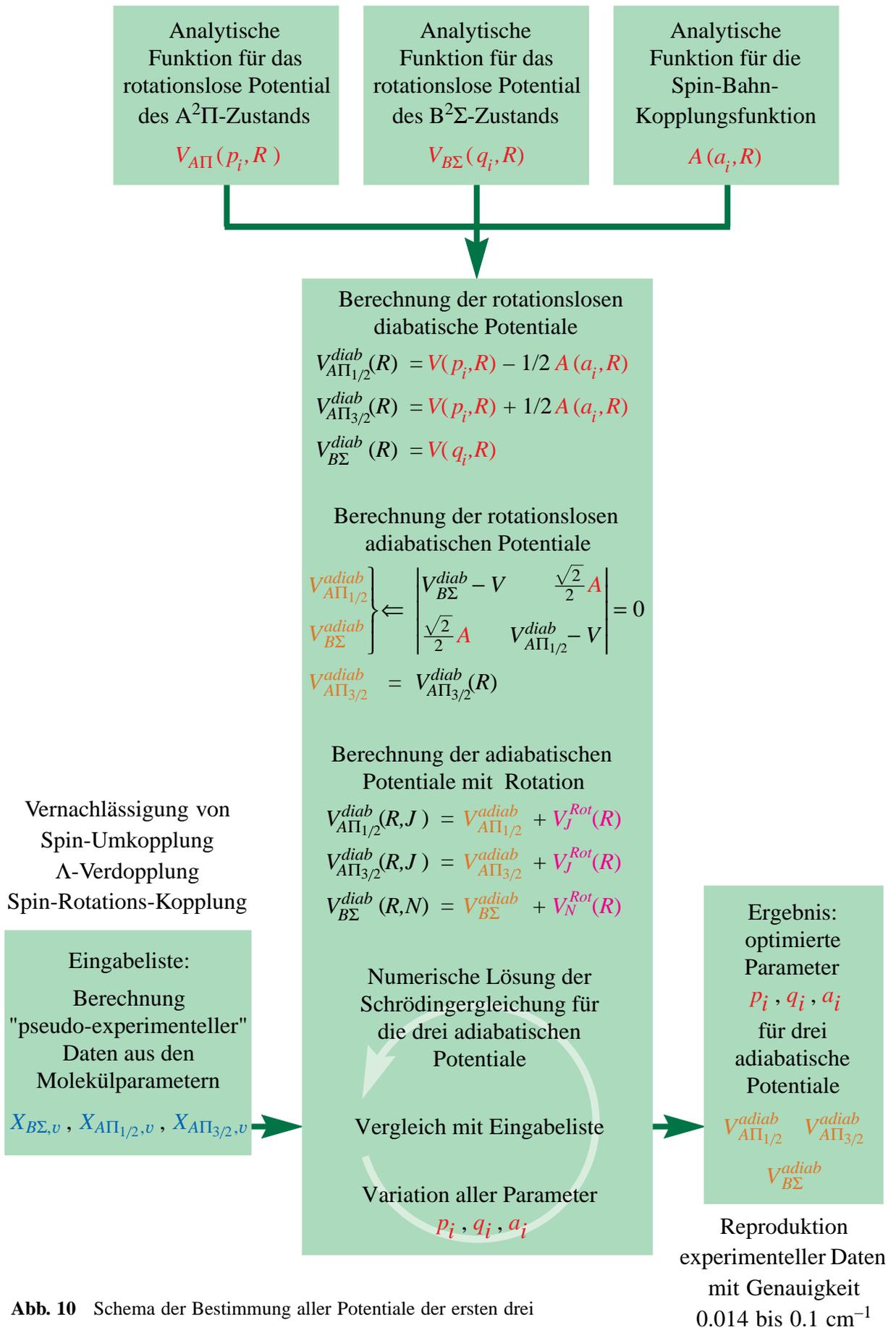
angegeben ( $i$ : Nummer des Eingabedatums,  $N$ : Anzahl der Eingabedaten). Die Einzelanpassungen der früheren Arbeiten über die verschiedenen Alkali-Edelgas-Kombinationen konnten die experimentellen Daten der Eingabeliste gewöhnlich mit einer Restabweichung von  $2 \dots 25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  reproduzieren.

### 3.2.4 Globale Potentialanpassung

In der globalen adiabatischen Berechnung werden die drei Potentiale der angeregten Zustände  $A^2\Pi_{1/2}$ ,  $A^2\Pi_{3/2}$  und  $B^2\Sigma$  gemeinsam bestimmt. Das Schema ist grundsätzlich dasselbe wie für die Einzelanpassung: Der Verlauf jedes zu bestimmenden Potentials wird variiert und die jeweils berechnete Lösung der Schrödingergleichung mit einer experimentellen Liste verglichen, die diesmal Daten aller drei Zustände enthält, die wiederum mittels Glg. 50 bzw. Glg. 51 erstellt wurden. Allerdings werden hier die Parameter dreier analytischer Funktionen variiert, die die drei Ausgangsgrößen  $V_\Sigma$ ,  $V_\Pi$  und  $A(R)$  darstellen. Aus ihnen werden in jeder Iteration die adiabatischen Potentiale nach Glg. 48 berechnet, deren Lösungen der Schrödingergleichung eigentlich zum Vergleich mit den Eingabedaten benutzt werden. Mit den optimierten Funktionen für die Ausgangsgrößen erhält man mit dieser globalen Methode ein recht umfassendes Ergebnis. Von eigentlichem Interesse sind natürlich die adiabatischen Potentiale, da sie als die "direkt" aus experimentellen Daten bestimmbaren Größen als genau angesehen werden können (unter Berücksichtigung der gemachten Vereinfachungen - s. Kap. 3.5). Daneben sind aber auch die diabatischen Potentiale in der Gegenüberstellung insbesondere mit Ergebnissen aus theoretischen Untersuchungen wertvoll. Ergibt sich für sie eine Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen, darf man davon ausgehen, daß auch der ermittelte Verlauf der Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  ein brauchbares Ergebnis darstellt, welche ja durch diabatische und adiabatische Potentiale festgelegt wird.

In der Berechnungsroutine wird in jeder Iteration nach Berechnung der rotationslosen adiabatischen Potentiale wieder für jeden der drei Zustände die Rotationsenergie nach den Glgen. 52 hinzuaddiert, bevor die Schrödingergleichung gelöst wird. Die Dissoziationsgrenzen werden hier für die beiden diabatischen Ausgangspotentiale  $V_\Sigma(R)$  und  $V_\Pi(R)$  auf den Schwerpunkt des atomaren  $4^2P$ -Niveaus festgelegt, dessen absolute Wellenzahl allerdings wieder vom Nullpunkt  $X^2\Sigma$ ,  $v = 0$  abhängt. Die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  wird für  $R \rightarrow \infty$  auf den atomaren Wert fixiert.

Dieses Verfahren wurde erst im Rahmen der vorliegenden Arbeit über KAr entwickelt. Der Anpassungsalgorithmus wurde in ein bestehendes Computerprogramm zur theoretischen Berechnung von spektroskopischen Parameter [15] eingebunden. Mit Abschluß der Implementierung konnte das globale Fit-Verfahren bereits an den Ergebnissen der damals gerade abgeschlossenen Experimente an NaAr [11] getestet werden. Die mittlere Restabweichung  $\delta E$  lag dafür je nach elektronischen Zustand bei ca.  $0.03 \dots 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . In den besten Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (vgl. Kap. 6.3.2) liegt die Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Daten bei  $0.014 \dots 0.025 \text{ cm}^{-1}$ . Insgesamt ist die Anpassungsgüte also etwas geringer als bei der Berechnung einzelner Potentiale.



**Abb. 10** Schema der Bestimmung aller Potentiale der ersten drei angeregten Zustände in einer globalen adiabatischen Anpassung.

### 3.3 Potentialfunktionen

Eine erfolgversprechende Potentialanpassung verlangt die Wahl geeigneter, speziell auf van der Waals-Moleküle zugeschnittener analytischer Funktionen. In den verwendeten Potentialfunktionen findet sich die anziehende van der Waals-Wechselwirkung in der Form von Glg. 2 wieder, wobei man sich auf die ersten drei Summanden beschränkt. Das Vorzeichen der Koeffizienten  $C_{2p}^{(nm)}$  wird durch die relative Lage der eingehenden Nachbarzustände  $E_{n,m}$  bestimmt. Für den Grundzustand haben alle und für die ersten angeregten Zustände die meisten Nachbarzustände höhere Energie, somit erwartet man für alle Parameter  $C_{2p}^{(nm)}$  positives Vorzeichen. Die Wirkung der Anziehung wird durch Abschneidefunktionen auf Kernabstände begrenzt, die größer als die Summe der Kernradien sind. Die genaue Form der abstoßenden Kräfte hingegen sind schwer anzugeben und werden phänomenologisch als Potential in exponentieller Form angesetzt. Im folgenden sind die verwendeten Potentialfunktionen aufgelistet, für genauere Einzelheiten zu den Funktionen sei auf [25] verwiesen.

Eine einfache Potentialfunktion mit wenigen Parametern stellt die Formel von A.J. Thakkar (THK) dar, wobei für van der Waals-Moleküle der Parameter  $q$  meist zu 6 festgelegt wird:

$$V(R) = a_0 \lambda^2 \left( 1 + \sum_{i=1}^n a_i \lambda^i \right), \quad \text{mit: } \lambda = \text{sgn}(q) \left[ 1 - \left( \frac{R_e}{R} \right)^q \right] \quad (54)$$

In früheren Arbeiten lieferte die Tang-Toennies-Funktion (TT) insbesondere für die  $A^2\Pi$ -Zustände gute Ergebnisse [26]:

$$V(R) = A e^{-bR} - \sum_{n \geq 3}^m \left\{ \left[ 1 - \left( \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right) e^{-bR} \right] \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \right\} \quad (55)$$

Die mit HFX bezeichnete Funktion ist ein Hartree-Fock-Dispersions-Potential (HFD) [27], in dem die Abschneidefunktion  $F(R)$  durch Einführung eines variablen Exponenten  $p$  verstärkt wird (HFX( $p = 1$ ) = HFD):

$$V(R) = A e^{(\beta x^2 - \alpha x)} - \left( \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \right) F(x) \quad (56)$$

mit  $x = \frac{R}{R_m}$

$$F(x) = \begin{cases} \exp \left[ - \left( \left( \frac{D}{x} \right)^p - 1 \right)^2 \right] & \text{für } x < D \\ 1 & \text{für } x \geq D \end{cases}$$

Diese Funktionen eignen sich besonders zur Darstellung der  $^2\Sigma$ -Potentiale. Schließlich kennzeichnet das Kürzel MVW eine vierte Potentialfunktion, die aus einem Morse-Potential und einem anziehenden van der Waals-Anteil zusammengesetzt wird. Hier erhalten beide Teile einen gegensinnigen Abschneideterm, so daß um den Kernabstand  $R_c$  gleichermaßen der eine Teil ab- sowie der andere zugeschaltet wird. Dabei soll vorwiegend der abstoßende Teil aber auch noch das Potentialminimum durch den Morse-Term modelliert werden ( $R_c > R_e$ ).

$$V(R) = \left[ D_{e,M} (1 - e^{-\beta(R-R_{e,M})})^2 - D_{e,M} \right] \exp\left(-\frac{R^{12}}{R_c^{12}}\right) + \left( \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{R^{12}}{R_c^{12}}\right) \right] \quad (57)$$

Alle Funktionen liefern in der dargestellten Form Potentialkurven, die für  $R \rightarrow \infty$  gegen Null laufen. Daher erhalten sie einen zusätzlichen additiven Parameter  $V_\infty = V(R = \infty)$ , der die Dissoziationsgrenze des elektronischen Zustands festlegt. Dieser Parameter wird häufig entsprechend den Erläuterungen in den vorangegangenen Kapiteln auf die Werte des diabatischen bzw. adiabatischen Modells fixiert.

### 3.4 Funktionen für A(R)

Für die Globalanpassung benötigt man auch eine geeignete analytische Darstellung der Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$ . Überlegungen zu den zwei Randwerten legen die grobe Abhängigkeit vom Kernabstand fest. Wie schon in Kap. 3.1 ausgeführt, muß der Wert von  $A(R)$  für große  $R$  gegen die atomare Feinstrukturkonstante des Alkali-Atoms  $A_{Alkali}$  gehen, im Falle des KAr also  $A_\infty = A(R = \infty) = A_K = 38.48 \text{ cm}^{-1}$ . Für  $R \rightarrow 0$  scheint es sinnvoll, für  $A(R)$  den Wert einer atomaren Feinstrukturkonstante anzunehmen, die ein aus Alkali- und Edelgas-Atom zusammengesetztes Atom besitzt. Für KAr kann daher die Aufspaltungskonstante des Rubidium-Atoms als Anhaltspunkt dienen:  $A(R = 0) = A_{K+Ar} \approx A_{Rb} \approx 160 \text{ cm}^{-1}$ . Naheliegender für eine erste Parametrisierung der Spin-Bahn-Kopplungsfunktion ist somit eine Exponentialfunktion.

$$A(R) = a \cdot e^{-bR} + A_\infty \quad (58)$$

Auf der anderen Seite lassen sich Hinweise auf den Verlauf von  $A(R)$  in mittleren Kernabstandsbereichen, bei denen das Molekül gebunden ist, aus den spektroskopischen Parametern  $A_v$  und  $A_{Dv}$  gewinnen.  $A_v = \langle v | A(R) | v \rangle$  ist der Mittelwert von  $A(R)$  über die Schwingungsfunktion  $v$  und enthält damit Informationen über  $A(R)$  bei Kernabständen um  $R_e$ , die sich während der Schwingung einstellen. Die Bedeutung von  $A_{Dv}$  wird in einem einfachen klassi-

sehen Bild verdeutlicht: Im Modell eines starren Rotators mit festem Kernabstand  $R_e$  ist die Feinstrukturaufspaltung  $A(R_e)$  unabhängig vom Rotationszustand. Geht man über zum unstarren Rotator, vergrößert sich aufgrund der Zentrifugaldehnung der Gleichgewichtsabstand mit steigender Rotation auf  $R > R_e$ , wodurch sich auch der Wert der Feinstrukturaufspaltung verändert. In einer Entwicklung von  $A(R)$  um  $R_e$

$$A(R) = A(R_e) + \frac{dA}{dR}(R - R_e) + \dots \quad (59)$$

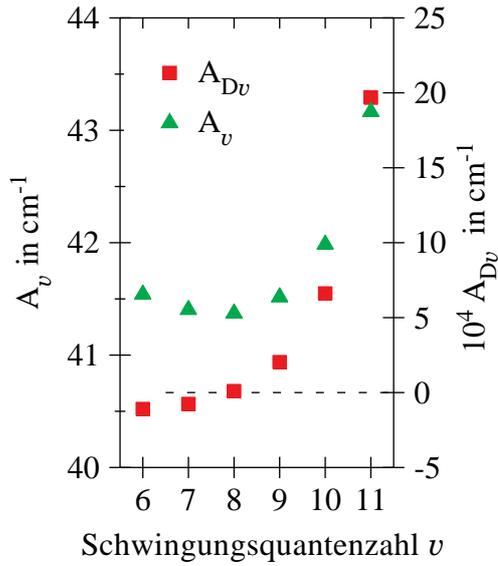
steht dann der zweite Term für die Korrektur von  $A(R_e)$  durch Zentrifugaldehnung. Eine Dehnung erfolgt, bis sich Zentrifugalkraft und elastische Kraft des Potentials die Waage halten. Der daraus resultierende neue Gleichgewichtsabstand läßt sich auf diese Weise klassisch abschätzen mit

$$\frac{R - R_e}{R_e} \approx \frac{\mu \mathbf{J}^2}{k \Theta_e^2} \quad (60)$$

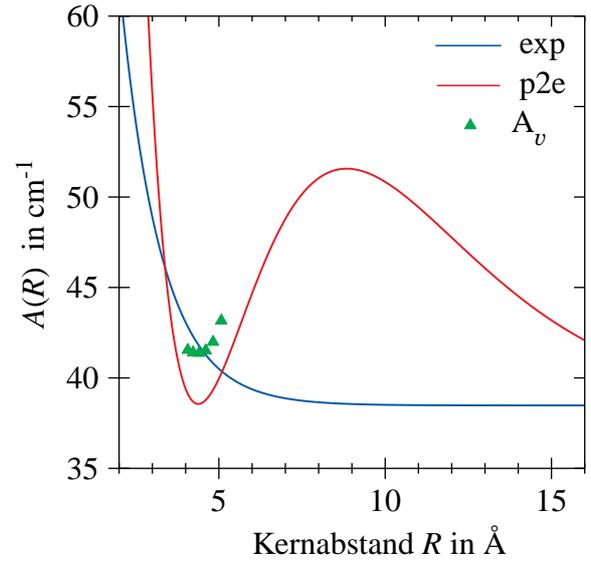
Darin sind  $\mu$  die reduzierte Masse des Moleküls,  $k$  die Kraftkonstante des Potentials und  $\Theta_e$  das Trägheitsmoment des Moleküls bei einem Kernabstand  $R_e$ . Mit dem quantenmechanischen Erwartungswert für den Rotationsdrehimpuls  $\mathbf{J}$  ist der Dehnungskorrekturterm der Spin-Bahn-Konstante proportional zu  $J(J+1)$ , ganz wie der entsprechende Term in Glg. 38. Die Proportionalitätskonstante in diesem Bild ist damit der Parameter  $A_{Dv}$ , der die Änderung von  $A(R)$  am Entwicklungspunkt  $R_e$  beinhaltet. Einen groben Anhaltspunkt über die  $R$ -Abhängigkeit von  $A$  kann man also gewinnen, wenn man den Werten  $A_v = \langle v | A(R) | v \rangle$  den mittleren Kernabstand  $R_v = \langle v | R | v \rangle$  zuordnet und den Parameter  $A_{Dv}$  als Maß für die Ableitung von  $A(R)$  am Kernabstand  $R_v$  ansieht.

Für die Werte der Molekülparameter  $A_v$  und  $A_{Dv}$  von KAr aus [1] ist dieses einfache Bild durchaus stimmig. Innerhalb der beobachteten Schwingungsniveaus  $v = 6 \dots 11$  durchläuft  $A_v$  ein Minimum bei  $v = 8$ , dementsprechend wechselt  $A_{Dv}$  zwischen  $v = 7$  und  $v = 8$  das Vorzeichen von negativen zu positiven Werten (Abb. 11). Das läßt auf einen nicht-monotonen Verlauf von  $A(R)$  schließen. Diese Ergebnisse gehen in einem zweiten Ansatz für die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion ein. Eine ‘‘Delle’’ im exponentiellen  $A(R)$ -Verlauf bei entsprechenden Kernabständen kann auf verschiedene Weise parametrisiert werden. Es wurden einige Funktionen ausprobiert, von denen hier nur eine angegeben werden soll, in der das Minimum durch einen zusätzlichen quadratischen Term nachempfunden wird (diese Funktion wird im folgenden kurz mit ‘‘p2e’’ bezeichnet):

$$A(R) = (a(R - R_0)^2 + a_0) \cdot e^{-bR} + A_\infty \quad (61)$$



**Abb. 11** Molekülparameter  $A_v$  und  $A_{Dv}$  des  $A^2\Pi$ -Zustands von KAr (aus [1]).



**Abb. 12** Vergleich zweier verwendeter  $A(R)$ -Funktionen.

Mit den Werten der Feinstruktur-Molekülparameter  $A_v$  und  $A_{Dv}$  kann außerdem ein geeigneter Start-Verlauf für beide  $A(R)$ -Funktionen für den Beginn der Berechnung festgelegt werden. Dazu wurde versuchsweise anhand des besten bis dahin ermittelten  $A^2\Pi$ -Potentials [1] die  $A(R)$ -Kurve berechnet, die mit den Schwingungswellenfunktionen dieses Potentials die Feinstrukturparameter (vgl. Kap. 2.4)

$$A_v = \langle v | A(R) | v \rangle \quad \text{bzw.} \quad A_{Dv} = 2 \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v | A(R) | v' \rangle \langle v' | B(R) | v \rangle}{G_v - G_{v'}} \quad (62)$$

möglichst gut reproduziert, wobei auch die Randwerte wie beschrieben berücksichtigt wurden. Der in Abb. 12 dargestellte  $A(R)$ -Verlauf der p2e-Funktion ergibt Abweichungen in den Werten von  $A_v$ ,  $v = 6 \dots 11$  von maximal  $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Die resultierende Kurve liegt aber um einiges neben den Punkten  $(\langle v | R | v \rangle, A_v)$ , was bestätigt, daß die geschilderte klassische Näherung nur grobe Anhaltspunkte für die Gestalt von  $A(R)$  geben kann. Darüberhinaus kann  $A(R)$  mit dieser  $A_v$ -Anpassung allenfalls in einem kleinen Kernabstandsbereich festgelegt werden, denn die klassischen Umkehrpunkte in den einfließenden Schwingungsniveaus liegen zwischen 3 und 6 Å. Für eine exaktere Inversion der Parameter  $A_v$  und  $A_{Dv}$  in  $A(R)$  in einem semi-klassischen Verfahren [28] muß der komplette Satz Parameter für alle Schwingungsniveaus bekannt sein.

### 3.5 Genauigkeit der bestimmten Potentiale

Die in den Fit-Schemata (Abb. 9 und Abb. 10) vermerkten Angaben zur Reproduktionsgenauigkeit beziehen sich auf die statistische Streuung der Abweichung von den pseudo-experimentellen Daten und sagen nur etwas über die Güte der Potentialanpassung aus. Der statistische Fehler der Eingabedaten wird mit den Fehlern der Molekülparameter abgeschätzt, mit denen die Eingabedaten ja berechnet werden. Er liegt typischerweise bei  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  (Kap. 3.2.1). Liegt die Restabweichung  $\delta E$  innerhalb dieses Fehlers, sind das bestimmte Potential und der Molekülparameter-Satz im Rahmen der Vernachlässigung aller Außerdiagonaleffekte vollkommen konsistent. Wegen der für die Berechnung der Eingabedaten gemachten Vereinfachungen des Born-Oppenheimer-Modells von Glg. 50 und Glg. 51, ist aber die tatsächliche Genauigkeit jedoch wesentlich geringer. Die zu erwartende Einbuße an Genauigkeit bei der Potentialberechnung soll anhand der  $\Lambda$ -Verdopplung im  $A^2\Pi$ -Zustand von KAR verdeutlicht werden. In der Mitte des experimentell beobachteten Bereichs, in den Schwingungszuständen  $v = 8, 9$ , hat  $p_v$  einen Wert von ca.  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  [1]. Mit moderater Rotationsenergie bei  $J = 10$  ergibt sich eine Größe des Effekts von ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$ , die bei Vernachlässigung der  $\Lambda$ -Verdopplung unterschlagen wird. Ähnliches gilt für die der  $\Lambda$ -Verdopplung entsprechende  $e/f$ -Aufspaltung im  $B^2\Sigma$ -Zustand. Bei vorsichtiger Schätzung muß man also für den gebundenen Teil der berechneten Potentiale eine absolute Genauigkeit von einigen  $\text{cm}^{-1}$  veranschlagen.

Darüberhinaus gibt die mittlere Abweichung  $\delta E$  nur Aufschluß über die Güte des Potentials im Kernabstandsbereich, der durch die experimentellen Daten abgedeckt wird. Der Vergleich einer Anzahl von Anpassungsergebnissen vergleichbarer Güte aus Berechnungen mit verschiedenen Potential- und Spin-Bahn-Funktionen kann als weiterer Anhaltspunkt für die Bewertung der Genauigkeit der berechneten Potentiale herangezogen werden. So bestimmt die Streuung der charakteristischen Gleichgewichtskonstanten  $R_e$ ,  $D_e$  oder der Lage der Dissoziationsgrenze die Unsicherheit der Anpassung im Potentialminimum bzw. den Fehler bei großen Kernabständen. In der Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit (Kap. 6.3.2) wird die Variation der Ergebnisse für jeden Kernabstand registriert, um einen kontinuierlichen Überblick über die Verlässlichkeit der Berechnung für alle Bereiche des Potentials zu gewinnen.

## 4. Experimenteller Aufbau

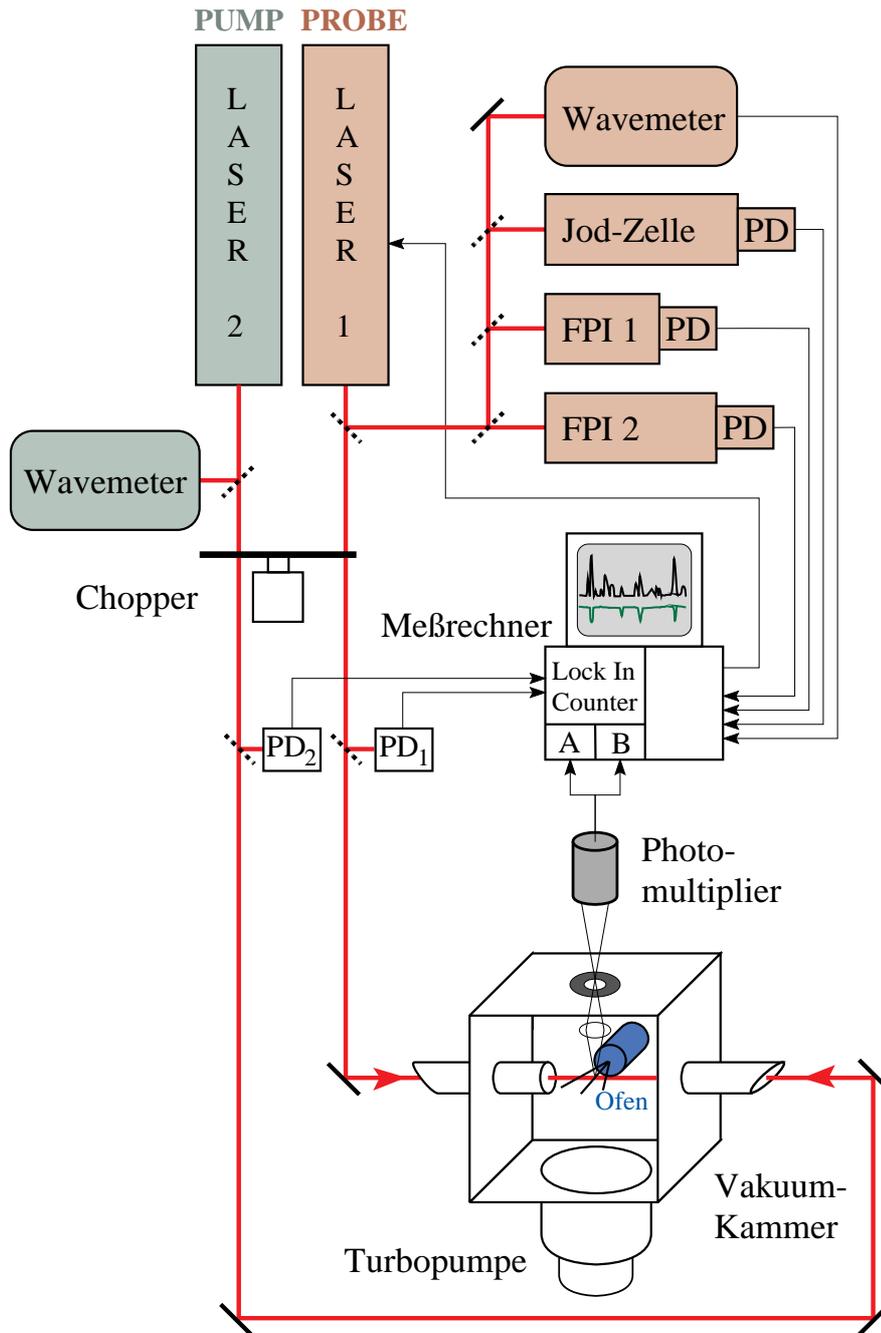
Das Schema in Abb. 13 zeigt die Hauptkomponenten der in den Experimenten verwendeten Apparatur. In einem Ofen wird das Alkali-Metall verdampft und mit dem Edelgas vermischt. Durch einen Überdruck im Ofen tritt das Gemisch durch eine Düse in eine evakuierte Kammer, die das Kernstück der Apparatur bildet. Hier werden die Moleküle durch Laserstrahlung angeregt und die Fluoreszenz des Zerfalls beobachtet. Zur Reduktion der Dopplerverbreiterung kreuzen sich Laserstrahl, Ausbreitungsrichtung der Moleküle und Beobachtungsrichtung paarweise unter rechten Winkeln.

Abb. 13 zeigt den Aufbau für die hauptsächlich durchgeführten Doppelresonanzmessungen, in denen ein zweiter Laser mit fester Wellenlänge gegenläufig zum ersten in die Kammer eingestrahlt wird. Beide Laserstrahlen kreuzen sich im Beobachtungspunkt unter kleinem Winkel (ca. 5 mrad). In einfachen Anregungsexperimenten wird nur eine Laserquelle benötigt. Der zweite, grün markierte Laser mit dem Wavemeter sowie der Chopper mitsamt den zwei dazugehörigen Photodioden für die Lock-In-Meßmethode werden dafür nicht eingesetzt. Im folgenden werden die einzelnen Komponenten dieser Anordnung näher beschrieben.

### 4.1 Molekülproduktion

#### 4.1.1 Überschalldüsenstrahl

Alkali-Edelgas-Moleküle haben geringe Bindungsenergien und dissoziieren schon bei Temperaturen weit unter Raumtemperatur. So muß für eine experimentelle Untersuchung z.B. im Falle der Alkali-Argon-Verbindungen mit einer Potentialtiefe des  $X^2\Sigma$ -Grundzustands von ca.  $40\text{ cm}^{-1}$  die Umgebungstemperatur auf unter 60 K gesenkt werden. Eine in der Molekülspektroskopie gängige Methode, dies zu erreichen, ist die Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls. Dabei expandieren Edelgas- und Alkaliatome aus einem Reservoir mit der Temperatur  $T_0$  und dem Druck  $p_0$  durch eine Düse des Durchmessers  $D$  adiabatisch ins Vakuum der Beobachtungskammer mit dem geringen Restdruck  $p_K$ . Während der Expansion treten Stöße zwischen den Atomen auf. Zum einen werden durch Dreierstöße zwischen zwei Edelgas-Atomen und einem Alkali-Atom die van der Waals-Moleküle gebildet, zum anderen bewirken einfache Zweierstöße eine Umwandlung der ungeordneten translatorischen Bewegung im Reservoir in eine gerichtete Strömung, in der die Geschwindigkeitsvektoren aller Atome und der gebildeten Moleküle nach und nach nahezu gleichen Betrag und gleiche Richtung erhalten. Nach Angleichung der Ausbreitungsvektoren sollten in einigem Abstand hinter der Düse (2...3 mm) dann nur noch wenige Stöße auftreten. Im mitbewegten Bezugssystem ist im



**Abb. 13** Schematische Übersicht über den experimentellen Aufbau. FPI 1: Fabry-Perot-Interferometer, 300 MHz FSR; FPI 2: Fabry-Perot-Interferometer, 1.5 GHz FSR; PD: Photodiode.

Strahl die Relativbewegung der Atome erheblich kleiner als die im Reservoir vor der Düse und die ihr entsprechende Temperatur deutlich gesenkt. Wichtig für diesen Abkühlungsprozeß ist das Erreichen der Überschallgeschwindigkeit an der engsten Stelle der Düse, damit die Flußgeschwindigkeit im divergenten Teil des Strahls weiter steigen kann [29]. Nach einer theoretischen Abschätzung (s. z.B. [8]) hängt die auf diese Weise erreichbare Endtemperatur

der Translation von den Parametern  $T_0$ ,  $p_0$ ,  $D$  und vom verwendeten Gas ab. Unter Annahme einer speziell geformten Laval-Düse ergibt diese Rechnung speziell für Argon

$$T_{End} = \frac{T_0}{1 + 5896 (p_0 D)^{0.8}}, \quad p_0 \text{ in bar, } D \text{ in cm} \quad (63)$$

Die Bedingungen des Überschallstrahls bleiben solange erhalten, bis die Atome und Moleküle an der sogenannten Machscheibe auf das Restgas der Vakuumkammer stoßen. Die Länge der Strecke  $x_M$  bis zu diesem Ort ist vom Verhältnis der Drücke  $p_0/p_K$  und vom Düsendurchmesser  $D$  abhängig:

$$x_M = \frac{2}{3} D \sqrt{\frac{p_0}{p_K}} \quad (64)$$

Die im Bereich der Düse entstehenden Moleküle bleiben also in dem bis zu einer Entfernung  $x_M$  hinter der Düse kalten Strahl gebunden und stehen in diesem Bereich dem Experiment zur Verfügung. Bei den Stößen während der Expansion durch die Düse kann auch innere Energie der Vibration und Rotation der Moleküle auf die gesenkte Translationsenergie übertragen werden. Aufgrund der kurzen Verweilzeit im Stoßbereich ist diese Angleichung jedoch nicht vollständig und führt nicht zu einem thermischen Gleichgewicht. Außerdem sind für Vibration und Rotation die Wirkungsquerschnitte für den Energietransfer in Translationsenergie verschieden, so daß für die Endtemperaturen gilt:

$$T_{trans} < T_{rot} < T_{vib}$$

Die typischen Betriebsparameter bei Experimenten zu den verschiedenen Alkali-Edelgas-Kombinationen, die an der eingesetzten Apparatur über die letzten 20 Jahre durchgeführt wurden, unterscheiden sich je nach Verdampfungstemperatur des verwendeten Alkali-Metalls und Entwicklungsstufe der Apparatur und liegen im Bereich von  $T_0 \approx 300 \dots 800 \text{ °C}$ ,  $p_0 \approx 1.5 \dots 6 \text{ bar}$  und  $D = 50 \dots 150 \text{ }\mu\text{m}$ . Im groben ergibt sich jedoch für alle Betriebsbedingungen nach den Abschätzungen der Glgen. 63 und 64 eine Translationstemperatur von wenigen Kelvin und eine Überschallstrahlänge von einigen Zentimetern. Speziell mit den in dieser Arbeit verwendeten Betriebsparametern (s. Tab. 2) erhält man  $T_{End} \approx 1.5 \text{ K}$  und  $x_M \approx 5 \text{ cm}$ . Daß die theoretische Abschätzung recht gute Übereinstimmung mit den realen Verhältnissen zeigt, wurde exemplarisch für einen Natrium-Argon-Strahl durch Messung der Flußgeschwindigkeit mit Hilfe der Hyperfeinstrukturaufspaltung des Natriums gezeigt [5]. Ebenso wurde für NaAr [7] und NaKr [8] die Rotationstemperatur zu  $T_{rot} \approx 13 \text{ K}$  bzw.  $T_{rot} \approx 16 \text{ K}$  bestimmt.

### 4.1.2 Vakuumkammer

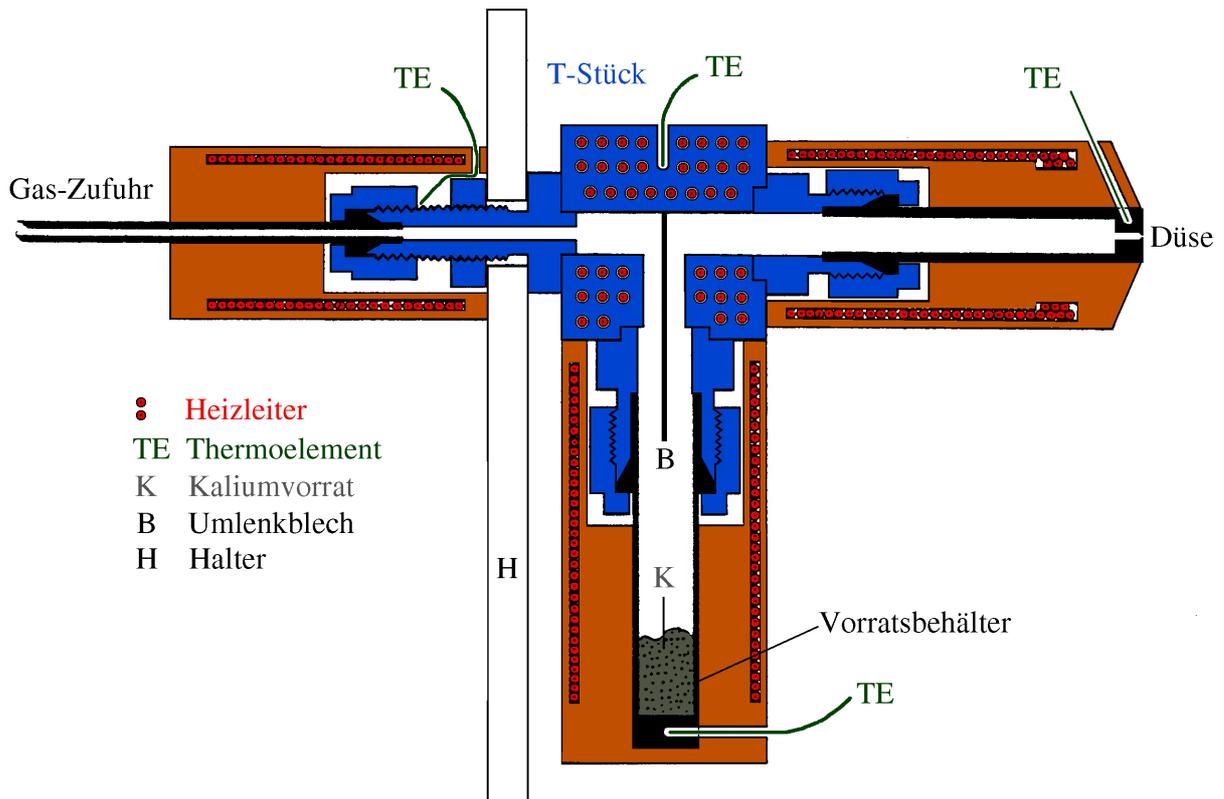
Zur Aufrechterhaltung des Überschallstrahls muß das expandierende Gasgemisch kontinuierlich abgepumpt werden. Dazu werden zwei Turbomolekularpumpen (Balzers TPH 1500) benutzt, denen eine gemeinsame zweistufige Vorpumpe (Balzers Duo 60A) vorgeschaltet ist. Die Nennsaugleistung der Turbopumpen von je 1500 l/s wird durch den Durchmesser des Kammerflanschs und des Absperrventils sowie durch einen Splitterschutz auf eine effektive Leistung von je ca. 600 l/s herabgesetzt, die jedoch ausreicht, um je nach Gasdurchfluß einen Kammerdruck von  $2 \dots 8 \cdot 10^{-3}$  mbar aufrecht zu erhalten. Zur Messung des Enddrucks dient ein Ionivac-Gerät (IM 220) der Firma Leybold.

Um Streulicht von außerhalb der Kammer zu vermeiden, werden in die Ein- und Austrittsrohre, die in Abb. 13 angedeutet sind, im Abstand von 20 bis 30 cm mehrere rußgeschwärzte Blenden unterschiedlichen Durchmessers eingebaut.

### 4.1.3 Kalium-Ofen

Zur Produktion des Kalium-Argon-Dampfgemisches wurde in dieser Arbeit der schon in früheren Experimenten bewährte Ofen in T-Form benutzt [1]. In dieser Anordnung sind Gaszufuhr und Düse horizontal an zwei Enden eines T-Verbindungsstücks montiert, während der Kalium-Vorratsbehälter vertikal von unten an das dritte Ende geschraubt wird (Abb. 14), was ein einfaches Befüllen vor jeder Messung ohne völlige Demontage des Ofens erlaubt. Das einströmende Argon-Gas wird durch ein Blech im T-Stück senkrecht nach unten in den Kalium-Vorratsbehälter umgelenkt, bevor es zur Düse gelangt, um eine optimale Durchmischung zu gewährleisten. Alle vier Elemente - Gas-Zufuhr, T-Stück, Kalium-Behälter und Düse - besitzen ein eigenes Heizelement und einen Temperaturfühler. Mit dem von M. Lau für unsere Arbeitsgruppe entworfenen Heizgerät können die Temperaturen aller vier Teile unabhängig voneinander geregelt werden [11]. Die Anordnung ist von einem gekühlten Kupfergehäuse umgeben, um die Wärmestrahlung zu reduzieren, die in der Nachweisanordnung eine erhöhte Untergrundzählrate bewirken würde. Der gesamte Ofenaufbau ist an eine Vakuumdurchführung der Kammer montiert, die eine Verschiebung der Ofens in allen drei Raumrichtungen von außen ermöglicht.

Typische Betriebsparameter für Ofen und Vakuumkammer sind in Tab. 2 zusammengestellt. Eine Kondensation des Kaliums an jeder Stelle außer im Vorrat kann zu Verstopfungen führen und damit die Molekülstrahlproduktion verhindern. Daher wurde der Ofen zu Beginn jeder Messung sehr langsam aufgeheizt, die angegebenen Endtemperaturen wurden nach ca. 2 bis 3 h erreicht. Darüberhinaus wurde sichergestellt, daß der Kaliumbehälter zu jeder Zeit die



**Abb. 14** Ofenaufbau. An das massive T-Stück, das wegen der Swagelok<sup>®</sup>-Verschraubungen ganz aus Edelstahl besteht, ist der Heizleiter direkt angebracht. Über die anderen Edelstahl-Teile von Gas-Zufuhr, Vorratsbehälter und Düse werden Heizpatronen aus Kupfer gesteckt, in deren Innerem die Heizleiter gewickelt sind. Jedes Segment hat ein eigenes Thermoelement zur Überwachung der Temperaturverteilung der gesamten Anordnung. Der Aufbau ist außer an der Gasdurchführung nur an einer einzigen Stelle durch einen mit Keramik thermisch isolierten Halter mit dem gekühlten Gehäuse verbunden.

niedrigste Temperatur aller Segmente aufwies. Die für Verstopfungen natürlich besonders anfällige Düse bildete stets den heißesten Punkt. Dennoch auftretende Blockierungen sind meist auf Ablagerungen von schwerer verdampfbarem Kaliumoxid und Kaliumhydroxid (vgl. Tab. 2) in der Düse zurückzuführen, deren Bildung trotz aller Vorsichtsmaßnahmen (Ausheizen der Edelstahl-Komponenten, Befüllung des Vorratsbehälters unter einer Argon-Schutzatmosphäre, Argon-Spülung des Ofens während des Zusammenbaus) nie völlig vermieden werden kann. In den durchgeführten Experimenten konnten oftmals leichtere oder noch nicht vollständige Verschlüsse der Düse durch Temperaturerhöhung der Düse auf ca. 560...600°C für 1 bis 2 h bei gleichzeitiger Abkühlung der anderen drei Segmente wieder gelöst werden.

Die eingesetzten V2A-Edelstahl-Düsen wurden aus einem Stück gefertigt. Die Rohlinge wurden in der Institutswerkstatt vorbereitet, die eigentliche Düsenöffnung wurde in einer Werkstatt für Präzisionsmechanik (Fa. Frey, Berlin) hergestellt. Diese Lösung hat sich gegenüber den vorher verwendeten zweiteiligen Düsen, bei denen gekaufte Molybdän-Blenden mit ver-

Ofen-Temperatur		Molekül-Expansion	
Gas-Zufuhr	320 °C	Düsendurchmesser	100 µm
T-Stück	330 °C	Gasdurchfluß	1...2 cm <sup>3</sup> /s
Kaliumvorrat	300 °C	Abstand	2...10 mm
Düse	460 °C	Beobachtungsvolumen - Düse	
Schmelztemperaturen		Argon-Druck	3...4 bar
Kalium	62.3 °C	Restgasdruck in der	
KOH	360 °C	Vakuumkammer	6...8 µbar

**Tab. 2** Typische Betriebsparameter

schiedenen Bohrungsdurchmessern in einen Edelstahlhalter eingequetscht wurden und häufiger Dichtigkeitsprobleme an der Verbindungsstellen auftraten, bestens bewährt. Der Düsendurchmesser von 100 µm hat sich in den zahlreichen Versuchsreihen als günstig erwiesen und wurde hier nicht variiert.

Zur Überwachung des Molekülstrahls wurde in dieser Arbeit stets noch ein zusätzlicher Diodenlaser benutzt, der in der schematischen Abb. 13 nicht gezeigt ist. Seine Wellenlänge war fest auf eine der Kalium-D-Linien eingestellt und konnte mit Hilfe eines drehbaren Spiegels bei Bedarf in die Vakuumkammer eingeschwenkt werden. Vor allem beim Hochfahren der Apparatur konnte damit zuallererst der Kaliumausstoß in die Kammer und die Molekülstrahlage registriert werden. Mit einem schmalen Scan über die Kalium-D-Linien konnten darüberhinaus bei Beginn wie auch während des Betriebes Rückschlüsse auf die Kondition des Molekülstrahls gezogen werden. Als Kriterium für einen "guten" Überschallstrahl wurde die Auflösung der Kalium-Hyperfeinstruktur des Grundzustandes zugrundegelegt. Nicht zuletzt konnten mit diesem Laser sich abzeichnende Düsenverstopfungen oder ein zur Neige gehender Kaliumvorrat schnell erkannt werden.

## 4.2 Nachweisordnung

Die Nachweisoptik, mit der das Fluoreszenzlicht der Moleküle nach Lasenanregung eingefangen wird, besteht aus einem Foto-Objektiv mit einer Brennweite von 58 mm und einer numerischen Apertur von 0.26, einer Irisblende und einem Photomultiplier (RCA C31034). Der Wechselwirkungspunkt der Lasenanregung wird mit dem Objektiv auf die Blende abgebildet. Mit dem von 3 mm bis 12 mm einstellbaren Öffnungsdurchmesser der Blende kann der Durchmesser des Beobachtungsvolumens zwischen ca. 1...4 mm variiert werden. Eine Ver-

größerung des Beobachtungsvolumens bedeutet eine höhere gemessene Intensität, aber auch eine erhöhte Dopplerverbreiterung der Moleküllinien, da mehr Geschwindigkeitsklassen detektiert werden. Für die Dopplerbreite ist wegen der starken Divergenz des Molekülstrahls auch der Abstand der Düse zum Wechselwirkungspunkt maßgeblich. Für hochauflösende Absorptionmessungen beträgt der Abstand üblicherweise ca. 8...10 mm und es wird nahezu der minimale Blendendurchmesser gewählt. Für die Doppelresonanz-Experimente hat sich die Kombination eines Blendendurchmessers von 5...7 mm mit einem Abstand der Düse zum Wechselwirkungspunkt von nur wenigen Millimetern bewährt.

Zwischen Irisblende und Photomultiplier wird in der Regel ein Interferenzfilter eingesetzt, der auf die Fluoreszenzwellenlänge angepaßt ist und unerwünschtes Licht wie die Wärmestrahlung des Ofens oder Streulicht des anregenden Lasers unterdrücken soll. Außerdem kann man mit sehr schmalbandigen Filtern die zum Photomultiplier hindurchtretende Intensität der atomaren Kalium-Resonanzfluoreszenz der D-Linien reduzieren. Bei einer Anregung des  $A^2\Pi$ -Zustands hat man aufgrund der breiten spektralen Verteilung der molekularen Fluoreszenz größeren Spielraum in der Wahl des Filters, für einen  $B^2\Sigma$ -Übergang hat die Fluoreszenz eine erheblich geringere spektrale Breite und liegt im wesentlichen in der Anregungsfrequenz. Aus dem Potentialbild (Abb. 2) liest man ab, daß die  $B^2\Sigma$ -Übergänge ausgehend von  $X^2\Sigma, v = 0$  etwas kürzere Wellenlänge als die atomare  $D_2$ -Linie haben. Daher wurde zunächst ein Filter mit einer Zentralwellenlänge  $\lambda_c = 765.2$  nm und einer Halbwertsbreite von  $\Delta\lambda_{FWHM} = 2.1$  nm eingesetzt. Die besten Ergebnisse in den Doppelresonanz-Experimenten wurden allerdings mit einem Interferenzfilter mit  $\lambda_c = 770.5$  nm und  $\Delta\lambda_{FWHM} = 2$  nm erreicht, was darauf hindeutet, daß der  $B^2\Sigma$ -Zerfall vorwiegend in höhere Schwingungsniveaus des Grundzustands erfolgt (vgl. Ergebnisse zu den Franck-Condon-Faktoren in Kap. 6.3.2). Speziell für die einzelnen Scans im  $A^2\Pi$ -Absorptionsspektrum, anhand derer der zweite Laser auf die Pump-Übergänge abgestimmt wurde (s. Kap. 5.), kam ein Filter mit  $\lambda_c = 782.3$  nm und einer Halbwertsbreite von 20 nm zum Einsatz. Für die Aufnahme des Anregungsspektrums zwischen  $13033$   $\text{cm}^{-1}$  und  $13045$   $\text{cm}^{-1}$  wurde neben den beiden genannten zusätzlich ein Interferenzfilter mit  $\lambda_c = 776.2$  nm und  $\Delta\lambda_{FWHM} = 11.4$  nm verwendet.

Der Photomultiplier ist zur Senkung der Dunkelzählrate mit einer Peltierkühlung versehen, die Arbeitstemperaturen von  $-40^\circ\text{C}$  ermöglicht. Die gezählten Pulse gelangen über einen Vorverstärker und einen Diskriminator in den Zähler, der digital vom Meßprogramm ausgelesen wird.

### 4.3 Lasersysteme

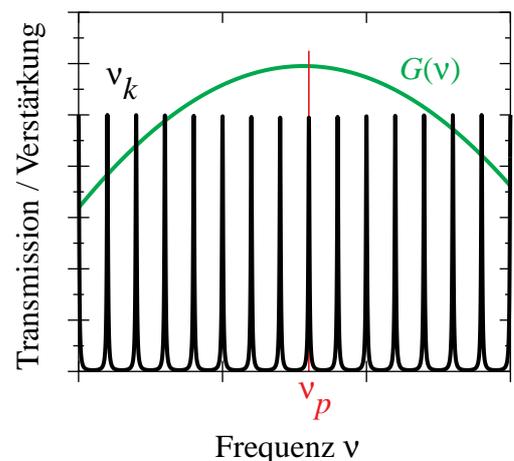
Für die Absorptionsmessungen im Bereich zwischen  $13033\text{ cm}^{-1}$  und  $13045\text{ cm}^{-1}$  wurde in dieser Arbeit ein linearer Farbstoff-Laser des Typs Coherent 599-21 mit dem Farbstoff LD700 verwendet, der von einem Krypton-Ionenlaser der Firma Spectra-Physics (Modell 171-01) gepumpt wurde. Bei einer Pumpleistung von 3.6 Watt wurde eine Ausgangsleistung von 100...120 mW erreicht, die Linienbreite liegt nach Herstellerangaben bei 1 MHz.

In den Doppelresonanz-Experimenten wurden als Pump- und Abfrage-Laser Halbleiterdiodensysteme eingesetzt. Der Aufbau der Laserköpfe und die Steuergeräte waren für beide Laser nahezu identisch und wurden in unserer Arbeitsgruppe entwickelt. Auch der erwähnte dritte Diodenlaser zur Kontrolle des Molekülstrahls war im wesentlichen baugleich mit den beiden anderen Lasern. Aufbau und Steuerung dieser Systeme werden im folgenden Kapitel genauer beschrieben.

#### 4.3.1 Diodenlaser

In Halbleiter-Laserdioden erfolgt die Aussendung von Strahlung durch Rekombination von Elektron-Loch-Paaren an einem pn-Übergang (s. z.B. [35]). Diese wird zwischen den Endflächen des Halbleiterkristalls, die den Fabry-Perot-Resonator bilden, verstärkt. Die für einen Laser notwendige Besetzungsinversion wird erzeugt durch Anlegen einer Spannung in Durchlaßrichtung von der Größe, die dem energetischen Abstand von Valenz- und Leitungsband (*band gap*) des verwendeten Halbleiters entspricht. Dadurch wird der Potentialwall des pn-Übergangs fast vollständig abgesenkt und es können mit einem Injektionsstrom Löcher aus der p- und Elektronen aus der n-Region in die Verarmungszone getrieben werden, die dann dort spontan rekombinieren. Ab einem bestimmten Schwellenstrom  $I_S$  wird eine Besetzungsinversion permanent aufrechterhalten und eine Verstärkung der Rekombinationsstrahlung durch induzierte Emission ermöglicht. Oberhalb von  $I_S$  ist die Strahlungsintensität direkt proportional zum Betriebsstrom  $I_B$ . Die Frequenz der Strahlung ist grob durch den Bandabstand des verwendeten Halbleiters gegeben. Im infraroten Spektralbereich können kommerzielle Laserdioden aus AlGaAs/GaAs-Verbindungen verwendet werden. Die Bandlücke des reinen GaAs-Kristalls beträgt  $E_{gap}(\text{GaAs}) = 1.424\text{ eV}$ . In der ternären Verbindung  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  wächst der Bandabstand mit dem Grad  $x$  der Zumischung von Aluminium. Ebenso verringert sich der Brechungsindex  $n$  mit steigendem  $x$ . In Heterostruktur-Kristallen werden bei der Herstellung Lagen verschiedener Zusammensetzungen  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  übereinandergeschichtet. Dadurch wird eine Mulde in der räumlichen Bandstruktur erreicht, so daß Rekombination nur in einer einzelnen dünnen Schicht stattfinden kann (*carrier confinement*). Gleichzeitig wird die entstehende Strahlung durch den Sprung des Brechungsindex an den Grenzflächen der

Schicht reflektiert und geleitet (*index guiding*). Durch eine weitere Begrenzung dieser Art auch in lateraler Richtung bildet die laseraktive Zone einen Streifen (*stripe-geometry laser*). Die typischen Abmessungen der aktiven Schicht liegen dann bei  $300\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 0.2\ \mu\text{m}$ . Durch diese Maßnahmen wird der Schwellenstrom  $I_S$  drastisch reduziert und ein kontinuierlicher Laserbetrieb bei Zimmertemperatur erst ermöglicht. Als aktives Medium kommen alle Verbindungen  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  mit einem Aluminium-Anteil bis zu 45% in Frage. Bei höherer Zumischung  $x$  wird  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  zu einem indirekten Halbleiter und ist für Lasertätigkeit ungeeignet. Mit den entsprechenden Bandabstandsenergien  $E_{gap}(\text{GaAs}) = 1.424\ \text{eV}$  und  $E_{gap}(\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}) = 1.985\ \text{eV}$  stehen somit im Prinzip alle Wellenlängen zwischen  $\lambda_{gap}(\text{GaAs}) = 872\ \text{nm}$  und  $\lambda_{gap}(\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}) = 625\ \text{nm}$  zur Verfügung. Die hier eingesetzten sogenannten *multiple quantum well* (MQW) - Laserdioden mit einer Zentralwellenlänge von  $785\ \text{nm}$  haben allerdings eine noch etwas kompliziertere Struktur. In diesen Dioden gibt es mehrere laseraktiven Streifen, deren Schichtdicke auf jeweils nur 2 bis 30 nm begrenzt wird. Im Energiediagramm entstehen dadurch im Leitungs- wie auch im Valenzband schmale Potentialkästen, in denen sich diskrete Energieniveaus für Elektronen bzw. Löcher ausbilden, da die Schichtdicke in den Bereich der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen kommt. Bei einer Rekombination findet ein Übergang zwischen diesen diskreten Niveaus statt und das Photon erhält eine Energie, die zwischen dem Bandabstand des aktiven und des begrenzenden Materials liegt. Der Vorteil der MQW-Dioden liegt in einer weiteren Absenkung des Schwellenstroms  $I_S$  und in der Reduktion seiner Temperaturabhängigkeit. Dadurch werden Ausgangsleistungen von bis zu 100 mW im Dauerbetrieb bei Zimmertemperatur erreicht. Während die transversale Grundmode durch die kleinen Abmessungen der aktiven Zone der Streifenlaser gegeben ist, emittiert die Laserdiode in der Regel in mehreren longitudinalen Moden. An der Laserschwelle haben alle Moden vergleichbare Intensität, mit Erhöhung des Betriebsstroms aber bildet sich meist schnell eine Hauptmode aus und die Nebenmoden werden unterdrückt. Bei normalem Betrieb der Diode mit Betriebströmen entsprechend der spezifizierten Ausgangsleistung liegt das Intensitätsverhältnis von Haupt- zu Nebenmoden bei mindestens 100 [36] [3], so daß die Strahlung als Monomode-Emission angesehen werden kann. Die emittierende Hauptmode resultiert aus der Lage des Verstärkungsprofils  $G(\nu)$  des Kristalls relativ zu den Eigenfrequenzen der Resonatormoden  $\nu_k = kc/2nL$  ( $k$ : Ordnung,  $n$ : Brechungs-



**Abb. 15** Resonatormoden  $\nu_k$  und Verstärkungsprofil  $G(\nu)$  der Laserdiode. Die Mode  $\nu_p$  schwingt an.

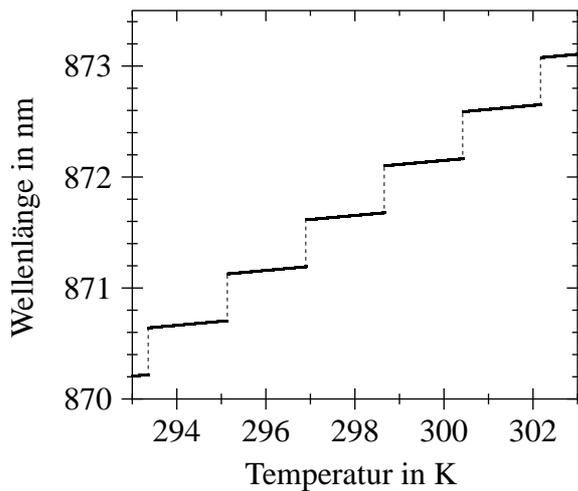
index,  $L$ : Resonatorlänge = Länge des Kristalls). Als Mode mit der höchsten Verstärkung schwingt die Eigenfrequenz  $\nu_p$  an, die dem Maximum  $G(\nu_{max})$  des Verstärkungsprofils am nächsten ist (Abb. 15) und bestimmt so die Ausgangsfrequenz des Lasers. Die Lage des Maximums hängt ab von den Besetzungswahrscheinlichkeiten des Valenz- und des Leitungsbandes für Elektronen  $f_V(E)$ ,  $f_L(E)$  bzw. für Löcher  $1 - f_V(E)$ ,  $1 - f_L(E)$ . Das Verstärkungsprofil ist proportional zur Besetzungsinversion  $I(\nu, f_V, f_L)$ , die sich durch diese Besetzungswahrscheinlichkeiten angeben läßt. Es gilt

$$G \sim I = f_L(1 - f_V) - f_V(1 - f_L) \quad (65)$$

Eine Möglichkeit zur Durchstimmung der Frequenz der Laserdiode ist eine Änderung der Temperatur. Der Bandabstand im Halbleiter verringert sich mit steigender Temperatur [36]:

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (66)$$

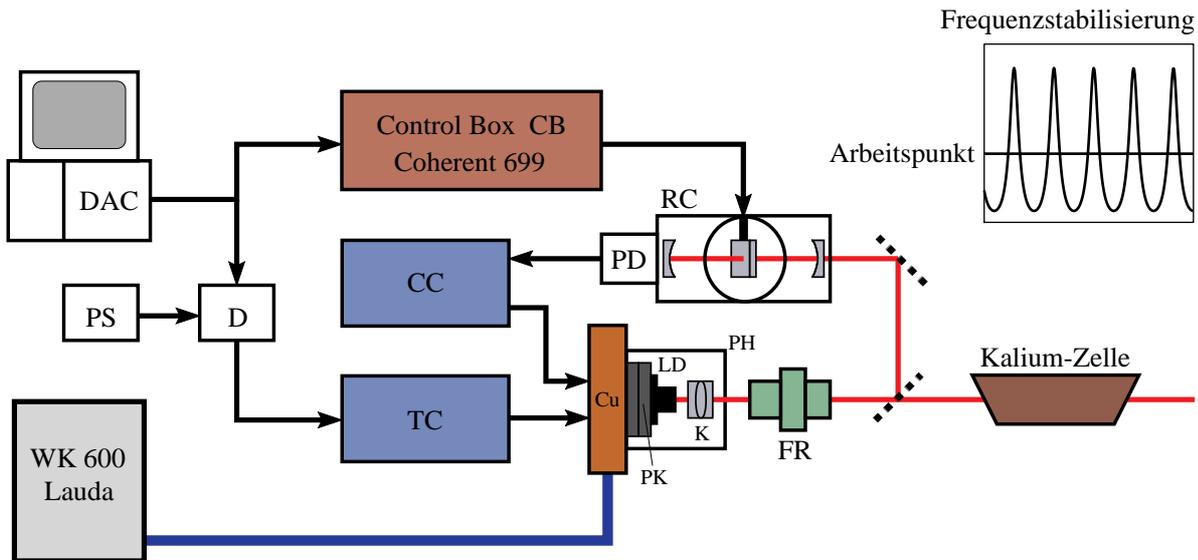
Die Konstanten  $E_{gap}(0)$ ,  $\alpha$ , und  $\beta$  sind materialabhängig (GaAs:  $E_{gap}(0) = 1.519$  eV,  $\alpha = 5.405 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\beta = 204 \text{ K}$ ). Auch wenn die Laserfrequenz nicht genau der Bandabstandsenergie entspricht, kann die Abhängigkeit der Maximumsfrequenz  $\nu_{max}(T)$  des Verstärkungsprofils von der Temperatur als identisch zu der des Bandabstandes angesehen werden [36]. Bei Temperaturänderung verschiebt sich also das Verstärkungsprofil entlang der Frequenzachse. Nach genügend großer Änderung liegt dann eine andere Mode im Maximum von  $G(\nu)$  und der Laser springt auf die zugehörige Frequenz um (*mode hop*). Zwar verschieben sich bei Temperaturänderung auch die Resonatormoden  $\nu_k(T)$  in der Frequenz, da die Resonatorlänge sowie der Brechungsindex  $n = n(T)$  ebenfalls temperaturabhängig sind, jedoch haben die Änderungen  $d\nu_k/dT$  und  $d\nu_{max}/dT$  verschiedene Größe. Daraus ergibt sich eine typische Modenkennlinie einer Laserdiode, wie sie in Abb. 16 prinzipiell nach einer theoretischen Berechnung für GaAs dargestellt ist. Ein kontinuierliches Durchstimmen allein durch Temperaturänderung ist nur in den Bereichen zwischen den Modensprüngen möglich. In der Realität haben diese Modenkarten aufgrund von Fertigungstoleranzen nicht so regelmäßige Strukturen wie in der idealisierten Darstellung in Abb. 16 und sind für jede einzelne Laserdiode etwas verschieden. Dies ermöglicht aber, durch Anschaffung mehrerer Dioden gleichen Typs den gesamten Wellenlängenbereich mit kontinuierlich abstimmbaren Abschnitten zu überdecken. Allerdings ist die lückenlose Aufnahme eines Spektrums über einen größeren Wellenzahlbereich durch häufigeren Diodenwechsel weit aufwendiger als bei Einsatz lückenlos kontinuierlicher Lasersysteme wie Farbstofflasern. Halbleiterdioden-Lasersysteme mit größerem kontinuierlichen Durchstimmbereich werden durch die Kopplung an externe, verstellbare Resonatoren realisiert, etwa über ein externes Gitter in Aufbauten der Littrow- oder Littman-



**Abb. 16** Modellierte Modenkarte für eine GaAs-Laserdiode. Die stärker gezeichneten durchgezogenen Bereiche stellen die kontinuierlich durchstimmbaren Wellenlängenabschnitte dar, dazwischen finden Modensprünge statt (gestrichelt). Die Wellenlängenänderung bei einem Modensprung entspricht dem Modenabstand des Laser-Resonators und beträgt in diesem Modell mit  $L = 250 \mu\text{m}$  ca.  $0.4 \text{ nm}$ . Theoretische Berechnung nach [36].

Anordnung. Mit diesen Systemen erreicht man eine simultane Verschiebung von Verstärkungsprofil und Resonatormoden, wodurch Modensprünge verhindert werden. Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Anordnung besaß zwar keine solche direkte optische Rückkopplung, allerdings wurde die Frequenz der freilaufenden Laserdiode mit dem Signal eines konfokalen Fabry-Perot-Interferometers stabilisiert (Abb. 17). Auch wenn ein Mehraufwand durch Modensprünge und Diodenwechsel in Kauf genommen werden muß, zeichnet sich das System durch einfache Handhabung und hohe Zuverlässigkeit aus und hat sich schon in früheren Arbeiten bewährt.

Im verwendeten Aufbau wird die Laserfrequenz entsprechend der vorangegangenen Ausführungen über die Temperatur kontrolliert. Größere Änderungen der Umgebungstemperatur der Diode erreicht man direkt über die Temperatursteuerung TC. Kleine Änderungen und vor allem auch die Frequenzstabilisierung werden mittels Ohmscher Heizleistung über den Betriebsstrom  $I_B$  vorgenommen, der vom Stromtreiber CC gesteuert wird. Die beiden Geräte TC und CC wurden von M. Lau entwickelt [34]. Die Temperatursteuerung regelt die Temperatur der Laserdiode mittels einer zweistufigen Peltier-Kaskade im Laserkopf, an deren kalter Seite der Diodenhalter angebracht ist. Sie ist mit der warmen Seite auf einen Kupferblock montiert, der zur Abführung der entnommenen Wärme an einen Kühlkreislauf angeschlossen ist. Standardmäßig ist die Kühlung so konzipiert, daß bei Durchfluß des Laborkühlwassers mit ca.  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  die Temperatur der Laserdiode zwischen  $-40 \dots +40 \text{ }^\circ\text{C}$  bis auf  $5 \text{ mK}$  stabilisiert werden kann. Mit einer minimalen Temperatur von  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  konnten aber mit den verfügbaren Laserdioden die erforderlichen Wellenlängen für die  $B^2\Sigma$ -Anregung nicht erreicht werden. Für Kalium geeignete kommerziell erhältliche Laserdioden besitzen bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  typischerweise eine Zentralwellenlänge zwischen  $782$  und  $785 \text{ nm}$ . Um mit ihnen Wellenlängen bis zu  $765 \text{ nm}$  erreichen zu können, ist bei einer mittleren Wellenlängenänderung von  $0.25 \text{ nm/K}$  eine Temperatur von ca.  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  notwendig. Der Einbau leistungsfähigerer Peltierelemente in den Laserkopf hätte die Anpassung des Steuergerätes erforderlich gemacht. Einfacher war es,



**Abb. 17** Aufbau des Diodenlasersystems. LD: Laserdiode, K: Kollimator, PK: Peltier-Kaskade, Cu: Kupferblock, PH: Plexiglas-Haube, FR Faraday-Rotator, CC: Stromregelung, TC: Temperatursteuerung, D: Spannungsteiler, PS: stabilisiertes Netzteil, DAC: DA-Wandler der Meßelektronik, RC: temperaturstabilisiertes, konfokales Fabry-Perot-Interferometer (Reference Cavity), PD: Photodiode, WK600: Umwälzthermostat der Firma Lauda, Control Box: Steuergerät eines Farbstofflasers des Typs 699 der Firma Coherent. Im Diagramm rechts oben ist die Transmission des Interferometers RC und die Lage des Referenzpunktes der elektronischen Steuerung dargestellt.

die Temperatur des Kupferblocks herabzusetzen. Dazu wurde ein Durchlaufkühler (WK600) der Firma Lauda eingesetzt, der mit Ethanol als Kühlmittel die warme Seite der Peltier-Kaskade auf ca.  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  festsetzte. In den Experimenten wurde damit die Laserdiode bis auf  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt.

Für diese Arbeit wurden drei neue Laserköpfe nach der Vorlage aus der Diplomarbeit von M. Lau [34] hergestellt, die aber in einigen Punkten überarbeitet wurde. So wird ein neuer Kollimator (Schäfer&Kirchhoff SK 9650 T5, Brennweite 5 mm) verwendet, der eine größere numerische Apertur ( $NA = 0.5$ ) besitzt als das Vorgängermodell. Dies machte die Konstruktion einer neuen Haltervorrichtung notwendig. Eine veränderte Anordnung des neuen Halters im Laserkopf vereinfacht zusätzlich die Justierung des Kollimators. Durch Fertigung neuer Diodenhalter bzw. Adapterstücke können nun wahlweise Dioden in 5.6 mm oder 9 mm-Gehäusen aufgenommen werden. In den neuen Laserköpfen ist eine kontinuierliche Stickstoffspülung vorgesehen, um die Laserdiode vor Kondenswasser und Eisbildung zu schützen. Zusätzlich wurden Trockenperlen in die Plexiglas-Haube gegeben, die jedoch mehr zur Überwachung der Funktion der Stickstoffspülung anhand ihrer Farbänderung bei Aufnahme von Feuchtigkeit verwendet wurden.

Das Prinzip der Frequenzsteuerung ist dasselbe wie in den Coherent Farbstofflasern. Tatsächlich wurden auch die temperaturstabilisierten konfokalen Fabry-Perot-Interferometer RC (reference cavity) und Steuergeräte CB (control box) vorhandener Lasersysteme benutzt (Abb. 17). Das Transmissionssignal des Referenz-Interferometers RC wird vom Stromtreiber ausgewertet. Der Arbeitspunkt der Regelelektronik liegt im linearen Bereich der Flanke eines Maximums. Die Stabilisierung erfolgt, indem die Transmissionsintensität über den Betriebsstrom  $I_B$  konstant gehalten wird. Zum Durchstimmen des Lasers wird die Spannungsrampe des Meßrechners an den externen Eingang des Steuergerätes CB gegeben, die entsprechend die optische Weglänge im Referenz-Interferometer durch Drehen einer kleinen Glasplatte verändert. Dadurch bewegen sich die Transmissionsmaxima des Referenz-Interferometer entlang der Frequenzachse und die Laserfrequenz wird durch die Stabilisierung auf den Arbeitspunkt mitgeführt. Mit einer Spannungsrampe von  $-5 \dots +5$  V wird der gesamte am Steuergerät CB eingestellte Scanbereich durchfahren, der maximal  $1 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Da aber mit den verwendeten Laserdioden der zum Durchfahren von  $1 \text{ cm}^{-1}$  notwendige Stromhub  $\Delta I_B$  größer ist als der maximale Hub der Regelelektronik, wird der Stromtreiber durch eine leichte Temperaturänderung ( $\Delta T \approx 1 \text{ K}$ ) durch den Temperatur-Controller unterstützt. Dazu wird die Spannungsrampe des DA-Wandlers invertiert und abgeschwächt in den externen Eingang der Temperatursteuerung geleitet. Der Stromhub  $\Delta I_B$  während des Scans wird dadurch herabgesetzt. Darüberhinaus kann bei günstiger Wahl von  $\Delta T$  die Ausgangsleistung des Lasers im Gegensatz zu einem reinen Strom-Scan nahezu konstant gehalten werden. Die Stabilisierung des Lasers wird durch die kleine und langsame Veränderung der Umgebungstemperatur nicht beeinträchtigt.

Optische Rückkopplungen, die durch Elemente des Strahlengangs und insbesondere durch die Spiegel des Referenz-Interferometers entstehen, stören den freilaufenden Betrieb der Laserdiode. Daher wurden beide Diodenlaser mit optischen Isolatoren vor zurückgeworfener Strahlung geschützt. Die dazu verwendeten mehrstufigen Faraday-Rotatoren FR (Abb. 17) der Firmen Gsänger (Typ DL1) und Polytec (Typ 716) besitzen ein Sperrvermögen von 60 dB.

Es wurden Laserdioden-Typen zahlreicher Hersteller ausprobiert. Hauptsächlich kamen aber die Typen HL7852G (Hitachi) und DL 7140 001 (Sanyo) zum Einsatz. Um die für die maximalen Ausgangsleistungen von 50 mW (HL 7852) bzw. 80 mW (DL 7140-001) notwendigen Betriebsströme zu erreichen, mußte die Leistung der vorhandenen Stromtreiber CC erhöht werden. Mit den von M. Lau vorgenommenen Modifikationen seiner Konstruktion aus der Arbeit [34] können diese Geräte nun einen maximalen Strom von 200 mA liefern.

Anhand des Signals des Interferometers FPI1 kann die Linienbreite des Diodenlasers ermittelt werden, da sie größer ist als die Breite der Transmissionsmarken. Sie betrug für die eingesetzten Laserdioden ca. 18 MHz (Hitachi HL 7852) bzw. ca. 13 MHz (Sanyo DL 7140-001).

### 4.3.2 Kalium-Zellen

Für einen Meßscan werden im Lasersystem Strom und Temperatur so abgestimmt, daß sich der Laser inmitten eines monotonen Ausschnitts der Modenkarte befindet. Mithilfe der Signale der Interferometer FPI1 und FPI2 im Frequenzkontrollzweig des experimentellen Aufbaus (Abb. 13) wird sichergestellt, daß über den gesamten Durchlauf sprungfrei stets nur eine Hauptmode aktiv ist. Wie aber im letzten Kapitel ausgeführt, können dennoch longitudinale Nebenmoden auftreten, die aufgrund der wesentlich geringeren Intensität im Transmissionsspektrum der Fabry-Perot-Interferometer nicht auszumachen sind. Wenn diese Nebenmoden während des Durchstimmens des Lasers aber zufällig eine der atomare Kalium-D-Linien treffen, erzeugen sie aufgrund der sehr viel höheren Dichte an Kalium-Atomen gegenüber der Moleküldichte ein Fluoreszenzsignal, dessen Intensität größer sein kann als die der KAr-Moleküllinien. Gerade bei der Untersuchung des  $B^2\Sigma$ -Zustands, bei der die Detektion im Bereich der Kalium-Resonanz liegt (vgl. Kap. 4.2), können Moleküllinien dadurch sogar überdeckt werden. Dieses Problem zeigte sich schon in der früheren Arbeit [3] über den  $B^2\Sigma$ -Zustand des KAr. Abhilfe schaffen mit Kalium gefüllte Zellen im Strahlengang des Pump- wie auch des Proben-Lasers. Diese Zellen wurden unter einer Argon-Atmosphäre mit Kalium befüllt, danach evakuiert und wiederum teilweise mit Argon geflutet (70...700mbar), um eine Oxidation des Kalium zu vermeiden. Die Zellen werden dann in der Mitte auf ca. 200 °C geheizt, um den Dampfdruck des Kaliums auf einen geeigneten Wert zu erhöhen. Um die Eintritts- und Austrittsfenster vor Kalium-Kondensation zu schützen, werden die Stellen vor den Fenstern der Zelle gekühlt.

Die Kalium-Zellen wurden nicht für jede Messung neu befüllt, jedoch wurde ihre Funktion vor jeder Messung in der Aufheizphase der Molekülstrahlapparatur überprüft, wenn der dritte Laser, der dann zur Überwachung der Molekülproduktion gerade auf die Kalium-Atomlinie abgestimmt war, in den Strahlengang eingeschwenkt war. Mit den gewählten Betriebsbedingungen der Zellen wurde die Transmission auf 2...3 Promille herabgesetzt. Auf die gleiche Weise werden so während der Messungen eventuell resonante Nebenmoden von Pump- und Proben-Laser absorbiert, bevor sie die Kammer erreichen, und können so die Messung nicht mehr stören.

### 4.3.3 Frequenzbestimmung

Um jedem Meßpunkt im aufgenommenen Spektrum eine Wellenzahl mit der erforderlichen Genauigkeit zuordnen zu können, wird für den durchgestimmten Laser eine Analyse-Aufbau verwendet, der aus mehreren Komponenten besteht (in Abb. 13 rot markiert).

Mit dem Wavemeter (Burleigh WA 1000) wird die Wellenzahl des Lasers nur grob bestimmt. Die absolute Genauigkeit liegt bei einer Anregungswellenlänge von ca. 765 nm bei  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ . Während der Durchführung des Experiments dient das Wavemeter zur Orientierung bei der Einstellung und zur Überwachung der Laserfrequenz. Darüberhinaus liest das Meßprogramm Wavemeterwerte jeweils zu Beginn und am Ende eines Meßscans aus. In der genauen Bestimmung der Wellenzahl nach der Messung anhand der Transmissionssignale der Jodzelle und der Fabry-Perot-Interferometer wird jeder Meßscan nach dem Startwert des Wavemeters grob auf der Wellenzahlachse positioniert (Kap. 5.3).

Mit der Jodzelle wird während der Messung das Jod-Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Positionen der Linien des Jod-Moleküls sind bereits sehr genau vermessen worden und dienen als Frequenz-Standard (Jod-Atlas). Sie sind in [32] aufgelistet. Durch Vergleich der gemessenen Wellenzahlen der Jod-Linien mit den tabellierten Daten erhält man absolute Referenzpunkte für das KAR-Spektrum. Die Jodzelle besteht aus einem 50 cm langem Quarzglasrohr mit einem Durchmesser von 2.6 cm, an das in der Mitte ein kurzer, dünnerer Ansatz angeschmolzen ist, der das Jod-Reservoir darstellt. Reservoir und Zelle sind getrennt beheizbar. Für eine intensive Jod-Absorption im KAR-Wellenlängenbereich um 765 nm wurde in den Messungen einerseits das Reservoir auf  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt, um einen genügend hohen  $\text{J}_2$ -Dampfdruck zu erreichen (ca. 6 mbar), zum anderen wurden durch eine Zelltemperatur von  $360 \dots 380 \text{ }^\circ\text{C}$  höhere Schwingungsniveaus des Jod-Moleküls besetzt.

Gemessen an Anzahl und Abstand der Moleküllinien bietet das Jodspektrum nur relativ wenig Referenzpunkte. Die Wellenzahl der Datenpunkte zwischen diesen Referenzpunkten wird mithilfe der zwei eingesetzten temperaturstabilisierten Fabry-Perot-Interferometer mit unterschiedlichen freien Spektralbereichen ermittelt. Die Transmissionskurven dieser Interferometer liefern jeweils eine relative Frequenzskala mit Bezugspunkten im Abstand der Transmissionsmaxima. Somit können die Wellenzahlen aller Meßpunkte eines Scans interpoliert und benachbarte Scans durch Übereinanderlegen der Maxima im Überschneidungsbereich zusammengesetzt werden (Kap. 5.3). Das Interferometer FPI 1 spielt mit genau bekanntem freien Spektralbereich und möglichst hoher Finesse bei der Festlegung der Wellenzahl die primäre Rolle. Das andere dient vor allem zur Hilfe und Überprüfung beim Zusammensetzen der Einzelmessungen. Anhand der unterschiedlichen freien Spektralbereiche von FPI 1 und FPI 2 ist die Zusammensetzung eindeutig, selbst wenn im Überlappbereich weder das Molekülspektrum noch das Jod-Signal Linien zeigen.

In dieser Arbeit wurde als FPI 1 ein 25 cm langes, konfokales Interferometer mit einem freien Spektralbereich von  $0.010015240(8) \text{ cm}^{-1}$  [30] eingesetzt. Die Finesse liegt nach Konstruk-

tion mit einer Reflektivität der Spiegel von  $R = 95\%$  bei  $F = 50$ , mit den Diodenlasersystemen und den benutzten Laserdioden wurde  $F = 20$  erreicht.

Das verwendete FPI 2 hat einen freien Spektralbereich von  $0.0500505(16) \text{ cm}^{-1}$  [12]. Mit einer absichtlich niedrig gewählten Finesse von nahezu 1 ist die Transmissionskurve ähnlich einer Sinus-Funktion. Auftretende Modensprünge beim Durchstimmen des Diodenlasers lassen sich daran in Form von "Phasensprüngen" im Transmissionssignal eindeutig erkennen. Die oben geschilderte Hilfsfunktion dieses Interferometers beim Zusammensetzen der Einzelscans wird durch die geringe Finesse nicht beeinträchtigt.

Der in den Doppelresonanz-Experimenten benutzte zweite Laser mußte lediglich auf einen bestimmten Molekül-Übergang abgestimmt werden. Um seine Frequenzstabilität zu überwachen, reichte die Verwendung eines zweiten Wavemeters (Burleigh WA 20) aus, welches wie das erste eine Genauigkeit von  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  aufweist.

#### 4.4 Experimentsteuerung und Meßdatenerfassung

Die eingesetzte Meß-Hardware wurde von M. Lau und D. Schwarzahns [11] entwickelt. Alle AD- und DA-Wandlerkarten, die Zähler und die für die Doppelresonanztechnik notwendige Lock-In-Logik wurden in einem eigenen externen Gehäuse mit stabilisiertem Netzteil eingebaut. Die über BNC-Anschlüsse zugeführten Analogsignale werden somit außerhalb des Meßrechners digitalisiert. Damit werden Störungen vermieden, die wegen unzureichender Abschirmung häufig bei Meßkarten auftreten, die direkt in den Meßrechner eingesteckt werden. Der Aufbau des Meßgeräts ist modular, die Karten der einzelnen Komponenten sind im Einschubgehäuse über ein Bus-System miteinander verbunden. Eine Schnittstellenkarte stellt eine bidirektionale Verbindung dieses Busses mit der Parallelschnittstelle des Meßrechners her. Über sie werden die nun rein digitalen Meßdaten störungsfrei zum Rechner übertragen und die Kommunikation des Meßprogramms mit den einzelnen Komponenten abgewickelt.

In ADC-Modul stehen 8 Kanäle mit einer Auflösung von 12 Bit und einer mittleren Wandelzeit von  $6 \mu\text{s}$  je Kanal zur Verfügung. Über das Meßprogramm kann zwischen den Meßbereichen  $0 \dots 5 \text{ V}$ ,  $0 \dots 10 \text{ V}$ ,  $-5 \dots 5 \text{ V}$  und  $-10 \dots 10 \text{ V}$  gewählt werden. Mit der AD-Wandlerkarte wurden in erster Linie die Signale der Photodioden hinter den Fabry-Perot-Interferometern und der Jodzelle gemessen, darüberhinaus auch einige Signale zur Überwachung des Lasersystems. Die hier angeschlossenen Photodioden verfügten über eigene Verstärker.

Die DAC-Karte bietet zwei Kanäle mit 16-Bit-Auflösung. Der Bereich der Ausgangsspannung wird hier hardwaremäßig durch einen Schalter auf der Karte auf  $-5\dots+5$  V oder  $-10\dots+10$  V eingestellt. Bei den Messungen wurde ein DA-Kanal zur Ausgabe einer Spannungsrampe für die Verstimmung des Proben-Lasers benutzt.

Die Auflösung jeder der zwei Zähler-Komponenten gestattet die Verarbeitung von bis zu  $2^{28}$  gemessenen Impulsen pro Zählzeit. Eine dritte Zählerkarte registriert die Impulse eines 10 MHz-Taktgebers, wodurch die Einhaltung der Zählzeit jedes Zählintervalls überwacht werden kann. Im Falle einer Abweichung kann auf der Basis der mitaufgenommenen Taktgeber-Pulszahl die wahre Zählrate ermittelt werden. In Experimenten zur Aufnahme einfacher Anregungsspektren zählt nur ein Kanal die Impulse des Photomultipliers, bei Doppelresonanzexperimenten jedoch sind beide Kanäle aktiv, indem der Photomultiplier über zwei parallele Diskriminator-Ausgänge an beide Zähler-Kanäle angeschlossen wird.

Drei weitere Module enthalten die notwendige Elektronik für die digitale Lock-In-Logik. An den Eingängen zweier Karten werden die Signale der beiden Photodioden  $PD_1$  und  $PD_2$  hinter dem Chopper registriert und digitalisiert. Die Eingangsverstärkung dieser Signale kann über ein Stufenpotentiometer eingestellt werden, so daß  $PD_1$  und  $PD_2$  keine eigenen Verstärker benötigen. Am dritten Einschub wird über vier Schalter für jede der vier Kombinationen von AN/AUS-Zuständen der beiden Laser bestimmt, auf welchem Zähler die während dieses Zustands anfallenden Impulse des Photomultipliers gezählt werden sollen. Genaueres zum Doppelresonanzverfahren wird in Kap. 5.1 dargelegt.

Die Schnittstellenkarte besitzt neben dem Parallelanschluß noch zwei weitere serielle Anschlüsse, die zum Auslesen der Wavemeter vorgesehen sind. Deren Werte können dann auch über den Parallel-Port abgerufen werden. In den Messungen dieser Arbeit wurde jedoch der Wert des Wavemeters direkt über die serielle Schnittstelle des Meßrechners zu Beginn und am Ende jedes Scans eingelesen. Für einen Scan wurden Daten von typischerweise 8 000 bis 10 000 Stützstellen aufgenommen. In Doppelresonanzmessungen betrug die Zählzeit pro Stützstelle 40...100 ms, bei Absorptionmessungen genügten in der Regel 20 ms.

Die Meß-Software MESSPG96 wurde von D.Schwarzahns unter dem UNIX-basierten Betriebssystem OPENSTEP 4.2 entwickelt. Zur Darstellung während der Messung leitet das Meßprogramm die Daten an das mathematische 2D-Plot-Programm ABSCISSA [37] weiter, mit dem auch große Teile der Auswertung durchgeführt wurden.



## 5. Experimente

Wie in der Einleitung bereits ausführlich geschildert, stellt sich die Ausgangssituation für die vorliegende Arbeit nach den vorangegangenen Experimenten am Molekül Kalium-Argon wie folgt dar: Es wurden Absorptionsmessungen zwischen  $12866\text{ cm}^{-1}$  und  $13033\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt, wodurch sieben Schwingungsniveaus  $v = 6 \dots 11$  des  $A^2\Pi$ -Zustands bestimmt werden konnten [1]. Später wurden weitere Anregungsspektren im Bereich von  $13045\text{ cm}^{-1}$  bis  $13080\text{ cm}^{-1}$  gemessen, mit denen vier aufeinanderfolgende  $B^2\Sigma$ -Schwingungsniveaus  $v_0 \dots v_0+3$  identifiziert werden konnten, deren absolute Schwingungsquantenzahl aber noch nicht angegeben werden konnte.

Als erstes Experiment dieser Arbeit wurden mit dem linearen Farbstoff-Laser Absorptionsmessungen hauptsächlich in der Umgebung der Kalium- $D_2$ -Linie in einem Wellenzahlbereich von  $13032\text{ cm}^{-1}$  bis  $13049\text{ cm}^{-1}$  vorgenommen, der den in den Arbeiten [1] und [3] noch nicht untersuchten Abschnitt überdeckt. Nach diesen Messungen liegt nun ein lückenloses Absorptionsspektrum von  $12866\text{ cm}^{-1}$  bis  $13080\text{ cm}^{-1}$  vor, lediglich zwei kurze Bereiche von je ca.  $0.1\text{ cm}^{-1}$  direkt um die Kalium-Atomlinien blieben unbeobachtet. Nach den Ergebnissen aus [1] und [3] liegen in diesem Absorptionsspektrum alle Moleküllinien der Schwingungsniveaus  $v \geq 6$  des  $A^2\Pi$ -Zustands und sämtliche beobachtbaren Linien aller Schwingungsniveaus des  $B^2\Sigma$ -Zustands. Dieses Spektrum beinhaltet somit die Grundmenge von Moleküllinien zur angestrebten vollständigen Beschreibung des  $B^2\Sigma$ -Zustands.

Der Schwerpunkt der experimentellen Arbeit lag jedoch in der Durchführung von optisch-optischen Doppelresonanzmessungen im Wellenzahlbereich des  $B^2\Sigma$ -Spektrums. Unterhalb von ca.  $13065\text{ cm}^{-1}$  erwies sich die Auswertung des Absorptionsspektrums wegen der sehr hohen Liniendichte als schwierig. Mit Anwendung der Doppelresonanztechnik sollte die Analyse vereinfacht werden. Die Dissoziationsgrenze des Zustands  $A^2\Pi_{1/2}$  liegt mit ca.  $13020\text{ cm}^{-1}$  bereits unterhalb des interessierenden Bereiches, aber der  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand hat wie der  $B^2\Sigma$ -Zustand eine Dissoziationsgrenze bei ca.  $13080\text{ cm}^{-1}$ . Daher könnten in den Messungen neben den  $B^2\Sigma$ -Doppelresonanzen auch Signale höherer Schwingungsniveaus des  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustands erscheinen. Die hohe Liniendichte im Absorptionsspektrum aus [3] spricht für  $A^2\Pi_{3/2}$ -Linien, allerdings sollten die Übergangswahrscheinlichkeiten für die in Frage kommenden höheren  $A^2\Pi_{3/2}$ -Schwingungsniveaus eigentlich bereits stark abgenommen haben. Die Doppelresonanzexperimente sollten es ermöglichen, die zum  $B^2\Sigma$ -Zustand gehörenden Linien auszusortieren und damit neue  $B^2\Sigma$ -Vibrationszustände zu identifizieren. Diese Identifizierung erfolgte ausgehend von dem Wellenzahlbereich der vier bereits bekannten Schwingungsniveaus  $v_0 \dots v_0+3$  schrittweise zu kleineren Wellenzahlen und zielte auf die Bestimmung des Schwingungsgrundzustandes ab. Nach Feststellung der Existenz und grober

Bestimmung der Lage durch die Doppelresonanzen konnten die neuen Vibrationsniveaus durch Zuordnung weiterer Linien aus dem Absorptionsspektrum immer genauer festgelegt werden. Mit der Kenntnis des Niveaus  $B^2\Sigma$ ,  $v=0$  sollten hinterher alle beobachtbaren Schwingungsniveaus des  $B^2\Sigma$ -Zustands bekannt sein (vgl. Kap. 1.). Diese Vorgehensweise wird in diesem Kapitel ausführlich beschrieben.

### 5.1 Doppelresonanzmethode

In optisch-optischen Doppelresonanzexperimenten werden gleichzeitig zwei verschiedene optische Übergänge der zu untersuchenden Moleküle von zwei Lasern unterschiedlicher Frequenz angeregt. Doppelresonanzsignale kommen zustande, wenn durch den einen Übergang die Besetzungszahl eines der beiden Niveaus des anderen Übergangs verändert und so dessen Übergangsrate meßbar beeinflusst wird. Die beiden Übergänge werden dann als gekoppelt bezeichnet. Die Kopplung kann in mehreren Kombinationen über ein gemeinsames Niveau, oder aber auch über einen Zerfallskanal des oberen Zustands eines der beiden Übergänge realisiert sein. Danach unterscheidet man Doppelresonanzsignale verschiedenen Typs. Da für einen beliebigen Übergang nur zu wenigen anderen Übergängen eine Kopplung bestehen kann, gibt es im Doppelresonanzspektrum wesentlich weniger Signale als im reinen Anregungsspektrum. Die Signale können darüberhinaus wegen der Kopplung zum ersten Übergang in Beziehung gesetzt werden. Mit Doppelresonanzexperimenten kann auf diese Weise ein kompliziertes Spektrum durch Gruppierung von Linien vereinfacht und durch Ausnutzung der Beziehungen der Linien schließlich entschlüsselt werden. Besonders einfach wird die Auswertung der Doppelresonanzsignale, wenn man mit einer bekannten Moleküllinie als ersten Übergang ein ausgesuchtes Niveau durch Be- oder Entvölkerung gezielt "markiert".

Die Doppelresonanzexperimente dieser Arbeit wurden so angelegt, daß Signale des V-Typs beobachtet werden sollten (Abb. 18). Dabei sind die beiden induzierten Übergänge durch ein gemeinsames unteres Niveau gekoppelt, in diesem Fall ein bestimmtes Rotationsniveau  $J'$  des  $KAr$ -Grundzustandes  $X^2\Sigma$ ,  $v=0$ . Durch feste Einstellung des ersten Lasers (Pumplaser) auf einen bekannten Übergang 1 wird dieses Niveau entvölkert. Regt nun gleichzeitig der zweite Laser (Abfrage- oder Probelaser) einen Übergang 2 an, der von diesem so markierten Niveau  $|0\rangle$  startet, sollte dieser eine kleinere Intensität besitzen als ohne Pumplaser. Alle anderen Übergänge, die nicht mit dem Niveau  $|0\rangle$  verknüpft sind, bleiben vom optischen Pumpprozess unbeeinflusst.

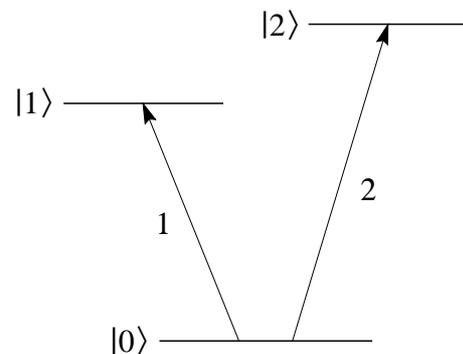


Abb. 18 V - Typ - Doppelresonanzmethode

Laser 1	Laser 2	Zählrate	Zähler
ein	ein	$R_{12} + R_0$	A
ein	aus	$R_1 + R_0$	B
aus	ein	$R_2 + R_0$	B
aus	aus	$R_0$	A

**Tab. 3** Schaltzustände der beiden Laser mit Zählraten und Zählerzuordnung

Zur Messung der Doppelresonanzsignale wurde eine digitale Lock-In-Technik angewendet. Bei dieser Meßmethode werden beide Laser durch einen Chopper periodisch unterbrochen. Die verwendete Chopperscheibe besitzt zwei unterschiedlich segmentierte Ringe, so daß die Laser 4 bzw. 7 An/Aus-Zyklen pro Chopperumdrehung durchlaufen. Aus dieser Aufteilung resultieren vier unterschiedliche Laserschaltzustände (s. Tab. 3), die während einer Umdrehung zwar unterschiedlich oft, aber auch mit verschiedener Dauer anliegen, so daß sie über die gesamte Umdrehung gleiche Phasendauer besitzen. In Tab. 3 sind für jede Phase die Zählraten der Fluoreszenz eingetragen, die durch die jeweils aktive Laserstrahlung hervorgerufen wird.  $R_1$  bezeichnet die Zählrate, die induziert wird, wenn Laser 1 allein aktiv ist.  $R_1$  stammt daher nur aus Übergang 1. Analoges gilt für  $R_2$ .  $R_{12}$  gibt die Zählrate an, wenn beide Laser aktiv sind, die daher aus beiden Übergängen resultiert.  $R_0$  stellt die jederzeit detektierte Untergrundzählrate dar, die durch Streulicht, Wärmestrahlung des Ofens und Dunkelstrom des Photomultipliers erzeugt wird. Mit den beiden Photodioden  $PD_1$  und  $PD_2$  (vgl. Abb. 13) an den Referenzeingängen des Lock-In wird der aktuelle Schaltzustand registriert. Mit einer Schalteinheit (Gate) am Lock-In kann die Zählrate der Fluoreszenz jeder Phase beliebig einem der beiden Zähler A oder B zugeordnet werden. Bei der in Tab. 3 gezeigten Einstellung erhält man aus der Differenz der beiden Zählerinhalte  $A - B$  die Zählrate

$$S = R_{12} + 2R_0 - (R_1 + R_2 + 2R_0) = R_{12} - (R_1 + R_2), \quad (67)$$

die gerade das Doppelresonanzsignal darstellt: Wenn die Laser 1 und 2 zwei nicht gekoppelte Übergänge anregen, macht es bezüglich der Gesamtfluoreszenzintensität keinen Unterschied, ob die Laser nacheinander einzeln einstrahlen und die Einzelintensitäten addiert werden ( $R_1 + R_2$ ), oder ob die Laser gleichzeitig einstrahlen ( $R_{12}$ ).  $S$  ist in diesem Falle Null. Nur wenn die Übergänge die Fluoreszenzintensität des jeweils anderen Übergangs beeinflussen, erhält man für gleichzeitige Einstrahlung eine andere Zählrate als für die Summe der Einzelzählraten und damit für  $S$  einen von Null verschiedenen Wert. Wie bereits anhand von Abb. 18 beschrieben ist bei einer V-Typ-Doppelresonanz  $R_{12}$  kleiner als  $R_1 + R_2$  und somit beobachtet man negative Doppelresonanzsignale.

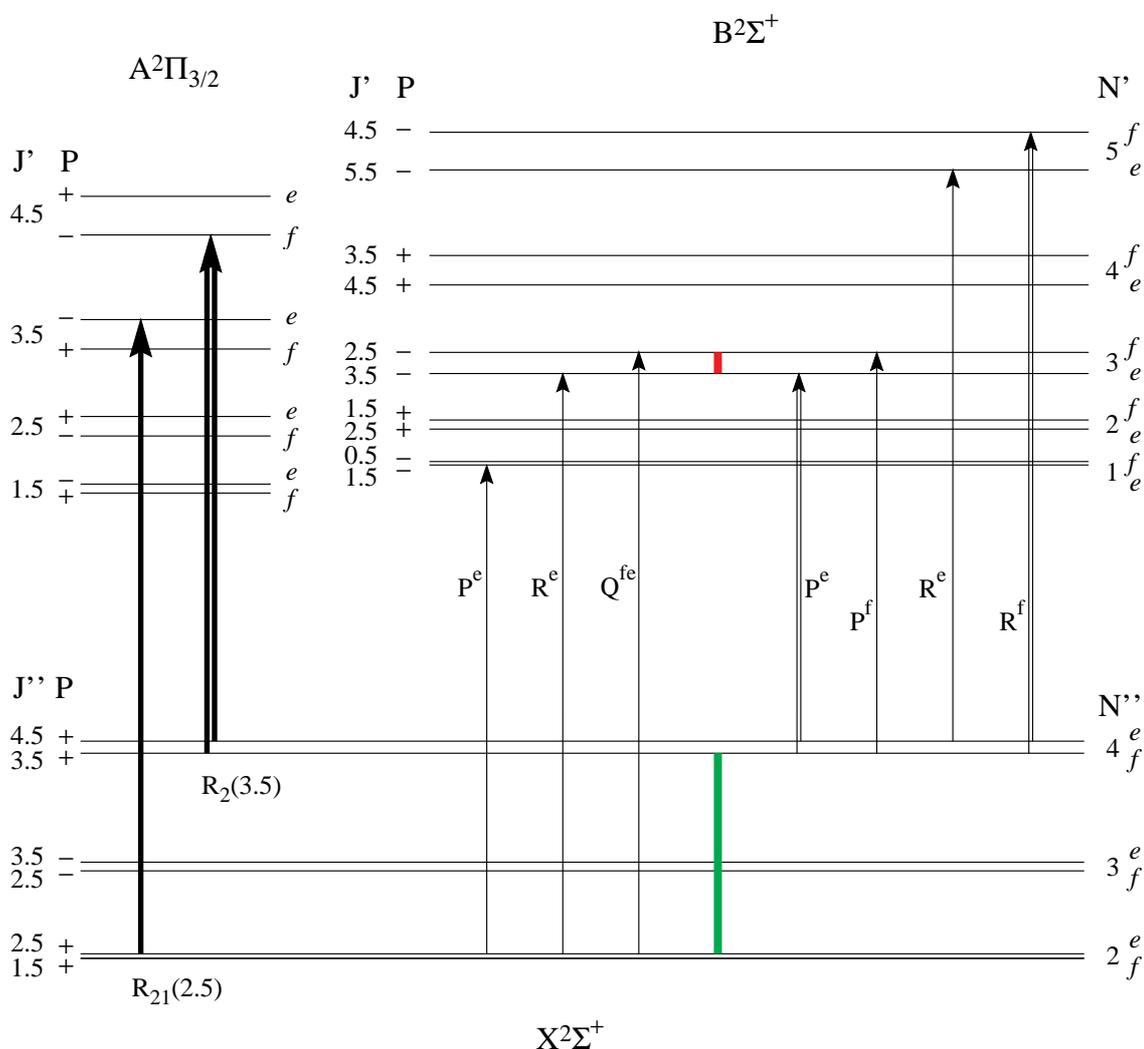
An Glg. 67 wird der nicht-lineare Charakter der Meßmethode deutlich. Nur wenn man mit genügend hoher Laserleistung in den Bereich der Sättigung des Pumpübergangs gelangt, wird man ein Doppelresonanzsignal erhalten. Genauer gilt für die V-Typ-Methode [8]

$$S \sim -N_0^0(\bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2)B_{10}B_{20}I_{10}I_{20}. \quad (68)$$

Darin ist  $N_0^0$  die thermische Besetzung des Grundzustandes  $|0\rangle$ ,  $B_{i0}$  der Einsteinkoeffizient der induzierten Emission für den Übergang  $i = 1,2$  und  $I_{i0}$  die Intensität der Laserstrahlung, die diesen Übergang induziert.  $\bar{\gamma}_i$  ist der Anteil an der Gesamtrelexationsrate des Zustands  $|i\rangle$ , der in alle möglichen Zustände außer den Grundzustand führt. Neben den Linienstärken der Übergänge 1 und 2, die über die Koeffizienten  $B_{i0}$  eingehen, ist also für die Größe des Doppelresonanzsignals  $S$  entscheidend, ob die Laserintensitäten bei den durch den betreffenden Übergang gegebenen, aber vor dem Experiment unbekanntem Koeffizienten  $\bar{\gamma}_i$  der effektiven Umbesetzung ausreichen, die Besetzungszahl des Grundzustandsniveaus wirkungsvoll zu verringern. Weiterhin kommt es für ein großes Signal auf das Produkt der Intensitäten an, es ist nicht nötig, daß ein Laser (z.B. der Pumplaser) besonders intensiv ist. In der Tat waren in den durchgeführten Experimenten mit den beiden Diodenlasern Pump- und Probelaser in etwa gleich intensiv.

Das mit der Doppelresonanzmethode erzielbare Signal-Rausch-Verhältnis ist wesentlich kleiner als bei der Anregungsspektroskopie, was darin begründet ist, daß das Doppelresonanzsignal eine im allgemeinen relativ kleine Differenz großer Zählraten darstellt. Um das Rauschen zu minimieren, sind zwei experimentelle Faktoren von großer Bedeutung. Zum einen muß ein exaktes 1:1-Verhältnis von AN- und AUS-Zeiten der Laser sichergestellt werden. Eine variabel einzustellende Verstärkerschaltung setzte die Signale der registrierenden Photodioden  $PD_1$  und  $PD_2$ , die wegen endlicher Strahlquerschnitte und Choppergeschwindigkeit ebenfalls endlich ausgedehnte Flanken besaßen, auf scharfe, digitale Rechtecksignale um. An zwei Ausgängen konnte die 1:1-Teilung durch Wahl der Verstärkung eingestellt und überwacht werden. Zum anderen ist die gleiche Dauer der Laserphasen innerhalb der Zählzeit zu gewährleisten, da ansonsten das Ergebnis der Differenzbildung für jeden Meßpunkt statistisch verfälscht wird, was über den Scan zu einer erhöhten Streuung der Zählrate führt. Die Zählzeit des Meßrechners und die Chopperfrequenz wurden im Meßprogramm nicht automatisch aufeinander abgestimmt, sondern mußten so eingestellt werden, daß die Zählzeit ein ganzzahliges Vielfaches der Umlaufdauer des Choppers war. Dies konnte direkt an der Größe des Nullrauschens überwacht werden. Typischerweise betrug die Chopperfrequenz 100 Hz und die Zählzeit pro Meßpunkt 40 oder 100 ms.

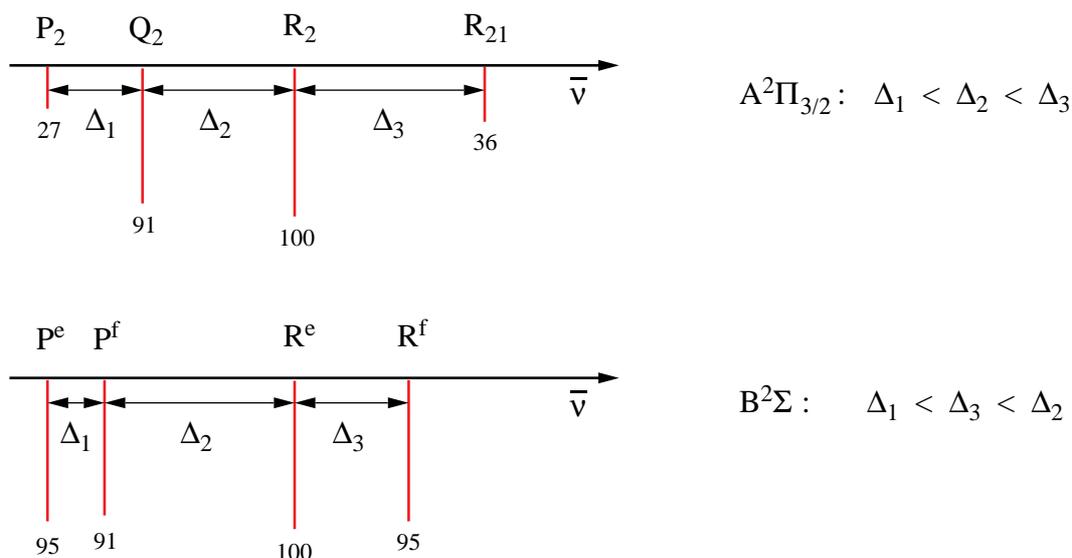
Neben dem eigentlichen Doppelresonanzsignal A – B speicherte das Meßprogramm in zwei weiteren Kanälen gleichzeitig die Zählerwerte A und B selbst. Bis auf die Stellen, an denen Doppelresonanzen auftreten, resultieren diese beiden Signale aus der Zählrate  $R_1 + R_2 + 2R_0$ , sind also im Rahmen des statistischen Fehlers identisch und stellen ein einfaches Anregungsspektrum mit erhöhtem Untergrund ( $R_1 + 2R_0$ ) dar, wenn  $R_1$  die Zählrate des Pumpübergangs ist (vgl. Abb. 18). Überwiegend sind die Doppelresonanzen auch bei Übereinanderlegen der beiden Kanäle an der reduzierten Intensität von A gegenüber B ebenfalls zu erkennen (vgl. Abb. 22), was eine wesentliche Hilfe bei der Zuordnung der Doppelresonanz zu einer Linie im Anregungsspektrum bedeutet.



**Abb. 19** Doppelresonanzschema der Pumplinie PL1, die aus den zwei Moleküllinien ( $9_{3/2} - 0$ )  $R_{21}(2.5)$  und ( $9_{3/2} - 0$ )  $R_2(3.5)$  besteht (links fett dargestellt). Die sieben resultierenden Doppelresonanzen eines  $B^2\Sigma^-$ -Schwingungszustands sind rechts dargestellt. Die beiden farbig eingezeichneten Niveauabstände treten zwischen vier der sieben Signale je zweimal auf und ermöglichen so eine Zuordnung der Doppelresonanzen (vgl. Kap. 6.1). Die Niveauabstände und  $ef$ -Aufspaltungen sind nicht maßstäblich.

Die Anzahl der zu erwartenden Linien im Doppelresonanzspektrum hängt vom verwendeten Pumpübergang ab. Wählt man für diesen eine der einfachen Moleküllinien  $P_2$ ,  $R_{21}$  bzw.  $P_{12}$ ,  $R_1$  in den  $A^2\Pi$ -Zustand oder  $P^f$ ,  $R^e$  in den  $B^2\Sigma$ -Zustand (vgl. Kap. 2.5), so wird nur ein einzelnes  $e$ - bzw.  $f$ -Niveau entvölkert. Man erhält dann pro beobachtetem Schwingungsniveau des  $A^2\Pi$ - oder  $B^2\Sigma$ -Zustands drei an das markierte Niveau gekoppelte Übergänge als Doppelresonanzsignale. Stellt man den Pumplaser jedoch auf eine der doppelten Linien  $Q_2$ ,  $R_2$ ,  $P_1$ ,  $Q_1$ ,  $P^e$  oder  $R^f$  ein, so werden die Besetzungszahlen beider Subniveaus geändert. In diesem Fall werden die daran gekoppelten sechs Übergänge in vier Doppelresonanzlinien im Spektrum aufgelöst. Abb. 19 zeigt die Situation für die im Experiment benutzte Pumplinie PL1 (Tab. 4), die sogar beide Fälle beinhaltet, da sich unter dieser im Spektrum einzeln erscheinenden Linie zwei Molekül-Übergänge in den  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand verbergen:  $(9_{3/2} - 0) R_{21}(2.5)$  und  $(9_{3/2} - 0) R_2(3.5)$ . Damit beinhaltet PL1 eigentlich drei Einzelübergänge (in Abb. 19 links fett dargestellt). Von den so markierten Niveaus sind neun Übergänge in den  $B^2\Sigma$ -Zustand möglich, die im Doppelresonanzspektrum sieben Linien ergeben (rechts dargestellt). Im Satz der drei Doppelresonanzen von der  $R_{21}(2.5)$ -Komponente erscheint die  $R^f$ -Doppelresonanz genaugenommen als  $Q^{fe}$ -Linie, die aber unter Berücksichtigung der Auflösung praktisch dieselbe Wellenzahl besitzt.

Weiterhin erwartet man, daß sich die relativen Abstände und Intensitäten der Sätze von drei bzw. vier Doppelresonanzen für  $A^2\Pi$ - und  $B^2\Sigma$ -Zustand unterscheiden. In Abb. 4 entsprechen die eingezeichneten Übergänge gerade den erwarteten Doppelresonanz-Quartetts beider elektronischer Zustände für eine Pumplinie, die beide Subniveaus des Rotationszustands  $N'' = 3$  pumpt. Darin - wie auch in Abb. 19 - ist die stark überhöht eingezeichnete  $\Lambda$ -Verdopplung des



**Abb. 20** Schematische Darstellung der erwarteten Erscheinungsmuster von Doppelresonanzen von  $A^2\Pi_{3/2}$ - und  $B^2\Sigma$ -Zustand. Die Zahlen geben die relativen Intensitäten nach den Hönl-London-Faktoren für  $J = 20.5$  an.

$A^2\Pi$ -Zustands klein gegenüber dem Abstand zweier aufeinanderfolgender Rotationsniveaus, was in einer Hund's-Fall (a)-Beschreibung die Regel darstellt. Aber auch für den  $B^2\Sigma$ -Zustand wird von einer kleinen  $e/f$ -Aufspaltung ausgegangen, wofür  $\gamma < B$  gelten muß. Sofern eine solche Anordnung der Rotationsniveaus den wahren Verhältnissen entspricht, ergeben sich für beide Zustände die in Abb. 20 qualitativ dargestellten Aufspaltungsmuster der jeweils vier Doppelresonanzen mit  $N'' = 3$  aus Abb. 4. Die angegebenen Intensitäten resultieren dabei aus den Hönl-London-Faktoren für ein Rotationsniveau  $J = 20.5$  (vgl. [8] und Tab. 7). Danach sollten die gemessenen Sätze von Doppelresonanzen schon auf den ersten Blick einem der beiden elektronischen Zustände zugeordnet werden können.

## 5.2 Doppelresonanz-Messungen

### 5.2.1 Auswahl der Pumpübergänge

Die Anzahl der gebundenen Schwingungsniveaus eines elektronischen Zustands erschließt sich bereits aus dem vollständigen Doppelresonanzspektrum einer einzigen Pumplinie durch Abzählen der zusammenhängenden Sätze von Doppelresonanzen. Um danach diesem Niveau weitere Linien aus dem Anregungsspektrum zuzuordnen, müssen aus dem Doppelresonanzspektrum die Molekülkonstanten zumindest grob bestimmt werden. Durch die Verwendung mehrerer Pumplinien, die zweckmäßigerweise einen möglichst großen Bereich der Rotation überdecken, können feinere Details der Rotationsstruktur besser erfaßt werden, was eine verlässlichere Vorabbestimmung der Molekülparameter - insbesondere der Parameter zweiter Ordnung  $D$  und  $\gamma_D$  - erlaubt und die Analyse des Anregungsspektrums erleichtert. Für den Grundzustand  $X^2\Sigma$ ,  $v = 0$  konnte in der Arbeit [1] eine thermische Besetzung der Rotationsniveaus bis  $N'' = 34$  nachgewiesen werden. Bei einer Rotationstemperatur von 13 K bis 16 K liegt das Besetzungsmaximum bei  $N''_{\max} \approx 13$ . Bei der Untersuchung der Absorption des  $B^2\Sigma$ -Zustands in [3] hatten Übergänge bis  $N'' \approx 20$  eine ausreichende Intensität für eine Identifizierung. Eine Auswahl von Pumplinien im Bereich von  $N'' = 1 \dots 20$  schien daher erfolgversprechend. Darüberhinaus eignen sich die intensiveren Übergänge in den  $A^2\Pi$ -Zustand eher als Pumpübergänge als die schwächeren  $B^2\Sigma$ -Linien, da über sie das Grundzustandsniveau effektiver entvölkert werden kann. Insbesondere bieten sich die Linien der Schwingungsbanden (9 - 0) und (10 - 0) an, da sie die größten Franck-Condon-Faktoren besitzen (vgl. [1] und Anhang E.4).

Alle in der Auswertung benutzten Doppelresonanzsignale wurden mit den in Tab. 4 zusammengestellten Pumplinien gemessen. Dabei spielten die drei Pumplinien PL1, PL2 und PL3 für die systematische Identifizierung und Auswertung aller beobachteten  $B^2\Sigma$ -Schwingungs-

Pumpübergang	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	Bezeichnung ( $v'_{\Omega'} - v''$ ) Zweig ( $J''$ )	markiertes Niveau $N''$ $elf$	$n$
PL1a	12999.80	$(9_{3/2} - 0) R_{21}(2.5)$	$2 e$	3
PL1b		$(9_{3/2} - 0) R_2(3.5)$	$4 elf$	4
PL2	12999.85	$(9_{3/2} - 0) Q_2(6.5)$	$7 elf$	4
PL3	12960.15	$(9_{1/2} - 0) P_1(13.5)$	$13 elf$	4
PL4	12960.17	?	$10 elf$	4
PL5	12960.25	$(9_{1/2} - 0) R_1(8.5)$	$8 e$	3
PL6a	12960.31	$(7_{3/2} - 0) Q_2(12.5)$	$13 elf$	4
PL6b		$(9_{1/2} - 0) Q_1(11.5)$	$11 elf$	4
PL7	12999.83	$(9_{3/2} - 1) R_{21}(19.5)$	$19 e$	3

**Tab. 4** Zusammenstellung der Pumpübergänge aller beobachteten Doppelresonanzsignale. Die letzte Spalte gibt die Anzahl  $n$  der erwarteten Doppelresonanzsignale eines Schwingungsniveaus an. PL4 konnte nicht identifiziert werden (s. Text)

niveaus die wesentliche Rolle. Die anderen Pumplinien liegen in der unmittelbaren Umgebung der ersten drei und dienen zur Klärung von Unstimmigkeiten, die insbesondere bei der Messung der  $B^2\Sigma, v = 0$  - Doppelresonanzen aufgrund von Schwierigkeiten bei der Einstellung des Pumpasers auftraten, worauf im folgenden Absatz eingegangen wird. PL4 markiert nach den erhaltenen vier Doppelresonanzsignalen zweifelsfrei das Niveau  $X^2\Sigma, v = 0, N'' = 10$ , allerdings konnte weder im beobachteten noch im vollständig berechneten  $A^2\Pi$ -Linienfeld der Schwingungsniveaus  $v = 6 \dots 11$  [1] eine Entsprechung gefunden werden. Um wie oben beschrieben einen großen Rotationsbereich zu erfassen, waren zusätzlich Pumpübergänge  $A^2\Pi, v \leftarrow X^2\Sigma, v = 0$  mit größeren Rotationsquantenzahlen  $N'' = 15, 18$  vorgesehen, jedoch konnten die Frequenzen entsprechend ausgewählter Linien mit den vorhandenen Laserdioden nicht erreicht oder nicht ausreichend stabilisiert werden, so daß diese Experimente in der zur Verfügung stehenden Meßzeit nicht erfolgreich waren.

Für die Beobachtung der Wellenzahl des während der Messung auf eine Frequenz fixierten Pump-Lasers wurde ausschließlich ein kommerzielles Wavemeter (Burleigh WA 20) mit einer absoluten Genauigkeit von  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  benutzt (vgl. Kap. 4.3.3). Bei einer typischen Linienbreite der Moleküllinien von  $0.009 \text{ cm}^{-1}$ , einer Hyperfeinstruktur-Aufspaltung von  $0.0154 \text{ cm}^{-1}$  zwischen  $G=1$ - und  $G=2$ -Komponente einer Linie und wegen der großen Liniendichte im KAR-Spektrum reicht diese Genauigkeit nicht aus, den Laser exakt auf den ausgesuchten Pumpübergang einzustellen. Deshalb wurde das  $A^2\Pi$ -Absorptionsspektrum im Bereich um die Pumplinie in einem Scan des Pumpasers über eine Breite von  $1 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, in dem der gewählte Übergang durch Vergleich mit den in [1] gemessenen Spektren identifiziert werden konnte. Danach wurde der Pumpaser auf das Maximum dieser Molekül-

linie eingestellt. Tatsächlich wich der angezeigte Wert des Wavemeters im Linienmaximum in der Regel um  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  bis  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  von der bekannten Wellenzahl der Pumpübergänge ab, an einem Meßtag sogar um  $0.09 \text{ cm}^{-1}$ . Dies führte in diesem extremen Fall dazu, daß während der Aufnahme eines Doppelresonanzspektrums zwischen zwei Scans versehentlich der eigentlich ausgewählte Pumpübergang mit anderen Moleküllinien verwechselt wurde. Die Überprüfung der richtigen Zuordnung der Pumpübergänge anhand eines  $A^2\Pi$ -Absorptionsspektrums, das an jedem Meßtag vor Beginn der Doppelresonanzmessungen aufgenommen wurde, war also unerlässlich. Danach jedoch konnte durch Beobachtung des im Maximum der Pumplinie angezeigten Wavemeterwertes die Frequenzstabilität des fixierten Lasers genügend genau überwacht werden. Zur Sicherheit wurde vor jedem Scan am Absorptionssignal des Pump-lasers allein sichergestellt, daß der Laser noch im Maximum der Pumplinie stand.

### 5.2.2 Festlegung der Meßbereiche

Die Doppelresonanzmessungen zur Suche der noch ausstehenden niedrigsten Schwingungsniveaus des  $B^2\Sigma$ -Zustands sollten im Wellenzahlbereich unterhalb der Übergänge ( $v'' = v_0 \leftarrow v' = 0$ ) des bekannten Niveaus  $v_0$  erfolgen, deren Bandenkopf bei ca.  $13070 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Die akkurate Vorgehensweise für eine Abzählung von Schwingungsniveaus - insbesondere in Anbetracht möglicherweise auftretender  $A^2\Pi$ -Doppelresonanzen - wäre die Aufnahme eines zusammenhängenden Doppelresonanzspektrums von der so festgelegten Wellenzahl abwärts. Bei Benutzung eines Diodenlasers ist aber wegen der Emissionseigenschaften einer einzelnen Laserdiode eine Aufnahme eines großen, zusammenhängenden Wellenzahlbereiches durch überlappende Einzelscans nicht in einem Arbeitsgang möglich (vgl. Kap. 4.3.1). Dafür ist die Verwendung mehrerer Laserdioden unumgänglich, die zusammengenommen dann den gesamten interessierenden Wellenzahlbereich lückenlos überdecken. Ein Wechsel der Laserdiode ist allerdings jedesmal mit einer Neujustierung des gesamten Probe-Strahlengangs verbunden. Auch Veränderungen der Frequenz jeder einzelnen Laserdiode um mehrere Wellenzahlen machen wegen der erheblichen Temperaturänderungen eine ständige Überprüfung und Nachführung der Strahlage erforderlich. Gemessen daran, daß nur an wenigen Stellen  $B^2\Sigma$ -Doppelresonanzen zu erwarten sind, ist diese Methode mit einem recht großen Aufwand verbunden.

Um schneller zum Ziel zu kommen, wurden die Wellenzahlbereiche, in denen Signale zu erwarten waren, sukzessive aus bekannten Daten extrapoliert und gezielt an diesen Stellen kürzere Teilspektren gemessen. Das Schwingungsgrundniveau  $v' = 0$  sollte daran erkannt werden, daß sich an extrapolierte Stelle des nächstniedrigeren Schwingungszustands entweder gar keine Doppelresonanzen mehr oder lediglich  $A^2\Pi$ -Signale nachweisen lassen. Im Falle von Unklarheiten wurde auch die weitere Umgebung des vorhergesagten Meßbereichs gemessen. Erst später wurden stichprobenartig vor allem mit den Pumplinien PL2 und PL3

Messungen in den Zwischenbereichen durchgeführt, um die Ergebnisse abzusichern. Für die Pumplinie PL3 konnte damit sogar ein vollständig zusammenhängendes Doppelresonanzspektrum von 13050 bis 13064  $\text{cm}^{-1}$  zusammengesetzt werden.

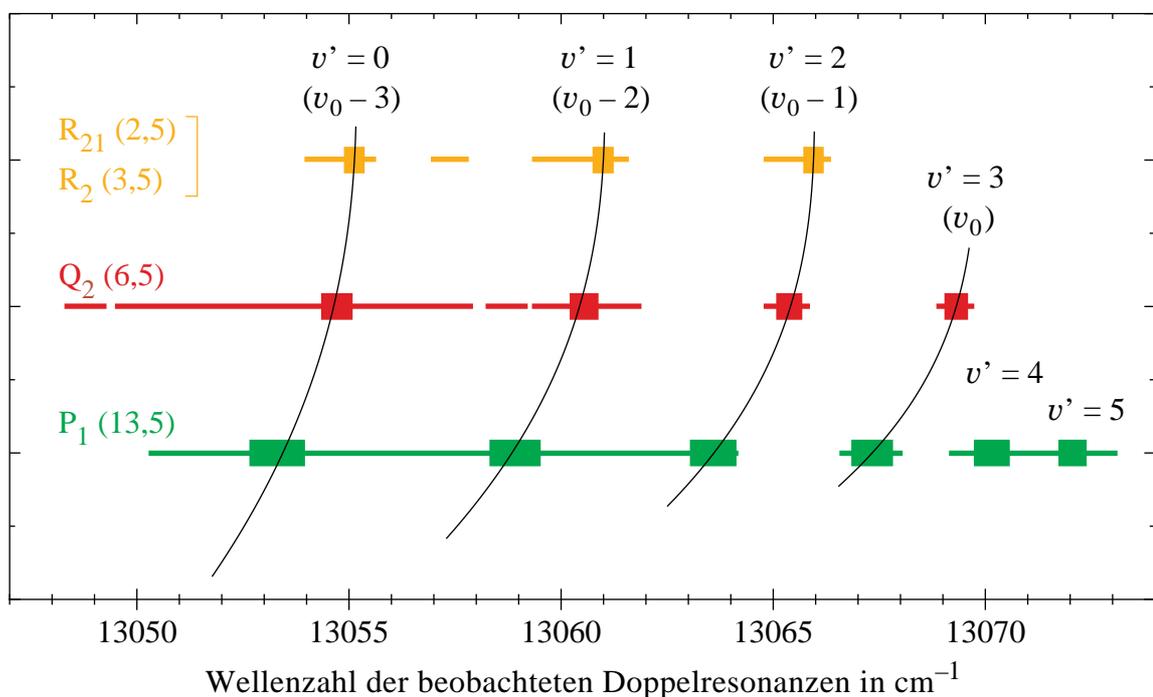
Die erwarteten Doppelresonanzpositionen wurden nicht auf dem Umweg über die Molekülparameter extrapoliert, sondern direkt aus den Positionen der Linien gleicher Bezeichnung der bekannten Schwingungsbanden  $\nu_0$  bis  $\nu_0 + 3$ . Dazu wurde eine einfache Reihe bis in die dritte Potenz von  $(\nu + 1/2)$  verwendet, die einer Dunham-Entwicklung entspricht (Kap. 6.1.3). Die so aus den Werten der Schwingungsniveaus  $\nu_0$  bis  $\nu_0 + 3$  extrapolierten Linienpositionen der Doppelresonanzen des Niveaus  $\nu_0 - 1$  zeigen nur eine Abweichung von 0.02...0.03  $\text{cm}^{-1}$  von den tatsächlich gemessenen Signalen. Ähnliches gilt für die meisten berechneten Linienpositionen von  $\nu_0 - 2$ , bei deren Extrapolation die nun genau bekannten Werte für  $\nu_0 - 1$  schon eingingen. Existenz und Lage dieser Schwingungsniveaus konnten daher schon während der Messung anhand der Wavemeteranzeige bestätigt werden. Die Messungen an der extrapolierten Stelle für das Schwingungsniveau  $\nu_0 - 3$  hingegen lieferten aufgrund eines Fehlers in der Versuchsdurchführung zunächst falsche Ergebnisse. Die außergewöhnlich starke Abweichung der Wavemeter-Anzeige an einem Meßtag (s. Ende Kap. 5.2.1) führte dazu, daß unbemerkt verschiedene Pumplinien benutzt wurden. Die Doppelresonanzen in den daraus zusammengesetzten Spektren wichen völlig von den berechneten Positionen ab. In einer vorläufigen Auswertung wurden sie daher fälschlicherweise als  $A^2\Pi_{3/2}$ -Signale interpretiert. Erst die spätere, genauere Untersuchung der Versuchsergebnisse konnte den Fehler aufdecken. In erneuten Messungen konnten dann einerseits die erwarteten  $B^2\Sigma$ -Doppelresonanzen zum Schwingungsniveau  $\nu_0 - 3$  beobachtet werden. Die Abweichungen zwischen extrapolierten und gemessenen Linienpositionen ist für diese Doppelresonanzen mit ca. 0.11  $\text{cm}^{-1}$  größer als für die beiden höheren Niveaus. Andererseits konnten auch alle vorher unbeabsichtigt gemessenen Doppelresonanzen reproduziert und eindeutig dem  $B^2\Sigma$ -Zustand zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich um Signale der Pumplinien PL4 bis PL6.

Die vorübergehend fehlerhafte Bestimmung der  $\nu_0 - 3$ -Signale wirkte sich auch auf die Zuordnung absoluter Schwingungsquantenzahlen aus. Die Interpretation als  $A^2\Pi_{3/2}$ -Schwingungsniveau und damit verbunden das Fehlen von  $B^2\Sigma$ -Doppelresonanzen hätte bedeutet, daß  $\nu_0 - 2$  der  $B^2\Sigma$ -Schwingungsgrundzustand wäre. Nach Aufklärung des Irrtums aber ist die Existenz eines möglichen Niveaus  $\nu_0 - 4$  denkbar und eine Überprüfung für die Bestimmung von  $B^2\Sigma$ ,  $\nu = 0$  notwendig. Messungen im entsprechenden Wellenzahlbereich lagen zu diesem Zeitpunkt aber kaum vor und konnten in der verbliebenen Meßzeit auch nicht mehr durchgeführt werden. Die in dieser Arbeit getroffene Zuordnung mit dem Niveau  $\nu_0 - 3$  als Schwingungsgrundzustand  $\nu = 0$  des  $B^2\Sigma$ -Zustands ist daher experimentell nicht völlig gesichert. Die Gründe, die dennoch zur Annahme dieser Quantenzahlzuordnung berechtigen, werden in Kap. 6.1.1 vorgestellt.

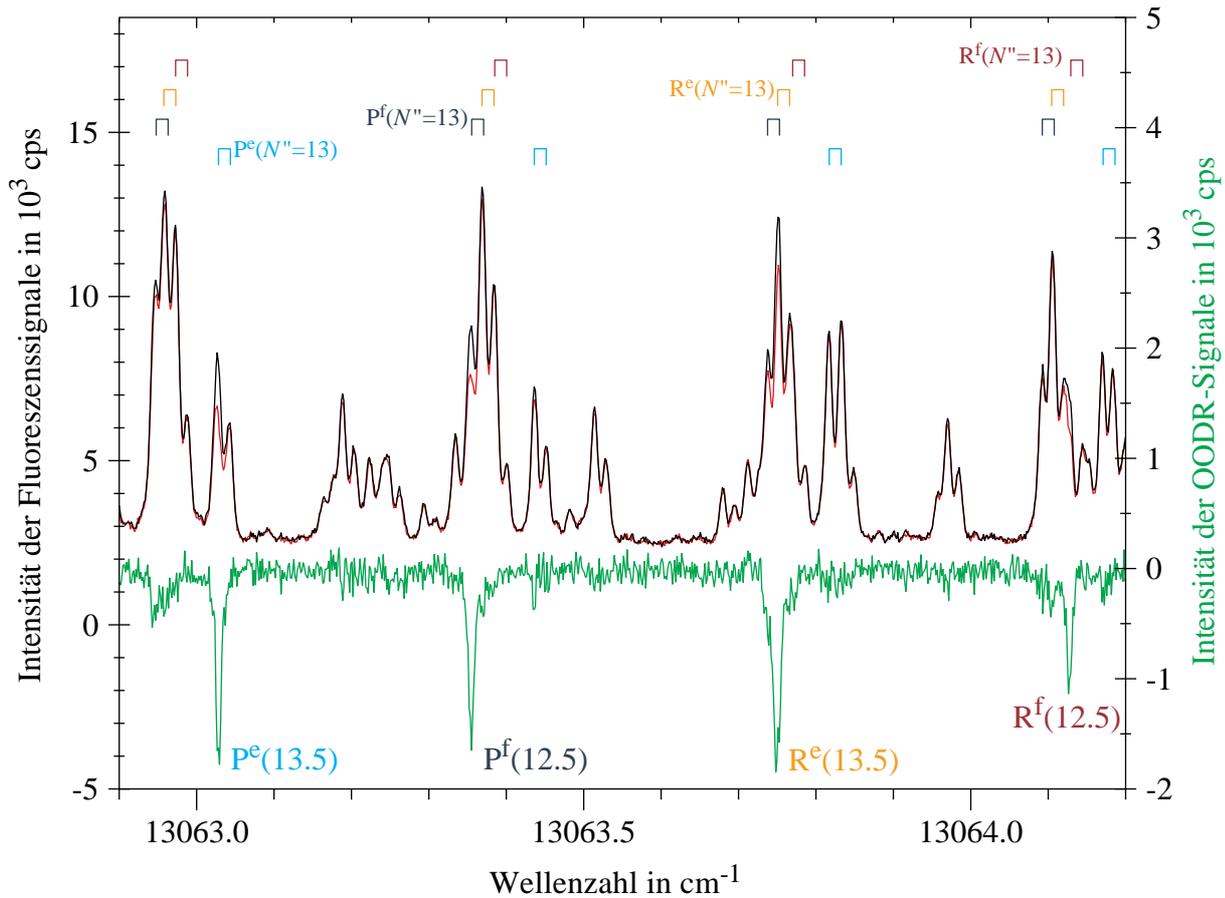
### 5.2.3 Doppelresonanzspektren

Abb. 21 zeigt einen Überblick über die beobachteten Doppelresonanzsignale, die mit den drei hauptsächlich verwendeten Pumpübergängen aufgenommen wurden. Darin wurde die resultierende Quantenzahlzuordnung bereits übernommen. In den Messungen zu den vorher bereits bekannten Schwingungsniveaus  $v_0, v_0+1$  und  $v_0+2$  wurden Meßverfahren und Apparatur erprobt und nebenher auch einige noch nicht zugeordnete Linien dieser Banden identifiziert.

Exemplarisch ist in Abb. 22 ein aufgenommenes Doppelresonanzspektrum gezeigt. In dieser Messung wurden mit dem Pumpübergang PL3 :  $(9_{1/2} - 0) P_1$  (13.5) die Grundzustandsniveaus  $X^2\Sigma, v=0, J''=13.5, e$  und  $J''=12.5, f$  entvölkert. In der Abbildung ist schwarz das in Kanal B des Lock-In -Zählers registrierte Fluoreszenzsignal dargestellt, welches das KAr-Absorptionsspektrum bildet (vgl. Kap. 5.1). Eine KAr-Absorptionslinie zeigt aufgrund der Hyperfeinaufspaltung des Grundzustandes eine Dublettstruktur mit einem Intensitätsverhältnis 5:3 der beiden Hyperfeinkomponenten  $G=2$  und  $G=1$  in einem Abstand von  $0.0154 \text{ cm}^{-1}$ . Die Hyperfeinstruktur des angeregten Zustands bleibt hingegen unaufgelöst. Anhand dieser Dublettstruktur können KAr-Linien erkannt und von stellenweise auftretenden  $K_2$ -Linien unterschieden werden, welche ein einfaches Profil aufweisen. Die rote Kurve ist das Signal A, welches weitgehend identisch mit dem Signal B ist, im Falle einer Doppelresonanz aber eine



**Abb. 21** Übersicht über die Positionen der Doppelresonanzen der drei hauptsächlich verwendeten Pumplinien (vgl. Tab. 4). Die dünnen farbigen Linien geben für jede Pumplinie den gesamten mit Doppelresonanztechnik untersuchten Wellenzahlbereich an. Die Intervalle, in denen reguläre Doppelresonanzen auftreten, sind dick eingezeichnet. Die zu einem Schwingungsniveau  $v$  des  $B^2\Sigma$ -Zustandes gehörenden Doppelresonanzen sind durch Linien zusammengefaßt. Die Niveaus  $v=0, 1, 2$  konnten durch die Messungen neu identifiziert werden.

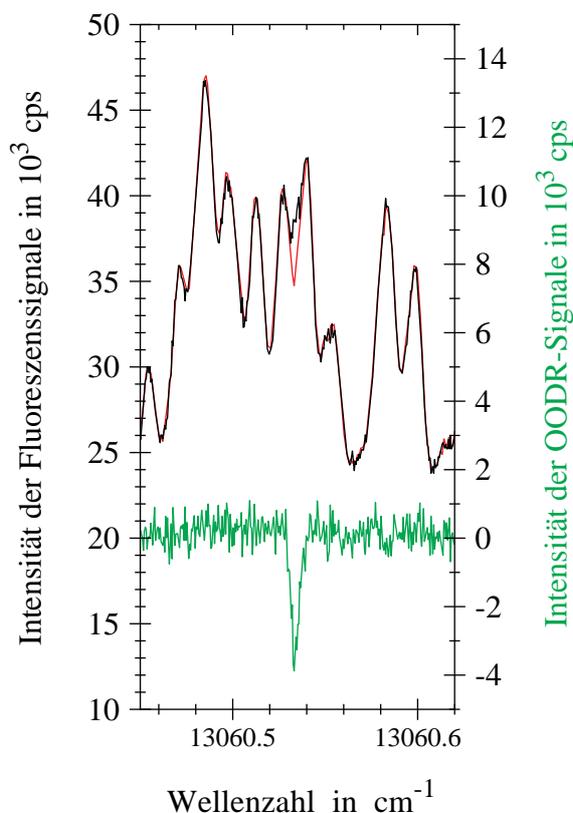


**Abb. 22** Doppelresonanzspektrum der Bande  $B^2\Sigma, v = 2 - X^2\Sigma, v = 0$  mit dem Pumpübergang PL3. Schwarze Kurve: Fluoreszenzsignal des Zählers B, rote Kurve: Fluoreszenzsignal des Zählers A, grüne Kurve: Differenzsignal  $A - B$  mit den vier erwarteten Doppelresonanzen. Die farbigen Markierungen im oberen Teil der Abbildung geben die Linienpositionen der Dubletts ( $G = 2, 1$ ) der vier Zweige an, die mit den Ergebniswerten der Molekülparameter berechnet wurden. Aufgrund der Rotschattierung steigt in der Abfolge der Markierungen die Quantenzahl  $N''$  (bzw.  $J''$ ) mit fallender Wellenzahl.

sichtbar herabgesetzte Intensität besitzt. Damit ist das grüne Doppelresonanzsignal  $A - B$  überall Null außer an den Übergängen, die mit dem markierten Niveau verknüpft sind. Da die Pumplinie P1 (13.5) beide Subzustände  $e$  und  $f$  des Rotationsniveaus  $N'' = 13$  markiert, erhält man von jedem oberen Schwingungsniveau vier Signale, die den möglichen Übergängen der vier Zweige entsprechen, die vom Niveau  $N'' = 13$  ausgehen. In Abb. 22 sind die vier Doppelresonanzen der  $B^2\Sigma$ -Bande ( $v' = 2 - v'' = 0$ ) gezeigt. Durch die geringe Frequenzbreite des Lasers wird nur eine Hyperfeinkomponente markiert. In den Experimenten wurde stets die Komponente  $G = 2$  mit der kleineren Wellenzahl ausgewählt. Dementsprechend sind die auftretenden Doppelresonanzen Einzellinien. Nach dem Schema in Abb. 4 bzw. Abb. 19 kann die Bezeichnung der Übergänge in bezug auf die Wellenzahlachse sofort angegeben werden: Mit aufsteigender Wellenzahl erscheinen die Doppelresonanzen  $P^e(N'' = 13)$ ,  $P^f(N'' = 13)$ ,  $R^e(N'' = 13)$ ,  $R^f(N'' = 13)$ . Die Kennzeichnung der Moleküllinien mit der Rotationsquantenzahl  $N''$  ist für den Vergleich mit berechneten Linienpositionen (Abb. 22 oben) bei der iterativen

Zuordnung in der Auswertung bequemer. Üblicherweise wird die Notation mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J''$  benutzt, wie im unteren Teil von Abb. 22. Das Aufspaltungsmuster der vier gezeigten Doppelresonanzen unterscheidet sich von der  $B^2\Sigma$ -Struktur aus Abb. 20. Entgegen den dort angestellten Überlegungen ähnelt es einem  $A^2\Pi$ -Muster. Tatsächlich sind für KAr im  $B^2\Sigma$ -Zustand die Molekülparameter  $\gamma$  und  $B$  von gleicher Größe. Die Zugehörigkeit der Doppelresonanzen zum  $B^2\Sigma$ -Zustand wird erst in der quantitativen Analyse eindeutig.

Die Signale A und B sind verglichen mit einem optimierten Anregungsspektrum an dieser Apparatur von etwas geringerer Qualität: Sie besitzen einen hohen Untergrund und die Hyperfeinkomponenten einer KAr-Linie sind nur mäßig gut aufgelöst. Dies wird hervorgerufen durch den geringen Abstand von Düse und Wechselwirkungspunkt der Moleküle mit dem Laserfeld und einer weiter geöffneten Blende in der Abbildungsoptik. Eine solche Wahl dieser Versuchsparameter erhöht die Zahl der erfaßten Geschwindigkeitsklassen und bewirkt so eine Vergrößerung der Doppelresonanzsignale auf Kosten der Frequenzauflösung. Die Signale A und B mußten aber in Hinsicht auf die Auswertung nur zwei Anforderungen erfüllen, für die die Auflösung ausreichte: Zum einen müssen die KAr-Dubletten noch klar erkennbar sein, so daß sich anhand der beiden Signale A und B direkt ablesen läßt, welche KAr-Linie des Anregungsspektrums durch die Doppelresonanz selektiert wurde. Wie Abb. 22 zeigt, ist diese Voraussetzung erfüllt: Im Normalfall lassen sich die Doppelresonanz-Peaks durch Vergleich der Wellenzahlen oder einfacher durch Betrachtung der Differenz der Signale A und B an dieser Stelle eindeutig den  $G = 2$ -Maxima der Absorptionslinien zuordnen. Ausnahmen bilden Bereiche, in denen Moleküllinien sehr eng beieinanderliegen und sich daher stark überlagern. Ein Beispiel gibt die Abb. 23. In den meisten dieser Fälle waren auch im reinen Absorptionsspektrum die einzelnen Linien nicht eindeutig zu trennen. Hier konnte zwar keine Zuordnung getroffen werden, dafür zeigt sich sehr deutlich die Stärke der Doppelresonanztechnik. In Abb. 23 entspricht die zur Doppelresonanz gehörende Linie  $R^f(N'' = 9)$  keiner der dominanten Linien



**Abb. 23** Doppelresonanz der stark überlagerten Linie  $R^f(N'' = 9)$  der  $B^2\Sigma$ -Bande ( $v' = 1 - v'' = 0$ ). Die Farbgebung der Kurven entspricht der von Abb. 22

des Haufens, sondern wird von ihnen verdeckt und deutet sich allenfalls durch eine schwache Schulter in der Flanke eines größeren Maximums an. Mit einer genügenden Anzahl geeigneter Pumplinien könnten solche komplexen Verwicklungen im Spektrum komplett aufgelöst werden.

Zum anderen muß die Qualität der Signale A und B bezüglich Untergrund und Auflösung noch eine Abbildung auf das optimal aufgelöste und bereits dopplerkorrigierte Anregungsspektrum zulassen. Auch diese Anforderung wurde in den aufgenommenen Spektren erfüllt. Störender für die Dopplerkorrektur erwies sich die Tatsache, daß im Absorptionsspektrum aus [3] die heißen Banden wesentlich intensiver hervortreten als in den Signalen B bzw. A der Doppelresonanzmessungen, was auf unterschiedliche Molekülstrahlkonditionen zurückzuführen ist. Dadurch wurde die Dopplerkorrektur etwas aufwendiger (Kap. 5.3).

#### 5.2.4 Unerwartete Doppelresonanzsignale

In vielen Scans zeigen sich außer den  $B^2\Sigma$ -Doppelresonanzen zusätzliche, meist intensitätsschwächere Signale ("Extra-Doppelresonanzen"), die sich nicht in die zu erwartenden Signalpositionen des  $B^2\Sigma$ -Zustands einordnen lassen. In solchen Fällen wurde der Meßausschnitt teilweise stark erweitert, um anhand eventuell auftretender weiterer Doppelresonanzen eine Zuordnung zu treffen.

##### *$A^2\Pi$ - Zustand*

Wie eingangs dieses Kapitels erläutert sind Doppelresonanzen des  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustands denkbar. Daher wurde zuerst überprüft, ob die Extra-Doppelresonanzen als Übergänge in die höheren Schwingungsniveaus des  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustands interpretiert werden können. In [1] wurden auf der Basis der beobachteten  $A^2\Pi_{3/2}$ -Vibrationsniveaus  $v = 6 \dots 11$  die Werte der Koeffizienten einer Dunham-Entwicklung ermittelt, mit der sich die Lage der höheren Niveaus abschätzen läßt. Danach sollten die Linien der  $A^2\Pi_{3/2}$ -Vibrationsniveaus  $v = 13, 14$  im Wellenzahlbereich der gemessenen Doppelresonanzen liegen. Allerdings konnten im gesamten Doppelresonanzspektrum (Abb. 21) zu keiner Pumplinie die erwarteten kompletten Sätze von vier bzw. drei  $A^2\Pi_{3/2}$ -Doppelresonanzen beobachtet werden. Dies steht jedoch in Übereinstimmung mit der geringen Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand in diese Niveaus, welche sich in den Franck-Condon-Faktoren widerspiegelt. Diese sind nach [1] für die Niveaus  $v=13$  und  $v=14$  um den Faktor  $10^3$  bzw.  $10^4$  kleiner als die Faktoren der Niveaus  $v=9$  und  $v=11$ , von denen Doppelresonanzen in Vorversuchen zur vorliegenden Arbeit gemessen wurden. Nach der Intensität dieser Signale und den Franck-Condon-Faktoren sollten die Linien der Niveaus

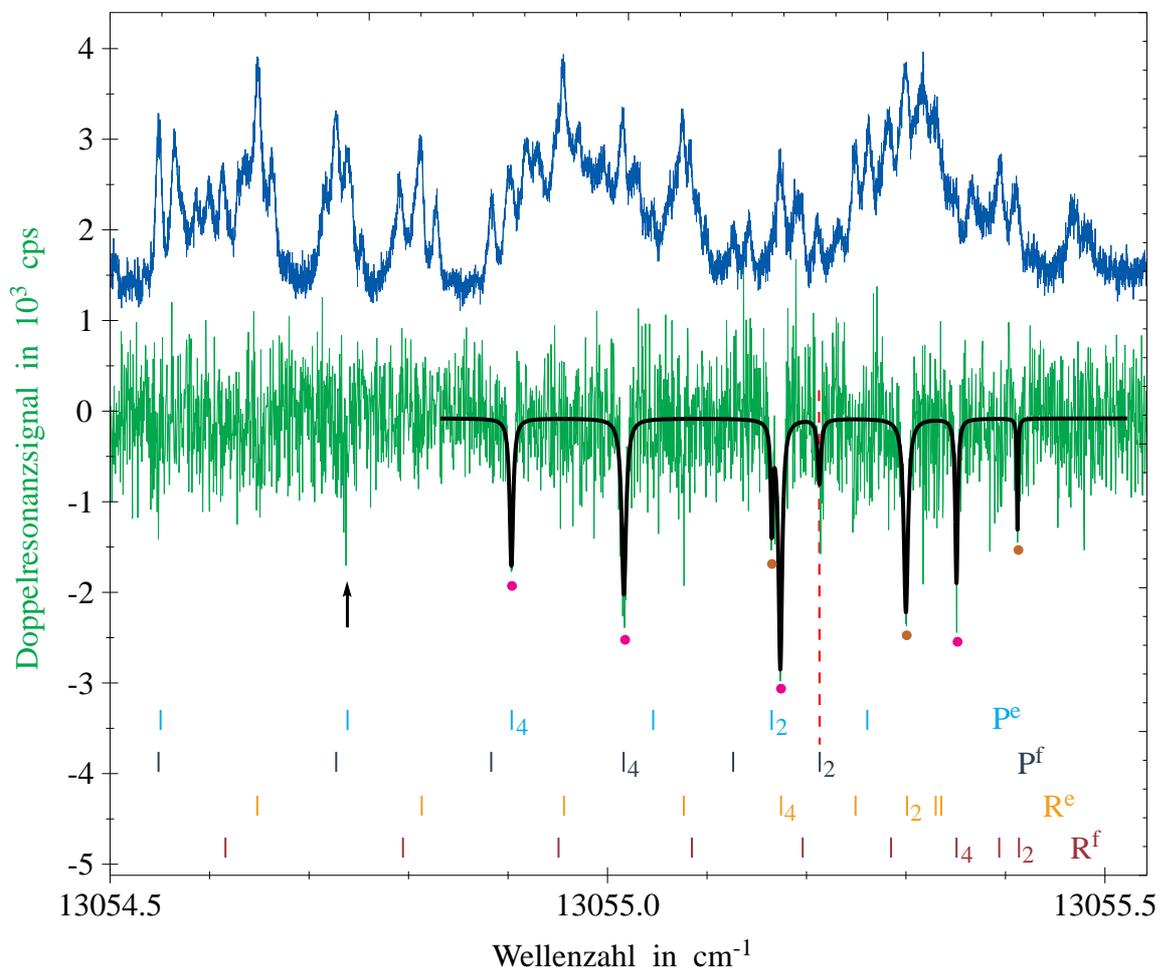
$v=13$  und  $v=14$  tatsächlich nicht aus dem Rauschen herausragen. Einzelne  $A^2\Pi_{3/2}$ -Übergänge könnten möglicherweise an Intensität gewinnen, wenn eine Störung nahe beieinander liegender Niveaus des  $A^2\Pi_{3/2}$ - und  $B^2\Sigma$ -Zustands eine Mischung beider Zustände bewirkt. Infolgedessen kann ein Übergang in ein solches gestörtes  $A^2\Pi_{3/2}$ -Niveau einen Teil der größeren Übergangswahrscheinlichkeit in das  $B^2\Sigma$ -Niveau übernehmen und damit auch als Doppelresonanz zu sehen sein (*intensity borrowing*, s. z.B. [20]). Auf diesen Effekt ist es vermutlich zurückzuführen, daß im Bereich der lokalen Störung zwischen  $A^2\Pi_{3/2}$ ,  $v=14$  und  $B^2\Sigma$ ,  $v=1$  vier einzelne Doppelresonanzsignale dem  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand zugerechnet werden konnten, wie in Kap. 6.2 dargelegt werden wird. Diese Signale sind jedoch im Vergleich mit den regulären wie auch den meisten Extra-Doppelresonanzen sehr schwach und konnten auch nicht in allen Messungen des betreffenden Bereichs zweifelsfrei nachgewiesen werden. Das läßt darauf schließen, daß die Mischung zwischen  $A^2\Pi_{3/2}$  und  $B^2\Sigma$  nicht groß genug ist, um den  $A^2\Pi_{3/2}$ -Linien eine den  $B^2\Sigma$ -Übergängen vergleichbare Intensität zu geben. für die Erklärung der Extra-Doppelresonanzen spielt dieser Effekt also kaum eine Rolle. Außer den vier erwähnten Linien konnten auch keine weiteren  $A^2\Pi_{3/2}$ -Doppelresonanzsignale sicher identifiziert werden.

#### *Umbesetzung durch Molekülstöße*

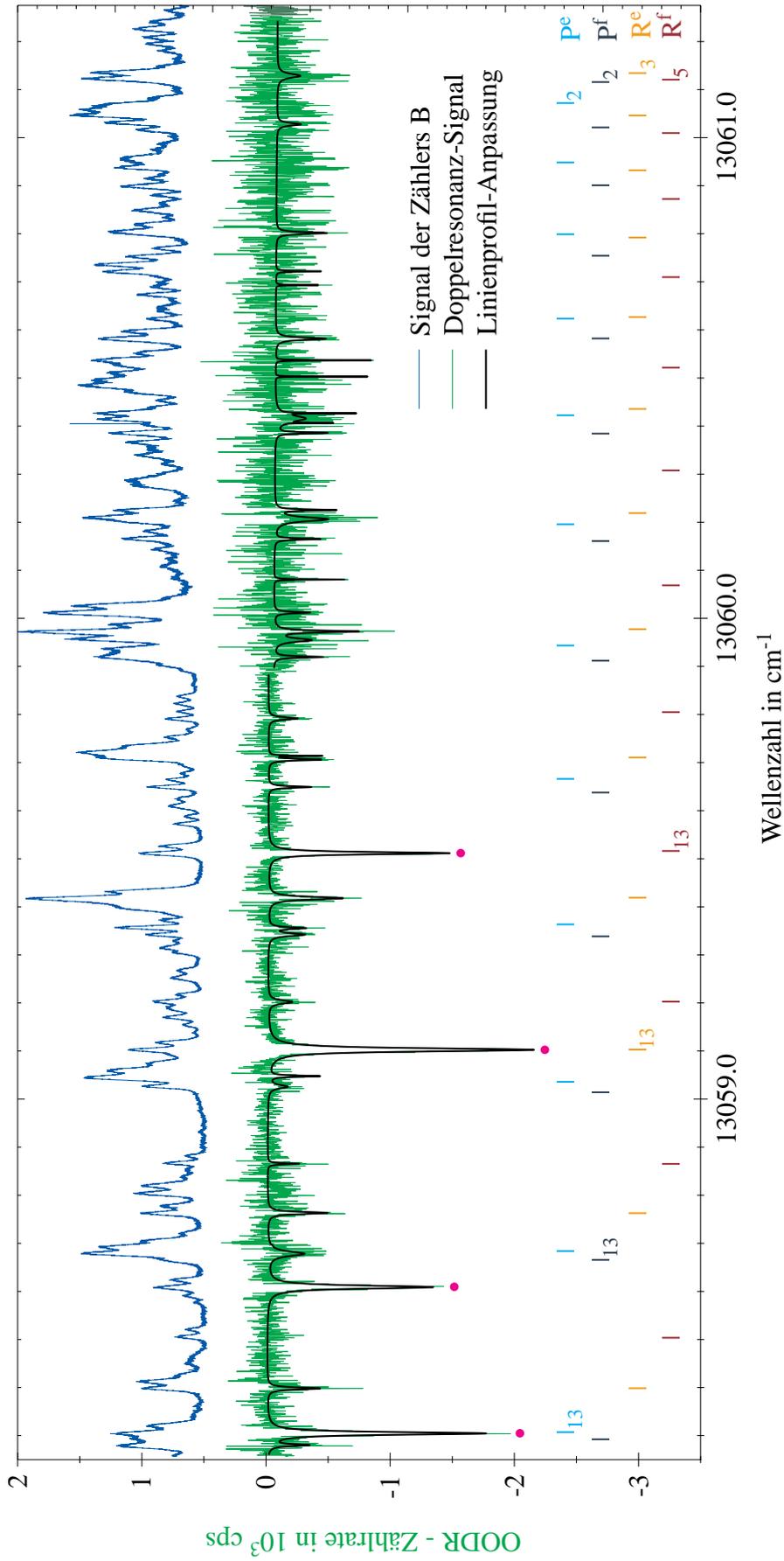
Die Analyse der Doppelresonanzspektren der einfachen Pumplinien PL1a, PL5 und PL7 bildeten den Ausgangspunkt für die Entwicklung einer Erklärung nahezu aller Extra-Doppelresonanzen, die im folgenden ausgeführt wird. Mit diesen Pumpübergängen wird nur das Sub-Niveau  $e$  des Grundzustands-Rotationsniveaus  $N''$  markiert, dementsprechend sollten Doppelresonanzen nur von den drei Übergängen  $P^e$ ,  $R^e$ ,  $R^f$  zu beobachten sein (wobei das  $R^f$ -Signal genaugenommen als  $Q^{fe}$ -Übergang gesehen wird - vgl. Kap. 5.1), nicht aber von der entsprechenden  $P^f$ -Linie. Dennoch zeigen alle Doppelresonanz-Messungen mit diesen Pumplinien genau bei den Wellenzahlen Extra-Signale, wo nach Berechnung von Linienpositionen auf der Basis der regulären Doppelresonanzsignale die  $P^f$ -Übergänge liegen. Als Beispiel ist in Abb. 24 ein Doppelresonanzspektrum der Pumplinie PL1 gezeigt. Man sieht, daß das rot markierte Signal sehr genau mit der berechneten Position des  $P^f(N''=2)$ -Übergangs übereinstimmt, der regulär nicht als Doppelresonanz erscheinen sollte. Das zweite Sub-Niveau  $f$  des Rotationszustands  $N''$  im Grundzustand muß also ebenfalls entvölkert worden sein. Moleküllinien mit dem betreffenden  $f$ -Zustand als unteres Niveau, die für einen zweiten optischen Pumpprozess in Frage kämen, liegen aber auf der Wellenzahlskala deutlich von der verwendeten Pumplinie getrennt, so daß ein anderer Pumpmechanismus für die Markierung verantwortlich sein muß.

Der geringe energetische Abstand der beiden Sub-Niveaus legt die Vermutung nahe, die Besetzungslücke des  $e$ -Zustands sei auf den  $f$ -Zustand übertragen worden. Ein solcher Über-

trag könnte durch Stöße zwischen Molekülen im Überschallstrahl bewirkt werden. Voraussetzung für eine solche Zustandsänderung ist eine ausreichend hohe kinetische Energie, die dem Abstand der beiden Sub-Niveaus entspricht. Im freien Molekülstrahl ändern solche Stöße aufgrund des Rotengleichgewichts die thermische Besetzungsverteilung nicht. Eine durch einen Pumpprozess hervorgerufene Lücke in der Besetzung eines Niveaus allerdings kann durch stoßinduzierte Übergänge in dieses markierte Niveau zum Teil wieder geschlossen werden, wobei die Besetzungszahl der Zustände, die die betreffenden Moleküle vor dem Stoß besaßen, leicht herabgesetzt werden. Diese Angleichung bewirkt ein Aufbrechen der scharfen, selektiven Markierung des optischen Pumpprozesses, weil durch Molekülstöße effektiv mehr Niveaus gepumpt werden, als mit dem Laser allein.



**Abb. 24** Doppelresonanz-Signale der Pumplinie  $PL1 = \{R_{21}(2.5) \text{ \& } R_2(3.5)\}$  in der  $B^2\Sigma$ -Bande ( $v' = 0 - v'' = 0$ ). Die farbigen Punkte verdeutlichen die Zuordnung der erwarteten Doppelresonanzen zu den beiden Pumplinien  $PL1a$  (braun) und  $PL1b$  (violett). Unten sind die Positionen der Moleküllinien ( $G=2$ -Komponente) aller vier Zweige eingezeichnet, die mit den Ergebniswerten der Molekülparameter berechnet wurden. Die Zahlen rechts neben einigen Markern geben die Quantenzahl  $N'$  an. Die Markierungen durch die gestrichelte rote Linie und den Pfeil werden im Text erläutert.



**Abb. 25** Doppelresonanzspektrum der Pumplinie  $PL3 P_1(13.5)$  in der  $B^2\Sigma$ -Bande ( $v' = 1 - v'' = 0$ ). Die erwarteten Doppelresonanz-Signalen sind violett markiert, daneben finden sich zahlreiche Extra-Signale (einige weitere Extra-Signale mit Wellenzahlen  $< 13058.3 \text{ cm}^{-1}$  sind hier nicht dargestellt). Die berechneten Linienpositionen sind als Marker im unteren Teil der Abbildung mit Quantenzahl  $N''$  als Index eingezeichnet. Das Spektrum wurde aus Scans zweier Meßtage zusammengesetzt. Die Änderung in der Zählrate von Untergrund und Rauschen bei ca.  $13059.9 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus den unterschiedlichen Versuchsbedingungen an diesen beiden Meßtagen.

In der Tat wird ein solches Phänomen in den Doppelresonanzmessungen beobachtet. Die auftretenden Extra-Doppelresonanzen zeigen, daß über diesen Mechanismus die Entvölkerung über mehrere Rotationsniveaus des Grundzustands ausgedehnt wird. So kann man in Abb. 24 im Spektrum der Pumplinie PL1, mit der eigentlich nur die Rotationsniveaus  $N''=2, e$  und  $N''=4, e/f$  des Grundzustands markiert werden, an der mit dem Pfeil markierten Stelle eine weitere Doppelresonanz erkennen, die dem Übergang  $P^e(N''=5)$  zugeordnet werden kann, obwohl das Rotationsniveau  $N''=5$  des Grundzustands nicht optisch markiert wird. In der Regel treten Extra-Doppelresonanzen der nächsten 2 bis 3 Rotationsniveaus auf, das in Abb. 25 gezeigte Beispiel der Pumplinie PL3 zeigt sogar Extra-Signale der Grundzustandsniveaus  $N''=2\dots 15$ . Fast alle beobachteten Extra-Doppelresonanzen lassen sich anderen Übergängen derselben Bande zuordnen, wie der Vergleich mit den berechneten Linienpositionen zeigt, die als Marker im unteren Teil der Abbildung dargestellt sind. In einigen Fällen zeigen sich Abweichungen zu den berechneten Positionen, welche auf eine lokale Störung des Niveaus  $B^2\Sigma, v'=1$  zurückzuführen ist, die sich schon in den regulären Doppelresonanzen in der Abweichung des  $P^f(N''=13)$ -Signals widerspiegelt. Mithilfe der Extra-Doppelresonanzen konnte diese Störung quantifiziert werden (Kap. 6.2).

Eine Abschätzung zeigt, daß stoßinduzierte Übergänge zwischen Rotationsniveaus energetisch möglich sind. Wenn man den Energieübertrag beim Stoß mit der Translationstemperatur  $T_{End} = 1.5$  K im ausgebildeten Überschallstrahl abschätzt, kann bei einer Rotationskonstanten im Grundzustand  $B_{X\Sigma, v=0} = 0.028$  cm<sup>-1</sup> [1] nach  $kT_{End} = 2 N'' B_{X\Sigma, v=0}$  in einem einzelnen Stoß ein Übergang von einem Rotationsniveau in das nächsthöhere bis ca.  $N''=16$  erfolgen. Moleküle in niedrigeren Rotationsniveaus ( $N'' \leq 7$ ) können nach dieser Abschätzung ihren Zustand um zwei oder mehr Rotationsquanten ändern (z.B. max.  $\Delta N''=4$  für  $N''=2$ ).

Allerdings müssen für eine merkliche Entvölkerung allein der Nachbar-Niveaus schon eine genügend große Anzahl von Stößen auftreten. Für einen so ausgedehnten Transport der Markierung wie in Abb. 25, muß die Stoßrate noch wesentlich größer sein. Zudem muß die Umbesetzung in einer relativ kurzen Zeitspanne erfolgen, nämlich der Verweilzeit der Moleküle im Beobachtungsvolumen. Dies widerspricht der Annahme, daß im kalten Überschallstrahl kaum Stöße stattfinden. Jedoch geben auch z.B. Messungen von Molekül-Anregungen aus hohen, pseudo-gebundenen Rotationsniveaus des Grundzustands aus früheren Arbeiten Grund zur Vermutung, daß der Molekülstrahl selbst in einigem Abstand von der Düse keineswegs kollisionsfrei ist. Diese hohen Rotationsniveaus sind oberhalb der Dissoziationsgrenze durch die sogenannte Rotationsbarriere gebunden. Wegen der Tunnelwahrscheinlichkeit durch diesen endlich hohen (einige cm<sup>-1</sup>) Potentialwall besitzen diese Zustände eine geringere Lebensdauer. Eine Abschätzung in [12] für LiAr anhand der Linienbreite zeigt, daß diese

Zustände vor dem Erreichen des Beobachtungspunktes in 4 mm Entfernung von der Düse bereits zerfallen sein müßten, wenn sie nur in der Düse gebildet werden würden. Diese pseudo-gebundenen Moleküle werden also im Strahl durch Stöße erzeugt und die meßbare Linienintensität spricht für eine ausreichende Zahl von Kollisionen.

Eine weitere Rolle spielt, daß in den Doppelresonanz-Messungen dieser Arbeit der Abstand von der Düse zum Beobachtungspunkt aus Intensitätsgründen überwiegend klein gehalten wurde. Im Minimalabstand von 2 mm ist der Überschallstrahl möglicherweise noch nicht voll ausgebildet, d.h. die Angleichung der Geschwindigkeitsvektoren der Atome und Moleküle noch nicht abgeschlossen. Das bedeutete eine größere Anzahl von Kollisionen in diesem Bereich mit höherer kinetischer Energie, da die End-Translationstemperatur  $T_{End}$  noch nicht erreicht ist. Dies würde zusätzlich den sekundären Pump-Prozeß durch Kollision begünstigen. So könnte auch das von Meßtag zu Meßtag verschieden starke Auftreten der Extra-Doppelresonanzen mit unterschiedlichen Überschallstrahl-Konditionen und unterschiedlichen Abständen von der Düse erklärt werden.

### 5.3 Bearbeitung der Meßdaten

Die verwendeten Halbleiterdioden-Lasersysteme erlauben ebenso wie der für die Anregungsexperimente eingesetzte Farbstoff-Laser einzelne Scans von  $1 \text{ cm}^{-1}$  Länge. Die aufgenommenen Einzelscans bestehen typischerweise aus 8000 - 10000 Stützstellen, an denen je ein Wert jedes Meßkanals aufgenommen wurde. Im Spektrum benachbarte Scans überschneiden sich in der Regel um ca.  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . Da die Wavemeterwerte mit dem benutzten Meßprogramm nur am Start und am Ende eines Einzelscans in einer eigenen Datei aufgezeichnet werden, besitzen die einzelnen Datenpunkte in der Rohform keine Angabe der absoluten Wellenzahl, bei der sie aufgenommen wurden. Weiterhin ist durch die zeitliche Abfolge der Aufnahme der Meßpunkte keine Linearität in der Frequenz gewährleistet, d.h. gleiche Differenzen in den Datenpunktnummern müssen nicht gleiche Wellenzahlabstände bedeuten. Vor einer Auswertung müssen diese Scans daher aufbereitet werden. Dies geschah mit Hilfe des in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Computerprogramms "ScanCon II" von T. Hensel [38]. Darin werden zunächst für jeden einzelnen Scan die Maxima der Transmissionskurve des FPI 1 ermittelt. Als Wellenzahlabstand zwischen zwei ermittelten Maxima wird der in [30] genau bestimmte Wert des freien Spektralbereiches  $FSR1 = 0.01001524 \text{ cm}^{-1}$  angesetzt. Durch Interpolation kann dann jedem Datenpunkt eine bereits exakte relative Wellenzahl zugeordnet werden, beginnend bei  $0 \text{ cm}^{-1}$  am ersten Datenpunkt. Durch Addition des Wavemeter-Startwerts des betreffenden Scans erhalten alle Meßpunkte einen groben absoluten Wellenzahlwert. Nach diesen Werten werden die Daten aller zu bearbeitenden Scans in einer graphischen

Darstellung auf der Wellenzahlachse positioniert. Dabei werden die Scans noch geringfügig verschoben, so daß in den Überlappbereichen die FPI1-Maxima verschiedener Scans zur Deckung kommen.

Zunächst erfolgt nun eine relative Ausrichtung aller Scans zueinander. Dazu werden nacheinander einzelne Scans manuell in Schritten des freien Spektralbereiches FSR 1 verschoben und so die Linien des Anregungssignals oder der Jodabsorption benachbarter Scans übereinandergelegt. Zur Überwachung der richtigen Verknüpfung oder im Fall geringer Absorptionssignale kann das Transmissionssignal des zweiten Fabry-Perot-Interferometer FPI 2 hinzugezogen werden.

Danach wird die absolute Ausrichtung aller Scans gemeinsam anhand des Jod-Absorptionsspektrums vorgenommen. Das Programm ermittelt die Positionen aller aufgenommenen Jodlinien und vergleicht sie mit den tabellierten Linienpositionen aus [32]. In einem least-square-Fitverfahren werden alle Scans gemeinsam verschoben, bis die Abweichung zwischen gemessenen und tabellierten Linienpositionen minimal ist. Ausgehend von den Datenpunkten der Maxima der Jodlinien, die nach der Verschiebung eine exakte absolute Wellenzahl besitzen, und mittels der relativen Frequenzskala des FPI können jetzt allen Meßpunkten absolute Wellenzahlen zugeordnet werden.

Schließlich werden die Meßdaten aller Scans mit den ermittelten Wellenzahlwerten gespeichert. Vorher können mit einer *merge*-Funktion die Daten in Überlappbereichen gemittelt und so ein einzelnes Gesamtspektrum erzeugt werden.

Als Folge des Dopplereffektes können die so mit dem Programm "ScanCon II" bearbeiteten Spektren noch eine Verschiebung aufweisen. Sie resultiert aus den Molekülstrahlbedingungen und der Strahlage des Lasers relativ zum Molekülstrahl und ist daher in der Regel von Meßtag zu Meßtag verschieden. Um diese Dopplerverschiebung zu ermitteln, wird an jedem Meßtag ein spezieller Referenzbereich gemessen, der einmalig hintereinander mit entgegengesetzten Laserstrahlrichtungen vermessen wurde, wodurch die Linienpositionen in diesem Bereich verschiebungsfrei bestimmt werden konnten. Durch Vergleich der Linienpositionen im Referenzbereich kann der Korrekturbetrag abgelesen werden. Alle Teilspektren des betreffenden Meßtages werden dann entsprechend verschoben (z.B. wiederum mit dem Programm ScanConII), womit die Dopplerverschiebung eliminiert wird. Das in dieser Arbeit aufgenommene Anregungsspektrum wurde wie die bereits vorliegenden Spektren aus [1] und [3] auf diese Weise dopplerkorrigiert. Für die kürzeren Teilspektren der Doppelresonanzexperimente wurde die Dopplerkorrektur hingegen durch Ausrichtung des Signals B an den bereits dopplerkorrigierten Anregungsspektren aus [3] durchgeführt. Diese Anpassung wurde mittels

eines Least-Square-Fits unter Verwendung des Computerprogramms “Abscissa” von R. Brühl [37] vorgenommen, wobei für jedes Teilspektrum sowohl das gesamte Teilspektrum wie auch einzelne Bereiche oder einzelne Linien auf ein bestehendes dopplerkorrigiertes Anregungsspektrum abgebildet wurden. Ein Vergleich der so erhaltenen Ergebnisse für die vorzunehmende Dopplerkorrektur zeigt Unterschiede, die auch hier für kein Teilspektrum größer sind als  $0.003 \text{ cm}^{-1}$ . Für jedes Teilspektrum wurde dann der Wert als Korrektur aus geeigneter Mittelung der Einzelergebnisse bestimmt. Die Dopplerverschiebung erreichte eine Größe von bis zu  $0.008 \text{ cm}^{-1}$ .

Nach dieser Aufbereitung der Daten liegt die erreichte relative Genauigkeit der Wellenzahlskala bei  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit etwas geringer als die Genauigkeit früherer Experimente mit Farbstofflasern. Die Höhe der relativen Genauigkeit wird im verwendeten Aufbau im wesentlichen durch unbeabsichtigte Änderungen der Strahlage des Lasers im Interferometer FPI1 beschränkt, welche eine Verschiebung des Transmissionsspektrums des FPI zur Folge hat [3]. Gegenüber diesem Effekt spielen die thermische Drift des Transmissionsspektrums während eines Meßtages, die Genauigkeit bei der Anpassung der FPI-Marken oder die Genauigkeit des Wertes des freien Spektralbereiches eine geringe Rolle. Bei einer Frequenzverstimmung der Diodenlaser in der beschriebenen Weise (Kap. 4.3.1) kann die damit verbundene Temperaturänderung eine größere Strahlagenänderung zwischen einzelnen Durchgängen eines Meßtages hervorrufen, während die Strahlage eines Farbstofflasers in der Regel bei Verstellung der frequenzselektiven Elemente stabil bleibt. Darüberhinaus können natürlich auch unterschiedliche Justierungen an verschiedenen Meßtagen zu Differenzen in der relativen Wellenzahlskala führen. Diese Effekte spiegeln sich wider in Abweichungen der Linienposition ein und derselben Moleküllinie in Überlappbereichen zweier aufeinanderfolgender Scans oder zweier Spektren unterschiedlicher Meßtage. Den bei der Bearbeitung der Meßscans auftretenden Differenzen wurde durch Heraufsetzen der Ungenauigkeit der relativen Frequenzskala auf  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  Rechnung getragen.

Die absolute Genauigkeit der Wellenzahlskala hingegen ist nur durch die Präzision bei der Bestimmung der Position der Jodabsorptionen gegeben. In [32] gibt der Autor eine Unsicherheit von maximal  $0.005 \text{ cm}^{-1}$  an, die in [33] als obere Grenze bestätigt wurde.

Als erster Schritt der Analyse der gemessenen Spektren wurden an die Moleküllinien Linienprofile angepaßt. Dazu wurde ebenfalls das Computerprogramm “Abscissa” [37] verwendet, mit dem auch der größte Teil der weiteren Auswertung durchgeführt wurde. Für die dopplerverbreiterten Hyperfeinstruktur-Dubletten des Anregungsspektrums wurde je ein paar von Gauß-Profilen  $G(\bar{\nu}, \bar{\nu}_0, I_0, w) + G(\bar{\nu}, \bar{\nu}_0+s, g \cdot I_0, w)$  verwendet, für die Doppelresonanzen wurden wegen der Sättigungsverbreiterung einzelne Lorentz-Profile  $L(\bar{\nu}, \bar{\nu}_0, I_0, w)$  gewählt. Der

Fit ergab die Werte für die Wellenzahl  $\bar{\nu}_0$  des Intensitätsmaximums  $I_0$  der Hyperfeinkomponente  $G = 2$  und die Linienbreite  $w$ , für die Dubletten des Absorptionsspektrums zusätzlich die Größe der Hyperfeinaufspaltung  $s$  und das Intensitätsverhältnis  $g$  der beiden Hyperfeinkomponenten. Im Falle von starken Überlagerungen vieler Moleküllinien wurden die beiden Parameter  $s$ ,  $g$  bei der Anpassung auf die bekannten Werte  $s = E^{HFS} = 0.0154 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $g = 0.6$  fixiert. Die ermittelten Linienbreiten der Absorptionslinien lagen bei  $7 \dots 10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Für die Doppelresonanzsignale variierte die Linienbreite stärker und nahm Werte von  $1$  bis  $12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  an. Für den größten Teil der Doppelresonanzen wurden allerdings Linienbreiten zwischen  $2$  und  $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  ermittelt.

Die Linienintensität wird in dieser Arbeit nicht quantitativ ausgewertet. In der Identifizierung der Linien des Anregungsspektrums wurde die Intensität als qualitatives Entscheidungskriterium verwendet: Die Intensität einer zu identifizierenden Moleküllinie mußte zusammen mit den übrigen Linien des betreffenden Rotationszweigs dem typischen Intensitätsverlauf  $I(J) \sim (2J + 1) \cdot e^{-J(J+1)B/kT}$  entsprechen. Darüberhinaus wurde versucht, mit qualitativen Intensitätsbetrachtungen über das Vorzeichen der Molekülparameter  $\gamma_v$  und  $\gamma_{Dv}$  des  $B^2\Sigma$ -Zustands zu entscheiden.

## 6. Ergebnisse und Auswertung

### 6.1 Molekülparameter des $B^2\Sigma$ - Zustands

Die Doppelresonanzmessungen mit den Pump-Übergängen PL1, PL2 und PL3 bilden den Startpunkt der Bestimmung der Molekülparameter für die drei neu bestimmten Schwingungsniveaus des  $B^2\Sigma$ -Zustands. Aus den 15 resultierenden regulären Doppelresonanzsignalen für jedes Schwingungsniveau lassen sich grobe Werte der wichtigsten Parameter  $T_v$ ,  $B_v$  und  $\gamma_v$  direkt bestimmen. Damit kann das  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  - Spektrum näherungsweise berechnet werden. Durch Vergleich mit den vorliegenden Anregungsspektren lassen sich zunächst in der näheren Umgebung der Doppelresonanzen weitere  $B^2\Sigma$ -Linien identifizieren. Mit der so vergrößerten Zahl von Eingabedaten können wiederum die Molekülparameter genauer berechnet werden. In diesem iterativen Verfahren werden die Werte der Molekülparameter durch die steigende Zahl der identifizierten  $B^2\Sigma$ -Übergänge immer genauer. Bei der weiteren Zuordnung von  $B^2\Sigma$ -Linien wurden auch Doppelresonanzsignale anderer Pumplinien einbezogen, soweit sie für das jeweilige Schwingungsniveau vorhanden waren. Außerdem konnten auch die Extra-Doppelresonanzen, die in der später durchgeführten Untersuchung der lokalen Störungen als stoßinduzierte  $B^2\Sigma$ -Signale identifiziert wurden, in der abschließenden Anpassung der Molekülparameter berücksichtigt werden.

Nach den Ausführungen in Kap. 5.1 geht die Quantenzahlzuordnung der Doppelresonanzen für die Pumplinien PL2 und PL3, bei denen nur jeweils vier Signale erwartet werden, nach dem Termschema eindeutig aus ihrer Abfolge entlang der Wellenzahlachse hervor, sofern keine Extra-Doppelresonanzen auftreten. Für die sieben dicht nebeneinander liegenden Signale des Pumpübergangs PL1 ist die Zuordnung zunächst nicht eindeutig. Auch die Extrapolationen aus den höheren Schwingungsniveaus, die zur Bestimmung der Lage der zu erwartenden Doppelresonanzen verwendet wurden, ist hier nicht genau genug, um eine zweifelsfreie Identifizierung zu erreichen.

Die sieben Doppelresonanzen der Pumplinie PL1 können über die zwei in Abb. 19 farbig markierten Termabstände entschlüsselt werden, die jeweils zweimal als Wellenzahldifferenzen zwischen Linien dieses Sets auftreten müssen. Die in Abb. 19 grün eingezeichnete Differenz ist als Abstand der Grundzustandsniveaus  $N'' = 2$  und  $N'' = 4$  mit den Molekülparametern des Grundzustands, die in der Untersuchung des  $A-X$  - Übergangs ermittelt wurden [1], bekannt und beträgt  $0.397 \text{ cm}^{-1}$ . Sie tritt auf zwischen den Doppelresonanzen  $R^e(N'' = 2)$  und  $P^e(N'' = 4)$  sowie zwischen  $Q^{fe}(N'' = 2)$  und  $P^f(N'' = 4)$ , wodurch vier Linien festgelegt sind. Gleichzeitig muß zwischen diesen vier Signalen auch zweimal der in Abb. 19 rot markierte Abstand der  $e/f$ -Aufspaltung zwischen den  $B^2\Sigma$ -Niveaus  $N' = 3, f$  und  $N' = 3, e$  auftreten, wel-

$X^2\Sigma$	$v'' = 0$	$v'' = 1$	$v'' = 2$	Anzahl $B^2\Sigma$ -Niveaus
$v' = 0$	15 AL, 24 DR	26 AL		21
$v' = 1$	29 AL, 23 DR	31 AL		27
$v' = 2$	58 AL, 17 DR	61 AL, 1 DR	23 AL	38

**Tab. 5** Anzahl der in der Anpassung verwendeten störungsfreien Moleküllinien, die aus dem Anregungsspektrum identifiziert wurden (AL: Absorptionslinie), und der gemessenen Doppelresonanzsignale (DR).

cher in erster Näherung  $\gamma_v(N'+1/2) = 3.5 \gamma_v$  beträgt (Glg. 33). Mit dem daraus berechneten groben Wert von  $\gamma_v$  lassen sich die Linien  $R^e(N'' = 4)$  und  $R^f(N'' = 4)$  bestimmen, deren Abstand  $5.5 \gamma_v$  ebenfalls nur von  $\gamma_v$  abhängt. Mit dem kompletten Satz der vier Doppelresonanzen mit  $N'' = 4$  läßt sich nun  $B_v$  bestimmen und die noch fehlende  $P^e(N'' = 2)$ -Doppelresonanz identifizieren.

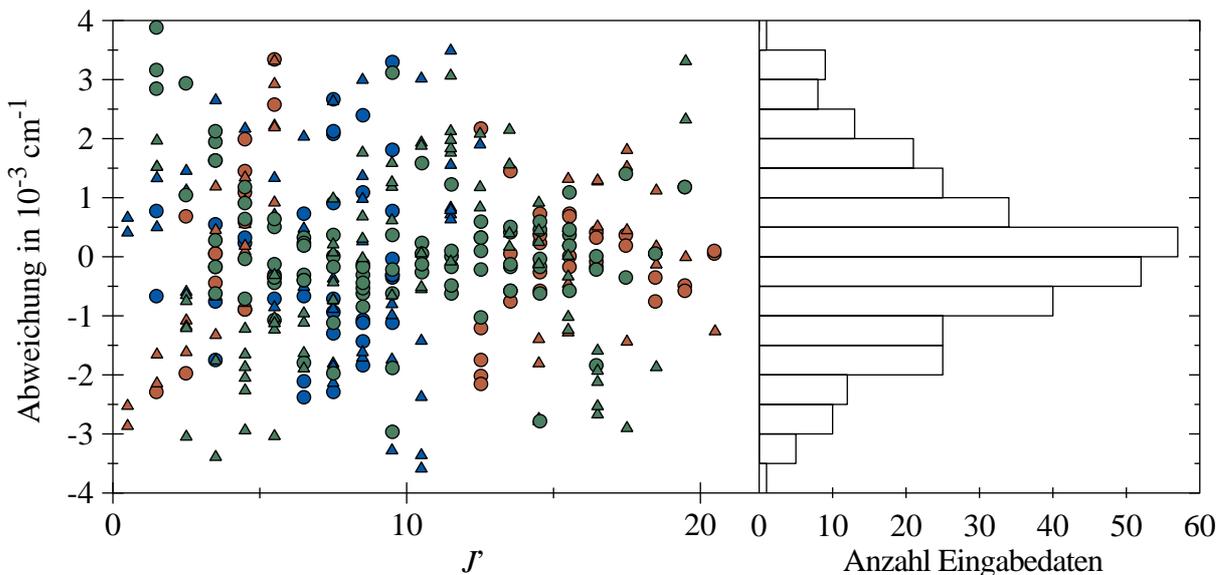
Eine entsprechende erste Auswertung läßt sich auch unter Annahme eines  $A^2\Pi$ -Termschemas durchführen. In diesem Fall gestaltet sich die Zuordnungsprozedur sogar einfacher, da hier alle  $A^2\Pi$ -Termdifferenzen in erster Linie von  $B_v$  abhängen. Dieses Verfahren lieferte aber für keinen Satz von Doppelresonanzen eine konsistente Zuordnung. Insbesondere für die wiederholt gemessenen PL1-Doppelresonanzen bei ca.  $13055 \text{ cm}^{-1}$  konnte durch Vergleich beider Auswertungswege die Zugehörigkeit dieser Signale zum  $B^2\Sigma$ -Zustand schließlich zweifelsfrei festgestellt werden.

Auch in den anderen Doppelresonanz-Spektren der Pumplinien PL2 und PL3 können dann auch bei Auftreten von Störungen oder Extra-Signalen die regulären Doppelresonanzen mit den groben Werten  $B_v$  und  $\gamma_v$  aus dem beschriebenen Verfahren erkannt und die vorläufigen Molekülparameterwerte bestätigt werden. Danach können mittels einer *least-squares*-Anpassung an alle ungestörten Signale der drei Pumplinien verbesserte Startwerte für die iterative Zuordnung von Linien aus dem Anregungsspektrum gewonnen werden, wobei die bereits als gestört erkannten Doppelresonanzsignale aussortiert werden. Dabei sind für die Dehnungskorrektur-Parameter  $D_v$  und  $\gamma_{Dv}$  noch keine aussagekräftigen Werte zu erhalten, zum einen wegen der geringen Zahl der Daten und andererseits, weil der überdeckte Rotationsbereich ( $N'' = 2$  bis  $N'' = 13$ ) offensichtlich noch zu klein ist. Sie werden in dieser Phase als effektive Parameter behandelt oder auf Werte fixiert, die nach den Ergebnissen für die höheren Schwingungsniveaus [3] plausibel erscheinen. Erst nach der Zuordnung von Absorptionslinien können  $D_v$  und  $\gamma_{Dv}$  verlässlich bestimmt werden.

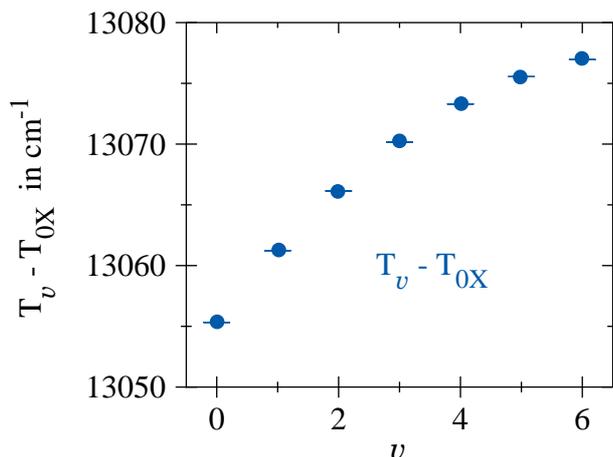
$v$	$T_v - T_{0X}$	$10^3 B_v$	$10^6 D_v$	$10^3  \gamma_v $	$10^6  \gamma_{Dv} $
6	13076.9542 (8)	7.089 (26)	4.142 (210)	14.35 (31)	24.1 (4.4)
5	13075.5514 (7)	9.326 (21)	2.339 (126)	18.14 (24)	9.3 (2.4)
4	13073.2982 (7)	11.128 (19)	1.241 (93)	21.61 (19)	8.0 (1.4)
3	13070.1654 (6)	12.695 (10)	0.943 (33)	24.25 (14)	4.1 (0.6)
2	13066.1443 (6)	14.070 ( 9)	0.600 (26)	26.09 (11)	0.4 (0.5)
1	13061.2306 (7)	15.373 (10)	0.338 (25)	29.52 (18)	4.1 (0.6)
0	13055.3228 (8)	16.844 (13)	0.275 (fix)	32.02 (25)	2.0 (2.9)

**Tab. 6** Molekülparameter des B<sup>2</sup>Σ-Zustands von KAr, ermittelt aus einer Anpassung mit fixierten Grundzustandskonstanten (alle Angaben in cm<sup>-1</sup>). Die Werte in Klammern geben den Fehler in den letzten Stellen an (dreifache Standardabweichung). Die Ergebnisse für die drei neu identifizierten Schwingungsniveaus  $v = 0, 1, 2$  (grün unterlegt) wurden aus 243 ungestörten Moleküllinien bestimmt. Die Werte für die Schwingungsniveaus  $v = 3 \dots 6$  sind mit der Eingabeliste von 399 Linien aus einer vorangegangenen Arbeit [3] neu berechnet worden. Insgesamt umfaßte die Eingabeliste damit 642 Moleküllinien. Es wird eine negative  $ef$ -Aufspaltung angenommen. Die Werte für  $T_v$  beziehen sich auf den Schwerpunkt der Hyperfeinaufspaltung.

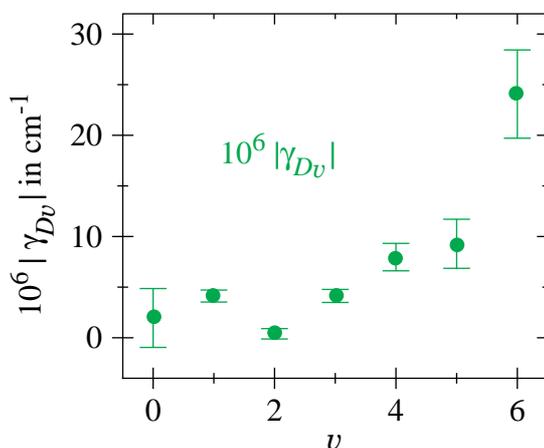
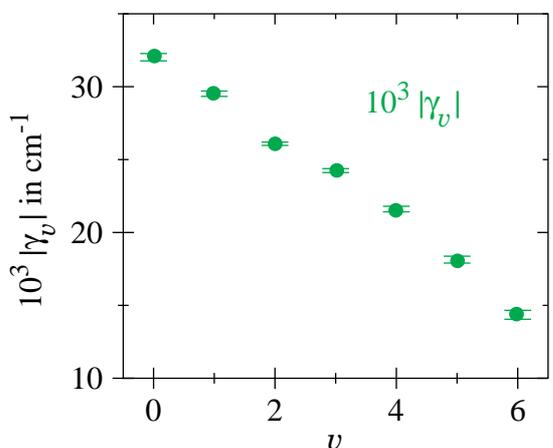
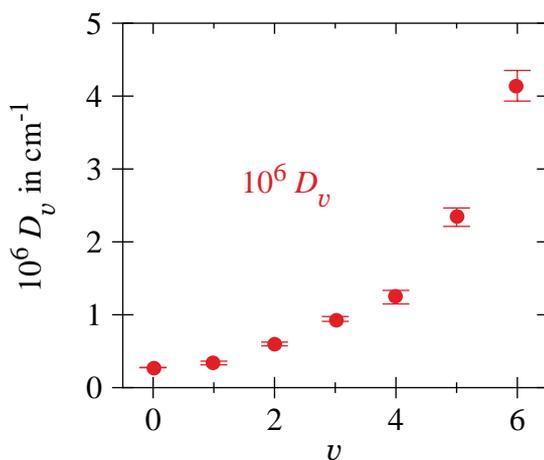
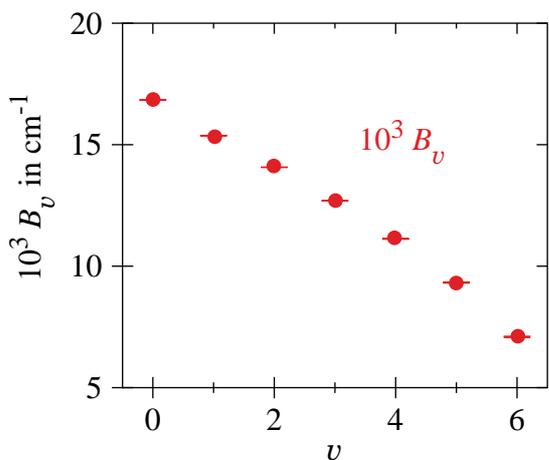
Durch die Identifizierung von insgesamt 243 ungestörten Moleküllinien mithilfe des Anregungsspektrums aus [3] und des in der vorliegenden Arbeit mit dem Farbstofflaser im Bereich 13033 cm<sup>-1</sup> bis 13045 cm<sup>-1</sup> aufgenommenen Anregungsspektrums konnten 86 ungestörte Rotationsniveaus der drei neu gemessenen Schwingungsniveaus festgelegt werden (s. Aufstellung Tab. 5). Die zugeordneten Anregungslinien bilden zusammen mit den Daten von 65 ungestörten Doppelresonanzen aller Pumplinien die Eingabeliste für die Bestimmung der Molekülparameter in einer Anpassung nach dem Schema in Abb. 8. Eine Auflistung findet



**Abb. 26** Abweichungen  $E_{\text{obs}} - E_{\text{Fit}}$  der experimentellen Linienpositionen der Eingabeliste von den berechneten Übergangsenergien nach der Anpassung (●/▲ B<sup>2</sup>Σ,  $v=0$ ,  $ef$  ●/▲ B<sup>2</sup>Σ,  $v=1$ ,  $ef$  ●/▲ B<sup>2</sup>Σ,  $v=2$ ,  $ef$ ). In einem Histogramm im rechten Teil der Abbildung wird die Anzahl aller Eingabedaten mit Abweichungen in einem bestimmten Intervall summiert.



**Abb. 27** Ergebnisse für die Molekülparameter in graphischer Darstellung. Die Abhängigkeit der Parameter von der Schwingungsquantenzahl  $v$  entspricht einer Dunham-Entwicklung.



sich im Anhang A. Die Molekülparameter des Grundzustands  $X^2\Sigma$  wurden in [1] mit der wesentlich umfangreicheren Liste an  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma$ -Übergängen sehr genau bestimmt, daher wurden die  $X^2\Sigma$ -Parameter auf die dort ermittelten Werte fixiert. Die Ergebnisse für die  $B^2\Sigma$ -Molekülparameter sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die Tabelle enthält auch die Parameter der Niveaus  $v' = 3 \dots 6$ , die mit der 399 Linien umfassenden Liste aus der ersten Arbeit zum  $B^2\Sigma$ -Zustand [3] hier erneut ermittelt wurden. Dabei wurden ebenfalls alle Grundzustandsparameter fixiert, während in der Berechnung in Arbeit [3] die  $X^2\Sigma$ -Konstanten der Niveaus

$v'' = 0, 1$  mitangepaßt wurden. Daher unterscheiden sich die Werte für die Niveaus  $v' = 3 \dots 6$  in Tab. 6 geringfügig von den Ergebnissen aus [3], die Differenzen liegen aber innerhalb des statistischen Fehlers der Anpassung. Der statistische Fehler ist in der Tabelle für alle Parameter in Klammern angegeben, wobei jeweils die dreifache Standardabweichung notiert wurde. Bei der Schwingungsenergie  $T_v$  muß noch der absolute Fehler der Wellenzahl  $\Delta\bar{\nu} = 0.003 \text{ cm}^{-1}$  addiert werden. Ebenso werden systematische Fehler des physikalischen Modells in den Glgen. 31 und 35 nicht berücksichtigt. Die hier neu bestimmten Parameter der Schwingungsniveaus  $v' = 0, 1, 2$  reproduzieren die Eingabewerte mit einer Genauigkeit von  $\sigma = 0.0014 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma$ : Standardabweichung). Eine Darstellung der Abweichungen aller Eingabedaten in Abhängigkeit von der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  in Abb. 26 links zeigt keine ausgeprägten systematischen Strukturen. In der Darstellung eines Histogramms rechts daneben erkennt man, daß die Abweichungen annähernd normalverteilt sind.

Eine qualitative Bewertung der Molekülparameterwerte kann anhand der graphischen Darstellungen in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl  $v$  in Abb. 27 erfolgen. Vor allem die Parameter erster Ordnung, die hauptsächlich zur Energie beitragen, zeigen einen monotonen Verlauf, der den physikalischen Erwartungen entspricht: Entsprechend dem anharmonischen Potential nimmt der Abstand der Schwingungsenergien  $T_v$  mit steigendem  $v$  ab und die Werte liegen annähernd auf einer Parabel. Die Rotationskonstante  $B_v$  nimmt zu höheren Schwingungszuständen ab, weil aufgrund des flacher werdenden Potentials der mittlere Kernabstand  $R_v$  und damit auch das Trägheitsmoment des Moleküls größer wird. Dieser Effekt ist annähernd linear in  $v$ . Ebenso ändert sich  $\gamma_v$  als Parameter erster Ordnung proportional mit  $v$ . Die Dehnungskorrekturen spielen in den höheren Schwingungszuständen eine immer größere Rolle, da wiederum wegen des flacheren Potentials eine Dehnung des Moleküls stärker wird. Die Dehnungsparameter  $D_v$  und  $\gamma_{Dv}$  sind um rund den Faktor  $10^3$  kleiner als die zugehörigen Parameter erster Ordnung, aber ihre Bedeutung wächst überproportional mit  $v$ .

Beim Betrachten der Abb. 27 fällt im Vergleich der Parameter das nicht-monotone Verhalten der Werte im  $\gamma_{Dv}$ -Diagramm auf. Die Abweichungen vom zu erwartenden Parabelverlauf liegen eindeutig außerhalb der Fehlergrenzen. Insbesondere erhält man für  $\gamma_{Dv=2}$  einen viel zu kleinen Wert. Die Ursache dafür konnte bisher nicht gefunden werden. Ein Erklärungsversuch setzt bei der Tatsache an, daß die experimentellen Daten für  $B^2\Sigma$ ,  $v = 2$  aus dem Bereich zwischen zwei lokalen Störungen mit den Schwingungsniveaus  $v = 14, 15$  des  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustands stammen (vgl. Kap. 6.2, Abb. 28): Nach der Extrapolation der  $A^2\Pi_{3/2}$ -Niveaus verläuft die Rotationsleiter des Schwingungszustands  $A^2\Pi_{3/2}$ ,  $v = 15$  für kleine  $J$  dicht oberhalb der Rotationsniveaus des  $B^2\Sigma$ ,  $v = 2$ , außerdem kreuzen sich die Leitern der Zustände  $A^2\Pi_{3/2}$ ,  $v = 14$  und  $B^2\Sigma$ ,  $v = 2$  bei ca.  $J = 20.5$  ( $e$ -Niveaus) bzw.  $J = 22.5$  ( $f$ -Niveaus). Obwohl die  $B^2\Sigma$ -Linien der Eingabeliste, die das Intervall  $J = 1.5 \dots 19.5$  überdecken, bei der

Identifizierung keine auffällig großen Abweichungen von den erwarteten Wellenzahlen aufwiesen, liegt die Vermutung nahe, daß die Linien an den Rändern des  $J$ -Intervalls von den Störungen betroffen sind. Dies könnte die Krümmung bzw. die effektive Steigung der  $B^2\Sigma$ -Rotationsleiter etwas verändern, was in der Anpassung verfälschte Werte insbesondere der Parameter zweiter Ordnung hervorrufen könnte. Allerdings ergab eine genauere Untersuchung in dieser Richtung keine stimmige Erklärung. Ebenso steht dieser möglichen Erklärung die große Zahl an Daten aus dem als vollkommen störungsfrei anzunehmenden mittleren  $J$ -Bereich entgegen. Anpassungsversuche mit Eingabelisten, die um Linien aus den Randbereichen reduziert wurden, zeigen keine Verbesserung. Scheinbar haben die beiden Parameter  $\gamma_{Dv=2}$  und  $D_{v=2}$  zufällig solche Werte, daß der durch sie hervorgerufene Effekt trotz verschiedener  $N$ - bzw.  $J$ -Abhängigkeit über einen weiten Bereich der experimentellen Daten gleich ist, und sie daher nicht getrennt zu ermitteln sind. Allerdings zeigt keine Anpassung eine erhöhte Korrelation beider Parameter an. Aus diesem Grund erscheint eine Fixierung von  $\gamma_{Dv=2}$  auf einen Wert, der sich aus den Parametern der anderen Schwingungsniveaus ergibt, nicht angemessen. Der Sinn einer solchen Festlegung wäre, zu verhindern, daß aufgrund des hier unzureichenden Modells auch andere Parameter den abweichenden Wert von  $\gamma_{Dv=2}$  durch ebenfalls verfälschte Zahlen kompensieren. Das ist hier aber nicht ausgeprägt der Fall, denn tatsächlich zeigen Rechnungen mit fixiertem Parameter  $\gamma_{Dv=2} = -4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  keine bedeutende Veränderung an den Werten der anderen Parameter, allerdings ist die Güte der Anpassung wesentlich geringer. So wird  $\gamma_{Dv=2}$  variabel gehalten, muß aber für dieses Schwingungsniveaus als effektiver Parameter betrachtet werden.

Für das Schwingungsniveau  $B^2\Sigma$ ,  $v=0$  stellt sich die Situation hinsichtlich der Parameter-Fixierung anders dar. Hier ergibt eine Anpassung mit freiem  $D_{v=0}$  ein negatives Vorzeichen für diesen Parameter und somit ein nicht-physikalisches Ergebnis. Gleichzeitig wird mit  $\gamma_{Dv=0} = -5.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  ein betragsmäßig relativ hoher Wert ermittelt und die Anpassungsrechnung zeigt eine erhebliche Korrelation zwischen  $\gamma_{Dv=0}$  und  $D_{v=0}$  an.  $D_{v=0}$  wird auf den Wert  $2.75 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  fixiert, der sich aus einer Extrapolation der höheren Schwingungsniveaus ergibt. In der erneuten Anpassung ändert sich vor allem der Wert von  $\gamma_{Dv=0}$  auf  $-2.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ , was besser in die Reihe der  $\gamma_{Dv=0}$ -Werte der höheren Schwingungsniveaus paßt. Die anderen Parameter werden kaum verändert. Die Güte der Anpassung bleibt nahezu gleich, der statistische Fehler aller Parameter wird gegenüber der freien Anpassung leicht verbessert. Somit hat hier die Fixierung von  $D_{v=0}$  im Sinne des zugrundegelegten physikalischen Modells durchaus seine Berechtigung.

Bei der Behandlung in der Anpassung wird also für die beiden Parameter  $\gamma_{Dv=2}$  und  $D_{v=0}$  ein unterschiedlicher Weg beschritten, im Ergebnis aber ist in beiden Fällen die Konsistenz mit dem physikalischen Modell gleichermaßen ungenügend.

### 6.1.1 Schwingungsgrundzustand des $B^2\Sigma$ - Zustands

Wie in Kap. 5.2.2 bereits ausgeführt wurde, standen nach Aufklärung von falschen Zuordnungen gemessener Doppelresonanzen und der Störung für  $B^2\Sigma$ ,  $v = 0$  fast keine Messungen für den Wellenzahlbereich zur Verfügung, in dem Linien eines denkbaren Schwingungsniveaus  $B^2\Sigma$ ,  $v_0 - 4$  unterhalb von  $v = 0$  liegen würden. Entsprechende Messungen konnten nachträglich nicht mehr nachgeholt werden. Im vorliegenden Doppelresonanzspektrum müßte im Falle der Existenz dieses Schwingungsniveaus laut Extrapolation lediglich ein einziges Signal  $R^f(N'' = 7)$  nahe am langwelligen Rand des gemessenen Spektrums liegen. Diese Doppelresonanz wird zumindest nicht beobachtet. Obwohl Störungen für die betreffenden Rotationsniveaus nicht zu erwarten wären, ist dennoch die Unsicherheit der Voraussage der Position der  $R^f(N'' = 7)$ -Doppelresonanz von mindestens  $0.035 \text{ cm}^{-1}$  allein aufgrund der Extrapolation (vgl. Kap. 5.2.2) allerdings von gleicher Größe wie der Abstand zum Rand des Spektrums. Das Nicht-Erscheinen dieser Doppelresonanz ist also kein sicheres Entscheidungskriterium.

In Ermangelung eines direkten experimentellen Hinweises wurde daher das Anregungsspektrum nach den Bandenköpfen eines etwaig existierenden Niveaus  $B^2\Sigma$ ,  $v_0 - 4$  durchsucht. Diese Untersuchung erschien als die aussagekräftigste Methode, da die Linienverdichtungen der Bandenköpfe deutlich auszumachen und als spektral ausgedehnte Erscheinung für eine Bewertung auch unempfindlicher gegenüber dem Fehler der Extrapolation sind. Die zu erwartenden Bandenkopf-Wellenzahlen der Schwingungsübergänge von den vier bekannten Grundzustandsniveaus  $X^2\Sigma$ ,  $v = 0 \dots 3$  nach  $B^2\Sigma$ ,  $v_0 - 4$  wurden berechnet und das zusammenhängende Anregungsspektrum aus [1], [3] und dieser Arbeit untersucht. An keiner der ermittelten Positionen finden sich Anzeichen für Bandenköpfe. Auch nach weitergehender Analyse des Spektrums unter Zulassung eines wesentlich größeren Fehlers für die Extrapolation ( $0.7 \text{ cm}^{-1}$ ) konnte kein Satz von Linienhäufungen gefunden werden, der für alle unteren Niveaus konsistent auf ein oberes Niveau  $B^2\Sigma$ ,  $v_0 - 4$  hindeutet. Die Annahme des Niveaus  $v_0 - 3 = 0$  als Schwingungsgrundzustand im  $B^2\Sigma$  scheint damit gerechtfertigt.

### 6.1.2 Vorzeichen der $B^2\Sigma$ -Parameter $\gamma_v$ und $\gamma_{Dv}$ der $e/f$ -Aufspaltung

In Tab. 6 sind für die Molekülparameter  $\gamma_v$  und  $\gamma_{Dv}$  nur die Beträge angegeben, wieweil in der Berechnung bereits von einer negativen  $e/f$ -Aufspaltung, d.h. von negativem Vorzeichen beider Parameter ausgegangen wurde. Wie in Kap. 2.5.1 schon angedeutet, stützt sich diese Annahme auf die Ergebnisse zum  $A^2\Pi$ -Zustand [1], wonach dort die Niveaus  $|J e\rangle$  über den Niveaus  $|J f\rangle$  liegen. Unter der Annahme des erwähnten *unique perturber*-Modells muß sich somit im  $B^2\Sigma$ -Zustand die umgekehrte Termreihenfolge ergeben, was negativen Vorzeichen von  $\gamma_v$  und  $\gamma_{Dv}$  entspricht (Kap. 2.3.6 und Kap. 2.5.2). Desweiteren folgt aus der *unique per-*

*turber*-Näherung streng sogar  $\gamma_v(B^2\Sigma) = p_v(A^2\Pi)$ . Eine genaue quantitative Übereinstimmung von  $\gamma$  und  $p$  für einzelne Schwingungsniveaus kann hier jedoch nicht erwartet werden, da die Gleichheit  $\gamma = p$  in der *unique perturber*-Näherung unter anderem identische Potentialkurven mit festem Abstand korrespondierender Schwingungsniveaus voraussetzt, die hier sicher nicht erfüllt ist. Tatsächlich sind die Werte für  $p_v$  aus [1] für die untersten beobachteten  $A^2\Pi$ -Schwingungsniveaus  $v = 6 \dots 8$  wesentlich kleiner als die  $|\gamma_v|$ -Werte des  $B^2\Sigma$ -Zustands. Allerdings steigt ihr Betrag mit  $v$  an und erreicht für  $v = 11$ , wo der Abstand zur  $B^2\Sigma$ -Schwingungsleiter bereits klein ist, mit  $|p_{v=11}| = 0.020 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  tatsächlich vergleichbare Größe wie  $|\gamma_v|$ .

Im Prinzip ist für alle beobachteten  $B^2\Sigma$ -Moleküllinien dieser Arbeit und aus [3] auch eine Beschreibung mit positiven Werten  $\gamma_v$  und  $\gamma_{Dv}$  möglich. Bei einem Vorzeichenwechsel  $-\gamma_v \rightarrow +\gamma_v$  und  $-\gamma_{Dv} \rightarrow +\gamma_{Dv}$  sowie gleichzeitiger Ersetzung  $T_v - T_{0X} \rightarrow T_v - T_{0X} + \frac{1}{2}\gamma_v$  und  $B_v \rightarrow B_v - \frac{1}{2}\gamma_{Dv}$  werden  $e$ - und  $f$ -Niveaus eines  $B^2\Sigma$ -Rotationsniveaus  $N$  unter Beibehaltung des Abstandes zum Grundzustand  $T_{0X}$  vertauscht. Dadurch ergeben sich in beiden Fällen dieselben Linienpositionen für mögliche Übergänge, nur die Bezeichnung jedes einzelnen Übergangs ändert sich. Einzige Ausnahme ist das Niveau  $|v, N' = 0, J' = 0.5 e\rangle$ , das wegen  $N = 0$  in beiden Fällen keine Aufspaltung oder Verschiebung erfährt (vgl. Glg. 32). Damit hat die Moleküllinie  $P^e(N'' = 1)$  als einzige Linie zum Niveau  $N = 0$  in beiden Fällen eine unterschiedliche Lage relativ zu den übrigen Linien und kann damit Aufschluß über das Vorzeichen von  $\gamma_v$  und  $\gamma_{Dv}$  geben. Die  $P^e(N'' = 1)$ -Linien haben in den Schwingungsbanden wegen des kleinen statistischen Gewichts allerdings sehr geringe Intensität, so daß sie im zumal sehr linienreichen Spektrum nur schwer zu finden sind. Sichere Zuweisungen dieser Linie waren für keine Schwingungsbande möglich, auch konnte in einer genaueren Suche an allen für beide Vorzeichen berechneten  $P^e(N'' = 1)$ -Positionen keine der beiden Interpretationsmöglichkeiten sicher ausgeschlossen werden.

Auch aus den relativen Intensitäten der Zweige innerhalb einer Schwingungsbande kann die Frage nach dem Vorzeichen von  $\gamma$  nicht eindeutig geklärt werden. Sie werden in Glg. 46 durch die Hönl-London-Faktoren  $S_{J''J'}$  festgelegt. Für hohe  $J$  sagen sie konstante Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Zweige voraus. Während sich im  $A^2\Pi$ -Zustand deutliche Intensitätsunterschiede  $I(P_2) / I(Q_2) \approx I(R_{21}) / I(R_2) \approx 1/3$  zwischen den  $e$ - und  $f$ -Übergängen ergeben [8], berechnet man für  $B^2\Sigma$  relativ ähnliche Intensitäten (s. Tab. 7). Für kleinere  $J$  ist der Kontrast zwischen den Zweigen etwas deutlicher, jedoch gilt im  $B^2\Sigma$  stets  $I(P^e) > I(P^f)$ ,  $I(R^e) > I(R^f)$ . Beim Vorzeichenwechsel von  $\gamma$  werden die Bezeichnungen der beobachteten Linien vertauscht ( $P^e \leftrightarrow P^f$ ,  $R^e \leftrightarrow R^f$ ), auf diese Weise ergeben sich für beide Fälle verschiedene relative Intensitäten im Spektrum. Durch Vergleich mit dem Experiment sollte dann entschieden werden können, welcher Fall vorliegt. Am einfachsten ist die Bewertung der

Rotationszweig	$S_{JJ'}$	relative Intensität ( $J = 20.5$ )
$P^e(J) + Q^{ef}(J-1)$	$(J^{-1/2})^2 / (J-1)$	0.95
$P^f(J-1)$	$(J^{-1/2}) (J^{-3/2}) / (J-1)$	0.91
$R^e(J)$	$(J^{+1/2}) (J^{+3/2}) / (J+1)$	1.00
$R^f(J-1) + Q^{fe}(J)$	$(J^{+1/2})^2 / (J+1)$	0.95

**Tab. 7** Hönl-London-Faktoren  $S_{JJ'}$  in Abhängigkeit von  $J = J''$  und relative Intensitäten für die  $B^2\Sigma$ -Zweige für ein höheres Rotationsniveau  $N'' = 20$  ( $J = J'' = 20.5$ ).

relativen Intensitäten der vier Signale eines Satzes von Doppelresonanzen einer doppelten Pumplinie. Allerdings muß hier bedacht werden, daß in  $S_{JJ'}$  die bei der Doppelresonanz auftretenden Sättigungseffekte nicht enthalten sind, welche schwächere Linien begünstigen und damit den Kontrast herabsetzen. Daher empfiehlt sich auch eine Prüfung der Linien des Anregungsspektrums. In der Liste der zugewiesenen Übergänge dieser Arbeit zeigt sich für Doppelresonanzen wie für Anregungslinien durchgehend  $I(R^e) > I(R^f)$ , was für negative Parameter  $\gamma$  spricht, allerdings ist das beobachtete Verhältnis  $I(R^e) / I(R^f) \approx 2 \dots 4$  wesentlich größer als theoretisch vorausgesagt. Zum Verhältnis  $I(P^e) / I(P^f)$  ist aus den Doppelresonanzmessungen keine einheitliche Aussage möglich. Im Anregungsspektrum ist überwiegend  $I(P^e) < I(P^f)$ , ebenfalls mit deutlicherem Kontrast als mit den Hönl-London-Faktoren berechnet. Dies spricht eher für positives Vorzeichen für  $\gamma$  und stellt somit einen Widerspruch dar.

### 6.1.3 Dunham-Entwicklung

Die in Kap. 6.1 anhand von Abb. 27 erwähnten Zusammenhänge in Hinsicht auf die  $v$ -Abhängigkeit der Molekülparameter finden Ausdruck in der Dunham-Entwicklung des elektronischen Potentials  $V(R)$  um den Gleichgewichtsabstand  $R_e$ , wonach die Rotations-Schwingungsterme in diesem Potential durch eine zweifache Potenzreihe in  $v$  und  $J$  dargestellt werden können:

$$E_{v,J} = V(R_e) + \sum_{m,n=0} Y_{mn} \left( v + \frac{1}{2} \right)^m J^n (J+1)^n \quad (69)$$

Diese Entwicklung repräsentiert eine genaue Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation des Moleküls. In erster Näherung stimmt Glg. 69 mit der bekannten spektroskopischen Darstellung der Molekülparameter  $X_v$  in einer Reihe von Potenzen von  $(v+1/2)$  überein, in denen die vibrationslosen Gleichgewichtsparameter  $X_e$  verwendet werden. Nach den Diagrammen in Abb. 27 sollten in entsprechenden Formeln für  $B_v$  und  $\gamma_v$  die line-

aren Terme dominieren, während bei  $T_v$  und den Dehnungskorrekturen höhere Ordnungen bedeutsam werden. Speziell für  $T_v$ ,  $B_v$  und  $D_v$  lauten diese Gleichungen:

$$\begin{aligned} (T_v - T_{0X}) &= (T_e - T_{0X}) + v_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e v_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e v_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \\ B_v &= B_e - \alpha_B \left(v + \frac{1}{2}\right) + \beta_B \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \\ D_v &= D_e + \alpha_D \left(v + \frac{1}{2}\right) + \beta_D \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \end{aligned} \quad (70)$$

Tab. 8 zeigt das Ergebnis einer solchen Entwicklung mit den Werten der Molekülparameter-Anpassung aus Tab. 6 und den Zusammenhang der formalen Bezeichnung der Dunham-Koeffizienten  $Y_{mn}$  mit den Gleichgewichtskonstanten  $X_e$ . Mit den folgenden Relationen kann die Konsistenz der ermittelten Molekülparameter zumindest für  $T_v$ ,  $B_v$  und  $D_v$  geprüft werden:

$$Y_{02} = -4 Y_{01}^3 / Y_{10}^2 \quad (71a)$$

$$Y_{12} = -4 Y_{01}^3 / Y_{10}^2 (8 Y_{20} / Y_{10} - 5 Y_{11} / Y_{01} + Y_{11}^2 Y_{10} / 24 Y_{01}^3) \quad (71b)$$

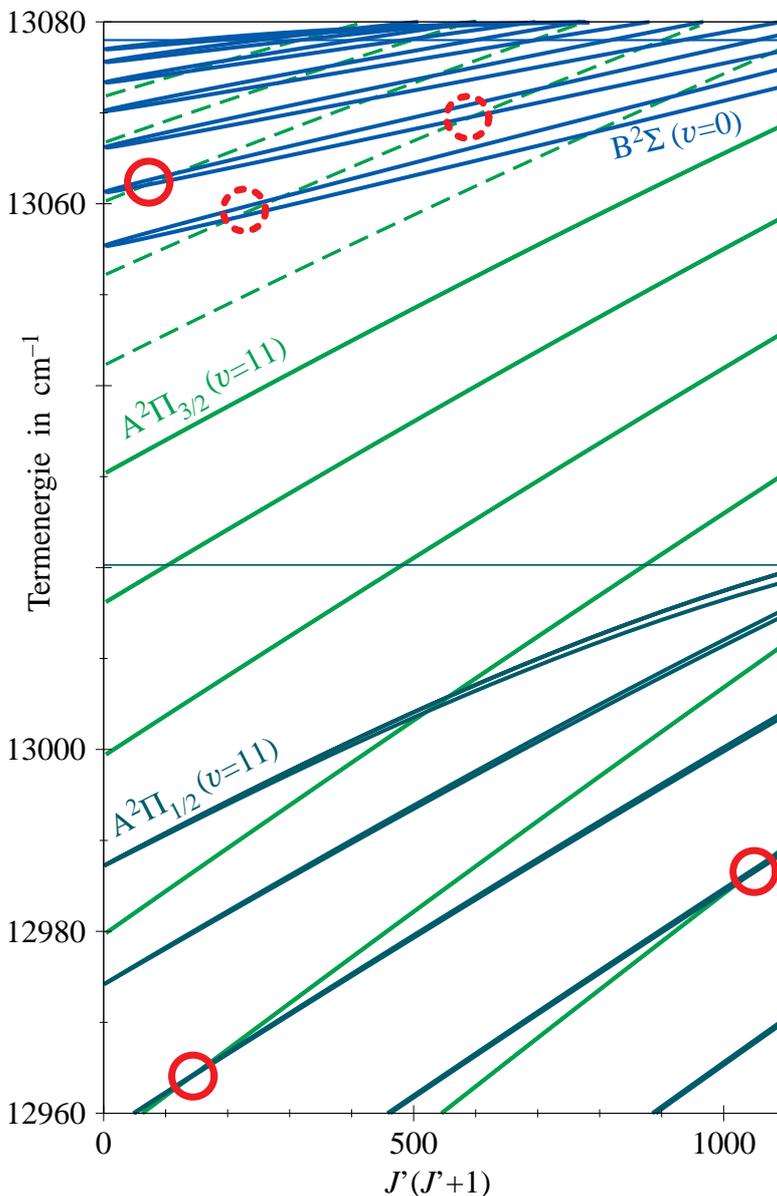
Mit den Ergebnissen aus Tab. 8 findet sich nach Glg. 71a  $Y_{02} = -4.43 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , was eine Übereinstimmung mit dem angepaßten Wert von  $Y_{02}$  innerhalb von 3% bedeutet. Nach Glg. 71b ergibt sich mit  $Y_{12} = -7.56 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  jedoch ein falsches Vorzeichen. Zudem ist die Abweichung vom Wert in Tab. 8 von der Größenordnung des Koeffizienten  $Y_{12}$  selbst, was allerdings nicht weiter verwundert, da die Koeffizienten-Fehler in der Dunham-Anpassung von ähnlicher Größe sind. Sehr wahrscheinlich werden hierin die Grenzen der Anwendbarkeit der Dunham-Entwicklung aufgezeigt, die ebenfalls die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung im Sinne von Glg. 9 voraussetzt, die durch die  $A^2\Pi - B^2\Sigma$ -Störung nicht mehr streng erfüllt ist.

$T_e - T_{0X} = 13052.026 \text{ (47)}$		
$Y_{10} = v_e = 6.853 \text{ (55)}$	$Y_{01} = B_e = 17.28 \text{ (35)} 10^{-3}$	$Y_{02} = -D_e = -4.9 \text{ (6.1)} 10^{-7}$
$Y_{20} = -x_e v_e = -0.492 \text{ (18)}$	$Y_{11} = -\alpha_{Be} = -1.10 \text{ (26)} 10^{-3}$	$Y_{12} = -\alpha_{De} = -2.5 \text{ (4.5)} 10^{-7}$
$Y_{30} = y_e v_e = 0.004 \text{ (2)}$	$Y_{21} = \beta_{Be} = -0.07 \text{ (4)} 10^{-3}$	$Y_{22} = -\beta_{De} = -1.1 \text{ (0.7)} 10^{-7}$

**Tab. 8** Dunham-Koeffizienten des  $B^2\Sigma$ -Zustands. Alle Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ , Werte in Klammern geben die statistischen Fehler der Anpassung an (dreifache Standardabweichung).

## 6.2 Lokale Störungen zwischen $B^2\Sigma$ - und $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand

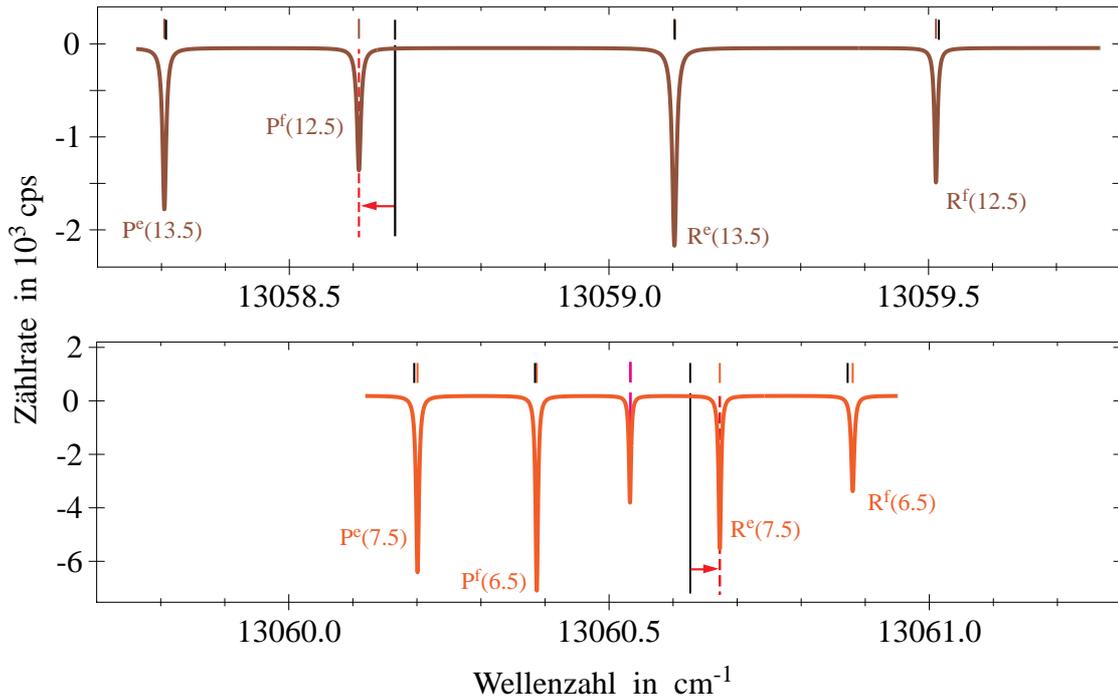
Einige Doppelresonanz-Scans zeigen eindeutige Hinweise auf lokale Störungen der regulären Abfolge der  $B^2\Sigma$ -Rotationsniveaus. Die entsprechenden Niveaus des  $B^2\Sigma$ -Zustands liegen alle oberhalb der Dissoziationsenergie des Zustands  $A^2\Pi_{1/2}$ , so daß nur Wechselwirkungen mit  $A^2\Pi_{3/2}$  in Frage kommen. Die  $B^2\Sigma$ -Rotationsniveaus können mit den ermittelten Molekülparametern, die Rotationsniveaus der höheren  $A^2\Pi_{3/2}$ -Schwingungszustände aus der Dunham-Entwicklung dieses Zustandes [1] berechnet werden. In Abb. 28 sind die Rotationsenergien aller drei elektronischen Zustände über  $J(J+1)$  aufgetragen. Abweichungen von der Geradenform resultieren in erster Linie aus den Zentrifugaltermen. Für das Niveau  $A^2\Pi_{1/2}$ ,  $v=11$  zeigt sich darüberhinaus im Unterschied bezüglich Steigung und Krümmung der Rotationsleiter gegenüber den anderen  $A^2\Pi_{1/2}$ -Schwingungszuständen bereits deutlich die Potentialverformung aufgrund der Wechselwirkung mit dem  $B^2\Sigma$ -Zustand über den Spin-Bahn-Operator.



**Abb. 28** Rotationsleitern der drei angeregten Zustände. Die Rotationsenergie zu den einzelnen Schwingungsniveaus ist als Funktion von  $J(J+1)$  aufgetragen. Für  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $B^2\Sigma$  ist die mit  $J$  wachsende  $e/f$ -Aufspaltung zu erkennen. Im  $B^2\Sigma$ -Zustand liegt die  $f$ -Leiter über der  $e$ -Leiter, im  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand ist es umgekehrt. Die ausgezogenen Leitern wurden mit Molekülkonstanten berechnet, die gestrichelten Leitern  $A^2\Pi_{3/2}$ ,  $v=12\dots 16$  wurden mit den Ergebnissen aus [1] in einer Dunham-Entwicklung extrapoliert. Die waagerechten Linien markieren die Dissoziationsgrenzen für  $A^2\Pi_{1/2}$  bzw. für  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi_{3/2}$ . Die roten Kreise heben einige Termkreuzungen hervor, für die experimentelle Daten vorliegen (ausgezogener Kreis: Störparameter ermittelt, gestrichelter Kreis: keine quantitative Auswertung möglich).

Lokale Störungen treten an den Termkreuzungen auf und die zu erwartenden Kreuzungspunkte  $J_{\text{stör}}$  können dem Diagramm entnommen werden. Nach Abb. 28 ergeben die Berechnungen für  $A^2\Pi_{3/2}$  und  $B^2\Sigma$  unter anderem Kreuzungen zwischen den Rotationsleitern  $v_{3/2}=13$  und  $v_{B\Sigma}=0$  bei  $J_{\text{stör}}\approx 14$  ( $e$ -Niveaus) bzw.  $J_{\text{stör}}\approx 16.5$  ( $f$ -Niveaus) sowie zwischen  $v_{3/2}=14$  und  $v_{B\Sigma}=1$  bei  $J_{\text{stör}}\approx 7.5$  ( $e$ -Niveaus) bzw.  $J_{\text{stör}}\approx 10$  ( $f$ -Niveaus). Diese beiden Kreuzungen liegen nahe bei den Rotationsniveaus, die durch die Doppelresonanz-Pumplinien PL2 und PL3 erreicht werden. Tatsächlich konnten in den entsprechenden Spektren schon nach der ersten Bestimmung der Startwerte  $T_v$ ,  $B_v$  und  $\gamma_v$  Verschiebungen einzelner Doppelresonanzlinien festgestellt werden. Für die Voraussage von lokalen Störungen ist die Genauigkeit der Dunham-Extrapolation offenbar ausreichend. Wie groß die Störungen sind und über wieviele Rotationsniveaus sie sich jeweils erstrecken, wird erst im iterativen Verlauf der Auswertung offensichtlich. Erst dann kann entschieden werden, welche Moleküllinien in die Eingabeliste zur Bestimmung der ungestörten Molekülparameter (Kap. 6.1) eingehen können und welche Signale als gestört eingestuft werden müssen. Liegen zu beiden Seiten des Kreuzungspunktes genügend Daten zu gestörten Linien vor, kann die Störung sogar quantifiziert werden. In der Untersuchung des  $A^2\Pi$ -Zustands konnten auf diese Weise für die beiden Störungen ( $v_{3/2}=7 - v_{1/2}=9$ ) und ( $v_{3/2}=6 - v_{1/2}=8$ ) Wechselwirkungsparameter  $B_{7,9}$  und  $B_{6,8}$  berechnet werden [1]. Bezüglich der neu identifizierten  $B^2\Sigma$ -Niveaus  $v=0,1,2$  bieten sich für eine nähere Analyse vor allem die beiden bereits erwähnten Störungen ( $v_{3/2}=14 - v_{B\Sigma}=1$ ) und ( $v_{3/2}=13 - v_{B\Sigma}=0$ ) an, da für diesen Bereich neben den quantitativen Hinweisen aus den gestörten Doppelresonanzen auch zahlreiche Zuordnungen von Absorptionslinien existieren. Dennoch reichten lediglich im Fall der Kreuzung ( $v_{3/2}=14 - v_{B\Sigma}=1$ ) die Informationen für eine quantitative Behandlung der Störung aus. Eine entscheidende Rolle spielte dabei die Auswertung der zahlreichen stoßinduzierten Doppelresonanzsignale in Meßscans wie dem aus Abb. 25. Für die lokale Störung ( $v_{3/2}=13 - v_{B\Sigma}=0$ ) mißlang trotz zahlreicher Daten eine Bestimmung eines Wechselwirkungsparameters, da fast nur gestörte Linien auf einer Seite der Kreuzung ( $J < J_{\text{stör}}$ ) identifiziert werden konnten. Diese Linien sind in Anhang C zusammengestellt. Darüberhinaus läßt sich die Termkreuzung ( $v_{3/2}=13 - v_{B\Sigma}=1$ ) ebenfalls nur qualitativ an drei gestörten Absorptionslinien beobachten, die ebenfalls in Anhang C angegeben sind. Zu den zwei Kreuzungen der Rotationsleiter  $v_{B\Sigma}=2$  durch  $v_{3/2}=14$  und  $v_{3/2}=15$  konnten im Spektrum keine schlüssigen Hinweise gefunden werden (vgl. Kap. 6.1).

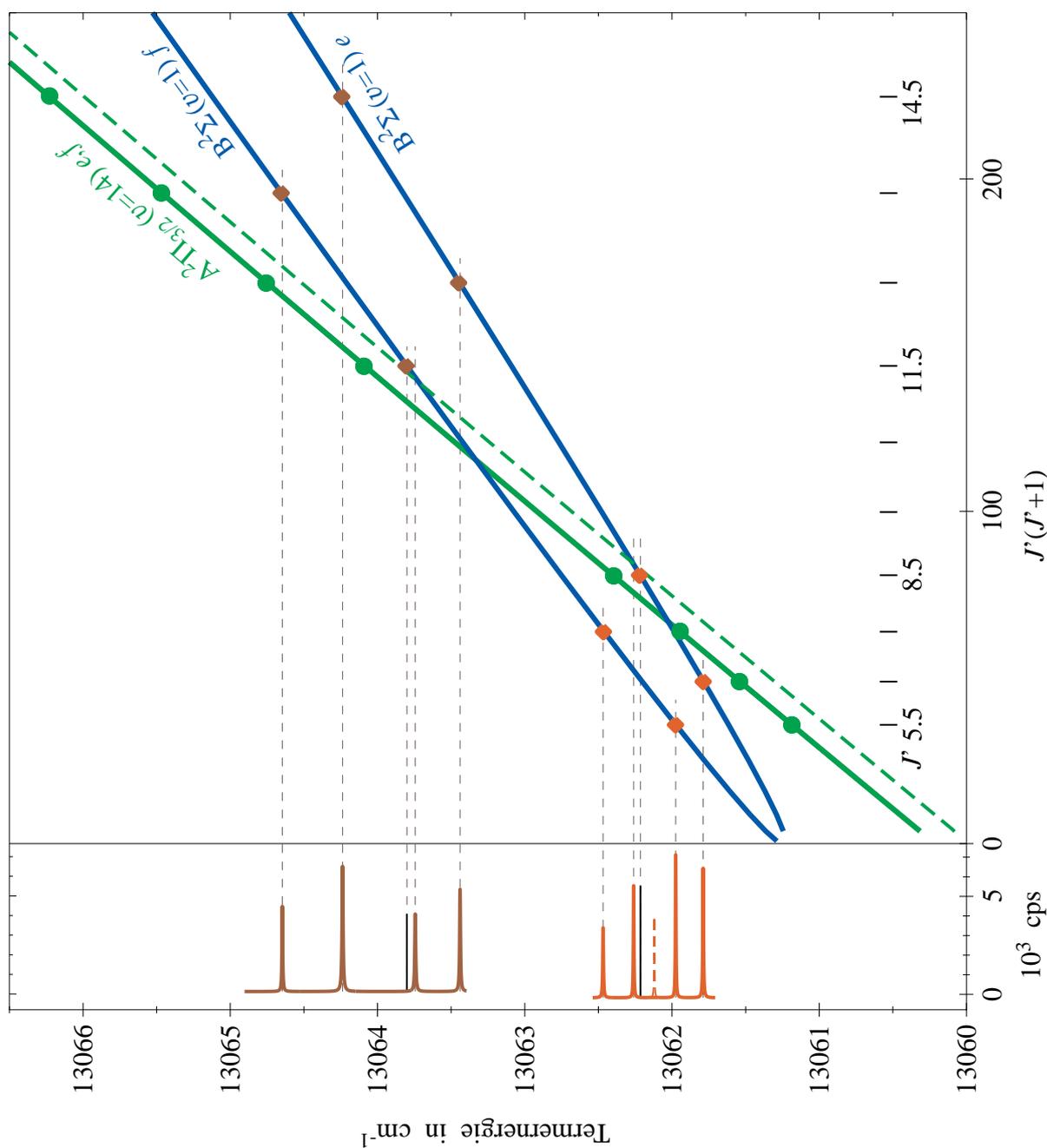
Im folgenden ist die Analyse der Störung ( $v_{3/2}=14 - v_{B\Sigma}=1$ ) dargelegt. Abb. 29 zeigt zunächst die beiden bereits aufbereiteten Meßserien der Bande  $B^2\Sigma$ ,  $v'=1 - X^2\Sigma$ ,  $v''=0$  mit den regulären Doppelresonanzen mit Pumpübergänge PL2 und PL3. Die aus der Anpassung mit Lorentz-Profilen erhaltenen Linienpositionen sind als farbige Markierungen dargestellt. Die zu erwartenden Wellenzahlen dieser Signale, berechnet mit den Molekülparametern aus

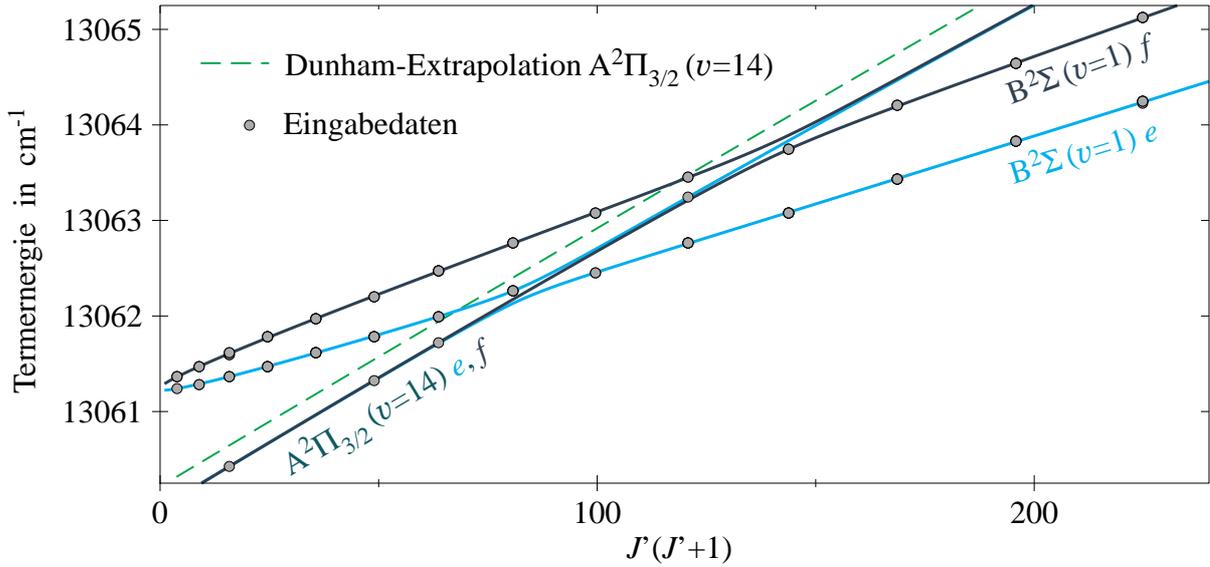


**Abb. 29** Doppelresonanz-Signale in der  $B^2\Sigma$ -Bande ( $v'=1 - v''=0$ ) der Pumplinien  $PL3 = P_1$  (13.5) (oben) und  $PL2 = Q_2$  (6.5) (unten). Über den Spektren sind Marker mit den berechneten Linienpositionen (schwarz) und den gemessenen Positionen der Doppelresonanzen dargestellt. Insbesondere die Signale der Linien  $P^f(12.5)$  und  $R^e(7.5)$  zeigen erhebliche Abweichungen in verschiedene Richtung. Das violett markierte mittlere Signal im unteren Spektrum ist die stoßinduzierte Doppelresonanz  $R^f(8.5)$ , die ebenfalls verschoben ist und erst im Zuge der Auswertung der Störung identifiziert werden konnte.

Tab. 6, sind schwarz eingezeichnet. Für die Linie  $P^f(J''=12.5)$  findet man eine Verschiebung von  $0.065 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen. Eine Abweichung ähnlicher Größe ( $0.047 \text{ cm}^{-1}$ ), jedoch zu größeren Wellenzahlen zeigt sich bei der Doppelresonanz  $R^e(J''=7.5)$ . Daß die zugehörigen  $B^2\Sigma$ -Niveaus  $J'=11.5, f$  bzw.  $J'=8.5, e$  tatsächlich im zentralen Bereich der Kreuzung liegen, kann man der Abb. 30 entnehmen, die diesen Ausschnitt aus Abb. 28 vergrößert zeigt. Wesentlich geringere Abweichungen, die sich aber noch deutlich aus dem absoluten Meßfehler herausheben sind für die Linien  $R^f(J''=6.5)$ ,  $P^e(J''=7.5)$ ,  $R^f(J''=12.5)$  und  $P^e(J''=13.5)$  zu verzeichnen, die zu  $B^2\Sigma$ -Niveaus führen, die noch relativ nahe am Kreuzungspunkt liegen. Daran läßt sich bereits abschätzen, daß die Störung sich auf jeweils ca. 6 Rotationsniveaus in der Umgebung der  $e$ - bzw.  $f$ -Kreuzung ausdehnt. Eine genauere Betrachtung der Abb. 30 zeigt jedoch, daß die Richtung der beobachteten Termverschiebungen durch die Niveau-Berechnungen nicht richtig wiedergegeben werden. Wären die Wellenzahlen exakt, müßte aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung die Linie  $R^e(J''=7.5)$  ebenso wie  $P^f(J''=12.5)$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben sein, da das störende  $A^2\Pi_{3/2}$ -Niveau in beiden Fälle oberhalb des  $B^2\Sigma$ -Niveaus läge. Außerdem sollte die Abweichung für  $R^e(J''=7.5)$  größer sein als für  $P^f(J''=12.5)$ , weil der Abstand der wechselwirkenden Niveaus für  $v_{B\Sigma}=1, J'=7.5$  und  $v_{A\Pi}=14, J'=7.5$  kleiner ist als der zwischen  $v_{B\Sigma}=1, J'=12.5$  zu

**Abb. 30** Störung bei der Termkreuzung  $A^2\Pi_{3/2}, v=14 - B^2\Sigma, v=1$ . Im linken Teil der Abbildung sind die Doppelresonanz-Signale aus Abb. 29 nochmal dargestellt. Dabei wurden allerdings zu den Wellenzahlen der Spektren jeweils die Energie des Grundzustandsniveaus  $X^2\Sigma, v=0, N^*=7$  bzw.  $X^2\Sigma, v=0, N^*=13$ , von denen alle Doppelresonanzsignale eines Scans ausgehen, addiert. Damit stimmen die Linienpositionen mit der Energie der oberen Niveaus überein. Diese Niveaus sind im rechten Teil auf den berechneten Rotationsleitern in der entsprechenden Farbe markiert. Auch hier sind die größeren Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten zu erkennen. Die grünen Punkte auf der extrapolierten Rotationsleiter  $A^2\Pi_{3/2}, v=14$  bezeichnen die Niveaus, die das gleiche  $J$  wie die beobachteten Doppelresonanzen besitzen und somit jeweils mit ihnen wechselwirken können. Die Lage der extrapolierten Leiter kann jedoch die beobachteten Verschiebungen nicht erklären. Allerdings ergibt eine einfache Parallelverschiebung der  $A^2\Pi_{3/2}$ -Rotationsleiter zu kleineren Wellenzahlen (Verkleinerung von  $T_{v=14}$  des  $A^2\Pi$ -Zustands, gestrichelte grüne Linie) qualitative Übereinstimmung.





**Abb. 31** Nach der Auswertung der Extra-Doppelresonanzen überdeckt die lückenlose Eingabeliste mit Daten zu allen Rotationsniveaus  $J=1.5\dots 20.5$  von  $B^2\Sigma$ ,  $v=1$  den gesamten Bereich der Störung (graue Punkte, hier nur dargestellt bis  $J=15.5$ ). Außerdem wurden vier  $A^2\Pi_{3/2}$ -Rotationsniveaus identifiziert. Der Störparameter konnte so ermittelt werden. Die beiden blauen Kurven geben die vermiedene  $e$ - bzw.  $f$ -Kreuzung entsprechend Kap. 2.7 wieder. Die gestrichelte grüne Gerade zeigt die ursprüngliche, nach Dunham extrapolierte Rotationsleiter  $A^2\Pi_{3/2}$ ,  $v=14$ .

$v_{A\Pi}=14$ ,  $J=12.5$ . Da die Werte der  $B^2\Sigma$ -Rotationsniveaus durch die Bestimmung der Molekülparameter in 6.1 exakt sind, müssen die mittels der Dunham-Entwicklung näherungsweise bestimmten  $A^2\Pi_{3/2}$ -Niveaus korrigiert werden. Wie in Abb. 30 demonstriert, bewirkt bereits eine einfache Absenkung der Schwingungsenergie  $T_{A\Pi, v=14}$  um  $\delta\bar{\nu}=0.24\text{ cm}^{-1}$ , daß das Niveau  $v_{A\Pi}=14$ ,  $J=12.5$  weiterhin über  $v_{B\Sigma}=1$ ,  $J=12.5$ , aber  $v_{A\Pi}=14$ ,  $J=7.5$  unterhalb von  $v_{B\Sigma}=1$ ,  $J=7.5$  liegt und die beiden Differenzen ungefähr gleich sind. Eine solche Verschiebung des Bandennullpunktes  $T_{A\Pi, v=14}$  würde also die experimentellen Ergebnisse erklären. Die Festlegung der Kreuzungspunkte auf diese Weise ermöglicht anschließend die Zuordnung von Quantenzahlen für eine Anzahl von gestörten Linien, von denen die meisten als Extra-Signale in einigen Doppelresonanz-Messungen identifiziert werden konnten, was die Auswertung erheblich vereinfachte. Mit diesen Eingabedaten wurde eine Berechnung der Störparameter nach Glg. 43 durchgeführt. Für die Störwechselwirkung  $W_{12}$  wurde dabei der Ausdruck aus Glg. 45 verwendet, als Termenergien  $F_1, F_2$  wurden für  $B^2\Sigma$  Glg. 31 und für  $A^2\Pi_{3/2}$  ein vereinfachter Ansatz

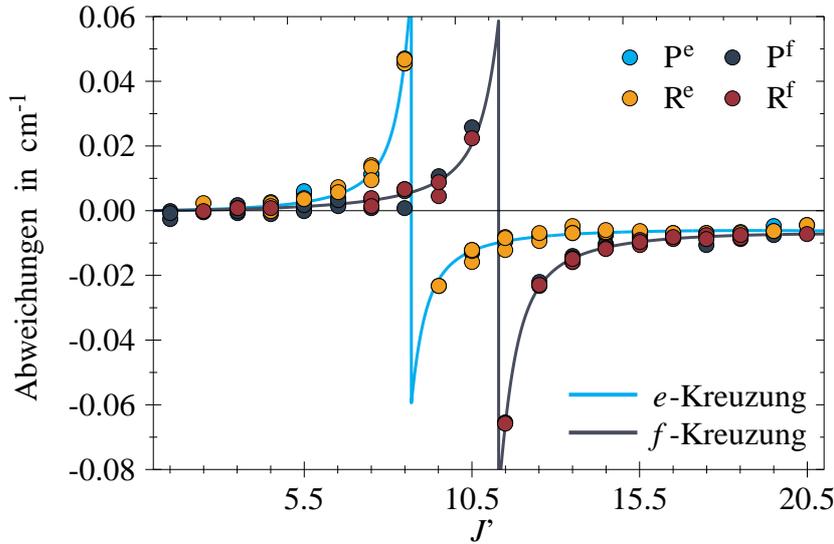
$$E_{A\Pi, v=14} = T_v^{eff} + B_v^{eff} J(J+1) + D_v^{eff} J^2(J+1)^2 \quad (72)$$

benutzt. Die Konstanten in Glg. 72 enthalten Beiträge der Feinstruktur (vgl. Kap. 2.5.2) und sind lediglich effektive Größen, ganz ähnlich wie in der Dunham-Entwicklung des  $A^2\Pi_{3/2}$ -

Zustands nach Glg. 70. In der Berechnung wurde für  $e$ - und  $f$ -Kreuzung je ein eigener Störparameter angesetzt, obwohl nach den Ausführungen in Kap. 2.7 das Matrixelement aus Glg. 45 auf  $e$ - und  $f$ -Niveaus gleichermaßen wirkt. Mit ersten vorläufigen Ergebnissen dieser Berechnung und den bekannten Grundzustandsdaten wurden Linienpositionen berechnet, welche die lokale Störung enthalten. Durch erneuten Vergleich mit Anregungs- und Doppelresonanzspektrum konnte die Eingabeliste noch erweitert werden. Dabei konnten fast alle Extra-Doppelresonanzen dem Niveau  $B^2\Sigma, v=1$  zugeordnet werden. Sieben übriggebliebene Extra-Signale wurden entsprechend den Ausführungen in Kap. 5.2.4 auf Zugehörigkeit zum  $A^2\Pi_{3/2}$  geprüft, indem sie mit den gestörten  $A^2\Pi_{3/2}$ -Linienpositionen verglichen wurden. In vier Fällen konnte eine Übereinstimmung festgestellt werden. Die engültige Eingabeliste für  $B^2\Sigma, v=1$  beinhaltet somit nun 148 Einträge für alle 111 identifizierten, gestörten wie ungestörten Molekül-Übergänge, mit denen 40 Rotationsniveaus des  $B^2\Sigma$ - und 4 Rotationsniveaus des  $A^2\Pi_{3/2}$ - Zustands festgelegt werden (Eingabeliste s. Anhang B). Damit stehen Daten zu beiden Seiten der  $e$ - und  $f$ -Kreuzung zur Verfügung (s. Abb. 31). Das Ergebnis der *least-squares*-Anpassung mit dieser Liste reproduziert alle Eingabewerte mit einer Standardabweichung von  $0.0013 \text{ cm}^{-1}$ . Die Werte der Parameter sind in Tab. 9 den Resultaten des Fits ohne Störung aus Kap. 6.1 bzw. denen der Dunham-Entwicklung des  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustands gegenübergestellt. In der Differenz der  $B^2\Sigma$ -Parameter spiegelt sich der Unterschied der theoretischen Beschreibung wider. Aufgrund des konstanten Störbeitrages für hohe  $J$  (vgl. Kap. 2.7) werden

		Gesamt-Fit mit Störung	Fit ohne Störung/ Dunham-Entwicklung	Differenz
$B^2\Sigma$	$T_{v=1}$	13061.2286 (8)	13061.2306 (7)	0.0020
	$10^3 B_{v=1}$	15.445 (11)	15.373 (10)	0.072
	$10^6 D_{v=1}$	0.465 (26)	0.338 (25)	0.127
	$10^3  \gamma_{v=1} $	29.59 (14)	29.52 (18)	0.07
	$10^6  \gamma_{Dv=1} $	3.9 (0.5)	4.1 (0.6)	0.2
$A^2\Pi_{3/2}$	$T_{v=14}$	13059.9942 (63)	13060.235 (174)	0.2408
	$10^3 B_{v=14}$	27.702 (203)	27.194 (35)	0.508
	$10^6 D_{v=14}$	7.1 (1.3)	2.3 (0.1)	4.8
	$10^3 B_{14,1e}$	7.00 (18)	$J_{stör,e} = 8.7$	
	$10^3 B_{14,1f}$	6.11 (21)	$J_{stör,f} = 11.3$	

**Tab. 9** Ergebnisse der Berechnung der Störung (1. Spalte) im Vergleich mit der Anpassung ungestörter  $B^2\Sigma$ -Molekülparameter aus Kap. 6.1 bzw. mit den Koeffizienten der Dunham-Entwicklung [1] für den  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand (2. Spalte). Alle Parameter-Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. In Klammern sind die Fehler in den letzten Stellen notiert (bei Anpassungsergebnissen wird die dreifache Standardabweichung angegeben, bei der Dunham-Entwicklung das Ergebnis aus der Fehlerfortpflanzung).



**Abb. 32** Abweichungen der experimentell im Bereich der Störung beobachteten Übergänge  $B^2\Sigma, v=0 \leftarrow X^2\Sigma, v=1$  von den mit den ungestörten Molekülparametern berechneten Linienpositionen. Die ausgezogenen Linien geben die berechnete Größe der Störung nach Bestimmung des Störparameters wieder. Die Senkrechte an der Unstetigkeitsstelle legt  $J_{\text{stör}}$  auf 8.7 bzw. 11.3 fest.

in der Beschreibung mit Störung selbst die in Kap. 6.1 als ungestört angesehenen Niveaus weitab vom Kreuzungspunkt nicht mehr durch die fünf  $B^2\Sigma$ -Parameter allein, sondern auch durch den Störparameter  $B_{14,1}$  festgelegt. Dieser konstante Störanteil beträgt ca.  $-0.006 \text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 32) und schlägt sich hauptsächlich in einer Absenkung der Schwingungsenergie  $T_{B\Sigma, v=1}$ , aber auch in Abweichungen in den Rotationskonstanten  $B_{B\Sigma, v=1}$ ,  $D_{B\Sigma, v=1}$  nieder. So gesehen geben diese Differenzen Aufschluß über den systematischen Fehler der Parameter, wenn die Störung vernachlässigt wird. Er liegt bei einem Vielfachen des statistischen Fehlers der Anpassung (einfache Standardabweichung), geht jedoch selbst für  $T_{B\Sigma, v=1}$  nicht über den absoluten Meßfehler hinaus. Für den  $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand begründen sich die Differenzen der Parameter hauptsächlich in der geringen Güte der Dunham-Extrapolation. Es bestätigt sich die bereits graphisch abgeschätzte Verschiebung der Rotationsleiter in der Differenz von  $\Delta T_{A\Pi, v=14} = 0.24 \text{ cm}^{-1}$ . Auch mit der Berechnung der Störung bleibt die Lage der Rotationsniveaus  $A^2\Pi_{3/2}, v=14, J$  aufgrund der lediglich vier Eingabedaten recht ungenau: Nach dem Fehler von  $T_{A\Pi, v=14}$  ist die Unsicherheit um den Faktor 2 bis 3 größer als der experimentelle Fehler.

Die absoluten Werte der Störparameter  $B_{14,1}$  für  $e$ - und  $f$ - Kreuzung haben ähnliche Größe wie die Störparameter der in [1] beobachteten und berechneten  $A^2\Pi$ -Störungen ( $B_{7,9} \approx B_{6,8} = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ). Im Vergleich zu den Rotationskonstanten der beiden beteiligten Schwingungsniveaus  $B_{B\Sigma, v=1}$  und  $B_{A\Pi, v=14}$  sind sie deutlich kleiner, ihre relative Größe macht hier allerdings schon fast 50% bzw. 25% aus, während die Störparameter  $B_{7,9}$  und  $B_{6,8}$  der lokalen  $A^2\Pi$ -Störungen bei ca. 10% der betreffenden Rotationskonstanten liegen. Die Differenz zwischen den beiden bestimmten Parametern für  $e$ - und  $f$ -Niveaus liegt außerhalb der statistischen Unsicherheiten und deutet auf einen systematischen Fehler hin. Eine Erklärung konnte bisher nicht gefunden werden. Einstweilen muß somit die absolute Genauigkeit des

Störparameters auf mindestens  $0.001 \text{ cm}^{-1}$  festgesetzt werden. Abb. 32 zeigt nocheinmal genauer als Abb. 31 den Beitrag der Störung für die Rotationsniveaus  $B^2\Sigma, J'$ . Die ausgezogenen Linien zeigen die nach der Anpassung kalkulierten Werte als Differenz der ungestörten Niveaus nach Glg. 31 und der gestörten Niveaus nach Glg. 43, jeweils berechnet mit den Parametern aus Tab. 9. Die Punkte geben die experimentellen Werte der Eingabeliste wieder.

### 6.3 Potentialbestimmung

Für die Potentialbestimmung wurden Berechnungen nach beiden in Kap. 3.2 erläuterten Schemata durchgeführt. Wie in Kap. 3.2.3 erwähnt, wurde in früheren Arbeiten für die Potentialbestimmung in Einzelanpassungen stets der diabatische Ansatz zugrunde gelegt. Die hier bestimmten Molekülparameter  $T_v$  des  $B^2\Sigma$ -Zustands jedoch zeigen, daß die  $B^2\Sigma$ -Schwingungsniveaus keine Energieeigenwerte eines diabatischen Potentials nach Kap. 3.1 sein können, da das Niveau  $v=0$  wenig unterhalb und alle höheren Niveaus oberhalb der Energie des Schwerpunkts des atomaren  $^2P$ -Zustands liegen, der die  $B^2\Sigma$ -Dissoziationsgrenze im diabatischen Modell bildet. Vielmehr geht aus der Lage der Niveaus und dem gleichmäßigen Verlauf von  $T_v$  mit steigendem  $v$  hervor, daß alle  $B^2\Sigma$ -Niveaus von der adiabatischen Wechselwirkung mit dem  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand betroffen sind. Damit stellt sich die Situation anders dar als im  $A^2\Pi_{1/2}$ -Potential, wo die Störung eine Verformung erst bei höheren Energien im anziehenden Ast und damit eine abrupte Änderung der Schwingungsniveausabfolge bewirkt. Auf der anderen Seite kann man für den  $B^2\Sigma$ -Zustand gerade deshalb versuchen, ein einzelnes Potential zu bestimmen, dessen Dissoziationsgrenze auf den adiabatischen Wert gesetzt wird. Gelingt eine solche Einzelanpassung, erhält man ein zur beschriebenen Global-Anpassung äquivalentes adiabatisches Potential. Das Ziel der Bestimmung eines Potentials, das in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten steht, ist damit erreicht. Allerdings kann diese Berechnung keinerlei Aussagen über die Spin-Bahn-Funktion  $A(R)$  liefern, die die Wechselwirkung verursacht. Lediglich ihre Wirkung ist implizit in den Eingabedaten enthalten. Erst die globale Anpassung mit dem kompletten adiabatischen Modell ermöglicht eine Berechnung aller diabatischen und adiabatischen Potentiale beider Zustände  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  sowie eine Bestimmung der Spin-Bahn-Funktion  $A(R)$ , was eine weiteres Ziel dieser Arbeit darstellt.

In Kap. 6.3.1 ist die erfolgreiche Einzelbestimmung eines  $B^2\Sigma$ -Potentials beschrieben. Mit den Ergebnissen aus diesem ersten Verfahren konnte eine Grundlage zur Bewertung der Ergebnisse der folgenden gemeinsamen Anpassung von  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  gelegt werden (Kap. 6.3.2). Wie man sehen wird, ist die Restabweichung des global bestimmten  $B^2\Sigma$ -Potentials kaum größer als die des Potentials aus der Einzelanpassung. Im gebundenen Teil differieren die Potentiale um maximal  $0.26 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Eingabeliste für den B<sup>2</sup>Σ-Zustand bilden Daten für jedes zweite Rotationsniveau  $N$  der Schwingungszustände  $v = 0 \dots 6$ , berechnet nach Glg. 51 mit den Molekülparameterwerten aus Tab. 6 unter Vernachlässigung aller Außerdiagonaleffekte, wie in Kap. 2.2 und Kap. 3.2.2 ausgeführt. Sie umfaßt 71 Einträge. In der Globalanpassung (Kap. 6.3.2) wurde für den B<sup>2</sup>Σ-Zustand dieselbe Liste verwendet. Als Eingabedaten für A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> und A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> wurden die Listen aus [1] übernommen, die Daten gemäß Glg. 50 für die Schwingungsniveaus  $v = 6 \dots 11$  zu jedem vierten  $J$ -Wert besitzen (A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>: 45 Einträge, A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>: 42 Einträge). Die Beschränkung der Zahl der Rotationsniveaus in allen drei Datensätzen diente der Verringerung der Rechenzeit. Alle Listen sind in Anhang D bzw. Anhang E aufgeführt. Der Fehler aller berechneten Eingabedaten wurde unabhängig vom Rotationszustand nach den statistischen Fehlern der Molekülparameter auf einen mittleren Wert von 0.002 cm<sup>-1</sup> festgesetzt. Versuchsweise wurden auch gemeinsame Anpassungen mit einer A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>-Eingabeliste versucht, die zusätzlich das neu identifizierte Schwingungsniveau  $v = 14$  beinhaltet. Wegen der relativ unsicheren Bestimmung von  $T_{A\Pi, v=14}$  gemäß Kap. 6.2 wurde für diese Energiewerte ein wesentlich höherer Fehler von 0.01 cm<sup>-1</sup> angesetzt. Sie zeigten jedoch eine mindestens um den Faktor 10 höhere Abweichung als alle anderen Eingabeniveaus. Dennoch änderte sich durch Einbeziehung des Niveaus  $v_{A\Pi} = 14$  an den berechneten Potentialen wenig, da die große Menge der übrigen Eingabedaten das Ergebnis bestimmt. Die vorgestellten Resultate stammen daher sämtlich aus Berechnungen ohne A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>,  $v = 14$ -Daten.

Typischerweise wurden in der Rechnung für die  $R$ -abhängigen Größen (Potentiale, Schwingungswellenfunktionen, Spin-Bahn-Kopplungsfunktion) ein Stützstellenraster von 5000 Punkten im Bereich von 2 Å bis 40 Å verwendet.

### 6.3.1 Anpassung des B<sup>2</sup>Σ-Potentials durch eine einzelne Potentialfunktion

In der Einzelanpassung wurden alle in Kap. 3.3 aufgeführten Potentialfunktionen verwendet. Für jede Funktion wurden zwei Berechnungen angestellt. In der ersten wurde der Parameter  $V_\infty$  der Dissoziationsgrenze  $V(R = \infty)$  auf den theoretischen Wert des adiabatischen Modells fixiert, in dem die B<sup>2</sup>Σ-Dissoziationsgrenze mit dem Niveau <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> des Kalium-Atoms übereinstimmt. Mit der Wahl des Schwingungsniveaus X<sup>2</sup>Σ,  $v = 0$  als Energienullpunkt  $T_{0X} = 0$  cm<sup>-1</sup> ergibt sich mit den Bezeichnungen  $D_e = V(R = \infty) - V(R_e)$  und  $D_{0X} = D_e - T_{0X}$  der Wert  $V_\infty^{adiab}(B^2\Sigma) = \bar{\nu}_{K-D_2} + D_{0X}$  als Dissoziationsgrenze des adiabatischen B<sup>2</sup>Σ-Potentials. Mit der Übergangsenergie der D<sub>2</sub>-Linie für das Isotop <sup>39</sup>K [39] und der in [1] ermittelten Konstanten  $D_{0X}$  erhält man  $V_\infty(B^2\Sigma^{adiab}) = 13077.996$  cm<sup>-1</sup>. Im zweiten Durchgang war  $V_\infty$  variabel und die Dissoziationsgrenze wurde somit aus der Fit-Rechnung bestimmt.

Potentialfunktion	$10^3 \delta E$ in $\text{cm}^{-1}$	$R_e$ in $\text{\AA}$	$D_e$ in $\text{cm}^{-1}$	$V_\infty$ in $\text{cm}^{-1}$
HFD	6.3	6.95	26.08	13077.996 (fix)
HFD	6.3	6.96	25.95	13077.882
HFX	11.5	6.97	26.01	13077.996 (fix)
HFX	9.5	6.96	25.70	13077.655
MVW	13.9	7.01	26.01	13077.996 (fix)
MVW	14.5	6.93	26.18	13077.880
TT	21.0	7.04	25.90	13077.996 (fix)
TT	20.2	7.04	25.80	13077.894
THK	27.7	7.05	25.82	13077.996 (fix)
THK	25.9	7.03	25.93	13078.075
gewichtete Mittelwerte		6.97 (3)	25.97 (13)	13077.833 (107)

**Tab. 10** Ergebnisse der  $B^2\Sigma$ -Potentialanpassung einer einzelnen Potentialfunktion. Die Eingabeliste umfaßte  $n = 71$  Energieniveaus. Die Restabweichung  $\delta E$  ist die Summe aus mittlerer Abweichung  $|\delta_i|/n$  und Streuung  $\sigma(\delta_i)$  der Einzelabweichungen jedes Eingabedatums  $\delta_i$  (Glg. 53). Die Mittelwerte in der letzten Zeile sind mit  $\delta E$  gewichtet. Der Mittelwert von  $V(\infty)$  wird nur aus den vier Ergebnissen der Rechnungen mit variabler Dissoziationsgrenze gebildet.

fixierte Dissoziationsgrenze		freie Dissoziationsgrenze	
$V_\infty =$	13077.996 (fix) $\text{cm}^{-1}$	$V_\infty =$	13077.8815 $\text{cm}^{-1}$
$R_m =$	9.4793101 $\text{\AA}$	$R_m =$	9.2053190 $\text{\AA}$
$D =$	1.28 (fix)	$D =$	1.28 (fix)
$A =$	$3.8662373 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$A =$	$6.9849805 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$\alpha =$	7.5324883	$\alpha =$	8.8261288
$\beta =$	-3.4867180	$\beta =$	-2.3079033
$C_6 =$	$1.3705514 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^6$	$C_6 =$	$1.0469009 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^6$
$C_8 =$	$-2.5163990 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^8$	$C_8 =$	$-1.8740126 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^8$
$C_{10} =$	$2.1024446 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^{10}$	$C_{10} =$	$1.7917373 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{\AA}^{10}$

**Tab. 11** HFD-Potentialparameter zu den Ergebnissen der ersten beiden Zeilen von Tab. 10. Beste  $B^2\Sigma$ -Einzelanpassungen mit fixierter und freier Dissoziationsgrenze. Die Anzahl der Dezimalstellen gibt nicht die Genauigkeit der Parameter an, sondern dient lediglich der Reproduktion der Ergebnisse.

Die Resultate dieser Anpassungen sind in Tab. 10 aufgeführt. Neben den mittleren Abweichungen  $\delta E$  der mit dem Ergebnis-Potential berechneten Energieniveaus von den Eingabedaten sind auch die ermittelten Gleichgewichtsabstände  $R_e$  und Potentialtiefen  $D_e$  zusammengestellt. Die besten Ergebnisse stammen aus Anpassungen mit der Potentialfunktion HFD (s. Tab. 11), bei denen die mittlere Restabweichung  $\delta E = 6.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

beträgt. Auch wenn diese Abweichung noch um den Faktor 3 höher ist als der angesetzte Fehler der Eingabedaten, stellt diese Anpassung im Vergleich zu früheren Potentialbestimmungen für andere Alkali-Edelgas-Dimere ein gutes Ergebnis dar. Für die HFD-Anpassungen sind die Einzelabweichungen für jedes Niveau der Eingabeliste in Anhang D.2 tabelliert. Der Übergang zum HFX-Ansatz durch den zusätzlichen Parameter  $p$  bringt in der Anpassung keinen Vorteil. Eine Variation von  $p$  von Beginn der Rechnung an verhindert offenbar sogar das Auffinden des Abweichungsminimums des reinen HFD-Ergebnisses, so daß man mit  $\delta E = 9.5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$  bzw.  $\delta E = 11.5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$  einen etwas schlechteren Fit erhält. Für den Exponenten wird dabei ein Wert  $p \approx 0.9$  bestimmt. Eine nachträgliche Variation von  $p$  erst nach Erreichen des HFD-Endergebnisses verbessert weder die Güte der Anpassung noch verändert sie den Wert von  $p = 1$  merklich. Die Formeln THK und TT sind wie erwartet für das  $B^2\Sigma$ -Potential weniger geeignet. Bei der Berechnung der Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten und ihrer Fehler wurde daher mit der Güte des Fits gewichtet. Danach erhält man als Endergebnisse  $R_e = 6.97 (3) \text{ \AA}$  und  $D_e = 25.97 (13) \text{ cm}^{-1}$ . Die aus der Rechnung ermittelte Dissoziationsgrenze  $V_\infty = 13077.833 (107) \text{ cm}^{-1}$  weicht mit einer Differenz von  $0.163 \text{ cm}^{-1}$  nur wenig vom theoretischen Wert ab. Die geringe Varianz von  $V_\infty$  und  $D_e$  zeigt, daß das Potential durch die sieben untersten Schwingungsniveaus bereits sehr gut festgelegt wird. Bis auf die HFX-Anpassung mit variablem  $V_\infty$  (vierte Zeile in Tab. 11) mit  $v_{\max} = 7$  besitzen alle berechneten Potentiale neun Schwingungsniveaus  $v = 0 \dots 8$ .

Die Parameter der Potentialfunktionen sind in der Regel stark korreliert, dadurch ist eine Fehlerangabe für sie nicht möglich. Die erhaltenen Parameterwerte in Tab. 11 werden mit hoher Präzision angegeben, um eine Reproduktion der Ergebnisse, insbesondere der Einzelabweichungen der Eingabenniveaus zu ermöglichen. Auch die physikalisch bedeutsamen van der Waals-Koeffizienten können aus der Potentialanpassung nicht eindeutig bestimmt werden. Teilweise bewirkt die Korrelation auch nicht-physikalische Ergebnisse für einige Parameter. So ist z.B. der negative Wert des Koeffizienten  $C_8$  im Ergebnis von Tab. 11 nicht ungewöhnlich, sondern trat auch in den Potentialbestimmungen anderer Alkali-Edelgas-Kombinationen häufiger auf. Ein negatives Vorzeichen von  $C_8$  bedeutet, daß dieser Koeffizient entgegen der Intention des Ansatzes den abstoßenden Teil des Potentials mitbestimmt. Gemessen an den Ergebnissen für den KAr-Grundzustand aus [2], dessen Potential im Vergleich mit  $B^2\Sigma$  ähnliche Tiefe und einen nicht zu verschiedenen Gleichgewichtsabstand besitzt, erscheint der ermittelte Wert für den wichtigsten van der Waals-Koeffizienten  $C_6 \approx 1 \cdot 10^7 \text{ \AA}^6 \text{cm}^{-1}$  aus Tab. 11 mindestens um einen Faktor 3 zu groß. Um die Korrelation zu verringern und damit möglicherweise verlässlichere Werte für  $C_6$  zu erhalten wurden HFD-Anpassungen mit auf Null fixiertem Parameter  $C_8$  bzw.  $C_8$  und  $C_{10}$  durchgeführt. Nach der besten Berechnung mit  $C_8 = 0$  und einer mittleren Restabweichung von  $15.3 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$  folgt  $C_6 \approx 2.7 \cdot 10^6 \text{ \AA}^6 \text{cm}^{-1}$ . Eine Long-Range-Analyse in [2] ergab einen vergleichbaren Wert für  $C_6$  des Grundzustands.

### 6.3.2 Gemeinsame Anpassung von $B^2\Sigma$ - und $A^2\Pi$ -Potentialen

Für den Global-Fit der Zustände  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi$  sowie der Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  erschien nach einigen Probe-Berechnungen die Wahl der Potentialfunktionen MVW oder HFX für  $B^2\Sigma$  und HFX oder TT für  $A^2\Pi$  am erfolgversprechendsten. Mit Exponentialfunktion und p2e-Ansatz als  $A(R)$ -Parametrisierungen wurden dann systematisch Berechnungen für alle acht Kombinationen von Funktionen jeweils mit fixierter und freier Dissoziationsgrenze durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Der Parameter  $A_\infty$  der  $A(R)$ -Funktion wurde nach Kap. 3.4 in allen Fällen auf den atomaren Wert  $A_K = 2/3 \Delta E_K^{FS}$  festgelegt. Bei Berechnungen mit konstanten Dissoziationsgrenzen wurde nach den Überlegungen aus Kap. 3.1 und Kap. 3.2.4 für beide im Fit variierten Ausgangspotentiale – diabatisches  $B^2\Sigma$ - und diabatisches  $A^2\Pi$ -Potential ohne Spin-Bahn-Anteil – jeweils der Parameter  $V_\infty$  auf den Schwerpunkt  $4^2P$  der atomaren Feinstrukturaufspaltung des Kalium-Atoms fixiert. Ähnlich wie in der Einzelanpassung erhält man mit den atomaren Übergängen [39] und  $D_{0X}$  [1]:  $V_\infty^{adiab}(B^2\Sigma) = V_\infty(A^2\Pi) = \bar{v}_{K-D1} + 2/3 \Delta \bar{v}_{K-D2, K-D1} + D_{0X} = 13058.759 \text{ cm}^{-1}$ . Mit  $A_\infty$  ergeben sich dann in der Fit-Rechnung nach Glg. 48 die korrekten Dissoziationsgrenzen für die diabatischen  $A^2\Pi_{1/2}$ - und  $A^2\Pi_{3/2}$ -Potentiale sowie für die drei adiabatischen Potentiale (s. Tab. 13). Auch in den Rechnungen mit variablen Dissoziationsgrenzen haben  $V_\infty^{adiab}(B^2\Sigma)$  und  $V_\infty(A^2\Pi)$  stets denselben Wert: Sie werden durch Variation eines einzigen Parameters simultan verschoben, so daß die Aufspaltungsmuster in beiden Modellen für  $R=\infty$  erhalten bleiben.

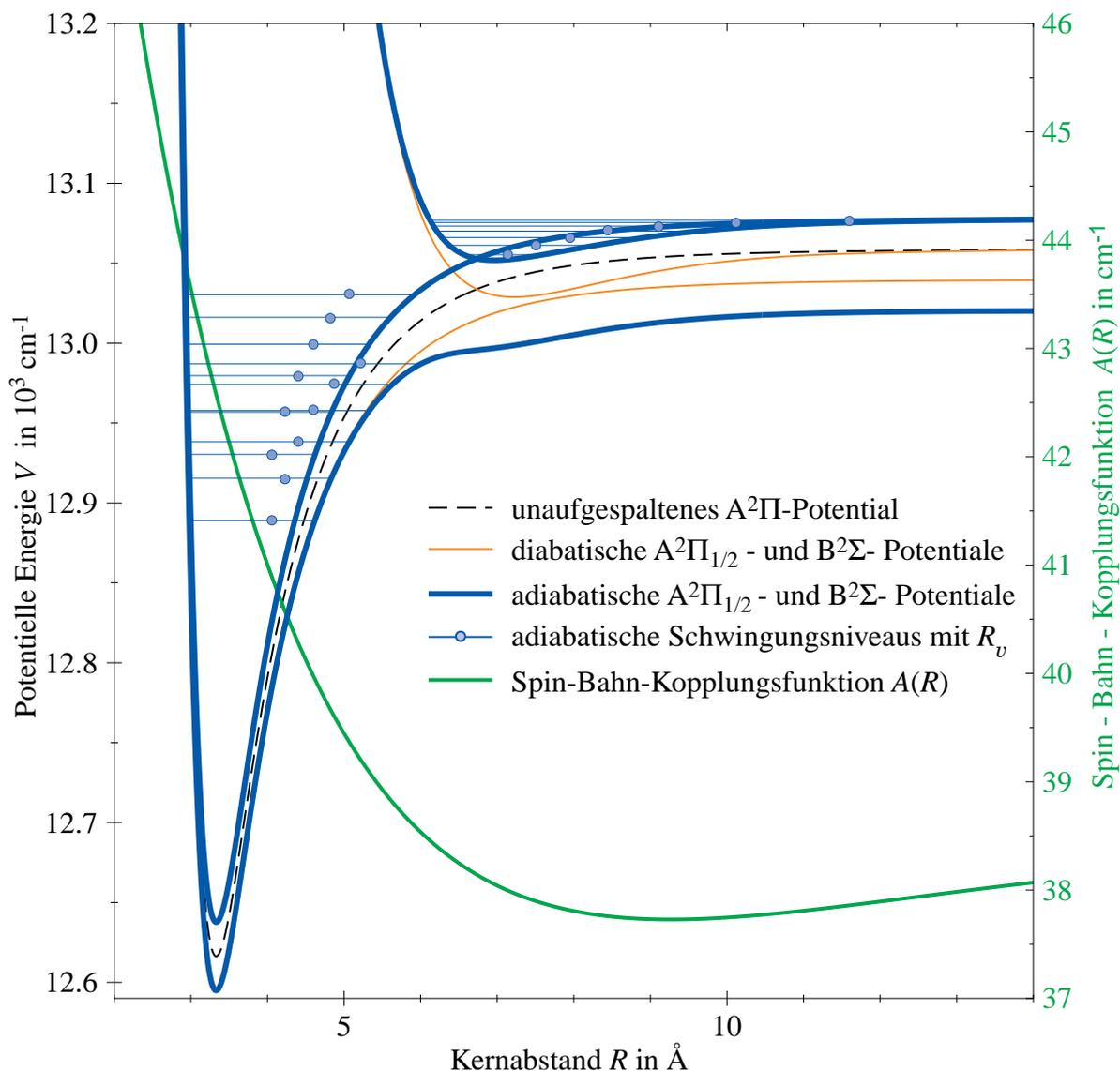
Die Anpassungen gelangen besonders gut mit der Funktionen-Kombination  $B^2\Sigma$ : MVW,  $A^2\Pi$ : HFX,  $A(R)$ : p2e. Für das jeweils beste Ergebnis mit freier bzw. fixierter Dissoziationsgrenze sind die Werte der Funktionsparameter, die Restabweichungen  $\delta E$  getrennt für jeden einzelnen Molekülzustand und die aus diesen speziellen Potentialen resultierenden Zahlen für  $R_e$  und  $D_e$  in Tab. 12 gezeigt. In der Anpassung mit fixiertem  $V_\infty$  ist das Resultat für das  $B^2\Sigma$ -Potential bezüglich  $R_e$  und  $D_e$  fast identisch mit dem der Einzelanpassung, die Abweichung  $\delta E_{B\Sigma}$  ist nur wenig größer. Mit freier Dissoziationsgrenze ist hier – wie auch bei den anderen Kombinationen von Potential- und  $A(R)$ -Funktionen – erwartungsgemäß die Anpassung etwas besser als die Berechnung mit festem  $V_\infty$ , da mit Variation dieses Parameters auch der Verlauf der Potentialfunktionen im gebundenen Teil flexibler wird. Die Gesamtabweichung  $\delta E$  ist kleiner, darüberhinaus verteilt sich der Fehler ausgeglichener über die drei Zustände. Allerdings steht der geringfügigen Verbesserung des Gesamtabweichung eine recht deutliche Differenz von  $2 \text{ cm}^{-1}$  zwischen ermittelter Dissoziationsgrenze und theoretischem Wert gegenüber. In folgenden wird daher das Resultat mit fixierter Dissoziationsgrenze als bestes Ergebnis angesehen, das den Übergang zu getrennten Atomen korrekt wiedergibt.

	fixierte Dissoziationsgrenze			freie Dissoziationsgrenze		
B <sup>2</sup> Σ (MVW)	$V_\infty = 13058.759$ (fix) cm <sup>-1</sup>	$D_{e,M} = 32.1056089$ cm <sup>-1</sup>	$\beta = 0.6732744$ Å <sup>-1</sup>	$V_\infty = 13060.7099$ cm <sup>-1</sup>	$D_{e,M} = 32.3218648$ cm <sup>-1</sup>	$\beta = 0.6635617$ Å <sup>-1</sup>
	$R_{e,M} = 7.2233150$ Å	$R_c = 11.4891627$ Å	$C_6 = -1.7017462 \cdot 10^7$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup>	$R_{e,M} = 7.2393869$ Å	$R_c = 13.6632496$ Å	$C_6 = -1.3746955 \cdot 10^7$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup>
	$C_8 = 7.0385908 \cdot 10^9$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>8</sup>	$C_{10} = -5.3145049 \cdot 10^{11}$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>10</sup>		$C_8 = 1.1904970 \cdot 10^{10}$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>8</sup>	$C_{10} = -4.0239357 \cdot 10^{11}$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>10</sup>	
A <sup>2</sup> Π (HFX)	$V_\infty = 13058.759$ (fix) cm <sup>-1</sup>	$R_m = 0.7677756$ Å	$D = 1.25$ (fix)	$V_\infty = 13060.7099$ cm <sup>-1</sup>	$R_m = 1.9543203$ Å	$D = 1.25$ (fix)
	$p = 1.0$ (fix)	$A = 2.5261284 \cdot 10^6$ cm <sup>-1</sup>	$\alpha = 0.0329941$	$p = 1.0$ (fix)	$A = 1.4595504 \cdot 10^9$ cm <sup>-1</sup>	$\alpha = 8.2891147$
	$\beta = -0.4778910$	$C_6 = 3.4918303 \cdot 10^6$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup>	$C_8 = -6.0733454 \cdot 10^7$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>8</sup>	$\beta = -0.0996591$	$C_6 = 4.0035669 \cdot 10^6$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup>	$C_8 = -8.3410419 \cdot 10^7$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>8</sup>
	$C_{10} = 3.6403631 \cdot 10^8$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>10</sup>			$C_{10} = 6.4030150 \cdot 10^8$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>10</sup>		
A(R) (p2e)	$a = 0.1286275$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup>	$R_0 = 18.9313907$ Å	$a_0 = -21.2265980$ cm <sup>-1</sup>	$a = 0.2070838$ cm <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup>	$R_0 = 16.1009526$ Å	$a_0 = -20.7504818$ cm <sup>-1</sup>
	$b = -0.2704927$ Å <sup>-1</sup>	$A_\infty = 38.48$ (fix) cm <sup>-1</sup>		$b = -0.3371563$ Å <sup>-1</sup>	$A_\infty = 38.48$ (fix) cm <sup>-1</sup>	
	B <sup>2</sup> Σ diab. / diab.	A <sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub> diab. / diab.	A <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>	B <sup>2</sup> Σ diab. / diab.	A <sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub> diab. / diab.	A <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>
$v_{\max}$	8 / 8	20 / 19	21	11 / 10	21 / 22	21
$R_e$ in Å	7.22 / 6.96	3.33 / 3.33	3.33	7.25 / 6.95	3.35 / 3.35	3.35
$D_e$ in cm <sup>-1</sup>	29.9 / 26.1	444 / 425	440	32.5 / 28.1	438 / 419	434
10 <sup>3</sup> δE in cm <sup>-1</sup>	7.99	20.34	18.25	11.91	14.51	15.75

**Tab. 12** Potential- und A(R)-Parameter der besten gemeinsamen Anpassungen von B<sup>2</sup>Σ und A<sup>2</sup>Π mit fixierter und freier Dissoziationsgrenze. Im unteren Teil sind die Quantenzahl  $v_{\max}$  des höchsten Vibrationsniveaus, Gleichgewichtsabstand  $R_e$  und Potentialtiefe  $D_e$  der drei errechneten adiabatischen Potentiale angegeben. Auch die Restabweichungen δE der errechneten Energieniveaus von den Eingabedaten nach Glg. 53 sind für jeden elektronischen Zustand getrennt aufgeführt. Die totale mittlere Abweichung beträgt  $15.23 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup> ( $V_\infty$  = fixiert, links) bzw.  $13.74 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup> ( $V_\infty$  = variabel, rechts). Die Anzahl der Dezimalstellen der Funktionsparameter gibt nicht die Genauigkeit an, sondern dient lediglich der Reproduktion der Ergebnisse.

Die schon in der Einzelanpassung beobachtete Wirkung der Korrelation verstärkt sich in der Globalanpassung dramatisch, was die Anpassung sehr erschwert. In Tab. 12 zeigen die unterschiedlichen Vorzeichen der van der Waals-Koeffizienten und der hohe Wert für  $R_c$  der  $B^2\Sigma$ -MVW-Funktion, daß der Morse- *und* der van der Waals-Teil der Potentialformel sowohl zum anziehenden wie auch zum abstoßenden Ast des Potentials beitragen. Die Koeffizienten  $C_{2n}$  verlieren hier vollständig ihre physikalische Bedeutung. Für den  $A^2\Pi$ -Zustand beschreibt das negative Vorzeichen des Parameters  $C_8$  ebenfalls eine anziehende Wechselwirkung. Versuche, durch Werte-Eingrenzung oder Fixierung einzelner oder mehrerer Parameter Resultate zu erhalten, in denen die  $C_{2n}$ -Werte physikalisch interpretierbar bleiben, führten meist zu schlechteren Ergebnissen. In den wenigen erfolgreichen Durchläufen mit einer Restabweichung, die denen aus Tab. 12 vergleichbar ist, ergeben sich für die Koeffizienten  $C_{2n}$  stark verschiedene Werte. Eindeutige Informationen über die van der Waals-Wechselwirkung lassen sich aus dieser Globalanpassung also nicht gewinnen. Als eine weitere Folge der Parameter-Korrelation bewirkt der kleine Wert  $R_m$  in der HFX-Funktion des  $A^2\Pi$ -Zustands, daß der Exponent  $p$  keinen Einfluß auf den gebundenen Teil des Potentials mehr hat, wenn  $D$  wie gewöhnlich auf 1.25 fixiert bleibt. Der Parameter  $p$  kann daher auf 1 festgesetzt werden. Außerdem zeigen die  $A^2\Pi$ -Potentiale beider Ergebnisse von Tab. 12 bei höheren Energien im repulsiven Ast ein unphysikalisches Verhalten: Die  $A^2\Pi$ -Potentiale durchlaufen für  $R \approx 2.5 \text{ \AA}$  ein Maximum bei ca.  $15000 \text{ cm}^{-1}$  und oszillieren für kleinere Kernabstände.

Die Potentialkurven und die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion des Ergebnisses mit fixiertem  $V_\infty$  aus Tab. 12 sind in Abb. 33 dargestellt. Darin ist der Effekt der Störung zwischen  $A^2\Pi_{1/2}$ - und  $B^2\Sigma$ -Zustand durch den Spin-Bahn-Operator an den Unterschieden zwischen den diabatischen und adiabatischen Potentialen zu erkennen. Der Effekt ist erwartungsgemäß am größten, wo der Abstand der diabatischen Potentiale am geringsten ist. Im speziellen Ergebnis von Abb. 33 wird der minimale Abstand von lediglich  $3.8 \text{ cm}^{-1}$  bei einem Kernabstand von  $R = 7.7 \text{ \AA}$  erreicht. Eine Kreuzung der diabatischen  $A^2\Pi_{1/2}$ - und  $B^2\Sigma$ -Kurven wird jedoch in keiner der durchgeführten Anpassungen erhalten. Im  $B^2\Sigma$ -Zustand verändert die Abstoßung den gesamten gebundenen Bereich des Potentials. Das Potentialminimum wird deutlich zu kleineren Kernabständen verschoben. Trotz der Anhebung der Dissoziationsgrenze um  $1/2 A_\infty \approx 19 \text{ cm}^{-1}$  beim Wechsel vom diabatischen zum adiabatischen Potential wird gleichzeitig die Tiefe des Potentialtopfes um ca.  $4 \text{ cm}^{-1}$  verringert. Daher hat das adiabatische  $B^2\Sigma$ -Potential in der Mehrzahl der Anpassungen ein Schwingungsniveau weniger als das diabatische. Das adiabatische  $A^2\Pi_{1/2}$ -Potential dagegen wird von der Störung nur im oberen Teil des anziehenden Astes bei größeren Kernabständen betroffen. Durch die entstehende Delle wird das Potential in diesem Bereich stark abgeflacht. Hier verringert die Herabsetzung der Dissoziationsgrenze um  $1/2 A_\infty \approx 19 \text{ cm}^{-1}$  die Potentialtiefe  $D_e$  gegenüber dem diabatischen Potential um ebenfalls



**Abb. 33** Darstellung der Potentiale (ohne Rotation) und der Spin-Bahn-Kopplungsfunktion nach dem Ergebnis aus Tab. 12,  $V_\infty = \text{fixiert}$ . Die verwendete Eingabeliste enthielt Daten zu den eingezeichneten adiabatischen Schwingungsniveaus.

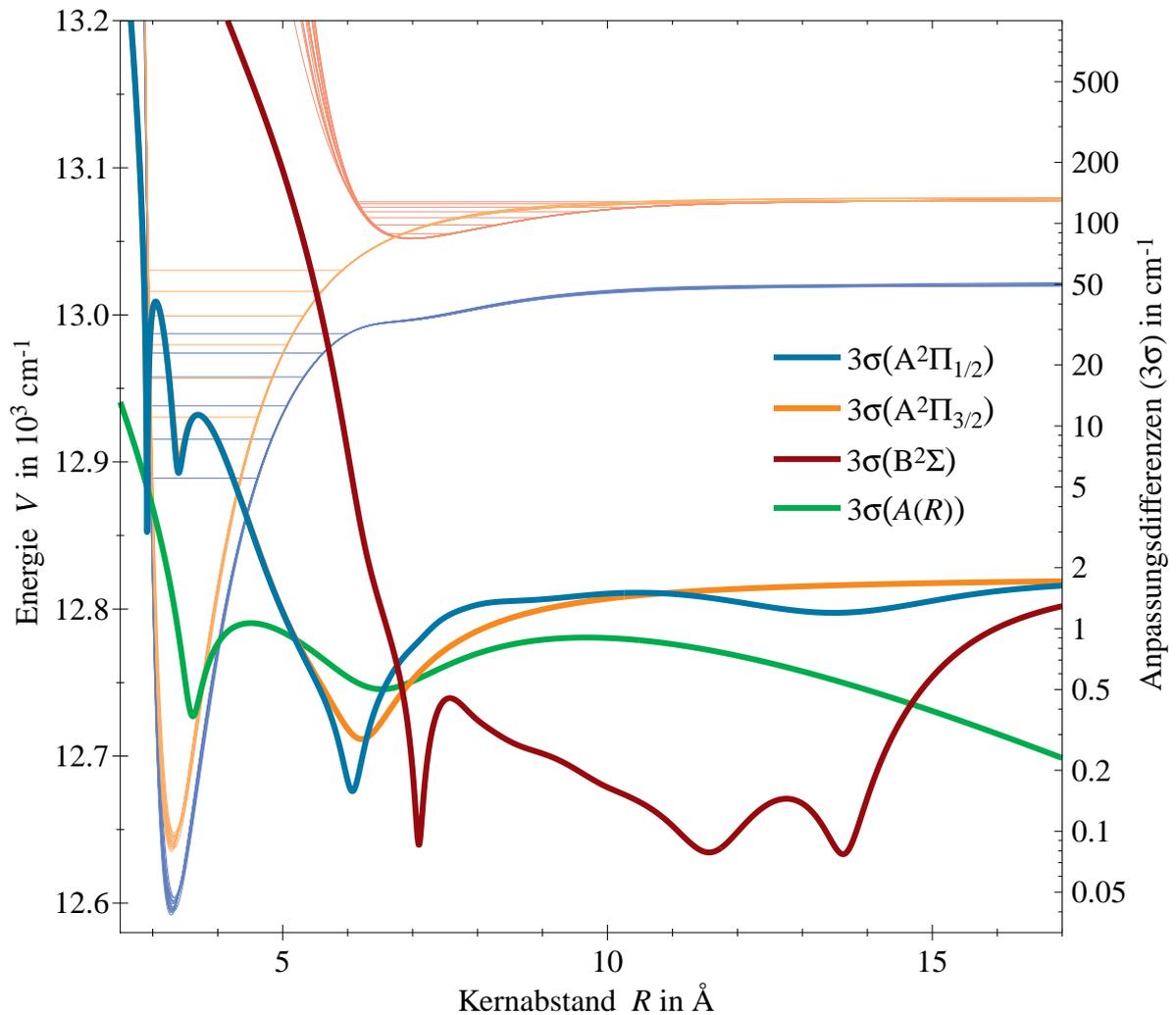
$19 \text{ cm}^{-1}$ , da das Potentialminimum bei  $R_e$  weit weg von der Störung unverändert bleibt. Dennoch hat das adiabatische  $A^2\Pi_{1/2}$ -Potential in fünf Anpassungen ein Schwingungsniveau mehr als das diabatische, weil im Bereich der Delle der Energieabstand der oberen Vibrationsniveaus wegen des flachen Potentials stark abnimmt.

Bemerkenswert ist der Verlauf der Spin-Bahn-Funktion in Abb. 33. Der Startverlauf der  $p2e$ -Funktion für  $A(R)$  entsprechend den Ausführungen in Kap. 3.4 (s. Abb. 12) zeigte ein Minimum bei  $4.4 \text{ Å}$  und ein Maximum bei ca.  $9 \text{ Å}$ , mit einer Differenz von über  $10 \text{ cm}^{-1}$  zwischen beiden Extrema. Im Verlauf des Fits ging diese deutliche Struktur verloren und  $A(R)$  bekam fast die Gestalt einer Exponentialfunktion.

Molekülzustand	$R_e$ in Å	$D_e$ in $\text{cm}^{-1}$	$V_\infty$ in $\text{cm}^{-1}$
$B^2\Sigma$ diab	6.99 (2)	26.06 ( 4)	13077.999
$B^2\Sigma$ diab	7.26 (2)	30.37 (30)	13058.759 (fix)
$A^2\Pi_{3/2}$	3.31 (2)	438 (3)	13077.999
$A^2\Pi$	3.30 (2)	441 (3)	13058.759 (fix)
$A^2\Pi_{1/2}$ diab	3.30 (2)	424 (3)	13020.279
$A^2\Pi_{1/2}$ diab	3.30 (2)	443 (3)	13039.519
$B^2\Sigma$ diab	6.98 (2)	26.39 (82)	13078.272 (785)
$B^2\Sigma$ diab	7.25 (3)	30.78 (97)	13059.032 (785)
$A^2\Pi_{3/2}$	3.32 (2)	435 (3)	13078.272 (785)
$A^2\Pi$	3.32 (2)	438 (3)	13059.032 (785)
$A^2\Pi_{1/2}$ diab	3.31 (2)	421 (3)	13020.552 (785)
$A^2\Pi_{1/2}$ diab	3.31 (2)	440 (3)	13039.792 (785)

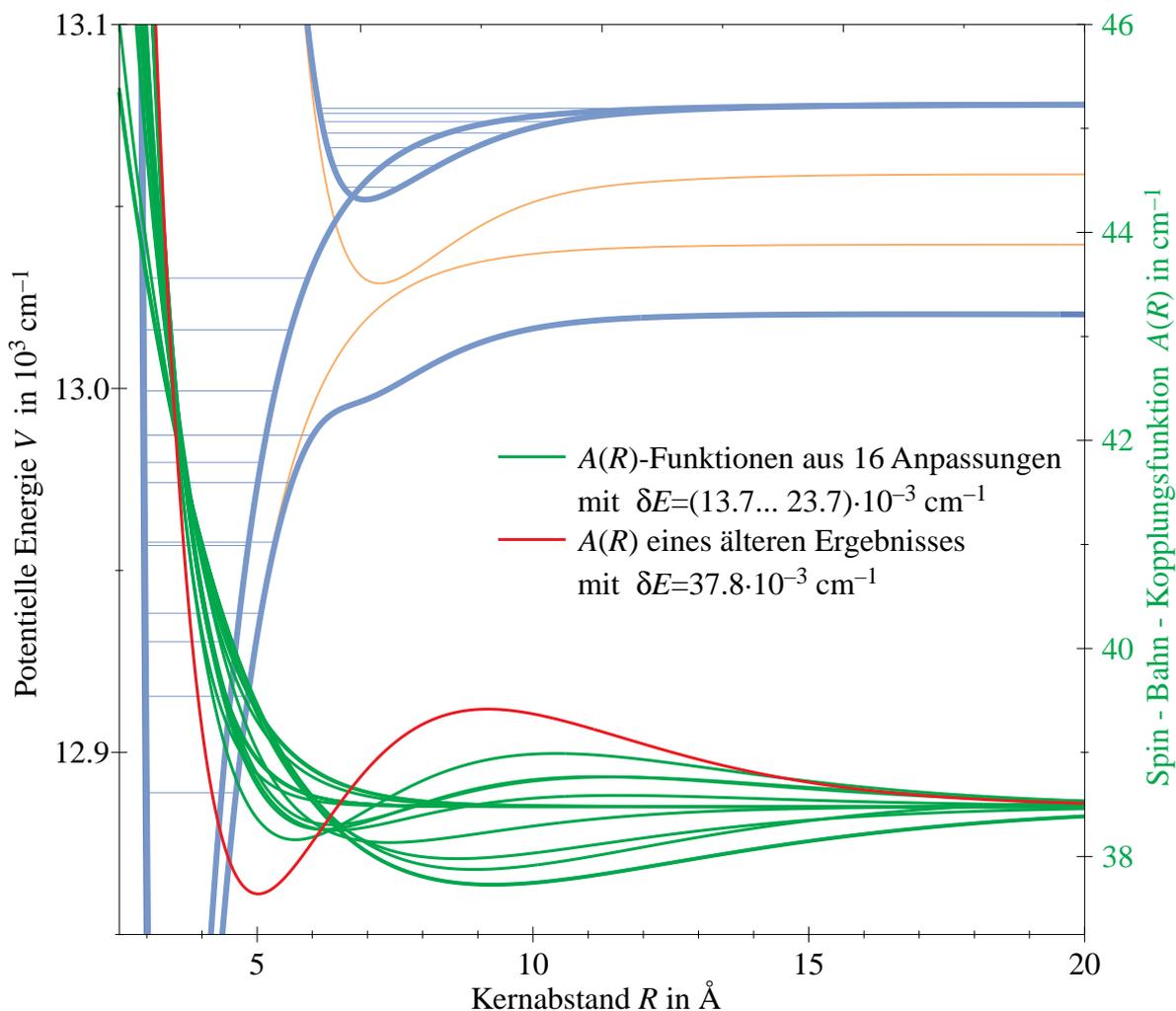
**Tab. 13** Ergebnisse der gemeinsamen Anpassung von  $B^2\Sigma$  und  $A^2\Pi$  Mittelwerte aus allen durchgeführten Berechnungen mit fixierter (oberer Teil) und freier (unterer Teil) Dissoziationsgrenze. Die Zahlen in Klammern geben die einfache Standardabweichung an.

Um dieses spezielle Ergebnis bewerten zu können und eine Vorstellung über die Anpassungsfehler zu gewinnen, werden im folgenden die Resultate der übrigen Anpassungen herangezogen. In Tab. 13 sind zunächst die Mittelwerte für Gleichgewichtsabstände  $R_e$  und Potentialtiefen  $D_e$  aller diabatischen und adiabatischen Zustände aus den besten Berechnungen mit fixierter bzw. freier Dissoziationsgrenze zu den je 8 Funktionskombinationen aufgelistet. Die mittleren Gesamtabweichungen  $\delta E$  von den Eingabedaten variieren für alle 16 einbezogenen Anpassungen zwischen  $13.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  und  $23.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Die frei bestimmten Dissoziationsgrenzen liegen im Mittel  $0.273 \text{ cm}^{-1}$  höher als im fixierten Fall. Dennoch haben alle  $A^2\Pi$ -Potentiale mit freiem  $V_\infty$  eine um  $3 \text{ cm}^{-1}$  geringere Tiefe, während die  $B^2\Sigma$ -Potentiale um  $0.33$  bzw.  $0.41 \text{ cm}^{-1}$  tiefer sind. Das deutet darauf hin, daß die  $A^2\Pi$ -Niveaus der Eingabeliste für Potentiale mit Dissoziationsgrenzen, die den theoretischen Werten entsprechen, eher etwas zu hoch liegen, die  $B^2\Sigma$ -Niveaus analog tendenziell zu niedrig. Insgesamt aber unterscheiden sich die Ergebnisse für  $R_e$ ,  $D_e$  und  $V_\infty$  aus den Rechnungen mit freier Dissoziationsgrenze nicht wesentlich von denen mit festem  $V_\infty$ . Der Vergleich mit Tab. 11 zeigt für den adiabatischen  $B^2\Sigma$ -Zustand eine Übereinstimmung der  $R_e$ -,  $D_e$ - und  $V_\infty$ -Werte mit den Ergebnissen aus der einfachen Anpassung im Rahmen der Fehler.



**Abb. 34** Unterschiede zwischen den einzelnen Resultaten der 16 durchgeführten Anpassungen für die adiabatischen Potentiale und die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion in Abhängigkeit vom Kernabstand  $R$ . Als Maß für den Fehler bei der Bestimmung sind die dreifachen Standardabweichungen gezeichnet. Im Hintergrund sind schwach alle Einzelergebnisse für die Potentiale aufgetragen, die sich in diesem Maßstab aber nur wenig unterscheiden und teilweise übereinanderliegen.

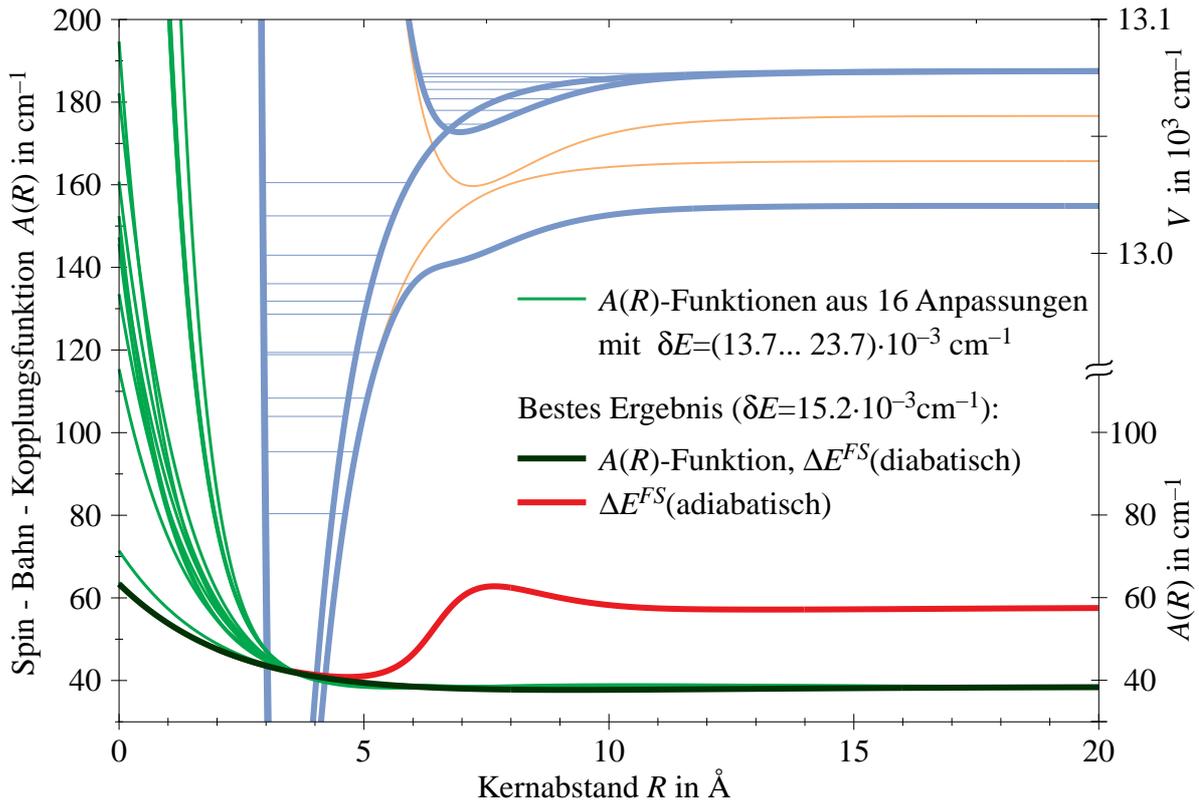
Tab. 13 zeigt, daß die Genauigkeit der Anpassung für die berechnete Potentialtiefe  $D_e$  des  $B^2\Sigma$ -Zustands mit knapp  $1 \text{ cm}^{-1}$  angesetzt werden kann, der Fehler in den  $A^2\Pi$ -Potentialminima aber dreimal so groß ist. Um die Unterschiede in den Ergebnissen noch genauer, nämlich in Abhängigkeit vom Kernabstand  $R$  zu untersuchen, sind in Abb. 34 für alle adiabatischen Potentiale alle 16 errechneten Kurven übereinandergezeichnet. Zur Verdeutlichung ist als Maß für Anpassungsfehler für jede der 5000 Stützstellen  $R_i$  des stets gleichen Kernabstandsrasters die dreifache Standardabweichung der 16 Werte  $V_j(R_i)$  aufgetragen. Für das  $B^2\Sigma$ -Potential ist dieser Wert für den gesamten gebundenen Bereich kleiner als  $2 \text{ cm}^{-1}$ , im attraktiven Ast des Potentials liegt er sogar unter  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $A^2\Pi$ -Potentiale zeigen für den anziehenden Ast – auch im Bereich der Störung – eine Variation ähnlicher Größe. Für beide Zustände kann man ein charakteristisches Minimum der Streuung bei einem Kernabstand



**Abb. 35** Verschiedene Ergebnisse für die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  aus den Potentialanpassungen. Die 16 Kurven liegen in dieser Darstellung teilweise übereinander. Zum Vergleich sind die Potentiale des Ergebnisses aus Tab. 12,  $V_\infty = \text{fixiert}$  eingezeichnet.

nahe dem Gleichgewichtsabstand erkennen ( $R_{\min, B\Sigma} = 7.1 \text{ \AA}$ ,  $R_{\min, A\Pi} = 3.4 \text{ \AA}$ ). Insbesondere für  $A^2\Pi$  nimmt der Fehler in der Umgebung des Gleichgewichtsabstands wegen fehlender experimenteller Daten für die untersten Vibrationszustände erwartungsgemäß zu ( $3\sigma \approx 10 \dots 20 \text{ cm}^{-1}$ ). In Abb. 34 ist auch eine  $3\sigma$ -Kurve für die Differenzen der Spin-Bahn-Kopplungsfunktion eingezeichnet. Die verschiedenen Einzelergebnisse, aus denen sie ermittelt wurde, sind in Abb. 35 dargestellt. Auffällig ist, daß sich wie in der besten Anpassung von Abb. 33 auch für alle übrigen Rechnungen mit der p2e-Funktion ein im wesentlichen exponentieller Verlauf ergibt. Alle Einzelergebnisse variieren fast über den gesamten Kernabstandsbereich nur um weniger als  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Bemerkenswert ist in Abb. 34 die geringe Varianz der Ergebnisse der Potentialkurven wie auch der  $A(R)$ -Funktion bei einem Kernabstand zwischen 6 und 7  $\text{\AA}$ . Dieser Bereich wird von den Eingabedaten *beider* elektronischer Zustände überdeckt, was die Potentiale und damit



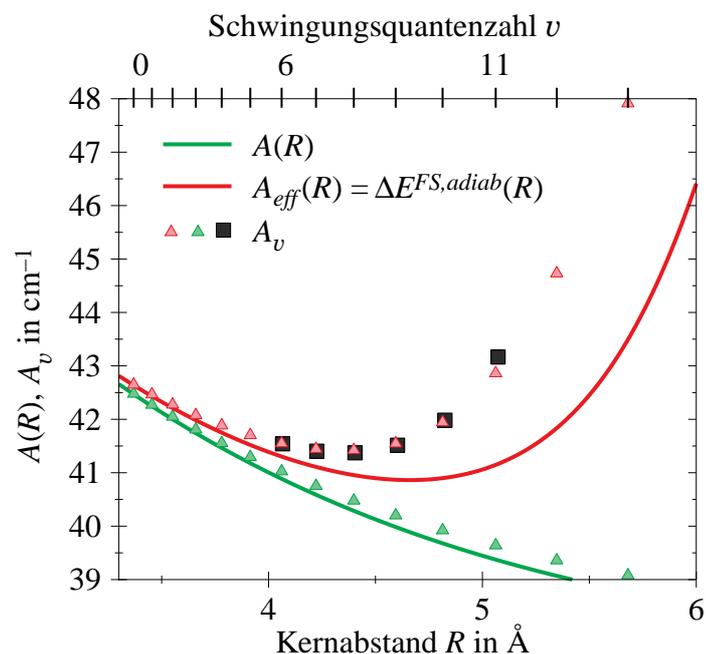
**Abb. 36** Gegenüberstellung der Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  und der Feinstrukturaufspaltung  $\Delta E^{FS}$  zwischen  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$ . Im diabatischen Modell gilt überall  $\Delta E^{FS} = A(R)$ . Bei  $R \approx 5$  Å setzt die Störung zwischen  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $B^2\Sigma$  ein, verbunden mit der Umkopplung von Fall (a) nach Fall (c). Für  $R > 5$  Å unterscheiden sich diabatisches und adiabatisches  $\Delta E^{FS}$ . Zur Orientierung sind die Potentiale des Ergebnisses aus Tab. 12,  $V_\infty = \text{fixiert}$  eingezeichnet. Die 16  $A(R)$ -Kurven liegen in diesem Maßstab teilweise übereinander.

auch die Funktion  $A(R)$ , von der alle Potentiale abhängen, recht präzise festlegt. Bei kleineren wie größeren Kernabständen bestimmen die experimentellen Daten nur eines Zustandes die Anpassung, wodurch nicht alle drei Funktionen festgelegt werden können. Die stets besseren Fit-Ergebnisse der Rechnungen mit der flexibleren p2e-Funktion belegen, daß der Anpassungsalgorithmus in diesen Bereichen durch kleine Verbiegungen der groben Exponentialgestalt feine Korrekturen an den Potentialfunktionen vornimmt und so das Ergebnis gegenüber den Berechnungen mit der reinen Exponentialfunktion verbessert. Daß diese zumal kleinen Strukturen jedoch nicht physikalisch sind, zeigen einerseits die Uneindeutigkeit (Unterschiede der Einzelergebnisse) und die deutlich schlechteren Ergebnisse schon bei leicht stärkerer Struktur (rote Kurve in Abb. 35). Für eine genauere Bestimmung von  $A(R)$  müßte die Eingabeliste insbesondere mit Daten der höheren  $A^2\Pi_{1/2}$ -Schwingungsniveaus  $v > 11$  und damit der durch beide Zustände bestimmte Bereich vergrößert werden.

Entsprechend der Erwartung nach den Überlegungen aus Kap. 3.4 kann als Resultat für die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  ein exponentieller Verlauf angenommen werden. Dem fixierten Wert  $A(\infty) = 38.48 \text{ cm}^{-1}$  und einem mit dem zugrundegelegten Modell (vgl. Kap. 3.5)

auf ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$  genau bestimmten Verlauf  $A(R)$  einwärts bis zu einem Kernabstand von  $R \approx 3.5 \text{ \AA}$  steht ein relativ unbestimmter Wert für  $A(R=0)$  entgegen (s. Abb. 36). Immerhin enden von den 16  $A(R)$ -Funktionen acht Kurven aus fünf Anpassungen mit Exponential- und drei mit p2e-Ansatz in einem Bereich von  $115 \text{ cm}^{-1}$  bis  $195 \text{ cm}^{-1}$ , in welchem der erwartete Wert von ca.  $160 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Speziell aus den beiden Anpassungen in Tab. 12 ergeben sich jedoch mit  $63 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $71 \text{ cm}^{-1}$  für  $A(R=0)$  wesentlich kleinere Werte.

Mit den berechneten Potentialen erhält man auch die molekulare Feinstrukturaufspaltung  $\Delta E^{FS}(R) = V_{\Pi_{3/2}}(R) - V_{\Pi_{1/2}}(R)$  zwischen  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$ , die vom Kernabstand  $R$  abhängt. Nach Glg. 47 ist in der diabatischen Näherung die Feinstrukturaufspaltung mit der Spin-Bahn-Funktion identisch und hat damit auch die Gestalt einer Exponentialfunktion,  $\Delta E^{FS,diab}(R) = A(R)$ . Im adiabatischen Potentialmodell aber erzeugt die Spin-Bahn-Funktion die Feinstrukturaufspaltung  $\Delta E^{FS,adiab}$  nach Glg. 48. Die Abb. 36 zeigt die Differenz der adiabatischen Potentiale für das Anpassungsergebnis von Abb. 33. Für kleine Kernabstände ist die adiabatische Feinstrukturaufspaltung gleich der diabatischen. Ab  $R \approx 5 \text{ \AA}$ , wo sich der Abstand zwischen  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $B^2\Sigma$  stark verringert und die Störung einsetzt, nimmt  $\Delta E^{FS,adiab}$  gegenüber  $\Delta E^{FS,diab}$  rasch zu und läuft über ein Maximum  $\Delta E^{FS,adiab}(7.7 \text{ \AA}) = 64 \text{ cm}^{-1}$  gegen den Wert  $A(\infty) = 57.7 \text{ cm}^{-1}$  der atomaren Aufspaltung. Eine Berechnung der Molekülparameter der Feinstruktur  $A_v$  und  $A_{Dv}$  nach den Glgen. 28 und 29 mit der ermittelten Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $A(R)$  und den bei der Potentialberechnung durch die Schrödinger-Routine ebenfalls bestimmten Schwingungswellenfunktionen des unaufgespaltenen  $A^2\Pi$ -Potentials ergibt erwartungsgemäß andere Resultate (Abb. 37) als die in [1] experimentell bestimmten Werte, da die  $A^2\Pi_{1/2} - B^2\Sigma$ -Störung in den Formeln 31 und 38 nicht enthalten ist (vgl. Kap.



**Abb. 37** Molekülparameter  $A_v$ , berechnet nach Glg. 28 mit der Funktion  $A(R)$  ( $\blacktriangle$ ) bzw. mit der effektiven Größe  $A_{eff}(R)$  ( $\blacktriangle$ ) aus dem besten Anpassungsergebnis Abb. 33. Ebenfalls eingetragen sind die experimentellen Ergebnisse aus [1] ( $\blacksquare$ ).

3.4). In einer Berechnung von  $A_v$  und  $A_{Dv}$  unter Verwendung der effektiven Größe  $A_{eff}(R) = \Delta E^{FS,adiab}(R) = V_{\Pi_{3/2}}^{adiab}(R) - V_{\Pi_{1/2}}^{adiab}(R)$  jedoch werden die experimentellen Werte reproduziert. Berechnungen dieser Art, auch für die Konstanten  $a_{Dv}$ ,  $B_v$  und  $D_v$ , wurden für KAr und einige andere Moleküle schon in [15] durchgeführt und diskutiert. Daher sollen hier lediglich die Resultate entsprechender Berechnungen mit den Potentialen dieser Arbeit im Anhang E.3 angegeben und experimentellen Werten aus [1] gegenübergestellt werden.

Für eine nähere Untersuchung sind im folgenden die Resultate der Berechnungen einiger weiterer Molekülkonstanten aus dem Ergebnis der Potentialbestimmung zusammengestellt.

Mit dem mittleren B<sup>2</sup>Σ-Gleichgewichtsabstand von  $R_e = 6.98 \text{ \AA}$  aus Tab. 11 ergibt sich nach Glg. 17 für die Rotationskonstante in Wellenzahleinheiten  $B_e = h/8\pi^2 c \mu R_e^2$  mit einer reduzierten Masse von  $\mu = 19.73$  atomaren Masseneinheiten für das Isotop <sup>39</sup>K ein Wert von  $B_e = 17.54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Das ist innerhalb der Fehlergrenze in guter Übereinstimmung mit den Ergebnis der Dunham-Extrapolation aus Kap. 6.1 (s. Tab. 8). Das Gelingen der Dunham-Entwicklung für den B<sup>2</sup>Σ-Zustand, obwohl die Born-Oppenheimer-Näherung durch die Störung verletzt ist, liegt wahrscheinlich darin begründet, daß das B<sup>2</sup>Σ-Potential wie erwähnt über die gesamte Tiefe durch die Störung betroffen ist. Für den A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>-Zustand hingegen wird die Schwingungsniveau-Abfolge durch die lokale Verformung so gestört, daß eine Dunham-Entwicklung nicht erfolgreich ist (vgl. [2]).

Die Informationen aus der Auflösung der lokalen Störung der Schwingungsniveaus  $v_{B\Sigma} = 1$  und  $v_{A\Pi} = 14$  aus Kap. 6.2, die zunächst nicht in die Potentialbestimmung miteingeflossen sind, können nun überprüft werden. Da die Molekülkonstanten für A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>,  $v = 14$  mit einem effektiven Ansatz (Glg. 72) bestimmt wurden, der dem entspricht, mit dem die Potential-Eingabedaten berechnet wurden, sollte der Schwingungsnulldpunkt  $T_{v=14}$  einfach dem Eigenwert entsprechen, den die Schrödinger-Routine für das rotationslose adiabatische Potential ermittelt. Ebenso können mit den adiabatischen Schwingungswellenfunktionen die Rotationskonstante nach  $B_{v=14} = \langle v=14 | B(R) | v=14 \rangle = h/8\pi^2 c \mu \langle v=14 | R^{-2} | v=14 \rangle$  bzw.  $D_{v=14}$

A <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>	Experiment (Kap. 6.2)	aus Potentialfit, Tab. 12		Mittelwert aus allen Potentialfits
		$V_\infty = \text{fixiert}$	$V_\infty = \text{variabel}$	
$T_{v=14}$	13059.994 (6)	13059.677	13060.024	13059.785 (303)
$10^3 B_{v=14}$	27.7 (2)	27.1	27.4	27.1 (3)
$10^6 D_{v=14}$	7.1 (1.3)	1.6	1.6	1.57 (5)

**Tab. 14** Vergleich der Ergebnisse für die Parameter des Schwingungsniveaus A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>,  $v = 14$ . Alle Angaben in cm<sup>-1</sup>. Werte in Klammern sind dreifache Standardabweichungen.

entsprechend nach Glg. 29 berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen werden. Tab. 14 zeigt die Resultate dieser Berechnungen speziell für den besten Potentialfit und die Mittelwerte aus Berechnungen mit allen 16 Anpassungen. Diese Ergebnisse sind den Werten aus Kap. 6.2 gegenübergestellt. Für  $T_{v=14}$  und  $B_{v=14}$  erkennt man gute Übereinstimmungen, auch wenn die  $B_{v=14}$ -Werte sich um etwas mehr als die Fehlerintervalle unterscheiden. In der starken Differenz der  $D_{v=14}$ -Werte spiegelt sich ein systematischer Fehler in der Berechnung für Parameter zweiter Ordnung wider: Im Rechenprogramm wird die Summation der Glg. 29 nur über die gebundenen Schwingungsniveaus erstreckt, die Beiträge der Kontinuumszustände fehlen. Diese erlangen aber mit steigender Vibrationsquantenzahl  $v$  zunehmend Bedeutung für den Endwert des betreffenden Parameters (vgl. [15]). Im Falle von  $D_{v=14}$  bewirkt ein Fehlen dieser Beiträge ein wesentlich zu kleines Resultat. Abweichung und Unsicherheit ( $3\sigma$ ) des  $T_{v=14}$ -Mittelwertes entsprechen in etwa dem Betrag, um den der  $T_{v=14}$ -Parameter der Dunham-Entwicklung in Kap. 6.2 korrigiert werden mußte. Damit hängt auch in der Nähe des experimentell gesicherten Bereichs die Güte des Ergebnisses für das Potential kaum von der Wahl der untersuchten Potential- bzw.  $A(R)$ -Funktionen ab, was für die Verlässlichkeit der Ergebnisse spricht. Allerdings besitzt insbesondere der Wert  $T_{14}$  aus der Potentialanpassung mit der geringsten Restabweichung MVW/HFX/p2e,  $V_\infty = \text{variabel}$  mit  $\Delta T_{v=14} = 0.031 \text{ cm}^{-1}$  eine wesentlich geringere Differenz zum experimentellen Wert. Unter der Annahme, daß die Eigenwerte dieses Potentials zumindest für  $v = 12$  und  $v = 13$  sowie vermutlich auch noch für das nächsthöhere Niveau  $v = 15$  eine ähnlich kleine Abweichung von den wahren Schwingungsniveaus  $A^2\Pi_{3/2}$ ,  $T_v$  besitzen, hat man speziell mit diesem Anpassungsergebnis möglicherweise Informationen zum noch nicht aufgelösten höheren  $A^2\Pi_{3/2}$ -Spektrum, die genauer sein könnten als die bisherige Dunham-Entwicklung.

Auch die Parameter  $B_{vv'}$  lokaler Störungen können mit den Schwingungswellenfunktionen der beteiligten Vibrationsniveaus nach den Glgen. 44 und 45 berechnet werden. An experimentell ermittelten Daten stehen neben der in Kap. 6.2 bestimmten Konstanten  $B_{14,1}^{\Pi\Sigma}$  auch die Parameter  $B_{6,8}^{\text{III}}$  und  $B_{7,9}^{\text{III}}$  der zwei in [1] beobachteten Störungen zwischen  $A^2\Pi_{3/2}$ - und  $A^2\Pi_{1/2}$ -Schwingungsniveaus zur Verfügung. In Tab. 15 sind berechnete und experimentelle Werte gegenübergestellt. Darin sind die aus den Berechnungen resultierenden Vorzeichen der Störparameter mit angegeben, die aus dem Experiment nicht ermittelt werden können. Für die Konstanten  $B_{6,8}^{\text{III}}$  und  $B_{7,9}^{\text{III}}$  zeigt der Vergleich eine sehr gute Übereinstimmung.  $B_{14,1}^{\Pi\Sigma}$  zeigt dagegen eine etwas größere Differenz von ca.  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , was angesichts der Unsicherheit der Anpassung aus Kap. 6.2 aber noch akzeptabel ist. Tab. 15 enthält außerdem noch die berechneten Störparameter für die weiteren Termkreuzungen der untersten  $B^2\Sigma$ -Vibrationsniveaus (Abb. 28). Für die Störungen zwischen  $v_{B\Sigma} = 0$  und  $v_{A\Pi} = 13$  z.B., für die zahlreiche gestörte Linien identifiziert werden konnten, aber keine Stör-Anpassung vorgenommen werden konnte, errechnet man den größten Wechselwirkungsparameter.

Störparameter	Experiment   $B_{vv'}$	aus Potentialfit, Tab. 12		Mittelwert aus allen Potentialfits
		$V_\infty = \text{fixiert}$	$V_\infty = \text{variabel}$	
$10^3 B_{13,0}^{\text{II}\Sigma}$		- 7.6	- 7.5	- 7.3 (7)
$10^3 B_{13,1}^{\text{II}\Sigma}$		7.0	6.9	6.9 (4)
$10^3 B_{14,1}^{\text{II}\Sigma}$	<i>f</i> : 6.1 / <i>e</i> : 7.0	4.6	4.9	5.0 (7)
$10^3 B_{14,2}^{\text{II}\Sigma}$		- 1.5	- 1.7	- 1.8 (8)
$10^3 B_{15,2}^{\text{II}\Sigma}$		5.1	5.2	5.0 (3)
$10^3 B_{6,8}^{\text{III}\Pi}$	4.59 (fix) [1]	- 4.5	- 4.5	- 4.1 (8)
$10^3 B_{7,9}^{\text{III}\Pi}$	4.59 (6) [1]	- 4.8	- 4.7	- 4.3 (7)

**Tab. 15** Berechnete Störparameter für ausgewählte lokale Störungen zwischen Schwingungsniveaus des A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> und des B<sup>2</sup>Σ ( $B_{vv'}^{\text{II}\Sigma}$ ) bzw. des A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> und A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> ( $B_{vv'}^{\text{III}\Pi}$ ). Alle Angaben in cm<sup>-1</sup>. Werte in Klammern sind dreifache Standardabweichungen.

Schließlich werden in Tab. 16 die mit dem Anpassungsergebnis MVW / HFX / p2e berechneten Franck-Condon-Faktoren für die experimentell beobachteten B-X-Vibrationsübergänge gezeigt. Wegen der unterschiedlichen Gleichgewichtsabstände von X<sup>2</sup>Σ und B<sup>2</sup>Σ erhält man die größten Werte nicht für den Übergang B<sup>2</sup>Σ,  $v' = 0 - X^2\Sigma, v'' = 0$ , sondern für heiße Banden. Eine Überprüfung dieser theoretischen Werte anhand der Intensitätsverhältnisse der Moleküllinien kann hier nur grob erfolgen. Unter normalen Bedingungen reichen die Messungen an

B <sup>2</sup> Σ \ X <sup>2</sup> Σ	$v'' = 0$	$v'' = 1$	$v'' = 2$	$v'' = 3$
	$v' = 0$	3 <span style="color: red;">3</span>	52	300
$v' = 1$	<span style="color: red;">4</span> 4	56 <span style="color: red;">57</span>	129	1
$v' = 2$	5	<span style="color: red;">16</span> 50 <span style="color: red;">18</span>	62 <span style="color: red;">12</span>	12
$v' = 3$	5	41	30	19
$v' = 4$	5	30	15	17
$v' = 5$	3	20	7	12
$v' = 6$	2	11	3	7

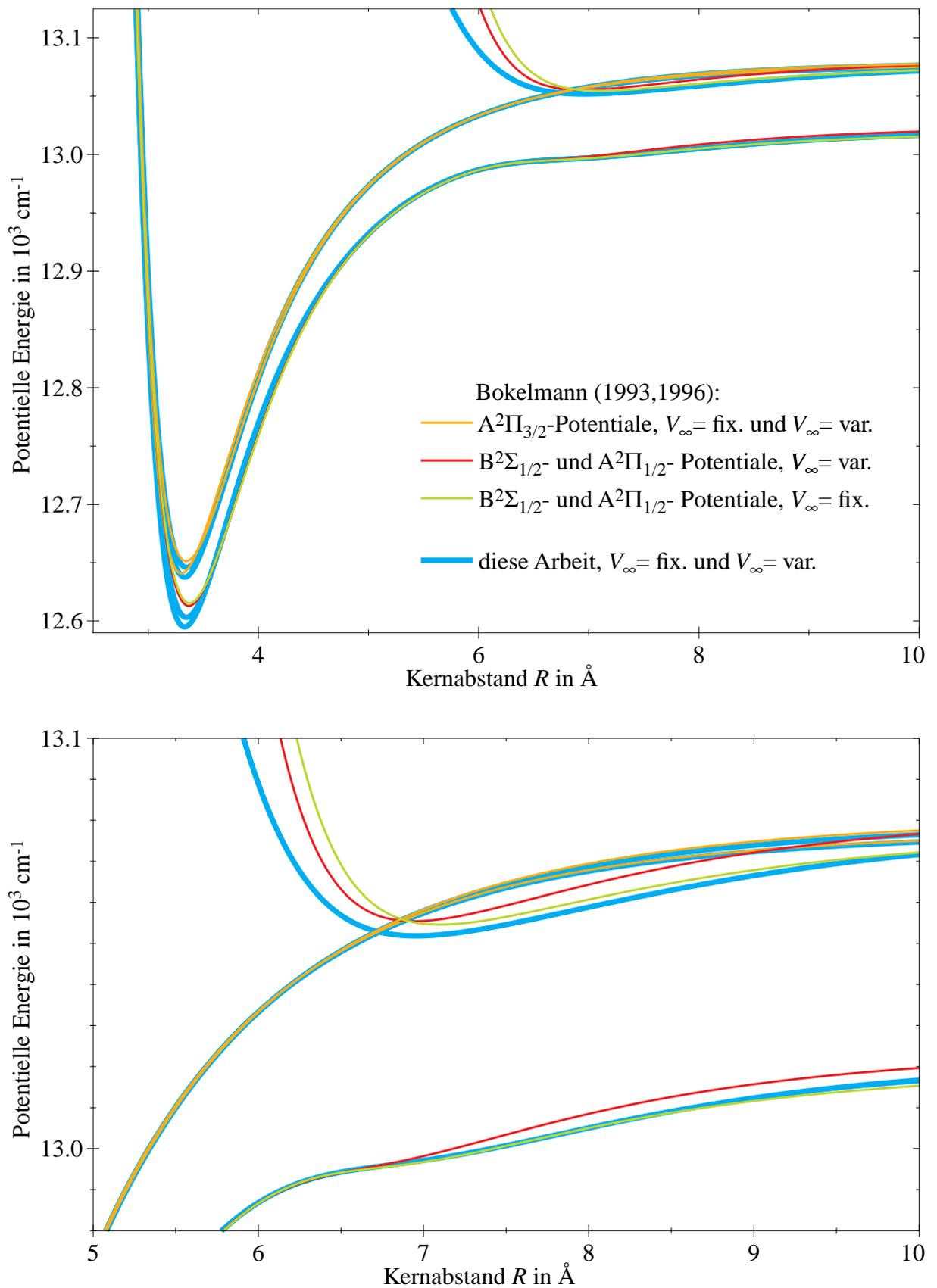
**Tab. 16** Franck-Condon-Faktoren des B-X-Übergangs, berechnet mit dem adiabatischen B<sup>2</sup>Σ-Potential der Anpassung aus Tab. 12 mit fixiertem  $V_\infty$  und dem besten Ergebnis der Grundzustandsanpassung aus [2]. Zur besseren Übersicht wurden die berechneten Werte mit 10<sup>3</sup> multipliziert. Die farbigen Zahlen geben beobachtete relative Linienstärken an, die aus Vergleichen von Moleküllinien verschiedener Banden im Spektrum zweier Meßtage (rot und violett) ermittelt wurden.

der verwendeten Apparatur, die hauptsächlich auf die Bestimmung von Linienpositionen ausgelegt sind, aufgrund von Sättigungseffekten und ungenügender Stabilität von Strahlage und Laserintensität für eine Auswertung von Linienstärken nicht aus (vgl. [11]). In den ersten Absorptionsmessungen zum  $B^2\Sigma$ -Zustand, die hier für die Linienzuweisung der neu identifizierten Banden verwendet wurden, machte sich dies bei einem versuchten Intensitätsabgleich aller Teilspektren verschiedener Meßtage mit Nichtübereinstimmungen von bis zu 50% bemerkbar [3]. Für eine lediglich exemplarische Überprüfung der berechneten Franck-Condon-Faktoren wurden daher Linien gesucht, die im Spektrum eines einzelnen Meßtages in mindestens zwei verschiedenen Banden beobachtet wurden und ihre Intensitäten ins Verhältnis gesetzt. Auf diese Weise konnten für einen bestimmten Meßtag Intensitätsverhältnisse von Linien der Banden  $(v'=0 - v''=0)$ ,  $(v'=1 - v''=1)$ ,  $(v'=2 - v''=2)$  und  $(v'=2 - v''=1)$  ermittelt werden, für einen anderen Meßtag die der Banden  $(v'=1 - v''=0)$  und  $(v'=2 - v''=1)$ . Die in Tab. 16 farblich eingetragenen Zahlen geben die gemittelten Resultate aus insgesamt 42 Vergleichen wieder. Beim Vergleich der experimentellen Intensitäten mit den Franck-Condon-Faktoren muß außerdem noch die thermische Besetzung der Grundzustandsniveaus  $v''$  berücksichtigt werden, die im übrigen von der Vibrationstemperatur  $T_{\text{vib}}$  abhängt und ebenfalls von Meßtag zu Meßtag verschieden sein kann. In übereinstimmung mit den Franck-Condon-Faktoren sind die beiden  $(v' - v''=1)$ -Banden intensiver als die  $(v' - v''=0)$ -Übergänge. Der kleine Wert für  $(v'=2 - v''=2)$  läßt auf eine bereits geringe Besetzung des höheren Grundzustandsniveaus  $v''=2$  schließen.

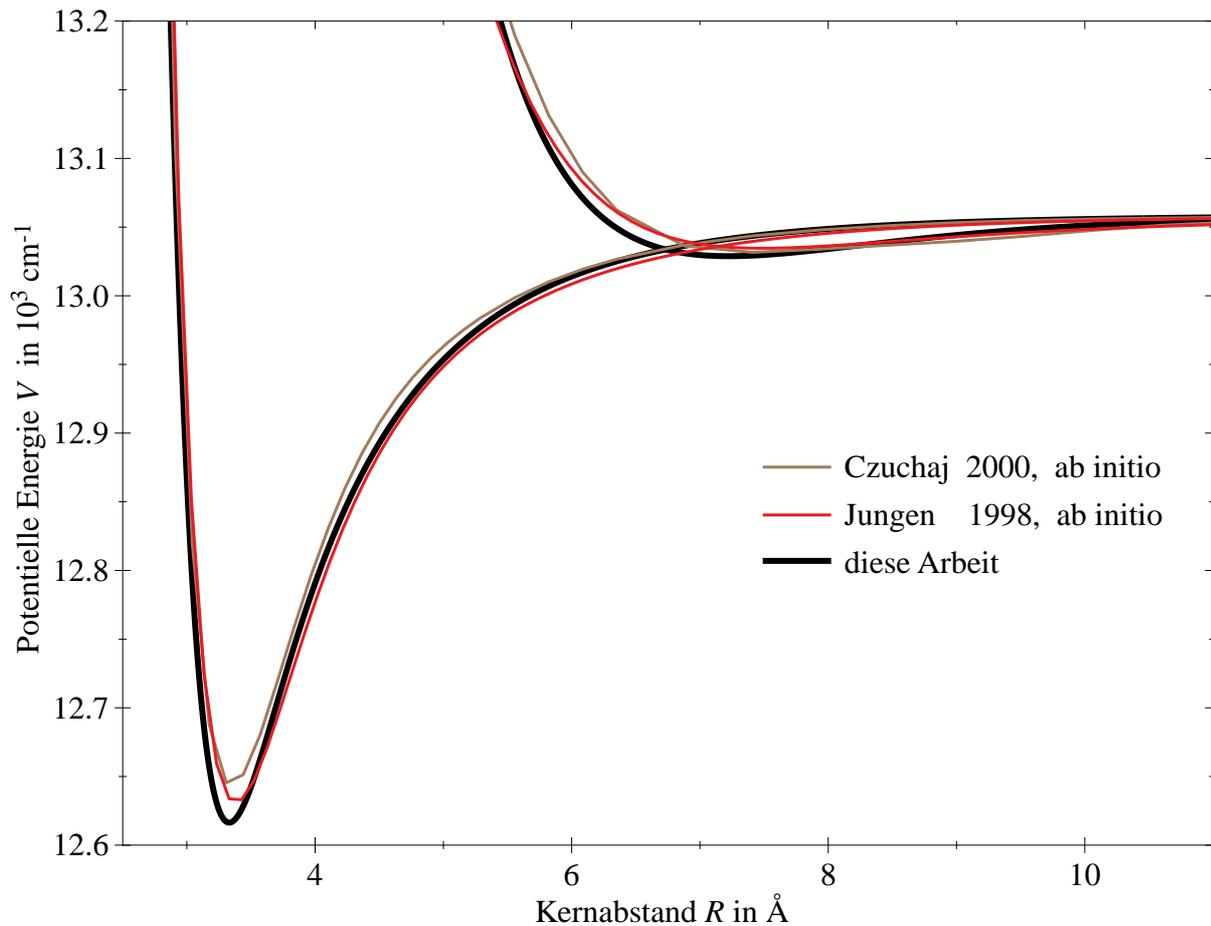
In Hinsicht auf die Fluoreszenz eines angeregten  $B^2\Sigma$ -Niveaus erklären die für steigendes  $v''$  wachsenden Franck-Condon-Faktoren, warum die besten Signale des Anregungsspektrums mit Verwendung eines Interferenzfilters erzielt wurden, dessen maximale Transmission gegenüber der nach den Ergebnissen aus [2] mit  $T_{B\Sigma, v=1} - T_{0X}$  abgeschätzten Fluoreszenzwellenlänge von ca. 766 nm etwas zu größeren Wellenlängen verschoben ist (Interferenzfilter mit  $\lambda_c=770.5$  nm, vgl. Kap. 4.2). Die vollständige Tabelle für A-X- und B-X-Übergänge mit allen aus der Anpassung resultierenden Niveaus ist im Anhang E.4 angegeben.

#### 6.4 Vergleich mit Potentialen anderer Arbeiten

Die hier ermittelten Potentiale für die  $B^2\Sigma$ - und  $A^2\Pi$ -Zustände sollen im folgenden noch mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden. Zuerst werden sie in Abb. 38 den Resultaten gegenübergestellt, die aus der Untersuchung des  $A^2\Pi - X^2\Sigma$ -Übergangs gewonnen wurden [1]. Erwartungsgemäß zeigen sich für die  $A^2\Pi$ -Potentiale im mittleren Energiebereich fast keine Differenzen, da in beiden Fällen dieselben Eingabedaten verwendet wurden. Aber



**Abb. 38** Vergleich der adiabatischen Potentiale dieser Arbeit mit Ergebnissen aus [1],[2]. Nur die  $A^2\Pi_{1/2}$ - und  $B^2\Sigma$ -Potentiale wurden darin gemeinsam bestimmt, die  $A^2\Pi_{3/2}$ -Potentiale wurden einzeln angepaßt. Unten ist der Bereich der Störung vergrößert dargestellt.



**Abb. 39** Vergleich des diabatischen  $B^2\Sigma$ - und des unaufgespaltenen  $A^2\Pi$ -Potentials dieser Arbeit mit ab initio-Berechnungen aus [40] und [41].

auch der Bereich der Störung mit dem  $B^2\Sigma$ -Zustand weist für  $A^2\Pi_{1/2}$  nur geringe Unterschiede auf. Selbst das  $B^2\Sigma$ -Potential, das wie schon erwähnt in [1] ohne experimentelle Daten allein aus der Störung des  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustands unter Verwendung einer konstanten Spin-Bahn-Funktion ( $A = 38.48 \text{ cm}^{-1}$ ) ermittelt wurde, ist qualitativ in recht guter Übereinstimmung mit den hier berechneten Potentialen. Nach den Ausführungen im vorangegangenen Kapitel ist das plausibel, weil danach die Annahme  $A(R) = 38.48 \text{ cm}^{-1} = \text{konst.}$  im kritischen Bereich tatsächlich weitgehend erfüllt ist. Quantitativ ergeben sich allerdings für das  $B^2\Sigma$ -Potential im gebundenen Bereich Differenzen von 2 bis  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Erst die später gewonnenen  $B^2\Sigma$ -Daten können zusammen mit der hier angewendeten adiabatischen Rechenmethode den Bereich der Störung in beiden Potentialen genauer festlegen.

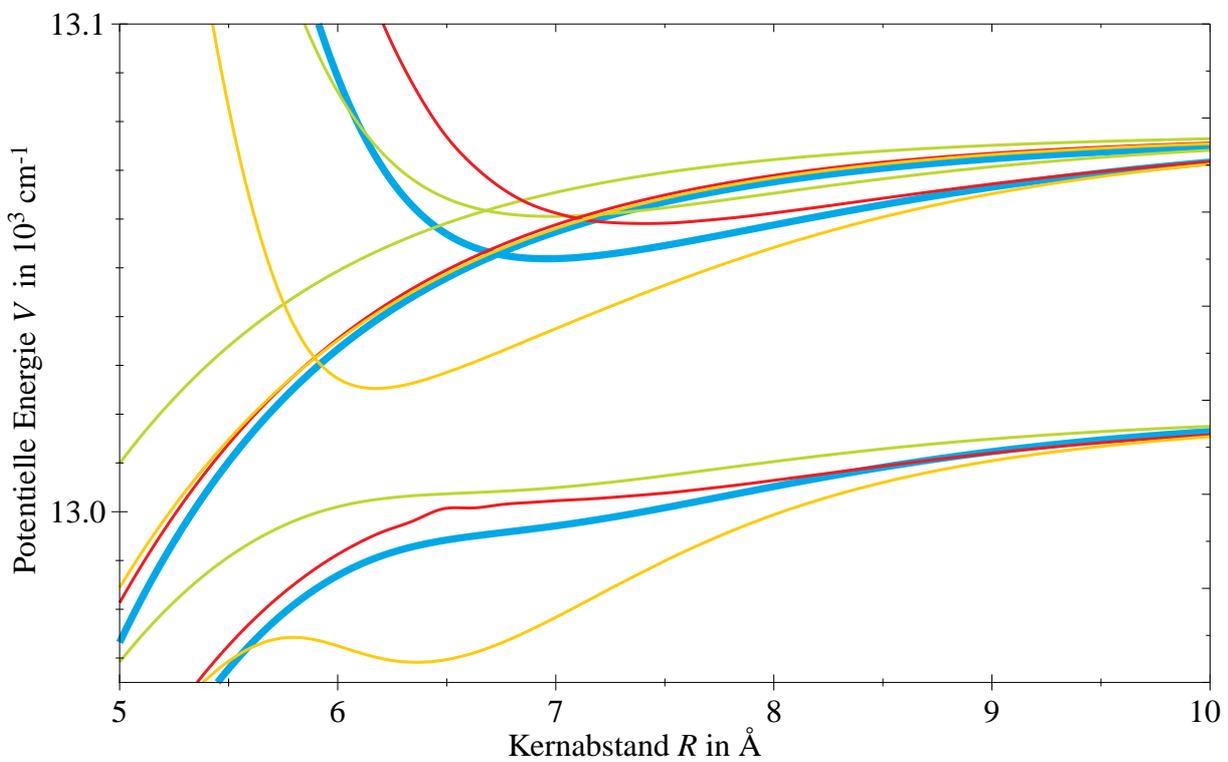
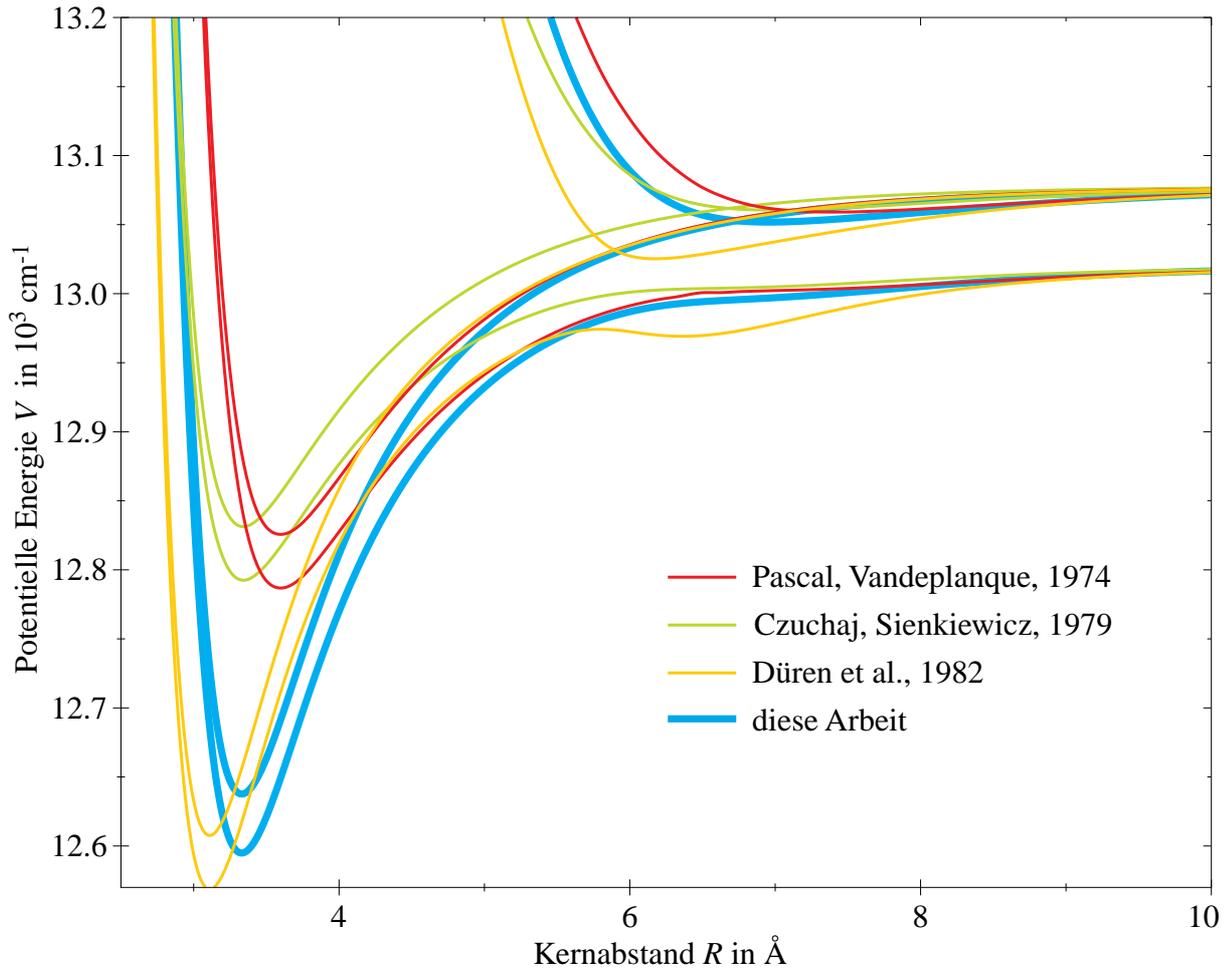
Aus theoretischen Arbeiten sind die Potentiale von E. Czuchaj [40] und M. Jungen [41] bekannt. In ihren ab-initio-Berechnungen wurde die Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigt, daher sind ihre Ergebnisse in Abb. 39 dem diabatischen  $B^2\Sigma$ - und dem unaufgespaltenen  $A^2\Pi$ -Potential dieser Arbeit gegenübergestellt. Für den  $B^2\Sigma$ -Zustand zeigen das Czuchaj- und

das Jungen-Potential im gebundenen Teil eine Differenz zum spektroskopisch bestimmten von unter  $10 \text{ cm}^{-1}$ , gleiches gilt für den attraktiven Ast beider  $A^2\Pi$ -Potentiale für  $R > 5 \text{ \AA}$ . Im Bereich des  $A^2\Pi$ -Potentialminimums liegen die Differenzen bei  $10$  bzw.  $20 \text{ cm}^{-1}$  und steigen bei abnehmendem Kernabstand rasch weiter an. In Tab. 17 werden die Gleichgewichtskonstanten der in Abb. 39 gezeigten ab initio-Potentiale mit den Mittelwerten der Potentialanpassungen dieser Arbeit verglichen.

Für die adiabatischen Potentiale dieser Arbeit bieten sich Vergleiche mit den Modellpotentialen von R. Düren et. al. [42] an, die durch Anpassung an die Ergebnisse von Streuexperimenten gewonnen wurden. Darüberhinaus stehen Pseudo-Potentiale von J. Pascal und J. Vandeplanque [43] und von E. Czuchaj und J. Sienkiewicz [44] zur Verfügung. Die Originaldaten aller dieser Potentiale beziehen sich in der Dissoziationsgrenzen auf die Wellenzahlen der atomaren Kalium-D-Linien. Um die Form der Potentiale besser vergleichen zu können, wurden sie durch Addition von  $D_{0X} = 35.1 \text{ cm}^{-1}$  auf die hier benutzte spektroskopische Wellenzahlenskala umgerechnet (Abb. 40). Der Vergleich zeigt hier deutlich größere Abweichungen als für die betrachteten diabatischen Potentiale. In den Arbeiten von Czuchaj / Sienkiewicz und Pascal / Vandeplanque werden alle Potentiale mit erheblich kleineren Tiefen ermittelt (s. Tab. 18). Im Potential von Düren wird eine wesentlich stärkere Störung zwischen  $A^2\Pi_{1/2}$ - und  $B^2\Sigma$ -Zustand zugrundegelegt. Das  $B^2\Sigma$ -Potential ist gut doppelt so tief wie das spektroskopisch ermittelte. In diesem Fall müßten sich die diabatischen Potentiale klar kreuzen. Die Störung erzeugt nach Düren sogar ein Doppelmulden-Potential für den  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand. Ein solches zweites Minimum ist bei Potentialstörungen wie der  $A^2\Pi_{1/2} / B^2\Sigma$ -Störung der Alkali-Edelgase prinzipiell denkbar, tritt aber nach den spektroskopischen Ergebnissen nicht auf. In jedem Fall liegt das zweite Minimum des Düren-Potentials bei  $R \approx 6.5 \text{ \AA}$  in dem Energiebereich, der durch die spektroskopisch beobachteten Vibrationsniveaus  $v = 10, 11$  des  $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustands abgedeckt wird und kann damit in dieser Größe sicher ausgeschlossen werden.

	$B^2\Sigma$		$A^2\Pi$	
	$R_e$	$D_e$	$R_e$	$D_e$
ab initio [40]	7.36	27.1	3.35	415
ab initio [41]	7.49	24.1	3.38	427
LS diese Arbeit	7.26 (2)	30.4 (3)	3.30 (2)	441 (3)

**Tab. 17** Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der diabatischen Potentiale aus theoretischen Arbeiten mit den laserspektroskopischen (LS) Ergebnissen dieser Arbeit ( $R_e$  in  $\text{\AA}$ ,  $D_e$  in  $\text{cm}^{-1}$ ).



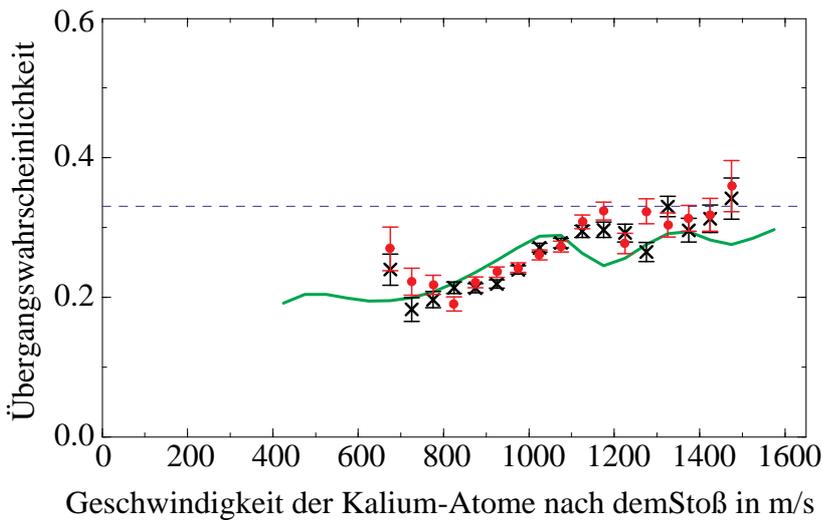
**Abb. 40** Vergleich der adiabatischen Potentiale dieser Arbeit mit Ergebnissen anderer Methoden. Unten ist der Bereich der Störung vergrößert dargestellt

	$B^2\Sigma$		$A^2\Pi_{1/2}$		$A^2\Pi_{3/2}$	
	$R_e$	$D_e$	$R_e$	$D_e$	$R_e$	$D_e$
MP/SE [42]	6.2	53	3.11	452	3.11	470
PP [43]	7.42	18.9	3.60	233	3.60	252
PP [44]	6.98	14.8	3.34	226	3.34	246
LS [1]	7.10 (12)	23 (8)	3.37 (3)	405 (15)	3.34 (3)	427 (15)
LS diese Arbeit	6.99 (2)	26.06 (4)	3.30 (2)	424 (3)	3.31 (2)	438 (3)

**Tab. 18** Vergleich der Ergebnisse für die Gleichgewichtskonstanten adiabatischer Potentiale aus verschiedenen Arbeiten ( $R_e$  in Å,  $D_e$  in  $\text{cm}^{-1}$ ). MP Modellpotential, SE Streuexperiment, PP Pseudo-Potential, LS Laserspektroskopie.

Einen weiteren Vergleich bieten die in der Einleitung bereits beschriebenen Experimente von Großer [45]-[48], in denen der  $B^2\Sigma$ -Zustände von einigen Alkali-Edelgasen in sogenannten “optischen Stößen” angeregt wurden. Neueste Ergebnisse zum Kalium-Argon wurden in [49] vorgestellt. Zwar liegen keine Potentiale aus dieser Arbeit vor, doch wurden umgekehrt mit Potentialen aus der vorliegenden Arbeit Übergangswahrscheinlichkeiten und Streuquerschnitte berechnet und mit den Ergebnissen der Stoßexperimente verglichen. Die Berechnungen wurden allerdings nicht mit dem Resultat von Tab. 12, sondern mit einer etwas älteren Anpassung mit einer totalen mittleren Restabweichung von  $19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

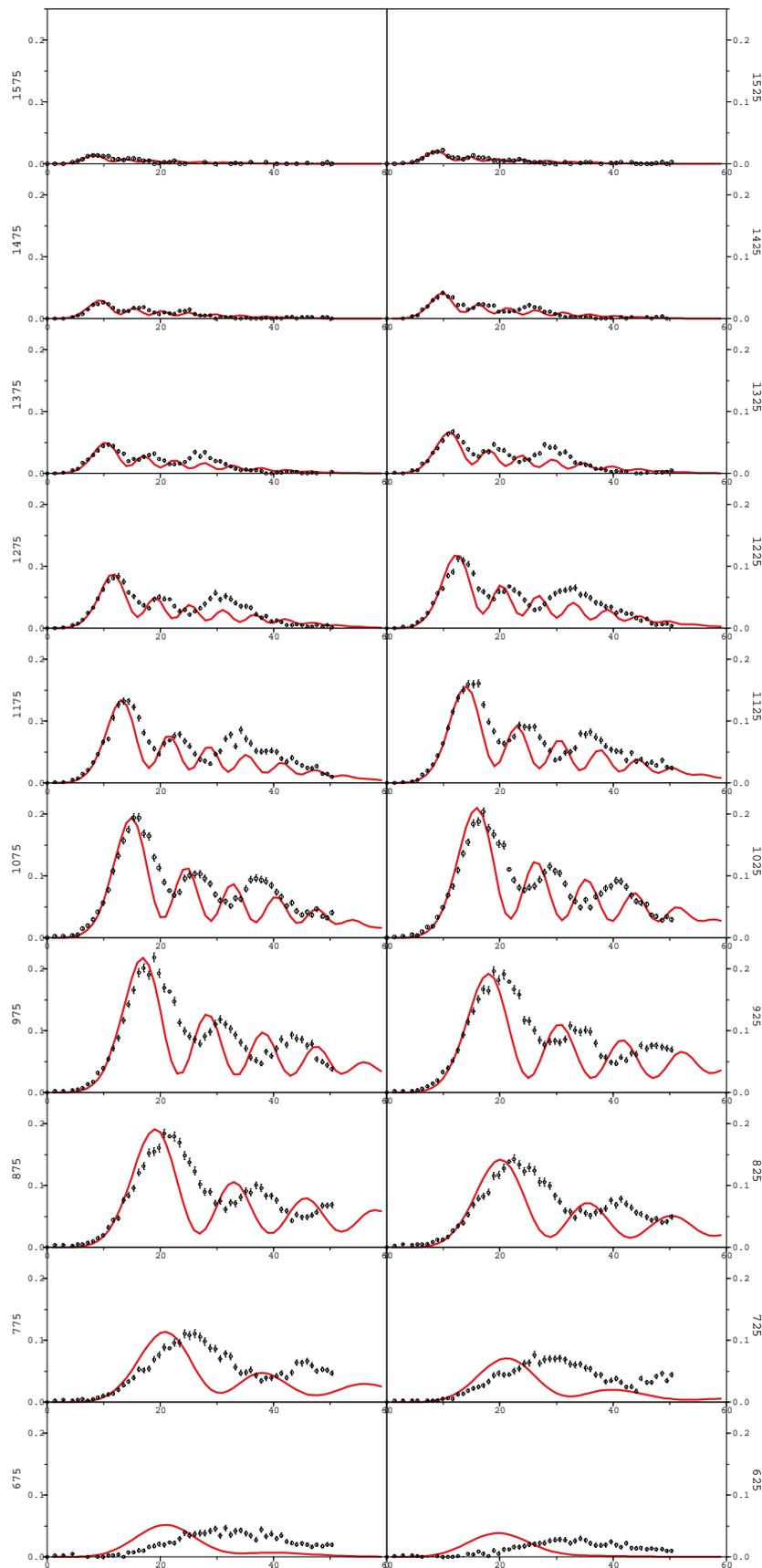
In den Stoßexperimenten wird in der Kollisionsregion gepulst Laserlicht eingestrahlt, das gegenüber der atomaren Resonanz verstimmt ist. Eine Anregung ist somit erst möglich, wenn die Atome sich während des Stoßes bis auf den Condon-Radius genähert haben, so daß die Energie der Laserstrahlung gerade dem Abstand der molekularen Potentialkurven von  $X^2\Sigma$ - und  $B^2\Sigma$ -Zustand entspricht. In den hier betrachteten Beispielen betrug die Verstimmung  $480 \text{ cm}^{-1}$  von der Kalium- $D_1$ -Resonanz zu größeren Wellenzahlen, dadurch wird eine Anregung in den abstoßenden Ast des  $B^2\Sigma$ -Zustands oberhalb der Dissoziationsgrenze bei einem Kernabstand von ca.  $R \approx 4.9 \text{ Å} < R_e$  bewirkt. In der Abstoßphase der Kollision bewegt sich das System zunächst auf der  $B^2\Sigma$ -Potentialkurve zu größeren Kernabständen, bei Durchlaufen des gebundenen Teils aber ist ein Übergang in den  $A^2\Pi_{1/2}$  möglich. Diese Übergänge werden an den Kalium-Atomen nachgewiesen, indem sie sofort nach dem Stoß durch einen Nachweislaser, der auf einen speziellen Übergang  $4^2P_{1/2} \rightarrow n^2L$  abgestimmt ist, in einen langlebigen in Rydberg-Zustand überführt und durch einen geeigneten Detektor registriert werden. Der relevante Parameter für die Übergangswahrscheinlichkeit  $B^2\Sigma \rightarrow 4^2P_{1/2}$  ist die kinetische



**Abb. 41** Übergangswahrscheinlichkeiten  $P_{\text{trans}}$  für den Übergang  $B^2\Sigma \rightarrow K(4^2P_{1/2})$ . Die grüne Kurve gibt die theoretischen Berechnungen mit den spektroskopisch ermittelten Potentialen wieder. Die roten und schwarzen Punkte sind experimentelle Ergebnisse aus den Streuexperimenten. Die blaue Linie markiert  $P_{\text{trans}} = 1/3$ . Die Abbildung stammt aus [49].

Energie des Kalium-Atoms in der Übergangsregion. Gemessen wird die Geschwindigkeit der detektierten Kalium-Atome nach dem Stoß durch Bestimmung der Flugzeit von der gepulsten Anregung bis zur Detektion. Im Grenzfall niedriger kinetischer Energie erwartet man eine Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{\text{trans}}$  von Null, entsprechend einem komplett adiabatischen Verhalten. Für hohe kinetische Energie sollte sich  $P_{\text{trans}} = 1/3$  ergeben. Die Ergebnisse der durchgeführten Stoßexperimente und der Berechnungen mit Potentialen aus der vorliegenden Arbeit sind in Abb. 41 dargestellt (aus [49]). Die qualitativen Erwartungen für  $P_{\text{trans}}$  werden erfüllt. Generell kann eine gute Übereinstimmung von Experiment und Berechnungen verzeichnet werden. Im Detail finden sich allerdings noch Abweichungen: Die Oszillationen stellen Interferenzerscheinungen dar, die aus zwei Übergangsmöglichkeiten während der Abstoßung bei verschiedenen Kernabständen resultieren, nämlich einmal am Punkt der vermiedenen  $A^2\Pi_{1/2} / B^2\Sigma$ -Kreuzung und zum anderen im Bereich nahe der Dissoziationsgrenze. Diese Strukturen geben damit Hinweise auf den gebundenen Teil der Potentiale, werden aber noch nicht exakt reproduziert. Allerdings hängt die Zuordnung der Geschwindigkeit nach dem Stoß in der Berechnung vom inneren, abstoßenden Teil des Potentials ab.

Der innere Bereich der Potentiale kann durch Messungen differentieller Wirkungsquerschnitte genauer untersucht werden. In Abb. 42 sind die gemessenen Intensitäten der detektierten Kalium-Atome in Abhängigkeit vom Streuwinkel für verschiedene Geschwindigkeiten nach dem Stoß dargestellt. Wieder ergeben sich charakteristische Interferenzstrukturen, die sog. Stückelberg-Oszillationen: Da der Condon-Radius während der Kollision zweimal durchlaufen wird (Annäherung und Auseinanderlaufen), gibt es auch für die  $B^2\Sigma$ -Anregung zwei verschiedene Möglichkeiten. Jedoch führen beide zu unterschiedlichen Streuwinkeln, denn in beiden Fällen wird die Abstoßung durch unterschiedliche Potentiale bestimmt, nämlich einmal  $X^2\Sigma$  und im anderen Fall  $B^2\Sigma$ . Umgekehrt führen zwei Trajektorien mit unterschiedlichen



Laborstreuwinkel in Grad

**Abb. 42** Differentielle Wirkungsquerschnitte in willkürlichen Einheiten für optische Stöße zwischen Kalium und Argon mit  $B^2\Sigma$ -Anregung. Die Geschwindigkeit der Kalium-Atome nach dem Stoß ist für jede Kurve an der y-Achse angegeben (m/s). Die schwarzen Punkte geben die experimentellen Ergebnisse wieder, die roten Kurven die Berechnungen mit den spektroskopischen Potentialen dieser Arbeit. Die Verstimmung von der Kalium- $D_2$ -Resonanz beträgt in allen Fällen  $480\text{ cm}^{-1}$ . Man sieht die charakteristischen Stückelberg-Oszillationen und ihre Verschiebung mit der Geschwindigkeit. Die Abbildung stammt aus [49].

Stoßparametern zum gleichen Ablenkwinkel. Die Positionen und relativen Größen der Maxima geben somit Informationen über die abstoßenden Äste beider Potentiale. Die Maximumpositionen verschieben sich mit der Geschwindigkeit. Auch hier zeigen sich eindeutige Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Stoßexperimente und den Resultaten, die mit den hier ermittelten Potentialen berechnet wurden. Während der abstoßende Teil des  $X^2\Sigma$ -Potentials in [1] mit einer Genauigkeit von ca.  $10 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurde, wird durch die vorliegenden  $B^2\Sigma$ -Daten nur der gebundene Potentialbereich in der Potentialanpassung festgelegt. Aufgrund des Fehlens spektroskopischer Daten für den repulsiven Teil des  $B^2\Sigma$ -Potentials können exakte Ergebnisse oberhalb der Dissoziationsgrenze, der hier nur als analytische Fortsetzung des gebundenen Teils ermittelt wird, nicht erwartet werden.

## 7. Ausblick

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Doppelresonanzexperimenten wurden mit der Identifizierung der unteren Schwingungsniveaus  $v=0,1,2$  die experimentellen Daten zum  $B^2\Sigma$ -Zustand von Kalium-Argon erweitert. Zusammen mit den Ergebnissen früherer Arbeiten wurde erfolgreich eine Anpassung vorgenommen, in der die Potentiale der ersten angeregten Zustände  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  in einer globalen Form unter Anwendung einer adiabatischen Näherung ermittelt wurden. Neben den Erkenntnissen über die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion, die diese Rechenmethode ermöglicht, stehen die Ergebnisse des hier erstmals bestimmten  $B^2\Sigma$ -Potentials im Vordergrund.

Obwohl nach Auswertung der Doppelresonanz- und Absorptionsspektren die hier vorgenommene Zuordnung absoluter Schwingungsquantenzahlen  $v$  für den  $B^2\Sigma$ -Zustand gerechtfertigt ist, fehlt ein direkter experimenteller Beweis. Falls ein tieferes Schwingungsniveau als  $v=0$  existieren sollte, lägen die entsprechenden Übergänge bei ca.  $13047\text{ cm}^{-1}$ . Wenn bei weiteren Doppelresonanzmessungen in diesem Bereich keine  $B^2\Sigma$ -Signale mehr zu beobachten sind, wäre die  $v$ -Zuordnung auf einfache Weise bestätigt. Eine anderer Weg führt über die Identifizierung von Schwingungsbanden des Isotopomers  $^{41}\text{KAr}$ , die ebenfalls mit Doppelresonanzexperimenten erreicht werden kann, wobei bekannte  $^{41}\text{KAr}$ -Linien [1] als Pump-übergänge ausgewählt werden. Eine Überprüfung der Schwingungsquantenzahlzuordnung könnte dann über die Abhängigkeit der Dunham-Koeffizienten der Entwicklung der Schwingungsnullpunkte ( $T_v - T_{0X}$ ) von der reduzierten Masse erfolgen.

Das Vorzeichen der Molekülkonstanten  $\gamma_v$  und  $\gamma_{Dv}$  konnte hier nicht eindeutig festgelegt werden. Wie in Kap. 6.1.2 ausgeführt, ist eine Bestimmung anhand einer Analyse der  $B^2\Sigma$ -Moleküllinien  $P^e(N''=1)$  möglich. Wegen der geringen Intensität dieser Linien im Absorptionsspektrum, empfehlen sich für eine weitere Untersuchung ebenfalls weitere Doppelresonanzexperimente mit einem entsprechenden  $A^2\Pi$ -Pumpübergang.

Die experimentellen Daten überdecken den gebundenen Teil des  $B^2\Sigma$ -Zustands fast vollständig, was eine verlässliche Bestimmung des Potentials erlaubt. Für den abstoßenden Teil oberhalb der Dissoziationsgrenze liegen demgegenüber noch keine laserspektroskopischen Daten vor. Analog zu den Experimenten zum Grundzustand  $X^2\Sigma$  könnten Informationen darüber aus Zerfällen höherer Zustände gewonnen werden. Mit den aus [4] bekannten Niveaus der Zustände  $^2\Sigma$ ,  $^2\Pi$  und  $^2\Delta$ , die mit den Zuständen  $5^2D$  und  $7^2S$  des Kalium-Atoms korrespondieren, wäre so eine Untersuchung des  $B^2\Sigma$ -Potentials in einem Kernabstandsbereich von ca. 3 bis  $6\text{ \AA}$  möglich.

In nächster Zukunft ist in einer Zusammenarbeit der Arbeitsgruppe von Prof. Dieter Zimmermann mit der Gruppe von Prof. J. Großer der Universität Hannover und Dr. F. Rebentrost vom

Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching geplant, mit den kombinierten Ergebnissen aus Laserspektroskopie und optischen Stoßexperimenten ein verbessertes Potential des  $B^2\Sigma$ -Zustand von Kalium-Argon zu bestimmen.

**Literaturverzeichnis**

- [1] **F. Bokelmann, D. Zimmermann**, J. Chem. Phys. 104, No. 3, 923 (1996)
- [2] **F. Bokelmann**, “*Laserspektroskopische Untersuchung des A-X-Übergangs des van der Waals-Moleküls Kalium-Argon*”, Dissertation, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1993)
- [3] **H. Valipour**, “*Laserspektroskopische Untersuchung des Absorptionsspektrums von Kalium-Argon*”, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1995)
- [4] **R. Michalak**, “*Laserspektroskopische Zwei-Stufen-Anregung von elektronisch höher angeregten Zuständen des van der Waals-Moleküls Kalium-Argon im Überschallstrahl*”, Dissertation, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik (1994)<sup>(1)</sup>
- [5] **G. Aepfelbach**, “*Laserspektroskopische Untersuchungen am van der Waals - Molekül Natrium - Argon*”, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1982)
- [6] **V. Schmatloch**, “*Untersuchung der spektralen Intensitätsverteilung des Fluoreszenzlichtes der van-der-Waals-Moleküle NaAr und NaKr*”, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1988)
- [7] **R. Weidemann**, “*Spektroskopische Untersuchungen am  $X^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$  - Übergang des van der Waals - Moleküls Natrium - Argon*”, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1985)
- [8] **E. Zanger**, “*Untersuchung des Moleküls Natrium - Krypton unter Anwendung verschiedener laserspektroskopischer Methoden*”, Dissertation, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1988)
- [9] **R. Brühl, J. Kapetanakis, D. Zimmermann**, J. Chem. Phys. 94, No. 9, 5865 (1991)
- [10] **P. Baumann, D. Zimmermann, R. Brühl**, J. Mol. Spectrosc., No.155, 277-297 (1992)
- [11] **D. Schwarzahns**, “*Hochauflösende Laserspektroskopie der elektronischen Zustände  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  und  $B^2\Sigma$  von Natrium-Argon*”, Dissertation, TU-Berlin, Institut für Atomare und Analytische Physik<sup>(1)</sup> (2000)

---

(1) seit dem 1.4.2001: Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik

- [12] **R. Brühl**, *“Laserspektroskopische Untersuchung des Grundzustands und der ersten angeregten Zustände des Lithium - Argon - Moleküls”*, Dissertation, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1997)
- [13] **R. Brühl, D. Zimmermann**, J. Chem. Phys. 114, No. 7, 3035 (2001)
- [14] **R. Brühl, D. Zimmermann**, J. Chem. Phys. 115, No. 17, 7892 (2001)
- [15] **M. Braune**, *“Erstellung eines Programms zur Berechnung von Molekülparametern aus experimentellen Daten”*, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1995)
- [16] **R.R. Freeman, E.M. Mattison, D.E. Pritchard, D. Kleppner**, J. Chem. Phys. 64, 1194 (1976)
- [17] **R.E. Smalley, D.A. Auerbach, P.S.H. Fitch, D.H. Levy, L. Wharton**, J. Chem. Phys. 66, 3778 (1977)
- [18] **R.A. Gottscho, R. Ahmad-Bitar, W.P. Lapatovich, I. Renhorn, D.E. Pritchard**, J. Chem. Phys. 73, 5419 (1981)
- [19] **W.P. Lapatovich, R. Ahmad-Bitar, P.E. Moskowitz, I. Renhorn, R.A. Gottscho, D.E. Pritchard**, J. Chem. Phys. 75, 2546 (1980)
- [20] **H. Lefebvre-Brion, R.W. Field** *“Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules”*, Academic Press, Inc. (1986)
- [21] **J.M. Brown, J.T. Hougen, K.-P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas, R.N. Zare**, J. Mol. Spectrosc., No. 55, 500 (1975)
- [22] **R.N. Zare, A.L. Schmeltekopf, W.J. Harrop, D.L. Albritton**, J. Mol. Spectrosc., No. 46, 37 (1973)
- [23] **J.M. Brown, E.A. Colbourn, J.K.G. Watson, F.D. Wayne**, J. Mol. Spectrosc., No. 74, 294 (1979)
- [24] **J.W. Cooley**, Mathematics of Computation, 15, 363-374 (1979)

---

(1) seit dem 1.4.2001: Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik

- [25] **R. Brühl**, “*Bestimmung des Wechselwirkungspotentials im Van der Waals-Molekül Natrium-Krypton*”, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1990)
- [26] **K.T. Tang, P. Toennies**, J. Chem. Phys. 80, 3726 (1984)
- [27] **R.A. Aziz, H.H. Chen**, J. Chem. Phys. 67, 12 (1977)
- [28] **J.K.G Watson**, J. Mol. Spectrosc., 74, 319 (1979)
- [29] **W. Demtröder, H.-J. Foth**, Phys. Bl. 43, 1, 7-13 (1987)
- [30] **H. Valipour**, “*Kalibrierung eines Fabry - Perot - Interferometers im roten Spektralbereich*”, TU-Berlin, Institut für Atomare und Analytische Physik (1999)
- [31] **S. Rakowsky**, “*Bestimmung von Wellenzahl und Hyperfeinaufspaltung einiger Spektrallinien des Jod - Moleküls im roten Spektralbereich mittels Polarisationspektroskopie*”, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1988)
- [32] **S. Gerstenkorn, J. Verges, J. Chevillard**, “*Atlas du Spectre d’Absorption de la Molecule d’Iode*”, Partie I, Laboratoire Aimé Cotton CNRS II, Orsay (1982)
- [33] **S. Rakowsky, D. Zimmermann, W.E. Ernst**, Appl. Phys. B, 48, 463-466 (1989)
- [34] **M. Lau**, “*Aufbau eines Laserdiodensystems für Spektroskopie im roten Spektralbereich*”, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Strahlungs- und Kernphysik<sup>(1)</sup> (1993)
- [35] **F.K. Kneubühl, M.W. Sigrist**, “*Laser*”, B.G. Teubner-Verlag, Stuttgart (1991)
- [36] **J.C. Camparo**, Contemp. Phys., Vol. 26, No. 5, 443-477 (1985)
- [37] **R. Brühl**, “*Abscissa - A 2D Plot and Fit Programm*”, aktuelle Version 3.0.3 (2002)  
<http://homepage.mac.com/rbruehl>  
<http://iapf.physik.tu-berlin.de/DZ/bruehl>
- [38] **T. Hensel**, “*Erstellung eines Auswerteprogramms ScanCon II für die Laserspektroskopie*”, Studienarbeit, TU-Berlin, Institut für Atomare und Analytische Physik (1993)
- [39] **W. Scherf, O. Khait, H. Jäger, L. Windholz**, Zeitschrift f. Physik, D 36, 31-33 (1996)

- [40] **E. Czuchaj**, Universität Gdansk, private Mitteilung (Juli 2000)
- [41] **M. Jungen**, Universität Basel, private Mitteilung (Dez. 1998)
- [42] **R. Düren, E. Hasselbrink, G. Moritz**, Z. Phys., A 307, 1 (1982)  
numerische Resultate: private Mitteilung
- [43] **J. Pascal, J. Vandeplanque**, J. Chem. Phys. 60, 2278 (1974)
- [44] **E. Czuchaj, J. Sienkiewicz**, Z. Naturf. 34a, 694 (1979)
- [45] **J. Großer, O. Hoffmann, S. Klose**, Phys. Bl. 53 Nr.2, 137-139 (1997)
- [46] **J. Großer, O. Hoffmann, S. Klose**, AIP Conf. Proc., 386, 181 (1997)  
13th International Conference on Spectral Line Shapes, Florenz 1996
- [47] **J. Großer, D. Gundelfinger, A. Maetzing, W. Behmenburg**,  
J. Phys. B, 27, L367-L373 (1994)
- [48] **J. Großer, D. Hohmeier, S. Klose**, J. Phys. B, 29, 299-306 (1996))
- [49] **C. Figl**, "*Probing of the KAr Potentials by Differential Optical Collisions*", Proceedings of the International Seminar of Molecular Interactions and Differential Scattering, St. Andreasberg (2002)

## ANHANG A Daten zur Bestimmung der Molekülkonstanten des B<sup>2</sup>Σ-Zustands

Die folgenden Listen in den Anhängen A.1 und A.2 enthalten alle identifizierten B<sup>2</sup>Σ-Moleküllinien, die als ungestört eingestuft wurden. Sie bilden zusammen die Eingabedaten für die Anpassung der Molekülkonstanten der Schwingungsniveaus  $v = 0, 1, 2$ . Sie sind sortiert nach Schwingungsbändern B<sup>2</sup>Σ,  $v' - X^2Σ, v''$ , den Zweigbezeichnungen und der Rotationsquantenzahl  $N''$  des Grundzustands. Da die Hyperfeinstrukturaufspaltung der Moleküllinien nicht weiter ausgewertet wurde, sind die Wellenzahlen  $\bar{\nu}$  der intensiveren Hyperfeinstrukturkomponente  $G=2$  angegeben. Entsprechend beziehen sich die Molekülkonstanten  $T_v$  im Ergebnis des Fits in der Tabelle in Anhang A.3 ebenfalls auf  $G=2$  und werden im nachhinein durch Addition von  $3/8 \Delta E^{HFS}$  auf den Schwerpunkt umgerechnet. Die Spalte  $\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$  gibt die Abweichung der angepaßten von den experimentell beobachteten Linienpositionen an.

### ANHANG A.1 Zuordnungen ungestörter Linien aus dem Anregungsspektrum

Nr.	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
1	13054.9016	-1.8	0	0	P <sup>e</sup> (4)
2	13054.1098	2.1	0	0	P <sup>e</sup> (8)
3	13053.5741	-1.1	0	0	P <sup>e</sup> (10)
4	13055.1258	0.5	0	0	P <sup>f</sup> (3)
5	13054.8850	2.6	0	0	P <sup>f</sup> (5)
6	13054.5494	1.3	0	0	P <sup>f</sup> (7)
7	13054.1228	-0.7	0	0	P <sup>f</sup> (9)
8	13053.8808	3.0	0	0	P <sup>f</sup> (10)

Nr.	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
9	13053.6090	-1.0	0	0	P <sup>f</sup> (11)
10	13055.2482	-0.9	0	0	R <sup>e</sup> (3)
11	13055.1741	-0.3	0	0	R <sup>e</sup> (4)
12	13054.9585	2.1	0	0	R <sup>e</sup> (6)
13	13054.8121	-1.1	0	0	R <sup>e</sup> (7)
14	13055.1959	0.2	0	0	R <sup>f</sup> (6)
15	13054.9513	1.4	0	0	R <sup>f</sup> (8)

Nr.	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
16	13046.4089	-0.7	0	1	P <sup>e</sup> (2)
17	13046.0277	0.3	0	1	P <sup>e</sup> (5)
18	13045.6763	-0.7	0	1	P <sup>e</sup> (7)
19	13045.4745	0.9	0	1	P <sup>e</sup> (8)
20	13045.2506	-1.1	0	1	P <sup>e</sup> (9)
21	13046.4580	0.4	0	1	P <sup>f</sup> (2)
22	13046.3828	1.3	0	1	P <sup>f</sup> (3)
23	13046.2875	1.5	0	1	P <sup>f</sup> (4)
24	13046.0396	2.2	0	1	P <sup>f</sup> (6)
25	13045.8853	0.7	0	1	P <sup>f</sup> (7)
26	13045.7134	0.5	0	1	P <sup>f</sup> (8)
27	13045.5253	2.6	0	1	P <sup>f</sup> (9)
28	13045.3142	0.3	0	1	P <sup>f</sup> (10)

Nr.	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
29	13045.0839	-3.3	0	1	P <sup>f</sup> (11)
30	13046.5465	0.5	0	1	R <sup>e</sup> (2)
31	13046.5054	0.2	0	1	R <sup>e</sup> (3)
32	13046.4448	-0.3	0	1	R <sup>e</sup> (4)
33	13046.3664	0.7	0	1	R <sup>e</sup> (5)
34	13046.2665	-0.7	0	1	R <sup>e</sup> (6)
35	13046.1495	-0.1	0	1	R <sup>e</sup> (7)
36	13046.0151	1.8	0	1	R <sup>e</sup> (8)
37	13046.4185	-2.1	0	1	R <sup>f</sup> (7)
38	13046.3168	1.0	0	1	R <sup>f</sup> (8)
39	13046.0533	3.0	0	1	R <sup>f</sup> (10)
40	13045.8934	3.5	0	1	R <sup>f</sup> (11)
41	13045.7134	1.9	0	1	R <sup>f</sup> (12)

## Linienzuordnungen aus dem Anregungsspektrum (Fortsetzung)

Nr.	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
42	13060.6230	1.1	1	0	P <sup>e</sup> (5)
43	13060.4234	2.6	1	0	P <sup>e</sup> (6)
44	13058.3087	2.2	1	0	P <sup>e</sup> (13)
45	13057.4821	0.4	1	0	P <sup>e</sup> (15)
46	13055.5530	0.1	1	0	P <sup>e</sup> (19)
47	13055.0159	1.2	1	0	P <sup>e</sup> (20)
48	13060.7537	-0.7	1	0	P <sup>f</sup> (5)
49	13060.5826	0.1	1	0	P <sup>f</sup> (6)
50	13060.3871	2.2	1	0	P <sup>f</sup> (7)
51	13057.4743	-1.8	1	0	P <sup>f</sup> (16)
52	13057.0328	1.3	1	0	P <sup>f</sup> (17)
53	13056.0715	-1.4	1	0	P <sup>f</sup> (19)
54	13055.5597	-0.1	1	0	P <sup>f</sup> (20)
55	13055.0247	0.0	1	0	P <sup>f</sup> (21)
56	13059.7088	-1.2	1	0	R <sup>e</sup> (11)

Nr.	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
57	13059.4201	1.5	1	0	R <sup>e</sup> (12)
58	13059.1034	0.7	1	0	R <sup>e</sup> (13)
59	13058.7624	0.0	1	0	R <sup>e</sup> (14)
60	13058.3984	0.3	1	0	R <sup>e</sup> (15)
61	13058.0103	0.2	1	0	R <sup>e</sup> (16)
62	13057.5979	-0.8	1	0	R <sup>e</sup> (17)
63	13057.1637	-0.5	1	0	R <sup>e</sup> (18)
64	13056.7071	0.1	1	0	R <sup>e</sup> (19)
65	13059.2019	-2.8	1	0	R <sup>f</sup> (14)
66	13058.8662	-0.5	1	0	R <sup>f</sup> (15)
67	13058.5051	0.5	1	0	R <sup>f</sup> (16)
68	13058.1191	0.4	1	0	R <sup>f</sup> (17)
69	13057.7094	0.2	1	0	R <sup>f</sup> (18)
70	13056.8200	-1.3	1	0	R <sup>f</sup> (20)

Nr.	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
71	13052.0678	-0.2	1	1	P <sup>e</sup> (4)
72	13049.8755	-2.2	1	1	P <sup>e</sup> (13)
73	13049.5303	0.0	1	1	P <sup>e</sup> (14)
74	13049.1626	-0.6	1	1	P <sup>e</sup> (15)
75	13048.7768	-0.2	1	1	P <sup>e</sup> (16)
76	13048.3719	-0.1	1	1	P <sup>e</sup> (17)
77	13052.3574	-2.5	1	1	P <sup>f</sup> (2)
78	13052.2750	-1.7	1	1	P <sup>f</sup> (3)
79	13052.1695	-1.6	1	1	P <sup>f</sup> (4)
80	13052.0419	-1.3	1	1	P <sup>f</sup> (5)
81	13051.8947	1.3	1	1	P <sup>f</sup> (6)
82	13051.7243	2.9	1	1	P <sup>f</sup> (7)
83	13049.2178	-1.4	1	1	P <sup>f</sup> (16)
84	13048.8411	0.5	1	1	P <sup>f</sup> (17)
85	13048.4446	1.3	1	1	P <sup>f</sup> (18)
86	13048.0297	1.8	1	1	P <sup>f</sup> (19)

Nr.	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
87	13052.3901	1.4	1	1	R <sup>e</sup> (3)
88	13052.3185	3.4	1	1	R <sup>e</sup> (4)
89	13051.1854	-1.8	1	1	R <sup>e</sup> (11)
90	13050.9401	-0.6	1	1	R <sup>e</sup> (12)
91	13050.6740	0.2	1	1	R <sup>e</sup> (13)
92	13050.3873	0.7	1	1	R <sup>e</sup> (14)
93	13050.0800	0.4	1	1	R <sup>e</sup> (15)
94	13049.7535	0.4	1	1	R <sup>e</sup> (16)
95	13049.4074	-0.3	1	1	R <sup>e</sup> (17)
96	13049.0433	-0.6	1	1	R <sup>e</sup> (18)
97	13048.6620	0.1	1	1	R <sup>e</sup> (19)
98	13050.5484	0.2	1	1	R <sup>f</sup> (15)
99	13050.2490	1.3	1	1	R <sup>f</sup> (16)
100	13049.9293	1.5	1	1	R <sup>f</sup> (17)
101	13049.5900	1.1	1	1	R <sup>f</sup> (18)

## Linienzuordnungen aus dem Anregungsspektrum (Fortsetzung)

Nr.	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\nu'$	$\nu''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	Nr.	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\nu'$	$\nu''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
102	13065.9871	3.9	2	0	P <sup>e</sup> (2)	131	13066.0994	1.6	2	0	R <sup>e</sup> (2)
103	13065.8590	3.0	2	0	P <sup>e</sup> (3)	132	13066.0279	1.2	2	0	R <sup>e</sup> (3)
104	13065.7020	1.6	2	0	P <sup>e</sup> (4)	133	13065.9278	0.7	2	0	R <sup>e</sup> (4)
105	13065.5171	0.9	2	0	P <sup>e</sup> (5)	134	13065.7990	0.2	2	0	R <sup>e</sup> (5)
106	13065.3040	0.5	2	0	P <sup>e</sup> (6)	135	13065.6418	-0.2	2	0	R <sup>e</sup> (6)
107	13065.0622	-0.3	2	0	P <sup>e</sup> (7)	136	13065.4563	-0.3	2	0	R <sup>e</sup> (7)
108	13064.7937	0.4	2	0	P <sup>e</sup> (8)	137	13065.2425	-0.2	2	0	R <sup>e</sup> (8)
109	13064.4951	-0.9	2	0	P <sup>e</sup> (9)	138	13065.0005	0.0	2	0	R <sup>e</sup> (9)
110	13064.1709	0.4	2	0	P <sup>e</sup> (10)	139	13064.7301	0.1	2	0	R <sup>e</sup> (10)
111	13063.8172	-0.1	2	0	P <sup>e</sup> (11)	140	13064.4311	-0.2	2	0	R <sup>e</sup> (11)
112	13063.4362	-0.2	2	0	P <sup>e</sup> (12)	141	13064.1045	-0.1	2	0	R <sup>e</sup> (12)
113	13063.0282	0.3	2	0	P <sup>e</sup> (13)	142	13063.7504	0.5	2	0	R <sup>e</sup> (13)
114	13062.5924	0.4	2	0	P <sup>e</sup> (14)	143	13063.3687	1.1	2	0	R <sup>e</sup> (14)
115	13062.1262	-2.8	2	0	P <sup>e</sup> (15)	144	13062.9577	0.0	2	0	R <sup>e</sup> (15)
116	13061.6385	-0.6	2	0	P <sup>e</sup> (16)	145	13066.0687	-1.9	2	0	R <sup>f</sup> (4)
117	13060.5808	1.4	2	0	P <sup>e</sup> (18)	146	13065.9672	-1.1	2	0	R <sup>f</sup> (5)
118	13065.9232	2.0	2	0	P <sup>f</sup> (3)	147	13065.8356	-1.9	2	0	R <sup>f</sup> (6)
119	13065.7909	-0.8	2	0	P <sup>f</sup> (4)	148	13065.6790	1.0	2	0	R <sup>f</sup> (7)
120	13065.6317	-1.8	2	0	P <sup>f</sup> (5)	149	13065.4905	0.3	2	0	R <sup>f</sup> (8)
121	13065.4453	-1.7	2	0	P <sup>f</sup> (6)	150	13065.2752	1.3	2	0	R <sup>f</sup> (9)
122	13065.2309	-1.0	2	0	P <sup>f</sup> (7)	151	13065.0289	-0.5	2	0	R <sup>f</sup> (10)
123	13064.7176	0.2	2	0	P <sup>f</sup> (9)	152	13064.7584	1.8	2	0	R <sup>f</sup> (11)
124	13064.4187	0.7	2	0	P <sup>f</sup> (10)	153	13064.4570	1.2	2	0	R <sup>f</sup> (12)
125	13064.0924	1.6	2	0	P <sup>f</sup> (11)	154	13064.1292	2.1	2	0	R <sup>f</sup> (13)
126	13063.7377	1.9	2	0	P <sup>f</sup> (12)	155	13063.7709	0.4	2	0	R <sup>f</sup> (14)
127	13063.3553	2.1	2	0	P <sup>f</sup> (13)	156	13063.3851	-1.2	2	0	R <sup>f</sup> (15)
128	13062.0422	0.2	2	0	P <sup>f</sup> (16)	157	13062.9728	-1.9	2	0	R <sup>f</sup> (16)
129	13061.5501	-1.0	2	0	P <sup>f</sup> (17)	158	13062.0684	-1.9	2	0	R <sup>f</sup> (18)
130	13061.0311	-2.7	2	0	P <sup>f</sup> (18)	159	13061.5801	2.3	2	0	R <sup>f</sup> (19)

## Linienzuordnungen aus dem Anregungsspektrum (Fortsetzung)

Nr.	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	Nr.	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
160	13057.2313	2.9	2	1	P <sup>e</sup> (2)	191	13057.3428	-0.2	2	1	R <sup>e</sup> (2)
161	13057.1133	1.0	2	1	P <sup>e</sup> (3)	192	13057.2829	0.0	2	1	R <sup>e</sup> (3)
162	13056.9704	-0.6	2	1	P <sup>e</sup> (4)	193	13057.1974	-0.4	2	1	R <sup>e</sup> (4)
163	13056.8043	-0.7	2	1	P <sup>e</sup> (5)	194	13057.0873	-0.4	2	1	R <sup>e</sup> (5)
164	13056.6133	-1.1	2	1	P <sup>e</sup> (6)	195	13056.9509	-2.0	2	1	R <sup>e</sup> (6)
165	13056.3972	-1.8	2	1	P <sup>e</sup> (7)	196	13056.7925	-0.6	2	1	R <sup>e</sup> (7)
166	13056.1581	-1.1	2	1	P <sup>e</sup> (8)	197	13056.6067	-1.9	2	1	R <sup>e</sup> (8)
167	13055.8945	-0.5	2	1	P <sup>e</sup> (9)	198	13056.4012	1.6	2	1	R <sup>e</sup> (9)
168	13055.6061	-0.6	2	1	P <sup>e</sup> (10)	199	13056.1655	-0.6	2	1	R <sup>e</sup> (10)
169	13055.2947	0.2	2	1	P <sup>e</sup> (11)	200	13055.9074	-1.0	2	1	R <sup>e</sup> (11)
170	13054.9585	0.0	2	1	P <sup>e</sup> (12)	201	13055.6265	-0.2	2	1	R <sup>e</sup> (12)
171	13054.5992	0.3	2	1	P <sup>e</sup> (13)	202	13055.3209	-0.2	2	1	R <sup>e</sup> (13)
172	13054.2167	0.5	2	1	P <sup>e</sup> (14)	203	13054.9919	0.2	2	1	R <sup>e</sup> (14)
173	13053.8111	0.6	2	1	P <sup>e</sup> (15)	204	13054.6373	-1.8	2	1	R <sup>e</sup> (15)
174	13053.3826	0.4	2	1	P <sup>e</sup> (16)	205	13054.2631	-0.4	2	1	R <sup>e</sup> (16)
175	13052.9313	-0.2	2	1	P <sup>e</sup> (17)	206	13053.8650	0.1	2	1	R <sup>e</sup> (17)
176	13057.1789	1.5	2	1	P <sup>f</sup> (3)	207	13053.4453	1.2	2	1	R <sup>e</sup> (18)
177	13057.0611	-1.2	2	1	P <sup>f</sup> (4)	208	13057.3400	-1.2	2	1	R <sup>f</sup> (4)
178	13056.7548	-2.9	2	1	P <sup>f</sup> (6)	209	13057.1472	-1.1	2	1	R <sup>f</sup> (6)
179	13056.5654	-3.0	2	1	P <sup>f</sup> (7)	210	13057.0141	-0.4	2	1	R <sup>f</sup> (7)
180	13056.3531	-1.6	2	1	P <sup>f</sup> (8)	211	13056.8579	1.8	2	1	R <sup>f</sup> (8)
181	13056.1158	-0.7	2	1	P <sup>f</sup> (9)	212	13056.6737	0.6	2	1	R <sup>f</sup> (9)
182	13055.8542	0.0	2	1	P <sup>f</sup> (10)	213	13056.4656	0.1	2	1	R <sup>f</sup> (10)
183	13055.5691	1.2	2	1	P <sup>f</sup> (11)	214	13056.2337	-0.1	2	1	R <sup>f</sup> (11)
184	13055.2598	1.9	2	1	P <sup>f</sup> (12)	215	13055.9787	0.8	2	1	R <sup>f</sup> (12)
185	13054.9262	2.0	2	1	P <sup>f</sup> (13)	216	13055.6985	0.4	2	1	R <sup>f</sup> (13)
186	13054.5695	2.1	2	1	P <sup>f</sup> (14)	217	13055.3945	-0.1	2	1	R <sup>f</sup> (14)
187	13054.1891	1.6	2	1	P <sup>f</sup> (15)	218	13055.0675	-0.3	2	1	R <sup>f</sup> (15)
188	13053.7859	0.9	2	1	P <sup>f</sup> (16)	219	13054.7157	-2.1	2	1	R <sup>f</sup> (16)
189	13053.3602	0.0	2	1	P <sup>f</sup> (17)	220	13054.3422	-2.9	2	1	R <sup>f</sup> (17)
190	13052.9109	-2.5	2	1	P <sup>f</sup> (18)						

## Linienzuordnungen aus dem Anregungsspektrum (Fortsetzung)

Nr.	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	Nr.	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
221	13048.2997	-3.0	2	2	P <sup>e</sup> (10)	233	13049.6163	-0.4	2	2	R <sup>e</sup> (5)
222	13047.7517	-0.5	2	2	P <sup>e</sup> (12)	234	13049.5066	0.0	2	2	R <sup>e</sup> (6)
223	13049.6708	1.5	2	2	P <sup>f</sup> (3)	235	13049.3757	-0.2	2	2	R <sup>e</sup> (7)
224	13049.4480	-3.4	2	2	P <sup>f</sup> (5)	236	13049.2279	3.1	2	2	R <sup>e</sup> (8)
225	13049.3093	-2.3	2	2	P <sup>f</sup> (6)	237	13049.0532	-0.3	2	2	R <sup>e</sup> (9)
226	13049.1510	-0.3	2	2	P <sup>f</sup> (7)	238	13048.8633	1.2	2	2	R <sup>e</sup> (10)
227	13048.9699	-1.0	2	2	P <sup>f</sup> (8)	239	13048.6511	0.1	2	2	R <sup>e</sup> (11)
228	13048.3098	-0.7	2	2	P <sup>f</sup> (11)	240	13048.4198	-0.6	2	2	R <sup>e</sup> (12)
229	13048.0510	-0.6	2	2	P <sup>f</sup> (12)	241	13048.1706	0.0	2	2	R <sup>e</sup> (13)
230	13047.7770	3.1	2	2	P <sup>f</sup> (13)	242	13047.9024	0.3	2	2	R <sup>e</sup> (14)
231	13049.8247	2.1	2	2	R <sup>e</sup> (2)	243	13047.7631	-1.6	2	2	R <sup>f</sup> (16)
232	13049.7060	-0.1	2	2	R <sup>e</sup> (4)						

## ANHANG A.2 Ungestörte Doppelresonanzen

In der zweiten Spalte ist angegeben, mit welcher Pumplinie die betreffende Doppelresonanz beobachtet wurde (R=regulär / E=Extra-Doppelresonanz). In der Tabelle finden sich zu einigen Linien mehrere Einträge, soweit Doppelresonanzsignale von mehreren Meßtagen zur Verfügung stehen

Nr.	Pumplinie, Typ	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
1	PL1, R	13055.1651	0.8	0	0	P <sup>e</sup> (2)
2	PL1, R	13054.9034	0.1	0	0	P <sup>e</sup> (4)
3	PL2, R	13054.3381	-2.4	0	0	P <sup>e</sup> (7)
	PL6, E	13054.3384	-2.1	0	0	P <sup>e</sup> (7)
4	PL5, R	13054.1064	-1.3	0	0	P <sup>e</sup> (8)
	PL6, E	13054.1054	-2.3	0	0	P <sup>e</sup> (8)
	PL6, E	13054.1068	-0.9	0	0	P <sup>e</sup> (8)
	PL3, E	13054.1104	2.7	0	0	P <sup>e</sup> (8)
5	PL6, E	13053.8511	-1.4	0	0	P <sup>e</sup> (9)
	PL3, E	13053.8536	1.1	0	0	P <sup>e</sup> (9)
6	PL4, R	13053.5760	0.8	0	0	P <sup>e</sup> (10)
	PL6, E	13053.5749	-0.3	0	0	P <sup>e</sup> (10)
	PL6, E	13053.5752	0.0	0	0	P <sup>e</sup> (10)
	PL3, E	13053.5750	-0.3	0	0	P <sup>e</sup> (10)
	PL3, E	13053.5786	3.3	0	0	P <sup>e</sup> (10)
7	PL1, E	13055.2130	0.7	0	0	P <sup>f</sup> (2)
8	PL1, R	13055.0164	1.1	0	0	P <sup>f</sup> (4)
9	PL2, R	13054.5473	-0.9	0	0	P <sup>f</sup> (7)
	PL6, E	13054.5477	-0.4	0	0	P <sup>f</sup> (7)
10	PL6, E	13054.3453	-1.8	0	0	P <sup>f</sup> (8)
	PL6, E	13054.3491	2.0	0	0	P <sup>f</sup> (8)

Nr.	Pumplinie, Typ	$\bar{\nu} (G = 2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
11	PL5, E	13054.3465	-0.5	0	0	$P^f(8)$
	PL6, E	13054.1227	-0.9	0	0	$P^f(9)$
	PL3, E	13054.1217	-1.9	0	0	$P^f(9)$
12	PL6, E	13054.1232	-0.4	0	0	$P^f(9)$
	PL4, R	13053.8761	-1.7	0	0	$P^f(10)$
	PL6, E	13053.8762	-1.6	0	0	$P^f(10)$
	PL6, E	13053.8770	-0.8	0	0	$P^f(10)$
13	PL3, E	13053.8777	-0.1	0	0	$P^f(10)$
	PL6, R	13053.6092	-0.8	0	0	$P^f(11)$
	PL6, R	13053.6083	-1.7	0	0	$P^f(11)$
14	PL6, E	13053.3181	-2.4	0	0	$P^f(12)$
	PL6, E	13053.3205	0.1	0	0	$P^f(12)$
	PL3, E	13053.3171	-3.4	0	0	$P^f(12)$
15	PL3, E	13053.3169	-3.6	0	0	$P^f(12)$
	PL6, R	13053.0143	0.8	0	0	$P^f(13)$
	PL3, R	13053.0109	1.6	0	0	$P^f(13)$
	PL3, R	13053.0101	0.8	0	0	$P^f(13)$
16	PL6, R	13053.0101	0.8	0	0	$P^f(13)$
	PL1, R	13055.2999	-0.8	0	0	$R^e(2)$
17	PL1, R	13055.1737	-0.7	0	0	$R^e(4)$
18	PL2, R	13054.8114	-1.8	0	0	$R^e(7)$
	PL6, E	13054.8156	2.4	0	0	$R^e(7)$
19	PL2, E	13054.6470	-0.4	0	0	$R^e(8)$
20	PL1, R	13055.4121	-0.6	0	0	$Q^{fe}(2)$
21	PL1, R	13055.3508	0.6	0	0	$R^f(4)$
22	PL2, R	13055.0824	-1.8	0	0	$R^f(7)$
23	PL4, R	13054.6126	-1.4	0	0	$R^f(10)$
24	PL6, R	13054.4134	0.6	0	0	$R^f(11)$
	PL6, R	13054.4134	0.7	0	0	$R^f(11)$

Nr.	Pumplinie, Typ	$\bar{\nu} (G = 2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
25	PL1, R	13061.0681	-2.3	1	0	$P^e(2)$
26	PL1, E	13060.9448	-2.0	1	0	$P^e(3)$
27	PL1, R	13060.7973	0.1	1	0	$P^e(4)$
28	PL1, E	13060.6239	2.0	1	0	$P^e(5)$
29	PL3, R	13058.3045	-2.0	1	0	$P^e(13)$
30	PL1, E	13061.1118	-2.9	1	0	$P^f(2)$
31	PL1, E	13061.0184	-2.1	1	0	$P^f(3)$
33	PL1, R	13060.8993	-1.1	1	0	$P^f(4)$
33	PL1, E	13060.7555	1.2	1	0	$P^f(5)$
34	PL2, E	13060.5827	0.2	1	0	$P^f(6)$
	PL3, E	13060.5817	-0.8	1	0	$P^f(6)$
35	PL2, R	13060.3871	2.2	1	0	$P^f(7)$
	PL1, E	13060.3882	3.3	1	0	$P^f(7)$

Nr.	Pumplinie, Typ	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
	PL3, E	13060.3858	0.9	1	0	P <sup>f</sup> (7)
36	PL1, E	13061.2314	0.7	1	0	R <sup>e</sup> (1)
37	PL1, R	13061.1942	-0.4	1	0	R <sup>e</sup> (2)
38	PL1, E	13061.1331	0.6	1	0	R <sup>e</sup> (3)
	PL2, E	13061.1316	-0.9	1	0	R <sup>e</sup> (3)
39	PL3, E	13059.4179	-0.8	1	0	R <sup>e</sup> (12)
40	PL3, R	13059.1024	-0.2	1	0	R <sup>e</sup> (13)
41	PL3, E	13058.7632	0.7	1	0	R <sup>e</sup> (14)
41	PL3, E	13058.3979	-0.2	1	0	R <sup>e</sup> (15)
43	PL1, R	13061.2966	-1.2	1	0	Q <sup>fe</sup> (2)
44	PL1, E	13061.2654	0.5	1	0	R <sup>f</sup> (3)
45	PL1, R	13061.2070	0.9	1	0	R <sup>f</sup> (4)
46	PL3, E	13059.2019	-2.7	1	0	R <sup>f</sup> (14)
47	PL3, E	13058.8654	-1.3	1	0	R <sup>f</sup> (15)

Nr.	Pumplinie, Typ	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
48	PL1, R	13065.9863	3.1	2	0	P <sup>e</sup> (2)
49	PL1, R	13065.7023	1.9	2	0	P <sup>e</sup> (4)
50	PL2, R	13065.0629	0.3	2	0	P <sup>e</sup> (7)
51	PL3, R	13063.0285	0.6	2	0	P <sup>e</sup> (13)
52	PL1, R	13065.7910	-0.6	2	0	P <sup>f</sup> (4)
53	PL2, R	13065.2307	-1.2	2	0	P <sup>f</sup> (7)
54	PL3, R	13063.3550	1.8	2	0	P <sup>f</sup> (13)
55	PL1, R	13066.0980	0.3	2	0	R <sup>e</sup> (2)
56	PL1, E	13066.0274	0.6	2	0	R <sup>e</sup> (3)
57	PL1, R	13065.9268	-0.4	2	0	R <sup>e</sup> (4)
58	PL1, E	13065.7991	0.2	2	0	R <sup>e</sup> (5)
59	PL2, R	13065.4561	-0.4	2	0	R <sup>e</sup> (7)
60	PL3, R	13063.7493	-0.6	2	0	R <sup>e</sup> (13)
61	PL1, R	13066.0685	-2.1	2	0	R <sup>f</sup> (4)
62	PL2, R	13065.6781	0.1	2	0	R <sup>f</sup> (7)
63	PL3, R	13064.1272	0.2	2	0	R <sup>f</sup> (13)
64	PL1, R	13066.1860	-3.0	2	0	Q <sup>fe</sup> (2)

Nr.	Pumplinie, Typ	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$
65	PL7, R	13053.5360	3.3	2	1	R <sup>f</sup> (19)

**ANHANG A.3 Ergebnisse der Molekülparameteranpassung**

$\sigma$ : einfache Standardabweichung der statistischen Streuung, ermittelt durch die Fit-Routine

$v$	$T_v - T_{0X} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma$ [cm <sup>-1</sup> ]
2	1.3066138536 E+04	1.93 E-04
1	1.3061224825 E+04	2.37 E-04
0	1.3055317045 E+04	2.68 E-04

$v$	$B_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma$ [cm <sup>-1</sup> ]
2	1.4070438428 E-02	2.91 E-06
1	1.5372674976 E-02	3.28 E-06
0	1.6844243745 E-02	4.26 E-06

$v$	$D_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma$ [cm <sup>-1</sup> ]
2	5.9956634860 E-07	8.56 E-09
1	3.3848500240 E-07	8.37 E-09
0	2.75 E-07	fixiert

$v$	$\gamma_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma$ [cm <sup>-1</sup> ]
2	- 2.6086768330 E-02	3.80 E-05
1	- 2.9519150415 E-02	6.12 E-05
0	- 3.2021675842 E-02	8.43 E-05

$v$	$\gamma_{Dv}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma$ [cm <sup>-1</sup> ]
2	- 3.9167775080 E-07	1.71 E-07
1	- 4.1201298530 E-06	1.97 E-07
0	- 1.9534997620 E-06	9.69 E-07

## ANHANG B Anpassung der Störung $B^2\Sigma, v=1 - A^2\Pi_{3/2}, v=14$

Die Liste im Anhang B.1 umfaßt alle identifizierten Linien zwischen Grundzustand  $X^2\Sigma$  und den Schwingungsniveaus  $B^2\Sigma, v=1$  und  $A^2\Pi_{3/2}, v=14$ . Sie bilden den Eingabedatensatz zur Bestimmung der Molekülkonstanten unter Einbeziehung der lokalen Störung zwischen diesen beiden Niveaus. Die Linien sind nach Zweigen zusammengefaßt und nach  $J'$  sortiert. In der Spalte "Typ" ist vermerkt, ob die betreffende Linie in Absorption (AL) oder als Doppelresonanz (DR, Pumplinie, R=regulär / E=Extra-Doppelresonanz) beobachtet wurde. Die letzte Spalte gibt die Größe der Störung als Differenz zwischen berechneter ungestörter (s. Kap. 6.2) und beobachteter Linienposition an. Zu den übrigen Spalten s. Anhang A. Mehrfache Einträge zu einer Linie stammen von verschiedenen Meßtagen.

### ANHANG B.1 Identifizierte Übergänge in den Schwingungszustand $B^2\Sigma, v=1$

$B^2\Sigma, v'=1, J' e \leftarrow X^2\Sigma, v''=0/1, J'', e$								
Nr.	Typ	$\bar{\nu} (G=2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^e/f(N'')$	$J'$	Störung [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]
1	DR, PL1, R	13061.0681	-0.5	1	0	P <sup>e</sup> (2)	1.5	-0.3
2	DR, PL1, E	13060.9448	-0.7	1	0	P <sup>e</sup> (3)	2.5	-0.3
3	DR, PL1, R	13060.7973	0.6	1	0	P <sup>e</sup> (4)	3.5	1.3
4	AL	13052.0678	0.3	1	1	P <sup>e</sup> (4)	3.5	1.1
5	AL	13060.6230	0.4	1	0	P <sup>e</sup> (5)	4.5	1.9
	DR, PL1, E	13060.6239	1.3	1	0	P <sup>e</sup> (5)	4.5	2.8
6	AL	13051.7368	2.6	1	1	P <sup>e</sup> (6)	5.5	5.3
7	DR, PL1, E	13060.4209	-2.3	1	0	P <sup>e</sup> (6)	5.5	0.3
	DR, PL3, E	13060.4266	3.3	1	0	P <sup>e</sup> (6)	5.5	6.0
	AL	13060.4234	0.1	1	0	P <sup>e</sup> (6)	5.5	2.7
8	DR, PL2, R	13060.2009	1.2	1	0	P <sup>e</sup> (7)	6.5	6.2
	DR, PL1, E	13060.1984	-1.3	1	0	P <sup>e</sup> (7)	6.5	3.8
	AL	13060.2007	1.0	1	0	P <sup>e</sup> (7)	6.5	6.0
9	DR, PL3, E	13059.9547	-0.1	1	0	P <sup>e</sup> (8)	7.5	11.3
10	DR	13059.7136	-0.4	1	0	P <sup>e</sup> (9)	8.5	46.8
	DR, PL3, E	13059.7140	-0.1	1	0	P <sup>e</sup> (9)	8.5	47.1
11	DR, PL1, E	13059.3422	-1.6	1	0	P <sup>e</sup> (10)	9.5	-23.1
12	AL	13050.5038	0.3	1	1	P <sup>e</sup> (11)	10.5	-12.2
13	DR, PL3, E	13059.0258	-0.6	1	0	P <sup>e</sup> (11)	10.5	-13.1
14	DR, PL3, E	13058.6782	-0.1	1	0	P <sup>e</sup> (12)	11.5	-9.5
15	AL	13050.2004	0.0	1	1	P <sup>e</sup> (12)	11.5	-9.4
16	AL	13049.8755	0.3	1	1	P <sup>e</sup> (13)	12.5	-7.7
17	DR, PL3, R	13058.3045	0.4	1	0	P <sup>e</sup> (13)	12.5	-7.6
18	AL	13049.5303	1.0	1	1	P <sup>e</sup> (14)	13.5	-6.2
19	AL	13057.4821	0.3	1	0	P <sup>e</sup> (15)	14.5	-6.4
20	AL	13049.1626	-0.6	1	1	P <sup>e</sup> (15)	14.5	-7.4
21	AL	13048.7768	-0.9	1	1	P <sup>e</sup> (16)	15.5	-7.3
22	AL	13048.3719	-1.1	1	1	P <sup>e</sup> (17)	16.5	-7.4
23	AL	13055.5530	-0.5	1	0	P <sup>e</sup> (19)	18.5	-6.6
24	AL	13055.0159	1.5	1	0	P <sup>e</sup> (20)	19.5	-4.7

Identifizierte Übergänge in den Schwingungszustand  $B^2\Sigma, v=1$  (Fortsetzung)

$B^2\Sigma, v' = 1, J' f \leftarrow X^2\Sigma, v'' = 0/1, J'', f$								
Nr.	Typ	$\bar{\nu} (G=2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	$J'$	Störung [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]
25	AL	13052.2750	-0.3	1	1	$P^f(3)$	1.5	-0.2
26	DR, PL2, E	13061.0165	-2.6	1	0	$P^f(3)$	1.5	-2.5
	DR, PL1, E	13061.0184	-0.7	1	0	$P^f(3)$	1.5	-0.7
27	DR, PL1, R	13060.8993	-0.3	1	0	$P^f(4)$	2.5	-0.0
28	AL	13052.1695	-0.8	1	1	$P^f(4)$	2.5	-0.6
29	AL	13052.0419	-1.4	1	1	$P^f(5)$	3.5	-0.9
30	DR, PL1, E	13060.7555	1.2	1	0	$P^f(5)$	3.5	1.6
	AL	13060.7537	-0.7	1	0	$P^f(5)$	3.5	-0.2
31	AL	13060.5826	-1.0	1	0	$P^f(6)$	4.5	-0.2
	DR, PL2, E	13060.5827	-0.9	1	0	$P^f(6)$	4.5	-0.1
	DR, PL3, E	13060.5817	-1.8	1	0	$P^f(6)$	4.5	-1.0
32	AL	13051.8947	0.3	1	1	$P^f(6)$	4.5	1.1
33	DR, PL1, E	13060.3882	1.0	1	0	$P^f(7)$	5.5	2.3
	DR, PL2, R	13060.3871	-0.1	1	0	$P^f(7)$	5.5	1.2
	AL	13060.3871	-0.2	1	0	$P^f(7)$	5.5	1.1
	DR, PL3, E	13060.3858	-1.4	1	0	$P^f(7)$	5.5	-0.1
34	AL	13051.7243	0.6	1	1	$P^f(7)$	5.5	1.9
35	AL	13051.5325	0.9	1	1	$P^f(8)$	6.5	3.0
36	DR, PL3, E	13060.1650	-0.7	1	0	$P^f(8)$	6.5	1.3
	AL	13060.1668	1.1	1	0	$P^f(8)$	6.5	3.2
37	DR, PL3, E	13059.9195	0.4	1	0	$P^f(9)$	7.5	3.6
	DR, PL1, E	13059.9166	-2.5	1	0	$P^f(9)$	7.5	0.7
38	DR, PL1, E	13059.6439	-4.2	1	0	$P^f(10)$	8.5	0.9
	AL	13059.6497	1.6	1	0	$P^f(10)$	8.5	6.7
	DR, PL3, E	13059.6492	1.0	1	0	$P^f(10)$	8.5	6.2
39	DR, PL3, E	13059.3557	1.5	1	0	$P^f(11)$	9.5	10.7
40	DR, PL3, E	13059.0477	5.1	1	0	$P^f(12)$	10.5	25.7
41	DR, PL3, R	13058.6089	0.4	1	0	$P^f(13)$	11.5	-65.4
	AL	13058.6089	0.4	1	0	$P^f(13)$	11.5	-65.4
42	AL	13049.9030	0.4	1	1	$P^f(14)$	12.5	-23.3
43	DR, PL3, E	13058.2802	1.8	1	0	$P^f(14)$	12.5	-21.9
44	AL	13057.8915	0.7	1	0	$P^f(15)$	13.5	-14.0
45	AL	13049.5724	0.1	1	1	$P^f(15)$	13.5	-14.7
46	AL	13049.2178	1.0	1	1	$P^f(16)$	14.5	-10.3
47	AL	13057.4743	0.6	1	0	$P^f(16)$	14.5	-10.7
48	AL	13048.8411	0.9	1	1	$P^f(17)$	15.5	-8.8
49	AL	13057.0328	1.7	1	0	$P^f(17)$	15.5	-7.9
50	AL	13048.4446	0.6	1	1	$P^f(18)$	16.5	-8.1
51	AL	13048.0297	0.7	1	1	$P^f(19)$	17.5	-7.3
52	AL	13056.0715	-2.5	1	0	$P^f(19)$	17.5	-10.6
53	AL	13055.5597	-1.0	1	0	$P^f(20)$	18.5	-8.7
54	AL	13055.0247	-0.1	1	0	$P^f(21)$	19.5	-7.5

Identifizierte Übergänge in den Schwingungszustand  $B^2\Sigma, v=1$  (Fortsetzung)

$B^2\Sigma, v'=1, J' e \leftarrow X^2\Sigma, v''=0/1, J'', e$								
Nr.	Typ	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	$J'$	Störung [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
55	DR, PL1, E	13061.2314	2.0	1	0	R <sup>e</sup> (1)	2.5	2.4
56	DR, PL1, R	13061.1942	0.1	1	0	R <sup>e</sup> (2)	3.5	0.8
57	AL	13052.3901	0.8	1	1	R <sup>e</sup> (3)	4.5	2.2
58	DR, PL1, E	13061.1331	-0.1	1	0	R <sup>e</sup> (3)	4.5	1.4
	DR, PL2, E	13061.1316	-1.6	1	0	R <sup>e</sup> (3)	4.5	-0.1
59	DR, PL1, R	13061.0481	1.2	1	0	R <sup>e</sup> (4)	5.5	3.9
60	AL	13052.3185	0.9	1	1	R <sup>e</sup> (4)	5.5	3.5
61	AL	13052.2272	2.3	1	1	R <sup>e</sup> (5)	6.5	7.3
62	DR, PL1, E	13060.9368	0.8	1	0	R <sup>e</sup> (5)	6.5	5.8
63	AL	13060.8061	2.6	1	0	R <sup>e</sup> (6)	7.5	14.1
	DR, PL2, E	13060.8055	2.0	1	0	R <sup>e</sup> (6)	7.5	13.4
	DR, PL3, E	13060.8016	-1.9	1	0	R <sup>e</sup> (6)	7.5	9.5
64	DR, PL1, E	13060.6731	-1.5	1	0	R <sup>e</sup> (7)	8.5	45.6
	DR, PL2, R	13060.6729	-1.7	1	0	R <sup>e</sup> (7)	8.5	45.4
	AL	13060.6742	-0.5	1	0	R <sup>e</sup> (7)	8.5	46.7
65	DR, PL3, E	13060.4143	-1.7	1	0	R <sup>e</sup> (8)	9.5	-23.2
66	DR, PL3, E	13060.2062	-3.4	1	0	R <sup>e</sup> (9)	10.5	-15.8
	DR, PL1, E	13060.2097	0.1	1	0	R <sup>e</sup> (9)	10.5	-12.3
67	AL	13051.6086	-0.1	1	1	R <sup>e</sup> (9)	10.5	-12.5
68	AL	13051.4093	1.2	1	1	R <sup>e</sup> (10)	11.5	-8.2
69	DR, PL1, E	13059.9692	-2.7	1	0	R <sup>e</sup> (10)	11.5	-12.1
	DR, PL3, E	13059.9727	0.9	1	0	R <sup>e</sup> (10)	11.5	-8.6
70	AL	13051.1854	0.7	1	1	R <sup>e</sup> (11)	12.5	-7.3
71	DR, PL3, E	13059.7062	-1.3	1	0	R <sup>e</sup> (11)	12.5	-9.4
	AL	13059.7088	1.3	1	0	R <sup>e</sup> (11)	12.5	-6.8
72	AL	13059.4201	2.5	1	0	R <sup>e</sup> (12)	13.5	-4.8
	DR, PL3, E	13059.4179	0.3	1	0	R <sup>e</sup> (12)	13.5	-7.0
73	AL	13050.9401	0.4	1	1	R <sup>e</sup> (12)	13.5	-6.8
74	DR, PL3, R	13059.1024	-0.3	1	0	R <sup>e</sup> (13)	14.5	-7.0
	AL	13059.1034	0.7	1	0	R <sup>e</sup> (13)	14.5	-6.1
75	AL	13050.6740	0.2	1	1	R <sup>e</sup> (13)	14.5	-6.6
76	AL	13050.3873	-0.0	1	1	R <sup>e</sup> (14)	15.5	-6.5
77	AL	13058.7624	-0.7	1	0	R <sup>e</sup> (14)	15.5	-7.1
	DR, PL3, E	13058.7632	0.1	1	0	R <sup>e</sup> (14)	15.5	-6.4
78	DR, PL3, E	13058.3979	-1.2	1	0	R <sup>e</sup> (15)	16.5	-7.5
	AL	13058.3984	-0.7	1	0	R <sup>e</sup> (15)	16.5	-7.0
79	AL	13050.0800	-0.6	1	1	R <sup>e</sup> (15)	16.5	-6.9
80	AL	13049.7535	-0.6	1	1	R <sup>e</sup> (16)	17.5	-6.8
81	AL	13058.0103	-0.8	1	0	R <sup>e</sup> (16)	17.5	-7.0
82	AL	13057.5979	-1.3	1	0	R <sup>e</sup> (17)	18.5	-7.4
83	AL	13049.4074	-0.9	1	1	R <sup>e</sup> (17)	18.5	-7.0
84	AL	13049.0433	-0.2	1	1	R <sup>e</sup> (18)	19.5	-6.4
85	AL	13057.1637	-0.2	1	0	R <sup>e</sup> (18)	19.5	-6.3
86	AL	13048.6620	1.8	1	1	R <sup>e</sup> (19)	20.5	-4.4
87	AL	13056.7071	1.7	1	0	R <sup>e</sup> (19)	20.5	-4.5

Identifizierte Übergänge in den Schwingungszustand  $B^2\Sigma, v=1$  (Fortsetzung)

$B^2\Sigma, v' = 1, J' f \leftarrow X^2\Sigma, v'' = 0/1, J'' f$								
Nr.	Typ	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	$J'$	Störung [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
88	DR, PL1, R	13061.2966	-0.4	1	0	Q <sup>f</sup> e(2)	2.5	-0.1
89	DR, PL1, E	13061.2654	0.4	1	0	R <sup>f</sup> (3)	3.5	0.9
90	DR, PL1, R	13061.2070	-0.1	1	0	R <sup>f</sup> (4)	4.5	0.7
91	AL	13060.8799	0.1	1	0	R <sup>f</sup> (7)	7.5	3.3
	DR, PL2, R	13060.8804	0.7	1	0	R <sup>f</sup> (7)	7.5	3.8
	DR, PL1, E	13060.8781	-1.7	1	0	R <sup>f</sup> (7)	7.5	1.5
92	DR, PL3, E	13060.7218	1.4	1	0	R <sup>f</sup> (8)	8.5	6.6
93	DR, PL2, E	13060.5327	-4.6	1	0	R <sup>f</sup> (9)	9.5	4.6
	DR, PL3, E	13060.5368	-0.4	1	0	R <sup>f</sup> (9)	9.5	8.7
94	DR, PL1, E	13060.3381	1.9	1	0	R <sup>f</sup> (10)	10.5	22.5
95	DR, PL3, E	13060.0121	0.1	1	0	R <sup>f</sup> (11)	11.5	-65.7
96	DR, PL3, E	13059.7918	0.9	1	0	R <sup>f</sup> (12)	12.5	-22.8
97	AL	13059.5107	-1.0	1	0	R <sup>f</sup> (13)	13.5	-15.8
	DR, PL1, E	13059.5107	-1.1	1	0	R <sup>f</sup> (13)	13.5	-15.8
	DR, PL3, R	13059.5116	-0.2	1	0	R <sup>f</sup> (13)	13.5	-14.9
98	DR, PL3, E	13059.2019	-0.3	1	0	R <sup>f</sup> (14)	14.5	-11.7
	AL	13059.2019	-0.3	1	0	R <sup>f</sup> (14)	14.5	-11.7
99	AL	13050.5484	0.6	1	1	R <sup>f</sup> (15)	15.5	-9.0
100	DR, PL3, E	13058.8654	-0.9	1	0	R <sup>f</sup> (15)	15.5	-10.5
	AL	13058.8662	-0.1	1	0	R <sup>f</sup> (15)	15.5	-9.7
101	AL	13058.5051	-0.2	1	0	R <sup>f</sup> (16)	16.5	-8.8
102	AL	13050.2490	0.6	1	1	R <sup>f</sup> (16)	16.5	-8.1
103	AL	13049.9293	0.4	1	1	R <sup>f</sup> (17)	17.5	-7.6
104	AL	13058.1191	-0.6	1	0	R <sup>f</sup> (17)	17.5	-8.7
105	AL	13057.7094	-0.7	1	0	R <sup>f</sup> (18)	18.5	-8.4
106	AL	13049.5900	0.2	1	1	R <sup>f</sup> (18)	18.5	-7.4
107	AL	13056.8200	-0.0	1	0	R <sup>f</sup> (20)	20.5	-7.3

$A^2\Pi_{3/2}, v' = 14, J' e/f \leftarrow X^2\Sigma, v'' = 0, J'' e/f$								
Nr.	Typ	$\bar{\nu} (G=2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	$J'$	Störung [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
108	DR, PL3, E	13060.0808	-0.9	14	0	R <sup>f</sup> (3)	3.5	-1.4
109	DR, PL1, E	13059.7305	1.2	14	0	P <sup>e</sup> (7)	6.5	-3.9
110	DR, PL1, E	13059.6758	1.6	14	0	P <sup>e</sup> (8)	7.5	-9.8
111	DR, PL3, E	13060.6933	-1.3	14	0	R <sup>e</sup> (9)	10.5	11.2

**ANHANG B.2 Molekülkonstanten der Störung  $B^2\Sigma, v=1 - A^2\Pi_{3/2}, v=14$** 

$\sigma$ : einfache Standardabweichung der statistischen Streuung, ermittelt durch die Fit-Routine

$v$	$B^2\Sigma$ -Konstanten [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\sigma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$T_{v=1} - T_{0X} (G=2)$	1.3061222797 E+04	2.50 E-04
$B_{v=1}$	1.5444833027 E-02	3.52 E-06
$D_{v=1}$	4.6488307100 E-07	8.67 E-09
$\gamma_{v=1}$	-2.9589957425 E-02	4.66 E-05
$\gamma_{Dv=1}$	-3.9428313490 E-06	1.71 E-07

$v$	$A^2\Pi_{3/2}$ -Konstanten [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\sigma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$T_{v=14} - T_{0X} (G=2)$	1.3059988413 E+04	2.11 E-03
$B_{v=14}$	2.7702204389 E-02	6.75 E-05
$D_{v=14}$	7.0622301580 E-06	4.43 E-07

$v$	Konstanten der Störung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\sigma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$B_{14,1} (e\text{-Niveaus})$	6.9977218653 E-03	5.88 E-05
$B_{14,1} (f\text{-Niveaus})$	6.1141088906 E-03	7.11 E-05



## ANHANG C Identifizierte Linien zu weiteren Störungen

Listen der weiteren identifizierten gestörten Linien der Kreuzungen  $B^2\Sigma, v = 0 - A^2\Pi_{3/2}, v = 13$  sowie  $B^2\Sigma, v = 1 - A^2\Pi_{3/2}, v = 13$ . Als Maß für die Größe der Störung wird die Abweichung der beobachteten Linienpositionen von den Wellenzahlen angegeben, die mit den ungestörten Molekülparametern berechnet wurden ( $\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ ). In der Spalte "Typ" ist vermerkt, ob die betreffende Linie in Absorption (AL) oder als Doppelresonanz (DR, Pumplinie, R=regulär / E=Extra-Doppelresonanz) beobachtet wurde. Mehrfache Einträge zu einer Linie stammen von verschiedenen Meßtagen.

Zur Störung  $B^2\Sigma, v = 0 - A^2\Pi_{3/2}, v = 13, e$ -Kreuzung:

$B^2\Sigma, v' = 0, J' e \leftarrow X^2\Sigma, v'' = 0, 1, J'' e$							
Nr.	Typ	$\bar{\nu} (G = 2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	$J'$	Störung = $\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]
1	DR, PL6, R	13053.2807	0	0	$P^e(11)$	10.5	4.6
	DR, PL6, R	13053.2835	0	0	$P^e(11)$	10.5	7.5
2	DR, PL6, E	13054.4629	0	0	$R^e(9)$	10.5	3.7
	DR, PL6, E	13054.4644	0	0	$R^e(9)$	10.5	5.2
	AL	13054.4655	0	0	$R^e(9)$	10.5	6.3
3	AL	13045.6973	0	1	$R^e(10)$	11.5	12.3
4	DR, PL3, E	13052.9673	0	0	$P^e(12)$	11.5	12.2
	DR, PL6, E	13052.9689	0	0	$P^e(12)$	11.5	13.8
	DR, PL6, E	13052.9705	0	0	$P^e(12)$	11.5	15.4
5	DR, PL4, R	13054.2616	0	0	$R^e(10)$	11.5	12.8
	DR, PL6, E	13054.2618	0	0	$R^e(10)$	11.5	13.0
	DR, PL6, E	13054.2624	0	0	$R^e(10)$	11.5	13.7
6	DR, PL3, R	13052.6457	0	0	$P^e(13)$	12.5	32.9
	DR, PL6, R	13052.6479	0	0	$P^e(13)$	12.5	35.0
7	AL	13054.0499	0	0	$R^e(11)$	12.5	33.6
	DR, PL6, R	13054.0499	0	0	$R^e(11)$	12.5	33.7
	DR, PL6, R	13054.0503	0	0	$R^e(11)$	12.5	34.1
8	DR, PL6, E	13053.8933	0	0	$R^e(12)$	13.5	131.4
	DR, PL3, R	13053.7923	0	0	$R^e(13)$	14.5	306.2
9	DR, PL6, R	13053.7928	0	0	$R^e(13)$	14.5	306.7
	DR, PL3, R	13053.7929	0	0	$R^e(13)$	14.5	306.9
	DR, PL3, R	13053.7930	0	0	$R^e(13)$	14.5	307.0
	DR, PL6, R	13053.7935	0	0	$R^e(13)$	14.5	307.5

Zur Störung  $B^2\Sigma, v = 0 - A^2\Pi_{3/2}, v = 13, f$ -Kreuzung:

$B^2\Sigma, v' = 0, J' f \leftarrow X^2\Sigma, v'' = 0, 1, J'' f$							
Nr.	Typ	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	$J'$	Störung = $\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
1	AL	13045.5253	0	1	R <sup>f</sup> (13)	13.5	9.8
2	DR, PL3, R	13053.9564	0	0	R <sup>f</sup> (13)	13.5	12.0
	DR, PL6, R	13053.9567	0	0	R <sup>f</sup> (13)	13.5	12.3
	DR, PL3, R	13053.9570	0	0	R <sup>f</sup> (13)	13.5	12.6
	DR, PL3, R	13053.9575	0	0	R <sup>f</sup> (13)	13.5	13.1
	DR, PL6, R	13053.9579	0	0	R <sup>f</sup> (13)	13.5	13.5

Zur Störung  $B^2\Sigma, v = 1 - A^2\Pi_{3/2}, v = 13, e$ -Kreuzung:

$B^2\Sigma, v' = 1, J' e \leftarrow X^2\Sigma, v'' = 0, 1, J'' e$							
Nr.	Typ	$\bar{\nu} (G = 2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$v'$	$v''$	Linie $\Delta J^{e/f}(N'')$	$J'$	Störung = $\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{fit}}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
1	AL	13055.7464	1	0	R <sup>e</sup> (21)	22.5	26.1
2	AL	13047.8668	1	1	R <sup>e</sup> (21)	22.5	26.4
3	AL	13048.2688	1	1	R <sup>e</sup> (20)	21.5	9.7

## ANHANG D Anpassung des $B^2\Sigma$ -Potentials mit einzelnen Potentialfunktionen

### ANHANG D.1 Ergebnisse für die Potential-Parameter der HFD-Anpassungen

fixierte Dissoziationsgrenze			freie Dissoziationsgrenze		
$V_\infty$	=	13077.996 (fix) $\text{cm}^{-1}$	$V_\infty$	=	13077.8815 $\text{cm}^{-1}$
$R_m$	=	9.4793101 $\text{Å}$	$R_m$	=	9.2053190 $\text{Å}$
$D$	=	1.28 (fix)	$D$	=	1.28 (fix)
$A$	=	$3.8662373 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$A$	=	$6.9849805 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$
$\alpha$	=	7.5324883	$\alpha$	=	8.8261288
$\beta$	=	-3.4867180	$\beta$	=	-2.3079033
$C_6$	=	$1.3705514 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^6$	$C_6$	=	$1.0469009 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^6$
$C_8$	=	$-2.5163990 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^8$	$C_8$	=	$-1.8740126 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^8$
$C_{10}$	=	$2.1024446 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{Å}^{10}$	$C_{10}$	=	$1.7917373 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{Å}^{10}$

### ANHANG D.2 $B^2\Sigma$ -Eingabeliste

Die folgende Eingabeliste wurde für alle mit unterschiedlichen Potentialfunktionen durchgeführten Anpassungen des  $B^2\Sigma$ -Potentials verwendet. Die Abweichungen in den letzten beiden Spalten beziehen sich jedoch speziell auf die Ergebnisse aus Anhang D.1. Zur Erstellung der Daten s. Kap. 6.3 und Kap. 3.2.2.

$T_{\text{in}}(v,N)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$v$	$N$	$V_\infty = \text{frei}$		$V_\infty = \text{fix.}$	
			$T_{\text{in}} - T_{\text{calc}}$ [ $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ ]			
13055.3228	0	0	1.5	3.2		
13055.4239	0	2	1.1	2.7		
13055.6596	0	4	0.1	1.5		
13056.0298	0	6	-1.3	-0.2		
13056.5342	0	8	-2.8	-2.1		
13057.1724	0	10	-4.2	-4.0		
13057.9438	0	12	-5.1	-5.5		
13058.8480	0	14	-4.8	-5.9		
13059.8841	0	16	-2.8	-4.7		
13061.0514	0	18	1.9	-1.0		
13062.3489	0	20	10.1	6.2		
13061.2306	1	0	13.2	12.6		
13061.3228	1	2	12.3	11.8		
13061.5379	1	4	10.4	9.9		
13061.8757	1	6	7.6	7.3		
13062.3357	1	8	4.2	3.9		
13062.9175	1	10	0.4	0.2		
13063.6205	1	12	-3.3	-3.3		
13064.4439	1	14	-6.2	-6.0		
13065.3869	1	16	-7.5	-7.2		
13066.4485	1	18	-6.4	-5.8		
13067.6274	1	20	-1.7	-1.0		
13066.1443	2	0	1.6	2.0		
13066.2287	2	2	1.2	1.6		
13066.4255	2	4	0.4	1.0		
13066.7342	2	6	-0.8	-0.2		

Eingabeliste und Abweichungen für  $B^2\Sigma$ -Einzelanpassung (Fortsetzung)

$T_{in}(v,N)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$v$	$N$	$V_\infty = frei$	$V_\infty = fix.$
			$T_{in} - T_{calc}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$T_{in} - T_{calc}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
13067.1543	2	8	-2.3	-1.4
13067.6848	2	10	-4.0	-2.9
13068.3247	2	12	-5.6	-4.2
13069.0727	2	14	-6.7	-5.1
13069.9271	2	16	-7.0	-5.1
13070.8863	2	18	-5.6	-3.5
13071.9481	2	20	-1.9	0.5
13070.1654	3	0	1.6	-0.1
13070.2416	3	2	1.6	-0.0
13070.4189	3	4	1.5	-0.0
13070.6970	3	6	1.6	0.1
13071.0746	3	8	1.3	0.1
13071.5505	3	10	1.0	-0.1
13072.1229	3	12	0.5	-0.3
13072.7898	3	14	0.1	-0.5
13073.5488	3	16	0.1	-0.2
13074.3969	3	18	1.0	1.0
13075.3311	3	20	4.1	4.3
13073.2982	4	0	-2.8	-5.6
13073.3649	4	2	-2.8	-5.6
13073.5203	4	4	-2.6	-5.2
13073.7634	4	6	-2.4	-4.9
13074.0930	4	8	-2.2	-4.3

$T_{in}(v,N)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$v$	$N$	$V_\infty = frei$	$V_\infty = fix.$
			$T_{in} - T_{calc}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$T_{in} - T_{calc}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
13074.5073	4	10	-1.7	-3.5
13075.0040	4	12	-0.7	-2.0
13075.5804	4	14	1.5	0.7
13076.2332	4	16	6.0	5.9
13076.9588	4	18	15.2	15.9
13077.7530	4	20	33.0	34.7
13075.5514	5	0	-5.4	-4.2
13075.6073	5	2	-5.2	-3.9
13075.7370	5	4	-4.9	-3.4
13075.9390	5	6	-4.8	-2.9
13076.2108	5	8	-5.1	-2.7
13076.5490	5	10	-6.0	-3.1
13076.9493	5	12	-7.3	-3.8
13077.4067	5	14	-7.3	-3.3
13077.9150	5	16	-2.2	2.0
13076.9542	6	0	2.8	3.9
13076.9966	6	2	2.9	3.7
13077.0943	6	4	2.6	3.1
13077.2447	6	6	1.8	1.5
13077.4432	6	8	0.2	-1.5
13077.6839	6	10	-1.4	-5.8
13077.9594	6	12	1.6	-8.3

## ANHANG E Ergebnisse der Globalanpassung von B<sup>2</sup>Σ- und A<sup>2</sup>Π-Zustand

### ANHANG E.1 Ergebnisse für die Potential-Parameter der Anpassung mit der Funktionenkombination B<sup>2</sup>Σ: MVW, A<sup>2</sup>Π: HFX, A(R): p2e

	fixierte Dissoziationsgrenze	freie Dissoziationsgrenze
B <sup>2</sup> Σ (MVW)	$V_\infty = 13058.759 \text{ (fix) cm}^{-1}$ $D_{e,M} = 32.1056089 \text{ cm}^{-1}$ $\beta = 0.6732744 \text{ \AA}^{-1}$ $R_{e,M} = 7.2233150 \text{ \AA}$ $R_c = 11.4891627 \text{ \AA}$ $C_6 = -1.7017462 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^6$ $C_8 = 7.0385908 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^8$ $C_{10} = -5.3145049 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^{10}$	$V_\infty = 13060.7099 \text{ cm}^{-1}$ $D_{e,M} = 32.3218648 \text{ cm}^{-1}$ $\beta = 0.6635617 \text{ \AA}^{-1}$ $R_{e,M} = 7.2393869 \text{ \AA}$ $R_c = 13.6632496 \text{ \AA}$ $C_6 = -1.3746955 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^6$ $C_8 = 1.1904970 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^8$ $C_{10} = -4.0239357 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^{10}$
A <sup>2</sup> Π (HFX)	$V_\infty = 13058.759 \text{ (fix) cm}^{-1}$ $R_m = 0.7677756 \text{ \AA}$ $D = 1.25 \text{ (fix)}$ $p = 1.0 \text{ (fix)}$ $A = 2.5261284 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ $\alpha = 0.0329941$ $\beta = -0.4778910$ $C_6 = 3.4918303 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^6$ $C_8 = -6.0733454 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^8$ $C_{10} = 3.6403631 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^{10}$	$V_\infty = 13060.7099 \text{ cm}^{-1}$ $R_m = 1.9543203 \text{ \AA}$ $D = 1.25 \text{ (fix)}$ $p = 1.0 \text{ (fix)}$ $A = 1.4595504 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1}$ $\alpha = 8.2891147$ $\beta = -0.0996591$ $C_6 = 4.0035669 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^6$ $C_8 = -8.3410419 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^8$ $C_{10} = 6.4030150 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^{10}$
A(R) (p2e)	$a = 0.1286275 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^{-2}$ $R_0 = 18.9313907 \text{ \AA}$ $a_0 = -21.2265980 \text{ cm}^{-1}$ $b = -0.2704927 \text{ \AA}^{-1}$ $A_\infty = 38.48 \text{ (fix) cm}^{-1}$	$a = 0.2070838 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^{-2}$ $R_0 = 16.1009526 \text{ \AA}$ $a_0 = -20.7504818 \text{ cm}^{-1}$ $b = -0.3371563 \text{ \AA}^{-1}$ $A_\infty = 38.48 \text{ (fix) cm}^{-1}$

**ANHANG E.2 Eingabelisten für die Zustände  $B^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$** 

Die folgenden Eingabelisten wurden für die Anpassungen mit allen Kombinationen von Potential- und Spin-Bahn-Funktionen verwendet. Die Abweichungen in den letzten beiden Spalten beziehen sich jedoch speziell auf die Ergebnisse aus Anhang E.1. Zur Erstellung der Daten s. Kap. 6.3 und Kap. 3.2.2.

$B^2\Sigma$				
$T_{in}(v,N)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$v$	$N$	$V_\infty = \text{frei}$ $T_{in} - T_{\text{calc}}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	$V_\infty = \text{fix.}$ $T_{in} - T_{\text{calc}}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]
13055.3228	0	0	6.7	0.8
13055.4239	0	2	6.3	0.4
13055.6596	0	4	5.3	-0.5
13056.0298	0	6	3.8	-1.7
13056.5342	0	8	2.2	-3.0
13057.1724	0	10	0.8	-4.0
13057.9438	0	12	-0.3	-4.5
13058.8480	0	14	-0.1	-3.8
13059.8841	0	16	1.7	-1.3
13061.0514	0	18	6.0	3.9
13062.3489	0	20	13.8	12.7
13061.2306	1	0	-2.6	3.8
13061.3228	1	2	-3.3	3.1
13061.5379	1	4	-5.0	1.5
13061.8757	1	6	-7.2	-0.7
13062.3357	1	8	-10.1	-3.5
13062.9175	1	10	-13.0	-6.4
13063.6205	1	12	-15.6	-8.9
13064.4439	1	14	-17.2	-10.4
13065.3869	1	16	-17.0	-10.2
13066.4485	1	18	-14.1	-7.2
13067.6274	1	20	-7.4	-0.6
13066.1443	2	0	3.6	5.6
13066.2287	2	2	3.3	5.3
13066.4255	2	4	2.7	4.6
13066.7342	2	6	1.7	3.6
13067.1543	2	8	0.7	2.4
13067.6848	2	10	-0.5	1.0
13068.3247	2	12	-1.4	-0.1
13069.0727	2	14	-1.7	-0.7
13069.9271	2	16	-1.0	-0.3
13070.8863	2	18	1.4	1.7
13071.9481	2	20	6.4	6.2
13070.1654	3	0	13.3	8.1
13070.2416	3	2	13.3	8.0
13070.4189	3	4	12.9	7.6

$B^2\Sigma$				
$T_{in}(v,N)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$v$	$N$	$V_\infty = \text{frei}$ $T_{in} - T_{\text{calc}}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	$V_\infty = \text{fix.}$ $T_{in} - T_{\text{calc}}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]
13070.6970	3	6	12.6	7.2
13071.0746	3	8	11.8	6.4
13071.5505	3	10	10.8	5.4
13072.1229	3	12	9.5	4.0
13072.7898	3	14	8.1	2.5
13073.5488	3	16	7.0	1.4
13074.3969	3	18	6.5	1.0
13075.3311	3	20	8.0	2.6
13073.2982	4	0	-3.8	-7.7
13073.3649	4	2	-4.1	-7.8
13073.5203	4	4	-4.6	-8.1
13073.7634	4	6	-5.4	-8.7
13074.0930	4	8	-6.5	-9.3
13074.5073	4	10	-7.7	-9.9
13075.0040	4	12	-8.7	-10.0
13075.5804	4	14	-8.6	-8.9
13076.2332	4	16	-6.3	-5.2
13076.9588	4	18	1.1	3.8
13077.7530	4	20	17.9	22.4
13075.5514	5	0	-11.9	-4.3
13075.6073	5	2	-11.5	-4.0
13075.7370	5	4	-10.9	-3.3
13075.9390	5	6	-10.1	-2.5
13076.2108	5	8	-9.2	-1.7
13076.5490	5	10	-8.1	-1.1
13076.9493	5	12	-6.2	-0.3
13077.4067	5	14	-1.7	2.1
13077.9150	5	16	8.3	9.2
13076.9542	6	0	27.8	15.7
13076.9966	6	2	26.8	14.9
13077.0943	6	4	23.9	12.5
13077.2447	6	6	17.7	7.8
13077.4432	6	8	5.5	-0.7
13077.6839	6	10	-16.2	-14.2
13077.9594	6	12	-52.6	-32.5

Eingabelisten für die Globalanpassung von  $B^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi_{1/2}$  und  $A^2\Pi_{3/2}$  (Fortsetzung)

$A^2\Pi_{1/2}$				
$T_{in}(v,N)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$v$	$N$	$V_\infty = frei$ $T_{in} - T_{calc}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V_\infty = fix.$ $T_{in} - T_{calc}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
12889.0200	6	0.5	6.9	1.6
12890.3368	6	4.5	5.5	0.1
12893.4044	6	8.5	2.5	-3.1
12898.2103	6	12.	-2.0	-7.9
12904.7348	6	16.	-7.5	-13.9
12912.9493	6	20.	-14.2	-21.4
12922.8157	6	24.	-23.0	-31.2
12934.2852	6	28.	-35.0	-44.9
12915.5289	7	0.5	13.0	15.7
12916.7605	7	4.5	12.0	15.0
12919.6285	7	8.5	9.8	13.5
12924.1186	7	12.	6.3	11.1
12930.2080	7	16.	1.7	7.7
12937.8645	7	20.	-4.0	3.2
12947.0450	7	24.	-10.9	-3.1
12957.6948	7	28.	-18.7	-11.2
12938.3931	8	0.5	24.7	34.4
12939.5382	8	4.5	23.5	33.4
12942.2034	8	8.5	20.7	31.0
12946.3726	8	12.	16.4	27.1
12952.0196	8	16.	10.7	21.6
12959.1067	8	20.	3.1	13.6
12967.5835	8	24.	-6.8	2.3

$A^2\Pi_{1/2}$				
$T_{in}(v,N)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$v$	$N$	$V_\infty = frei$ $T_{in} - T_{calc}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V_\infty = fix.$ $T_{in} - T_{calc}$ [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
12977.3850	8	28.	-18.8	-12.6
12957.8876	9	0.5	20.2	20.7
12958.9441	9	4.5	18.6	19.0
12961.4017	9	8.5	15.0	15.3
12965.2414	9	12.	9.6	9.3
12970.4324	9	16.	2.4	1.1
12976.9293	9	20.	-7.2	-10.3
12984.6706	9	24.	-19.0	-24.8
12993.5745	9	28.	-30.5	-40.5
12974.1932	10	0.5	4.2	-8.4
12975.1555	10	4.5	2.4	-10.2
12977.3913	10	8.5	-1.5	-14.1
12980.8769	10	12.	-6.9	-19.5
12985.5717	10	16.	-13.5	-26.1
12991.4137	10	20.	-21.3	-33.6
12998.3134	10	24.	-26.0	-37.3
12987.2189	11	0.5	7.4	5.4
12988.0668	11	4.5	6.5	5.5
12990.0304	11	8.5	5.8	7.2
12993.0684	11	12.	6.2	12.0
12997.0999	11	16.	5.6	18.6
13001.9835	11	20.	6.9	31.4

Eingabelisten für die Globalanpassung von B<sup>2</sup>Σ, A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> und A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> (Fortsetzung)

A <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>				
T <sub>in</sub> (v,N) [cm <sup>-1</sup> ]	v	N	V <sub>∞</sub> = frei	V <sub>∞</sub> = fix.
			T <sub>in</sub> - T <sub>calc</sub> [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	T <sub>in</sub> - T <sub>calc</sub> [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
12930.6151	6	1.5	-11.7	-7.1
12932.3716	6	5.5	-9.1	-5.0
12935.8777	6	9.5	-3.8	-0.5
12941.1192	6	13.	4.6	6.5
12948.0741	6	17.	16.1	16.2
12956.7115	6	21.	30.4	28.1
12966.9908	6	25.	46.5	41.0
12956.9840	7	1.5	-26.7	-24.1
12958.6274	7	5.5	-24.1	-21.3
12961.9062	7	9.5	-18.8	-15.7
12966.8045	7	13.	-10.6	-7.2
12973.2972	7	17.	0.3	3.8
12981.3498	7	21.	13.8	17.0
12990.9169	7	25.	29.4	31.6
12979.8129	8	1.5	-19.8	-16.3
12981.3431	8	5.5	-17.6	-14.1
12984.3947	8	9.5	-13.3	-9.7
12988.9497	8	13.	-6.6	-3.1
12994.9800	8	17.	2.1	5.2
12999.4481	9	1.5	-13.3	-19.4
13000.8659	9	5.5	-11.7	-17.9

A <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>				
T <sub>in</sub> (v,N) [cm <sup>-1</sup> ]	v	N	V <sub>∞</sub> = frei	V <sub>∞</sub> = fix.
			T <sub>in</sub> - T <sub>calc</sub> [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	T <sub>in</sub> - T <sub>calc</sub> [10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> ]
13003.6917	9	9.5	-8.6	-15.0
13007.9055	9	13.	-3.7	-10.6
13013.4762	9	17.	2.8	-4.9
13020.3603	9	21.	10.9	1.8
13028.5001	9	25.	20.2	9.0
13037.8217	9	29.	31.8	17.8
13016.2195	10	1.5	-10.2	-23.7
13017.5259	10	5.5	-9.3	-22.6
13020.1278	10	9.5	-7.4	-20.2
13024.0032	10	13.	-4.1	-16.1
13029.1171	10	17.	0.4	-10.5
13035.4206	10	21.	6.0	-3.2
13042.8479	10	25.	12.4	6.2
13051.3133	10	29.	20.6	19.6
13030.4249	11	1.5	-7.5	-4.9
13031.6209	11	5.5	-7.0	-3.2
13034.0010	11	9.5	-5.8	0.9
13037.5403	11	13.	-3.7	7.5
13042.1997	11	17.	-0.5	17.5
13047.9229	11	21.	2.8	30.9
13054.6333	11	25.	5.5	48.6

### ANHANG E.3 Berechnete Molekülparameter

Die folgenden werden Molekülparameter  $X_{v,\text{calc}}$  aufgelistet, die nach den Glgen. 28 und 29 mit den Vibrationswellenfunktionen aus dem Ergebnis der Potentialanpassung  $B^2\Sigma$ : MVW,  $A^2\Pi$ : HFX,  $A(R)$ : p2e  $V_\infty$ =fixiert berechnet wurden. Bei der Berechnung der Feinstrukturparameter  $A_{v,\text{calc}}$ ,  $A_{Dv,\text{calc}}$  und  $a_{Dv,\text{calc}}$  des  $A^2\Pi$ -Zustands wurde zum einen die in der Potentialanpassung ermittelte Spin-Bahn-Funktion  $A(R)$  und zum anderen die effektive Größe  $A_{\text{eff}}(R) = \Delta E^{FS, \text{adiab}}$  verwendet (Kap. 6.3.2). Außer dem Parameter  $a_{Dv,\text{calc}}$ , der im Experiment nicht zu bestimmen ist, sind den  $A^2\Pi$ -Ergebnissen die direkt aus der Anpassung an Moleküllinien ermittelten Konstanten aus [1] gegenübergestellt. Die  $B^2\Sigma$ -Resultate werden mit den in dieser Arbeit bestimmten Molekülkonstanten aus Tab. 6 verglichen.

$A^2\Pi$							
$v$	$\langle R \rangle$	$B_{v,\text{exp}}$	$B_{v,\text{calc}}$	$\Delta_{\text{exp-calc}}$	$D_{v,\text{exp}}$	$D_{v,\text{calc}}$	$\Delta_{\text{exp-calc}}$
	[Å]	[ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]			[ $10^{-6}\text{cm}^{-1}$ ]		
0	3.4		75.56			0.47	
1	3.5		72.43			0.56	
2	3.6		69.12			0.67	
3	3.7		65.66			0.78	
4	3.8		62.11			0.90	
5	3.9		58.52			1.02	
6	4.1	54.92	54.95	-0.03	1.11	1.14	-0.03
7	4.2	51.38	51.41	-0.03	1.28	1.26	0.02
8	4.4	47.81	47.91	-0.10	1.44	1.39	0.05
9	4.6	44.22	44.44	-0.22	1.63	1.51	0.12
10	4.8	40.52	40.99	-0.47	1.88	1.63	0.26
11	5.1	36.44	37.55	-1.12	2.47	1.72	0.75
12	5.3		34.10			1.77	
13	5.7		30.64			1.74	
14	6.1		27.14			1.57	
15	6.6		23.62			1.21	
16	7.2		20.06			0.56	
17	8.0		16.46			-0.47	
18	9.1		12.84			-1.97	
19	10.8		9.19			-4.06	
20	14.0		5.55			-6.84	

A <sup>2</sup> Π, A <sub>v</sub>			berechnet mit A(R)		berechnet mit ΔE <sup>FS, adiab</sup>	
v	⟨R⟩	A <sub>v, exp</sub>	A <sub>v, calc</sub>	Δ <sub>exp-calc</sub>	A <sub>v, calc</sub>	Δ <sub>exp-calc</sub>
	[Å]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]		[cm <sup>-1</sup> ]	
0	3.4		42.48		42.65	
1	3.5		42.27		42.47	
2	3.6		42.05		42.28	
3	3.7		41.81		42.08	
4	3.8		41.56		41.88	
5	3.9		41.29		41.70	
6	4.1	41.54	41.03	0.51	41.55	-0.01
7	4.2	41.40	40.75	0.65	41.45	-0.04
8	4.4	41.37	40.48	0.89	41.42	-0.05
9	4.6	41.52	40.20	1.31	41.55	-0.03
10	4.8	41.98	39.92	2.06	41.94	0.04
11	5.1	43.16	39.64	3.52	42.86	0.30
12	5.3		39.36		44.73	
13	5.7		39.08		47.91	
14	6.1		38.81		51.91	
15	6.6		38.55		55.31	
16	7.2		38.31		57.23	
17	8.0		38.11		57.75	
18	9.1		37.98		57.51	
19	10.8		37.96		57.22	
20	14.0		38.11		57.24	
21	23.7		38.40		57.60	

A <sup>2</sup> Π, A <sub>Dv</sub>			berechnet mit A(R)		berechnet mit ΔE <sup>FS, adiab</sup>	
v	⟨R⟩	A <sub>Dv, exp</sub>	A <sub>Dv, calc</sub>	Δ <sub>exp-calc</sub>	A <sub>Dv, calc</sub>	Δ <sub>exp-calc</sub>
	[Å]	[10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ]	[10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ]		[10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ]	
0	3.4		-0.57		-0.52	
1	3.5		-0.70		-0.63	
2	3.6		-0.86		-0.75	
3	3.7		-1.04		-0.86	
4	3.8		-1.24		-0.95	
5	3.9		-1.45		-0.99	
6	4.1	-1.10	-1.67	0.58	-0.91	-0.18
7	4.2	-0.76	-1.91	1.14	-0.63	-0.14
8	4.4	0.10	-2.15	2.25	0.09	0.01
9	4.6	2.03	-2.40	4.43	1.72	0.30
10	4.8	6.61	-2.65	9.26	5.39	1.21
11	5.1	19.68	-2.86	22.54	13.51	6.17
12	5.3		-2.99		29.35	
13	5.7		-2.93		51.37	
14	6.1		-2.55		64.77	
15	6.6		-1.56		50.45	
16	7.2		0.35		3.17	
17	8.0		3.59		-55.58	
18	9.1		8.32		-80.86	
19	10.8		13.31		-52.71	
20	14.0		10.71		-13.58	
21	23.7		-6.73		-10.85	

$A^2\Pi, a_{Dv}$		berechnet mit $A(R)$	berechnet mit $\Delta E^{FS, adiab}$
$v$	$\langle R \rangle$	$a_{Dv, calc}$	$a_{Dv, calc}$
	[Å]	[ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	[ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]
0	3.4	-1.71	-1.45
1	3.5	-2.19	-1.76
2	3.6	-2.78	-2.09
3	3.7	-3.49	-2.38
4	3.8	-4.29	-2.52
5	3.9	-5.18	-2.39
6	4.1	-6.15	-1.78
7	4.2	-7.19	-0.58
8	4.4	-8.32	0.79
9	4.6	-9.51	-1.39
10	4.8	-10.71	-27.40
11	5.1	-11.79	-171.39
12	5.3	-12.46	-742.36
13	5.7	-12.19	-2028.74
14	6.1	-10.20	-2815.82
15	6.6	-4.87	-1654.69
16	7.2	5.44	725.30
17	8.0	21.59	2645.26
18	9.1	38.60	2350.19
19	10.8	34.28	1214.44
20	14.0	-13.74	427.92
21	23.7	26.85	92.85

$B^2\Sigma$						
$v$	$B_{v, exp}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v, calc}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta_{exp-calc}$ [ $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ]	$D_{v, exp}$ [ $10^{-6}\text{cm}^{-1}$ ]	$D_{v, calc}$ [ $10^{-6}\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta_{exp-calc}$ [ $10^{-6}\text{cm}^{-1}$ ]
0	16.844	16.912	-0.068	0.275	0.481	-0.206
1	15.373	15.493	-0.120	0.338	0.567	-0.229
2	14.070	14.124	-0.053	0.600	0.666	-0.066
3	12.695	12.717	-0.021	0.943	0.788	0.155
4	11.128	11.157	-0.028	1.241	0.914	0.327
5	9.326	9.276	0.050	2.339	1.005	1.334
6	7.089	7.229	-0.140	4.142	0.293	3.849
7		5.205			-1.734	
8		2.382			-2.981	

**ANHANG E.4 Berechnete Franck-Condon-Faktoren**

Die folgenden Ergebnisse stammen aus der Anpassung B<sup>2</sup>Σ: MVW, A<sup>2</sup>Π: HFX, A(R): p2e mit fixierter Dissoziationsgrenze V<sub>∞</sub>.

Franck-Condon-Faktoren der Banden des Übergangs B<sup>2</sup>Σ – X<sup>2</sup>Σ

X <sup>2</sup> Σ	v''										
B <sup>2</sup> Σ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	2.61E-03	5.15E-02	3.00E-01	5.12E-01	1.25E-01	7.00E-03	6.38E-05	1.24E-05	2.35E-05	1.54E-05	
1	4.40E-03	5.61E-02	1.29E-01	1.23E-03	5.60E-01	1.75E-01	4.72E-02	1.01E-02	3.88E-03	1.40E-03	
2	5.28E-03	5.00E-02	6.17E-02	1.20E-02	1.02E-02	6.01E-01	3.12E-02	3.50E-02	2.26E-02	1.05E-02	
3	5.35E-03	4.07E-02	3.03E-02	1.85E-02	7.42E-03	2.56E-03	5.71E-01	6.49E-02	1.21E-02	2.21E-03	
v'	4	4.69E-03	3.04E-02	1.49E-02	1.69E-02	5.32E-04	2.61E-02	1.57E-01	1.08E-01	9.38E-02	4.42E-02
5	3.41E-03	1.98E-02	7.04E-03	1.18E-02	3.77E-07	4.10E-03	9.59E-02	3.49E-01	3.76E-02	2.49E-03	
6	2.08E-03	1.13E-02	3.26E-03	6.94E-03	6.85E-05	1.85E-03	1.62E-04	3.78E-01	1.21E-01	6.20E-02	
7	1.09E-03	5.71E-03	1.45E-03	3.54E-03	7.70E-05	7.79E-04	7.64E-04	1.40E-02	6.53E-01	7.64E-03	
8	1.94E-04	9.98E-04	2.42E-04	6.22E-04	1.68E-05	1.26E-04	1.42E-04	9.81E-05	1.41E-02	7.82E-01	

Franck-Condon-Faktoren der Banden des Übergangs A<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> – X<sup>2</sup>Σ

X <sup>2</sup> Σ	v''										
A <sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	1.34E-12	1.05E-11	4.01E-11	9.67E-11	1.60E-10	1.82E-10	1.31E-10	6.20E-11	3.76E-11	1.78E-11	
1	1.75E-10	1.25E-09	4.39E-09	9.90E-09	1.56E-08	1.70E-08	1.19E-08	5.61E-09	3.39E-09	1.59E-09	
2	1.15E-08	7.35E-08	2.35E-07	4.91E-07	7.27E-07	7.61E-07	5.20E-07	2.41E-07	1.45E-07	6.80E-08	
3	4.74E-07	2.66E-06	7.64E-06	1.46E-05	2.01E-05	2.00E-05	1.33E-05	6.06E-06	3.62E-06	1.69E-06	
4	1.29E-05	6.23E-05	1.57E-04	2.68E-04	3.39E-04	3.17E-04	2.03E-04	9.11E-05	5.39E-05	2.51E-05	
5	2.34E-04	9.33E-04	1.99E-03	2.97E-03	3.38E-03	2.92E-03	1.78E-03	7.84E-04	4.59E-04	2.13E-04	
6	2.79E-03	8.65E-03	1.49E-02	1.85E-02	1.82E-02	1.42E-02	8.09E-03	3.45E-03	1.99E-03	9.16E-04	
7	2.13E-02	4.65E-02	5.88E-02	5.60E-02	4.40E-02	2.89E-02	1.48E-02	6.01E-03	3.38E-03	1.54E-03	
8	1.00E-01	1.27E-01	9.52E-02	5.41E-02	2.58E-02	1.08E-02	3.97E-03	1.35E-03	6.95E-04	3.00E-04	
v'	9	2.73E-01	1.19E-01	1.94E-02	1.11E-06	4.62E-03	7.54E-03	5.46E-03	2.52E-03	1.50E-03	7.02E-04
10	3.85E-01	3.23E-04	5.24E-02	5.94E-02	3.63E-02	1.68E-02	6.44E-03	2.23E-03	1.15E-03	5.00E-04	
11	2.07E-01	3.40E-01	3.69E-02	1.24E-04	7.00E-03	1.10E-02	7.47E-03	3.33E-03	1.95E-03	9.00E-04	
12	6.57E-03	3.33E-01	4.38E-01	1.71E-03	6.15E-03	7.60E-04	3.39E-08	3.04E-05	3.73E-05	2.31E-05	
13	3.72E-03	1.66E-02	1.81E-01	6.34E-01	3.95E-03	6.12E-05	4.08E-04	1.93E-04	1.07E-04	4.71E-05	
14	1.07E-03	7.21E-04	8.27E-02	7.21E-02	6.94E-01	1.17E-03	5.69E-04	2.28E-04	1.04E-04	4.04E-05	
15	1.61E-04	3.46E-03	1.20E-02	6.15E-02	9.07E-02	6.18E-01	6.70E-02	9.68E-03	3.03E-03	9.71E-04	
16	7.70E-06	2.33E-03	1.06E-04	2.72E-02	2.12E-02	2.48E-01	2.25E-01	9.79E-02	4.97E-02	2.08E-02	
17	1.01E-06	9.97E-04	6.46E-04	6.50E-03	2.30E-02	7.15E-04	4.91E-01	7.03E-03	7.66E-04	1.99E-03	
18	3.71E-06	3.56E-04	9.37E-04	1.02E-03	9.65E-03	1.51E-02	1.25E-01	2.70E-01	1.17E-01	4.05E-02	
19	2.67E-06	1.11E-04	5.56E-04	1.08E-04	3.25E-03	5.24E-03	2.37E-02	5.18E-01	2.19E-02	2.34E-02	

Franck-Condon-Faktoren der Banden des Übergangs  $A^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma$ 

$X^2\Sigma$		$v''$									
$A^2\Pi_{3/2}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	1.43E-12	1.12E-11	4.26E-11	1.03E-10	1.70E-10	1.93E-10	1.38E-10	6.57E-11	3.99E-11	1.88E-11	
1	1.88E-10	1.34E-09	4.69E-09	1.06E-08	1.66E-08	1.81E-08	1.27E-08	5.96E-09	3.60E-09	1.69E-09	
2	1.24E-08	7.89E-08	2.52E-07	5.25E-07	7.75E-07	8.11E-07	5.54E-07	2.57E-07	1.54E-07	7.24E-08	
3	5.10E-07	2.86E-06	8.18E-06	1.56E-05	2.14E-05	2.13E-05	1.41E-05	6.44E-06	3.84E-06	1.80E-06	
4	1.39E-05	6.66E-05	1.67E-04	2.85E-04	3.59E-04	3.36E-04	2.14E-04	9.63E-05	5.69E-05	2.65E-05	
5	2.50E-04	9.89E-04	2.10E-03	3.13E-03	3.54E-03	3.06E-03	1.86E-03	8.18E-04	4.79E-04	2.22E-04	
6	2.93E-03	9.04E-03	1.55E-02	1.92E-02	1.88E-02	1.46E-02	8.30E-03	3.54E-03	2.04E-03	9.39E-04	
7	2.19E-02	4.77E-02	5.99E-02	5.66E-02	4.42E-02	2.89E-02	1.48E-02	5.99E-03	3.37E-03	1.53E-03	
8	9.98E-02	1.27E-01	9.48E-02	5.34E-02	2.51E-02	1.04E-02	3.75E-03	1.27E-03	6.48E-04	2.79E-04	
9	2.62E-01	1.20E-01	2.00E-02	3.31E-06	4.66E-03	7.65E-03	5.56E-03	2.57E-03	1.53E-03	7.14E-04	
$v'$ 10	3.60E-01	4.08E-04	4.73E-02	6.04E-02	3.89E-02	1.87E-02	7.31E-03	2.56E-03	1.33E-03	5.80E-04	
11	2.15E-01	2.16E-01	8.54E-02	4.56E-03	2.94E-03	8.46E-03	6.68E-03	3.13E-03	1.87E-03	8.75E-04	
12	3.70E-02	3.87E-01	5.51E-02	9.21E-02	4.21E-02	1.25E-02	2.98E-03	7.45E-04	3.18E-04	1.22E-04	
13	2.22E-04	9.23E-02	4.74E-01	2.02E-03	3.78E-02	3.30E-02	1.65E-02	6.37E-03	3.48E-03	1.55E-03	
14	4.60E-05	1.99E-05	1.45E-01	5.15E-01	7.30E-03	3.99E-03	6.35E-03	3.39E-03	2.11E-03	1.00E-03	
15	7.77E-06	9.17E-05	5.85E-04	1.89E-01	5.30E-01	3.05E-02	1.71E-03	7.33E-05	7.00E-07	1.76E-06	
16	1.50E-06	3.93E-05	4.86E-06	3.54E-03	2.35E-01	4.96E-01	5.81E-02	1.18E-02	4.71E-03	1.77E-03	
17	3.52E-07	1.48E-05	2.79E-05	2.86E-04	6.79E-03	3.22E-01	3.35E-01	7.50E-02	3.10E-02	1.19E-02	
18	1.01E-07	5.88E-06	2.08E-05	2.50E-05	1.44E-03	4.53E-03	5.25E-01	7.38E-02	5.10E-02	2.27E-02	
19	3.38E-08	2.44E-06	1.13E-05	1.84E-06	4.02E-04	1.90E-03	1.38E-03	7.51E-01	3.57E-03	7.96E-04	
20	1.22E-08	1.00E-06	5.25E-06	7.97E-08	1.32E-04	6.89E-04	4.17E-04	5.34E-02	8.06E-01	1.79E-02	
21	4.03E-09	3.49E-07	1.93E-06	3.36E-10	4.14E-05	2.27E-04	2.18E-04	1.93E-03	5.71E-02	8.85E-01	



## Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank Herrn Prof. Dieter Zimmermann. Seine Betreuung ermöglichte mir bei der wissenschaftlichen Arbeit die Entfaltung eigener Ideen, bot mir aber auch jederzeit Gelegenheit zu hilfreicher Diskussion. Mit seiner ausdauernden Unterstützung konnte diese Arbeit fertiggestellt werden.

Allen Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des Instituts möchte ich danken, daß sie diese Arbeit in freundschaftlicher Arbeitsatmosphäre begleitet und durch stete Hilfsbereitschaft zum Gelingen beigetragen haben. Dirk Schwarzahns danke ich besonders für die gute Zusammenarbeit beim "Klettern" an der gemeinsam genutzten Molekülstrahlapparatur und das von ihm entwickelte Meßprogramm. Herzlichen Dank auch an Matthias Lau, der durch die Entwicklung einer neuen Meßelektronik und Ofentemperatursteuerung die Durchführung meiner Messungen wesentlich erleichtert hat. Außerdem war er bei Fragen zu seinem Laserdioden-Steuergeräten wie auch bei allen anderen elektronischen Problemen sofort mit Rat und Tat zur Stelle.

Mein besonderer Dank gebührt Marc Schulz für das Interesse an meiner Arbeit und viele wertvolle Anregungen. Die kritische Durchsicht des Manuskripts noch kurz vor Abgabe war höchst selbstlos von ihm und mir äußerst willkommen, der geschriebene Text hingegen hatte diese Hilfe einfach nur bitter nötig (Dieser Satz kein Verb.).

Vielen Dank an Rüdiger Brühl für sein leistungsstarkes Programm Abscissa, mit dem die Meßdatenauswertung nur so eine Freude war. Nahezu alle Diagramme dieser Dissertation sind mit Abscissa erstellt worden.

Frank Röhrbein, Michael Mayer und Gerhard Barfknecht von der Institutswerkstatt danke ich für die rasche Herstellung all der kleinen und großen Halter, Verstellungen und Adapter, insbesondere aber für die konstruktive Mitgestaltung der Teile des Diodenlaserkopfes.

Mein weiterer Dank geht an Cristina Figl von der Universität Hannover für die freundliche Genehmigung der Verwendung zweier ihrer Abbildungen in dieser Arbeit und die Zusendung der entsprechenden PostScript-Dateien.

Nicht zuletzt danke ich insbesondere meiner Freundin Sabrina, meiner Familie und Freunden für die moralische Unterstützung auf dem gesamten Weg und vor allem für Geduld und Verständnis in der Zeit der Niederschrift dieser Dissertation.



## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Markus Braune
Geburtsdatum	1. März 1967
Geburtsort	Berlin
Wohnort	Berlin
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

### Ausbildung und Tätigkeiten

1973 - 1977	Besuch der Michael - Grzimek - Grundschule in Berlin
1977 - 1985	Besuch des Goethe - Gymnasiums in Berlin
1985	Abitur
1986	Industriepraktikum bei der Siemens AG, Werk Berlin
1986 - 1995	Physikstudium an der Technischen Universität Berlin
1991 - 1992	Studentischer Mitarbeiter am Institut für Angewandte Geophysik der Technischen Universität Berlin
1994 - 1995	Diplomarbeit: "Erstellung eines Programms zur Berechnung von Molekülparametern aus experimentellen Daten"
1995 - 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik der Technischen Universität Berlin
2000 - 2001	

