

**Untersuchung zur Realisierung eines durchstimmbaren,
hochpräzisen Frequenzstandards im NIR und zur Erweiterung
des Spektralbereiches mit Hilfe des $^{127}\text{I}_2$ - Moleküls**

Vom Fachbereich Physik der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

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

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Phys. Bernd Bodermann
geboren am 15.08.1966 in Nienburg/W

1998

Referent: Prof. Dr. E. Tiemann

Korreferent: Prof. Dr. K. Danzmann

Tag der Promotion: 27.11.98

Abstract

Bernd Bodermann

Untersuchung zur Realisierung eines durchstimmbaren, hochpräzisen Frequenzstandards im NIR und zur Erweiterung des Spektralbereiches mit Hilfe des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls

Diese Arbeit befaßt sich mit der Realisierung eines hochpräzisen, schrittweise durchstimmbaren Frequenzstandards im nahen infraroten Spektralbereich unter Verwendung des Spektrums des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls als Frequenzreferenz. Desweiteren wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Spektralbereiche untersucht.

Es wurde ein transportabler Aufbau zur Stabilisierung eines mittels optischer Rückkopplung aus einem Fabry-Perot-Interferometer vorstabilisierten Diodenlasersystems realisiert. Zur Langzeit-Stabilisierung werden dopplerfreie Absorptionsübergänge des Jodmoleküls verwendet. Diese werden in kollinearere Sättigungsspektroskopie detektiert. Die Laser werden auf Hyperfeinkomponenten rovibronischer Übergänge des $^{127}\text{I}_2$ B-X Systems mit Hilfe der sogenannten 3f-Technik stabilisiert. Diese Systeme erreichen eine Langzeitstabilität der Laserfrequenz von $\frac{\delta\nu}{\nu} = 5 \cdot 10^{-12}$ (Allan-Standardabweichung) für Mittelungszeiten $\tau = 100$ s.

Zur Kalibrierung von insgesamt 37 Übergängen im Spektralbereich von 778 nm - 816 nm wurden folgende Meßmethoden verwendet: Frequenzvergleich mit der Differenzfrequenz eines Ca-Standards (657 nm) und eines CH_4 -Standards (3,39 μm) bei 816 nm ¹⁾, Frequenzvergleich mit einem Rb 2-Photonenübergang (778 nm) und mit den Rb D-Linien (D1: 795 nm, D2: 780 nm) und durch Wellenlängenvergleich mit einem $^{127}\text{I}_2$ -Standard (633 nm) bzw. einem Ca-Standard (657 nm) ¹⁾. Ergänzend wurden Differenzfrequenzmessungen durch Messung der Beatfrequenz zweier Laser (bis 25 GHz) bzw. durch Anwendung der Vierwellenmischung in Laserdioden (bis 1,2 THz) durchgeführt.

Es werden präzise Formeln zur Interpolation der Hyperfeinstrukturparameter abgeleitet, die eine Vorhersage der Hyperfeinstrukturaufspaltung mit einer Genauigkeit von $\lesssim 30$ kHz in dem Bereich von 530 nm bis 820 nm erlauben.

Auf Basis von präzise gemessenen eigenen und der Literatur entnommenen Übergangsfrequenzen wird der Jodatlas neu kalibriert. Mittels der präzisen Daten, ergänzt um einige Werte aus dem Jodatlas, werden präzise Potentiale für B- und X-Zustand abgeleitet, die eine Vorhersage rovibronischer Übergangsfrequenzen mit einer Genauigkeit von $\lesssim 10$ MHz erlauben. Alternativ zur Potentialdarstellung wird auch eine Beschreibung mittels des Dunham-Formalismus geprüft. Für den in dieser Arbeit überwiegend untersuchten, begrenzten Bereich (778 nm - 816 nm) läßt sich mit letzterem eine Vorhersagegenauigkeit von $\lesssim 100$ kHz erreichen.

¹⁾ in Zusammenarbeit mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig (PTB)

Schlagworte zum Inhalt: Frequenzstandard, $^{127}\text{I}_2$, Molekülparameter

Abstract

Bernd Bodermann

Realization of a tuneable high precision frequency standard in the NIR and investigations of the extension of the spectral range using the $^{127}\text{I}_2$ - molecule

This thesis concerns with the realisation of a high precision frequency standard in the near infrared, which uses the molecular spectrum of $^{127}\text{I}_2$ as a frequency reference, and which is tuneable in steps. The transferability to other spectral ranges is investigated.

A transportable setup for the frequency stabilisation of a diode laser was built up. The short time stability of the diode laser was improved by optical feedback from a Fabry Perot cavity. For absolute and long time stabilization the frequency of the diode laser was stabilized to Doppler free absorption lines of molecular iodine, which are detected by collinear saturation spectroscopy. The laser is stabilized to hyperfine components of rovibronic transitions of the $^{127}\text{I}_2$ B-X system applying the so called 3f-stabilisation technique. These systems provide a frequency stability of $\frac{\delta\nu}{\nu} = 5 \cdot 10^{-12}$ (Allan standard deviation) for averaging times of $\tau = 100$ s.

In total 37 rovibronic transitions were calibrated in the spectral range between 778 nm and 816 nm by use of different methods: - by frequency comparison with the difference frequency of a Ca-standard (657 nm) and a CH_4 -standards (3,39 μm) at 816 nm ¹⁾, - by frequency comparison with a Rb 2-photon transition (778 nm) and with the Rb D-lines (D1: 795 nm, D2: 780 nm), by a wavelength comparison with a $^{127}\text{I}_2$ -wavelength standard (633 nm) respectively a Ca-Standard (657 nm) ¹⁾. Additional measurements of difference frequencies were performed by measurement of the beat frequency of two lasers (up to 25 GHz) and by application of four wave mixing in laser diodes (up to 1,2 THz).

For the hyperfine parameters high precision analytical formulas are derived, which allow a prediction of the hyperfine splitting with an accuracy of better than 30 kHz in the range between 530 nm and 820 nm.

The iodine atlas was recalibrated on the basis of precisely measured data of transition frequencies either of this work or out of literature. Using these precise data, supplemented by data of the iodine atlas, precise potentials for the B- and X-state are derived. These potentials allow a prediction of rovibronic transition frequencies with an accuracy of better than 10 MHz. A description of the transition frequencies using the Dunham formalism is investigated alternatively. For the range between 778 nm and 816 nm, which is mainly examined in this thesis, improved local Dunham parameters are derived, which allow a prediction of transition frequencies with an accuracy of better than 100 kHz in this limited spectral range.

¹⁾ in cooperation with the Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig (PTB)

keywords of the contents: frequency standard, $^{127}\text{I}_2$, molecular parameter

1 Einleitung	1
2 Sekundäre Frequenzstandards	6
2.1 Wozu benötigt man sekundäre Frequenzstandards?	6
2.2 Die Konkurrenz: Möglichkeiten präziser Frequenzmessung	7
2.3 Charakterisierung eines Frequenzstandards	10
3 Jodstabilisierter Diodenlaser	12
3.1 Verwendete Lasersysteme	13
3.2 Erhöhung der Langzeitstabilität	21
3.3 Verbesserung der spektralen Reinheit	26
3.3.1 Longitudinale Nebenmoden	26
3.3.2 Relaxationsoszillationsseitenbänder	27
3.3.3 Modulationsfreier Träger	29
3.4 Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses	30
3.4.1 Polarisationspektroskopie und Frequenzstandards	30
3.4.2 Differenzaufbau	32
3.4.3 Franck-Condon-Pumpen	34
3.4.4 Andere Methoden	35
4 Eignung des Jodmoleküls	37
5 Struktur des Jodmoleküls	48
5.1 Hyperfeinstruktur	48
5.1.1 Effektiver Hyperfein-Hamiltonoperator	49
5.1.2 Quantenzahlabhängigkeit der Hyperfeinparameter	54
5.1.3 Verwendete Nomenklatur der Spektrallinien	61
5.2 Rotations- Vibrationsstruktur	64
6 Absolute Kalibrierungen	69
6.1 Frequenzvergleich	70
6.2 Rubidium	78
6.2.1 Kalibrierung an der Rb D1-Linie	79
6.2.2 Kalibrierung an der Rb D2-Linie	86
6.2.3 Kalibrierung an dem Rb 2-Photonen Übergang	99
6.3 Wellenlängenmessungen	107
7 Differenzfrequenzmessungen	119
7.1 Beatmessungen	119

7.1.1 Hyperfeinstruktur	120
7.1.2 Feinstruktur	122
7.2 Vierwellenmischexperimente	125
8 Interpolation der Hyperfeinstruktur	141
8.1 Auswertung eigener Meßdaten	144
8.1.1 Die Bestimmung der Linienformparameter:	144
8.1.2 Bestimmung der Hyperfeinparameter und lokaler Interpolationsformeln ..	147
8.2 Übersicht über Literaturdaten	165
8.3 Überblick über bisherige Interpolationsformeln für das gesamte B-X System	171
8.4 Überlegungen zu neuen Interpolationsformeln	175
8.4.1 Spin-Rotationswechselwirkung	176
8.4.2 Spin-Spin-Wechselwirkung	191
8.4.3 Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung	198
8.4.4 Genauigkeit der Hyperfeinformeln	204
9 Interpolation der Rotations- Vibrationsstruktur ..	207
9.1 Anpassung der Banden 0-12 bis 0-17	207
9.2 Zusammenstellung präziser Literaturdaten	211
9.3 Analyse der Genauigkeit des Jodatlas	213
9.4 Bestimmung präziser Molekülpotentiale	225
9.5 Bestimmung verbesserter Dunhampparameter	231
10 Diskussion und Zusammenfassung	237
10.1 Zusammenfassung und Diskussion der Einzelergebnisse	237
10.2 Fazit und Vergleich mit der Konkurrenz	250
11 Ausblick	255
Literaturverzeichnis	258
Anhang	268
A1: Literaturdaten für Hyperfeinparameter:	268
A3: Interpolationsformeln zur Bestimmung der Hyperfeinparameter: ...	274
A4: Präzise Übergangsfrequenzen von 127I2	275
A5: „Rezept“ zur Verwendung des Jodatlas	283

1 Einleitung

Von den physikalischen Basiseinheiten ist die Sekunde die genaueste und am besten reproduzierbare. Daher werden häufig Messungen anderer Größen auf eine Frequenzmessung zurückgeführt. So wird beispielsweise die elektrische Spannung über den Josephson-Effekt mit der Messung einer Frequenz verknüpft. Aufgrund der Definition der Vakuumlichtgeschwindigkeit c als Konstante [BIP84] läßt sich die Längeneinheit Meter ebenfalls auf eine Frequenzmessung zurückführen und ist daher prinzipiell mit gleicher Genauigkeit bestimmt. Insbesondere in dem sich rapide entwickelnden Bereich der optischen Kommunikationstechnologie werden stabile und genau bekannte Trägerfrequenzen in den Bereichen der optischen Kommunikationsbänder bei 230 Thz und 196 Thz benötigt. Die erforderliche Genauigkeit und Stabilität dieser Trägerfrequenzen sollte (für Laborstandards) etwa $\frac{\delta\nu}{\nu} = 10^{-9} - 10^{-10}$ erreichen [Kni93].

Die primären Standards für Zeit und Frequenz bilden zur Zeit Cäsium-Atomuhren. Möchte man eine optische Frequenz mit der Mikrowellenfrequenz der Atomuhr von etwa 9,2 GHz vergleichen, so ist hierfür ein großes Frequenzverhältnis von einigen 10000 zu überbrücken. Hierzu sind aufwendige Frequenzketten notwendig. Aus diesem Grunde werden in allen Frequenzbereichen präzise und gut reproduzierbare Transferstandards, sogenannte sekundäre Frequenzstandards, realisiert.

In den letzten Jahren sind im optischen Spektralbereich eine Reihe solcher sekundärer Frequenzstandards realisiert worden. Hierzu wurden Laser auf atomare oder molekulare Übergänge [Qui94, Sch96, Nez93], auf elektronische Übergänge in Ionen [Tam96] oder auch auf kryogene Resonatoren [See97] stabilisiert, wobei die quantenmechanischen Systeme prinzipiell die höhere Langzeitstabilität bieten.

Während jedoch atomare Systeme in der Regel nur wenige zur Stabilisierung geeignete Übergänge verteilt über einen großen Spektralbereich zur Verfügung stellen, bieten Molekülspektren aufgrund der zusätzlichen Freiheitsgrade der Rotation und

Vibration einen dichten Kamm möglicher Referenzlinien, welcher sich nahezu über den ganzen, vom Molekülspektrum abgedeckten Spektralbereich erstreckt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen möglichst vielseitig einsetzbaren, optischen Frequenzstandard zu realisieren. Aus diesem Grunde sollte der Aufbau kompakt, transportabel, leicht handhabbar und kostengünstig sein.

Durch die Verwendung eines weit durchstimmbaren Lasersystems als aktiven Oszillator und der Übergänge eines Moleküls zur Stabilisierung bietet sich prinzipiell die Möglichkeit, in jedem gewünschten Bereich des Molekülspektrums innerhalb des Durchstimmbereiches des Lasersystems einen solchen Frequenzstandard zu realisieren. Nun ist es aufgrund der großen Zahl geeigneter Übergänge eines Moleküls nicht praktikabel, jede mögliche Übergangsfrequenz zu kalibrieren und damit als Referenzfrequenz nutzbar zu machen. Sehr viel sinnvoller erscheint es, die innere Systematik der regelmäßigen Spektren einfacher, relativ ungestörter molekularer Systeme auszunutzen. Hierbei reicht aus, in einem solchen System nur einige wenige Übergänge präzise zu kalibrieren und dann durch einige weitere Messungen diejenigen Molekülparameter genau zu bestimmen, welche die Struktur des Molekülspektrums beschreiben. Mit diesen Molekülparametern lassen sich dann die relativen Frequenzabstände der Linien des Molekülspektrums insbesondere auch zu den kalibrierten Linien berechnen und damit die Übergangsfrequenzen dieser Linien vorhersagen. Als geeignete molekulare Systeme finden sich hier insbesondere kleine symmetrische Moleküle wie etwa homonukleare (z.B.: Te_2 , I_2 , N_2 oder H_2) oder heteronukleare (z.B.: CO , LiH) zweiatomige Moleküle oder auch mehratomige Moleküle hoher Symmetrie (z.B.: CO_2 , C_2H_2 , OsO_4 oder CH_4). So wurden beispielsweise beim Acetylenmolekül $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ und $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ etwa 90 Linien im Bereich von 192,2 THz bis 198,5 THz mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\nu}{\nu} \approx 10^{-9}$ gemessen [Nak96]. Aus diesen Daten konnten für das Isotop $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ 5 Molekülparameter bestimmt und damit die Frequenzen der 36 gemessenen Übergänge dieses Isotops mit vergleichbarer Genauigkeit reproduziert werden.

Das Spektrum des Jodmoleküls $^{127}\text{I}_2$ wird im sichtbaren Spektralbereich und im nahen Infrarot vielfach als Referenzspektrum und zur Laserstabilisierung verwendet.

In dem wohlbekanntem Jodatlas von Gerstenkorn und Luc [GLA78] sind die Frequenzen von etwa 100000 dopplerverbreiterten rovibronischen Übergängen in einem Spektralbereich von etwa 333 THz bis 600 THz verzeichnet und erlauben eine Frequenzkalibrierung mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\nu}{\nu} = 2\text{-}3 \cdot 10^{-7}$. Im Sichtbaren werden vielfach dopplerfreie Hyperfeinkomponenten solcher $^{127}\text{I}_2$ -Übergänge zur Laserstabilisierung verwendet [z.B.:Lin94, Sim95, Glä86], und die Frequenzen dieser Komponenten wurden häufig mit der sehr hohen relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\nu}{\nu} \approx 10^{-10}\text{-}10^{-11}$ bestimmt [z.B.:Jun95, Ace93, Qui94]. In der Tat basieren sechs der neun derzeit vom Comité International des Poids et Mesures (CIPM) empfohlenen Wellenlängenstandards auf jodstabilisierten Lasern [Qui94].

Weiter konnten Gerstenkorn und Luc zeigen, daß es möglich ist, unter Verwendung von nur 46 freien Parametern einen Datensatz von 17800 Jodlinien mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\nu}{\nu} \approx 10^{-7}$ zu beschreiben und damit Referenzlinien für den gesamten Bereich von 333 THz bis 600 THz mit vergleichbarer Genauigkeit vorherzusagen. Für einen eingeschränkten Bereich von 504 THz bis 525 THz konnten Velchev et al. zeigen [Vel98], daß es möglich ist, die Übergangsfrequenzen bestimmter Banden in diesem Bereich mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\nu}{\nu} \approx 4 \cdot 10^{-9}$ unter Verwendung von jeweils fünf freien Parametern pro Bande vorherzusagen.

Die rovibronischen Übergänge des Jodmoleküls zeigen eine ausgeprägte Hyperfeinstruktur. Um ein Genauigkeitsniveau zu erreichen, welches den Jodatlas deutlich übertrifft, ist es notwendig, auch die Molekülparameter, welche die Hyperfeinstrukturaufspaltung beschreiben, genau zu kennen. Die Hyperfeinstruktur des Jodmoleküls ist sehr gut verstanden [Vig78, Eic95]. In den letzten Jahren wurden mehrere empirische Formeln abgeleitet, welche es erlauben, die Hyperfeinparameter für einen weiten Bereich von Rotations- und Vibrationsquantenzahlen vorherzusagen [Ari94, Raz96, Spi88].

Diodenlaser stellen in dem Spektralbereich von 195 THz bis 475 THz eine kostengünstige, kompakte und einfach zu bedienende Strahlungsquelle dar. Sie sind relativ

weit durchstimmbare und lassen sich einfach und mit großer Bandbreite modulieren. Die bei kommerziellen Laserdioden nicht sehr hohe Kohärenz läßt sich mit einfachen Methoden stark verbessern [Oht92].

In dieser Arbeit wurde insbesondere der Bereich von 367 THz bis 385 THz untersucht, da hier leistungsstarke und kostengünstige Diodenlaser zur Verfügung stehen und da es für den nahinfraroten Spektralbereich bisher keine präzisen Messungen gab. Für die Realisierung eines Frequenzstandards ist desweiteren interessant, daß die Verbreiterung der Spektrallinien des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls durch Prädissoziation in diesem Bereich im Gegensatz zum roten Spektralbereich relativ gering ist [Vig81], da die erreichbare Stabilität von der Linienbreite der Referenzlinien abhängig ist.

In den Bereichen der optischen Kommunikationsbänder stehen überwiegend nur schwache molekulare Vibrations-Oberton-Übergänge als Referenzlinien zur Verfügung. Daher wird als Alternative hierzu auch diskutiert, die 2. Harmonische der Trägerfrequenzen auf Referenzsysteme bei 385 THz bzw. 460 THz zu stabilisieren [Kni96], wodurch die Untersuchung der metrologischen Eigenschaften der $^{127}\text{I}_2$ -Übergänge in diesen Bereichen auch für die optische Kommunikationstechnik von hohem Interesse ist.

Die vorliegende Arbeit baut auf den Ergebnissen der Dissertation von Kremser auf [Kre95]. Im Rahmen der Arbeit von Kremser wurden zwei Diodenlasersysteme im nahen IR (um 379 THz) realisiert, welche auf Hyperfeinkomponenten von Übergängen des Jodmoleküls stabilisiert werden konnten. Hiermit wurden die Rauscheigenschaften der Laser und die Frequenzstabilität des Systems charakterisiert. Es zeigte sich, daß mit diesen Systemen ein Stabilitätsniveau von bis zu $\frac{\delta\nu}{\nu} \approx 5 \cdot 10^{-12}$ erreicht wird. Desweiteren wurden systematisch die Einflüsse experimenteller Parameter auf die Linienform und -position untersucht. Schließlich wurden in Kombination mit [Bod94] erste systematische Messungen zur Hyperfeinstruktur in diesem Spektralbereich durchgeführt. Die Abhängigkeit der Hyperfeinparameter vom Moleküldrehimpuls J konnte innerhalb einer Vibrationsbande durch einfache analytische Formeln bereits gut approximiert werden.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit lassen sich in drei Bereiche unterteilen:

1. Verbesserung der Systemeigenschaften und Realisierung eines transportablen Aufbaus.
2. Absolute Kalibrierung einiger Jodlinien in dem zu untersuchenden Bereich
3. Untersuchung der Möglichkeiten und Grenzen der Interpolation der Übergangsfrequenzen unter Verwendung von gemessenen oder interpolierten Molekülparametern. Hierbei sollte zum einen die Möglichkeiten der Interpolation der Übergangsfrequenzen in dem begrenzten, in dieser Arbeit experimentell untersuchten Spektralbereich untersucht, zum anderen aber auch die Übertragbarkeit dieses Konzept auf das gesamte Molekülspektrum (333 THz bis 600 THz) geprüft werden.

2 Sekundäre Frequenzstandards

2.1 Wozu benötigt man sekundäre Frequenzstandards?

Die Messung der Frequenz eines Oszillators erfordert im allgemeinen das Zählen der Oszillationen pro Zeitintervall. Moderne Frequenzzähler erlauben ein direktes Zählen von Frequenzen bis zu etwa 100 GHz. Zur Messung optischer Frequenzen ist es daher prinzipiell erforderlich, diese in mehreren Schritten phasenkohärent in den Mikrowellenbereich herunterzuteilen. Hierzu werden in sogenannten Frequenzketten vielfache Harmonische der Frequenz eines Mikrowellenstandards gebildet [Jen83, Sch96]. Aus technischen Gründen erfolgt die Frequenzkonversion in mehreren Stufen, wobei eine Vielzahl stabiler und leistungsstarker Transferoszillatoren und mehrere verschiedene nichtlineare Mischelemente erforderlich sind. Eine solche Frequenzkette ist zum einen relativ aufwendig und kostenintensiv, zum anderen jedoch speziell zur Messung einer bestimmten Frequenz konzipiert, und daher nicht als universelles Meßinstrument einsetzbar. Aus diesem Grunde wurden im optischen Spektralbereich eine Reihe von stabilen Transferstandards, sogenannte sekundäre Frequenzstandards, realisiert.

Einige wenige dieser Sekundärstandards wurden mit Hilfe einer solchen Frequenzkette kalibriert: Im Infraroten sind dieses auf Übergänge des OsO_4 stabilisierte CO_2 -Laser (CO_2/OsO_4) bei 29 THz [Ace97] und auf Übergänge des Methanmoleküls stabilisierte HeNe-Laser (HeNe/CH_4) bei 88 THz [Wei88]. Im sichtbaren Spektralbereich sind bisher ein Rb-Standard (TiSa/Rb) bei 385 THz [Tou97], ein Ca-Standard (Farbstoff/Ca) bei 456 THz [Sch96] und der Jodstandard (HeNe/I_2) bei 473 THz [Ace93] gemessen. Diese Sekundärstandards erreichen eine relative Genauigkeit von etwa 10^{-11} bis zu einigen 10^{-13} .

Durch Frequenz- oder Wellenlängenvergleich mit diesen Frequenzstandards wurden mehrere weitere optische Sekundärstandards kalibriert (s. z.B. [Qui94] und Referenzen darin).

Die Messung einer optischen Frequenz erfolgt am einfachsten mittels der Methode der Beatfrequenzmessung. Hierbei wird ein Teilstrahl des zu messenden Lasers mit einem Teilstrahl eines sekundären Frequenzstandards auf einer schnellen Photodiode überlagert und die Schwebungsfrequenz (Beatfrequenz) mit einem Frequenzähler gezählt (s. Abbildung 7.1). Aufgrund der Bandbreiten üblicher Detektoren und der Zähler ist diese Methode auf Differenzfrequenzen < 100 GHz eingeschränkt und kann daher aufgrund der sehr limitierten Zahl an geeigneten Referenzstandards nur in wenigen kleinen Bereichen des optischen Spektralbereiches angewandt werden. Die Realisierung eines breiten und dichten Kammes präziser Referenzfrequenzen wäre daher von hohem Interesse, da dadurch diese einfache und hochgenaue Meßmethode universell einsetzbar wäre.

2.2 Die Konkurrenz: Möglichkeiten präziser Frequenzmessung

Um das Spektrum des Jodmoleküls als hochgenaues Referenzspektrum einsetzen zu können, müssen die Molekülparameter sehr präzise bestimmt werden. Hierzu ist es erforderlich, eine größere Zahl an absoluten Übergangsfrequenzen von und Differenzfrequenzen zwischen verschiedenen Jodlinien zu messen. Im Folgenden wird daher ein kurzer Überblick über Methoden der präzisen optischen Frequenzmessung gegeben. Diese Methoden bilden andererseits jedoch Alternativen zu den Zielen dieser Arbeit. Ein Überblick über diese Alternativen wird daher für die Diskussion und die Einordnung der Ergebnisse dieser Arbeit von Bedeutung sein.

a. Frequenzvergleich mit einem Referenzstandard mit ultraschnellen Detektoren:

Mittels ultraschneller Detektoren lassen sich auch deutlich größere Differenzfrequenzen als 100 GHz messen. Kürzlich wurde p-i-n Halbleiterdetektoren mit einer Bandbreite von 370 GHz vorgestellt [Chi97]. Von Jungner et al. wurde mittels einer Schottky-Diode eine Differenzfrequenz von 1,05 THz gemessen [Jun95]. Drullinger et al. demonstrierten die Messung einer Differenzfrequenz von 2,5 THz durch Verwendung einer Metall-Isolator-Metall Diode [Dru83].

Da allerdings die Nachweiselektronik diese Bandbreite nicht bietet, und da die Signale nicht sehr stark sind, muß hier zusätzlich noch eine leistungsstarke stabile Mikrowellen- oder FIR-Strahlung bekannter Frequenz eingestrahlt werden. Durch nichtlineare Wechselwirkung (Harmonischen- und Differenzfrequenzbildung) im Detektor wird auf diese Weise die Beatfrequenz in den für Mikrowellenzähler zugänglichen Bereich konvertiert.

b. Nichtlineare Methoden der Frequenzkonversion:

Durch Frequenzverdopplung, Differenzfrequenzerzeugung oder Frequenzmischung lassen sich die Frequenzen bestehender Standards in andere Bereiche konvertieren [Nak97, Tou96]. Durch Kombination verschiedener Frequenzstandards können so eine Vielzahl weiterer Frequenzreferenzen erzeugt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde beispielsweise durch Differenzfrequenzerzeugung eine Referenzfrequenz bei 815 nm gewonnen, die zur Kalibrierung von Übergängen im Jodmolekül verwendet werden konnte (s. Kapitel 6.1).

Eine weitere nichtlineare Methode zur Messung von Frequenzdifferenzen bis in den THz-Bereich bietet die Anwendung der Vierwellenmischung in Laserdioden [Koc92]. Die Methode und eine Anwendung werden in Kapitel 7.2 vorgestellt.

c. Optische Frequenzteilerstufen:

Basiselement der von Telle et al. [Tel90] vorgeschlagenen Frequenzteilerstufen ist die phasenstarre Teilung eines Frequenzintervalls. Durch eine Kombination aus Summenfrequenzbildung und Frequenzverdopplung läßt sich eine solche Teilung für Frequenzintervalle von einigen 100 THz erreichen [Wyn92]. Eine kostengünstige Alternative hierfür bietet die Anwendung der Vierwellenmischung in Laserdioden, die jedoch auf Intervallbreiten von etwa 3 THz beschränkt ist [Koc92]. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Intervallhalbierungen läßt sich eine gegebene Frequenzdifferenz in den für Mikrowellenzähler zugänglichen Bereich konvertieren.

Eine interessante Alternative bieten hier auch optisch parametrische Oszillatoren [Ike96, Alt98]. Diese erlauben nicht nur eine exakte Halbierung einer Frequenz

(der Pumpfrequenz), sondern auch eine asymmetrische Teilung im Verhältnis 3:2:1 (Pump:Signal:Idler-Frequenz) [Zhe96].

d. Optische Frequenzzähler:

Von Shimoda wurden verschiedene Ansätze zur Realisierung optischer Frequenzzähler unter Verwendung nichtlinearer optischer Komponenten und Verstärker vorgeschlagen [Shi96]. Diese basieren im Prinzip auf dem Hintereinanderschalten mehrerer Frequenzteilerstufen. Die Kosten und der experimentelle Aufwand dieser Vorschläge sind jedoch nicht wesentlich weniger als bei der Realisierung einer klassischen Frequenzkette

e. Optischer Kammgenerator:

Dieser besteht aus einem elektrooptischem Modulator EOM, welcher in einen optischen Resonator eingebracht wird. [Kou93, Kou94] Ist die Modulationsfrequenz des EOM ein ganzzahliges Vielfaches des freien Spektralbereiches des optischen Resonators, so werden die erzeugten Modulationsseitenbänder resonant verstärkt. Es bildet sich ein Kamm an Modulationsseitenbändern aus, der eine Breite von bis zu 6 THz erreicht [Nak96]. Innerhalb dieser Bandbreite können mit einem solchen Aufbau nahezu beliebige Frequenzdifferenzen phasenstarr gemessen werden.

f. Interferometrische Methoden:

Eine Alternative zu präzisen Frequenzmessungen können, je nach Anwendung, auch interferometrische Methoden sein. Diese sind zwar in der Regel deutlich ungenauer, weisen jedoch eine große Detektionsbandbreite auf und sind oftmals experimentell einfach zu realisieren. Übersichten über verschiedene Methoden der Wellenlängenmessung finden sich in [Hal77, Dem91]. In hochpräzisen Wellenlängenvergleichen lassen sich relative Genauigkeiten von 10^{-10} bis einige 10^{-11} erreichen [Bar84, Bön83]. Ein Beispiel hierfür wird in Kapitel 6.3 beschrieben.

2.3 Charakterisierung eines Frequenzstandards

In diesem Abschnitt werden die Begriffe vorgestellt, die zur Charakterisierung eines Frequenzstandards verwendet werden:

a. Stabilität:

Eine Folge von N Messungen einer bestimmten Oszillatorfrequenz in einem bestimmten Aufbau, gemessen im Vergleich mit einem Referenzoszillator, dessen Frequenz als zeitlich konstant angenommen wird, ist Fluktuationen unterworfen. Die Standardabweichung einer solchen Meßreihe wird die Stabilität eines Oszillators bzw. Frequenzstandards genannt [Bee65].

Von Allan [All66] und Barnes [Bar71] wurden physikalische Meßgrößen angegeben, die zur qualitativen Beschreibung der Frequenzstabilität geeignet sind. Ausführliche Diskussionen dieser Größen finden sich außerdem in [Kre95, Oht92].

Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Charakterisierung der Frequenzstabilität die von Allan [All66] vorgeschlagene Zwei-Proben-Varianz der Frequenzfluktuationen (normierte Allan-Varianz) verwendet. Diese ist definiert durch:

$$\sigma_y^2(\tau, m) = \frac{1}{2(m-1)} \sum_{i=1}^{m-1} (\bar{y}_{i+1} - \bar{y}_i)^2 \quad (2.1)$$

(für eine endliche Anzahl Messungen m und für eine Messung der Frequenzfluktuationen ohne Totzeit). Hierbei ist

$$\bar{y}_i = \frac{1}{2\pi \cdot \nu_0} \frac{1}{\tau} \sum_{\bar{t}_i+k=0}^{\bar{t}_i+k=\tau} \bar{v}_k, \quad (2.2)$$

wobei \bar{v}_k die momentane Frequenzabweichung des Oszillators, gemittelt über das kleinste zeitliche Meßintervall (in der Praxis die Zeitkonstante des Frequenzzählers), ν_0 die Oszillatorfrequenz und τ die Meßdauer bezeichnen. Der Index i

beschreibt die einzelnen Meßzyklen. Trägt man die Allan-Varianz über der Mittelungszeit τ auf, so lassen sich aus der Steigung des Verlaufes Rückschlüsse auf den in einem Frequenzbereich dominanten Rauschprozess gewinnen [Kre95, Bar71]. In der Praxis wird häufig die Wurzel aus der Allan-Varianz, die sogenannte Allan-Standardabweichung, angegeben.

b. Reproduzierbarkeit:

Eine Sequenz von Vergleichen der Frequenz eines Oszillators, welche jeweils unabhängig neu eingestellt wurde, mit einem geeigneten Referenzstandard, dessen Frequenz als zeitlich konstant angenommen wird, wird ebenfalls fluktuieren. Die Standardabweichung der Meßreihe wird Reproduzierbarkeit genannt [Bee65]. Man kann hierbei unterscheiden zwischen der Reproduzierbarkeit eines bestimmten Aufbaus, welcher mehrfach neu justiert wird (resetability) und der Reproduzierbarkeit bei der Verwendung verschiedener gleichartiger Aufbauten.

c. Genauigkeit:

Die Genauigkeit gibt an, mit welcher statistischen Unsicherheit eine Referenzfrequenz bekannt ist. Hierbei läßt sich unterscheiden zwischen der Genauigkeit einer atomaren oder molekularen Übergangsfrequenz, welche von systematischen, externen, frequenzändernden Effekten (wie etwa Druckverschiebung, Doppler-Effekt, ...) befreit ist, und der Genauigkeit, mit der ein Frequenzstandard unter definierten experimentellen Bedingungen einen bestimmten Wert annimmt. Letztere wird im Rahmen dieser Arbeit durchgehend verwendet in Übereinstimmung mit der *Mise en Pratique of the Definition of the Metre (1992)* [Qui94].

3 Jodstabilisierter Diodenlaser

Das zur Realisierung des „durchstimmbaren“ sekundären Frequenzstandards erforderliche Lasersystem sollte kompakt, kostengünstig, zuverlässig, leicht handhabbar und über größere Bereiche abstimmbare sein. Andererseits bedingen die Anforderungen an einen sehr stabilen und genauen Frequenzstandard ein hohes Maß an Kohärenz und ein geringes Maß an Intensitätsrauschen der verwendeten Laserstrahlung. Aufgrund dieser Anforderungen und im Hinblick auch auf den in dieser Arbeit experimentell untersuchten Spektralbereiches um 790 nm bietet sich die Verwendung von Laserdioden als Strahlungsquellen an. Allerdings sind die Kohärenzeigenschaften kommerziell erhältlicher Laserdioden für diese Anwendung noch unzureichend. Außerdem lassen sie sich in der Regel nicht echt kontinuierlich über das gesamte Verstärkungsprofil abstimmen, sondern zeigen Modensprünge [Wie91, Bod94]. Die in dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Erhöhung der Kurzzeitstabilität (Linienbreite) des Lasers und zur Verbesserung des Durchstimmverhaltens werden in Abschnitt 3.1 vorgestellt. In Abschnitt 3.2 folgt dann die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Stabilisierung der Lasersysteme auf dopplerfreie Hyperfeinübergänge des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls.

Für viele Anwendungen eines sekundären Frequenzstandards ist eine hohe spektrale Reinheit des Laserfeldes erforderlich, was bedeutet, daß der Laser möglichst in einer Mode (monomode) und auf einer Trägerfrequenz oszilliert und etwaige Nebenmoden sowie Amplituden- (AM) oder Frequenzmodulationsseitenbänder (FM) möglichst vollständig unterdrückt sind. Aus diesem Grunde wurden Untersuchungen zur spektralen Reinheit der verwendeten Lasersysteme durchgeführt. Die Ergebnisse und Methoden zur Verbesserung der spektralen Reinheit werden in Abschnitt 3.3 diskutiert.

Aufgrund der geringen Besetzung der Grundzustands-Vibrationsniveaus der im Rahmen dieser Arbeit geprobten Übergänge des Jodmoleküls sind die im NIR detektierten Absorptionssignale typischerweise wesentlich schwächer als etwa im grünen Spektralbereich. Daher ist es sehr sinnvoll, über empfindlichere Nachweismethoden

nachzudenken. Erste Ergebnisse zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses und weitere Möglichkeiten werden in Abschnitt 3.4 diskutiert.

3.1 Verwendete Lasersysteme

Die Linienbreite $\Delta\nu$ von Laserdioden wird durch die modifizierte Schawlow-Townes-Formel [Hen82] wiedergegeben:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{ST} \cdot (1 + \alpha^2) = \frac{\hbar \cdot \nu}{8\pi P} \cdot \frac{\ln(r) \cdot [\ln(r) - \alpha_{LD} \cdot L_{LD}]}{\tau_{Ph}^2} \cdot N_{sp} (1 + \alpha^2) \quad (3.1)$$

$\Delta\nu$ bezeichnet hierbei die Schawlow-Townes Linienbreite, \hbar ist das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Laserfrequenz, P bezeichnet die Laserleistung, r ist die Gesamtreflektivität des Laserresonators. Die Verluste im Laserresonator werden durch das Produkt aus dem Absorptionsparameter α_{LD} und der Länge des Laserchips L_D beschrieben. N_{sp} bezeichnet das Verhältnis von spontaner zu induzierter Emissionsrate und τ_{ph} ist die Photonenlebensdauer im Laserresonator. Über die Ladungsträgerdichten in den Valenz- und Leitungsbändern der Laserdiode sind der Brechungsindex und die Verstärkung des aktiven Mediums gekoppelt. Aufgrund dieser Kopplung führen Amplitudenfluktuationen zu Phasenfluktuationen des Laserfeldes, woraus eine Verbreiterung der Laserlinienbreite um einen Faktor $1 + \alpha^2$ resultiert [Hen82]. Aufgrund der sehr hohen Kleinsignalverstärkung von Laserdioden [Pet91] werden die Resonatoren, welche in der Regel nur aus dem Laserchip selber bestehen, mit einer sehr geringen Finesse in der Größenordnung von 2-5 ausgelegt. Die daraus resultierende geringe Photonenlebensdauer τ_{ph} führt zu relativ großen Schawlow-Townes-Linienbreiten, welche für die in dieser Arbeit verwendeten GaAlAs-Laserdioden in der Größenordnung von 10 MHz liegt.

Eine Reduktion der Linienbreite läßt sich durch eine Vergrößerung der Photonenlebensdauer τ_{ph} erreichen. Dieses kann durch eine Vergrößerung des Laserresonators

(extended cavity diode laser XCDL mit entspiegelter Austrittsfläche der Laserdiode oder external cavity diode laser ECDL ohne Entspiegelung) [Ric95, Kan95, Sim93] oder durch die Kopplung des Laserresonators an einen zweiten Resonator höherer Finesse realisiert werden. Diese Kopplung kann entweder über eine schnelle elektronische Rückkopplung (negative electronic feedback NEF) [Pet91, Oht90] oder über optische Rückkopplung (Hollberg-Aufbau) [Li89, Dah87] erfolgen. Die XCDL und ECDL-Systeme zeichnen sich durch einen größeren Durchstimmbereich aus [Wie91, Ric95, Sim93, Har91, Lab85, Mak93]. Es wurde gezeigt, daß sich hiermit kontinuierliche Durchstimmbereiche von bis zu 40 nm bei einer Zentralwellenlänge von 820 nm erzielen lassen [Wan96]. Mit NEF oder Hollberg-Systemen läßt sich jedoch typischerweise eine höhere Frequenzstabilität und kleinere Linienbreiten erreichen. So erreichen nach Hollberg stabilisierte Laser Linienbreiten von einigen 10 kHz [Dah87, Kre94]. Mit NEF-Systemen wurden sogar Linienbreiten < 1 kHz erreicht [Oht90].

1. Diodenlasersystem im Hollberg-Aufbau („Hollberg-Laser“)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Regel Hollberg-Aufbauten als Lasersysteme verwendet, da diese ein hohes Maß an Rauschunterdrückung bei relativ einfachem Aufbau ermöglichen. Die verwendeten Lasersysteme wurden im Rahmen der Doktorarbeit von Kremser entwickelt und aufgebaut [Kre95]. Aufbau, Funktionsweise und die Eigenschaften der Systeme sind dort im Detail beschrieben. Daher wird dieses Lasersystem hier nur kurz beschrieben und die wichtigsten Systemparameter zusammengestellt.

Der Aufbau des Lasersystems ist in Abbildung 3.1 skizziert. Das aus der Laserdiode LD stark divergent emittierte Licht wird mittels einer Gradienten-Index-Linse GL kollimiert. Am Strahlteiler ST wird ein Teilstrahl ausgekoppelt und über den Spiegel S in ein konfokales Fabry-Perot-Interferometer FPI in der in der Abbildung 3.1 gezeigten V-förmigen Geometrie eingekoppelt. Diese Anordnung bewirkt, daß nur, wenn Laser und FPI in Resonanz sind, die spektral schmale Airyfunktion des Interferometers in die Laserdiode zurückkoppelt, nicht aber das an dem FPI reflektierte

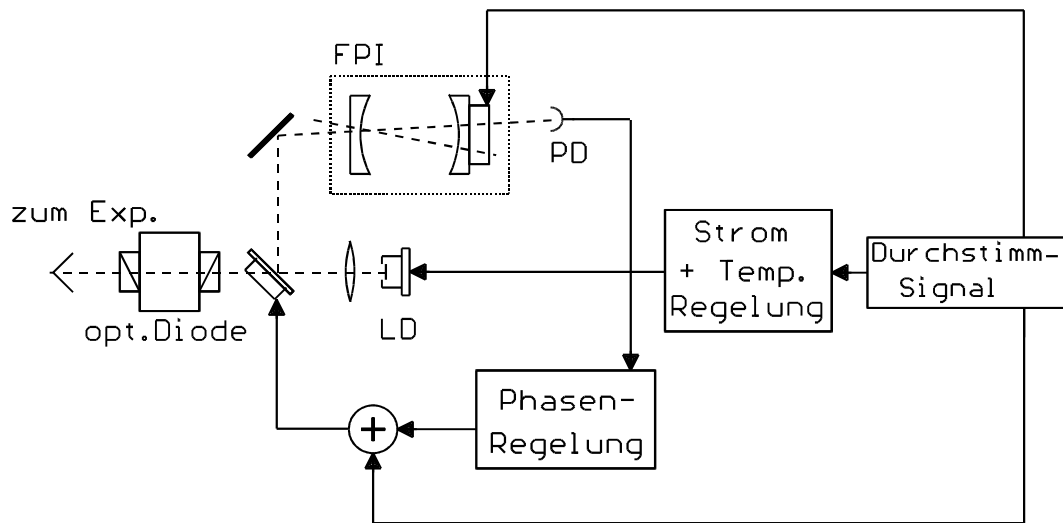


Abbildung 3.1: Lasersystem im Hollberg-Aufbau; opt. Diode: Faraday-Isolator; FPI: Fabry-Perot-Interferometer; LD: Laserdiode; PD: Photodiode

Licht. Das verwendete FPI besitzt bei einer Resonatorlänge von 75 cm einen Modenabstand von etwa 1 GHz und eine Finesse von $F = 25$. Das Verhältnis von rückgekoppelter Leistung P_R und Ausgangsleistung P_0 definiert die Rückkoppel­effizienz β^* . Stimmt man die Laserfrequenz gegenüber den Resonator­moden durch, so bezeichnet man den Bereich, in dem der Laser auf die Resonanzfrequenz einer Mode lockt, als den Ankoppelbereich. Mit experimentellen Werten $\beta^* = \frac{P_R}{P_0} \approx 8 \cdot 10^{-4}$ beträgt der Ankoppelbereich etwa 500 MHz. Eine effiziente Ankopplung des Lasers an das FPI ist nur bei richtiger Phasenlage des rückgekoppelten Lichtes möglich. Aus diesem Grund ist der Spiegel S auf einem Piezoelement montiert, womit die Rückkoppel­phase eingestellt werden kann. Eine Regelschleife sorgt dafür, daß die Rückkoppel­phase während des Betriebes optimiert bleibt.

Zur Messung der spektralen Linienbreiten der verwendeten Lasersysteme wurde aus zwei identischen, aber unabhängigen Systemen je eine Laserstrahl auf einer schnellen Photodiode überlagert und das resultierende Beatspektrum (Schwebungsfrequenzspektrum) mit Hilfe eines Spektrumanalysators aufgenommen. Bei der Analyse des Beatspektrums spielt neben der verwendeten Auflösungsbandbreite des Spektrumanalysators auch die Aufnahmegeschwindigkeit eine große Rolle. Beträgt

Experimentelle Parameter der verwendeten Lasersysteme		
System	Hollberg-Aufbau	Littrow-Aufbau
verwendete Laserdioden	Sharp LTO24/LTO16 Hitachi HL7851G SDL 5311-G1	Sharp LTO24/LTO016 Hitachi HL 7851 SDL 5311-G1
Zentralwellenlängen	780-815 nm	780-815 nm
Ausgangsleistungen	30-100 mW	24-80 mW
spektrale Linienbreite (3dB)	40 kHz ($\tau = 10\text{ms}$)	500 kHz ($\tau = 10\text{ms}$) < 100 kHz ($\tau = 0,1\text{ms}$)
kontinuierlicher Durchstimmbereich	6 GHz	40 GHz
Gesamtdurchstimmbereich	9-13 nm	15-20 nm
davon tatsächlich erreichbar	$\leq 30\%$ (Sharp) 100 % (Hitachi,SDL)	100% (alle Typen)
Stabilität des Locks	0,5 bis > 12 h	0,5 bis > 12 h

Tabelle 3.1: experimentelle Parameter der verwendeten Lasersysteme;
 τ : Scanzeit des Spektrumanalysators

die 3 dB-Halbwertsbreite des Beatspektrums $\delta\nu_{\text{beat}}$, so lassen sich bei einer Scanzeit von $\tau = 0,1$ ms Rauschbeiträge mit Fourierfrequenzen kleiner 10 kHz nicht erkennen.

τ entspricht daher einer effektiven Mittelungszeit. Aus dem Beatspektrum zweier Hollberg-Laser konnte die spektrale 3 dB-Linienbreite dieser Systeme bestimmt werden zu 40 kHz (bei $\tau \leq 10\text{ms}$). Zur Verbesserung der passiven Langzeitstabilität der Laserfrequenz sind sowohl das FPI als auch die Laserdiode auf $\pm 0,01$ K temperaturstabilisiert.

Für eine Feinabstimmung der Laserfrequenz wird über die Steuerspannung die Länge des FPI und damit seine Resonanzfrequenz über ein Piezoelement und einen Hochspannungsverstärker verstimmt. Zur Vergrößerung des kontinuierlichen Durchstimmereiches werden hierbei die Rückkoppelphase und der Diodenstrom synchron mitverstimmt. Über die Temperatur der Laserdiode läßt sich die Laserfrequenz über größere Bereiche diskontinuierlich durchstimmen. Bei einer Variation der Temperatur von 0° bis 50° läßt sich die Laserfrequenz damit über einen Bereich von etwa 10 nm abstimmen. Die Laserfrequenz kann entweder direkt über den Diodenstrom oder über eine Änderung der Länge des FPI moduliert werden. Die Modulation über den Diodenstrom erlaubt hohe Modulationsfrequenzen bis etwa 1,5 GHz, während die Modulation über das FPI-Piezoelement nur Modulationsfrequenzen bis etwa

20 kHz zuläßt. Letztere hat allerdings den Vorteil, daß durch die Frequenzmodulation (FM) kaum ungewollte Amplitudenmodulation (AM) des Laserlichtes induziert wird. Außerdem ist die Modulierbarkeit über den Diodenstrom aufgrund des optischen Locks im Bereich niedriger Frequenzen $f < 100$ kHz, für den kommerzielle Lock-in Technik zur Verfügung steht, stark reduziert. Für die Stabilisierung auf molekulare oder atomare Übergänge wird daher die Laserfrequenz über das FPI-Piezoelement moduliert. Das resultierende Signal zur Langzeitstabilisierung (vergleiche Abschnitt 3.2) wird über die Steuerspannung synchron dem Diodenstrom, dem FPI-Piezoelement und dem Phasen-Piezoelement zugeführt. Eine optische Diode (Faraday-Isolator) mit einer Isolation von 60 dB sorgt für eine Unterdrückung ungewollter optischer Rückkopplung aus dem Experiment. Die wichtigsten Systemparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Sowohl der kontinuierliche Durchstimmbereich als auch die Langzeitstabilität des Hollberg-Locks sind begrenzt durch den Hub des Phasen-Piezoelementes. Da die optische Weglänge zwischen Laserdiode und Hollberg-FPI im verwendeten Aufbau nicht temperaturstabilisiert ist, wirken sich Schwankungen der Raumtemperatur negativ auf die Stabilität des Systems aus. Eine Stabilisierung dieser Weglänge wäre daher eine sinnvolle Verbesserungsmöglichkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Laserdioden verschiedener Hersteller in den Hollberg-Systemen eingesetzt. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede in der Eignung der verschiedenen Typen. Mit den Laserdioden der Firmen Sharp, Hitachi und SDL lassen sich stabile Systeme realisieren. Die Dioden der Firma Sharp lassen sich nur auf bestimmten Longitudinalmoden betreiben, so daß aufgrund der für Laserdioden typischen Modensprünge [Wit91, Chi93, Bod94] nur etwa 30 % des gesamten, über die Temperaturverstimmung erreichbaren Wellenlängenbereiches für Messungen zur Verfügung steht. Bei den verwendeten Laserdioden der Firmen Hitachi und SDL hingegen lassen sich durch optische Rückkopplung Sprünge auf benachbarte Longitudinalmoden induzieren, indem beispielsweise zwischen Laserdiode und optischer Diode ein zusätzlicher Strahlteiler derart in den Strahlengang gehalten wird, das ein Reflex des Strahlteilers in die Laserdiode zurückreflektiert wird. Die in dieser Arbeit verwendeten Laserdioden dieser Hersteller arbeiteten stabil auf einer auf diese Weise erreichten Mode und ließen sich (freilaufend, d.h. ohne den

Hollberg-Lock) über die Temperatur über einen Bereich von etwa 100 bis 200 GHz modensprungfrei abstimmen. Da der freie Spektralbereich dieser Laserdioden in der Größenordnung von 100 GHz liegt, läßt sich auf diese Weise jede gewünschte Emissionswellenlänge innerhalb des über die Temperaturverstimmung erreichbaren Intervalls von etwa 10 nm erreichen. In den Hollberg-Systemen und in den unten beschriebenen Littrow-Systemen wurden auch Laserdioden der Firma Philips vom Typ CQL 7840/D ausprobiert. Diese koppelten jedoch sehr schlecht an den jeweiligen externen Resonator und zeigten ein sehr ungünstiges Durchstimmverhalten und konnten daher in den Experimenten nicht sinnvoll eingesetzt werden.

2. Lasersystem in Littrow-Anordnung („Gitterlaser“)

Für viele Anwendungen wäre es wünschenswert, Lasersysteme zu verwenden, welche sich kontinuierlich über einen großen Bereich durchstimmen lassen. Aus diesem Grund wurde alternativ zum Hollberg-Aufbau ein ECDL-System in Littrow-Konfiguration realisiert [Ric95, Lab85]. Das Prinzip wird anhand der Abbildung 3.2 sehr qualitativ erläutert. Ausführliche und quantitative Diskussion der Funktionsweise von ECDL finden sich z.B. in [Ito80, Sai82, Hje87, Asa93]. Der aus der Laserdiode emittierte Strahl wird hierbei auf einen frequenzselektiven Reflektor geschickt, welcher meistens durch ein Beugungsgitter realisiert wird. Das Beugungsgitter wird so justiert, daß die -1. Beugungsordnung in die Laserdiode zurückkoppelt.

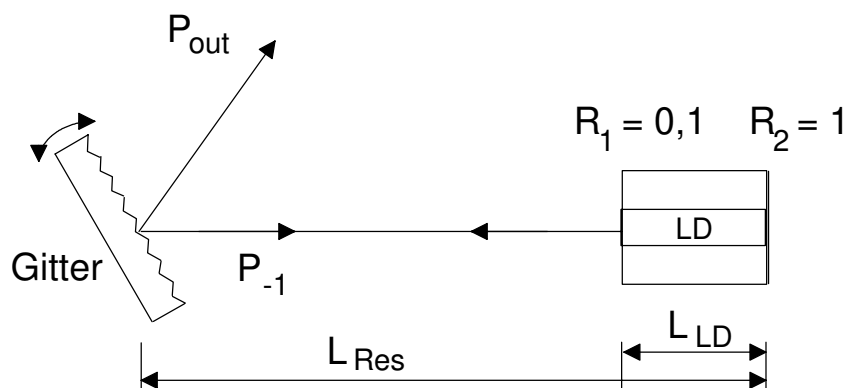


Abbildung 3.2 Schematischer Aufbau eines ECDL: R_1, R_2 : typische Reflektivitäten der vorderen und hinteren Endflächen des Laserchips; LD: Laserdiode; L_{LD} : Länge des Laserchips; L_{Res} : Länge des externen Resonators; P_{out} : ausgekoppelte Leistung; P_{-1} : in die -1. Ordnung gebeugte Leistung.

Dadurch bilden das Gitter und die hintere Endfläche des Laserchips einen externen Resonator der Länge L_{Res} . Wird die Beugungseffizienz des Gitters $\beta = P_{-1}/P_{\text{out}}$ so gewählt, daß sie sehr viel größer ist als die Reflektivität R_1 der vorderen Endfläche des Laserchips, $\beta \gg R_1$, so dominiert der externe Resonator gegenüber dem vom Laserchip gebildeten Resonator. Die Laserfrequenz wird nun durch den externen Resonator bestimmt. Die Frequenzselektivität des Gitters erlaubt die Selektion einer Longitudinalmode des externen Resonators. Der Laserchip bildet ein resonatorinternes Etalon und kann zur Verbesserung der Modenselektion benutzt werden, indem durch kleine Variationen von Strom oder Temperatur der Laserdiode die Unterdrückung ungewollter Nebenmoden optimiert wird. Die Frequenz läßt sich durch verkippen des Gitters grob und durch ändern der Resonatorlänge fein verstimmen. Nach Gleichung 3.1 ist die Schawlow-Townes Linienbreite wegen $\tau_{\text{Ph}} = 2 \cdot L_{\text{Res}} \cdot v_g$ (v_g ist die Gruppengeschwindigkeit des Lichtes) näherungsweise proportional $\frac{1}{L_{\text{Res}}}$. Da die optische Weglänge im Laserchip $n_{\text{LD}} \cdot L_{\text{LD}}$ typischerweise in der Größenordnung von 1 mm liegt [Sha88], erreicht man mit einem externen Resonator der Länge $L_{\text{Res}} \gtrsim 30$ mm eine Reduktion der Schawlow-Townes Linienbreite von drei Größenordnungen. Bei ECDL dominieren jedoch üblicherweise technische Rauschquellen, so daß je nach der mechanischen Stabilität des Aufbau Linienbreiten von 0,1 bis 1 MHz erreicht werden [Ric95, Mak93].

Den in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau zeigt Abbildung 3.3. Als Reflektor wird ein holographisches Gitter der Firma Zeis (1800 l/mm) verwendet, welches in einem Abstand von etwa 40 mm zur Laserdiode montiert ist. Der am Gitter in die 0. Gitterordnung reflektierte Anteil dient zur Auskopplung des Laserlichtes. Da für die meisten in dieser Arbeit vorgestellten Experimente eine möglichst hohe Laserleistung notwendig war, wurde ein Gitter mit einer relativ geringen Beugungseffizienz von 20% für die -1. Ordnung (Polarisations des Laserlichtes parallel zu den Gitterstrichen) verwendet. Dadurch standen 80% der Leistung für das Experiment zur Verfügung. Das Gitter läßt sich mit Hilfe der Mikrometerschraube oder über ein Piezoelement verkippen und damit die Wellenlänge des Lasers verstimmen. Mit der Mikrometerschraube läßt sich die Wellenlänge grob über mehrere nm (diskontinuierlich) und mit dem Piezoelement fein über bis zu 40 GHz

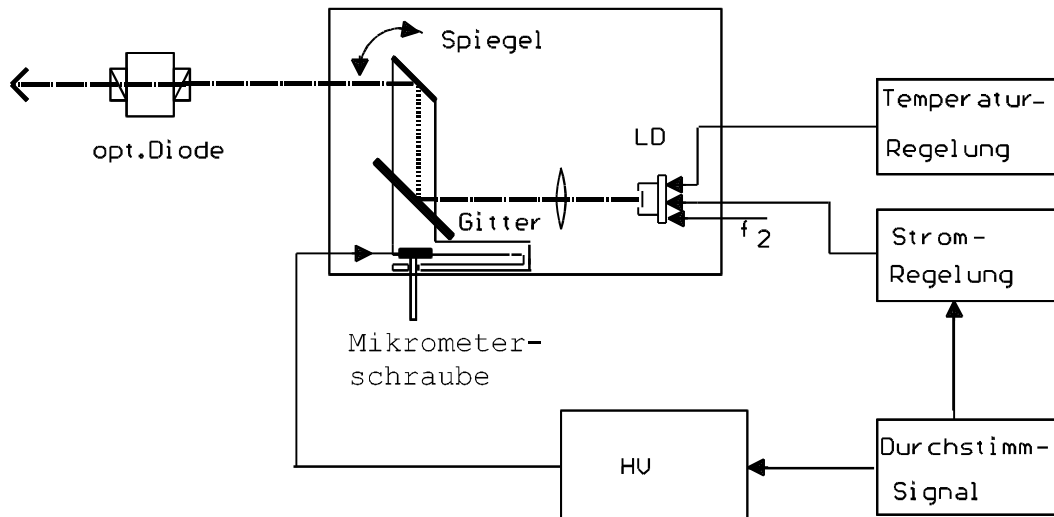


Abbildung 3.3 : Lasersystem im Littrow-Aufbau

(kontinuierlich) verstimmen. Der Durchstimmbereich läßt sich vergrößern durch Variation der Temperatur der Laserdiode. In der Praxis wird die Wellenlänge der freilaufenden (d.h. nicht an den externen Resonator koppelnden) Laserdiode über die Temperatur möglichst nahe der gewünschten Wellenlänge eingestellt. Dann wird die Ankopplung des externen Resonators justiert und der Laser durch drehen an der Mikrometerschraube auf die gewünschte Wellenlänge gebracht.

Das Piezoelement kann zum Scannen oder zur Stabilisierung des Lasers verwendet werden. Ein Verkippen des ausgekoppelten Strahles beim Durchstimmen des Lasers wird durch einen parallel zum Gitter am Gitterarm angebrachten Spiegel kompensiert. Der Laserstrahl zeigt auf diese Weise beim Durchstimmen des Lasers nur noch einen kleinen und in der Regel vernachlässigbaren Versatz.

Aus dem Beatspektrum zwischen einem Hollberg-Laser und einem Gitterlaser wurde die spektrale 3 dB-Linienbreite des Gitterlaser zu 500(100) kHz ($\tau = 10$ ms) bestimmt. Diese Breite resultiert aus einem starken niederfrequenten Jitter der Laserfrequenz, welcher vermutlich durch technisches Rauschen (Vibrationen des externen Resonators) verursacht wird. Auf einer Zeitskala von $\tau = 0,1$ ms ist ein spektral schmales Profil mit einer 3 dB Halbwertsbreite < 100 kHz zu erkennen, welches in etwa der erwarteten Schawlow-Townes Linienbreite entspricht.

Für die Stabilisierung auf molekulare oder atomare Übergänge wurden im Rahmen dieser Arbeit FM-Techniken verwendet (vergleiche Abschnitt 3.2). Hierbei wird die Laserfrequenz moduliert mit einer Frequenz von einigen kHz. Da das Piezoelement in dem vorgestellten Aufbau den gesamten Gitterarm bewegen muß, lassen sich durch Modulation der Piezospaltung keine Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich realisieren. Daher müssen diese Systeme zur Langzeitstabilisierung derzeit noch über den Diodenstrom moduliert werden, was zu ungewollten Amplitudenmodulation führt. Dieses Problem läßt sich jedoch beheben, wenn zwischen Gitter und Gitterarm ein zusätzlicher dünner Scheibenpiezo angebracht wird. In einem Versuchsaufbau konnte gezeigt werden, daß sich hiermit Modulationsfrequenzen von einigen kHz realisieren lassen.

3.2 Erhöhung der Langzeitstabilität

Zur Erhöhung der Langzeitstabilität können die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Lasersysteme auf Übergänge des Jodmoleküls (oder atomare Übergänge, s. Kapitel 6) stabilisiert werden. Zur Reduktion der Dopplerbreite der Übergänge wurden in dieser Arbeit (mit einer Ausnahme s. Kapitel 6.2.3) kollineare Sättigungsspektroskopie [Kre94, Bod94, Kre95] verwendet. Die Anwendung der Methode der Frequenzmodulationsspektroskopie erlaubt eine Verbesserung der Empfindlichkeit der Detektion und die Erzeugung geeigneter Diskriminatorkurven für die Frequenzstabilisierung. Diese Methoden und die hierzu verwendeten experimentellen Aufbauten wurden im Detail in [Bod94, Kre95] diskutiert. An dieser Stelle wird daher der experimentelle Aufbau nur kurz beschrieben und die wichtigsten Eigenschaften der Stabilisierung werden zusammengestellt. Dieser Aufbau bildet in gewisser Weise eine modulare Grundeinheit der in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellten Experimente.

Nach Kapitel 2.1 sind für eine effiziente Frequenzstabilisierung spektral schmale Strukturen als Frequenzdiskriminatoren notwendig. Um die Hyperfeinstruktur des Jodmoleküls auflösen zu können, müssen daher dopplerreduzierende Methoden

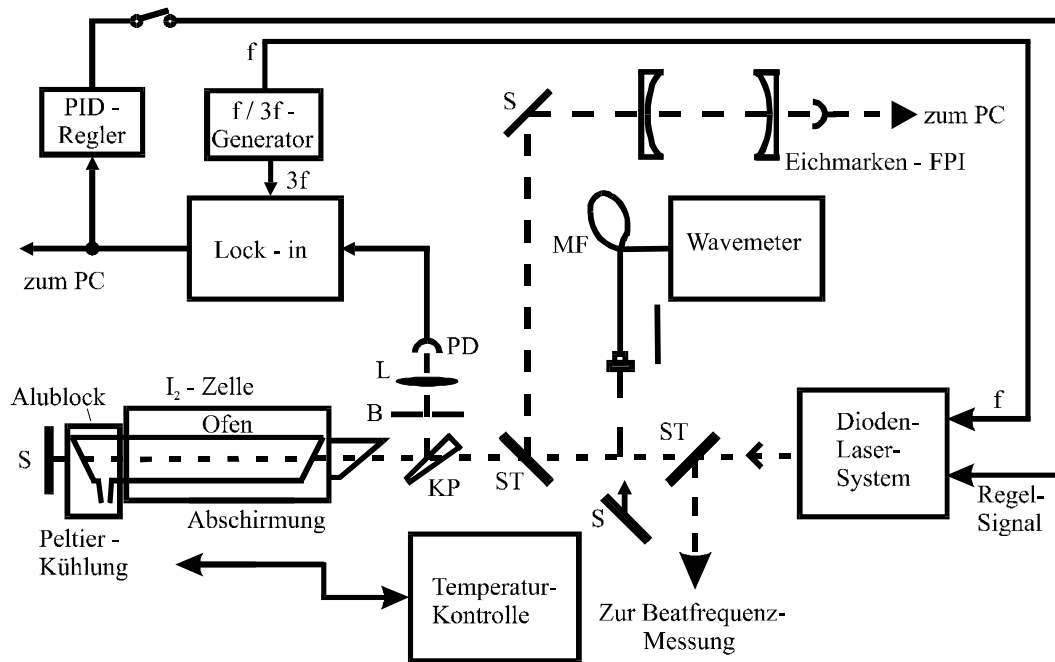


Abbildung 3.4: Experimenteller Aufbau zur kollinearen Sättigungsspektroskopie: S: Spiegel, ST: Strahlteiler, Eichmarken-FPI: Eichmarken-Fabry-Perot Interferometer, PC: Computer zur Meßdatenaufnahme, PD: Photodiode, f: Modulationsfrequenz, PID-Regler. Proportional/Integral Servoverstärker

angewendet werden. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit die Methode der kollinearen Sättigungsspektroskopie verwendet. Den experimentellen Aufbau hierzu zeigt Abbildung 3.4. Der Ausgangsstrahl des Diodenlasersystems wird durch eine 80 cm lange Jodzelle geschickt und über den Spiegel S hinter der Zelle antikollinear in sich zurückreflektiert. Der hinlaufende Strahl fungiert hierbei als Pumpstrahl, der rücklaufende als Probestrahl der kollinearen Sättigungsspektroskopie. Anders als bei den klassischen Aufbauten zur Sättigungsspektroskopie [Dem91] haben bei dieser Methode Pump- und Probestrahl etwa gleiche Intensität. Der Strahlquerschnitt beträgt etwa $2 \times 4 \text{ mm}^2$, so daß sich bei typischen Laserleistungen von 20 bis 30 mW (vor der Zelle) Intensitäten von 2,5 bis $3,75 \text{ mW/mm}^2$ ergeben. Über eine Keilplatte (KP) wird ein Teil des Probestrahls ausgekoppelt und mit einer Photodiode (PD) detektiert. Die Keilplatte und eine Blende (B) sorgen dafür, daß nur der vordere Reflex der Keilplatte von der Photodiode detektiert wird, wodurch störende Interferenzen vermieden werden. Eine Linse bewirkt, daß der Strahldurchmesser auf der Photodiode deutlich kleiner ist als die Detektorfläche, so daß sich Geometrie-

fluktuationen des Probestrahls nicht als Amplitudenfluktuationen auf dem Photodiodensignal bemerkbar machen.

Die Frequenz des Laserlichtes wird moduliert bei Frequenzen f zwischen 3,5 und 6 kHz und mit Modulationshuben Δv_{mod} von typisch 6 MHz (vergleiche Tabelle 8.1). Die Aufnahme der Sättigungssignale erfolgt mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers auf der dritten Harmonischen der Modulationsfrequenz, wodurch eine effiziente Reduktion des Doppleruntergrundes erreicht wird. Die erforderlichen Modulationsfrequenzen f und $3f$ wurden, je nach verwendetem Verstärkertyp, vom Lock-in-Verstärker selber oder von externen Frequenzgeneratoren erzeugt. Das dispersionsförmige Ausgangssignal des Lock-in-Verstärkers kann als Stellsignal zur Stabilisierung der Laserfrequenz auf die Linienmitte der Jod-Hyperfeinkomponente verwendet werden. Hierzu wird es über einen PID-Regler phasenrichtig zur Steuerspannung des Lasersystems addiert. Diese Form der Laserstabilisierung wird im allgemeinen 3f-Technik genannt.

Zur Bestimmung der Wellenlänge des Lasersystems kann das Laserlicht über einen Klappspiegel (KS) und eine Multimode-Faser (MF) in ein Wavemeter eingekoppelt werden, welches eine erste Bestimmung der Wellenlänge mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta v}{v} \approx 10^{-6}$ (300 MHz) erlaubt. Bei typischen Frequenzabständen rovibronischer Übergänge des Jodmoleküls und einer relativen Genauigkeit des Jodatlas von $\frac{\delta v}{v} \gtrsim 10^{-7}$ lassen sich damit die untersuchten Übergänge eindeutig zuordnen.

Bei der Aufnahme von Übersichtsspektren (s. Kapitel 7.1.1) kann synchron das Transmissionsspektrum eines Fabry-Perot-Interferometers (Eichmarken-FPI) mit einem freien Spektralbereich von 149,90(3) MHz aufgenommen werden. Hiermit läßt sich eine relative Eichung des Spektrums vornehmen und damit die Linienbreite und -form der Hyperfeinkomponenten bestimmen (vergleiche Kapitel 8.1.1).

In dieser Arbeit wurden experimentell Absorptionsübergänge des Jodmoleküls aus Vibrationsniveaus $v'' = 12$ bis 17 im Grundzustand nach Vibrationsniveaus $v' = 0$ bis 3 im angeregten (B-) Zustand untersucht (Abbildung 8.1). Die thermisches

Besetzung dieser Grundzustandsniveaus beträgt bei Zimmertemperatur nur zwischen $2,9 \cdot 10^{-4} \%$ ($v'' = 12$) und $1,7 \cdot 10^{-6} \%$ ($v'' = 17$) der Gesamtbesetzung. Um eine für die Absorption des Laserstrahls hinreichende thermische Besetzung in diesen Vibrationsniveaus zu bekommen, werden die Jodzellen auf Temperaturen von 670(50) K bzw. 870(50) K geheizt (vergleiche Kapitel 4). Hierdurch wird eine Erhöhung der thermischen Besetzung dieser Niveaus von etwa 3 Größenordnungen erreicht. Für die Experimente standen insgesamt fünf in der Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt präparierte und befüllte Zellen zur Verfügung. Zwei ältere Zellen (Zelle J1 und J2) wurden schon in der Arbeit von Kremser beschrieben. Sie bestehen aus etwa 50 cm langen Quarzrohren und werden auf einer Länge von 33 cm mit Hilfe eines Ofens auf etwa 870 K geheizt. Die Zellfenster sind bei diesen Zellen senkrecht zum Quarzrohr angebracht und befinden sich außerhalb des Ofens, um ein durch thermische Luftschlieren erzeugtes Intensitäts- und Geometrierauschen von Pump- und Probestrahl zu verhindern. Um die Druckverbreiterung und -verschiebung der Jodlinien möglichst gering halten zu können, wird die Teilchendichte über die Temperatur eines Seitenarms der Zelle eingestellt und auf $\pm 0,01$ K konstant gehalten. Je nach der Stärke des untersuchten Überganges wurde die Temperatur des Seitenarmes auf Werte zwischen $20(1)^\circ \text{C}$ und $27(1)^\circ \text{C}$ eingestellt, was einem Dampfdruck (im Seitenarm) von 27 Pa bis 48,9 Pa entspricht. Der Druck innerhalb des geheizten Bereiches ist etwa um einen Faktor 3 größer.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei neuere Zellen eingesetzt (Zellen J3, J4 und J5). Diese bestehen aus etwa 80 cm langen Quarzrohren mit leicht schrägen Fenstern, womit sich durch Reflexionen an den Zellfenstern hervorgerufene Interferenzen auf der den Probestrahl detektierenden Photodiode verringern. Zusammen mit dem Seitenarm wird eines der Fenster von einem Alublock umgeben, welcher über Peltierelemente temperaturstabilisiert wird und bei diesen Zellen zur Einstellung der Teilchendichte dient. Eine störende Kondensation von Jodkristallen an diesem Fenster wurde nicht beobachtet. Der übrige Bereich der Zelle wird (inklusive des zweiten Fensters) auf Temperaturen von 670 K (Zellen J3 und J4) bzw. 870 K geheizt (vergleiche Kapitel 4). Der gesamte Ofen ist von einer zweiten Kammer aus Alublech umgeben, um thermische Abstrahlung zu den Seiten zu verringern. Für eine gezieltere Abführung der Wärme sorgen Kühlrippen, welche auf dem Deckel der

äußeren Abschirmung angebracht sind. Eine Abschirmung wurde mit einer Wasserkühlung versehen, was sich vor allem bei dem transportablen Aufbau (siehe unten) positiv auf die thermische Stabilität des Experimentes auswirkte. Auf der dem Alublock gegenüberliegenden Seite ist ein weiteres Fenster unter dem Brewsterwinkel angebracht, durch welches der Laserstrahl in die Zelle gelangen kann (vgl. Abbildung 3.4). Dieses ist in einem Abstand von etwa 7 cm zum Ofen angebracht, um den Einfluß thermischer Luftschlieren an diesem Fenster zu verringern. Diese Zellen sind auf einer Länge von 70 cm beheizt und bieten damit ein gegenüber den älteren Zellen um mehr als einen Faktor 2 verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (bei gleicher Zelltemperatur). Ein weiterer Vorteil ist, daß die Zellfenster auf besser definierten Temperaturen gehalten werden, was genauere Aussagen über die Druckverhältnisse in den Zellen zuläßt (s. Kapitel 4). Zudem erlauben diese Aufbauten aufgrund des deutlich größeren Querschnittes des beheizten Bereiches eine schnellere Einstellung des thermischen Gleichgewichtes bei Änderung der Seitenarmtemperatur.

Da es eine der Zielsetzungen dieser Arbeit war, einen kompakten und transportablen Aufbau des sekundären Frequenzstandards zu realisieren, und insbesondere auch mehrere Experimente zur Kalibration einiger Jodübergänge bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig durchgeführt wurden, war es erforderlich, einen kollinearen Sättigungsaufbau in seinen Ausmaßen zu verringern. Hierzu wurde der in Abbildung 3.4 gezeigte optische Aufbau auf einem transportablen Breadboard (Spindler & Hoyer) auf einer Fläche von $0,6 \times 0,9$ m realisiert. Die bei den Messungen in der PTB verwendeten Aufbauten sind in Abbildung 6.19 gezeigt. Hier wurde das 150 MHz-Eichmarken-FPI durch ein deutlich kleineres scanning Fabry-Perot-Interferometer mit einem freien Spektralbereich von etwa 1 GHz ersetzt. Zusätzlich fand für die in Kapitel 6.3 beschriebenen Messungen auf dem Breadboard auch noch ein zweites Lasersystem und eine schnelle Photodiode zur Messung der Beatfrequenz (s. unten) beider Lasersysteme Platz. Diese Aufbauten konnten problemlos im Kofferraum eines PKW transportiert werden. Nach dem Transport war nur eine geringe Nachjustage der optischen Komponenten erforderlich.

3.3 Verbesserung der spektralen Reinheit

Für viele Anwendungen eines Frequenz- oder Wellenlängenstandards wie etwa optische Faserkommunikationssysteme oder Interferometrie ist die spektrale Reinheit der Laseremission von großer Bedeutung. Insbesondere in dem in Kapitel 6.3 vorgestellten hochpräzisen interferometrischen Wellenlängenvergleich war die Verwendung eines Diodenlasersystems hoher spektraler Reinheit Voraussetzung für den Erfolg der Messung. Aus diesem Grunde wurde die spektrale Reinheit der verwendeten Lasersysteme untersucht. Zur Analyse des Emissionsspektrums konnte neben dem vorhandenen Fabry-Perot-Interferometer und einem Gittermonochromator (Auflösung ca. 50 GHz) auch ein Fourierspektrometer (Bruker IFS 120 HR) eingesetzt werden. Letzteres verbindet eine hohe Auflösung von bis zu 0,5 GHz mit einem hohen Dynamikbereich von etwa 30 dB.

3.3.1 Longitudinale Nebenmoden

Die Breite des Verstärkungsprofils ist von der Größenordnung 10 THz. Bei einem typischen Modenabstand des Laserresonators von 150 GHz erfahren daher etwa 70 Longitudinalmoden positive Verstärkung. Aufgrund von Verstärkungssättigung und durch den Einfluß der nichtlinearen Verstärkung [Pet91] stellt sich stabiler Einmodenbetrieb ein, die longitudinalen Nebenmoden sind jedoch nicht vollständig unterdrückt. Abbildung 3.5 zeigt einen Ausschnitt von 100 cm^{-1} (3 THz) des Emissionsspektrums eines Hollberg-Lasers (bei einer Rückkoppleffizienz von $\beta^* \approx 8 \cdot 10^{-4}$), aufgenommen mit einer Auflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (3 GHz). Neben der starken Hauptmode erkennt man noch eine Reihe von Nebenmoden, welche gegenüber der Hauptmode um $< -22 \text{ dB}$ unterdrückt sind. Aufgrund des Modenabstandes von ca. 0,3 nm (150 GHz) lassen sich diese als longitudinale Nebenmoden identifizieren.

Über die Differenz der Verstärkung für Haupt- und Nebenmoden läßt sich das Modenunterdrückungsverhältniss verbessern [Pet91]. Dieses läßt sich beispielsweise

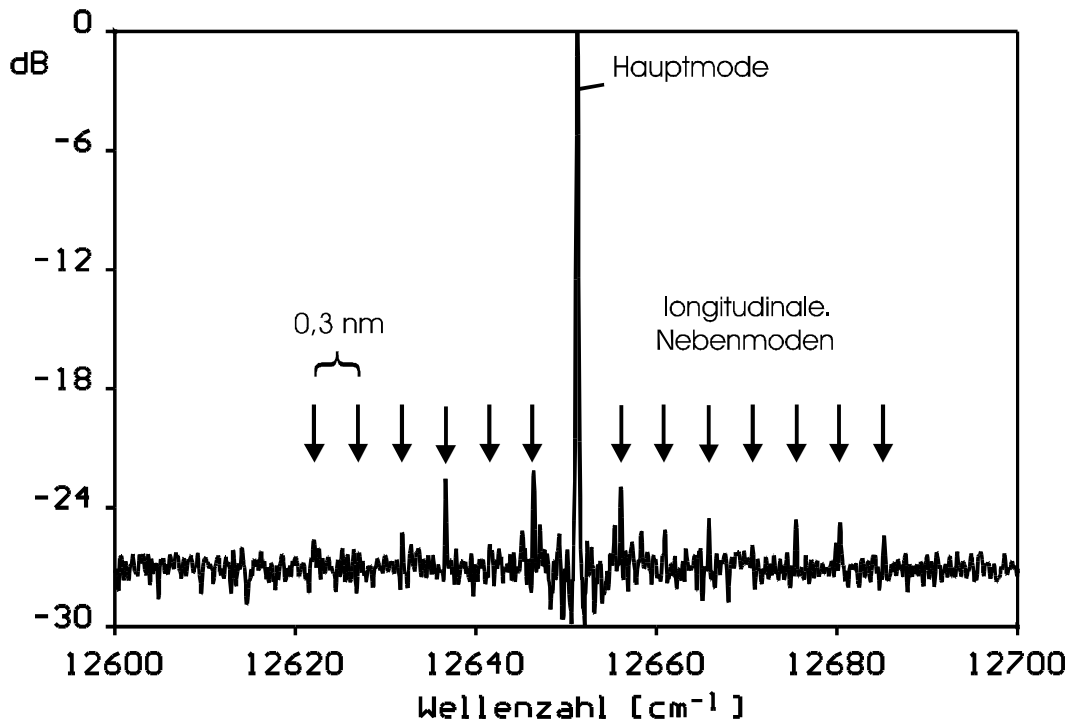


Abb. 3.5: Emissionsspektrum eines Hollberg-Lasers ($\beta^* \approx 8 \cdot 10^{-4}$); Auflösung $0,1 \text{ cm}^{-1}$; longitudinale Nebenmoden sind mit Pfeilen gekennzeichnet; typischer Modenabstand $0,3 \text{ nm}$ (150 GHz).

mit Hilfe eines geeignet konzipierten XCDL bzw. ECDL [McI90] oder durch einsetzen eines zusätzlichen Etalons in den Resonator eines ECDL/XCDL [Cel94] erreichen. Alternativ können die longitudinalen Moden jedoch auch extern z.B. mit einem Gittermonochromator herausgefiltert werden. Diese Methode wurde bei den in Kapitel 6.3 beschriebenen Messungen angewandt.

3.3.2 Relaxationsoszillationsseitenbänder

In einem Laser führt die Kopplung zwischen der Photonendichte im Resonator und der Besetzungsinversion zu einem oszillatorischen Energiefluß zwischen Feld und Inversion. Diese in Diodenlasern relativ ausgeprägten [Pet91, Sim93, Ext92] Relaxationsoszillationen (RO) führen im Profil der spektralen Leistungsdichte zu einem Resonanzpeak bei der Relaxationsoszillationsfrequenz f_{RO} . Im Emissionsspektrum einer Laserdiode finden sich daher Relaxationsoszillationsseitenbänder (ROS) in

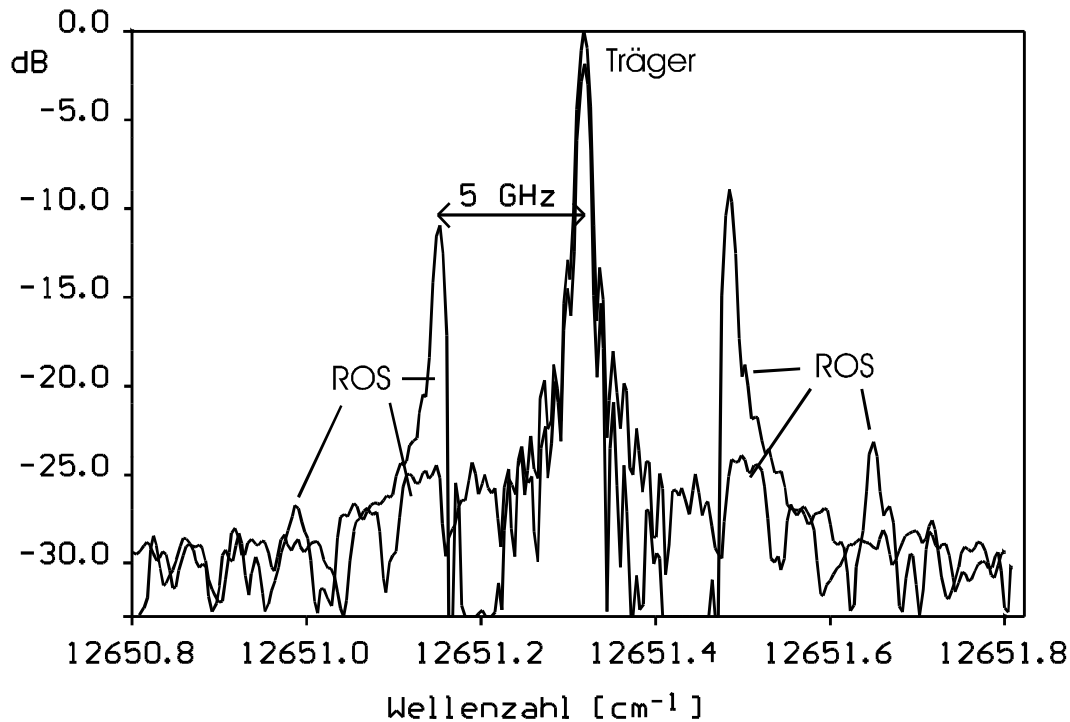


Abb. 3.5: Verstärkung der Relaxationsoszillationsseitenbänder (ROS) durch optische Rückkopplung im Hollberg-Laser; Auflösung $0,015 \text{ cm}^{-1}$; durchgezogene Linie: $\beta^* \approx 8 \cdot 10^{-4}$; gepunktete Linie: $\beta^* \approx 5 \cdot 10^{-3}$ und leicht dejustierte Rückkoppelphase

einem Abstand f_{RO} vom Träger, welcher typisch ein bis einige zehn GHz beträgt [Oht92].

Unter dem Einfluß schwacher optischer Rückkopplung kann es zu einer Verringerung der Dämpfung der RO und damit zu einem Anwachsen der ROS kommen [Lan80, Ham92, Sim93]. Aus diesem Grund war es insbesondere im Hinblick auf die in Kapitel 6.3 vorgestellten Messungen notwendig, Position und Leistung der ROS für die verwendeten Hollberg-Laser zu bestimmen. Hierzu wurde mit dem Fourier-spektrometer der in Abbildung 3.6 gezeigte Ausschnitt von 1 cm^{-1} des Emissionsspektrums eines Hollberg-Lasers mit einer Auflösung von $0,015 \text{ cm}^{-1}$ (450 MHz) aufgenommen. Die durchgezogene Linie zeigt das Spektrum bei einer typischen Rückkoppel-effizienz von $\beta^* \approx 8 \cdot 10^{-4}$ und bei optimierter Rückkoppelphase. Es zeigt symmetrisch zum Träger in einem Abstand von etwa 3-8 GHz eine breite Struktur, welche den ROS zuzuordnen ist. Die Leistungsmaxima dieser Seitenbänder betragen etwa -25 dB gegenüber dem Träger. Die zu erkennende Substruktur ist auf den Einfluß der frequenzselektiven Rückkopplung aus dem Hollberg-Resonator

zurückzuführen. Der Einfluß der optischen Rückkopplung kann demonstriert werden durch eine Erhöhung der Rückkoppel-effizienz auf etwa $\beta^* \approx 5 \cdot 10^{-3}$ und eine zusätzlich leicht dejustierte Rückkoppelphase (bei ausgeschalteter Phasenregelung, siehe gepunktete Kurve). Zwei Seitenbänder im Abstand von 5 GHz vom Träger sind um etwa 15 dB verstärkt. Der Frequenzabstand dieser Seitenbänder entspricht einem Vielfachen des Modenabstandes des Hollberg-Resonators von 1GHz. Sowohl die Amplitude als auch die Frequenzabstände der durch die Rückkopplung verstärkten Seitenbänder hängt stark von der Rückkoppelphase ab.

Durch Verwendung eines kurzen externen Resonators mit einer Länge von < 4 cm (ECDL) lassen sich die ROS unter Umständen unterdrücken [Sim93]. In dem in Kapitel 6.3 vorgestellten Experiment wurde jedoch aufgrund der geringeren Linienbreite, der höheren Leistung und der besseren passiven Stabilität ein Hollberg-Laser eingesetzt. Die ROS wurden durch optische Filterung mit Hilfe eine Etalons unterdrückt (s. Kapitel 6.3).

3.3.3 Modulationsfreier Träger

Für eine Reihe von möglichen Anwendungen eines Frequenzstandards (wie optische Kommunikationstechnik, Heterodyndetektion, vgl. Kapitel 6.1 und 7) ist die Frequenzmodulation des Lasers unerwünscht. Daher wäre die Verwendung eines zur oben beschriebenen Methode alternativen Stabilisierungsverfahrens wünschenswert, welches einen unmodulierten Ausgangsstrahl des Frequenzstandards liefert. Hierfür gibt es verschiedene mögliche Ansätze:

1. Externe Modulation:

Die naheliegendste Idee ist es, entweder Pump- oder Probestrahl extern zu modulieren. Wird nur der Probestrahl moduliert, so kann neben der 3f-Technik auch die sogenannte FM-Spektroskopie (FMS) eingesetzt werden (s. Abschnitt 3.4). Wird nur der Pumpstrahl moduliert, so kann die Modulationstransferspektroskopie vorteilhaft eingesetzt werden (s. Abschnitt 3.4). Der jeweils

andere Strahl steht dann als unmodulierter Referenzstrahl zur Verfügung. Ein Nachteil dieser Methoden ist es, daß zur Modulation relativ teure elektrooptische Modulatoren (EOM) oder akustooptische Modulatoren benötigt werden. Eine kostengünstigere Alternative könnte die von Mitsui et al. untersuchte Methode der Phasenmodulation mittels eines vibrierenden Spiegels sein [Mit97]. Mitsui et al. erreichten mit Hilfe eines auf ein Scheibenpiezoelement aufgeklebten Spiegels eine Phasenmodulation mit einem Modulationsindex von 0,38 bei einer Modulationsfrequenz von 607 kHz.

2. Detektionsverfahren, die ohne Modulation dispersionsförmige Signale liefern:
Polarisationsspektroskopie liefert bei geeigneter Wahl der Polarisationen von Pump- und Probestrahl dispersionsförmige Signale. Auf diese Methode und ihre Eignung zur Frequenzstabilisierung wird im nächsten Abschnitt eingegangen.
Die Verwendung eines selektiven Reflektionsspektrums [Ito91, Mit96] basiert auf einer Änderung der Reflektivität einer Glas-Dampf-Oberfläche in der Nähe einer Resonanz ω_0 des Mediums. Dieses Verfahren benötigt relativ starke Übergangsmomente und Dichten im Medium, und ist daher im Rahmen dieser Arbeit keine sinnvolle Alternative.

3.4 Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses

3.4.1 Polarisationsspektroskopie und Frequenzstandards

Im Rahmen einer Diplomarbeit [Sch95] wurde die Polarisationsspektroskopie [Wie76] als Alternative zur Sättigungsspektroskopie am Beispiel des Rb-Atoms untersucht. Diese Methode verspricht im Vergleich zur Sättigungsspektroskopie aufgrund des untergrundfreien Nachweises ein um bis zu drei Größenordnungen verbessertes Signal-zu-Rauschverhältnis [Wie76, Dem91]. Außerdem ist es hiermit möglich, bei geeigneter Wahl der Polarisationen von Pump- und Probestrahl ein

dispersionsförmiges Signal zu erzeugen, welches zur Stabilisierung von Lasern verwendet werden kann, ohne Modulationstechniken einzusetzen.

Tatsächlich ist diese Methode zur Laserstabilisierung jedoch weniger geeignet. In den Untersuchungen von Schaffer [Sch95] zeigte sich, daß die mit der Polarisations-spektroskopie detektierten Linienformen sehr empfindlich von den Polarisierungen der Laserstrahlen und damit von der Güte der verwendeten Polarisatoren, von der Güte der Zellenfenster und der verwendeten Strahlteiler und von möglichen mechanischen Verspannungen der Fenster und Strahlteiler (welche zur Doppelbrechung und damit zur Polarisationsdrehung führen) abhängen. Bei Verwendung von Polarisations-spektroskopie zur Laserstabilisierung ist daher die erreichbare Reproduzierbarkeit durch die experimentellen Bedingungen stark limitiert.

Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Grund, warum Polarisationspektroskopie im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vorteilhaft eingesetzt werden konnte, ist die Tatsache, daß im NIR bei der Spektroskopie am Jodmolekül praktisch keine Polarisations-signale detektiert werden konnten. Schon im Falle des Rb-Atoms wurde von Schaffer festgestellt, daß aufgrund von optischem Pumpen (insbesondere Depopulationspumpen) unter dem Einfluß eines kleinen Restmagnetfeldes bei den untersuchten Hyperfeinstrukturlinien des Rb-D1 Übergangs keine Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses gegenüber der Sättigungsspektroskopie erreicht wird.

Beim Jodmolekül sind hier vor allem das Depopulationspumpen und die Stoßrelaxation die limitierenden Prozesse. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Übergängen (Franck-Condon-Faktor $\approx 0,1$) zerfällt ein angeregtes Molekül nur mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa $1/20$ zurück in sein Ausgangsniveau. Ein signifikantes Alignment kann daher z.B. bei einem linear polarisierten Pumpstrahl nur für Übergänge erzeugt werden, in denen der Gesamtdrehimpuls F'' im Grundzustand größer ist als F' im angeregten Zustand.

Im vorliegenden Fall kommt hinzu, daß die Stoßrelaxation (Druckverbreiterung ca. 4 MHz) als Phasenrelaxation aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks in der Zelle

(einigen 10 Pa) bei den verwendeten Laserleistungen wesentlich größer ist als die Anregungsraten (etwa 100 kHz). Aus diesem Grund kann kein signifikantes Alignment im absorbierenden Medium erzeugt und damit auch kein Polarisationsignal nachgewiesen werden.

3.4.2 Differenzaufbau

Ein Beitrag zum Rauschen resultiert aus dem Intensitätsrauschen der Laserstrahlung, welches im Laser selbst oder während der Strahlpropagation zur Zelle etwa durch Staubteilchen erzeugt wird. Zur Reduktion des Intensitätsrauschen läßt sich neben den in Abschnitt 3.4.4 erwähnten Methoden auch ein Differenzaufbau [z.B.:Lev82] einsetzen. Einen solchen Aufbau zeigt schematisch Abbildung 3.6. Vom Pumpstrahl wird vor der Zelle am Spiegel S1 ein schwacher Referenzstrahl abgekoppelt. Der Pumpstrahl wird wie üblich durch die Zelle geschickt und über die Spiegel S2 und S4 antikollinear in sich zurückgeschickt. Der zurücklaufende Strahl, der als Probe-

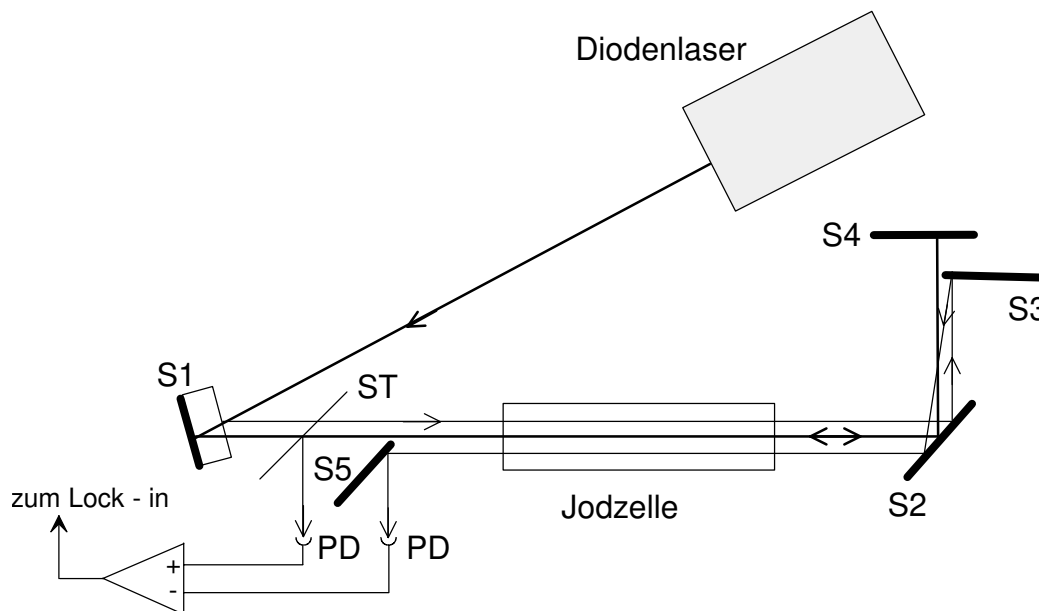
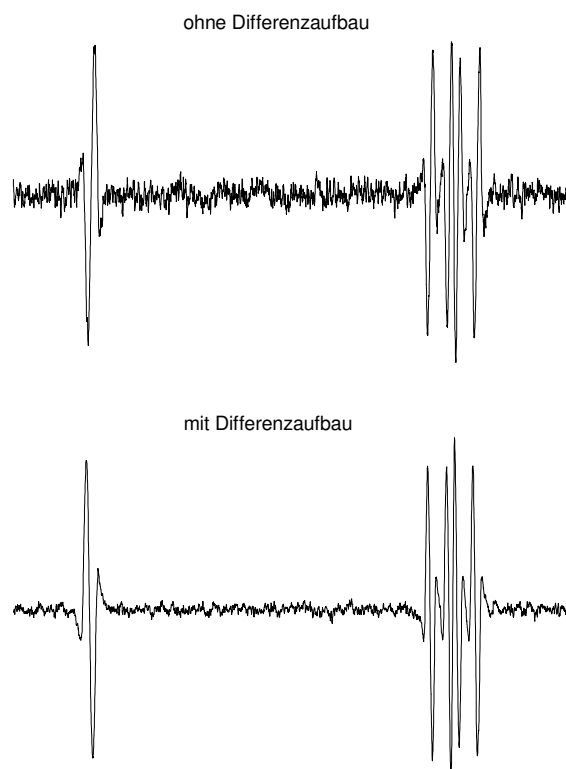


Abb. 3.6: Schematischer Differenzaufbau: S1-S5: Spiegel; ST: Strahlteiler; PD: Photodioden

strahl fungiert, wird nach nochmaligem Durchlaufen der Zelle über den Strahlteiler ST ausgekoppelt und mittels der Photodiode PD detektiert. Der Referenzstrahl durchläuft ebenfalls die Zelle, wird über die Spiegel S2 und S3 zurückreflektiert und durchläuft ebenfalls die Zelle ein zweites mal, jedoch an einer anderen Stelle. Dieser sieht daher kein gesättigtes Ensemble und detektiert nur das dopplerverbreiterte Absorptionsprofil. Der Referenzstrahl wird über den Spiegel S5 auf eine Photodiode abgebildet. Die Ausgangssignale werden auf einen Differenzverstärker gegeben, wobei die Signalpegel so eingestellt werden, daß am Ausgang des Differenzverstärkers das dopplerverbreiterte Absorptionssignal möglichst vollständig eliminiert ist. Dieses Signal wird dann für den 3f-Nachweis (s. Abschnitt 3.2) auf einen Lock-in-Verstärker gegeben. Mit diesem Aufbau läßt sich so neben einer signifikanten Reduktion des Intensitätsrauschen auch eine zusätzliche Unterdrückung des Doppler-Untergrundes erreichen. Der Erfolg dieser Methode ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Das



Spektrum einer relativ schwachen Jodlinie wurde einmal ohne und einmal mit Verwendung des Differenzaufbaus aufgenommen. Die Verbesserung im Signal-zu-Rauschverhältnis beträgt etwa einen Faktor 4. Ein solcher Aufbau könnte durch die Verwendung sogenannter Auto-Balanced Receiver (z.B.: New Focus Modell 2007) vereinfacht werden, da hiermit der Differenzverstärker und der Abgleich der Signalpegel entfallen würde.

Abb. 3.7: Teil eines Hyperfeinspektrums einer schwachen Jodlinien, aufgenommen einmal mit Differenzaufbau (oben) und ohne Differenzaufbau (unten).

3.4.3 Franck-Condon-Pumpen

Statt des Heizens der Zellen könnte die Besetzung der Grundzustandsvibrationsniveaus v''^* , aus denen die Absorption erfolgt, auch mit Hilfe des Franck-Condon-Pumpens erzielt werden (s. z.B. [Elb98]). Hierbei wird mittels eines ersten Lasers (z.B. im grünen Spektralbereich) Besetzung aus einem niedrigen Grundzustandsvibrationsniveau $v'' = 0$ oder 1 Besetzung in ein angeregtes Niveau v' gepumpt, welches dann gemäß dem Franck-Condon-Prinzip wieder in den Grundzustand zerfällt. Wählt man das angeregte Zwischenniveau v' so, daß der Franck-Condon-Faktor zwischen v' und dem Zielniveau v''^* möglichst groß ist, so kann man signifikant Besetzung in dem gewünschten Niveau erzeugen.

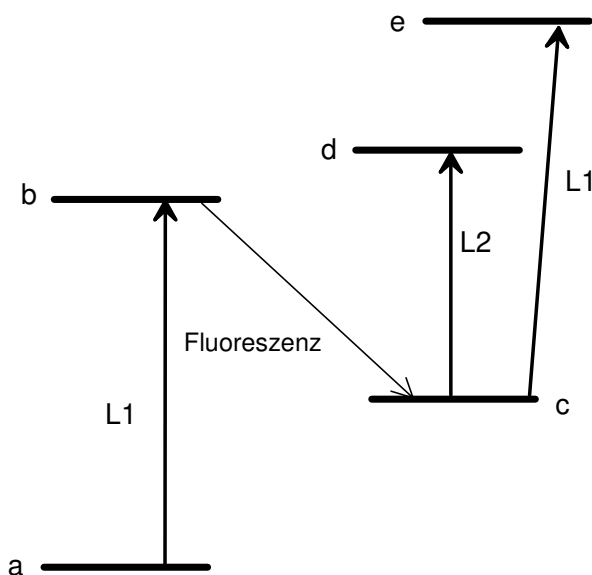
Beim Jodmolekül sind die Franck-Condon-Faktoren für einen solchen Pumpzyklus beispielsweise von $v'' = 0 \rightarrow v' \rightarrow v''^* = 15$ (wie er im vorliegenden Fall benötigt werden würde) allerdings nicht so günstig. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß durch das Heizen der Zellen auf ca. 600 °C nur eine relative Besetzung von 10^{-3} im Vibrationsniveau $v'' = 15$ erzeugt wird. Abschätzungen ergeben, daß mit der Methode des Franck-Condon-Pumpens (F-C-Pumpen) hier eine relative Besetzung von 10^{-3} - 10^{-2} zu erreichen sein sollte.

Diese Methode bietet eine Reihe von Vorteilen:

- 1) Aufgrund der geringeren Temperatur und da unter Umständen mit geringeren Dichten gearbeitet werden kann, ist hierdurch eine deutliche Reduktion der Linienbreite der Jodlinien zu erwarten.
- 2) Insbesondere für Übergänge mit niedrigen Drehimpulsen J wäre aufgrund der niedrigeren Temperatur ein größerer Gewinn an Signalstärke zu erwarten. Dieses ist insbesondere für die Messungen der Hyperfeinstruktur von Vorteil (s. Kapitel 8).
- 3) Probleme mit Überlagerungen von verschiedenen rovibronischen Übergängen entfallen praktisch.
- 4) Wird der F-C-Pumplaser durch einen Sättigungsaufbau auf den Pumpübergang stabilisiert, so pumpt dieser nur eine Geschwindigkeitsklasse an Molekülen

innerhalb der homogenen Linienbreite. Strahlt man den Laser im NIR kollinear zum F-C-Pumplaser in die Zelle ein, so detektiert dieser bereits dopplerfreie Signale. Dadurch kann die Sättigungsspektroskopie unter Umständen entfallen, wodurch ein zusätzlicher Gewinn im Signal-zu-Rauschverhältnis von etwa 10 bis 100 zu erwarten ist.

Insgesamt scheint diese Methode also eine sehr attraktive Verbesserungsmöglichkeit zu sein. Es ist jedoch zu beachten, daß es aufgrund der hohen Zustandsdichte im Molekül möglicherweise zu Frequenzverschiebungen des zu detektierenden Übergangs kommen kann. Wenn z.B. (s. Abbildung 3.8) das Feld L1 den Übergang von a nach b anregt und damit über Fluoreszenz Besetzung in Niveau c erzeugt, so



kann das gleiche Feld unter Umständen nahresonant zu dem Übergang von c nach e sein. Möchte man nun den Übergang von c nach d zur Frequenzstabilisierung benutzen, so können die Übergänge von c nach d und von c nach e über die beiden Felder kohärent koppeln und damit zu Verschiebungen der Übergangsfrequenz von c nach d führen.

Abb. 3.8: Mögliche kohärente Kopplung von Übergängen bei Anwendung des Franck-Condon-Pumpens

3.4.4 Andere Methoden

Eine andere Möglichkeit, die Rauschleistung bei der Detektion der Signale zu verringern, ist der Nachweis bei deutlich größeren Fourierfrequenzen in einem Bereich, in dem das technische 1/f-Rauschen nicht mehr dominant ist. Dieses wird häufig in

Kombination mit der sogenannten FM-Spektroskopie (FMS, auch optische Heterodyn-Technik) [Bjo80, Hal81, Bjo83, Bra93] oder der Modulationstransfer-spektroskopie (MTS) [Jaa95, Jaa98, Raj80] angewandt. Bei der FMS wird nur der Probestrahl der Sättigungsspektroskopie moduliert bei Frequenzen $f_{\text{mod}} \gtrsim \Delta\nu_{\text{hom}}$ (mit $\Delta\nu_{\text{hom}}$: homogene Linienbreite des zu detektierenden Übergangs). Bei der MTS hingegen wird der Pumpstrahl moduliert und der (unmodulierte) Probestrahl detektiert. Hier wird typischerweise $f_{\text{mod}} \approx \Delta\nu_{\text{hom}}$ gewählt. Vorteile dieser Methoden sind neben dem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis vor allem die Tatsachen, daß beide Methoden ohne 3f-Nachweis oder einem „choppen“ des Pumpstrahls und Lock-in-Nachweis dopplerfreie Signale liefern, und daß jeweils ein Teilstrahl (Pump- oder Probestrahl) unmoduliert ist (letzteres ist natürlich auch prinzipiell mit der 3f-Technik möglich). Nachteile sind vor allem, daß für $f_{\text{mod}} > \Delta\nu_{\text{hom}}$ eine Verbreiterung der detektierten Linien erfolgt. Hieraus resultiert eine geringere Auflösung und eine Verstärkung der Überlagerungen benachbarter Linien. Ein weiterer Nachteil liegt in den erhöhten Kosten, da die Frequenzmodulation üblicherweise mit einem elektrooptischen oder akustooptischen Modulator (EOM bzw. AOM) erfolgt. Der Gewinn im Signal-zu-Rausch-Verhältnis fällt aber bei der Verwendung von Diodenlasern deutlich geringer aus als z. B. bei Farbstofflasern, da die spektrale Rauschleistungsdichte bei Diodenlasern ab Fourierfrequenzen von etwa 10-100 kHz von dem weißen Frequenzrauschen und nicht mehr vom 1/f-Rauschen dominiert wird.

Weitere Verbesserungen im Signal-zu-Rausch-Verhältnis können mit Hilfe verschiedener Doppelmodulationstechniken erreicht werden. Hierbei wurden in der Literatur erfolgreich Kombinationen aus Amplituden- und Frequenzmodulation [Gro94, Ye96] oder Doppelfrequenzmodulationen unter Verwendung unterschiedlicher Frequenzen [Coo85, Jan86, Pav93] eingesetzt.

Eine Erhöhung der Signalleistung läßt sich erreichen, indem die effektive Wechselwirkungszeit zwischen den absorbierenden Molekülen und den Photonen vergrößert wird. Dieses läßt sich entweder erreichen, indem die Absorptionszelle in einen externen Resonator [Nak96, Mas97] oder, wie bei den HeNe/I₂-Wellenlängenstandards bei 633 nm üblich, in den Laserresonator gesetzt wird (Intracavity-Aufbau) [Hag97].

4 Eignung des Jodmoleküls

In diesem Kapitel wird diskutiert, welche Effekte die Frequenz und die Linienbreite der Hyperfeinkomponenten des Jodmoleküls beeinflussen. Daraus können die Größen bestimmt werden, die die Stabilität, die Reproduzierbarkeit und die erreichbare Genauigkeit eines auf eine Jodzelle stabilisierten Lasers limitieren. Da in dieser Arbeit auch geprüft werden soll, inwieweit sich die Interpolation der Übergangsfrequenzen auf größere Bereiche des B-X-Systems übertragen lassen, ist hier ein Vergleich mit den Ergebnissen aus anderen Spektralbereichen interessant.

Eine ausführliche Diskussion der physikalischen Effekte, welche Einfluß auf die Linienbreiten und -positionen haben, erfolgte bereits in [Kre95], so daß hier nur die limitierenden Effekte zusammengestellt werden. Die Sättigungsverbreiterung und die Einflüsse der Stöße werden jedoch detaillierter diskutiert, erstere, da in [Kre95] hier ein Fehler in der Rechnung vorliegt, und letztere, da in der Zwischenzeit neue Erkenntnisse hinzugekommen sind.

a) Sättigungsverbreiterung

Kremser gibt für den Sättigungsparameter S_0 bei typischen experimentellen Bedingungen einen viel zu kleinen Wert von $S_0 = 0,003$ an. Ursache hierfür ist die Verwendung einer unvollständigen Formel aus [Dem91] und der Vernachlässigung einiger signifikanter Beiträge. Daher wird die Sättigungsintensität für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Übergänge im $^{127}\text{I}_2$ -Molekül neu abgeschätzt.

Für einen Übergang $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ mit den Lebensdauern T_k des angeregten Zustandes und T_i des Grundzustandes ist die Sättigungsintensität I_S gegeben durch [Lev82]:

$$I_S = \frac{\varepsilon_0 n c \hbar^2}{\mu_{ik}^2 \cdot T_2 \cdot (T_1 + T_k - A_{ik} T_i T_k)} \quad (4.1)$$

Hierbei ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante, n der Brechungsindex, μ_{ik} das Dipolmatrixelement und \hbar das Plancksche Wirkungsquantum. A_{ik} ist die Rate der

direkten Relaxation von $|k\rangle$ nach $|i\rangle$ und T_2 ist die transversale Relaxationszeit, die definiert ist durch:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_k} \right) + \gamma \quad (4.2)$$

Hierbei ist γ die Rate der phasenstörenden Stöße. Für die in dieser Arbeit untersuchten Übergänge des Jodmoleküls wird die Lebensdauer des angeregten Zustands durch inelastische Stöße dominiert [Kre95], woraus sich eine Lebensdauer von etwa $T_k = 0,04 \mu\text{s}$ ergibt. Die Lebensdauer des Grundzustandes ist durch die endliche Aufenthaltsdauer im Wechselwirkungsvolumen mit ca. $T_i = 7 \mu\text{s}$ gegeben. Aus der natürlichen Linienbreite von etwa 150 kHz läßt sich das Dipolmatrixelement berechnen zu $\mu_{ik} = 2,64 \cdot 10^{-30}$ Ams. Vernachlässigt man für eine Abschätzung γ , so ergibt sich als untere Grenze eine Sättigungintensität von $I_s \approx 0,76 \text{ mW/mm}^2$. In Gleichung 4.1 ist allerdings die Relaxation des Grundzustandes durch inelastische Stöße nicht enthalten. Diese führen zu einer weiteren Vergrößerung der Sättigungintensität. Von Couillaud et al. wurde die Sättigungintensität von Hyperfeinkomponenten des Übergangs P(38) 14-2 in Abhängigkeit vom Dampfdruck gemessen [Cou80]. Hieraus läßt sich für einen in der vorliegenden Arbeit typischen Dampfdruck von 27 Pa eine Sättigungintensität von etwa $I_s \approx 5 \text{ mW/mm}^2$ abschätzen. Nimmt man für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Übergänge ebenfalls eine Sättigungintensität von $I_s \approx 5 \text{ mW/mm}^2$ an, so ergibt sich hieraus bei einer typischen Intensität des Laserstrahls von $I = 2 \text{ mW/mm}^2$ ein Sättigungsparameter von $S_0 = I/I_0 \approx 0,4$. Aufgrund der Sättigung verbreitert eine Spektrallinie um den Faktor $\sqrt{1 + S_0}$. Somit ergibt sich durch Sättigung bei einer homogenen Linienbreite von etwa 4,5 MHz (vgl. [Kre95] und Tab. 4.2) ein Zusatzbeitrag von etwa 825 kHz. Es ist hierbei zu beachten, daß mit geänderten Druckverhältnissen auch die Relaxationen und damit der Sättigungsparameter variieren. Eine solche Variation wurde von Couillaud et al. beobachtet [Cou80]. Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Sättigungsverbreiterung in den hier vorgestellten Experimenten keine wesentliche Rolle spielt.

b) Druckverbreiterung und -Verschiebung:

Die Druckverbreiterungen und -verschiebungen für die älteren Zellen J1 und J2 sind in [Bod94, Kre95] ausführlich diskutiert worden. Mit Inbetriebnahme der drei neuen Zellen im April 1997 wurden Messungen der Druckverschiebungen für alle Zellen durchgeführt. Das Meßverfahren ist in [Bod94, Kre95] beschrieben. Als Referenz wurde bei allen Messungen ein auf die D2-Linie des Rubidiumatoms (crossover d/f, vgl. Kapitel 6.2.2) stabilisierter Diodenlaser verwendet. Es wurde die Druckverschiebung verschiedener Hyperfeinkomponenten des Übergangs R(78) 0-14 gemessen. Hierzu wurde ein weiterer Diodenlaser nacheinander auf die zu messenden Hyperfeinkomponenten stabilisiert und jeweils die Beatfrequenz zwischen beiden Lasern gemessen. Dieses Verfahren wurde jeweils für verschiedene Seitenarmtemperaturen der Jodzelle zwischen 0 °C und (bis zu) 30 °C durchgeführt. In Übereinstimmung mit früheren Messungen und mit Literaturergebnissen [z.B. Glä82, Glä86] wurde

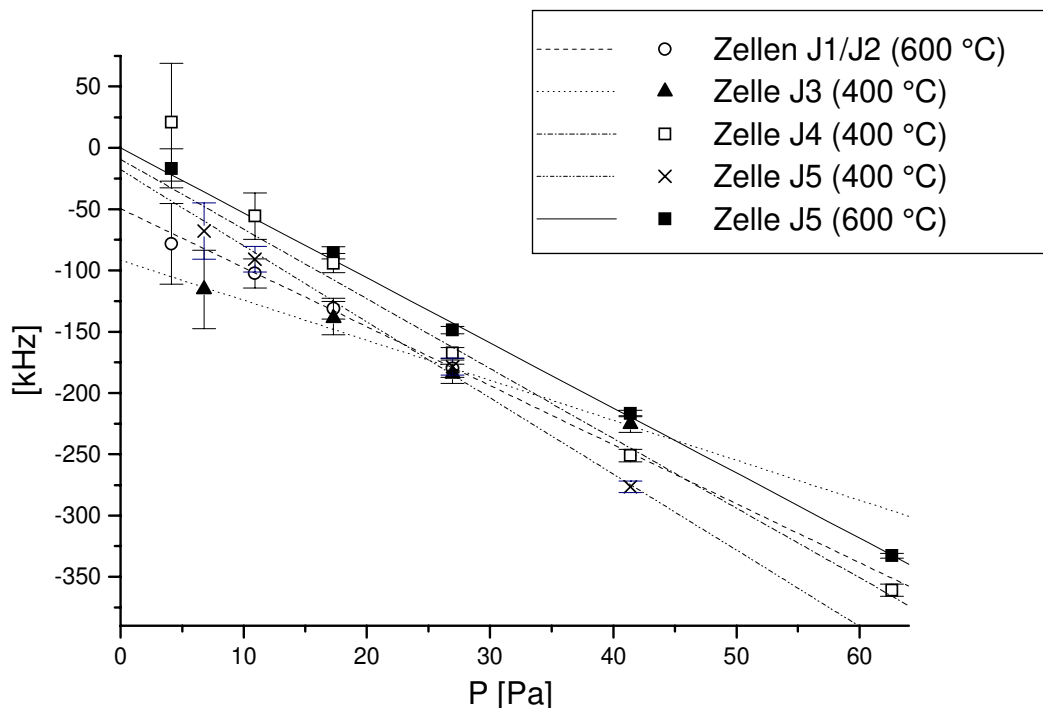


Abb. 4.1: Druckverschiebung der Komponente a_{01} des Übergangs R(78) 0-14; die Frequenz bezieht sich auf den auf Druck null extrapolierten Wert der Zelle J5 (600 °C). Die Zellen wurden bei unterschiedlichen Zelltemperaturen betrieben (Werte in Klammern); Zelle J5 wurde sowohl bei 400 °C und bei 600 °C Zelltemperatur gemessen; da Zelle J1 und Zelle J2 einen nahezu identischen Verlauf zeigen, ist der besseren Übersicht wegen nur der Verlauf für Zelle J2 gezeigt.

eine zum Dampfdruck P proportionale Frequenzverschiebung beobachtet. Die Ergebnisse für die Komponente a_{01} zeigt Abbildung 4.1. Die Ergebnisse für verschiedene Hyperfeinkomponenten unterscheiden sich (wie in allen vorhergehenden Messungen der Druckverschiebung) nicht signifikant.

Um mögliche temperaturabhängige Alterungseffekte beobachten zu können, wurden die Zellen J3 und J4 standardmäßig bei 400 °C betrieben, die Zelle J5 jedoch, wie Zelle J1 und J2, bei 600 °C. Zum Vergleich wurde die Zelle J5 auch bei einer Zelltemperatur von 400 °C gemessen. Im Gegensatz zu vorhergehenden Messungen, in denen jeweils eine Differenz der absoluten Frequenzpositionen von etwa + 50 kHz zwischen Zelle J2 und Zelle J1 gemessen wurde, waren bei diesen Messungen die Frequenzen der beiden Zellen nahezu identisch. Bei den früheren Messungen wurde jedoch diese Differenz immer aus dem direkten Vergleich beider Zellen gewonnen, welche in unterschiedlichen Sättigungsaufbauten betrieben wurden. Ein weiterer Grund für diese Unterschiede könnten Jodkristalle sein, welche an den Zellfenstern kondensieren können, da diese eine Temperatur in der Nähe der Zimmertemperatur haben. Extrapoliert man die Verläufe der Druckverschiebungen auf 0 Pa, so ergeben sich für die Zellen 4 und 5 kaum signifikante Frequenzdifferenzen. Die extrapolierten Frequenzen der Zellen J1 und J2 sind jedoch um nahezu 50 kHz gegenüber Zelle J5 (600 °C) verschoben. Die Druckverschiebungskoeffizienten der bei 600 °C betriebenen Zellen sind etwas kleiner, die der bei 400 °C betriebenen Zellen J4 und J5 etwas größer, die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Diese Temperaturabhängigkeit des Druckverschiebungskoeffizienten wurde bereits in [Kre95, Cer77] beobachtet. Einen im Vergleich zu den anderen Zellen ungewöhnlichen Verlauf zeigt Zelle J3: Die auf $P = 0$ Pa extrapolierte Frequenz ist gegenüber den Werten für Zelle J4 und J5 um etwa -80 kHz verschoben. Der Druckverschiebungskoeffizient ist jedoch um etwa 40 % kleiner als bei den Zellen J4 und J5 (400 °C). Die Ursache hierfür könnte eine stärkere Verunreinigung der Zelle oder eine fehlerhafte Messung sein (vgl. unten).

Der lineare Zusammenhang zwischen Druckverschiebung und Dampfdruck sowie die Temperaturabhängigkeit des Druckverschiebungskoeffizienten lassen sich mit Hilfe

der Lindholm-Foley Stoßtheorie erklären [Fle95]. Danach ergibt sich bei Verwendung eines van der Waals-Ansatz für das Wechselwirkungspotential eine Frequenzverschiebung $\delta\nu_P$ von

$$\Delta\nu_P = \frac{2,94}{2\pi} \left(\frac{1}{h} \Delta C \right)^{2/5} \langle v^{3/5} \rangle n \left(\frac{\Delta C}{|\Delta C|} \right) \quad [\text{GHz}] \quad (4.3)$$

wobei ΔC die Differenz der Wechselwirkungspotentialkonstanten des absorbierenden Moleküls und n die Gesamteilchendichte ist. Die spitzen Klammern symbolisieren den Mittelwert der potenzierten Molekülgeschwindigkeit v und der letzte Term gibt die Richtung der Frequenzverschiebung. Unter Anwendung des idealen Gasgesetzes ergibt sich der Zusammenhang

$$\Delta\nu_P = \text{Konst.} \cdot \frac{P}{T^{0,7}}. \quad (4.4)$$

Bei einer Temperatur von 670 K und einer gemessenen Druckverschiebung von -6,0(3) kHz/Pa ergibt sich die Konstante in Gleichung 4.4 zu 571(28) kHz $\cdot K^{0,7}/Pa$, bei $T = 870$ K und -5,2(3) kHz/Pa zu 594(34) kHz $\cdot K^{0,7}/Pa$. Damit läßt sich die Druckverschiebung für $T = 293$ K abschätzen zu -10,9 kHz/Pa. Dieser Wert ist etwas größer als bisherige Literaturergebnisse. So gibt z.B. Cerez [Cer77] für die Linie R(127) 11-5 einen Druckverschiebungskoeffizienten von -7,3 kHz/Pa und Gläser für den Übergang P(48) 11-3 einen von -7,5 kHz/Pa bei Zimmertemperatur an.

Nach den Untersuchungen von Spiweck [Spi85] und Picard [Pic89] führt eine Verunreinigung der Jodzellen mit Luft zu einer Verringerung der Übergangsfrequenzen. Daher läßt die für $P \rightarrow 0$ beobachtete Frequenzverschiebung der älteren Zellen J1 und J2 auf vorhandene Verunreinigungen in diesen Zellen schließen. Aufgrund der Annahme, daß die neueren Zellen J4 und J5 einen höheren Reinheitsgrad aufweisen, wurde Zelle J5 (betrieben bei 600 °C) als Referenzzelle verwendet. Alle in dieser Arbeit vorgenommenen Absolutmessungen von Übergangsfrequenzen, welche unter Verwendung anderer Zellen gemessen wurden (vgl. Kapitel 6.2.2 und 6.3), wurden

Zelle	Messung 03/97		Messung 06/98	
	Δv_{Druck} [kHz/Pa]	Δv_{Zelle} [kHz]	Δv_{Druck} [kHz/Pa]	Δv_{Zelle} [kHz]
J1/J2	-5.3	0	-4.4	0
J3	-3.6	6(3)	-5.3	43(5)
J4	-5.8	25(5)	-4.5	12(5)
J5(400°C)	-6.1	12(5)	-	-
J5(600°C)	-5.1	42(5)	-5.0	-15(5)

Tab. 4.1: Druckverschiebungskoeffizienten Δv_{Druck} und Differenzen der mit den verschiedenen Zellen gemessene Frequenzen Δv_{Zelle} , bezogen auf die Zellen J1 und J2, nach Messungen von 03/97 und 06/98; (Zellen J1 und J2 waren in diesem Zeitraum praktisch nicht im Betrieb)

daher entsprechend korrigiert. Die Korrekturen für die verwendeten Zellen sind für eine Seitenarmtemperatur von 20 °C in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen von Absolutfrequenzen einiger Jodlinien wurden bis auf die in Kapitel 6.1 und 6.2.1 vorgestellten Messungen alle bei einer Seitenarmtemperatur von 20 °C durchgeführt. Aus den Differenzen der gemessenen Frequenzen bei dieser Seitenarmtemperatur läßt sich eine 1 σ Standardabweichung von 23 kHz berechnen. Dieser Wert wurde als Unsicherheitsbeitrag der Kalibrierungen verwendet, der sich bei Verwendung einer beliebigen Jodzelle (welche jedoch in gleicher Weise wie die kalibrierten Zellen präpariert ist, vgl. Kapitel 3) ergibt.

Aus den zahllosen internationalen Frequenzvergleichen jodstabilisierter HeNe-Laser bei 633 nm [z.B.: Cha97, Stå95, How96, Pet97] läßt sich ableiten, daß die Standardabweichung (1 σ) der Differenzen dieser Laser etwa 10 kHz beträgt. Die Zelldifferenzen sind also bei den geheizten Zellen um etwa einen Faktor 2-3 schlechter als bei Zellen, welche bei Zimmertemperatur betrieben werden.

Zum Abschluß der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen (Juni 98) wurde noch einmal die oben beschriebene Messung der Druckverschiebungen wiederholt. Die Druckverschiebung der Zelle J5 bei einer Zelltemperatur von 400 °C wurde nicht noch einmal gemessen und als Referenzlaser wurde aus experimentellen Gründen ein jodstabilisierter Diodenlaser verwendet. Dieser war bei allen Messungen auf Zelle J5, bei den Messungen der Druckverschiebung für Zelle J5 jedoch auf Zelle J4 stabilisiert. Im übrigen war dieses Experiment identisch zu den früheren

Messungen. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 4.2. Der Bezugspunkt auf der Frequenzachse wurde so gewählt, daß der auf $P = 0$ Pa extrapolierte Wert für die in der Zwischenzeit unbenutzten Zellen J1/2 wieder etwa -50 kHz ergab.

Die gemessenen Druckverschiebungskoeffizienten sind in Tabelle 4.1 angegeben. Die Koeffizienten sind, abgesehen von Zelle J3, alle kleiner als bei den Messungen von 1997, insbesondere für Zelle J4. Zelle J3 zeigt nun einen ähnlichen Verlauf, jedoch um 30 - 60 kHz höhere Übergangsfrequenzen wie alle übrigen Zellen. Nach der Diskussion oben wäre die Zelle J3 jetzt die reinste Zelle. Dieses ist insofern verständlich, als diese Zelle aufgrund der früheren Untersuchungen nur sehr selten eingesetzt wurde. Im Gegensatz dazu hat sich der Verlauf der Kurve für Zelle J5, welche mit Abstand am häufigsten eingesetzt wurde, relativ zu den übrigen Verläufen zu niedrigen Frequenzen hin verschoben und wäre damit nun als die am stärksten kontaminierte Zelle anzusehen. In der Tat scheint sich ein Zusammenhang zwischen der Betriebszeit und der Frequenzverschiebung der Zellen zu ergeben, was auf eine Alterung der Zellen (d.h. einer Änderung der Gaszusammensetzung im Laufe der Zeit) zurückzuführen wäre.

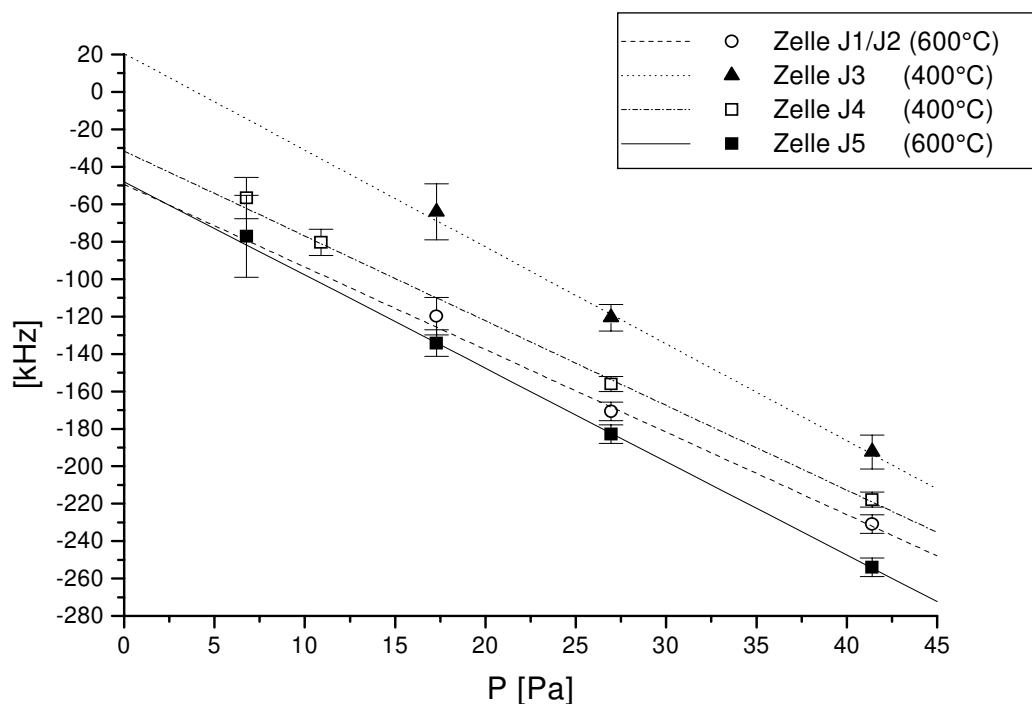


Abb. 4.2: Wiederholung der Messungen zu Abbildung 4.1 Juni 98; Zelle J5 (400°C) wurde hier nicht noch einmal gemessen

Eine Alterung der Zellen kann neben einem Ausgasen der Zellwände noch durch die Permeation von atmosphärischen Gasen in das Zellvolumen erzeugt werden. Eine im Betrieb verstärkte Permeation von Fremdgasen durch die Zellwände ist darauf zurückzuführen, daß die Permeationsraten mit der Temperatur rapide zunehmen. Bei Zimmertemperatur sind nur die Permeationsraten von Helium (He), Neon (Ne) und Wasserstoff (H₂) signifikant. Eine Berechnung von Norton [Nor62] ergibt, daß sich aufgrund von Permeation durch die Zellwände einer Quarzzelle in einem Jahr Partialdrücke von etwa $P_{\text{He}} = 0,01 \text{ Pa}$, $P_{\text{Ne}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ und $P_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ ergeben. Damit sollte Permeation bei Quarzzellen, welche bei Zimmertemperatur betrieben werden, kaum eine Rolle spielen. Bei einer Zelltemperatur von 500 °C hingegen können auch Stickstoff (N₂) und Sauerstoff (O₂) signifikant zum Dampfdruck in der Zelle beitragen. Nach einem Jahr ergeben sich durch Permeation Partialdrücke von $P_{\text{He}} = 0,5 \text{ Pa}$, $P_{\text{Ne}} = 0,01 \text{ Pa}$, $P_{\text{N}_2} = 0,027 \text{ Pa}$ und $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ Pa}$. Diese Werte sind allerdings sehr grobe Abschätzungen. Nach Fletcher [Fle95] ergibt sich für Übergänge des B-X-Systems des Jodmoleküls in Luft eine Druckverschiebung von etwa -5 kHz/Pa bei einer Temperatur von 600 °C. Nach dieser Abschätzung ist daher bei so hoch geheizten Zellen eine Frequenzdrift in der Größenordnung von einigen kHz/Jahr (Betriebszeit) zu erwarten.

Zur abschließenden Klärung dieses Problemes wären weitergehende Untersuchungen notwendig. Insbesondere sollten die hier vorgestellte Untersuchungsmethode durch andere Methoden ergänzt werden. So ist beispielsweise daran zu denken, die verwendeten Zellen direkt mit HeNe/I₂-Wellenlängenstandards z.B. bei 633 nm zu vergleichen. Die Qualität der hierfür verwendeten Zellen wird in regelmäßigen internationalen Frequenzvergleichen dieser Standards geprüft (s. oben). Bei einer solchen Messung könnten die Zellen bei Zimmertemperatur verglichen werden, wodurch Unsicherheiten aufgrund der Zelltemperaturen oder aufgrund von Kondensation von Jodkristallen an den Zellfenstern vermieden werden könnten. Mit den in diesem Wellenlängenbereich zur Verfügung stehenden Laserdioden sollten solche Messungen problemlos zu realisieren sein [Edw96].

Eine andere Möglichkeit ist die Messung der Rate der Jod-Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Dampfdruck. Durch den Einfluß eines Fremdgases wird die Fluoreszenzrate verringert (quenching). Trägt man die inverse Fluoreszenzrate über dem inversen Dampfdruck auf, so erhält man nach der Stern-Volmer-Formel einen linearen Zusammenhang. Aus der Steigung des so erhaltenen Graphen läßt sich auf die Verunreinigung der Zelle und damit auch auf die resultierende Frequenzverschiebung schließen [Pic89, Spi85]. Führt man ein solches Experiment bei der sowohl in [Pic89] als auch in [Spi85] verwendeten Wellenlänge von 501,6 nm durch, so kann man die Ergebnisse direkt miteinander vergleichen und so Aufschluß über die Reinheit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Zellen gewinnen.

Aus diesen Untersuchungen und den Ergebnissen aus [Kre95] und aus [Bod94] lassen sich nun die Effekte zusammenstellen, welche signifikante Einflüsse auf die Linienbreite und Linienposition der Hyperfeinkomponenten der Übergänge des

Ursache	Beitrag zur Linienbreite	Verschiebung der Linienposition	resultierende Unsicherheit der Stabilisierung
natürliche Linienbreite	150 kHz	-	-
Prädissoziation	70 kHz	-	-
Restdopplerbreite	260 kHz	-	-
quadratischer Dopplereffekt	-	120 Hz	10 Hz
Laserleistung	825 kHz ¹⁾	< 1kHz/mW ²⁾	1 kHz
Flugzeitverbreiterung	110 kHz	-	-
elast./inelast. Stöße	3-4 MHz	5,1(1,0) kHz/Pa ³⁾	10,2 kHz 25 kHz ⁵⁾
Zelltemperatur	s. Stöße	150 Hz/K	4,5 kHz
Frequenzmodulation	300 kHz	< 1 kHz ⁴⁾	< 1 kHz
elektron. Offsetspannungen	-	≲ 2 kHz	≲ 2 kHz
Gesamt	ca. 5 MHz		11 kHz 26 kHz ⁵⁾
Gesamt ohne Stöße	0,635 MHz ⁶⁾		2,5 kHz

Tab. 4.2: Zusammenstellung der Beiträge zur Linienbreite und der Einflüsse der hieraus resultierenden Unsicherheiten bei der Laserstabilisierung; Ergebnisse, soweit nicht im Text diskutiert, aus [Kre95]; 1) Sättigungsverbreiterung ; 2) Abschätzung aus [Win96], Ursache nicht geklärt; 3) Mittelwert über alle Zellen; 4) Abschätzung nach den Ergebnissen aus [Bod94]; 5) bei Verwendung „beliebiger Zelle“, vgl. Diskussion im Text; 6) Modulationsverbreiterung und Sättigungsverbreiterung skalieren mit der homogenen Linienbreite

Jodmoleküls haben. Hierbei wurden Effekte, deren Beitrag zur Linienbreite $\lesssim 10$ kHz sind, bzw. deren Einfluß auf die Linienposition < 100 Hz sind, vernachlässigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Die meisten Werte sind aus Tabelle 7.2 in [Kre95] entnommen und sind dort bereits diskutiert. Die Sättigungsverbreiterung und die Einflüsse der Stöße wurden hier diskutiert. Eine Abhängigkeit der Linienpositionen von der Laserleistung deutet sich in den Untersuchungen von Winkelhoff an [Win96]. Als mögliche Ursachen kommen hier Strahlungsdruck [Gri89] oder der AC-Starkeffekt in Frage. Der Einfluß der Frequenzmodulation auf die Frequenz des stabilisierten Lasers (z. B. aufgrund von leichten Asymmetrien in der Linienform oder der Frequenzmodulation) läßt sich nach den Ergebnissen aus [Bod94] abschätzen. Der größte Anteil elektronischer Offsetspannungen läßt sich durch Drehung der Phase des Lock-in-Verstärkers bei gleichzeitiger Invertierung des die Laserfrequenz steuernden Regelsignals kompensieren (vgl. [Kre95, Bod94]). Es wurde jedoch zeitweise ein kleiner Anteil an Offsetspannung beobachtet, der mit der Drehung der Phase des Lock-in-Verstärkers das Vorzeichen wechselt. Dieser Anteil kann mit dieser Methode nicht korrigiert werden und kann zu einer Verschiebung der Linienposition von bis zu 2 kHz führen.

In der letzten Spalte sind die aus den einzelnen Beiträgen resultierenden Unsicherheiten der Laserstabilisierung angegeben. Um den großen Einfluß der elastischen und inelastischen Stöße deutlich zu machen, wird in Tabelle 4.2 die resultierende Gesamtlinienbreite bzw. Gesamtunsicherheit der Stabilisierung einmal mit und einmal ohne den Einfluß der Stöße angegeben.

Aus Tabelle 4.2 ist zu ersehen, daß die erreichbare Reproduzierbarkeit und damit auch die Genauigkeit der in Kapitel 6 vorgestellten Messungen von Übergangsfrequenzen durch Stöße auf etwa 30 kHz ($\frac{\delta\nu}{\nu} \approx 10^{-10}$) begrenzt ist.

Die Stabilität des jodstabilisierten Diodenlasers ist in Tabelle 4.3 im Vergleich mit einer Reihe von Literaturdaten aus anderen Wellenlängenbereichen gezeigt. Man

Quelle	Wellenlänge	Allan -Stdab.	bei τ	FWHM
[Bor81]	515nm	$5 \cdot 10^{-14}$	10 s	0,15 MHz
[Ari93]	532nm	$2,5 \cdot 10^{-13}$	32 s	1,3 MHz
[Eic95]	532nm	$6,5 \cdot 10^{-14}$	100 s	0,42 MHz
[Bra97]	532nm	$8 \cdot 10^{-14}$ (FMS) $5 \cdot 10^{-13}$ (MTS)	20 s 30 s	0,68 MHz
[Lin94 [Sim95]	543nm	$2 \cdot 10^{-13}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$	300 s 5000 s	1 MHz
[Glä86]	612nm	$3 \cdot 10^{-13}$	10 s	3,5 MHz
[Stå95]	633nm	$1,7 \cdot 10^{-12}$	100 s	4 MHz
[Ber85]	640nm	$2 \cdot 10^{-12}$	30 s	5 MHz
diese Arbeit	790nm	$5 \cdot 10^{-12}$	100 s	5 MHz

Tab. 4.3: Vergleich der in dieser Arbeit erreichten Stabilität (Allan-Standardabweichung bei Mittelungszeit τ) mit Ergebnissen aus der Literatur; letzte Spalte: typische beobachtete Linienbreiten

erkennt eine Dreiteilung in den erreichten Stabilitäten: Im Bereich < 540 nm werden Stabilitäten von einigen 10^{-14} , im Bereich von 540 bis 620 nm werden typisch einige 10^{-13} und im Bereich > 620 nm noch einige 10^{-12} erreicht. Ursache für diesen Abfall zu hohen Wellenlängen hin ist vor allem die Tatsache, daß die Übergänge hier aus höher angeregten Vibrationsniveaus im Grundzustand erfolgen und daher die thermische Besetzung der Ausgangsniveaus deutlich geringer ist. Aus diesem Grunde muß im roten und nahinfraroten Spektralbereich mit höheren Drücken und/oder höheren Zelltemperaturen gearbeitet werden. Daraus ergeben sich hier auch größere Linienbreiten. Zusätzlich ergibt sich im roten Spektralbereich noch eine verstärkte Verbreiterung durch Prädissoziation des B-Zustandes im Bereich der Vibrationsniveaus $v' = 2-10$, in die Übergänge hier typischerweise erfolgenden (s. [Vig81] und Abbildung 8.13).

Insgesamt läßt sich feststellen, daß nahezu im gesamten Spektralbereich von 515 nm bis 790 nm bei der Stabilisierung von Lasern auf Übergänge des Jodmoleküls gute bis sehr gute Stabilitäten erreicht werden und damit eine gute Ausgangsbasis für die Ziele dieser Arbeit gegeben ist.

5 Struktur des Jodmoleküls

Ein wesentliches Ziel dieses Projektes ist die Interpolation der Übergangsfrequenzen mittels präziser Kenntnis der relevanten Molekülparameter. In diesem Kapitel werden die hierfür notwendigen Formalismen eingeführt. Die Absorptionsspektren im Bereich von 500 nm bis etwa 850 nm lassen sich in der Regel dem elektronischen Übergang vom Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ in den $B^0_u^+$ -Zustand zuordnen. Eine Einführung geeigneter Molekülparameter zur Beschreibung der Rotations- Vibrationsstruktur dieser Zustände erfolgt in Abschnitt 5.2. In Abschnitt 5.1 wird zunächst die Hyperfeinstruktur des Jodmoleküls und die verwendete Parametrisierung diskutiert.

5.1 Hyperfeinstruktur

Eine allgemeine Einführung in die Theorie der molekularen Hyperfeinstruktur findet man z.B. in [Tow55]. Die Hyperfeinstruktur (HFS) ist das Resultat aller elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen der Kernmomente (ohne Monopol) mit der Elektronenhülle und - bei Molekülen - mit den Momenten der anderen Kerne. Dieses kann schon für den relativ einfachen Fall eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls (wie etwa des $^{127}\text{I}_2$) zu einer Vielzahl signifikanter Beiträge zur HFS-Aufspaltungsenergie führen. Außerdem verletzt der molekulare HFS-Hamiltonoperator die Born-Oppenheimer Näherung, so daß eine Kopplung mit anderen elektronischen Zuständen möglich ist. Dieses erfordert eine erweiterte störungstheoretischen Behandlung der HFS, was zu zusätzlichen Beiträgen zur HFS-Aufspaltungsenergie führen kann. Die Einführung eines effektiven HFS-Hamiltonoperators erlaubt in vielen Fällen trotzdem eine einfache und übersichtliche Beschreibung der HFS [Bro78]. Für den Fall des Jodmoleküls hat es sich gezeigt, daß hiermit durch Verwendung von jeweils vier effektiven Hyperfeinparametern für jeden rovibronischen Zustand eine Beschreibung der HFS-Energien mit einer Genauigkeit von $< 1\text{kHz}$ möglich ist [Eic95]. Die für das Jodmolekül relevanten Beiträge zur HFS sowie der von Broyer et al. [Bro78] abgeleitete effektive Hyperfein-Hamiltonoperator werden in Abschnitt 5.1.1 eingeführt. Die resultierenden effektiven

Hyperfeinparameter variieren jedoch mit den Quantenzahlen der Vibration v und Rotation J . In der Literatur findet man daher bereits einige Ansätze, diese Quantenzahlabhängigkeiten mittels analytischer Formeln zu beschreiben (s. Kapitel 8.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue, verbesserte Formeln zur Beschreibung dieser Variationen der Hyperfeinparameter abgeleitet (8.4). Das Verständnis der physikalischen Ursachen dieser Variationen erlaubt es, geeignete Ansätze für solche Formeln zu finden, die nicht nur mit einem Minimum an Parametern auskommen, sondern auch eine physikalische Interpretation erlauben. Desweiteren sorgen solche Ansätze für eine gute Interpolation, da der Modellansatz unphysikalisches Verhalten, wie man es bei beliebigen Ansätzen unter Umständen beobachten würden, erkennbar machen sollte. In Abschnitt 5.1.2 werden daher die Ursachen der Quantenzahlabhängigkeiten der Hyperfeinparameter diskutiert und daraus geeignete Ansätze zur Beschreibung abgeleitet.

Leider werden in der Literatur (mindestens) drei verschiedene Nomenklaturen für die Hyperfeinkomponenten beim Jodmolekül verwendet. Daher wird in Abschnitt 5.1.3 die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Nomenklatur eingeführt.

5.1.1 Effektiver Hyperfein-Hamiltonoperator

Die folgende Diskussion bezieht sich auf den B-Zustand und den Grundzustand des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls (vgl. Abbildung 8.1) und beschränkt sich daher auf elektronische Zustände, für die die Projektion des Gesamtdrehimpulses (ohne Kernspin) J auf die Molekülachse $\Omega = 0$ ist. Die Ausführungen folgen im wesentlichen den Arbeiten von Broyer et al. [Bro78] und Pique et al. [Piq86]. Der Hamiltonoperator der Hyperfeinstruktur setzt sich zusammen aus $H_{\text{HFS}}(i)$ mit $i = 1, 2$, welcher die Wechselwirkungen des Kernes i mit der Elektronenhülle beschreibt, sowie $H_{\text{HFS}}(1,2)$, der die direkte Wechselwirkung der Kerne 1 und 2 untereinander beinhaltet:

$$H_{\text{HFS}} = H_{\text{HFS}}(1) + H_{\text{HFS}}(2) + H_{\text{HFS}}(1,2) \quad (5.1)$$

Aus der Paritätserhaltung im Kern folgt, daß nur gerade elektrische und ungerade magnetische Kernmultipolmomente nicht null sind.

Jeder dieser drei Operatoren läßt sich daher in die Anteile der entsprechenden Multipole zerlegen:

$$H_{\text{HFS}}(i) = H_{\text{MD}}(i) + H_{\text{EQ}}(i) \quad , i = 1, 2, (1, 2) \quad (5.2)$$

Die einzelnen Operatoren beschreiben hierbei die magnetische Dipol- (MD) und die elektrische Quadrupolwechselwirkung (EQ). Abschätzungen von Broyer et al. zeigen, daß die Beiträge höherer Multipolmomente beim Jodmolekül $\lesssim 1$ kHz sind und daher vernachlässigt werden können.

Für die direkte Wechselwirkung zwischen beiden Kernen setzt sich der magnetische Dipolterm zusammen aus der Dipolwechselwirkung beider Kernspins $H_{I_1 I_2}(1, 2)$ (Spin-Spin Wechselwirkung) sowie der Wechselwirkung $H_{\text{IR}}(1, 2)$ des magnetischen Momentes von Kern 1 mit der Orbitalbewegung des Kernes 2 (Spin-Rotationswechselwirkung):

$$H_{\text{MD}}(1, 2) = H_{I_1 I_2}(1, 2) + H_{\text{IR}}(1, 2) \quad (5.3)$$

Da aus Symmetriegründen in Zuständen mit $\Omega = 0$ die magnetische Dipolwechselwirkung zwischen Kernspin und Elektronenhülle (in 1. Ordnung) verschwindet [Bro78], erhält man damit zusammenfassend in erster Ordnung der Störungsrechnung als signifikante Operatoren $H_{\text{EQ}}(i)$, $H_{\text{EQ}}(1, 2)$, $H_{I_1 I_2}(1, 2)$ und $H_{\text{IR}}(1, 2)$.

$H_{\text{HFS}}(1, 2)$ ist diagonal in den elektronischen Quantenzahlen und muß damit in 2. Ordnung der Störungsrechnung nicht berücksichtigt werden. Es müssen jedoch nichtdiagonale Anteile V des Feinstrukturhamiltonoperators berücksichtigt werden. Für den B-Zustand des Jodmoleküls ist dieses der nichtdiagonale Teil des Rotationshamiltonoperators:

$$V = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J_+(L_- + S_-) + (J_-(L_+ + S_+))] \quad (5.4)$$

Hierbei ist μ die reduzierte Masse, R der Kern-Kernabstand, J_{\pm} , L_{\pm} , S_{\pm} sind die Auf- bzw. Absteigeoperatoren des Gesamtdrehimpulses J sowie der elektronischen Gesamtbahn- und Gesamtspindrehimpulse L und S .

Die Beiträge der zweiten Ordnung der Störungsrechnung ergeben sich daher zu

$$\langle \Omega v J' I' F | H^{2.\text{Ordng.}} | \Omega v J I F \rangle = \sum_p \frac{\langle \Omega v J' I' F | H^P | p \rangle \langle p | H^P | \Omega v J I F \rangle}{E_{\Omega, v, J} - E_p} \quad (5.5)$$

$$H^P = V + H_{\text{MD}}(1) + H_{\text{MD}}(2) + H_{\text{EQ}}(1) + H_{\text{EQ}}(2) + \dots$$

Hierbei ist $|\Omega v J I F\rangle$ die Basis des betrachteten Zustandes, $E_{\Omega, v, J}$ sind die zugehörigen Eigenenergien, $I = I_1 + I_2$ ist der Gesamtkernspin und $F = I + J$ ist der Gesamtdrehimpuls. Es wird über alle möglichen störenden Zustände $|p\rangle$ mit Energie E_p summiert.

	Matrizelement	Größenordnung ¹	Wechselwirkung	HFS-Parameter
1	$\langle H_{\text{EQ}}(i) \rangle$	500 MHz	elektrische Quadrupol	eqQ
2	$\langle H_{\text{EQ}}(1, 2) \rangle$	≈ 1 MHz		
3	$\langle V \rangle \langle H_{\text{EQ}}(i) \rangle$	100 kHz		
4	$\langle H_{\text{EQ}}(i) \rangle \cdot \langle H_{\text{EQ}}(i) \rangle$	25 kHz		
5	$\langle H_{\text{EQ}}(i) \rangle \cdot \langle H_{\text{MD}}(i) \rangle$	25 kHz		
6	$\langle H_{\text{MD}}(i) \rangle \cdot \langle H_{\text{MD}}(i) \rangle$	25 kHz		
7	$\langle H_{\text{IR}}(1, 2) \rangle$	150 Hz	Spin-Rotation	C_D + = C C_E
8	$\langle V \rangle \langle H_{\text{MD}}(i) \rangle$	30 kHz		
9	$\langle H_{\text{II}, \text{I2}}(1, 2) \rangle$	150 Hz	tensorielle Spin-Spin	d_D + = d d_E
10	$\langle H_{\text{MD}}(1) \rangle \cdot \langle H_{\text{MD}}(2) \rangle$	25 kHz		
11	$\langle H_{\text{MD}}(1) \rangle \cdot \langle H_{\text{MD}}(2) \rangle$	10 kHz	skalare Spin-Spin	δ
12	$\langle H_{\text{EQ}}(1) \rangle \cdot \langle H_{\text{EQ}}(2) \rangle$	25 kHz	Quadrupol-Quadrupol	e, f, h

Tabelle 5.1: Übersicht über alle (möglicherweise) signifikanten Beiträge zur HFS-Aufspaltungsenergie sowie Gruppierung zu effektiven Wechselwirkungen bzw. effektiven Hyperfeinparametern; 1) Abschätzungen nach [Bro78], Produkte von Matrizelementen stehen symbolisch für die entsprechenden Summen über mögliche Störzustände p gemäß Gleichung 5.5, $i = 1, 2$

Hieraus ergeben sich durch Bildung aller möglichen Kreuzterme eine Vielzahl unterschiedlicher Beiträge zur Hyperfeinstrukturaufspaltungsenergie, die zusammen mit den Beiträgen aus der ersten Ordnung zur besseren Übersicht in Tabelle 5.1 in der ersten Spalte dargestellt sind.

Die explizite Form der Matrizelemente ist z.B. in [Bro78] angegeben. Gemäß dem Wigner-Eckart-Theorem lassen sich diese separieren in einen Geometriefaktor,

welcher je nach Wechselwirkung eine Funktion g verschiedener Drehimpulsquantenzahlen ist, sowie einen geometrieunabhängigen Faktor, der im wesentlichen das elektronische reduzierte Matrixelement und ein Franck-Condon Integral enthält. Letzterer wird Hyperfeinparameter genannt. Es zeigt sich, daß der Geometriefaktor für einige der Matrixelemente in Tabelle 5.1 identisch ist und diese daher im Experiment nicht voneinander separiert werden können. So zeigen beispielsweise die Matrixelemente der dritten bis sechsten Zeile die gleiche Quantenzahlabhängigkeit wie die Terme der ersten beiden Zeilen, welche die elektrische Quadrupolwechselwirkung des ungestörten elektronischen Zustandes darstellen. Daher lassen sich diese Terme zu einer effektiven elektrischen Quadrupolwechselwirkung zusammenfassen. Analog lassen sich die Beiträge des 7. und 8. Matrixelementes zu einer effektiven Spin-Rotationswechselwirkung und die Beiträge des 9. und 10. Matrixelementes zu einer effektiven Spin-Spin Wechselwirkung zusammenfassen. Letztere wird als tensorielle Spin-Spin Wechselwirkung bezeichnet. Durch den Kreuzterm der magnetischen Dipolwechselwirkungen $H_{MD}(1)$ und $H_{MD}(2)$ entsteht in zweiter Ordnung der Störungsrechnung ein zusätzlicher Beitrag, der als skalare Spin-Spin Wechselwirkung bezeichnet wird. Die Bezeichnungen für die resultierenden effektiven Hyperfeinparametern sind in der vierten Spalte angegeben. Die zweite Spalte gibt eine Abschätzung der Größenordnung der jeweiligen Beiträge zu dem Molekülparameter für den B-Zustand des $^{127}\text{I}_2$.

Das Kreuzprodukt $\langle H_{EQ}(1) \rangle \cdot \langle H_{EQ}(2) \rangle$ ergibt drei Beiträge unterschiedlicher tensorieller Ordnung, denen die Hyperfeinparameter e, f und h zugeordnet werden und deren Größenordnung vergleichbar sein könnte mit den Spin-Spin Wechselwirkungen [Bro78]. Pique et al. berechneten für $^{127}\text{I}_2$ die Matrixelemente der magnetischen Dipol- und der elektrischen Quadrupolwechselwirkung zwischen dem B-Zustand und allen anderen elektronischen Zuständen, welche zur selben Dissoziationsgrenze ($^2\text{P}_{3/2}$ - $^2\text{P}_{1/2}$) führen, im „separated atom“ Modell [Piq86]. Demnach sind die Matrixelemente $\langle H_{EQ}(i) \rangle$ für mehrere mögliche Störzustände durchaus von vergleichbarer Größenordnung wie die entsprechenden Matrixelemente $\langle H_{MD}(i) \rangle$. Trotzdem sind die Hyperfeinparameter e, f und h bei Auswertungen der Hyperfeinstrukturen bisher nicht berücksichtigt worden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch für sehr präzise Messungen [Eic95, Bor81, YoM80, Bor95] eine Beschreibung der Hyperfeinstruktur

innerhalb der experimentellen Fehler unter Vernachlässigung der Parameter e, f und h möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Parameter daher ebenfalls vernachlässigt. Für sehr präzise Messungen im Bereich der Asymptote des B-Zustandes könnte es sich jedoch als notwendig erweisen, diese Terme zu berücksichtigen.

Der effektive Hyperfeinhamiltonoperator, der definiert ist über

$$\begin{aligned} \langle \Omega v J' I' F | H_{\text{HFS,eff.}} | \Omega v J I F \rangle = & \left\langle \Omega v J' I' F \left| H_{\text{HFS}}(1, 2) + \sum_{i=1}^2 H_{\text{EQ}}(i) \right| \Omega v J I F \right\rangle \\ & + \sum_{\text{p}} \frac{\langle \Omega v J' I' F | H^{\text{p}} | \text{p} \rangle \langle \text{p} | H^{\text{p}} | \Omega v J I F \rangle}{E_{\Omega, v, J} - E_{\text{p}}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

läßt sich demnach schreiben in der Form

$$H_{\text{HFS,eff.}} = H_{\text{EQ}} + H_{\text{SR}} + H_{\text{SS}} + H_{\text{TS}} \quad (5.7)$$

Hierbei stehen die Indizes EQ für die elektrische Quadrupolwechselwirkung, SR für die Spin-Rotationswechselwirkung, TS für den tensoriellen und SS für den skalaren Anteil der Spin-Spin Wechselwirkung. Die Hyperfeinaufspaltungsenergie läßt sich darstellen in der Form:

$$\begin{aligned} \langle H_{\text{HFS,effektive}} \rangle = & \mathbf{eqQ} \cdot \mathbf{g}(I_1, I', I, F, J, J') + \mathbf{C} \cdot \delta_{I'I} \cdot \mathbf{g}(I, F, J) \\ & + \delta \cdot \delta_{I'I} \cdot \mathbf{g}(I, I_1) + \mathbf{d} \cdot \mathbf{g}(I_1, I', I, J, F) \end{aligned} \quad (5.8)$$

Hierbei stellen die $\delta_{I'I}$ das Kronecker-Symbol und I_1 den Kernspin des Kernes 1 dar. Im Folgenden werden die Hyperfeinparameter des B-Zustandes mit dem Index B (eqQ^{B} , C^{B} , δ^{B} , d^{B}) und die des Grundzustandes mit dem Index X (eqQ^{X} , C^{X} , δ^{X} , d^{X}) versehen. Desweiteren ist :

$$\begin{aligned} \Delta \text{eqQ} &= \text{eqQ}^{\text{B}} - \text{eqQ}^{\text{X}} \\ \Delta C &= C^{\text{B}} - C^{\text{X}} \\ \Delta \delta &= \delta^{\text{B}} - \delta^{\text{X}} \\ \Delta d &= d^{\text{B}} - d^{\text{X}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

5.1.2 Quantenzahlabhängigkeit der Hyperfeinparameter

Um die physikalischen Ursachen der Quantenzahlabhängigkeit der HFS-Parameter zu verstehen, ist eine genaue Betrachtung der HFS-Parameter (Tab. 5.1 Spalte 4) notwendig. Der Parameter der effektiven Spin-Rotationswechselwirkung ist gegeben durch den Ausdruck:

$$C = C_D + C_E$$

$$C_E = \frac{\mu_I}{\sqrt{2}} \sum_{1u(1g)} \langle \bar{V} \rangle \langle \overline{H_{MD}(i)} \rangle \sum_{v_p} \frac{\langle v|v^p \rangle^2}{\Delta E_{vv_p}^J} ; p = 1u(1g) \quad (5.10)$$

Hierbei bedeuten:

μ_I : magnetisches Kerndipolmoment

$\langle \bar{V}^k \rangle; \langle \overline{H_{MD}(i)} \rangle$: Matrixelemente nur bezüglich elektronischem Teil der Wellenfunktion

$\langle v|v^p \rangle$: Franck-Condon-Integral zwischen betrachtetem und Stözzustand

$\Delta E_{vv_p}^J = E - E_p$: Energiedifferenz zwischen betrachtetem und Stözzustand, mit

$E = E_{0_{\bar{u},v},J}$ $E_p = E_{\Omega,v_p,J}$ für den B-Zustand und

$E = E_{1 \sum_{g,v},J}$, $E_p = E_{\Omega,v_p,J}$ für den X-Zustand

Der Operator V koppelt nur Zustände mit gleicher gerade/ungerade Symmetrie und Zustände, für die $\Delta\Omega = 1$ ist. Daher kommen hier als mögliche beimischende Zustände für den B-Zustand des Jodmoleküls nur 1u Zustände, für den Grundzustand jedoch nur 1g Zustände in Frage. Es wird daher in Gleichung 5.10 nur über alle 1u Zustände mit Energien $E_{1u,v,J}$ sowie über die Vibrationsquantenzahl v_p und das Kontinuum des jeweiligen 1u Zustandes summiert. Für den elektronischen Grundzustand X muß entsprechend in Gleichung 5.10 1u durch 1g ersetzt werden.

C_D resultiert aus dem Operator $H_{IR}(1,2)$, dessen Beitrag nach Tabelle 5.1 vernachlässigbar klein ist. Aus Gleichung 5.10 ergeben sich drei mögliche Ursachen für eine Quantenzahlabhängigkeit des C-Parameters:

- a) Die Energiedifferenz $\Delta E_{v,v_p}^J$ im Nenner führt zu einer Abhängigkeit des C-Parameters vom Differenzpotential des betrachteten und des Störzustandes (und damit von der Vibrationsenergie $G(v')$). Insbesondere sollte dieses zu einem starken Anstieg von C für $E \rightarrow E_{\text{Diss.}}$ ($E_{\text{Diss.}}$ = Dissoziationsenergie) führen, da z.B. für den B-Zustand zwei 1u-Zustände in dieselbe Asymptote wie der B -Zustand laufen und damit für diese Zustände $\Delta E_{v,v_p}^J \rightarrow 0$ geht (eine analoge Aussage gilt für den Grundzustand). Die resultierende Abhängigkeit von der Rotation sollte sehr klein sein, da hier nur die Differenzen der Rotationsenergien $\Delta E_{\text{Rot}} \sim (B_v - B_{v_p}(p)) \cdot [J \cdot (J + 1)]$ eingehen.
- b) Die Variation der Franck-Condon-Integrale wird zu lokalen Variationen von C mit v führen, analog zur Variation der Franck-Condon-Faktoren optischer Übergänge. Aufgrund der Modifikation der Potentialkurven durch den Zentrifugalterm $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \cdot J \cdot (J + 1)$ und der daraus resultierenden Änderung der Wellenfunktionen der Kernbewegung ist auch eine (kleinere) Abhängigkeit von J zu erwarten (μ ist die reduzierte Masse und R der Abstand der beiden Kerne). Diese kann wiederum v -abhängig sein.
- c) Auch die Kernabstandsabhängigkeit der elektronischen reduzierten Matrixelemente führt zu einer Variation von C mit v und J. Diese Variation sollte jedoch klein sein und einen sehr glatten Verlauf zeigen und wird daher vernachlässigt.

Als Ansatz für die Quantenzahlabhängigkeit des C-Parameters wird daher für den B-Zustand ein funktionaler Zusammenhang der Form

$$C \approx \alpha + \frac{\beta(v,J)}{(E_{v,J} - E_{\text{Diss.}})} \quad (5.11)$$

sinnvoll sein. Hierbei wird die Energie der Störzustände durch die Dissoziationsenergie approximiert. Der Parameter $\beta(v,J)$ repräsentiert das Franck-Condon Integral und das Matrixelement und α steht für einen gemittelten Beitrag aller anderen störenden Zustände.

Die Parameter der Spin-Spin-Wechselwirkung (für den B-Zustand) haben die Form:

$$\delta = \sum_{\Omega_p, \nu_p} \frac{2}{315} \cdot \frac{2\varepsilon \langle \overline{\text{HMD}(i)} \rangle^2 \cdot \langle \nu | \nu^p \rangle^2}{(\Delta E_{\nu_p}^J)} =: \sum_{\Omega_p, \nu_p} \delta_{11}(\Omega_p): \quad (5.12)$$

$\varepsilon = 1$ für gleiche Symmetrie g oder u von betrachtetem Zustand und Störzustand und
 $\varepsilon = -1$ für entgegengesetzte Symmetrie beider Zustände.

Ω_p = Projektion des Gesamtdrehimpulses J des Störzustandes p auf die Molekülachse

tensorieller Anteil:

$$\begin{aligned} d &= d_D + d_E \\ d_E &= \sum_{\Omega_p, \nu_p} \frac{3\Omega_p^2 - 2}{2} \cdot \delta_{11}(\Omega_p) \quad d_d = 0 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Aus den Gleichungen 5.12 und 5.13 ist zu ersehen, daß für die Quantenzahlabhängigkeiten der Parameter δ und d ähnliche Aussagen wie für die Spin-Rotationswechselwirkung gelten und damit der Verlauf dieser Parameter analog zu Gleichung 5.11 zu erwarten ist. Jedoch ist die Zahl möglicher Störzustände für die Spin-Spin Wechselwirkung sehr viel größer als für die Spin-Rotationswechselwirkung, da nicht nur die Beschränkung auf Störzustände mit $\Omega = 1$ wegfällt, sondern durch diese Operatoren auch eine Brechung der gerade/ungerade Symmetrie möglich ist. In der Tat ist eine solche Symmetriebrechung bei einem homonuklearen zweiatomigen Molekül aufgrund der Hyperfeinstruktur beim Jodmolekül erstmals beobachtet worden [Piq84]. Den Gleichungen 5.12 und 5.13 ist zu entnehmen, daß die Parameter δ und d nicht unabhängig voneinander sind und daß dem Vorzeichen und der relativen Größe dieser Parameter im Prinzip die Natur des störenden Zustandes zu entnehmen ist. So folgt für einen Störzustand $\Omega = 1 \rightarrow \delta = 2d$ und für Störzustände mit $\Omega = 0 \rightarrow \delta = -d$. Desweiteren folgt aus den Vorzeichen der Parameter die Symmetrie des Störzustandes, da aus einer ungerade Symmetrie des Störzustandes $\delta < 0$ und aus einer gerade Symmetrie $\delta > 0$ folgt (solange $(E - E_p) < 0$ ist; ansonsten drehen sich die Vorzeichen um). Für die Quantenzahlabhängigkeit der Parameter δ und d folgt daraus, daß diese sich durch eine gemeinsame Formel beschreiben lassen müssen,

wenn man für die Beimischung von $\Omega = 1$ und $\Omega = 0$ Zuständen verschiedene Parameter verwendet. Für die zu erwartenden funktionalen Zusammenhänge beider Parameter ergibt sich hieraus:

$$\delta \approx a + \frac{b(v', J')}{(E - E_{\text{Diss.}})} + \frac{c(v', J')}{(E - E_{\text{Diss.}})} \quad (5.14)$$

$$d \approx a' - \frac{b(v', J')}{(E - E_{\text{Diss.}})} + \frac{c(v', J')}{2 \cdot (E - E_{\text{Diss.}})} \quad (5.15)$$

Hierbei können a und a' durchaus unterschiedliche Werte annehmen, da sie, analog zu Gleichung 5.11, eine Mittelung über alle anderen möglichen Störzustände darstellen, die aus elektronischen Zuständen verschiedener Ω -Werte bestehen.

Schließlich sollte noch erwähnt werden, daß eine Reihe von elektronischen Zuständen existieren, welche für $R \rightarrow \infty$ in den Zustand ${}^2P_{3/2} + {}^2P_{3/2}$ (Grundzustandsasymptote) laufen. Einige dieser Zustände kreuzen den B-Zustand [Mul71, Tel85] und von zweien ist bekannt, daß sie zur Prädissoziation des B-Zustandes führen [Vig81, Mar88, Dal84]. Da der B-Zustand im Kontinuum dieser Zustände liegt, finden sich für jedes Vibrationsniveau v' des B-Zustandes Kontinuumszustände der prädissoziierenden Zustände gleicher Energie. Franck-Condon-Integral und Energienenner in den Gleichungen 5.10 und 5.12 sind für diese Zustände durch die Franck-Condon-Dichte, d.h. das Franck-Condon-Überlappintegral pro Einheitsenergieintervall, zu ersetzen:

$$\sum_{vp} \frac{\langle v|v^p \rangle^2}{\Delta E_{vv^p}^J} \rightarrow \text{V.p.} \left[\int_{E_p} \frac{\langle v|E_p \rangle^2}{\Delta E_{vE_p}^J} dE_p \right] \quad (5.16)$$

Hierbei ist E_p die Energie der Kontinuumszustände des prädissoziierenden Zustands. V.p. bezeichnet den Hauptwert des Integrals [Bro87]. Es ist zu beachten, daß der Integrand an der Stelle $E_v = E_p$ sein Vorzeichen wechselt. Für den Fall schwacher Kopplung der elektronischen Zustände (diabatische Kopplung) konnten von Child analytische Formeln für die Prädissoziationsraten und die durch die Prädissoziation

induzierten Niveauverschiebungen angegeben werden, indem für den Kreuzungsbe-
reich die Potentiale durch lineare Potentiale angenähert wurden [Chi75]. Danach läßt
sich die Prädissoziationsrate darstellen durch

$$\Gamma_{v,J} = 4\pi \cdot \omega \cdot (F_{1J}, F_{2J})^{-1/3} \cdot \left(\frac{2\mu}{\Delta F}\right)^{2/3} \cdot \langle H_{ww} \rangle^2 \cdot [\text{Ai}(-\zeta_{vJ})]^2 \quad (5.17)$$

Hierbei stellt $\text{Ai}(x)$ die Airyfunktion Ai dar, $\langle H_{ww} \rangle$ bezeichnet das elektronische
Wechselwirkungsmatrixelement, $\Delta F = F_{1J} - F_{2J}$, wobei F_{iJ} die Kraftkonstante des
linearisierten Potentials $i = 1, 2$ darstellt. ζ_{vJ} läßt sich in dieser Näherung darstellen als

$$\zeta_{vJ} = \frac{E_{v,J} - (E_c + \hbar^2 \cdot J(J+1) / 2\mu R_c^2)}{\hbar^2 F_{1J}^2 \cdot F_{2J}^2 / 2\mu \Delta F^2} \sim \frac{E_{v,J} - E_c}{\text{const.}} \quad \text{für linearisierte Potentiale}$$

mit E_c als Energie und R_c als Kernabstand der Potentialkreuzung. Die Energiever-
schiebung des Niveaus v, J läßt sich schreiben als

$$\Delta E_{v,J}^{\pm} = \mp 2\pi \cdot \omega \cdot (F_{1J} \cdot F_{2J})^{-1/3} \cdot \langle H_{ww} \rangle^2 \cdot \left(\frac{2\mu}{\Delta F}\right)^{2/3} \cdot \text{Ai}(-\zeta_{vJ}) \cdot \text{Bi}(-\zeta_{vJ}) \cdot \quad (5.18)$$

Für $R_c > R_e$ (R_e Kernabstand im Potentialminimum) ist die Energieverschiebung
 $\Delta E_{v,J}^+$ und für $R_c < R_e$ $\Delta E_{v,J}^-$. $\text{Bi}(x)$ ist die Airyfunktion Bi . Für linearisierte Potentiale
sind die Vorfaktoren der Airyfunktionen in den Gleichungen 5.17 und 5.18 konstant.
Während sich die durch die Prädissoziation induzierte Linienverbreiterung durch
Gleichung 5.17 approximieren läßt, sollten die Energieverschiebungen der Niveaus
und damit, falls die Wechselwirkung durch den Hyperfeinstrukturhamiltonoperator
induziert wird, die Hyperfeinparameter im Bereich der Potentialkreuzung einen
Verlauf gemäß Gleichung 5.18 aufweisen.

Die Quantenzahlabhängigkeit der elektrischen Quadrupolwechselwirkung hat (im
wesentlichen) eine andere Ursache, da die Hauptbeiträge zu den eqQ-Parametern
schon in 1. Ordnung der Störungsrechnung entstehen. Der eqQ-Parameter setzt sich
aus drei Anteilen zusammen:

$$\begin{aligned}
\text{eq}Q_{\text{eff}} &= \text{eq}Q + \text{eq}Q_{02} + \sum_{k,k'=1,2} \sum_{\Omega_p} \text{eq}Q_{kk'} \\
\text{mit } \text{eq}Q &= e \cdot q(\mathbf{R}) \cdot Q \\
\text{eq}Q_{02} &= \frac{eQ}{2 \cdot \sqrt{3}} \sum_{1u} \langle \overline{V} \rangle \langle \overline{H_{\text{EQ}}(i)} \rangle \sum_{v^p} \frac{\langle v|v^p \rangle^2}{\Delta E_{v^p}^J} \\
\text{eq}Q_{11}(\Omega_p) &= \varepsilon \cdot (-1)^{\Omega_p+1} \cdot \delta_{11}(\Omega_p) \\
eQ(q_{12} + q_{21})(\Omega_p) &= \varepsilon \cdot \frac{3\Omega_p \sqrt{4 - \Omega_p^2}}{2\sqrt{2} (3\Omega_p^2 - 2)} \frac{\frac{1}{2} eQ \langle \overline{H_{\text{EQ}}(i)} \rangle}{\mu \cdot \langle \overline{H_{\text{MD}}(i)} \rangle} \cdot \delta_{11}(\Omega_p)
\end{aligned} \tag{5.19}$$

Die $\langle \overline{H_{\text{EQ}}(i)} \rangle$ sind wiederum Matrixelemente nur bezüglich elektronischem Teil der Wellenfunktion. Q bezeichnet das Kernquadrupolmoment, e ist die Elementarladung, $q(\mathbf{R}) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)$ ist die Projektion des elektrischen Feldgradienten am Kernort auf die Molekülachse. Die Indizes k, k' bezeichnen die tensoriellen Stufen 0, 1, 2 der beteiligten Matrixelemente $\langle \overline{V} \rangle$, $\langle \overline{H_{\text{MD}}(i)} \rangle$ und $\langle \overline{H_{\text{EQ}}(i)} \rangle$. Die Terme mit den Produkten $\langle \overline{H_{\text{EQ}}(i)} \rangle \cdot \langle \overline{H_{\text{EQ}}(i)} \rangle$ können vernachlässigt werden [Piq86]. Der bei weitem größte Beitrag zur Hyperfeinstrukturenergie entsteht hierbei durch den ersten Term in Gleichung 5.19. Für den Grundzustand ist er von der Größenordnung 2500 MHz. Die anderen Terme sollten von der gleichen Größenordnung sein wie die magnetischen Wechselwirkungen [Bro78], welche nach Messungen von Yokozeki und Muentner [YoM80] für $v'' = 0$ nur wenige kHz zur Hyperfeinaufspaltungsenergie beitragen. Da sich die Auswertungen der vorliegenden Arbeit fast ausschließlich auf Messungen mit $v'' \leq 19$ beschränken, die Störungen des Grundzustandes durch andere elektronische Zustände aber erst im Bereich der Asymptote signifikant werden [Bac80], können für den Grundzustand diese letzten drei Terme in Gleichung 5.19 vernachlässigt werden. Aber auch für den B-Zustand ist zu erwarten, daß diese Terme erst für größere v' signifikant zur Quantenzahlabhängigkeit des $\text{eq}Q^{\text{B}}$ -Parameters beitragen. Es ist jedoch zu beachten, daß das Matrixelement des nichtdiagonalen Anteils des Rotationshamiltonoperators $\langle \overline{V} \rangle$ proportional zu $\sqrt{J \cdot (J + 1)}$ ist, wodurch eine Rotationsabhängigkeit des $\text{eq}Q^{\text{B}}$ -Parameters induziert werden könnte.

Die Variation der Parameter eqQ^x und eqQ^B (für $v' < 89$ [Bac80]) mit v und J wird daher im wesentlichen bewirkt durch die Abhängigkeit der eqQ -Parameter vom Kernabstand R , da aufgrund der Anharmonizität des Potentials und durch die Zentrifugalstreckung des Moleküls der effektive Kernabstand R eine Funktion von v und J ist:

$$eqQ = eq(R(v, J))Q \quad (5.20)$$

Zur Bestimmung der R -Abhängigkeit der eqQ -Parameter muß daher für jedes Rotationsvibrationsniveau der Erwartungswert von $q(R)$ gebildet werden:

$$eq(v, J)Q = e \cdot Q \cdot \langle v, J | q(R) | v, J \rangle \quad (5.21)$$

Da a priori nicht klar ist, welcher funktionale Zusammenhang zwischen q und R für den Grund- und den B -Zustand besteht, wird als Ansatz zur Beschreibung eine Potenzreihenentwicklung von $q(R)$ um den Gleichgewichtskernabstand R_e gewählt:

$$eq(v, J)Q = e \cdot Q \cdot \langle v, J | q_0 + q_1 \cdot \zeta + q_2 \cdot \zeta^2 + q_3 \cdot \zeta^3 + \dots | v, J \rangle \quad (5.22)$$

wobei $\zeta := \frac{R - R_e}{R + R_e}$

Die Entwicklung 5.22 ist in gewisser Weise analog zur Entwicklung der Molekülpotentiale nach Dunham (s. Gleichung 5.25) und ermöglicht in erster Linie eine physikalische Interpretation der R -Abhängigkeit des eqQ -Parameters. Insbesondere erlaubt dieser Ansatz eine gemeinsame Beschreibung der v - und J -Abhängigkeit des ersten Termes in Gleichung 5.19, so daß eine möglicherweise durch eqQ_{02} induzierte zusätzliche J -Abhängigkeit separiert werden könnte. Für die praktische Anwendung der Interpolation der eqQ -Parameter für einen bestimmten rovibronischen Übergang ist diese Beschreibung jedoch weniger geeignet, da hierzu die Eigenfunktionen $|v, J\rangle$ zur Berechnung der Erwartungswerte $\langle v, J | \zeta^i(v, J) | v, J \rangle$ benötigt werden und damit die Kenntnis der Molekülpotentiale notwendig ist. Daher wurde alternativ als Ansatz zur Beschreibung der v und J -Abhängigkeit eine Reihenentwicklung der eqQ -Parameter nach Potenzen von $(v+1/2)$ und $[J(J+1)]$ in Analogie zum Dunham-Formalismus (s. Abschnitt 5.2) durchgeführt:

$$e_{qkl}Q = \sum_{k,l} \psi_{k,l} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^k \cdot [J \cdot (J + 1)]^l \quad (5.23)$$

Zur Interpolation der Hyperfeinparameter wird bei diesem Ansatz nur die Kenntnis der Quantenzahlen v und J benötigt. Die Entwicklungen 5.22 und 5.23 wurden jeweils sowohl für e_{qQ}^B als auch für e_{qQ}^X verwendet.

5.1.3 Verwendete Nomenklatur der Spektrallinien

Die Zahl der beobachteten Hyperfeinkomponenten eines rovibronischen Übergangs ergibt sich aus der Spinstatistik und den Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge. Das ^{127}I -Atom hat einen Kernspin von $5/2$. In einem homonuklearen Molekül verlangt das Pauliprinzip eine Antisymmetrie gegen Kernvertauschung der molekularen Gesamtwellenfunktion, welche das Produkt aus Ortswellenfunktion (einschließlich Rotation) und Spinwellenfunktion ist. Für einen Zustand, der gerade elektronische Parität besitzt, folgt daraus, dass eine symmetrische Kernspinwellenfunktion eine antisymmetrische Rotationswellenfunktion erfordert, und umgekehrt eine antisymmetrische Kernspinwellenfunktion eine symmetrische Rotationswellenfunktion (gerades J). Im Jodmolekül sind die antisymmetrischen Kernspinwellenfunktionen für gerade Werte des Gesamtkernspins $I = I_1 + I_2$ ($I=0,2,4$) und die symmetrischen Kernspinwellenfunktionen für ungerade Werte $I=1,3,5$ gegeben. Für den Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$, der gerade elektronische Parität besitzt, koppeln daher gerade J mit geraden I und ungerade J mit ungeraden I . Da der $B^0_u^+$ -Zustand ungerade elektronische Parität besitzt, ist es hier gerade umgekehrt: Gerades J koppelt mit ungeradem I und umgekehrt. Durch die Hyperfeinwechselwirkung spaltet ein Rotationsvibrationsniveau in $\Sigma(2I+1)$ Hyperfeinniveaus auf (solange $J \geq I$, d.h. die Multiplizität voll entwickelt ist). Daraus folgt, daß ein Grundzustandsniveau für gerades J'' in 15 und für ungerades J'' in 21 Hyperfeinsubniveaus aufspaltet, während sich im B-Zustand für gerades J' 21 und für ungerades J' 15 Hyperfeinsubniveaus ergeben.

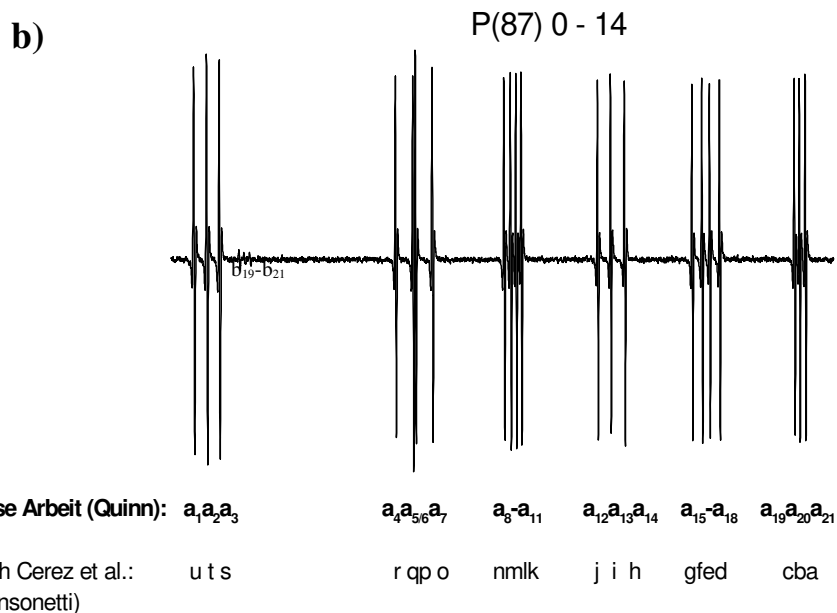
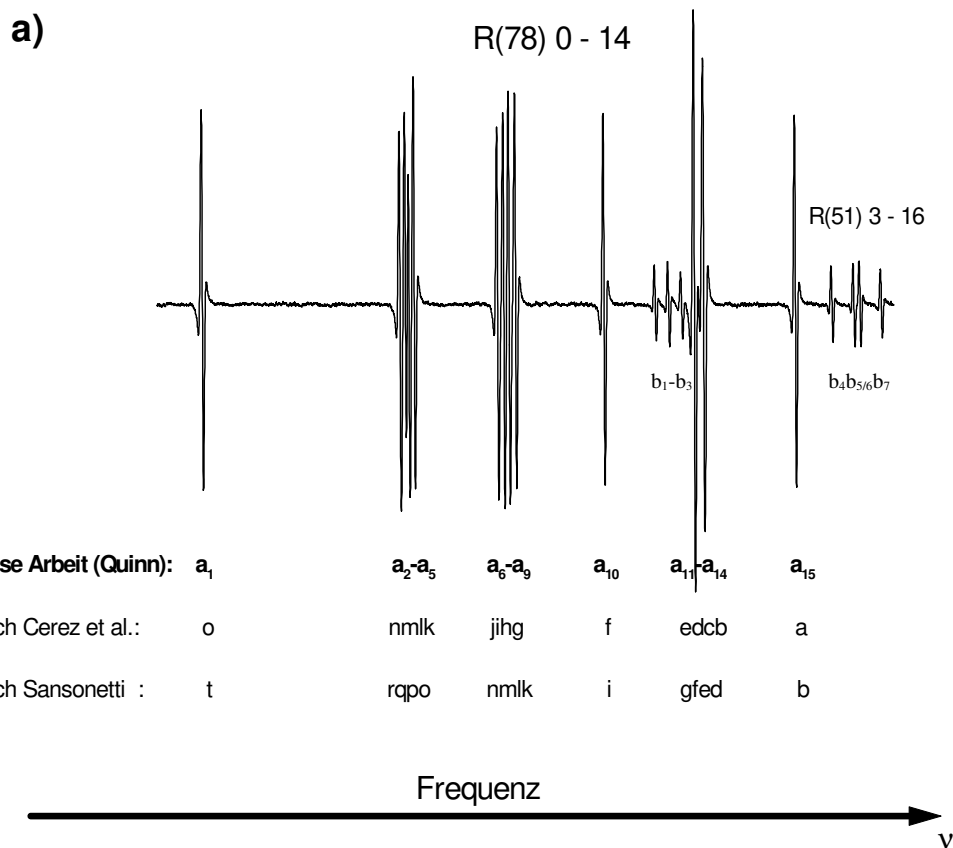


Abb.5.1: Bezeichnungen der Hyperfeinkomponenten zweier typischer Rotationsvibrationsübergänge a) für gerades J'' , b) für ungerades J'' . Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur ist durch Fettdruck gekennzeichnet. Für ungerades J'' sind die Bezeichnungen nach Cerez und Sansonetti identisch. In a) ist zusätzlich die Bezeichnung eines überlagerten Übergangs (R(51) 3 - 16) durch die Symbole b_i gezeigt, in b) sind ebenfalls drei Komponenten einer überlagerten schwachen Linie zu sehen.

Die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge erlauben Übergänge mit $\Delta J = \pm 1, \Delta I = 0$ und $\Delta F = 0, \pm 1$. Für größere Drehimpulse J sind die relativen Linienintensitäten für Übergänge mit $\Delta F = 0$ etwa ein Bruchteil von $\frac{1}{2J^2}$ und für Übergänge mit $\Delta F = -\Delta J$ etwa ein Bruchteil von $\frac{1}{10J^4}$ der Gesamtintensität des Übergangs [Tow55]. Daher sind für größere J Übergänge mit $\Delta F = \Delta J$ dominant, wodurch sich für den optischen Übergang insgesamt 15 bzw. 21 Komponenten für ein gerades bzw. ungerades J'' im Grundzustand ergeben.

Zur Bezeichnung der Hyperfeinkomponenten werden in der Literatur leider (mindestens) drei verschiedene Notationen [z.B.:Cer79, San97, Qui94] verwendet, welche anhand von Abbildung 5.1 jeweils durch ein Beispiel für gerades und ungerades J'' erläutert werden sollen: Die z.B. von Cerez et al. verwendete Nomenklatur [Cer79] bezeichnet die Hyperfeinkomponenten mit Buchstaben a, b, c, ..., o (a, b, ..., u) bei 15 (21) Komponenten, wobei a der Komponente mit der kleinsten Wellenlänge und o (u) der Komponente mit der größten Wellenlänge entspricht. Sansonetti hingegen bezeichnet einheitlich für gerades und ungerades J die Hyperfeinkomponenten mit $F - J = 0$ mit den Buchstaben b, i und t, indem bei geradem J die Buchstaben a, c, h, j und s ausgelassen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch die Nomenklatur nach Quinn [Qui94] verwendet: Die Komponenten werden mit $a_i, i = 1, 2, \dots, 15$ (21) bezeichnet, wobei die Numerierung in Richtung steigender Frequenz erfolgt. Sind mehrere rovinonische Übergänge überlagert, so werden die Hyperfeinkomponenten des stärksten Überganges mit a_i , die der zweit- und drittstärksten Übergänge b_i, c_i , usw. bezeichnet, wobei jeder Buchstabe die Komponenten eines Übergangs kennzeichnet. Diese Nomenklatur hat gegenüber den Bezeichnung nach Cerez et al. und nach Sansonetti drei Vorteile:

- a) Sie ist eindeutig, während die anderen Nomenklaturen zu Verwechslungen führen können.
- b) Überlagerte Linien sind durch die verschiedenen Buchstaben zu kennzeichnen.
- c) Messungen der Hyperfeinaufspaltung sind in der Regel Frequenzmessungen, so daß eine Numerierung nach der Frequenz am sinnvollsten erscheint.

Die in Abbildung 5.1 gezeigte Anordnung der Hyperfeinkomponenten in sechs Gruppen zu 1,4,4,1,4,1 bzw. 3,4,4,3,4,3 Komponenten ist typisch für Übergänge mit $J'' > 30$. Für kleinere Drehimpulse geht diese Gruppierung mehr und mehr verloren. Für Drehimpulse $J'' \lesssim 10$ sind zusätzlich zu diesen Linien wegen des experimentellen Verfahrens der Sättigungsspektroskopie Cross-over-resonanzen (s. Abschnitt 3.2) und für $J'' < 4$ sogar $\Delta F = 0$ und $\Delta F = -\Delta J$ Komponenten zu beobachten (s. Abb.7.2). Cross-over-resonanzen werden im Rahmen dieser Arbeit mit co_i bezeichnet (ebenfalls in aufsteigender Frequenzfolge).

5.2 Rotations- Vibrationsstruktur

Im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung BON [Bor27] lassen sich die Rotations- Vibrationsenergien $E_{v,J}$ aus der Schödingergleichung (SG) für die Radialbewegung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 \cdot J \cdot (J+1)}{2m_r \cdot R^2} + V(R) \right\} \chi(R) = E_{v,J} \cdot \chi(R) \quad (5.24)$$

berechnen (für einen Zustand $\Omega = 0$, Ω : Projektion des Gesamtdrehimpulses J auf die Molekülachse). Hierbei ist m_r die reduzierte Molekülmasse, $\chi(R)$ die Wellenfunktion der Kernbewegung und $V(R)$ die massenunabhängige potentielle Energie.

Unter Verwendung der Reihenentwicklung

$$V(R) = d_0 \cdot \xi^2 \left(1 + \sum_{i>0} d_i \cdot \xi^i \right) \quad , \quad \xi = \frac{R - R_e}{R_e} \quad (5.25)$$

für das Potential konnte Dunham zeigen [Dun32], daß sich die Energieniveaus $E_{v,J}$ in Form einer einfachen Reihenentwicklung nach Potenzen von $(v + 1/2)$ und $[J(J+1)]$ darstellen lassen:

$$E(v, J) = \sum_{k,l} Y_{k,l} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^k \cdot [J \cdot (J + 1)]^l \quad , k,l = 0,1,2,\dots \quad (5.26)$$

Gleichung 5.26 wird als Dunham-Reihe, die Koeffizienten $Y_{k,l}$ als Dunham-Parameter bezeichnet. Die Dunham-Parameter können in einer Anpassung eines gemessenen rovibronischen Spektrums bestimmt werden, wobei für jeden der beiden elektronischen Zustände ein separater Satz $Y_{k,l}$ angepaßt wird.

Aus den so bestimmten Dunham-Parametern läßt sich unter Anwendung einer semiklassischen 1. Ordnung WKB-Methode nach Rydberg, Klein und Rees [Ryd31, Kle32, Ree47] ein Potential $V(R)$ bestimmen (RKR-Potential). Dieses basiert auf den Vibrationsparametern G_v und den Rotationskonstanten B_v , welche sich aus den Dunham-Parametern Y_{k0} bzw. Y_{k1} berechnen lassen. Das RKR-Verfahren zeigt jedoch bei der Bestimmung sehr genauer Potentiale mehrere Nachteile:

1. Durch den semiklassischen, approximativen Charakter dieses Verfahren (1. Ordnung WKB-Methode) ist die erreichbare Genauigkeit in der Regel schlechter als mit quantenmechanischen Ansätzen [Vid86].
2. RKR-Potentiale können unter Umständen unphysikalische Verläufe insbesondere bei kleinen Kernabständen R in dem Bereich des steil abfallenden inneren Potentialastes zeigen. Meßfehler im Datensatz können zu Oszillationen im Potential führen [Vid86, Tie98].
3. Zur Beschreibung der Anharmonizität eines Potentials sind unter Umständen eine große Zahl an Dunham-Parametern erforderlich, insbesondere wenn der anzupassende Datensatz viele Meßwerte mit hohen Drehimpulsen J beinhaltet. Da das RKR-Potential nur aus den G_v - und B_v -Parametern bestimmt wird, muß zur korrekten Einbeziehung der Meßwerte mit hohen J in die Anpaßrechnung ein iteratives Verfahren angewandt werden, wie es z.B. in [Ger85] beschrieben wird: Hierbei werden aus dem RKR-Potential die Y_{kl} mit $l > 1$ berechnet, daraus die Zentrifugalbeiträge der gemessenen Übergänge berechnet und von den Meßwerten

abgezogen. Mit den so korrigierten Meßwerten werden dann neue G_v - und B_v -Parameter angepaßt, aus denen ein verbessertes RKR-Potential berechnet wird. Dieses Verfahren wird bis zur Konvergenz wiederholt.

Alternativ kann eine voll quantenmechanische Beschreibung der Rotations- Vibrationsstruktur erfolgen. Hierzu werden analytische Ansätze für das Molekülpotential $V(R)$ verwendet und damit die SG (Gleichung 5.24) numerisch gelöst. Eine bekannte Methode ist hier das Inverted Perturbation Approach (IPA)-Verfahren [Vid86].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine andere Methode verwendet: Es wurde direkt ein analytisches Potential abgeleitet. Hierzu wurden verschiedene Reihenansätze zur Beschreibung der Potentiale des B- und des X-Zustands des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls getestet. Als vorteilhaft hat sich ein Reihenansatz der Form

$$V(R) = \sum_i a_i X^i \quad , i = 0, 1, 2, \dots \quad X = \frac{R - r_e}{R + a \cdot r_e} \quad (5.27)$$

erwiesen (X-Darstellung). Der Parameter a (für $^{127}\text{I}_2 \approx -0,7$) dient der Verbesserung des Konvergenzverhaltens der Reihenentwicklung, r_e ist ein geschätzter Gleichgewichtskernabstand (Der Gleichgewichtskernabstand R_e wird mittels des linearen Terms in (5.27) angepaßt). Durch Einsetzen der Gleichung 5.27 in Gleichung 5.24 (SG) und numerische Lösung derselben nach dem Numerow-Verfahren (Bla67) lassen sich die Rotations- Vibrationsniveaus $E(v,J)$ bestimmen. Führt man dieses Verfahren für den B- und den X-Zustand aus, so kann man unter Hinzunahme der elektronischen Termenergie T_e die gemessenen Übergangsfrequenzen $\nu(v'',J'',v',J')$ mit den berechneten Niveaus $E(v,J)$ vergleichen:

$$\nu(v'', J'', v', J') = T_e + E(v', J') - E(v'', J'') \quad (5.28)$$

In einer Anpaßrechnung lassen sich die Entwicklungskoeffizienten a_i (und T_e) und damit die Potentiale beider Zustände bestimmen.

Diese Methode bietet gegenüber dem Dunham/RKR-Verfahren mehrere Vorteile:

1. Der quantenmechanische Ansatz sollte prinzipiell eine genauere Beschreibung des Molekülspektrums erlauben und damit zu einer verlässlicheren Interpolation der Übergangsfrequenzen führen. Insbesondere tendieren mit dieser Methode gewonnene Potentiale weniger zu unphysikalischen Verläufen als RKR-Potentiale.
2. Das gesamte zur Verfügung stehende Datenfeld kann direkt zur Bestimmung der Molekülparameter verwendet werden, unabhängig vom Drehimpuls J .
3. Quantenmechanische Potentiale bieten die Möglichkeit, Korrekturen zum Potential zu bestimmen, welche Abweichungen von der BON beschreiben.

Die Energiebeiträge der in der BON vernachlässigten Terme des Hamiltonoperators sind gegenüber den Beiträgen der in Gleichung 5.24 verbliebenen Termen um einen Faktor $m_e/m_r \approx 9 \cdot 10^{-6}$ kleiner (m_e : Elektronenmasse, gerechnet für $^{127}\text{I}_2$). Hieraus leitet sich die Rechtfertigung der BON ab [Hak93]. Bei der in der vorliegenden Arbeit angestrebten Genauigkeit ist damit zu rechnen, daß diese Beiträge nicht zu vernachlässigen sind und daher Korrekturen zur BON berücksichtigt werden müssen. Nach Herman et al. [Her66] lassen sich Abweichungen von der BON durch einen effektiven Hamiltonoperator der Vibrations-Rotationsbewegung beschreiben:

$$H_{\text{eff.}} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial}{\partial R} [1 + \beta(R)] \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2 \cdot [1 + \alpha(R)] \cdot J \cdot (J + 1)}{2m_r \cdot R^2} + V(R) + V_{\text{kor}}(R) \quad (5.29)$$

wobei $\alpha(R)$, $\beta(R)$ und $V_{\text{kor}}(R)$ Korrekturbeiträge zur BON darstellen, welche für ein homonukleares Molekül von dem Verhältnis m_e/m_r abhängen. Da nur zwei der drei Korrekturbeiträge unabhängig voneinander bestimmt werden können [Tie98], kann der Korrekturterm β vernachlässigt werden, um die Schrödingergleichung in ihrer konventionellen Form zu behalten [Tie94]. Die adiabatische Korrektur $V_{\text{kor}}(R)$ läßt sich nur separieren, wenn Daten verschiedener Isotope eines Moleküls vorliegen. Da in der vorliegenden Arbeit nur Daten des Isotops $^{127}\text{I}_2$ verwendet wurden, konnte diese Korrektur nicht bestimmt werden, sondern ist in $V(R)$ enthalten.

Für den nichtadiabatischen Korrekturterm $\alpha(R)$ läßt sich eine ähnliche Reihenentwicklung wie für das Potential $V(R)$ als Ansatz verwenden:

$$1 + \alpha(R) = \sum_i \text{bon}_i \cdot X^i \quad (X \text{ aus Gleichung 5.27}) \quad (5.30)$$

Einsetzen von Gleichung 5.27 und 5.30 in 5.24 führt zu

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 \cdot \sum_i \text{bon}_i \cdot X^i}{2m_r \cdot R^2} J \cdot (J + 1) + \sum_j a_j X^j \right\} \chi(R) = E_{v,J} \cdot \chi(R) \quad (5.31)$$

Außerhalb des durch die Meßwerte charakterisierten Kernabstandsbereiches werden die Potentiale auf dem inneren Potentialast durch eine Exponentialfunktion der Form $V(R) = A_0 \cdot \exp(-B_0 \cdot R)$ und auf dem äußeren Potentialast asymptotisch durch eine Funktion $V(R) = D e^{-\frac{C_6}{R^6}}$ stetig fortgesetzt, um die Integration der Gleichung 5.31 im klassisch verbotenen Bereich sinnvoll fortführen zu können.

6 Absolute Kalibrierungen

In Kapitel 2 wurden verschiedene Methoden vorgestellt, die eine präzise Kalibrierung molekularer Übergänge erlauben. Die einfachste Methode ist der direkte Frequenzvergleich mit einem existierenden sekundären Frequenzstandard. In dem in dieser Arbeit untersuchten Frequenzbereich standen hier bisher nur Spektrallinien des atomaren Rubidiums, die D - Linien bei 780 nm und 795 nm und ein 2-Photonen Übergang bei 778 nm, als präzise Referenzfrequenzen zur Verfügung. Aufgrund der hohen Liniendichte im Jodspektrum konnten jeweils mehrere Jodübergänge in der Nähe dieser Rubidiumlinien über Beatfrequenzmessungen kalibriert werden. Die Messungen und Ergebnisse werden in Abschnitt 6.2 vorgestellt.

Eine sehr genaue Referenzfrequenz bei 815 nm läßt sich durch Bildung der Differenzfrequenz eines Ca-Standards bei 657 nm [Rie96, Sch96] und eines CH₄-Standards bei 3,4 µm [Kra89] gewinnen. In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. H. R. Telle von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig wurde diese Referenzfrequenz erzeugt und zur Kalibrierung weiterer Jodlinien bei 815 nm verwendet (Abschnitt 6.1).

Um mehr Stützstellen zur sicheren Interpolation des Spektrums zu gewinnen, wurden drei weitere Jodlinien bei 781,5 nm, bei 790 nm und bei 793 nm durch einen Wellenlängenvergleich eines jodstabilisierten Diodenlasers mit einem Jodstandard bei 633 nm (stabilisierter HeNe-Laser) bzw. mit dem Ca-Standard bei 657 nm kalibriert. Diese Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. Bönsch und Herrn Dr. A. Nicolaus von der PTB und werden in Abschnitt 6.3 beschrieben.

Für die beiden Meßreihen bei der PTB wurde der in Kapitel 3.2 beschriebene transportable jodstabilisierte Diodenlaser eingesetzt.

6.1 Frequenzvergleich

Die Differenzfrequenz des Ca-Standards bei 456 THz und des CH₄-Standards bei 88,4 THz ist mit einer relativen Unsicherheit von $\frac{\Delta\nu}{\nu} < 10^{-12}$ bekannt und bildet damit die genaueste Referenzfrequenz im NIR.

Der Ca-Standard basiert auf einem Farbstofflaser, welcher auf den ³P₁-¹S₀ Interkombinationsübergang des Ca-Atoms stabilisiert wird. Dieser Übergang wird mit der Methode der optischen Ramsey Resonanz entweder am thermischen Atomstrahl oder an einer magnetooptischen (MOT) Falle spektroskopiert. Die Frequenz des Ca-Standards der PTB ist kürzlich mittels der Frequenzkette der PTB gemessen worden [Schn96, Rie96]. Die Unsicherheit der Frequenz des Lasers stabilisiert auf die in der MOT gefangenen Atome beträgt 350 Hz [Rie96].

Der Methan-Standard der PTB besteht aus einem HeNe-Laser, welcher auf die zentrale Hyperfeinkomponente des Rotationsvibrationsübergangs ν_3 P(7) des CH₄ - Moleküls stabilisiert ist. Da dieses System Bestandteil der PTB-Frequenzkette ist, kann prinzipiell die Frequenz dieses Lasers während der Messungen phasenstarr mit der Cs-Atomuhr der PTB verglichen werden [Kra89].

Den experimentellen Aufbau zur Erzeugung der Differenzfrequenz von 367,6 THz (815,5 nm) zeigt Abbildung 6.1. Teilstrahlen des Ca- und des CH₄-Standards werden über einen dichroitischen Strahlteiler überlagert und zur Erzeugung der Differenzfrequenz kollinear in einen KTP-Kristall fokussiert. Die Phasenanpassung erfolgt über eine Verstimmung des Einfallswinkels (kritische Phasenanpassung) in der horizontalen Ebene ($\Theta \approx 43^\circ$, $\Phi = 0^\circ$). Die einfallenden Strahlen sind vertikal polarisiert (Typ II Phasenanpassung). Das Mischprodukt wird daher mit einer horizontalen Polarisation erzeugt. Bei Leistungen von ≈ 2 mW für den HeNe-Laser und ≈ 12 mW für den Farbstofflaser wurde eine Mischsignalleistung von etwa 10 pW erzielt. Das Frequenzintervall zu den nächstliegenden starken Jodübergängen beträgt etwa 5 GHz. Prinzipiell ließe sich mit einem Mikrowellenzähler die Schwebungsfrequenz zwischen einem jodstabilisierten Diodenlaser und dem Mischprodukt direkt

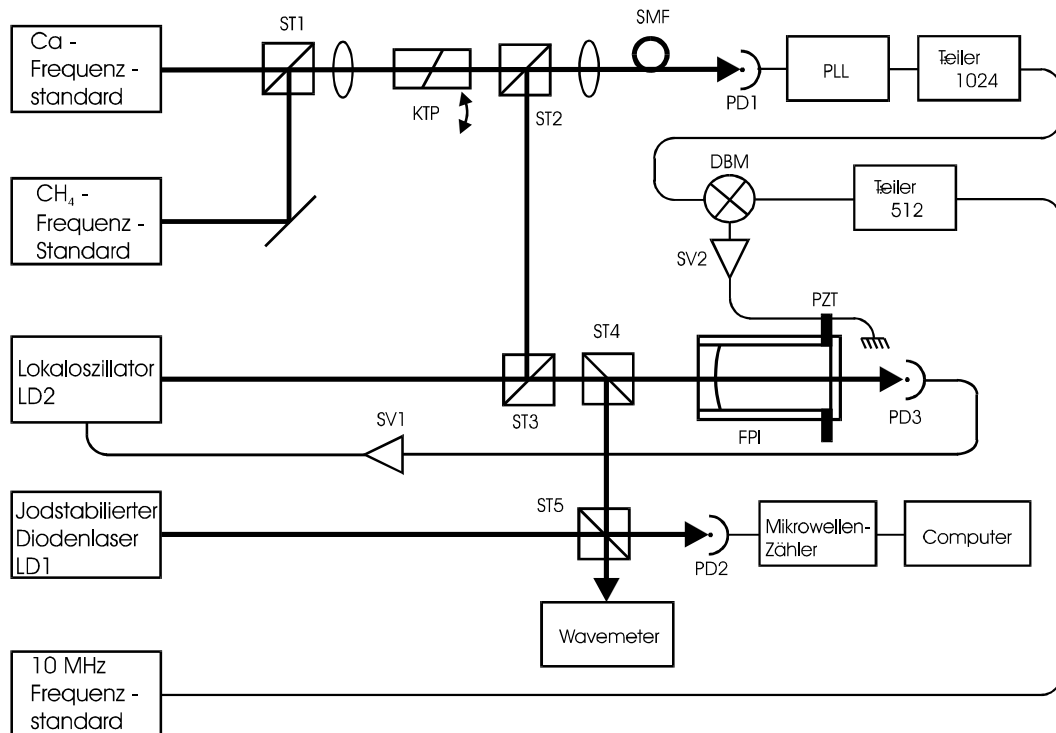


Abb. 6.1: Experimenteller Aufbau: Strahlteiler ST, Photodioden PD, nichtlinearer Kristall KTP, Monomode Faser SMF, phasengellockter tracking Oszillator PLL, Servoverstärker SV, digitaler Phasenkomparator DBM, Piezoelement PZT, semikonfokales Fabry-Perot Interferometer FPI

zählen. Dieses war jedoch aufgrund der geringen Mischsignalleistung mit den vorhandenen Detektoren nicht möglich. Das Mischsignal zeigte aufgrund des starken walk-off im nichtlinearen Kristall ein kompliziertes Strahlprofil mit Interferenzstreifen. Wird zur Messung der Schwebungsfrequenz das Mischprodukt mit einem weiteren Laserstrahl auf einem Photodetektor überlagert, so hängt das entstehende Signal sehr empfindlich vom räumlichen Überlapp der Strahlen ab, es kann sogar zum Verschwinden des Schwebungssignals trotz hinreichend großer Mischsignalleistung führen. Um solche Effekte zu verhindern, wurde das Mischprodukt zur räumlichen Filterung in eine etwa einen Meter lange Monomode Faser eingekoppelt. Bei einer Transmission von etwa 15 % stand damit zur Erzeugung des Schwebungssignals nur eine Mischsignalleistung $P_m \approx 1,5 \text{ pW}$ zur Verfügung. Bei einer Photonenenergie $h\nu$ von etwa $2,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ entspricht das einem Photonenfluß von $\approx 6 \cdot 10^6$ Photonen/s.

Um das Schwebungssignal korrekt zählen zu können, benötigt der in dieser Arbeit verwendete Mikrowellenzähler EIP 548 A ein Signal-zu-Rausch Verhältnis (S/R) von etwa 25 dB. Bei schrotrauschbegrenzter Detektion ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis gegeben durch:

$$\frac{S}{R} = \frac{\eta \cdot P_m}{h\nu \cdot B} \quad (6.1)$$

Hierbei gibt η die Quanteneffizienz des Detektors und B die Detektionsbandbreite an. Die Frequenzfluktuationen des Schwebungssignals zwischen dem Hollberg Laser und dem Mischprodukt machen eine minimale Detektionsbandbreite von etwa 100 kHz erforderlich, woraus sich bei idealem Detektor ($\eta=1$) ein Signal-zu-Rausch Verhältnis von ≈ 18 dB ergeben würde. Erschwerend kommt hinzu, daß die tatsächliche Detektionsbandbreite aufgrund der Frequenzmodulation des jodstabilisierten Hollberg Lasers (mit einer Amplitude von 3 MHz) und aufgrund der Detektionsbandbreite des Zählers von ~ 100 MHz ein Verlust an S/R von 30 dB zu erwarten ist. Desweiteren besitzt die verwendete 25 GHz Schottky Photodiode LD1 (New Focus) eine Quanteneffizienz von $\eta \approx 0,2$, woraus sich ein zusätzlicher Verlust von etwa 6 dB ergibt.

Aus diesem Grund wurde ein weiterer unmodulierter Diodenlaser LD2 als Transferszillator (Lokaloszillator) eingesetzt, dessen Frequenz mittels eines Heterodyn-Phasenregelkreises (mit einem Frequenzoffset von 20 MHz) auf die Frequenz des Mischproduktes stabilisiert wurde. Hierzu wurde ein ECDL der PTB eingesetzt [Koc94]. Dieser bestand aus einer Diode vom Typ Sharp LT016 ohne zusätzliche AR-Beschichtung (Zentralwellenlänge etwa bei 810 nm). Ein holographisches Transmissionsgitter (1000 l/mm) und zwei Spiegel bildeten den erweiterten Resonator. Die Länge des Resonators und damit auch die Laserfrequenz kann über ein Piezoelement variiert werden. Die Eigenschaften dieses ECDL entsprachen in etwa denen des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Gitterlasers (schnelle Emissionsbandbreite: 30 kHz, Frequenzjitter aufgrund von Akustik, thermischen und Luftdruckschwankungen: 500 kHz, Durchstimmbereich: ± 7 nm). Zur Reduktion der Frequenzschwankungen

diente ein zusätzlicher elektronischer Frequenzregelkreis, bestehend aus einem stabilen semikonfokalen Fabry-Perot Interferometer FPI (Länge: 5 cm, Finesse: 30), einer Photodiode PD3 und einem PI-Servoverstärker SV1. Das über einen Piezo abstimmbare FPI diente als Frequenzdiskriminator. Um zusätzliche Modulation der Laserfrequenz zu vermeiden, wurde der Laser auf eine Flanke eines FPI-Transmissionspeaks stabilisiert. Hierzu wurde der Laser auf die Flanke des Transmissionspeaks gestellt und das transmittierte Signal mit der Photodiode PD3 detektiert. Das nach Abzug des DC-Pegels erhaltene Fehlersignal wurde über den integrierenden Servoverstärker auf die Frequenzkontrollelemente des ECDL gegeben. Hochfrequente Fourierkomponenten (> 1 kHz) wurden auf den Diodenstrom und die niederfrequenten auf das Piezostellelement des erweiterten Laserresonators gegeben. Mit diesem Regelkreis ließ sich eine Unterdrückung der technischen Rauschbeiträge auf Werte unter 30 kHz realisieren.

Das Ergebnis dieser Rauschunterdrückung zeigt sich auf dem Schwebungssignal zwischen LD2 und dem Mischprodukt. Um dieses zu erzeugen wird ein Teilstrahl von LD2 mit dem Mischprodukt überlagert und ebenfalls in die Monomode Faser eingekoppelt. Die transmittierten Felder, welche hierdurch optimalen Modenüberlapp aufweisen, werden mit Hilfe der Photodiode PD1 detektiert. Das Ausgangssignal kann auf einen Spektrumanalysator gegeben werden. Abbildung 6.2 zeigt ein typisches Spektrum des Schwebungssignals. Dieses zeigt eine Breite von weniger als 100 kHz und in guter Übereinstimmung mit obiger Abschätzung ein Signal-zu-Rausch Verhältnis von $S/R = 15$ dB bei einer Filterbandbreite des Spektumanalysators von 100 kHz. Dieser Wert reicht aus, um eine nahezu fehlerfreie Phasenverfolgung des Schwebungssignals zu gewährleisten [Tel96].

Dieses Signal ließe sich nun dazu verwenden, die Phase von LD2 über eine Längenänderung des FPI zu kontrollieren. Allerdings war das hierfür vorgesehene Piezoelement des FPI als Stellglied zu langsam, um eine Phasenrauschunterdrückung auf rms-Werte unter 1 rad zu gewährleisten. Aus diesem Grunde wurde ein „Weitwinkel“-Phasenlock verwendet. Hierzu wurde die Phase des Schwebungssignals mit einem PLL tracking oscillator mit einer Regelbandbreite von 100 kHz

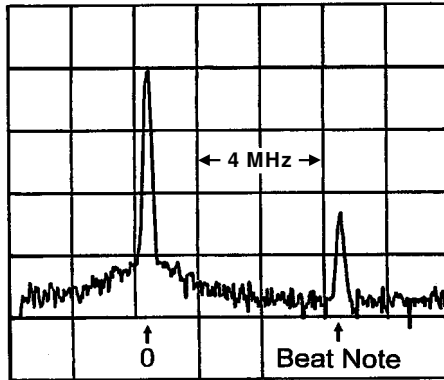


Abb. 6.2: Typisches RF-Spektrum des Schwebungssignal zwischen Mischprodukt und LD2: Filterbandbreite 100 kHz, Ordinate 10 dB/Einheit, Abszisse 2 MHz/Einheit

verfolgt. Dieser diente somit als aktives Schleifenfilter. Die Frequenz des Filterausgangssignales wurde digital durch 2^{10} dividiert, woraus sich ein Signal bei 19,5 kHz ergab. Durch digitales Teilen der Frequenz eines 10 MHz-Standards durch 2^9 wurde ein Referenzsignal von 19,5 kHz erzeugt. Die Phasendifferenz zwischen Signal und Referenzsignal wurde mit Hilfe eines digitalen Phasenkomparators DBM erzeugt, verstärkt (SV2) und auf den Piezo des FPI gegeben.

Auf diese Weise werden für das Phasenrauschen zwischen Mischprodukt und LD2 Differenzen bis zu 1000 rad erkannt. Der resultierende relative Fehler der Frequenzmessung ist jedoch $< 5 \cdot 10^{-13}$ und damit im Rahmen der Gesamtunsicherheit dieser Messung zu vernachlässigen.

Prinzipiell erlaubt es dieser Aufbau, die Frequenz des Mischproduktes bzw. des Transferoszillators mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\Delta\nu}{\nu} < 10^{-12}$ zu realisieren. Hierzu ist es notwendig, während der Messungen den Farbstofflaser des Ca-Standards auf die in der MOT gefangenen Atome zu stabilisieren und den Methan-Standard synchron über die Frequenzkette der PTB mit der Cs-Atomuhr zu vergleichen. Da die erwartete Unsicherheit der Frequenzmessung jedoch aufgrund der Stabilität und Reproduzierbarkeit des jodstabilisierten Diodenlasers (vergleiche unten und Kapitel 4) in der Größenordnung von 10 kHz lag, konnte das Experiment etwas vereinfacht werden: die Frequenz des Methan-Standards $\nu(\text{CH}_4)$ wurde einmal direkt nach den Messungen bestimmt; der Farbstofflaser wurde während der Messungen auf den thermischen Atomstrahl stabilisiert und dessen Frequenz $\nu(\text{Ca})$ nach den Messungen mit der Frequenz der gespeicherten Atome verglichen.

Sowohl der Methan- als auch der Ca-Standard waren mit einem Frequenzoffset von -9,400 MHz (CH₄) bzw. -70,000 MHz (Ca) auf die angegeben Übergänge stabilisiert. Damit ergaben sich als Frequenzen der das Mischprodukt erzeugenden Felder:

$$\nu_1 = \nu(\text{CH}_4) [\text{kHz}] - 9400 \text{ kHz} = 88\,376\,172\,203(2) \text{ kHz}$$

$$\nu_2 = \nu(\text{Ca}) [\text{kHz}] - 70000 \text{ kHz} = 455\,986\,170\,492(1) \text{ kHz}$$

Aufgrund des Heterodyn-Phasenlocks (+20 MHz) resultierte daraus für LD2 eine Frequenz von:

$$\nu(\text{LD2}) = \nu_2 - \nu_1 + 20000 \text{ kHz} = 367\,610\,018\,289(3) \text{ kHz}$$

Der Aufbau des jodstabilisierten Diodenlaser LD1 entspricht dem in Abbildung 3.4 gezeigten. Es wurde eine Laserdiode vom Typ SDL-5311-G1 mit einer Ausgangsleistung von maximal 100 mW verwendet. Die Messungen wurden mit der Jodzelle V (vergleiche Abschnitt 3.4) bei einer Zelltemperatur von 600(30)° C und einer Seitenarmtemperatur von 25(1)° C durchgeführt. Je ein Teilstrahl des Lokaloszillators LD2 und des jodstabilisierten Diodenlasers LD1 wurden auf der schnellen Photodiode PD1 überlagert. Das Schwebungssignal wurde von einem Mikrowellenzähler gezählt und die Frequenz mit Hilfe eines Computers ausgelesen.

Teilstrahlen der Laser LD1 oder LD2 konnten zur Einstellung der gewünschten Laserfrequenzen in ein Wavemeter eingekoppelt werden.

Abbildung 6.3 zeigt ein beobachtetes Hyperfeinspektrum der gemessenen Jodübergänge. Die drei direkt gemessenen Hyperfeinkomponenten sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. Als Frequenzen dieser Linien ergaben sich:

$$\text{Übergang R(180) 0-16, Komponente } a_1: \quad \nu = 367\,614\,603\,443(17) \text{ kHz}$$

$$\text{Übergang R(42) 0-17, Komponente } b_1: \quad \nu = 367\,615\,127\,628(14) \text{ kHz}$$

$$\text{Übergang R(42) 0-17, Komponente } b_{10}: \quad \nu = 367\,615\,714\,503(15) \text{ kHz}$$

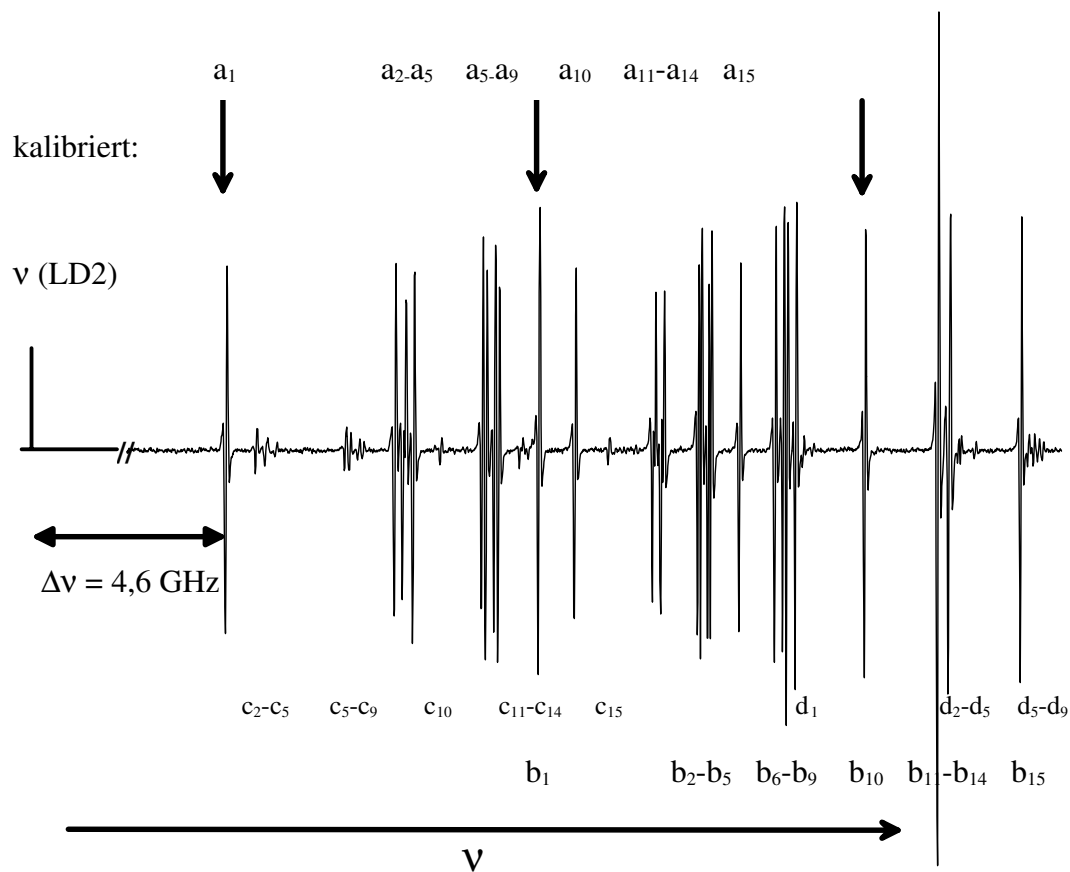


Abb. 6.3 R(180) 0-16 (a_1 - a_{15}) und R(42) 0-17 (b_1 - b_{15}); kalibrierte Hyperfeinkomponenten sind durch Pfeile markiert; die Übergänge sind teilweise überlagert durch die schwächeren Übergänge R(268) 4-17 (c_2 - c_{15}) und R(170) 3-18 (d_1 - d_9); ν (LD2): Lage der Frequenz des Lokaloszillators auf der Frequenzachse

Diese Frequenzen wurden mit der Zelle J5 gemessen und brauchten daher nicht korrigiert zu werden (vgl. Kapitel 4).

Die gesamte Meßzeit für jede Linie betrug etwa 1000 s. Abbildung 6.4 zeigt eine typische Allan Standardabweichung σ_y dieser Messungen. Für Mittelungszeiten $1\text{ s} < \tau < 100\text{ s}$ zeigt sich eine $\tau^{0.5}$ -Abhängigkeit, woraus sich für dieses Zeitintervall als dominanter Rauschprozeß weißes Frequenzrauschen ergibt.

Die Frequenzdifferenz zwischen den Komponenten $c_{13/14}$ des Übergangs R(268) 4 - 17 und der Komponente b_1 beträgt nur etwa 10 MHz, was aufgrund von Überlagerung zu einer leichten Frequenzverschiebung von < 20 kHz führen kann [Glä87].

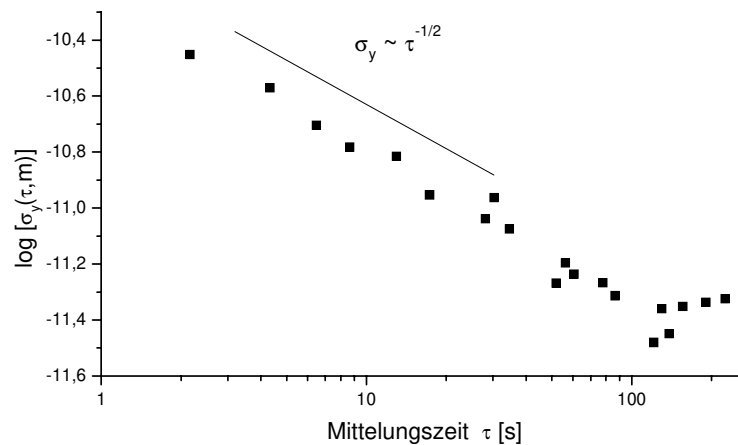


Abb. 6.4 Standardabweichung σ_y der Frequenzmessungen; für dieses Beispiel war LD1 auf den Übergang R(180) 0-16, Komponente a_1 stabilisiert

Die Frequenz dieser Komponente kann daher stärker von experimentellen Parametern wie Dampfdruck, Zelltemperatur oder Modulationshub abhängen. Daher wurde in einem später durchgeführten Experiment zusätzlich noch die Frequenz der freistehenden Komponente a_{10} gemessen. Aus der Messung der Differenzfrequenz von 587287(15) kHz zwischen den Komponenten a_1 und a_{10} ergibt sich:

Übergang R(180) 0-16, Komponente a_{10} : $\nu = 367\,615\,190\,730(23)$ kHz

Die angegebenen Fehler geben die Unsicherheit der Frequenzen der gemessenen Hyperfeinkomponenten für die in diesem Experiment verwendete Zelle an. Sie setzen sich wie folgt zusammen:

Unsicherheit der Frequenzmessung	:	< 3 kHz
Instabilität des jodstabilisierten Diodenlasers	:	< 10 kHz
Reproduzierbarkeit der I_2 -Stabilisierung	:	10 kHz

Für Komponente a_{10} der Linie R(180) 0-16 kommt der zusätzliche Unsicherheitsbeitrag durch die Beatmessung hinzu. Gemäß Kapitel 4 erhöht sich die Unsicherheit der gemessenen Frequenzen bei Verwendung anderer Zellen, welche in gleicher Weise präpariert wurden, und welche bei gleicher Seitenarm- und Zelltemperatur betrieben werden, auf $\Delta\nu \leq 33$ kHz.

6.2 Rubidium

Optische Übergänge des Rubidiumatoms wurden in den letzten zehn Jahren mehr und mehr zur Frequenzstabilisierung schmalbandiger Laser sowie zur Realisierung sekundärer Frequenzstandards eingesetzt [Bar88, Nez93, Bre95]. Ein wesentlicher Grund hierfür ist sicherlich, daß mehrere Übergänge (z.B. um 780 nm) mit einfachen und preiswerten Diodenlasersystemen zu detektieren sind. Abbildung 6.5 zeigt einen Auszug aus dem Termschema des Rubidiumatoms. Barwood et al. stabilisierten

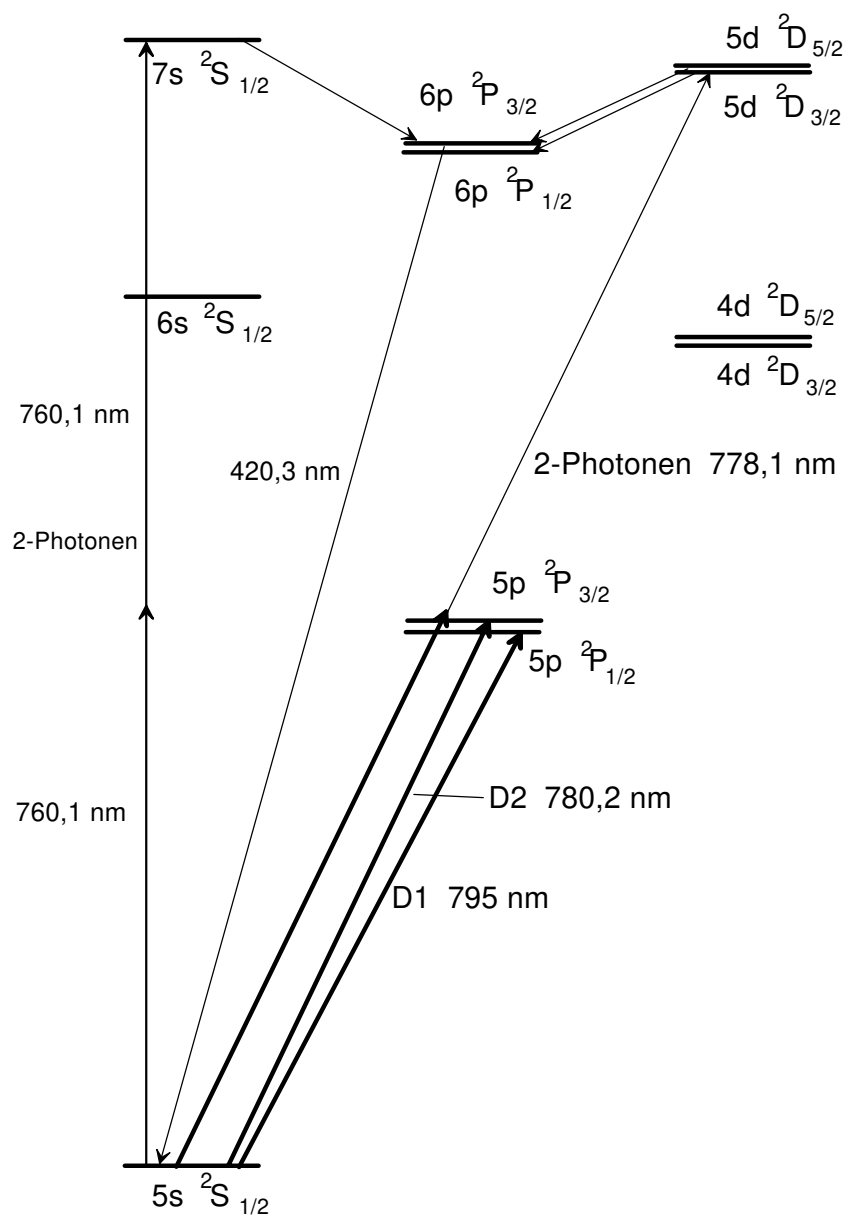


Abb. 6.5 : Termschema des Rubidiumatoms; die in dieser Arbeit verwendeten Referenzlinien, die D1 und die D2-Linie sowie der 2-Photonen Übergang bei 778,1 nm, sind eingezeichnet

Laserdioden auf die Rubidiumübergänge $5s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5p\ ^2P_{1/2}$ (D1, 795 nm) und $5s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5p\ ^2P_{3/2}$ (D2, 780 nm) und bestimmten die Frequenzen dieser Übergänge mit einer relativen Genauigkeit von $1,5 \cdot 10^{-10}$ [Bar88, Bar91, Bar92]. Ye et al. verbesserten die relative Genauigkeit der D2-Linie auf $1,4 \cdot 10^{-11}$ [Ye96]. Großes Interesse erregte in den letzten Jahren der 2-Photonen Übergang $5s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d\ ^2D_J$ ($J = 3/2, 5/2$) bei 778 nm. Die Frequenzen dieser Übergänge wurden mit einer relativen Genauigkeit von $5,2 \cdot 10^{-12}$ ($J = 5/2$) [Tou97] bzw. $1,3 \cdot 10^{-11}$ ($J = 3/2$) [Nez93] gemessen. Weitere geeignete Übergänge zur Laserstabilisierung sind der 2-Photonen Übergang $5s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7s\ ^2S_{1/2}$ bei 760,1 nm [Sna96] sowie die optisch gepumpten Übergänge $5p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 5d\ ^2D_J$ ($J = 3/2, 5/2$) bei 776 nm [Gro95] und $5p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 4d\ ^2D_J$ ($J = 3/2, 5/2$) bei 1,53 μm [Bre95].

6.2.1 Kalibrierung an der Rb D1-Linie

Unter Verwendung der Rubidium D1-Linie als Referenz konnten die Übergangsfrequenzen von insgesamt vier Jodlinien gemessen werden. Der Aufbau des hierfür notwendigen Spektrometers und ein Teil der Kalibrierungen erfolgten im Rahmen einer Diplomarbeit [Win96]. Das Experiment, die Messungen und eine systematische Analyse der die Frequenz des Rb-stabilisierten Lasers beeinflussenden Effekte sind dort ausführlich beschrieben. An dieser Stelle wird daher nur eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben.

Um die kalibrierte Rb-Frequenz möglichst exakt zu reproduzieren, orientiert sich der in der vorliegenden Arbeit verwendete experimentelle Aufbau (Abb. 6.6) weitgehend an dem von Barwood et al. [Bar91]. Der Aufbau ist weitgehend analog dem in Abbildung 3.4 gezeigten Jodspektrometer, unterscheidet sich von diesem jedoch in folgenden Punkten:

- Es wird nur der Reflex des Strahlteilers ST als Pumpstrahl verwendet, da zur Detektion der Rb-Sättigungssignale Leistungen im μW -Bereich ausreichen. Hierdurch steht mehr optische Leistung für Beatmessungen zur Verfügung.
- Der Probestrahl verläuft in einem Winkel von 10 mrad zum Pumpstrahl entsprechend dem von Barwood et al. bei der Kalibration verwendeten Aufbau.

Die Zeeman-Aufspaltung der Rb-Übergänge im Erdmagnetfeld ($\approx 0,5$ G) liegt in der Größenordnung 1 MHz. Eine Anregung mit zirkular polarisiertem Licht führt daher zu einer deutlichen Frequenzverschiebung des Übergangs, welche durch Zeeman-Pumpen noch verstärkt wird [Win96]. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurde ein Polarisator zur Verbesserung der linearen Polarisation des Laserstrahls verwendet.

Die Detektion der Sättigungssignale sowie die Stabilisierung des Diodenlasers auf die Rb-Resonanzen erfolgt mit dem $3f$ -Frequenzmodulationsverfahren analog zur Jodstabilisierung (Kapitel 3). Abbildung 6.7 zeigt einen Ausschnitt des Hyperfeinspektrums der Rubidium D1-Linie, und zwar die Hyperfeinkomponenten

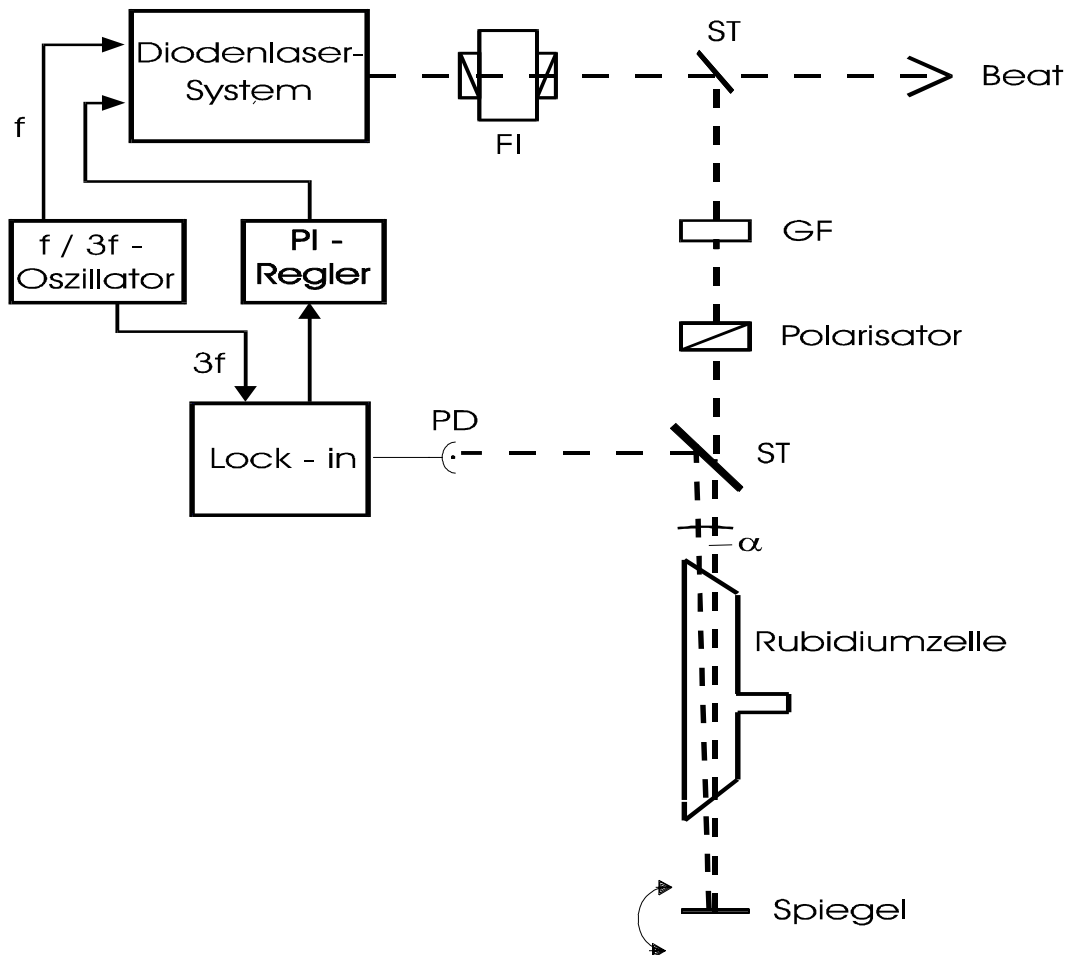


Abb. 6.6: Experimenteller Aufbau zur Stabilisierung eines Hollberg-Diodenlasersystems auf dopplerfreie Sättigungssignale des Rb D1 Übergangs. FI: Faraday Isolator; ST: Strahlteiler; GF: Graufilter; PD: Photodiode

a ($F_g = 2 \rightarrow F_a = 1$) und c ($F_g = 2 \rightarrow F_a = 2$) des Isotops ^{87}Rb sowie a' ($F_g = 3 \rightarrow F_a = 2$) und c' ($F_g = 3 \rightarrow F_a = 3$) des Isotops ^{85}Rb . Hierbei ist F_g der Gesamtdrehimpuls des Grundzustandes, F_a der des angeregten Zustandes und a'/c' bezeichnet eine Crossover-Resonanz. Für die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen war der Laser auf die von Barwood et al. primär kalibrierte Linie c' stabilisiert.

In [Win96] wurden detailliert die Abhängigkeiten der Linienbreiten und -positionen von den experimentellen Parametern untersucht. Eine Übersicht über die in [Bar91] und über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Parameter gibt Tabelle 6.1. Um die von Barwood et al. gemessene Frequenz der Rubidiumlinie möglichst exakt zu reproduzieren, wurden - soweit möglich - die gleichen experimentellen Parameter verwendet. Die sich aus den Unsicherheiten der eingestellten Parameter ergebenden Frequenzunsicherheiten der Rubidiumresonanz sind in der vierten Spalte angegeben. Die letzte Spalte gibt eine Abschätzung der durch experimentelle Unterschiede möglicherweise hervorgerufenen Frequenzdifferenzen beider Systeme.

Eine Abschätzung der Größenordnung der Frequenzdifferenzen aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Zellen läßt sich aus den gemessenen Linienbreiten gewinnen: Die natürliche Linienbreite der Rubidiumlinien beträgt 5,7 MHz. Die dominanten Verbreiterungseffekte sind Modulations- und Sättigungsverbreiterung

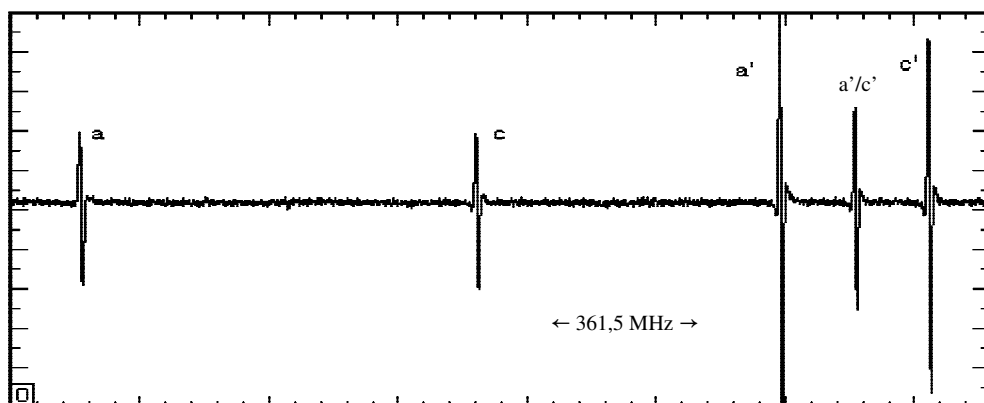


Abb. 6.7: Ausschnitt aus der Hyperfeinstruktur der Rb D1-Linie

Parameter	Barwood et al.	diese Arbeit	Freq. Unsich.	Differenz
verwendete Zellen	2	2	10 kHz	≤ 30 kHz
Zelltemperatur	20(2) °C	26,5(1,0) °C	0,8 kHz	5 kHz
Magnetfeld	30 μ T	50 μ T	8 kHz	8 kHz
Modulationsfrequenz	700 Hz	3,8 kHz	-	-
Modulationsamplitude	5 MHz	5 MHz	7 kHz	-
Laserleistung	50 μ W	20 μ W	-	-
Strahldurchmesser	8 mm	6(2) mm	-	-
Intensität	990 nW/mm ²	880 nW/mm ²	5 kHz	2 kHz
Winkel Pump/Probe	10(1) mrad	10(1) mrad	10 kHz	-
Gesamt:			18 kHz	32 kHz

Tabelle 6.1: Experimentelle Parameter der in [Bar91] und in der vorliegenden Arbeit verwendeten Aufbauten; Freq. Unsich.: die sich durch die Ungenauigkeit der eingestellten Parameter ergebenden Frequenzunsicherheiten des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus; Differenz: die sich durch Unterschiede zum in [Bar91] verwendeten Aufbau ergebenden möglichen Frequenzdifferenzen; im Unterschied zu späteren Experimenten (Abschnitt 6.2.2 und 6.2.3) standen hier nur die Rb-Zellen Rb1 und Rb3 zur Verfügung

sowie, bei Zellen mit hohem Hintergrundgasgehalt, die Druckverbreiterung. Da in beiden Systemen Modulations- und Sättigungsverbreiterung nahezu identisch sein sollten, können die gemessenen Linienbreiten möglicherweise Aufschluß über die Qualität der verwendeten Zellen geben. Die von Barwood et al. gemessene Linienbreite von 12 MHz ist um 2,6 MHz größer als die von uns gemessene.

Allerdings ist die von Barwood et al. verwendete Methode zur Bestimmung der Linienbreite unserer Ansicht nach unzureichend, da die Autoren bei der Analyse von einem rein lorentzförmigen Linienprofil ausgehen. Aufgrund der Frequenzmodulation des Lasers wird jedoch die Linienform deutlich verändert. Die von Barwood angegebene Linienbreite ist daher vermutlich um etwa 2 MHz zu groß [Win96]. Damit beträgt die Differenz in den gemessenen Linienbreiten nur etwa 0,5 MHz. Zu einer Druckverbreiterung einer Spektrallinie korrespondiert in der Regel auch eine Druckverschiebung. So wurde in [Bar92] bei Verwendung zweier weiterer Rubidiumzellen, welche eine um 4 MHz größere Linienbreite aufwiesen, eine um -200 kHz verschobene Resonanzfrequenz gemessen. Da sowohl Druckverbreiterung als auch -verschiebung sehr oft linear vom Dampfdruck abhängen, soll hier auch ein linearer

Zusammenhang zwischen Druckverbreiterung und -verschiebung angenommen werden. Damit läßt sich die Größenordnung einer möglichen Differenz der Resonanzfrequenzen der von Barwood et al. in [Bar91] verwendeten Zellen und der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Zellen abschätzen zu $\approx \frac{0,5 \text{ MHz}}{4 \text{ MHz}} \cdot 200 \text{ kHz} = 25 \text{ kHz}$.

Die mit diesem Aufbau erreichte Stabilität und Reproduzierbarkeit zeigt Tabelle 6.2 im Vergleich zu den Ergebnissen von Barwood et al. [Bar91]. Die von Barwood et al. gemessene Allan-Standardabweichung erreicht ein Minimum von $4 \cdot 10^{-12}$ bei einer Mittelungszeit τ von 10 s und steigt für größere Mittelungszeiten wieder etwas an, was auf geringe Frequenzdriften hinweist. Ursache hierfür könnten die Stabilität des Aufbau oder eine Variation der Polarisation des Laserlichtes sein. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Aufbau erreicht für $\tau > 20$ s eine Stabilität von $\leq 5 \cdot 10^{-12}$ und zeigt keinerlei Frequenzdriften. In der Tat ist die gemessene Reproduzierbarkeit dieses Systems mit 15 kHz um einen Faktor drei besser als die von Barwood et al. gemessene. Die Übereinstimmung mit der in Tabelle 6.1 abgeschätzten Gesamtunsicherheit von 18 kHz ist sehr gut.

	Barwood et al.	diese Arbeit
Allan Standardabweichung	$4 \cdot 10^{-12}(\tau = 10\text{s})$	$5 \cdot 10^{-12}(\tau = 20\text{s})$
	$1 \cdot 10^{-11}(\tau = 10^3\text{s})$	$3 \cdot 10^{-12}(\tau = 600\text{s})$
Reproduzierbarkeit	44 kHz	15 kHz

Tabelle 6.2: Vergleich der Frequenzstabilität und Reproduzierbarkeit des von Barwood et al. realisierten und des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rb D1-Standards; die Zunahme der Allan Standardabweichung bei Barwood et al. bei 1000s deutet auf eine Frequenzdrift hin.

Da von Barwood et al. die Frequenz der Hyperfeinkomponente c' der D1-Linie mit einer Unsicherheit von etwa 60 kHz gemessen wurde, sollte der in der vorliegenden Arbeit realisierte Aufbau diese Frequenz hinreichend genau reproduzieren. Die Unsicherheit dieser Frequenz setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

Unsicherheit der Kalibrierung [Bar92]	: 60 kHz
Reproduzierbarkeit des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Systems	: 15 kHz
<u>mögliche systematische Differenz</u>	: 32 kHz
Gesamtunsicherheit	: 70 kHz

Damit ergibt sich als Frequenz des in diesem Kapitel verwendeten Rubidiumstandards:

$$\nu(\text{RbD1}, c') = 377\,106\,271\,488(70) \text{ kHz}$$

Durch Messung der Beatfrequenz eines jodstabilisierten Lasers und des Rb-stabilisierten Lasers konnten hiermit vier Übergänge des Jodmoleküls kalibriert werden. Hierzu wurde jeweils für jeden rovibronischen Übergang des Jodmoleküls mehrere Hyperfeinkomponenten gemessen. Bei diesen Messungen wurde die Jodzelle J1 verwendet (vergl. Kapitel 4). Die Seitenarmtemperatur der Jodzelle betrug 25(1) °C bei einer Zelltemperatur von 600(50) °C. Die gemessenen Differenzfrequenzen sind für ausgewählte Hyperfeinkomponenten Tabelle 6.3 zu entnehmen:

Übergang	Komponente	Differenz zu Rb D1 c'
P(105) 0-15	a ₁₄	-18 622 175,0(3,3) kHz
R(205) 0-14	a ₀₂	-1 575 867,0 (12) kHz
R(113) 0-15	a ₁₂	11 454 639,0(5,0) kHz
P(104) 0-15	a ₁₀	24 731 770,2(4,0) kHz

Tabelle 6.3: Gemessene Beatfrequenzen zwischen der Komponente c' der Rb D1-Linie und Hyperfeinkomponenten der angegebenen Übergänge des Jodmoleküls; die Fehler geben die Standardabweichung der Beatfrequenzmessung an; Frequenzen gemessen mit den Zellen J1 und Rb3

Gemäß der Diskussion des Hintergrundgasanteils der verschiedenen Jodzellen (Kapitel 4) sind die mit Zelle J1 oder J2 gemessenen Absolutfrequenzen um + 42(5) kHz zu korrigieren. Damit ergeben sich die Absolutfrequenzen dieser Komponenten zu:

P(105)	0-15	a_{14}	: 377 087 649 355(74) kHz
R(205)	0-14	a_{02}	: 377 104 695 663(75) kHz
R(113)	0-15	a_{12}	: 377 117 726 171(74) kHz
P(104)	0-15	a_{10}	: 377 131 003 300(74) kHz

Die Spektren der Übergänge P(105) und R(113) der 0-15 Bande sind in [Win96] dargestellt. Das Spektrum des Übergangs R(205) 0-14 zeigt Abbildung 6.8, das hier nicht gezeigte Spektrum der P(104) 0-15 ist sehr ähnlich den in Abbildung 6.20 gezeigten Spektren der R(96) 0-15 und R(96) 0-14.

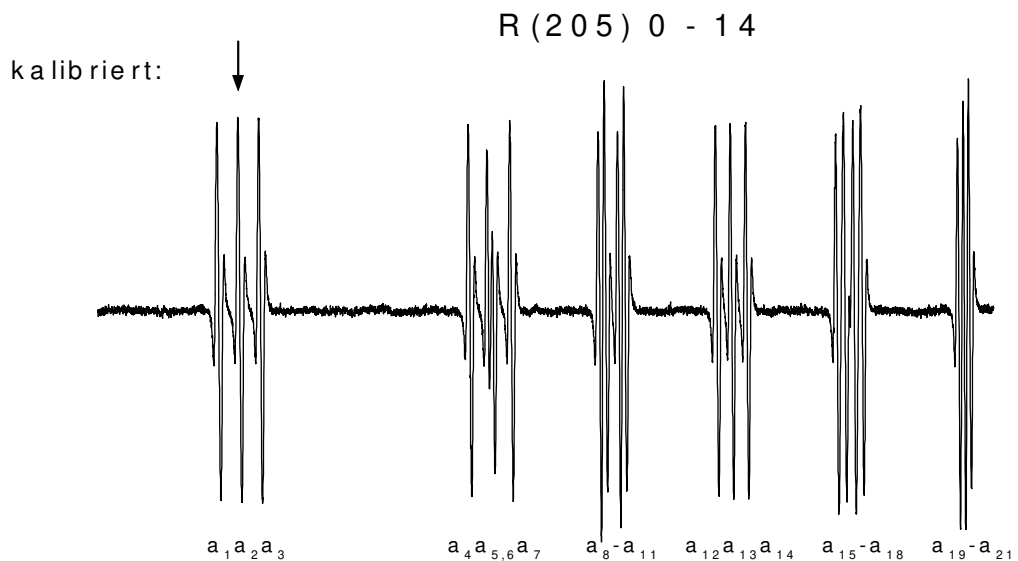


Abb. 6.8: Hyperfeinspektrum des Übergangs und R(205) 0-14

Zum Abschluß seien noch einige Bemerkungen zum Aufbau von Barwood et al. erlaubt: Der in [Bar91] beschriebene Aufbau weist eine relativ schlechte Reproduzierbarkeit der Laserfrequenz auf. Vermutlich durch den Einsatz eines Faraday-Isolators (zum Schutz der Laserdiode vor optischer Rückkopplung aus dem Experiment) und eines zusätzlichen Polarisators sowie durch sorgfältige Justage konnte im Aufbau der vorliegenden Arbeit eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit erreicht werden. Weitere Verbesserungen könnten durch eine Abschirmung des Erdmagnetfeldes sowie die Verwendung eines kollinearen Sättigungsaufbaus erzielt werden. Insbesondere durch den Winkel zwischen Pump- und Probestrahl wird aufgrund des Doppler-Effektes eine Verschiebung der Resonanzfrequenz in der Größenordnung von 100 kHz gegenüber der „wahren“ Rubidiumresonanz induziert [Win96]. Dieses

ist im Hinblick auf die Verwendung als Frequenzstandard unbefriedigend und sollte daher bei einer weiteren Verwendung dieses Übergangs als Frequenzreferenz vermieden werden.

6.2.2 Kalibrierung an der Rb D2-Linie

Die genaueste Kalibrierung der Rb-D2-Linie wurde von Hall und Mitarbeitern vorgenommen [Ye96]. Der von uns verwendete Aufbau zur Stabilisierung auf diesen Übergang (Abbildung 6.9) orientiert sich mehr an dem Aufbau von Ye et al. und unterscheidet sich daher deutlich vom Aufbau des vorigen Abschnitts. Als Laser wird wiederum ein Diodenlasersystem im Hollberg-Aufbau eingesetzt. Ein Polarisator direkt vor dem Sättigungsexperiment sorgt wiederum für möglichst gute lineare Polarisation des Laserstrahls. An dem keilförmigen Strahlteiler KP werden zwei

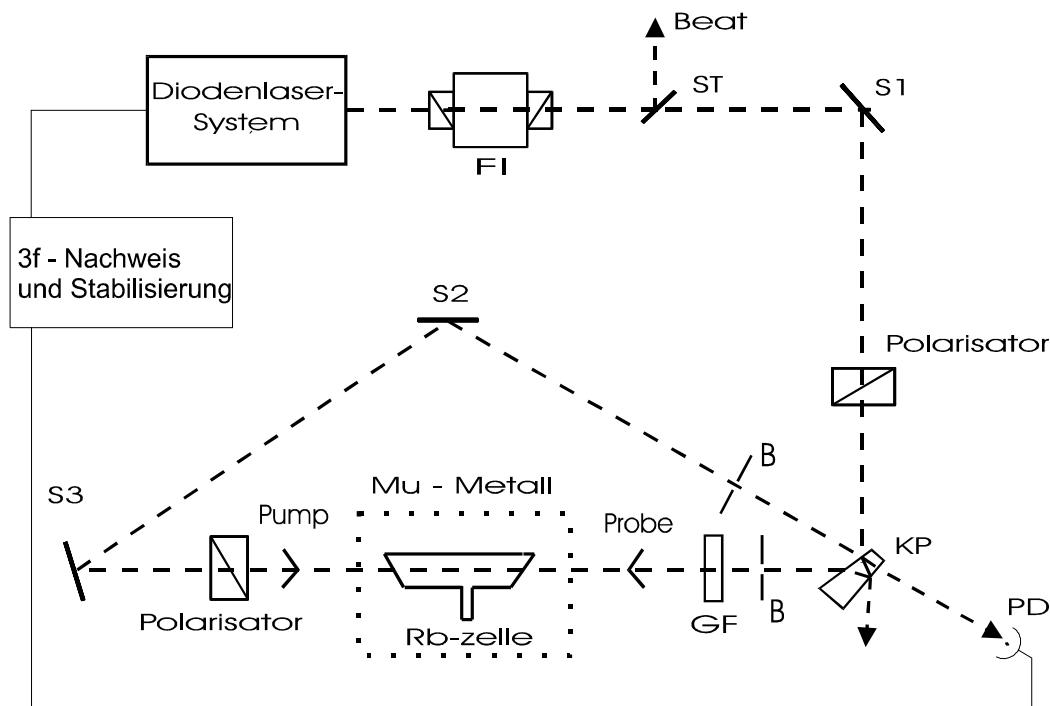


Abb. 6.9: Experimenteller Aufbau zur Stabilisierung eines Diodenlasers auf Hyperfeinkomponenten der Rb D2-Linie; FI: Faraday-Isolator, ST: Strahlteiler, S1-S3: Spiegel, KP: Keilplatte, PD: Photodiode; B: Blenden; GF: Graufilter; die hier nur schematisch dargestellte Elektronik zum 3f-Nachweis und zur Laserstabilisierung ist identisch zu Abb. 6.6

Teilstrahlen ausgekoppelt. Ein Teilstrahl wird direkt durch die Rubidiumzelle geführt, welche wie bei dem von Ye et al. benutzten Aufbau zur magnetischen Abschirmung in einem μ -Metall-Gehäuse untergebracht ist. Dieser Teilstrahl dient als Pumpstrahl zur Sättigungsspektroskopie. Der als Probestrahl fungierende zweite Teilstrahl wird über zwei Spiegel um die Zelle herumgeführt, antikollinear zum Pumpstrahl durch einen zweiten Polarisator und die Zelle geschickt und hinter dem Strahlteiler KP mittels einer Photodiode PD detektiert. Zwei Lochblenden dienen dazu, die Antikollinearität von Pump- und Probestrahl zu optimieren. Bei einem Blendenabstand von ca. 2,5 m und einem Blendendurchmesser von 2 mm läßt sich die Abweichung von der Antikollinearität der Strahlen zu $\leq 0,4$ mrad abschätzen. Die Detektion der Sättigungssignale erfolgt wiederum mittels der 3f-FM-Technik (s. Kapitel 3.2) bei einer Modulationsfrequenz von 5 kHz und einem Modulationshub (Peak-Peak) von 6 MHz. Der Regelkreis zur Frequenzstabilisierung des Lasers ist analog dem in Kapitel 3.2 beschriebenen.

Der Aufbau von Ye et al. unterscheidet sich von dem hier beschrieben im wesentlichen in folgenden Punkten:

- als Laser wurde dort ein intensitätsstabilisierter Ti:Saphir-Laser eingesetzt
- der Pumpstrahl wurde mittels eines AOM chopped und das Ausgangssignal des ersten Lock-in (3f-Demodulation) mittels eines zweiten Lock-in auf der Chopperfrequenz demoduliert (Doppelmodulationsverfahren vgl. Kapitel 4.3)
- die Grundfrequenz f und die 2. Harmonische $2f$ der Modulationsfrequenz wurden vor dem ersten Lock-in Verstärker mittels zweier Kerbfilter unterdrückt.

Abbildung 6.10 zeigt einen Ausschnitt des Hyperfeinspektrums der D2-Linie des Isotops ^{87}Rb , detektiert mit dem in der vorliegenden Arbeit realisierten Aufbau. Die Bezeichnung der Hyperfeinkomponenten ist in dem schematischen Termschema erläutert. Die Bezeichnungen b/d, b/f und d/f kennzeichnen die Crossoverresonanzen zwischen den angegebenen Hyperfeinkomponenten.

Sowohl von Ye et al. als auch von Barwood et al. [Bar91] wurde die Frequenz eines auf die Crossover-Resonanz d/f stabilisierten Lasers gemessen. Ye et al. geben

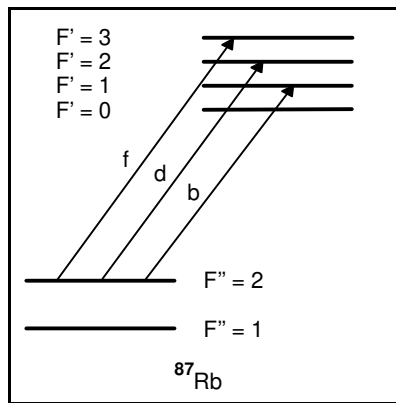
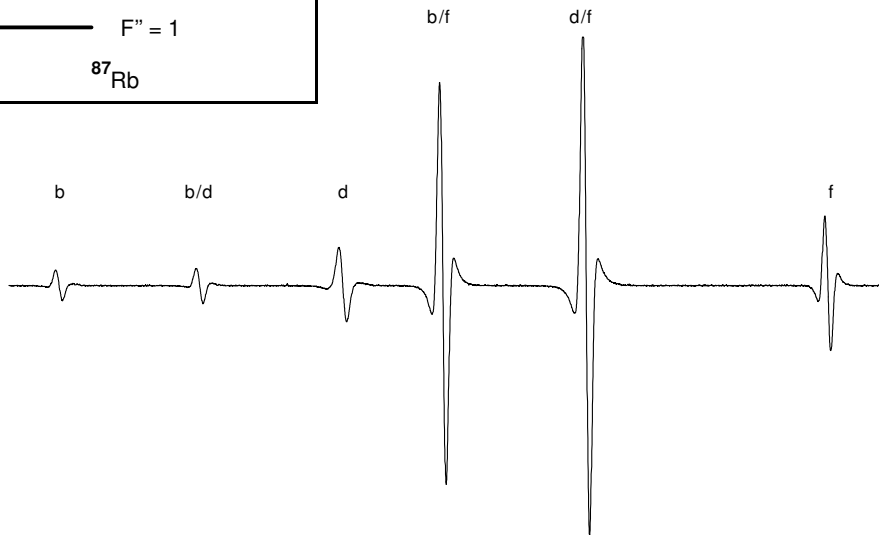


Abb. 6.10: Teil des Hyperfeinspektrums der D2-Linie des Isotops ^{87}Rb . Die Bezeichnung der Komponenten ist dem Termschema links zu entnehmen. Die Symbole b/d, b/f und d/f bezeichnen Crossover-Resonanzen.



hierbei eine Reproduzierbarkeit von 3 kHz ihrer Stabilisierung an, was etwa 1/2000 der Linienbreite entspricht. Um eine solche Präzision zu erreichen, ist eine sehr sorgfältige Analyse aller Effekte notwendig, welche die Linienform und -position beeinflussen. Das Spektrum in Abbildung 6.10 zeigt zwei Besonderheiten:

- 1) Die Intensitäten der Crossover-Resonanzen b/f und d/f sind deutlich größer als die der zugehörigen Hyperfeinkomponenten b, d und f.
- 2) Bei der Komponente f zeigte sich sowohl bei Barwood et al. als auch bei Ye et al. eine schlechte Reproduzierbarkeit der Frequenz des stabilisierten Lasers, was darauf hindeutet, daß die Frequenz dieser Komponente sehr stark von den experimentellen Parametern abhängt. Bei der von beiden Autoren vorgenommenen Bestimmung der Hyperfeinstrukturparameter der Rb D2-Linie wurde diese Komponente jeweils nicht berücksichtigt. Da bei der kalibrierten Crossover-Resonanz d/f immer ein Teilstrahl den Übergang f anregt, ist die Frage zu klären, ob die Ursachen für diese Probleme der f-Komponente auch die Frequenz des d/f-Crossover beeinflussen.

Die ungewöhnlichen Intensitätsverhältnisse lassen sich als Ergebnis optischen Pumpens erklären. Während der Übergang $F'' = 2 \rightarrow F' = 3$ (Komponente f) als Zweiniveau-System angesehen werden kann (wenn man die Zeeman-Unterniveaus vernachlässigt), können die auf den Übergängen $F'' = 2 \rightarrow F' = 2,1$ (Komponenten d,b) angeregten Atome auch in das Grundzustandsniveau $F'' = 1$ zerfallen (Depopulationspumpen [Sch94]). Die Rubidiumatome weisen bei Zimmertemperatur eine wahrscheinlichste Geschwindigkeit von $v_{\perp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 241 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ auf, woraus sich bei einem Strahldurchmesser von 4 mm eine kürzeste Durchflugzeit (senkrecht zur Strahlpropagation) von etwa 17 μs ergibt. Bei einer Pumpleistung von $I_{\text{pump}} = 0,36 \text{ mW/cm}^2$ und einer Zweiniveau-Sättigungsintensität von $I_{\text{sat.}} \approx 3,6 \text{ mW/cm}^2$ [Sch95] läßt sich die Rabi-Frequenz berechnen zu $\Omega \approx \sqrt{\frac{I_{\text{pump}}}{I_{\text{sat.}}}} \cdot \Gamma_{\text{nat}} \approx 2 \text{ MHz}$, wobei Γ_{nat} die natürliche Zerfallsrate des angeregten Zustands ist. Ein Atom kann daher auf dem geschlossenen Übergang $F'' = 2 \rightarrow F' = 3$ etwa 34 stimulierte Absorption- Emissionszyklen durchlaufen, während es durch den Laserstrahl fliegt. Durch den spontanen Zerfall wird diese Zahl noch deutlich erhöht. Auf den Übergängen $F'' = 2 \rightarrow F' = 2,1$ dagegen durchlaufen die Atome aufgrund des Depopulationspumpens im Mittel nur wenige Zyklen. Daher ist die Absorption auf dem Übergang $F'' = 2 \rightarrow F' = 3$ um etwa eine Größenordnung stärker als auf den anderen Übergängen. Da die Intensität der f-Komponente nicht im gleichen Verhältnis größer ist als die der Komponenten b und d erklärt sich aus der Tatsache, daß für letztere aufgrund des zusätzlichen Zerfallskanals eine modifizierte Sättigungsintensität benutzt werden muß [Lev82], die etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner ist als die Zweiniveau-Sättigungsintensität. Bei gegebener Laserintensität sind damit die Übergänge b und d sehr viel stärker gesättigt, als die Komponente f. Die Crossover-Resonanzen b/f und d/f kombinieren die hohe Absorption der Komponente f und die niedrigen Sättigungsintensitäten der Komponenten b und d, wie am Crossover d/f erläutert werden soll: Von den beiden zum Crossover-Signal beitragenden Geschwindigkeitsklassen v_{+} (Probestrahl resonant auf Komponente f, Pumpstrahl resonant auf Komponente d) und v_{-} (Probestrahl auf d und Pumpstrahl auf f resonant) ist hier vor allem erstere von Bedeutung. Der Probestrahl wird von den Atomen dieser Geschwindigkeitsklasse stark auf dem Übergang $F'' = 2 \rightarrow F' = 3$ absorbiert, solange

der Pumpstrahl zugehalten wird. Gibt man den Pumpstrahl nun frei, so ist dieser resonant auf dem Übergang d , wodurch das Niveau $F'' = 2$ wegen der kleinen effektiven Sättigungsintensität dieses Übergangs stark entvölkert wird. Der Probestrahl sieht daher eine stark verminderte Absorption, was sich in dem großen Sättigungssignal in den Abbildungen 6.10 und 6.11 widerspiegelt.

Die Probleme in der Reproduzierbarkeit der Frequenz der Komponente f beruhen auf dem Einfluß von (mindestens) drei verschiedenen Effekten, die die Linienform beeinflussen, der Sättigung, dem optischen Pumpen und dem Lichtdruck: Ye et al. berichten von einer Vorzeichenumkehr dieser Komponente für Laserintensitäten $< 2 \mu\text{W}/\text{mm}^2$. Diese Ergebnisse konnten in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden (s. Abbildung 6.11). Eine Erklärung hierfür liefert das Zeeman-Pumpen [Sch94]. Der

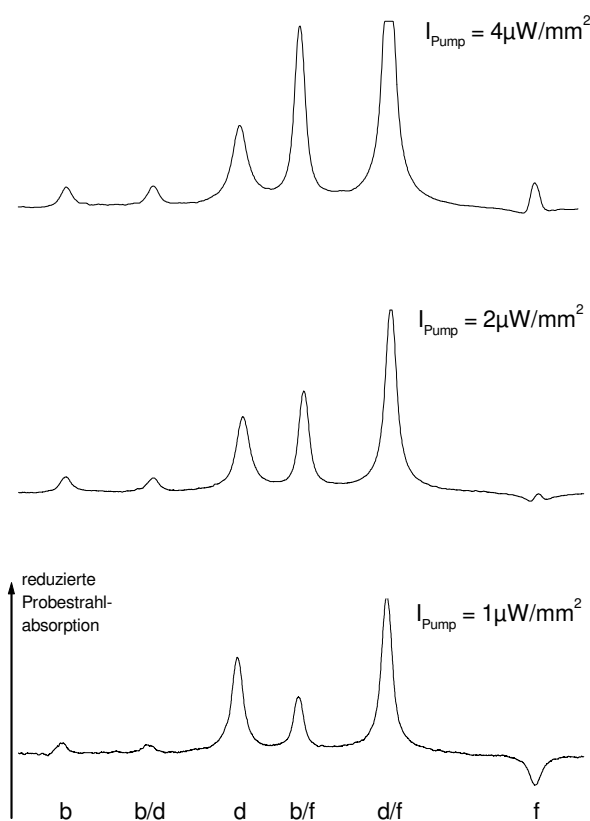


Abb. 6.11 Rb D2-Linie für verschiedene Intensitäten des Pumpstrahl I_{pump} ($I_{\text{probe}} \approx \frac{1}{4} I_{\text{pump}}$); man erkennt deutlich den Vorzeichenwechsel der Komponente f für $I_{\text{pump}} < 2 \mu\text{W}/\text{mm}^2$. Zur besseren Darstellung der effekte wurden diese Spektren mit Chopper und Lock-in-Technik aufgenommen.

Einfluß des linear polarisierten Pumpstrahls führt bei $\Delta F = \pm 1$ zu einem Alignment der Atome mit Bevorzugung der Zeemaniveaus mit niedrigen $|m_f|$. Da die Niveaus mit niedrigem $|m_f|$ für $\Delta F = \pm 1$ eine größere Übergangswahrscheinlichkeit aufweisen als die Niveaus mit großen $|m_f|$, wird der Probestrahl von den gepumpten Atomen stärker absorbiert, wodurch sich ein „umgedrehtes“ Sättigungssignal ergibt. Für den Intensitätsbereich $I_{\text{pump}} < 2 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ ist dieses der dominante Effekt.

Ab etwa $I_{\text{pump}} \approx 2 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ ist die Pumprate so groß, das die Sättigung dieses Übergangs die verstärkte Absorption in etwa kom-

pensiert. Im Bereich $I_{\text{pump}} > 4 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ ist das „normale“ Sättigungssignal dominant.

Insbesondere im Übergangsbereich ist eine deutliche Asymmetrie des Linienprofils zu beobachten. Solche Asymmetrien werden insbesondere in geschlossenen Zweiniveausystemen durch Lichtdruck induziert, und können zu Verschiebungen des Linienmaximums von bis zu 25 % der Linienbreite führen [Gri89].

Bei den zur Kalibration verwendeten Pump- und Probeintensitäten (s. Tabelle 6.4) ist der Einfluß des Zeemanpumpens und des Lichtdruckes auf die Linienform der Komponente f und damit auch auf die Frequenz des hierauf stabilisierten Lasers relativ klein. Eine Abschätzung hierfür liefert der Vergleich zwischen der in dieser Arbeit gemessenen Frequenzdifferenz zweier auf die Komponenten d/f bzw. f stabiliertes Laser und der theoretischen Frequenzdifferenz dieser Linien, berechnet nach den sehr präzisen Hyperfeinparametern aus [Ye96]. Während dieser Vergleich für die Messungen von Barwood et al. noch eine Abweichung von 890 kHz ergibt, beträgt sie in den Messungen der vorliegenden Arbeit nur noch 66 kHz.

Der Einfluß sowohl des Zeeman-Pumpens als auch des Lichtdruckes auf die Linienform des zur Kalibration verwendeten Crossovers d/f sollte wesentlich kleiner sein, da für diesen Übergang die Sättigungsintensität um mehr als einen Faktor 10 kleiner ist als für die Komponente f und da aufgrund der um ebenfalls eine Größenordnung geringeren Zahl an Absorptionszyklen sowohl der Einfluß des Zeeman-Pumpens als auch des Lichtdruckes verringert ist. Damit läßt sich der Beitrag dieser Effekte zur Unsicherheit der Bestimmung der Linienposition abschätzen zu < 5 kHz.

Bei den hier vorgestellten Kalibrierungen weiterer Jodlinien durch Frequenzvergleich mit dem von uns realisierten Rb D2-Standard wurden die experimentellen Parameter der Rb-Stabilisierung so eingestellt, daß sie dem von Ye et al. verwendeten Parametersatz so gut wie möglich entsprachen (s. Tabelle 6.4). Um eine möglichst gute Abschätzung der von uns erreichten Genauigkeit und der zu erwartenden Reproduzierbarkeit zu gewinnen, wurden die Abhängigkeiten der Frequenz des stabilisierten Lasers von verschiedenen Parametern systematisch untersucht. Hierzu wurde der

Laser auf die von Ye et al. kalibrierte Crossover-Resonanz d/f stabilisiert. Als Referenz diente ein Diodenlaser, welcher auf die Komponente a_{10} des Übergangs R(78) 0-14 des Jodmoleküls stabilisiert war (vgl. Abb. 5.1). Zur Analyse der frequenzändernden Effekte wurde jeweils ein Parameter variiert und die Differenzfrequenz zwischen beiden Systemen (ca. 5,5 GHz) gemessen.

Für Intensitäten des Pumpstrahl $4 \mu\text{W}/\text{mm}^2 < I_{\text{Pump}} < 20 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ zeigt dieses System eine Frequenzverschiebung von $2(1) \frac{\text{kHz}\cdot\text{mm}^2}{\mu\text{W}}$, für $I_{\text{Pump}} > 20 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ ergibt sich $0,4(3) \frac{\text{kHz}\cdot\text{mm}^2}{\mu\text{W}}$. Das Verhältnis von Pump- zu Probeintensität betrug hierbei jeweils $I_{\text{pump}}/I_{\text{probe}} = 4$. Ye et al. geben einen Wert von $0,7 \frac{\text{kHz}\cdot\text{mm}^2}{\mu\text{W}}$ an.

Da der Dampfdruck von Rubidium bei Zimmertemperatur nur etwa 10^{-5} Pa beträgt, sollten Druckverschiebungen der Frequenz bei hochwertigen Rb-Zellen sehr klein sein. Die Messungen von Winkelhoff an der Rb D1-Linie [Win96] zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Frequenz von $< 0,8 \text{ kHz}/^\circ\text{C}$. Allerdings wurde für diese Messungen eine Zelle verwendet, die eine etwas größere Linienbreite aufweist, was auf einen höheren Hintergrundgasanteil hindeutet (s. unten). Für die Kalibrationen an der Rb D2-Linie wurden primär zwei Zellen mit geringerem Hintergrundgasanteil verwendet, für welche die Druckeinflüsse deutlich geringer sein sollten. Die Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der Frequenz kann daher für diese Zellen zu

$< 0,5 \text{ kHz}/^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden.

Parameter	Ye et al.	diese Arbeit
I_{Pump}	$3,7 \mu\text{W}/\text{mm}^2$	$3,6 \mu\text{W}/\text{mm}^2$
I_{probe}	$0,9 \mu\text{W}/\text{mm}^2$	$1 \mu\text{W}/\text{mm}^2$
Kollinearität	k.A.	$\leq 0,5 \text{ mrad}$
Magnetfeld	$< 2 \mu\text{T}$	$< 1 \mu\text{T}$
Polarisation	linear, parallel	linear, parallel
Zelltemperatur	ca. 20°C	ca. 20°C
Zellen	mehrere	4
Linienbreite, d/f extrapoliert	7 MHz	$2 \times 7 \text{ MHz}$ $2 \times 7,5 \text{ MHz}$

Tabelle 6.4: Experimentelle Parameter des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus und des von Ye et al. verwendeten Aufbaus zur Rb D2-Stabilisierung

Im Rahmen dieser Untersuchungen kamen vier verschiedene Rb-Zellen zum Einsatz. Drei Zellen wurden innerhalb der Arbeitsgruppe zu verschiedenen Zeiten präpariert und befüllt (Zellen Rb1, Rb2, Rb3). Die Zellen wurden mit einem

Gasbrenner ausgeheizt und anschließend bei einem Restgasdruck von einigen 10^{-4} Pa mit Rubidium befüllt. Die vierte Zelle wurde kommerziell bei der Firma TUI-Lasertechnik erworben (Zelle Rb4). Eine Abschätzung für den in den Zellen enthaltenen Restgasanteil kann aus der Analyse der Linienbreiten der Rubidiumlinien gewonnen werden. Die Messung der vollen Halbwertsbreite FWHM der Crossover-Resonanz d/f ergab für die Zellen Rb1 und Rb2 einen Wert von 10(0,5) MHz und für die Zellen Rb3 und Rb4 einen Wert von 9,4(0,5) MHz (für den in Tabelle 6.4 verwendeten Parametersatz). Aus der Messung der Abhängigkeiten der Linienbreite von der Pumpintensität I_{pump} und der Modulationsamplitude wurden die Sättigungsverbreiterung zu 0,4(1) MHz und die Modulationsverbreiterung der Linie zu 1,8(2) MHz bestimmt. Die Extrapolation zu verschwindender Intensität und Modulationsamplitude ergibt für die Zellen Rb1 und Rb2 eine Linienbreite von 7,8(6) MHz und für die Zellen Rb3 und Rb4 von 7,2(6) MHz. Ye et al. geben etwa 7 MHz als Wert für die extrapolierte Halbwertsbreite an. Damit sollten die Zellen Rb3 und Rb4 eine ähnliche Qualität wie die von Ye et al. verwendeten Zellen haben, während die Zellen Rb1 und Rb2 einen größeren Restgasanteil aufweisen. Letztere können daher aufgrund eines höheren Druckes in der Zelle verschobene Resonanzfrequenzen zeigen. In der Tat zeigen die Zellen Rb1 und Rb2 eine gegenüber Zelle Rb3 um -22 kHz bzw. -42 kHz verschobene Frequenz des Crossovers d/f (Tabelle 6.5). Zur Kalibration wurden daher nur die Zellen Rb3 und Rb4 verwendet. Die Frequenzdifferenz dieser Zellen beträgt 16(21) kHz (s. Tabelle 6.5) und ist damit etwa einen Faktor 5 größer als die von Ye et al. beobachtete Streuung bei Verwendung verschiedener Zellen.

Zelle	$\nu - \nu_{\text{Rb3}}$	magn. Versch.	FWHM
Rb1	-22(21) kHz	+7(8) kHz	10(0,5) MHz
Rb2	-42(21) kHz	+29(9) kHz	10(0,5) MHz
Rb3	0 kHz	+33(8) kHz	9,4(0,5) MHz
Rb4	16(21) kHz	+20(5) kHz	9,4(0,5) MHz

Tabelle 6.5: Vergleich der verwendeten Rubidiumzellen: 2. Spalte: Differenzen der Resonanzfrequenzen, bezogen auf Zelle III; magn. Versch.: Änderung der Frequenz bei Messung ohne magnetische Abschirmung gegenüber mit Abschirmung; FWHM: volle Halbwertsbreite des Crossovers d/f

Der Zeeman-Effekt führt (für Magnetfelder $< 1\text{G}$) bei perfekter linearer Polarisation des anregenden Lasers nur zu einer symmetrischen Verbreiterung, nicht jedoch zu einer Verschiebung des Übergangs [Win96]. Im Experiment enthalten Pump-

und Probestrahl jedoch trotz der eingesetzten Polarisatoren immer einen kleinen Anteil zirkularer Polarisation. Eine Ursache hierfür kann z. B. Doppelbrechung an den Zellfenstern sein. Um den Einfluß des Magnetfeldes auf die Linienposition zu studieren, wurde die Frequenz der Crossover-Resonanz einmal mit und einmal ohne Magnetfeldabschirmung gemessen. Die Ergebnisse für alle vier Zellen sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Im Mittel ergibt sich eine Verschiebung von + 22(10) kHz. Da die Abschirmung das Erdmagnetfeld um einen Faktor 100 reduziert, kann die Restverschiebung der Frequenz aufgrund des Zeeman-Effektes bzw. aufgrund unvollständiger linearer Polarisation auf ≈ 220 Hz abgeschätzt werden. Aus einer möglichen Asymmetrie der Resonanzlinie (oder der Frequenzmodulation des Lasers) resultiert eine Abhängigkeit der Frequenz des stabilisierten Lasers vom Modulationshub. Für Modulationshübe ≤ 8 MHz wurde hier eine Verschiebung der Laserfrequenz von + 5(1) kHz/MHz gemessen. Für Modulationshübe > 8 MHz blieb die Frequenz im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Bei einem eingestellten Modulationshub von 6(0,5) MHz ergibt sich aus der Unsicherheit des eingestellten Modulationshubes eine Frequenzunsicherheit von 2,5 kHz.

Bei den Untersuchungen an der Rb D1-Linie wurde eine große Abhängigkeit der Frequenz von der Strahlgeometrie festgestellt, die sich im wesentlichen auf den Einfluß des Dopplereffektes zurückführen läßt [Win96]. Barwood et al. beobachteten diesen Effekt auch bei ihrem zur Kalibrierung der D2-Linie verwendeten Aufbau [Bar91]. Der Einfluß dieses Parameters auf die Resonanzfrequenz wurde daher in der vorliegenden Arbeit ausführlich untersucht. Abbildung 6.12 zeigt die Variation der gemessenen Linienposition in Abhängigkeit vom Winkel α zwischen Pump- und Probestrahl. Diese wurde für zwei verschiedene Zellpositionen bestimmt: Position A entspricht dem in der vorliegenden Arbeit und dem von Ye et al. verwendeten Aufbau, während Position B dem Experiment von Barwood et al. nachempfunden ist. Man erkennt für Position B die - schon von den Ergebnissen der D1-Linie her bekannte - starke, näherungsweise quadratische Abhängigkeit der Frequenz vom Winkel α für die Komponenten d und d/f.

In Position A sollten sich die Einflüsse des Dopplereffektes kompensieren, da die Verschiebungen auf beiden Seiten des Kreuzungspunktes von Pump- und Probestrahl

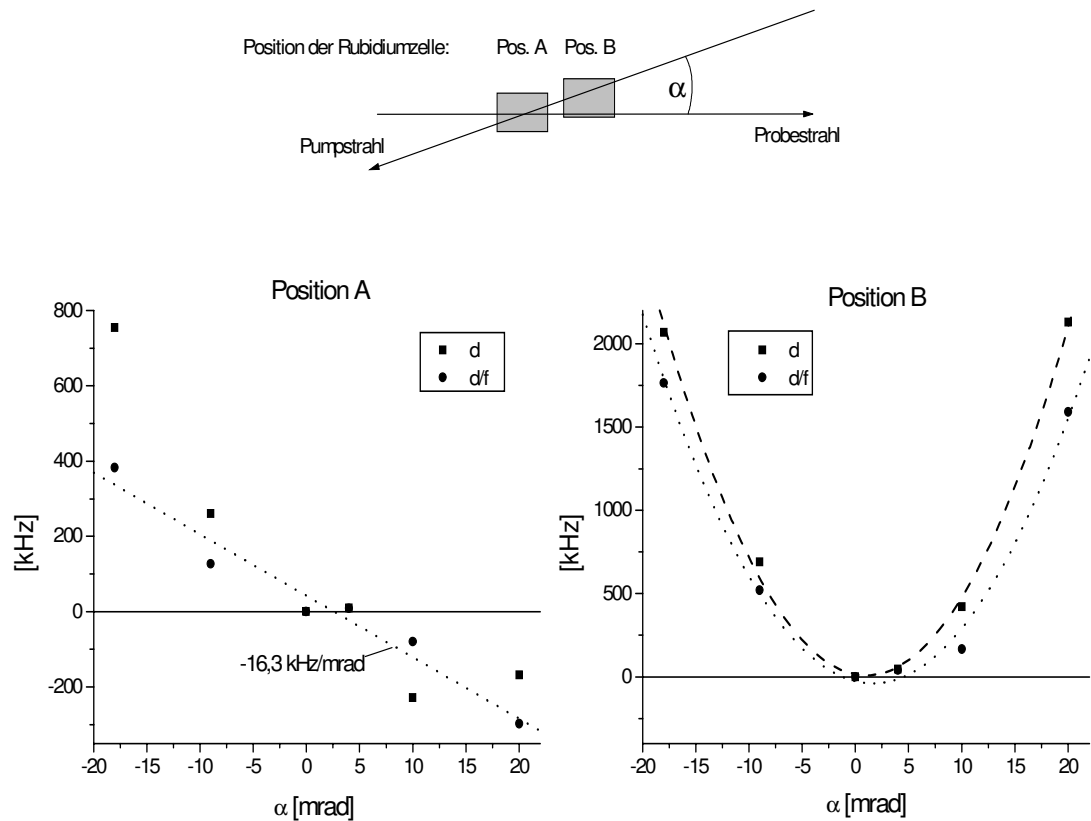


Abb. 6.12: Geometrieabhängigkeit der Übergangsfrequenz der Komponenten d , d/f und f , gemessen für zwei verschiedenen Zellpositionen: Position A entspricht dem von Ye et al. und dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Aufbau, Position B entspricht in etwa dem von Barwood et al. verwendeten Aufbau

unterschiedliches Vorzeichen aufweisen. Damit sollte sich insgesamt nur eine Verbreiterung der Übergänge, nicht jedoch eine Verschiebung der Linienposition ergeben. Tatsächlich kann man der Abbildung 6.12 für Position A eine sehr viel kleinere Geometrieabhängigkeit der Frequenz entnehmen als für Position B. Als Frequenzverschiebung des Crossovers d/f erhält man einen nahezu linearen Verlauf mit einer Steigung von $-16,3 \text{ kHz/mrad}$. Diese Abhängigkeiten sind vermutlich auf eine Kombination aus Restdopplerverschiebung (z.B. aufgrund eines nicht in der Mitte der Zelle liegenden Kreuzungspunktes der Laserstrahlen), Lichtdruck und optischem Pumpen zurückzuführen. Da die maximale Abweichung von der Kollinearität von Pump- und Probstrahl in dem von uns realisierten Rb D2-Standard nur $0,4 \text{ mrad}$ beträgt, ergibt sich hieraus eine Unsicherheit der Frequenz von 7 kHz .

Barwood et al. verwendeten in ihrem Aufbau eine Geometrie, die der Position B in Abbildung 6.12 entspricht. Der Kreuzungswinkel betrug hierbei 10 mrad. Aus Abbildung 6.12 wird deutlich, daß hierdurch nicht nur eine deutliche Verschiebung der Resonanzfrequenz erfolgt, sondern das aufgrund der größeren Steigung der Winkelabhängigkeit in diesem Punkt auch eine schlechtere Reproduzierbarkeit erreicht wird.

Für die Stabilität des in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Rb D2-Standards kann nur eine obere Grenze angegeben werden. Da nur ein Rubidiumstandard aufgebaut wurde, konnte die Stabilität lediglich im Vergleich zu einem jodstabilisierten Diodenlaser gemessen werden. Diese Messung war daher durch die Stabilität der I₂-Stabilisierung limitiert. Die Messung ergab, wie bei der Rb D1-Linie, eine Allan-Standardabweichung von $5 \cdot 10^{-12}$ bei Mittelungszeiten von $\tau = 20$ s.

Parameter	Unsicherheit
Geometrie	7 kHz
Intensität	740 Hz
Zellen	16 kHz
Modulation	2,5 kHz
Polarisation/Magnetfeld	220 Hz
Druck,sonst.	< 2,5 kHz
sonstige Effekte	< 3 kHz
Gesamt	18 kHz

Tabelle 6.6: Unsicherheitsbeiträge der verschiedenen experimentellen Parameter und resultierende Gesamtunsicherheit des Rb D2-Standards

Tabelle 6.6 gibt eine Zusammenstellung der aus den verschiedenen experimentellen Parametern resultierenden Unsicherheitsbeiträge. Es ergibt sich eine Gesamtunsicherheit der Frequenz unseres Rb D2-Standards von 18 kHz. Die Reproduzierbarkeit der Beatfrequenz des auf die Komponente d/f stabilisierten Lasers und des I₂ - stabilisierten Lasers betrug 13 kHz bei Verwendung einer Rb-Zelle und 21 kHz bei

Verwendung verschiedener Rb-Zellen. Da hier die Reproduzierbarkeit der Referenz von etwa 10 kHz mit eingeht, sind diese Ergebnisse in guter Konsistenz zu den in Tabelle 6.6 abgeschätzten Unsicherheitsbeiträgen. Im Gegensatz zu den Messungen an der D1-Linie sind in dem hier vorgestellten Rb D2-Standard keine systematischen Frequenzverschiebungen gegenüber der Kalibration von Ye et al. zu erwarten (abgesehen von möglichen Zelldifferenzen). Damit ergibt sich als Frequenz des auf die Komponente d/f stabilisierten Diodenlasers:

$$\nu(\text{RbD2, d/f}) = 384\,227\,981\,877(22) \text{ kHz}$$

Die angegebene Unsicherheit beinhaltet die Genauigkeit der von Ye et al. vorgenommenen Kalibrierung von 5,5 kHz.

Im Bereich dieser Frequenz konnten sieben Übergänge des Jodmoleküls durch Messung der Schwebungsfrequenz des Rb D2-stabilisierten Lasers und eines auf den jeweiligen Übergang im Jodmolekül stabilisierten Lasers gemessen werden. Die experimentellen Parameter entsprachen den in Kapitel 3.2 beschriebenen Standardwerten: Modulationshub 6(0,5) MHz, Seitenarmtemperatur der Jodzelle 20(1) °C bei einer Zelltemperatur von ca. 550(60) °C; kalibriert wurde Zelle J2. Die gemessenen Differenzfrequenzen sind für ausgewählte Hyperfeinkomponenten Tabelle 6.7 zu entnehmen.

Übergang	Komponente	Differenz zu Rb D2 d/f
P(70) 0-14	a_{10}	-22 789 088,4(11,9) kHz
R(188) 0-13	a_{10}	-19 508 375,6(11,6) kHz
R(117) 2-15	b_{13}	-19 054 457,0(39,0) kHz
P(43) 3-16	a_2	-9 373 789,0(30,0) kHz
P(243) 0-12	b_1	-9 169 104,0(44,0) kHz
R(78) 0-14	a_{10}	-5 510 359,1 (4,0) kHz
P(148) 1-14	a_1	7 632 746,8(11,7) kHz

Tabelle 6.7: Gemessene Beatfrequenzen zwischen der Komponente d/f der Rb D2-Linie und Hyperfeinkomponenten der angegebenen Übergänge des Jodmoleküls; die Werte in Klammern geben die Standardabweichung der Beatfrequenzmessung an.

Gemäß der Diskussion des Hintergrundgasanteils der verschiedenen Jodzellen (Kapitel 3.4) sind die mit Zelle J1 oder J2 gemessenen Absolutfrequenzen um + 42(5) kHz zu korrigieren. Damit ergeben sich die Absolutfrequenzen dieser Komponenten zu:

P(70)	0-14	a_{10}	: 384 205 192 788,6(36) kHz
R(188)	0-13	a_{10}	: 384 208 473 501,4(36) kHz
R(117)	2-15	b_{13}	: 384 208 927 420 (52) kHz
P(43)	3-16	a_{02}	: 384 218 608 088 (45) kHz
P(243)	0-12	b_{01}	: 384 218 812 773 (55) kHz
R(78)	0-14	a_{10}	: 384 222 471 517,9(34) kHz
P(148)	1-14	a_1	: 384 235 614 623,8(36) kHz

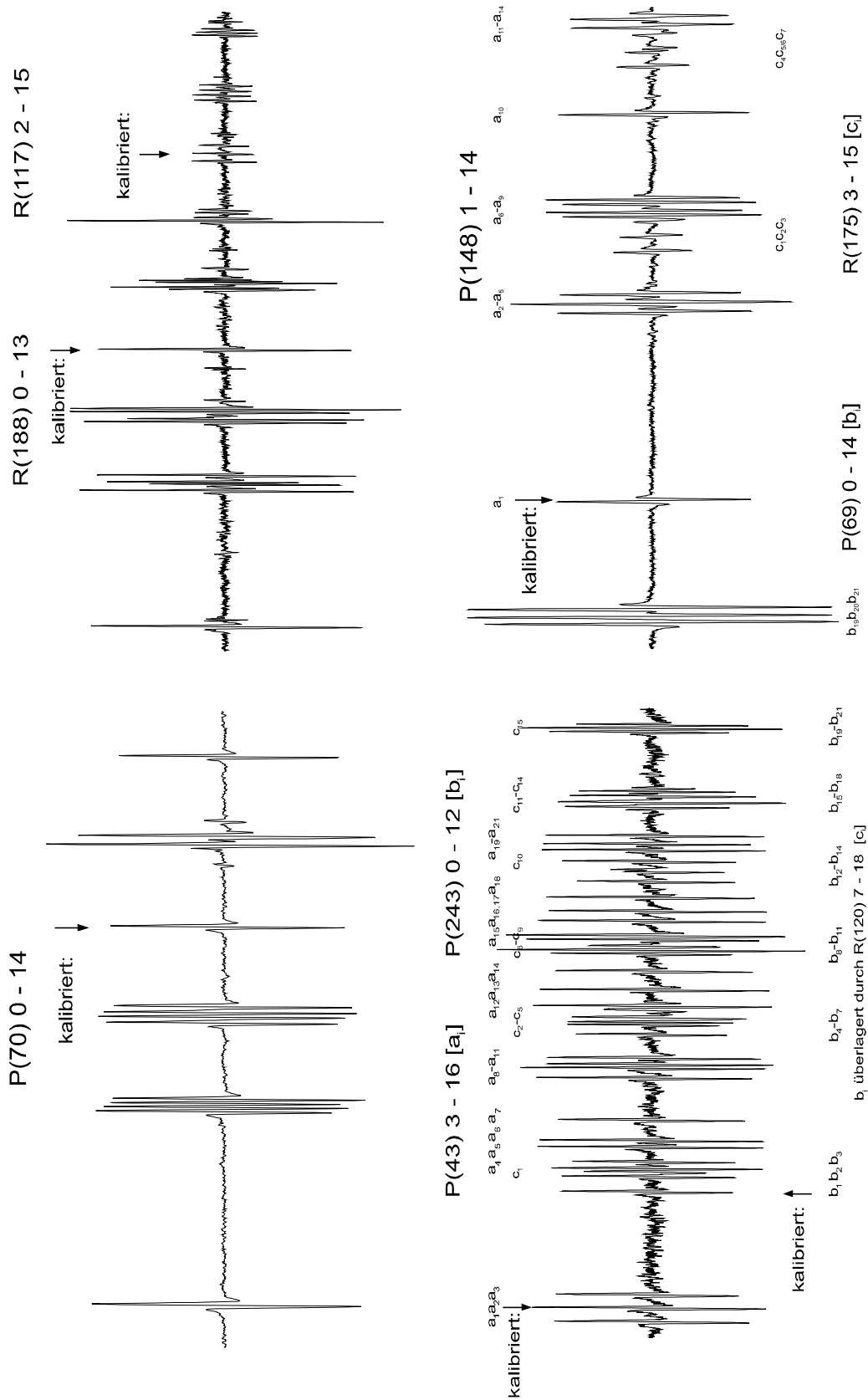


Abb. 6.13: Hyperfeinspektren der an der Rb D2-Linie kalibrierten Jodlinien, die kalibrierten Komponenten sind mit einem Pfeil gekennzeichnet, alle gezeigten Übergänge sind teilweise durch andere, nicht gemessene Übergänge überlagert.

Das Spektrum des Übergangs R(78) 0-14 ist bereits in Abbildung 5.1 gezeigt worden. Die Spektren aller übrigen, an der Rb D2-Linie kalibrierten Übergänge sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

6.2.3 Kalibrierung an dem Rb 2-Photonen Übergang ${}^2S_{1/2} - {}^2D_x$

Der 2-Photonenübergang bei 778,1 nm stellt im Sichtbaren/NIR die optische Übergangsfrequenz mit der zur Zeit (nach dem Kalzium Interkombinationsübergang ${}^3P_1 - {}^1S_0$ bei 657 nm) zweitgrößten Genauigkeit dar. Er setzt sich aus den beiden Feinstrukturkomponenten $5s {}^2S_{1/2} - 5d {}^2D_{3/2}$ und $5s {}^2S_{1/2} - 5d {}^2D_{5/2}$ zusammen (s. Abbildung 6.5), welche eine Frequenzdifferenz von etwa 45 GHz aufweisen.

Eine erste präzise Kalibration dieses Übergangs wurde 1993 von Nez et al. publiziert [Nez93]. Die Frequenz des $5 {}^2S_{1/2} - 5 {}^2D_{3/2}$ Übergangs konnte durch Frequenzvergleich mit der Differenzfrequenz eines HeNe/CH₄-Standards bei 3,39 μm und eines HeNe/I₂-Standards bei 633 nm mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\nu}{\nu} = 1,3 \cdot 10^{-11}$ bestimmt werden. Dieses Experiment war ähnlich der in Abschnitt 6.1 vorgestellten Messung. Der Frequenzdifferenz zum Übergang $5 {}^2S_{1/2} - 5 {}^2D_{5/2}$ wurde mittels eines Fabry-Perot Interferometers vermessen, so daß dieser Übergang zunächst nur mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\nu}{\nu} = 2 \cdot 10^{-11}$ bekannt war. Später wurde diese Frequenzdifferenz dann mittels einer Schottky Diode überbrückt, wodurch sich die Genauigkeit des Übergangs $5 {}^2S_{1/2} - 5 {}^2D_{5/2}$ auf $\frac{\delta\nu}{\nu} = 1,6 \cdot 10^{-11}$ verbesserte [Fel95]. Kürzlich wurde von Touahri et al. die Frequenz dieses Übergangs mittels einer Frequenzkette mit der Frequenz eines hochpräzisen CO₂/OsO₄-Standards verglichen [Tou97]. Die relative Genauigkeit dieser Messung betrug $\frac{\delta\nu}{\nu} = 5 \cdot 10^{-12}$.

Das in der vorliegenden Arbeit aufgebaute Experiment zur Realisierung eines Rubidiumstandards auf Basis dieses 2-Photonenübergangs (Abbildung 6.14) orientiert sich an den in [Nez93, Fel95] beschriebenen Aufbauten, da in der Aufbauphase die neueste Publikation [Tou97] noch nicht erschienen war. Da sich in letzterer der experimentelle Aufbau von den vorhergehenden Aufbauten dadurch unterschied, daß

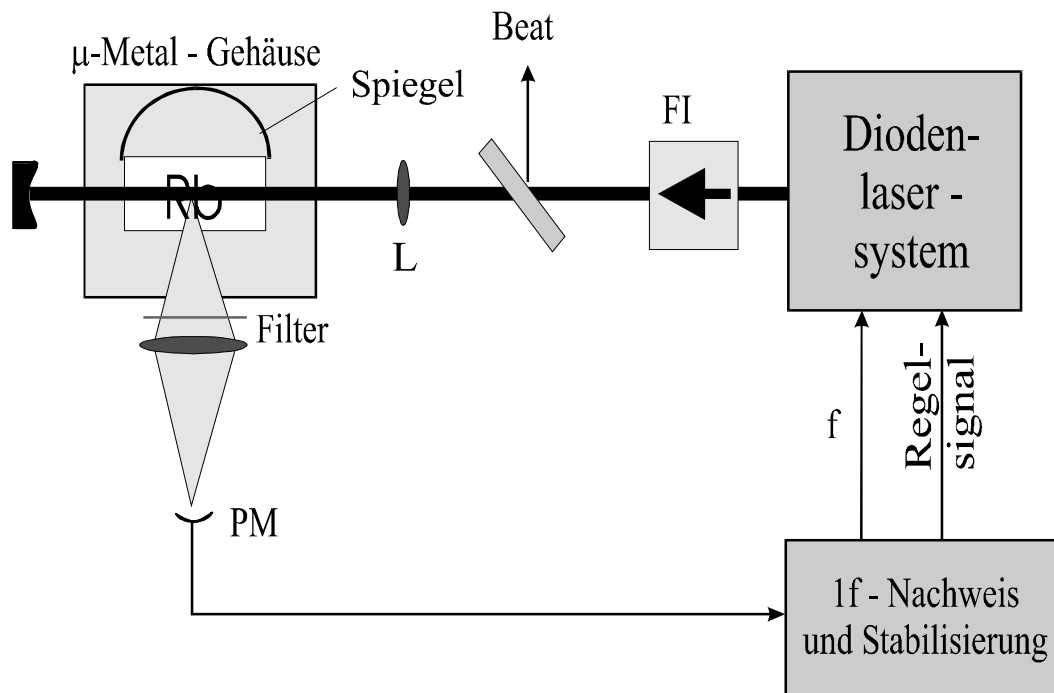


Abb. 6.14: Experimenteller Aufbau zur Detektion des $5\ ^2S_{1/2}-5\ ^2D_x$ 2-Photonenübergangs ($x = 3/2, 5/2$) in Rubidium; FI: Faraday-Isolator; PM: Photomultiplier

die Anregung des Rb-Übergangs in einem externen Resonator erfolgte, werden hier als Referenzen weiter die Ergebnisse aus [Nez93] für den Übergang $5\ ^2S_{1/2}-5\ ^2D_{3/2}$ und aus [Fel95] für den Übergang $5\ ^2S_{1/2}-5\ ^2D_{5/2}$ verwendet, um mögliche systematische Abweichungen zu vermeiden. Die etwas schlechtere Genauigkeit der Referenzfrequenzen geht in die Gesamtgenauigkeit der in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen kaum ein.

Als Strahlungsquelle des von uns realisierten Aufbaus dient eine 50 mW Hitachi Laserdiode vom Typ HL 7851 G im Hollberg-Aufbau (s. Kap. 3.1). Eine optische Diode (60 dB) unterdrückt ungewollte optische Rückkopplung aus dem Experiment. Mit Hilfe eines anamorphen Prismenpaares wird ein rundes Strahlprofil von etwa 2 mm Durchmesser geformt. Durch die Linse L ($f = 500$ mm) wird der Strahl in die Rubidiumzelle fokussiert und hinter der Zelle mittels des Hohlspiegels HS ($f = 500$ mm) in sich zurückfokussiert. Es ergibt sich eine Strahltaile von etwa $350\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Der Hohlspiegel ist für optimalen Modenüberlapp von hin- und rücklaufendem Strahl justiert. Die eingesetzten Rubidiumzellen wurden bereits

in Kapitel 6.2.2 beschrieben. Das Erdmagnetfeld wird durch eine μ -Metallabschirmung um etwa einen Faktor 100 reduziert [Win96]. Die Zelle wird auf 90(5) °C erhitzt, was einem Rb-Dampfdruck von etwa 10^{-2} Pa entspricht. Der Nachweis erfolgt durch Detektion der Fluoreszenz bei 420 nm aufgrund des Strahlungszerfalls der 5^2D -Niveaus über die Kaskade $5^2\text{D}-6^2\text{P}-5^2\text{S}$ (s. Abbildung 6.5). Die Fluoreszenz wird mittels eines Hohlspiegels (\varnothing 80 mm, $f = 50$ mm) aufgesammelt und mit einem Photomultiplier (R 928) detektiert. Zur Stabilisierung des Lasers auf die Rb-Resonanzen wird die Laserfrequenz moduliert (Modulationsfrequenz 5 kHz, Modulationshub 500 kHz) und das Ausgangssignal des Photomultipliers mit einem Lock-in Verstärker auf der 1. Harmonischen detektiert. Das so gewonnene dispersionsförmige Regelsignal wird dann über einen PI-Regelverstärker auf die Lasersteuerung gegeben.

Ausschnitte der mit diesem System aufgenommenen Spektren der Übergänge $5^2\text{S}_{1/2}-5^2\text{D}_{5/2}$ und $5^2\text{S}_{1/2}-5^2\text{D}_{3/2}$ sind in Abbildung 6.15 gezeigt. Die Hyperfeinstruktur jedes Isotops gliedert sich in zwei Gruppen, deren Aufspaltung der Hyperfeinaufspaltung des 5^2S Grundzustandes entspricht, während die Struktur einer Gruppe durch die relativ kleine Hyperfeinaufspaltung des 5^2D -Niveaus gegeben wird. Der obere Teil von Abbildung 6.15 zeigt die niederfrequente Gruppe des Isotops ^{87}Rb für den Übergang $5^2\text{S}_{1/2}-5^2\text{D}_{5/2}$ mit den Übergängen $F_g = 2-F_e = 4,3,2,1$, wobei F_g den Gesamtdrehimpuls des Grundzustandes und F_e den des angeregten 5^2D -Niveaus bezeichnet. Als Referenzlinie wurde in der vorliegenden Arbeit die Komponente $F_g = 2-F_e = 4$ verwendet, da diese eine große Intensität aufweist und zur Nachbarlinie einen relativ großen Frequenzabstand von 14,4 MHz hat. Der mittlere und der untere Teil der Abbildung 6.15 zeigen die höherfrequente Gruppe des Isotops ^{85}Rb für den Übergang $5^2\text{S}_{1/2}-5^2\text{D}_{3/2}$ als Absorptionsspektrum und als 1f-Spektrum. Obwohl die Intensität dieses Übergangs um einen Faktor 20 schwächer ist als die des Übergangs $5^2\text{S}_{1/2} - 5^2\text{D}_{5/2}$, zeigen die Spektren ein exzellentes Signal-zu-Rausch-Verhältnis von $S/R > 200$. Als Referenz wurde hier die Komponente $F_g = 2-F_e = 4$ verwendet.

Bei Verwendung der Rb-Zelle Rb4 (vgl. Abschnitt 6.2.2) wurde eine Halbwertsbreite von etwa 900(100) kHz gemessen. Dieser Wert liegt zwischen dem in [Nez93] gemessenen Wert von 500 kHz und dem in [Bir94] angegebenen Wert von 1 MHz.

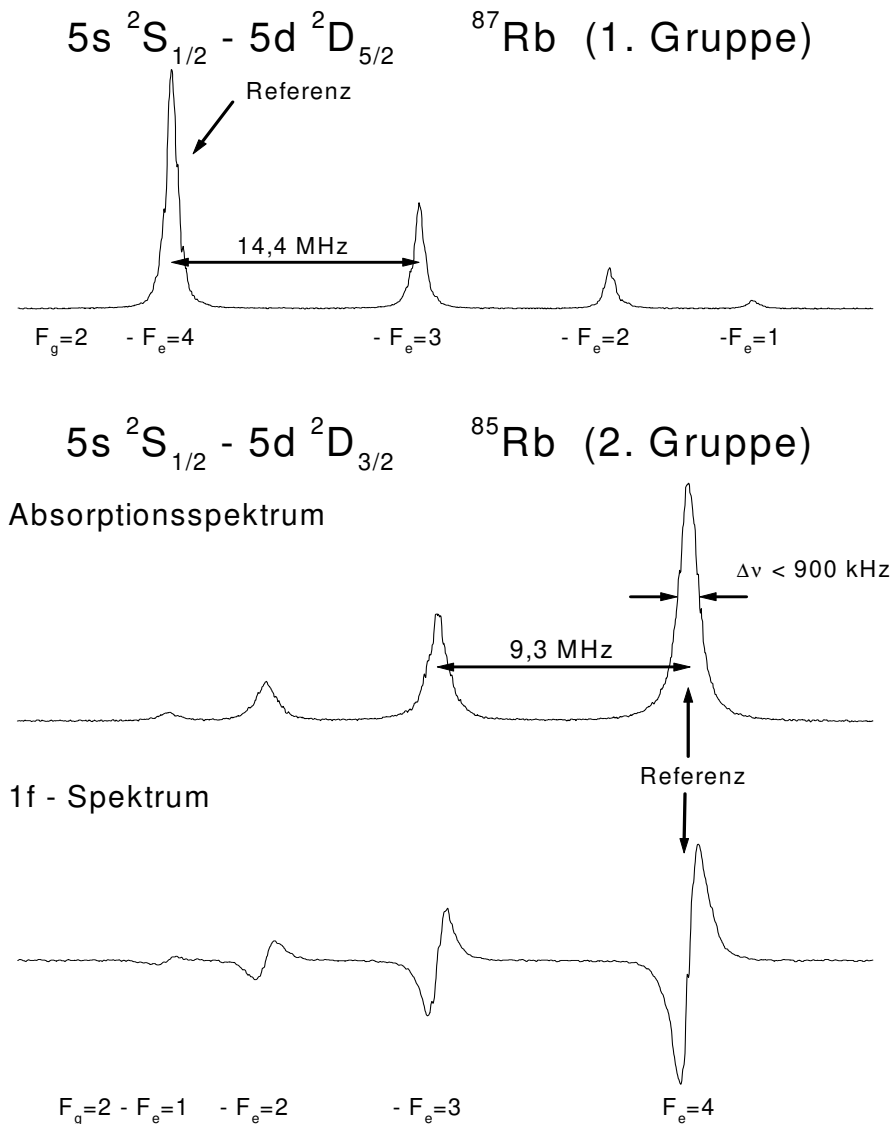


Abb. 6.15: Teile der Anregungsspektren der Doppler-freien Übergänge $5\ ^2S_{1/2} - 5\ ^2D_{5/2}$ (oben) und $5\ ^2S_{1/2} - 5\ ^2D_{3/2}$ (Mitte); das untere Bild zeigt das 1f-Spektrum des in der Mitte gezeigten Absorptionsspektrums; die verwendeten Referenzlinien sind jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Eine Zusammenstellung der Beiträge der verschiedenen Verbreiterungseffekte gibt Tabelle 6.8. Die natürliche Linienbreite beträgt etwa 300 kHz. Bei einem Restmagnetfeld in der Rb-Zelle von < 10 mG ergibt sich aufgrund des Zeeman-Effektes eine Verbreiterung von maximal 100 kHz. Der verbleibende Dopplereffekt 1. Ordnung aufgrund von nicht perfekter Überlagerung der gegenläufigen Strahlen und aufgrund der Strahldivergenz im fokussierten Strahl (geschätzter Winkel zwischen den k-Vektoren < 1 mrad) wird zu < 550 kHz abgeschätzt. Bei einer wahrschein-

Effekt	Beitrag [kHz]
natürliche Linienbreite	300 kHz
Zeeman-Effekt	< 100 kHz
1.Ordnung Dopplereffekt	< 550 kHz
Flugzeitverbreiterung	680 kHz
Jitter der Laserfrequenz	100 kHz
Druckverbreiterung	< 100 kHz
Summe	< 1007 kHz

Tab. 6.8: Beiträge zur Linienbreite der 2-Photonen Resonanzen

lichsten Geschwindigkeit der Rubidiumatome von $v_w = 326$ m/s und einem Strahldurchmesser im Fokus von ca. $350 \mu\text{m}$ ergibt sich für einen Gaußschen Strahl und eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Atome [Dem91] eine Flugzeitverbreiterung von etwa 680 kHz. An den Flanken der in Abbildung 6.15 gezeigten Spektren ist zu erkennen, daß die Laserfrequenz einen niederfrequenten Jitter mit einer Amplitude von etwa 100 kHz zeigt, der vermutlich auf akkustische Störungen zurückzuführen ist. Die Eigendruckverbreiterung der Rubidiumatome ist bei den hier vorliegenden Drücken von 10^{-2} Pa zu vernachlässigen. Die Verbreiterung aufgrund von Hintergrundgasdruck ist schwer abzuschätzen. Für die zur Kalibration verwendete Zelle Rb4 scheint sie jedoch sehr klein zu sein, da sich die für diese Zelle gemessene Halbwertsbreite von 900 kHz im wesentlichen durch die bereits diskutierten Effekte erklären lassen. Als obere Schranke für die Druckverbreiterung wird hier ein Wert von 100 kHz angenommen. Für die anderen Rb-Zellen Rb2 und Rb3 wurden Linienbreiten von 1,1 MHz (Zelle Rb3) und 2,3 MHz (Zelle Rb2) gemessen. Diese Verbreiterung ist vermutlich auf einen höheren Restgasanteil zurückzuführen und zeigt die schlechtere Qualität dieser Zellen.

Nez et al. geben als einzig meßbaren frequenzändernden Effekt den AC-Starkeffekt (light shift) an [Nez93]. Dieser erzeugt eine Rotverschiebung der Resonanzfrequenz proportional zur Laserintensität. Den Angaben dieser Publikation kann man eine Proportionalitätskonstante von etwa $-0,2 \cdot \frac{\text{kHz}\cdot\text{mm}^2}{\text{mW}}$ entnehmen. Bei einer typischen Laserleistung von 25 mW und einem Strahlquerschnitt ca. $0,2 \text{ mm}^2$ im Fokus ergibt sich für das in der vorliegenden Arbeit diskutierte Experiment eine Verschiebung der Resonanzfrequenz $\nu_{(25 \text{ mW})}$ von -25 kHz gegenüber der Resonanzfrequenz ohne Laserfeld. Im Experiment wurde bei einer Abschwächung des Laserstrahls auf etwa 5 mW eine Verschiebung der Resonanzfrequenz $\nu_{(5 \text{ mW})}$ von $\nu_{(25 \text{ mW})} - \nu_{(5 \text{ mW})} = -21(12)$ kHz gemessen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit obiger Abschätzung.

Der Einfluß der Justage auf die Reproduzierbarkeit der Frequenz wurde getestet, indem der rücklaufende Strahl gegenüber dem hinlaufenden Strahl leicht verkippt wurde. Die Verkipfung erfolgte in alle vier möglichen Raumrichtungen jeweils, bis die Fluoreszenzintensität auf 88 %, 75 % bzw. 50 % abgefallen war. Hierbei konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine systematische Verschiebung der Frequenz beobachtet werden. Bei Variation des Modulationshubes von 300 kHz bis 1,5 MHz konnte ebenfalls keine signifikante Frequenzverschiebung festgestellt werden, was auf sehr symmetrische Linienprofile hindeutet.

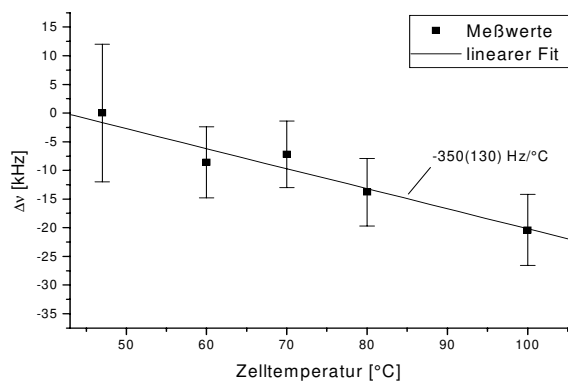


Abb. 6.16: Verschiebung der Frequenz des Übergangs ^{85}Rb 5S-5D_{3/2} ($F_g = 2 - F_e = 4$) in Abhängigkeit von der Zelltemperatur

Zur Analyse der Temperaturabhängigkeit der Frequenz wurde die Zelltemperatur im Bereich zwischen 47 °C und 100 °C variiert. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 6.16. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Nez et al. wird hier eine leichte Frequenzverschiebung von -350(130) Hz/°C für die Rubidiumzelle Rb4 beobachtet.

Bei einer Unsicherheit der Bestimmung der Zelltemperatur von < 5 °C ergibt sich hieraus eine Unsicherheit der Frequenz von < 1,5 kHz. Bei Verwendung der Rubidiumzellen Rb3 und Rb2 wurde gegenüber Zelle Rb4 eine Frequenzdifferenz von -20(6) kHz bzw. -58(8) kHz gemessen (vgl. auch Tabelle 6.5). Diese Werte deuten auf einen größeren Restgasanteil dieser Zellen hin in Konsistenz zu den gemessenen Linienbreiten. Aus der Diskussion der beobachteten Linienbreite der in dieser Arbeit zur Kalibration verwendeten Rubidiumzelle Rb4 ist zu schließen, daß diese Zelle ähnliche Qualität haben sollte wie die von Nez et al. verwendeten Zellen. Der Unsicherheitsbeitrag aufgrund unterschiedlicher Zelleigenschaften wird deshalb abgeschätzt zu < 20 kHz. Eine Übersicht über die einzelnen Beiträge gibt Tabelle 6.9. Die resultierende Gesamtunsicherheit der Rubidiumfrequenzen ergibt sich zu 23 kHz.

Parameter	aus [Nez93]	diese Arbeit	Unsicherheit
Intensität (AC-Stark)	10 mW/mm ²	125 mW/mm ²	10 kHz
Zelle (FWHM)	< 400 kHz	< 500 kHz	20 kHz
Geometrie	keine Angabe	< 1 mrad	< 3 kHz
Modulation	500 kHz	500 kHz	< 3 kHz
Druck (Temperatur)	≈ 90 °C	90(5) °C	1,5 kHz
Gesamt			23 kHz

Tabelle 6.9: Unsicherheitsbeiträge der verschiedenen experimentellen Parameter und resultierende Gesamtunsicherheit

Mit einer Korrektur der Lightshift von -25(10) kHz ergeben sich als tatsächliche Frequenzen des auf die zur Kalibrierung verwendeten Komponenten stabilisierten Lasers:

$$\nu(^{85}\text{Rb}; 5^2\text{S}_{1/2} - 5^2\text{D}_{3/2}; F_g = 2 - F_e = 4) : 385\,242\,216\,337,9 (23) \text{ kHz}$$

$$\nu(^{87}\text{Rb}; 5^2\text{S}_{1/2} - 5^2\text{D}_{5/2}; F_g = 2 - F_e = 4) : 385\,284\,566\,347,9 (24) \text{ kHz}$$

Im Bereich dieser beiden Referenzfrequenzen konnten insgesamt fünf weitere Jodlinien durch Messung der Beatfrequenz der auf Jod bzw. Rubidium stabilisierten Laser kalibriert werden. Die gemessenen Beatfrequenzen zu ausgewählten Hyperfeinkomponenten der jeweiligen Jodlinie sind in Tabelle 6.10 zusammengestellt.

Übergang	Komponente	Differenz zu ⁸⁵ Rb 5 ² S _{1/2} - ² D _{3/2} , F _g =2→F _e =4	Differenz zu ⁸⁷ Rb 5 ² S _{1/2} - ² D _{5/2} F _g =2→F _e =4
P(19) 0-14	a ₁₃	-23 691 344,5(16,5) kHz	
R(26) 0-14	a ₁₀	-8 778 157,3 (2,5) kHz	
R(139) 1-14	a ₁₃	24 513 384,1 (6,7) kHz	-17 836 620,1(5,7) kHz
R(18) 0-14	a ₁₀		7 506 117,6(8,0) kHz
R(16) 0-14	a ₁₀		18 134 356,8(8,5) kHz

Tabelle 6.10: Gemessene Beatfrequenzen zwischen den oben angegebenen Komponenten der Rb - 2 - Photonen-Übergänge 5 ²S_{1/2}-5 ²D_{3/2,5/2} und Hyperfeinkomponenten der angegebenen Übergänge des Jodmoleküls; die Fehler geben die Standardabweichung der Beatfrequenzmessungen an; Übergang R(139) 1-14 ist gegen beide Rb-Referenzlinien gemessen

Wie Tabelle 6.10 zu entnehmen ist, wurde die Frequenz des Übergangs R(139) 1-14 mit beiden Rubidium-Referenzlinien verglichen. Daraus läßt sich die Differenzfrequenz der beiden Referenzlinien bestimmen zu 42350004,2(8,8) kHz in guter

Konsistenz zur Differenz der beiden oben angegebenen Referenzfrequenzen von 42350010 kHz.

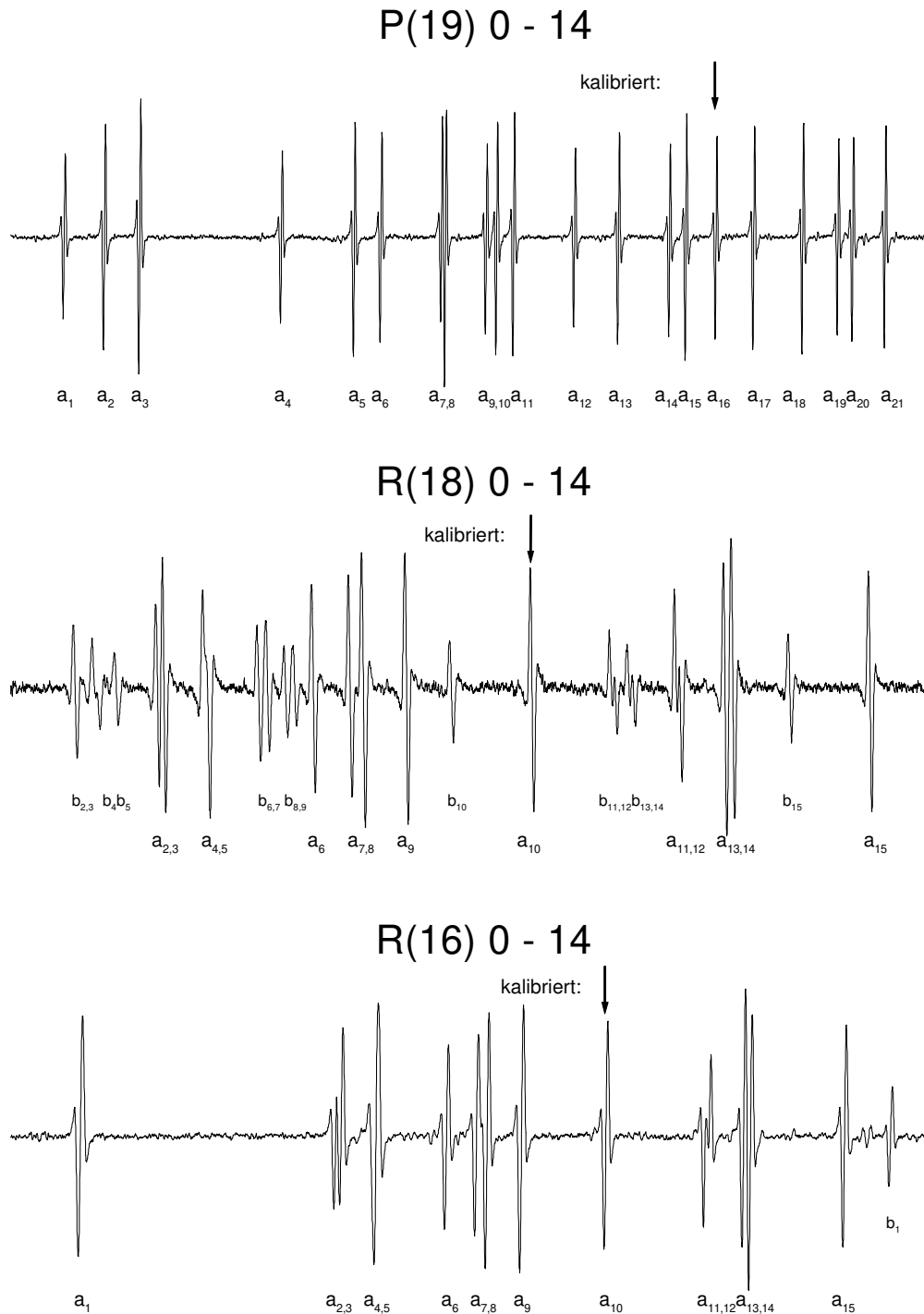


Abb. 6.17: Hyperfeinspektren der im Bereich der Rb 2-Photonenübergänge bei 778 nm kalibrierten Übergänge; die kalibrierten Hyperfeinkomponenten sind mit einem Pfeil gekennzeichnet; der Übergang R(18) 0-14 ist durch den Übergang R(160) 3-15 (b) überlagert; im unteren Bild ist zusätzlich die 1. Komponente (b_1) des Übergangs P(54) 5-17 zu sehen

Da die Beatfrequenzen aus Tabelle 6.10 mit der „Referenzzelle“ J5 gemessen wurden, können die Absolutfrequenzen dieser Komponenten ohne zusätzliche Korrektur berechnet werden. Diese ergeben sich zu:

P(19)	0-14	a_{13}	: 385 218 524 993 (38) kHz
R(26)	0-14	a_{10}	: 385 233 438 181 (34) kHz
R(139)	1-14	a_{13}	: 385 266 729 725 (35) kHz
R(18)	0-14	a_{10}	: 385 292 072 466 (35) kHz
R(16)	0-14	a_{10}	: 385 302 700 705 (35) kHz

Zur Orientierung zeigt Abbildung 6.17 die Hyperfeinspektren der gemessenen Übergänge.

6.3 Wellenlängenmessungen

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Wellenlängenmessungen wurden in der PTB in Braunschweig durchgeführt. Hierzu wurde ein speziell für hochpräzise Wellenlängenvergleiche konzipiertes Michelson Interferometer [Bön83] verwendet. Den experimentellen Aufbau des Wellenlängenvergleiches zeigt Abbildung 6.18. Das Licht eines unmodulierten Diodenlasers (Offset-Diodenlaser) mit einer Wellenlänge um 790 nm, eines durchstimmbaren HeNe-Lasers mit einer Wellenlänge von 633 nm (Offset HeNe-Laser), eines jodstabilisierten HeNe-Lasers bei 612 nm und eines Ca-stabilisierten Farbstofflasers bei 657 nm werden mittels eines Prismas überlagert und über eine polarisationserhaltende Monomode-Faser in das evakuierte Michelson Interferometer eingekoppelt. Hierdurch wird eine optimale Kollinearität aller vier Strahlen erreicht. Das Faserende befindet sich im Fokus eines Parabolspiegels mit einer Fokallänge von 1 m. Von den dadurch stark aufgeweiteten Strahlen werden nur die zentralen Anteile in das Interferometer eingekoppelt. Diese Maßnahmen verringern die Beugungseinflüsse. Am Interferometerausgang werden die Interferenzsignale durch ein zweites Prisma nach ihrer Wellenlänge getrennt und mit vier Photomultipliern detektiert.

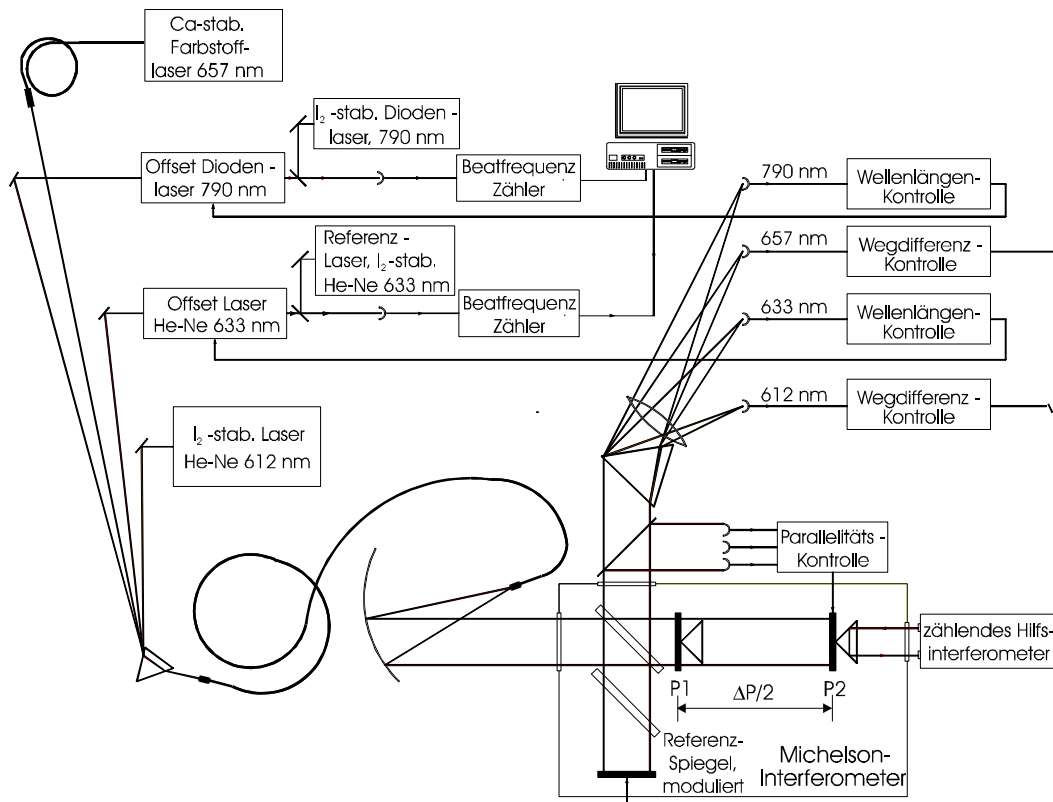


Abb. 6.18: Experimenteller Aufbau des interferometrischen Wellenlängenvergleichs; Erläuterungen im Text.

Die Genauigkeit der Wellenlängenmessung basiert auf der sehr genauen Bestimmung der Differenz der Interferenzordnungen sowohl des Referenzlasers (Δn_R) als auch des Diodenlasers (Δn_D) für eine gegebene Wegdifferenz ΔP im Interferometer. Die unbekannte Wellenlänge λ_D ergibt sich dann zu:

$$\lambda_D = \lambda_R \cdot \frac{\Delta n_R}{\Delta n_D} \quad (\lambda_R: \text{Wellenlänge des Referenzlasers}) \quad (6.1)$$

Als Referenzlaser diente vor allem ein jodstabilisierter HeNe-Laser bei 633 nm (Referenzlaser, s.u.). Die Wegdifferenz ΔP wird entweder durch den jodstabilisierten HeNe-Laser bei 612 nm oder den Ca-stabilisierten Farbstofflaser bei 657 nm kontrolliert (das Meßprinzip wird am Beispiel des Farbstofflasers erläutert, gilt aber analog für den HeNe-Lasers bei 612 nm). Hierzu werden in einer Einzelmessung nacheinander die vordere Position P1 und die hintere Position P2 des beweglichen

Spiegels des Interferometers auf ein Interferenzminimum des Farbstofflasers stabilisiert. Damit entspricht die Wegdifferenz $\Delta P = 2 \cdot \overline{P_1 P_2}$ gerade einem ganzzahligen Vielfachen der (bekannten) Wellenlänge des Farbstofflasers: $\Delta P = \Delta n \cdot \lambda_{ca}$, (Δn ganzzahlig). Der Referenzspiegel ist mit einer Frequenz von 70 Hz moduliert, so daß die Wegdifferenz im Interferometer und damit das Interferenzsignal moduliert sind. Bei Detektion des Interferenzsignals des Farbstofflasers mit Lock-in Technik erhält man so ein Diskriminatorsignal, welches zur Stabilisierung der Spiegelposition des beweglichen Spiegels verwendet wird.

Die Wegdifferenz ΔP von nahezu 8 m läßt sich nun sehr präzise messen, indem man die Differenz der Interferenzordnungen Δn des Farbstofflasers bestimmt. Hierzu wird mit einem kommerziellen zählenden Interferometer beim Verschieben des beweglichen Spiegels zwischen den Positionen P_1 und P_2 die Wegdifferenz mit einer Genauigkeit von $< 20 \mu\text{m}$ in einer vorläufigen Messung bestimmt ($\rightarrow \Delta P_{\text{vor}}$). Für die gleiche Wegdifferenz ΔP hätte der HeNe-Referenzlaser bei 633 nm einen nicht ganzzahligen Wert Δn_R als Differenz der Interferenzordnungen. Dieser setzt sich zusammen aus dem ganzzahligen Wert $\Delta n_{R,0}$ und den Bruchteilen einer Interferenzordnung δ_1 und δ_2 jeweils in den Spiegelpositionen P_1 und P_2 : $\Delta n_R = \Delta n_{R,0} + \delta_1 + \delta_2$.

Zur Bestimmung des Bruchteils δ_1 in der Position P_1 dient der Offset HeNe-Laser. Dieser wird auf ein Interferenzminimum seiner eigenen Strahlung und damit auf das Interferometer stabilisiert, welches seinerseits wiederum auf den Farbstofflaser stabilisiert ist. Die Beatfrequenz df_1 zwischen Offset HeNe-Laser und dem Referenzlaser wird gezählt. Daraufhin wird der Offset HeNe-Laser auf das nächste Interferenzminimum stabilisiert und wiederum die Beatfrequenz df_1^+ gemessen. Damit ist der freie Spektralbereich $df_1^+ - df_1$ und der Bruchteil der Interferenzordnung $\delta_1 = df_1 / (df_1^+ - df_1)$ des Referenzlasers in dieser Spiegelposition bestimmt. Die Bestimmung von δ_2 in Position P_2 erfolgt analog. Mit dieser Methode lassen sich die Bruchteile δ_1 und δ_2 mit einer relativen Genauigkeit von etwa 10^{-4} messen. Die ganzzahligen Größen Δn und $\Delta n_{R,0}$ lassen sich nun bestimmen mit Hilfe des Zusammenhangs

$$\Delta P = \Delta n \cdot \lambda_{Ca} = (\Delta n_{R,0} + \delta_1 + \delta_2) \cdot \lambda_R \Leftrightarrow \delta_1 + \delta_2 = \Delta n \cdot \lambda_{Ca} / \lambda_R - \Delta n_{R,0}, \quad (6.2)$$

der genauen Kenntnis der Wellenlängen λ_{Ca} und λ_R und des vorläufigen Wertes ΔP_{vor} . Die periodische Koinzidenz ganzzahliger Werte Δn und $\Delta n_{R,0}$, die Gleichung 6.2 erfüllen, ergibt sich mit einer Schrittweite von $\lambda_{Ca} \cdot \lambda_R / |\lambda_{Ca} - \lambda_R|$, was für $\lambda_{Ca} = 657 \text{ nm}$ und $\lambda_R = 633 \text{ nm}$ gerade $17 \text{ }\mu\text{m}$ ergibt. Ist der vorläufige Wert für ΔP genauer als $17 \text{ }\mu\text{m}$, lassen sich die Werte für Δn und $\Delta n_{R,0}$ eindeutig bestimmen. Die Verwendung eines zweiten, unabhängigen Lasers zur Kontrolle der Wegdifferenz (also des jodstabilisierten HeNe bei 612 nm) erlaubt die Überprüfung der erhaltenen Werte.

Zur Messung der unbekanntes Wellenlänge des jodstabilisierten Diodenlasers muß nun nach Gleichung 6.1 ebenfalls die Differenz der Interferenzordnungen $\Delta n_D = \Delta n_{D,0} + \delta_{D1} + \delta_{D2}$ für die gleiche Wegdifferenz ΔP bestimmt werden. Die Bruchteile δ_{D1} und δ_{D2} der Interferenzordnungen in den Spiegelpositionen P_1 und P_2 werden analog zum HeNe-Laser bei 633 nm mit Hilfe des Offset-Diodenlasers bestimmt. Da ΔP genau bestimmt ist, kann der ganzzahlige Teil $\Delta n_{D,0}$ der Differenz der Interferenzordnungen dieses Lasers berechnet werden, wenn die Wellenlänge bereits mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\lambda}{\lambda} < 10^{-7}$ bekannt ist. Da die Wellenlänge des jodstabilisierten Diodenlasers nur mit der Genauigkeit des Jodatlas ($\frac{\delta\lambda}{\lambda} \approx 10^{-6}$) bekannt ist, wird in einer ersten Iteration die interferometrische Messung mit einer deutlich geringeren Wegdifferenz $\Delta P \approx 12 \text{ mm}$ durchgeführt. Für diese Wegdifferenz ist zur eindeutigen Berechnung von $\Delta n_{D,0}$ nur eine Kenntnis der Wellenlänge mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\lambda}{\lambda} < 10^{-4}$ erforderlich. Die Messung der Bruchteile δ_{D1} und δ_{D2} in den entsprechenden Spiegelpositionen mit einer relativen Genauigkeit von etwa 10^{-4} erlaubt die (vorläufige) Berechnung eines Vorwertes für das Verhältnis der Interferenzordnungen von zu messendem Laser und Referenzlaser. Damit läßt sich die Wellenlänge des zu messenden Lasers mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\lambda}{\lambda} \approx 10^{-8}$ bestimmen. Diese Genauigkeit ist ausreichend, um $\Delta n_{D,0}$ für die lange Wegdifferenz von $\approx 8 \text{ m}$ zu berechnen. In Kombination mit den Messungen der Bruchteile der Interferenzordnungen δ_{D1} und δ_{D2} in den Spiegelpositionen P_1 und P_2 (des langen Verschiebeweges) erhält man so sehr präzise das Verhältnis der

Interferenzordnungen des zu messenden Lasers und des Referenzlasers und damit nach Gleichung 6.1 die Wellenlänge des zu messenden Lasers mit einer geschätzten relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\lambda}{\lambda} \approx 10^{-11}$.

Die hier bisher dargestellte Unterteilung einer Einzelmessung in verschiedene logische Schritte diente der übersichtlicheren Erläuterung des Meßprinzips. Tatsächlich lassen sich diese im wesentlichen zu einem einzigen Meßschritt zusammenfassen: Nachdem in einem Vorexperiment mit dem kurzen Verschiebeweg von 6 mm ein hinreichend guter Vorwert für die zu messende Wellenlänge ermittelt wurde, wird in der Hauptmessung der bewegliche Spiegel in Position P_1 gefahren und das Interferometer auf den die Wegdifferenz kontrollierenden Laser stabilisiert. Dann werden die beiden Offsetlaser ihrerseits auf das Interferometer stabilisiert und synchron die Beatfrequenzen zu dem entsprechenden jodstabilisierten Laser gemessen. Danach werden beide Offsetlaser auf (mindestens) ein benachbartes Interferenzminimum stabilisiert und wiederum synchron die Beatfrequenzen gemessen. Daraufhin werden die Stabilisierung der Offsetlaser und des Interferometers ausgeschaltet und der bewegliche Spiegel in die Position P_2 gefahren. Hierbei wird der Verschiebeweg $\Delta P/2$ mittels des zählenden Hilfsinterferometers gemessen (und nicht etwa Interferenzordnungen eines der vier eingekoppelten Lasers gezählt!). In Position P_2 wird das in Position P_1 geschilderte Verfahren wiederholt und damit eine Einzelmessung abgeschlossen. Aus den so gewonnenen Daten ΔP_{vor} , δ_1 , δ_2 , δ_{D1} und δ_{D2} und der Kenntnis des Wellenlängenvorwertes der zu messenden Wellenlänge sowie den genau bekannten Wellenlängen des Referenzlasers und des die Weglänge kontrollierenden Lasers läßt sich nun nach Gleichung 6.1 die zu messende Wellenlänge bestimmen.

In den Referenzarm des Interferometers ist zur Minimierung von Dispersionseinflüssen des Strahlteilers eine zum Strahlteiler identische Kompensationsplatte eingesetzt. Um geometrische Meßfehler gering zu halten, wird in jeder Spiegelposition jeweils die Autokollinearität der eingekoppelten Strahlen sowie die Parallelität der Ausgangsstrahlen neu justiert.

Als Referenzlaser und zur Kontrolle der Wegdifferenz wurden drei Wellenlängensstandards der PTB verwendet:

a) Als Referenzlaser diente ein $^{127}\text{I}_2$ -stabilisierter HeNe-Laser bei 633 nm. Dieser wurde mit einer resonatorinternen Jodzelle und unter Verwendung der 3f-Technik unter den vom CIPM empfohlenen Bedingungen betrieben [Qui94] und war auf die Komponente a_{13} des Übergangs R(127) stabilisiert. Vor den hier beschriebenen Messungen wurde ein Frequenzvergleich dieses Lasers mit dem nationalen 633 nm Wellenlängenstandard PTB 01/89 der PTB durchgeführt, welcher regelmäßig in internationalen Wellenlängenvergleichen verwendet wird. 1995 wurde eine Frequenzdifferenz von 6,6 kHz zwischen PTB 01/89 und dem internationalen Standard BIPM4 des Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) gemessen [Dar95]. Entsprechend der gemessenen Differenzen wurde die Frequenz des Referenzlasers um 9,0 kHz korrigiert, so daß alle in diesem Abschnitt vorgestellten Auswertungen sich auf die Wellenlänge von BIPM4 beziehen. Die relative Standard-Unsicherheit (1σ) dieser Wellenlänge wird geschätzt zu $3 \cdot 10^{-11}$.

b) Der HeNe-Laser bei 612 nm war stabilisiert auf die Komponente a_7 des Übergangs R(47) 9-2 des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls. Dieser arbeitet ebenfalls mit einer Intracavity Zelle und der 3f-Stabilisierungstechnik. Untersuchungen haben gezeigt, daß die Frequenz dieses Lasers empfindlich von der Justage abhängt, so daß Frequenzverschiebungen von bis zu 300 kHz ($\frac{\delta\lambda}{\lambda} \approx 6 \cdot 10^{-10}$) beobachtet wurden. Dieser Laser wurde daher nur zur Stabilisierung des Interferometers verwendet, in die Bestimmung der zu messenden Wellenlänge geht die Wellenlänge dieses Laser nicht ein.

c) Der Farbstofflaser ist identisch mit dem in Abschnitt 6.1 beschriebenen Standard. Für den Wellenlängenvergleich war dieser stabilisiert auf den thermischen Atomstrahl. Wie in Abschnitt 6.1 war die Frequenz dieses Lasers mittels eines Akkusto-optischen Modulators gegenüber der Ca-Resonanz um -70,000 MHz verschoben. Zusätzlich wurde eine Korrektur von 1,5 kHz eingerechnet, welche den Einfluß des Doppler-Effektes 2. Ordnung am Atomstrahl berücksichtigt. Die Standard-Unsicherheit der Wellenlänge dieses Lasers wird abgeschätzt zu $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} < 1 \cdot 10^{-11}$.

Der jodstabilisierte Diodenlaser wurde unter den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Standardbedingungen betrieben, d.h. die Zelltemperatur betrug 600(50)°C, die Seitenarmtemperatur 20(1)°C und der Modulationshub der Frequenzmodulation

6(0,5) MHz. Als Laserdioden kamen, je nach Wellenlänge des zu messenden Übergangs, zwei 30 mW Sharp-Dioden vom Typ LT 024 MD zum Einsatz. Als Offset-Diodenlaser wurde eine freilaufende 50 mW Laserdiode der Firma Hitachi vom Typ HL 7851 G verwendet, welche ebenfalls im Hollberg-Aufbau betrieben wurde (vgl. Kapitel 3.1).

Ein interferometrischer Wellenlängenvergleich hat intrinsisch eine große optische Bandbreite. Um die Bruchteile der Interferenzordnungen genau bestimmen zu können, muß daher bei einer solchen Messung die spektrale Reinheit der verwendeten Laser hinreichend gut sein. Das von dem Photomultiplier detektierte Signal besteht aus der Hauptkomponente der Laserlinie und möglichen zusätzlichen kleinen Beiträgen von Nebenmoden und Hintergrundstrahlung, welche unter Umständen zu nahe an der eigentlichen Laserfrequenz liegen, um mittels der Prismen vor oder hinter dem Interferometer von der Hauptmode getrennt werden zu können. Das kann zu einer Verschiebung des Interferenzminimums am Interferometerausgang (relativ zum Interferenzminimum der Hauptmode) führen. Um bei diesem Wellenlängenvergleich eine relative Genauigkeit von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} < 10^{-10}$ zu erreichen, müssen die Bruchteile der Interferenzordnung in den Spiegelpositionen P_1 und P_2 mit einer Genauigkeit von $< 10^{-3}$ bestimmt werden, da die Wegdifferenz im Interferometer von 7,6 m etwa 10^7 Interferenzordnungen bei $\lambda \approx 790$ nm entspricht. Wenn die Leistung der Seitenbänder bezüglich der Hauptmode um mehr als -30 dB unterdrückt ist, so ist im schlimmsten Falle die Verschiebung des Interferenzminimums $< 10^{-3}$ einer Interferenzordnung. Während Monomode Gas- und Farbstofflaser schon erfolgreich in interferometrischen Wellenlängenvergleichen solch hoher Präzision eingesetzt wurden [Gri94, Bön83, Bön85], galt es bei diesem Experiment die spektralen Eigenschaften von Diodenlasern zu berücksichtigen. Bei der Analyse der spektralen Reinheit der von uns verwendeten Lasersysteme in Kapitel 3.3 wurden hier sowohl longitudinale Nebenmoden mit einem typischen Modenabstand von etwa 150 GHz und einer Unterdrückung gegenüber der Hauptmode von < -22 dB als auch Relaxationsseitenbänder (ROS) mit einem Modenabstand von etwa 5 GHz und einer Leistung von etwa -25 dB gegenüber dem Träger beobachtet. Zusätzlich erfolgt bei zu starker Rückkopplung oder phasenfehlangepaßter Rückkopplung aus dem Hollberg-FPI

noch eine Verstärkung dieser ROS. Für den Wellenlängenvergleich wurden sowohl die longitudinalen Seitenbänder als auch die ROS des Offset-Diodenlasers durch spektrale Filterung zusätzlich unterdrückt. Den experimentellen Aufbau hierzu zeigt Abbildung 6.19.

Der Ausgangsstrahl des Offset-Diodenlasers wird durch ein anamorphes Prismenpaar geschickt, um einen runden Strahlquerschnitt von etwa 5 mm Durchmesser zu formen. Das holographische Gitter (2100 l/mm) dient, zusammen mit der Linse L1 (f = 50 cm) und der Blende, als Monochromator mit einer Auflösung von < 60 GHz und erlaubt die Unterdrückung der longitudinalen Moden. Die gemessene Unterdrückung der zur Hauptmode benachbarten Nebenmoden war besser als < -20 dB. Damit

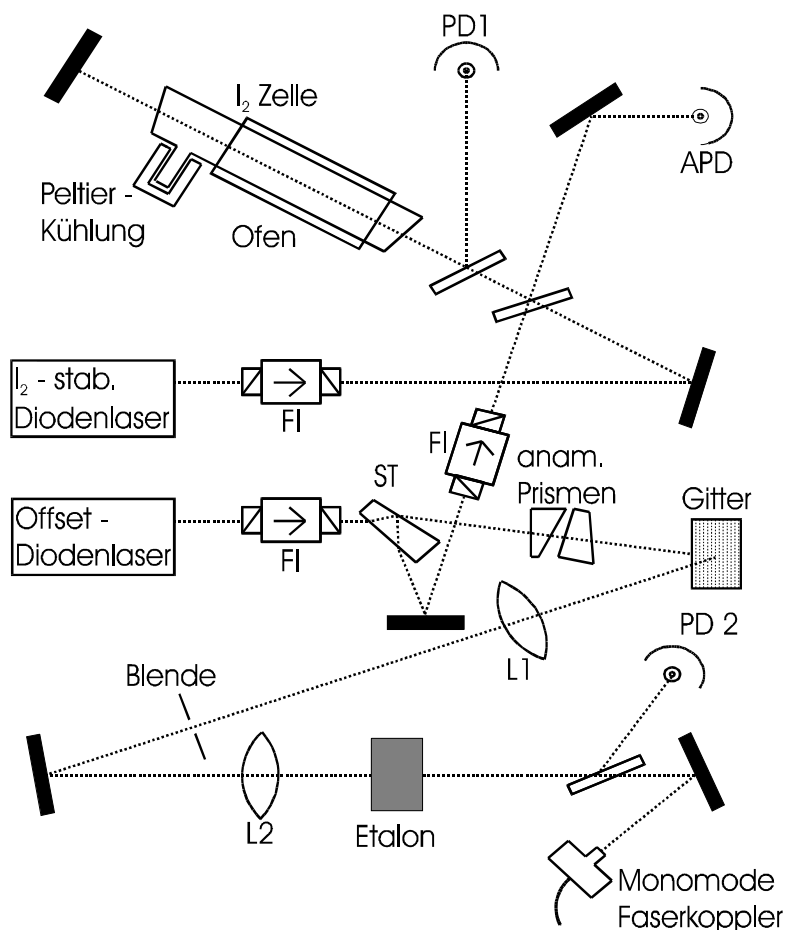


Abb. 6.19: Experimenteller Aufbau des transportablen jodstabilisierten Diodenlasers (oben) und des Offset-Diodenlasers (unten) sowie der zur spektralen Filterung eingesetzten Komponenten; FI: Faraday-Isolator, PD: Photodiode, APD: Avalanche-Photodiode, ST: Strahlteiler, L1/L2. Linsen (f = 50 cm), PeMMF: Polarisationserhaltende Monomode-Faser, MI: Michelson-Interferometer

ergibt sich ein Gesamtabstand der longitudinalen Nebenmoden von < -42 dB verglichen mit der Hauptmode.

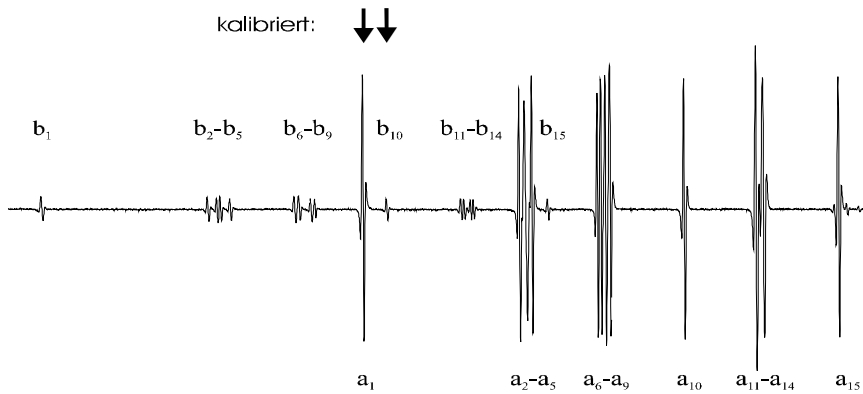
Der Strahl wird mittels der Linse L2 ($f = 50$ cm) wieder kollimiert und durch ein temperaturstabilisiertes Etalon mit einer Finesse von etwa 50 und einem freien Spektralbereich von 10 GHz geschickt. Das Etalon kann durch Variation der Temperatur oder durch leichtes Verkippen durchgestimmt werden, so daß der Träger maximal transmittiert wird (Transmissionsgrad ca. 70 %). Dadurch werden die Bereiche im Abstand von 1-9 GHz zu beiden Seiten des Trägers und damit die ROS um mehr als -20 dB unterdrückt, woraus sich ein Gesamtabstand der ROS von < -40 dB ergibt. Die Photodiode PD2 dient der Detektion des vom Etalon transmittierten Lichtes. Das so gefilterte Licht wird dann in eine polarisationserhaltende Monomode-Faser fokussiert und damit zum Michelson Interferometer geführt. Ein Teil der Strahlung des Offset-Diodenlasers wird hinter dem Faraday-Isolator ausgekoppelt, durch einen weiteren Faraday-Isolator (60 dB) geschickt und mit einem Teilstrahl des jodstabilisierten Aufbaus zur Detektion des Beatsignals beider Laser auf einer Avalanche-Photodiode mit 1,2 GHz Bandbreite überlagert.

Insgesamt wurden mit dem hier vorgestellten Meßverfahren drei weitere Jodlinien kalibriert. Zwei Übergänge, die R(96) 0-14 bei 781,5 nm und die R(96) 0-15 bei 793,5 nm, wurden ausgewählt, da sie in der Nähe der Rb-D Linien liegen (Frequenzabstand < 1 THz), so daß sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die Möglichkeit (vergl. Kapitel 7.2) bot, die Konsistenz dieser unabhängigen Messungen zu prüfen. Die dritte gemessene Linie, die P(166) 0-14, liegt im Überlappbereich der 0 - 14 und der 0-15 Bande und erlaubt daher, neben einer weiteren Stützstelle in der 0-14 Bande über eine einfache Beatmessung auch einen weiteren Kalibrierpunkt in der 0-15 Bande (z.B. die R(19) 0-15) zu erhalten.

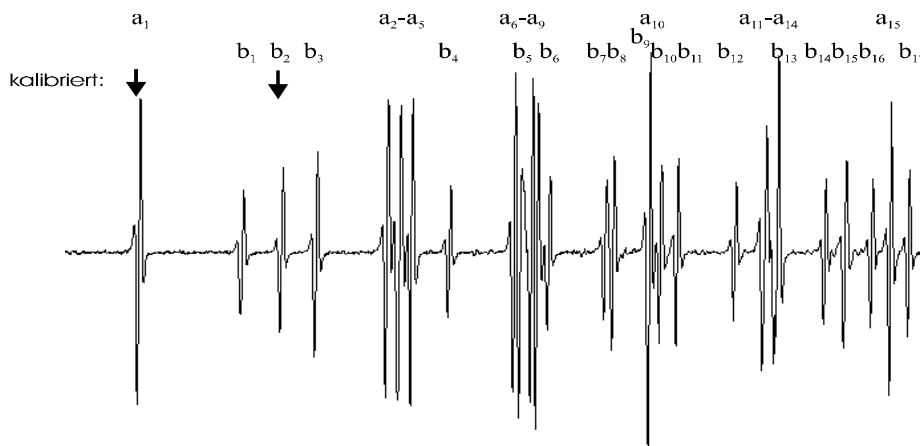
Die Hyperfeinspektren der kalibrierten Übergänge zeigt Abbildung 6.20. Bei den Linien R(96) 0-14 und R(96) 0-15 wurde jeweils die Komponente a_{10} direkt (d.h.

R(96) 0 - 15

P(228) 1 - 14



P(166) 0 - 14 / R(19) 0 - 15



R(96) 0 - 14

kalibriert:

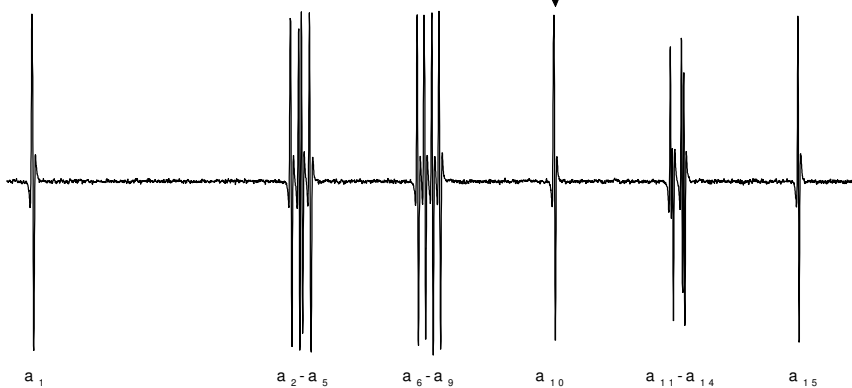


Abb. 6.20: Hyperfeinspektren der mittels Wellenlängenvergleich kalibrierten Übergänge R(96) 0 - 15, P(166) 0-14 sowie R(96) 0-14 (jeweils mit a_i , $i=1,\dots,15$ bezeichnet); in den oberen beiden Spektren sind weiter die überlagerten Linien P(228) 1-14 (oben) sowie R(19) 0-15 (jeweils mit b_i bezeichnet) zu sehen; die kalibrierten Komponenten sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Unsicherheitsquelle	rel. Standard Unsicherheit
Referenzlaser	$3 \cdot 10^{-11}$
jodstabilisierter Diodenlaser	$11 \cdot 10^{-11}$
Einfluß der spektralen Reinheit	$3 \cdot 10^{-11}$
Interferometer (Justage, Optik, Dispersion, Elektronik,...)	$4 \cdot 10^{-11}$
Beugungskorrektur	$2 \cdot 10^{-11}$
Statistik	$1 \cdot 10^{-11}$
Gesamtunsicherheit	$13 \cdot 10^{-11}$

Tab.6.11: Unsicherheitsbeiträge für die Ergebnisse der Wellenlängenvergleiche

über den Wellenlängenvergleich) kalibriert, während bei der P(166) 0 - 14 die Komponente a_{01} gemessen wurde. Letztere wurde gewählt, da hier die Komponente a_{10} durch die Komponente b_9 des Übergangs R(19) 0-15 überlagert ist. Die primär kalibrierten Hyperfeinkomponenten sowie die durch zusätzliche Beatmessungen (vgl. Kapitel 7.1) kalibrierten Komponenten b_{10} der

P(228) 1-14 sowie b_2 der R(19) 0 - 15 sind mit einem Pfeil markiert. Die Messung der letzteren erfolgte durch Messung der Differenzfrequenz zu der jeweiligen primär kalibrierten Hyperfeinkomponente.

Die Unsicherheitsbeiträge der Ergebnisse des Wellenlängenvergleiches sind in Tabelle 6.11 zusammengestellt. Obwohl einige wenige Messungen unter Verwendung des genaueren Ca-Standards durchgeführt wurden und dessen Wellenlängenswert in die Auswertung eingegangen ist, wird als Standard-Unsicherheit des Referenzlasers ein Wert von $3 \cdot 10^{-11}$ (entsprechend dem jodstab. HeNe-Laser) für alle Messungen angenommen. Der jodstabilisierte Diodenlaser geht mit einer Gesamtunsicherheit von $1,1 \cdot 10^{-10}$ ein. Dieser Wert beinhaltet die Stabilität und Reproduzierbarkeit des verwendeten Aufbaus und die Unsicherheit bezüglich der Verwendung verschiedener Jodzellen (vgl. Kapitel 3.4). Die Resteinflüsse der spektralen Verteilung der verwendeten Laser auf die Interferometrie wird - konservativ - mit $3 \cdot 10^{-11}$ abgeschätzt. Die Fehlerquellen des Interferometers wie etwa Justage, Dispersion der Strahlteiler, Elektronik oder die Güte der verwendeten Optik (Spiegel, Strahlteiler) tragen mit insgesamt $4 \cdot 10^{-11}$ zur Gesamtunsicherheit bei. Auf der Basis eines vereinfachten Modells [Dor76] wurde eine Beugungskorrektur unter Verwendung der geometrischen Daten des Interferometers und der verglichenen Wellenlängen berechnet. Diese Korrektur betrug für die NIR-Wellenlängen etwa $1,34 \cdot 10^{-10}$ mit einer Unsicherheit von $2,4 \cdot 10^{-11}$.

Insgesamt wurde jede Wellenlänge in einer Meßreihe, bestehend aus 27 bis 36 Einzelmessungen verteilt auf mehrere Meßtage, durchgeführt. Nach jeder Einzelmessung wurde das Interferometer komplett neu justiert. Auf diese Weise wurden etwa 30 unabhängige Meßwerte für eine Wellenlänge gewonnen, welche eine experimentelle Standardabweichung von etwa $1 \cdot 10^{-11}$ vom Mittelwert zeigten. Bei den Messungen der beiden R(96)-Linien wurde der Ca-Standard nur zwei- bzw. einmal eingesetzt, bei der Messung der P(166) 13 mal. Die Auswertungen bei Verwendung der Ca-Wellenlänge als Referenz und bei Verwendung der 633 nm HeNe-Laser-Wellenlänge als Referenz zeigen eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb der Meßfehler.

Die berechneten Wellenlängen- und Frequenzwerte der untersuchten Übergänge sind in Tabelle 6.12 zusammengestellt. Da die Messungen mit Zelle J2 durchgeführt wurden, sind die angegebenen Frequenzen gemäß der Diskussion des Hintergrundanteils der verschiedenen Jodzellen in Kapitel 4 um + 42 kHz (Tabelle 4.1) korrigiert worden. Der Vollständigkeit halber sind die Frequenzen (bzw. Wellenlängen) der zusätzlich über Beatfrequenzmessungen kalibrierten Übergänge P(228) 1-14 und R(19) 0-15 mit aufgeführt.

Übergang	Komponente	Wellenlänge [nm]	Frequenz [kHz]
R(96) 0-15	a ₁₀	793,527 910 44(10)	377 796 992 463(48)
P(228) 1-14	b ₁₀	793,529 057 35(17)	377 796 446 422(80)
P(166) 0-14	a ₀₁	790,109 812 76(10)	379 431 381 762(48)
R(19) 0-15	b ₀₂	790,109 480 49(13)	379 431 541 326(62)
R(96) 0-14	a ₁₀	781,488 441 03(10)	383 617 264 515(49)

Tab. 6.12: Wellenlängen und Absolutfrequenzen der per Wellenlängenvergleich gemessenen Übergänge sowie zweier über Beatmessungen angeschlossener Übergänge

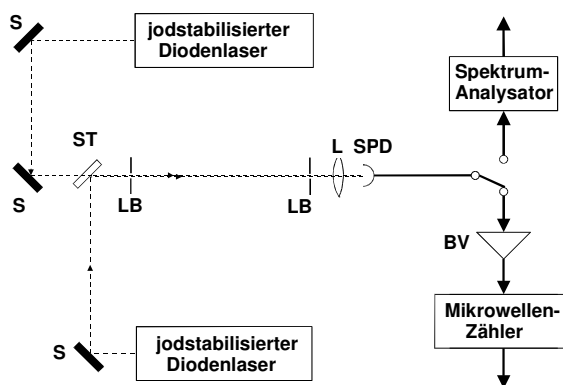
7 Differenzfrequenzmessungen

Um die zur Beschreibung des Molekülspektrums notwendigen Molekülparameter mit möglichst hoher Präzision bestimmen zu können, war es notwendig, ergänzend zu den in Kapitel 6 vorgestellten Messungen von Absolutfrequenzen eine Reihe von Frequenzdifferenzen zwischen verschiedenen Jodlinien zu messen. Für Frequenzdifferenzen bis etwa 25 GHz konnte direkt die Schwebungsfrequenz (Beatfrequenz) zweier auf Jodlinien stabilisierter Diodenlaser mit einem Mikrowellenzähler gezählt werden. Dieses Verfahren erlaubt es, sowohl die Hyperfeinstruktur eines rovibronischen Übergangs als auch typische Abstände benachbarter Rotationslinien mit hoher Präzision zu messen. Diese Messungen werden in Abschnitt 7.1 vorgestellt.

Eine Möglichkeit, auch größere Frequenzdifferenzen hochpräzise zu messen, bietet die Vierwellenmischung in Laserdioden. Im Rahmen einer Diplomarbeit [Klu97] wurde diese Methode auf ihre Anwendbarkeit für die Spektroskopie geprüft und einige Messungen durchgeführt. In Abschnitt 7.2 wird ein kurzer Überblick über diese Experimente gegeben, und die wichtigsten Resultate werden zusammengestellt.

7.1 Beatmessungen

Abbildung 7.1 zeigt den experimentellen Aufbau zur Messung der Beatfrequenz zweier auf Übergänge des Jodmoleküls stabilisierter Laser. Je ein Teilstrahl der auf



unterschiedliche Linien stabilisierter Diodenlaser werden über einen Strahlteiler ST auf einer InGaAs Schottky Photodiode (SPD, New Focus Typ 1437) überlagert. Zwei Lochblenden dienen dazu, den Modenüberlapp beider Teilstrahlen zu optimieren.

Abb. 7.1: Aufbau zur Beatfrequenzmessung; S: Spiegel, ST: Strahlteiler, LB: Lochblende, L; Linse ($f = 50\text{mm}$), SPD: Schottky Photodiode, BV: Breitbandverstärker

Eine Linse L fokussiert die Strahlen auf die Detektorfläche, welche einen Durchmesser von 20 μm aufweist. Die Photodiode besitzt eine Bandbreite von etwa 25 GHz bei einer Quanteneffizienz von $\approx 20\%$. Das RF-Ausgangssignal der Photodiode kann zur Messung der Beatfrequenz über einen 18 dB Breitbandverstärker (New Focus Typ 1422, Bandbreite: 20 GHz) auf einen 40 GHz Mikrowellenzähler gegeben werden. Desweiteren steht zur Justage und zur spektralen Analyse des Beatsignals ein Spektrumanalysator zur Verfügung.

Um mit dieser Detektionsanordnung Beatsignale hinreichend hoher Intensität aufzunehmen, welche direkt ohne zusätzliche Filter oder Frequenzteilerstufen von dem Mikrowellenzähler sicher gezählt werden können, ist eine optische Leistung der überlagerten Strahlen von $j \geq 2$ mW erforderlich. Zur Detektion schwächerer Beatsignale kann alternativ auch eine 1,2 GHz Avalanche Photodiode (Hamamatsu, Typ S 2381) mit einer höheren Quanteneffizienz (≈ 1) eingesetzt werden.

7.1.1 Hyperfeinstruktur

Zur Messung der Hyperfeinstruktur eines rovibronischen Übergangs wird ein Lasersystem auf eine Hyperfeinkomponente dieses (oder eines benachbarten) Übergangs stabilisiert und dient als Referenzlaser. Ein zweites Lasersystem wird nun sukzessive auf die Komponenten des zu messenden Übergangs stabilisiert und die Schwebungsfrequenz mit dem Referenzlaser gemessen. Jede Messung wird zweimal über einen Zeitraum von 100 s (Mittelungszeit des Frequenzzählers 1 s) durchgeführt. Weitere Details zur Vorgehensweise finden sich in [Bod94, Kre95]. Aus einer solchen Meßreihe lassen sich die relativen Frequenzdifferenzen zwischen den Hyperfeinkomponenten eines Übergangs bestimmen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Hyperfeinstruktur von insgesamt 33 rovibronischen Übergängen ganz oder teilweise bestimmt.

Vor einer solchen Meßreihe wurde von jedem gemessenen rovibronischen Übergang ein 3f-Spektrum zusammen mit der Transmissionsspur eines 150 MHz

Fabry-Perot-Interferometers zur relativen Frequenzzeichnung aufgenommen (Übersichtsspektrum). Dieses diente zur besseren Orientierung im Spektrum und zur Analyse der Linienformen (s. Kapitel 8.1). Desweiteren konnten hiermit Überlagerungen von Hyperfeinkomponenten verschiedener rovibronischer Übergänge entdeckt werden (s. z.B. Abbildung 5.1.a). Für große Drehimpulse $J'' \geq 30$ entspricht die beobachtete Struktur im wesentlichen den in Abbildung 5.1 gezeigten Spektren. Einige weitere Beispiele sind im Kapitel 6 in den Abbildungen 6.3, 6.8, 6.13, 6.17 und 6.20 zu sehen. In den Abbildung 6.17 und 6.20 sind auch Beispiele für Linien mit kleineren Drehimpulsen gezeigt.

Von besonderem Interesse sind die Hyperfeinstrukturen der Linien P(1) und R(0) einer Bande, da aufgrund des verschwindenden Drehimpulses J' bzw. J'' im angeregten Zustand bzw. Grundzustand die Hyperfeinstruktur im wesentlichen nur durch den Grundzustand bzw. den angeregten Zustand bestimmt wird. In [Bod94, Kre95] konnten bereits die Hyperfeinstrukturen der Übergänge P(1) und R(0) der 0-15 Bande gemessen und ausgewertet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte zusätzlich der Übergang P(1) 0-14 gemessen werden. Das gemessene Spektrum dieses Übergangs zeigt Abbildung 7.2 im Vergleich mit einer Simulation. Aufgrund des niedrigen Drehimpulses ist die Intensität dieses Überganges sehr gering. Das Spektrum der Linie P(1) 0-14 (c_i) zeigt eine Frequenzbreite von über 1200 MHz. Es wird überlagert durch die Übergänge R(61) 6 - 17 (b_i) und P(196) 4 - 15 (d_i). Weiter sind im rechten Teil des Spektrums die ersten Komponenten des Übergangs R(9) 0-14 (a_i) zu sehen.

Eine Messung des Übergangs R(0) 0-14 konnte leider nicht durchgeführt werden, da dieser Übergang noch stärker überlagert war als die P(1)-Linie und daher eine Zuordnung der Komponenten nicht möglich war.

P (1) 0 - 1 4

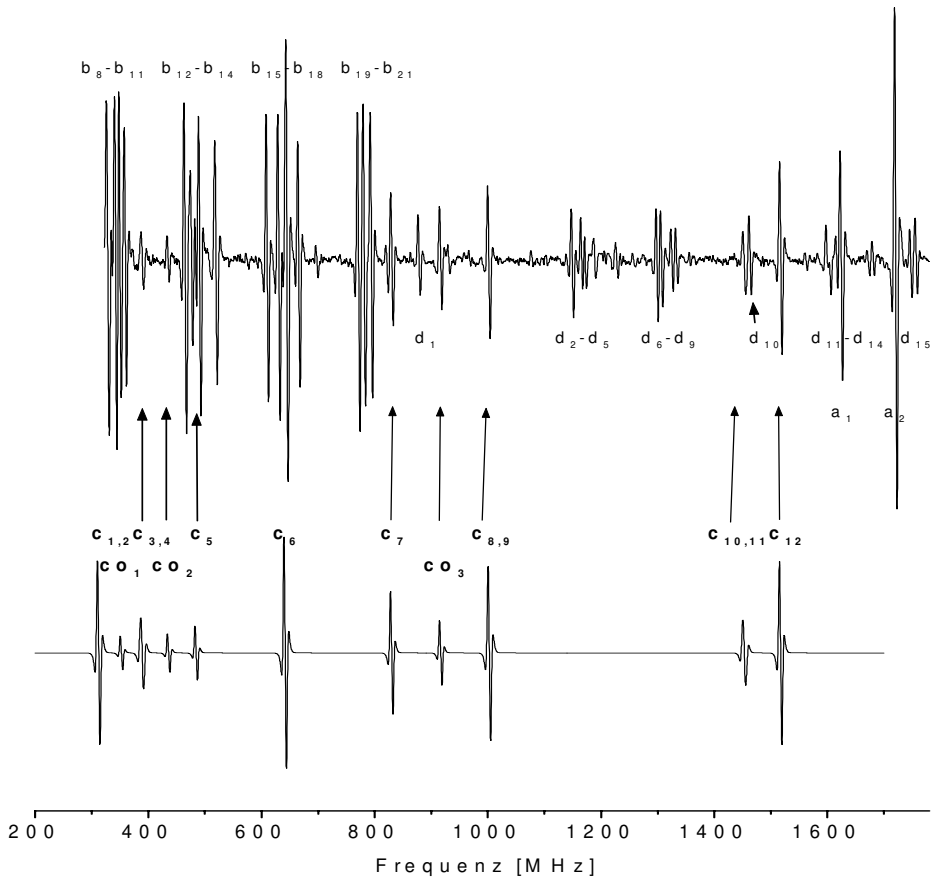


Abb. 7.2: Hyperfeinspektrum des Übergangs P(1) 0-14 (c_i), überlagert durch die Übergänge R(9) 0 - 14 (a_i), R(61) 6 - 17 (b_i) und P(196) 4 -15 (d_i) (oben), und simuliertes Spektrum der P(1) (unten), Komponente c_7 ist durch eine zusätzliche HFS-komponente überlagert (nicht zugeordnet).

7.1.2 Feinstruktur

Die Messungen von Differenzfrequenzen zwischen verschiedenen rovibronischen Übergängen erfolgten im wesentlichen analog zu den Messungen der Hyperfeinstruktur. Es wurden für diese Übergänge einige (nach Möglichkeit mindestens zwei) ausgewählte, möglichst freistehende Komponenten gemessen. Hierzu wurde zunächst ein System (System A mit Jodzelle a) auf eine Hyperfeinkomponente eines der zu messenden Übergänge (Übergang 1) stabilisiert und diente als Referenzlaser. Ein zweites System (System B, mit Jodzelle b) wurde nun sukzessive auf die ausgewählten Komponenten des anderen Übergangs (Übergang 2) stabilisiert und die Beatfrequenzen gemessen. Danach wurden die Lasersysteme auf die jeweils andere

Linie stabilisiert (d.h. System A wurde auf Übergang 2 und System B auf Übergang 1 stabilisiert) und das gesamte Verfahren wiederholt. Damit konnte in jeder Messung die Verschiebung der Übergangsfrequenzen aufgrund unterschiedlicher Hintergrundgasanteile (vgl. Kapitel 4) bestimmt und korrigiert werden.

Durch Messung der Differenzfrequenzen zwischen unkalibrierten Übergängen und bereits absolut kalibrierten Linien können auf diese Weise gleichzeitig die Absolutfrequenzen der gemessenen Übergänge bestimmt und so weitere Linien kalibriert werden. Daher wurde ein Großteil dieser Differenzfrequenzmessungen von den Kalibrierpunkten ausgehend gemessen. Ergänzend wurde eine Folge von Übergängen der 0-15 Bande bei einem mittleren Drehimpuls $J'' \approx 60$ gemessen, da hier die Abstände aufeinander folgender Rotationslinien einer Bande und eines Zweiges (z.B. des R-Zweiges $\Delta J = +1$) mit dieser Methode gerade noch meßbar sind.

In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengestellt. Die Messwerte sind bezüglich der Zellverschiebungen korrigiert. Für einige Übergänge wurden Messungen mehrerer Hyperfeinkomponenten durchgeführt, um auch die Hyperfeinstruktur dieser Übergänge bestimmen zu können. Für diese Fällen sind in Tabelle 7.1 die Differenzfrequenzen für ausgewählte Komponenten angegeben.

Übergang 1	Komponente	Übergang 2	Komponente	Differenzfrequenz	St.abw.
<i>R(180) 0-16</i>	a ₀₁	P(34) 0-17	a ₁₀	15 270 134.3	30.9
	a ₀₁		a ₁₅	14 976 019.3	30.9
	a ₀₁	P(239) 0-15	a ₀₂	7 759 664.6	45.0
	a ₀₁		a ₁₃	7 172 466.0	40.0
P(34) 0-17	a ₁₀	R(44) 0-17	a ₁₀	13 233 567.7	34.3
	a ₁₅		a ₁₅	13 233 686.5	31.2
R(44) 0-17	a ₁₀	P(172) 0-16	a ₁₀	20 997 223.5	41.3
	a ₁₅		a ₁₅	20 997 488.2	30.3
P(171) 0-16	a ₁₄	<i>R(180) 0-16</i>	a ₀₁	19 594 882.0	30.0
P(36) 0 -16	c ₀₁	R(45) 0-16	b ₂₀	114 991.7	15.6
	c ₁₀		b ₂₀	701 958.7	15.3
	c ₀₁		b ₁₄	370 890.6	16.0
	c ₀₁	P(171) 0-15	a ₂₀	420 458.0	19.7
	c ₀₁		a ₁₁	847 510.4	8.3
R(45) 0-16	b ₂₀		a ₁₁	732 528.0	14.6
	b ₁₄		a ₀₂	930 989.3	22.4
P(171) 0-15	a ₀₂	R(46) 0-16	a ₁₀	15 217 083.8	26.4

	a ₀₂		a ₁₅	14 922 948.9	26.8
R(46) 0-16	a ₁₅	R(180) 0-15	a ₁₅	15 483.7	13.8
<i>R(96) 0-15</i>	a ₁₀	P(88) 0-15	a ₁₅	26 006 452.0	15.9
	a ₀₁		a ₁₅	25 418 492.5	11.7
P(54) 0-15	a ₁₀	R(63) 0-15	a ₁₃	5 766 740.3	17.6
	a ₀₁		a ₁₃	5 178 962.7	24.3
	a ₀₁		a ₀₁	5 766 820.5	19.0
R(62) 0-15	a ₁₀		a ₁₃	23 206 957.5	25.9
	a ₀₁		a ₁₃	22 619 114.7	25.5
R(63) 0-15	a ₁₃	R(64) 0-15	a ₁₀	23 604 195.8	25.1
	a ₁₃		a ₀₁	24 192 057.7	32.9
P(55) 0-15	a ₁₃		a ₁₀	5 884 611.0	38.7
	a ₀₂		a ₁₀	5 296 814.8	41.6
R(64) 0-15	a ₁₀	P(56) 0-15	a ₁₀	17 997 970.6	20.3
	a ₁₀		a ₀₁	18 585 789.3	14.5
	a ₁₀	R(65) 0-15	a ₁₃	24 001 486.5	15.6
	a ₁₀		a ₀₂	24 589 360.3	16.1
R(10) 0-15	a ₀₉	R(12) 0-15	a ₀₉	5 630 438.4	30.0
R(12) 0-15	a ₀₉	R(17) 0-15	a ₀₈	21 069 912.8	24.8
R(17) 0-15	a ₀₈	P(12) 0-15	a ₀₉	22 288 102.7	30.5
R(174) 0-14	a ₀₁	R(16) 0-15	a ₀₉	11 537 920.6	20.2
R(16) 0-15	a ₀₉	R(19) 0-15	a ₁₅	15 955 960.1	35.4
	a ₀₉		a ₀₂	16 622 728.8	29.7
	a ₀₉	<i>P(166) 0-14</i>	a ₁₅	15 900 116.9	27.4
	a ₀₉		a ₀₁	16 782 292.7	28.0
P(87) 0-14	a ₀₂	<i>R(96) 0-14</i>	a ₁₀	15 976 628.4	4.5
R(138) 1-14	a ₁₀	<i>R(16) 0-14</i>	a ₀₁	20 628 625.3	11.9
	a ₁₀		a ₁₀	20 045 192.3	12.0
	a ₁₅		a ₁₅	20 043 421.1	13.0
R(240) 0-12	a ₀₁	R(138) 1-14	a ₁₀	24 257 255.8	30.0
	a ₁₀		a ₁₀	24 845 369.6	30.0
	a ₁₅		a ₁₅	24 854 569.2	31.4
P(164) 0-13	a ₁₀	R(240) 0-12	a ₀₁	16 912 959.8	30.7
	a ₁₀		a ₁₀	16 324 846.5	27,3
	a ₁₀		a ₁₅	16 030 721.1	30.7
P(129) 1-14	b ₀₂	P(164) 0-13	a ₀₁	488 591.8	25.0
	b ₀₃		a ₀₁	504 154.6	23.5
	b ₁₈		a ₀₁	1 237 286.5	19,3

Tab. 7.1: Gemessene Differenzfrequenzen zwischen verschiedenen rovibronischen Übergängen des ¹²⁷I₂-Moleküls; kursiv gedruckte Übergänge sind absolut kalibriert; s. *R(180) 0-16*: Kap. 6.1; *R(96) 0-15*, *P(166) 0-14* und *R(96) 0-14*: Kap. 6.3 ; *R(16) 0-14*: Kap. 6.2.3, ; St.abw. einfache Standardabweichung der Beatmessung; Komp.: Hyperfeinkomponente

7.2 Vierwellenmischexperimente

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen und Ergebnisse sind im Rahmen einer Diplomarbeit bereits ausführlich diskutiert worden [Klu97]. An dieser Stelle soll daher nur ein kurzer Überblick über die erzielten Resultate gegeben werden und eine Einordnung in die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erfolgen. Eine ausführliche Diskussion der Vierwellenmischung (VWM) in Laserdioden findet sich in [Agr87, Agr88, Koc94]. Nach einer kurzen anschaulichen Einführung der physikalischen Prozesse wird zunächst auf mögliche Anwendungen zur Frequenzmessung eingegangen, bevor die Messungen und Ergebnisse vorgestellt werden. Abschließend erfolgen eine Diskussion der Ergebnisse und eine Beurteilung der Methode.

Bei der Propagation von Licht in einem Medium (z.B. dem aktiven Medium einer Laserdiode) wird eine makroskopische Polarisation $P(t)$ induziert. Der Zusammenhang zwischen der Polarisation und dem elektromagnetischen Feld ist im allgemeinen nicht linear:

$$P(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E_1(t) + \chi^{(2)} E_1(t) E_2(t) + \chi^{(3)} E_1(t) E_2(t) E_3(t) + \dots] \quad (7.1)$$

Der hier vorgestellte Prozeß der Vierwellenmischung läßt sich als nichtlinearer Prozeß 3. Ordnung interpretieren, welcher durch die Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ beschrieben wird. Hierbei wird durch die Wechselwirkung dreier Felder $E_1(t)$, $E_2(t)$ und $E_3(t)$ ein viertes Feld E_m der Frequenz ν_m erzeugt.

Eine qualitative, aber sehr anschauliche Beschreibung dieses Prozesses und der entstehenden Mischfelder E_m erlaubt das Modell der Laserdioden als optisch getriebene Modulatoren:

Ein in einer Laserdiode umlaufendes Feld $E_1(t) = E_1 \cdot e^{i(k_1 z - \omega_1 t)}$ erfährt im aktiven Medium der Länge $L/2$ pro Umlauf eine Verstärkung zum Feld:

$$E_{\text{aus}} = E_1 \cdot \exp\left(\frac{gL}{2} + i\frac{\omega_1 nL}{c} - i\omega_1 t\right) \quad , \quad (7.2)$$

wobei g die Verstärkung pro Längeneinheit und n die Brechzahl des aktiven Mediums sind. Werden von außen nun zwei zusätzliche Felder $E_2(t) = E_2 \cdot e^{i(k_2z - \omega_2t)}$ und $E_3(t) = E_3 \cdot e^{i(k_3z - \omega_3t)}$ eingestrahlt (im folgenden als Pumpfelder E_1 und E_2 bezeichnet), so erzeugen diese im aktiven Medium eine Polarisation, welche einen Anteil mit der Differenzfrequenz $\omega_3 - \omega_2 = \delta\omega = 2\pi\delta\nu$ enthält:

$$I_p(t) = I_p \cos(\delta\omega t) = 1/2 \epsilon_0 n c E_2 E_3 \cos(\delta\omega t) \quad (7.3)$$

Diese Pumpintensität $I_p(t)$ moduliert nun durch induzierte Emission und Absorption im aktiven Medium die Ladungsträgerdichte N des Leitungsbandes und damit die Verstärkung. Da Laserdioden ein stark unsymmetrisches Verstärkungsprofil zeigen, gibt es aufgrund der Kramers-Kronig-Relation einen direkten Zusammenhang zwischen Brechzahl und Verstärkung, der durch den Henryschen α -Parameter beschrieben wird:

$$\alpha = -2k_0 \frac{\partial n}{\partial N} / \frac{\partial g}{\partial N} \quad (7.4)$$

Damit erfährt das Feld E_1 eine Modulation sowohl der Amplitude als auch der Phase jeweils mit der Frequenz $\delta\nu$. Dadurch bilden sich zwei Seitenbänder der Frequenzen $\nu_{m1} = \nu_1 - \delta\nu$, $\nu_{m2} = \nu_1 + \delta\nu$, deren Intensitäten unter anderem von den Intensitäten der eingestrahlten Pumpfelder E_2 und E_3 abhängen. Abb. 7.3 zeigt das resultierende Frequenzspektrum. Da die Rollen der Felder E_1 , E_2 und E_3 austauschbar sind, resultieren aus dem Mischprozess insgesamt sechs Seitenbänder und, da jeweils zwei

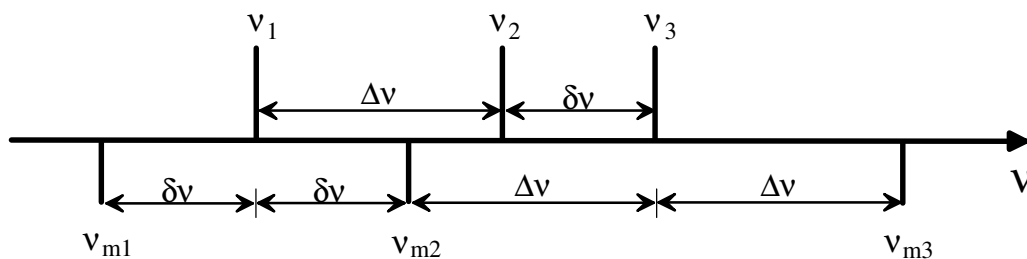


Abb. 7.3: Frequenzschema für den Fall der Vierfarben-Mischung; ν_i : Pumpfrequenzen, $i = 1,2,3$; ν_{mi} : Mischsignalfrequenzen $i = 1,2,3$

Seitenbänder entartet sind, drei Mischprodukte. Dieser Mischprozess wird als Vierfarben-Mischung bezeichnet [Koc94], da aus drei Pumpfeldern ein viertes Feld erzeugt wird. Sind zwei der Pumpfelder entartet ($v_3 = v_2$), so bekommt man den Fall der Dreifarben-Mischung (Abbildung 7.4). Hierbei entstehen insgesamt vier Mischprodukte, wobei die Frequenzen zweier Mischprodukte mit den Pumpfrequenzen zusammenfallen.

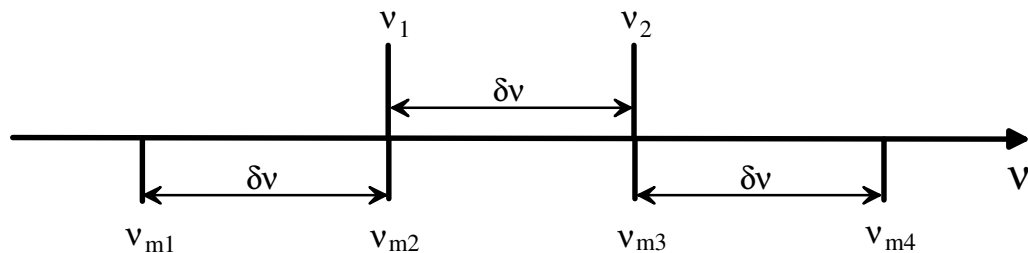


Abb. 7.4: Frequenzschema für den Fall der Dreifarben-Mischung; v_i : Pumpfrequenzen, $i = 1,2$; v_{mi} : Mischsignalfrequenzen $i = 1,2,3,4$

Selbstverständlich existieren im Falle der Vierfarben-Mischung auch Dreifarben-Mischprodukte, so daß man bei einem Vierfarben-Mischexperiment insgesamt 12 Mischprodukte unterschiedlicher Frequenz erhält.

Unterschiedliche physikalische Prozesse sind für die Modulation der Brechzahl und der Verstärkung verantwortlich, wobei für verschiedene Bereiche von Differenzfrequenzen δv verschiedene Effekte dominant sind:

- a) Für $\delta v \leq 30$ GHz resultiert der wesentliche Anteil zur Entstehung der Mischsignale aus der Interband-Modulation. Hierbei wird durch die Pumpfelder durch induzierte Emission die Ladungsträgerdichte des Leitungsbandes und damit die Inversion mit der Differenzfrequenz der Pumpfelder moduliert. Die charakteristische Zeit für diesen Prozess ist die Ladungsträgerlebensdauer τ_c , die für Laserdioden im Bereich $\tau_c \approx 1$ ns liegt. Für größere Differenzfrequenzen kann die Ladungsträgerdichte den schnellen Fluktuationen nicht mehr folgen und wirkt dann integrierend auf die von außen wirkende Modulation.
- b) Während bei der Interband-Modulation die Besetzungsdifferenz zwischen den Bändern variiert wird, erfolgt bei der Intraband-Modulation eine Änderung der Besetzungsverteilungen in den Bändern („spektrales Lochbrennen“). Hierbei entsteht

symmetrisch um jede Laserfrequenz ein Loch der Breite $2\pi\Delta\nu_h \approx 2/T_2$ im Impulsraum der Besetzung, welches in der Zeit T_1 aus Nachbarzuständen wieder aufgefüllt wird. Die charakteristischen Zeiten dieses Prozesses sind die Phasenrelaxationszeit T_2 (Zerfall der elektrischen Polarisation im Medium) und die Intraband-Relaxationszeit T_1 . Während T_2 in der Größenordnung von $< 0,1$ ps liegt, ist T_1 typisch < 1 ps. Damit lassen sich für Differenzen bis zu $\delta\nu \lesssim 3$ THz Mischsignale erzeugen [Koc94].

Die Dispersion im aktiven Medium der Laserdiode führt zu zusätzlichen begrenzenden physikalischen Prozessen, der Phasenfehlانpassung und der Modenabstandsdispersion:

Die Phase eines am Ort z' entstehenden Mischsignals hängt von den Phasen der externen Felder E_1 , E_2 und E_3 ab. Aufgrund der Dispersion haben die Pumpfelder unterschiedliche Phasengeschwindigkeiten im aktiven Medium, wodurch das am Ende des aktiven Mediums entstandene Feld eine andere Phase haben kann als das am Anfang entstandene. Das kann im ungünstigsten Fall zu destruktiver Interferenz der Mischsignale führen. Nach Simulationsrechnungen von Koch führt diese Phasenfehlانpassung zu einem steilen Abfall der Mischsignalleistung für Differenzfrequenzen von $\delta\nu \geq 1$ THz (im Falle der Dreifarben-Mischung).

Das bei der Vierwellenmischung in Laserdioden erzeugte Mischsignal erfährt neben einer Verstärkung im aktiven Medium auch eine Resonanzüberhöhung aufgrund des Laserresonators. Letztere hat einen großen Einfluß auf die Effizienz der Vierwellenmischung. Laufen ein oder mehrere der Pumpfelder und/oder das Mischprodukt nicht resonant im Laserresonator um, so führt dieses zu einer Verringerung der Mischsignalleistung um mehr als zwei Größenordnungen [Koc94]. Aufgrund der Dispersion des aktiven Mediums kann die Resonanzbedingung für sehr große Differenzfrequenzen $\delta\nu$ nicht mehr für alle beteiligten Felder gleichzeitig erfüllt werden.

Die möglichen Anwendungen der Vierwellenmischung in Laserdioden zur Frequenzsynthese und Spektroskopie beruhen auf der Möglichkeit, ein gegebenes Frequenzintervall phasenstarr zu teilen (Intervallhalbierung) oder zu verdoppeln (Intervallverdoppelung). Ein mögliches Verfahren ist in Abbildung 7.5 gezeigt.

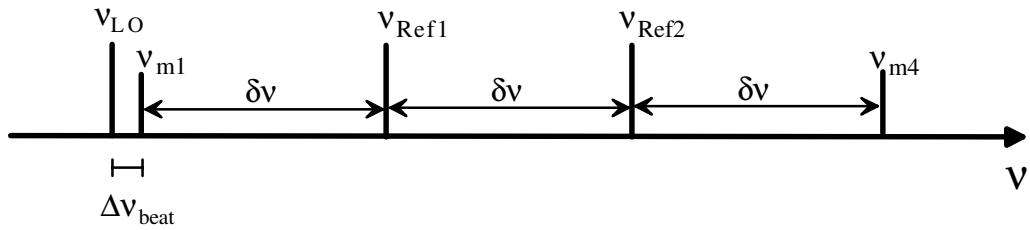


Abb. 7.5: Schema zur Intervallverdopplung durch Dreifarben-Mischung

Ausgangspunkt ist ein genau bekanntes Frequenzintervall $\delta\nu = \nu_{\text{Ref}2} - \nu_{\text{Ref}1}$. Dieses kann beispielsweise gebildet werden durch zwei jodstabilisierte Diodenlaser (Referenz 1 und Referenz 2), deren Absolutfrequenzen bekannt sind. Verwendet man nun Teilstrahlen der beiden Referenzlaser als Pumpfelder in einem Dreifarben-Mischexperiment, so werden bei den Frequenzen $\nu_{m1} = \nu_{\text{Ref}1} - \delta\nu$ und $\nu_{m2} = \nu_{\text{Ref}2} + \delta\nu$ Mischsignale bekannter Frequenz erzeugt. Ein zusätzliches Lasersystem (Lokaloszillator) kann nun auf einen Übergang der Frequenz ν_{LO} in der Nähe des Mischproduktes m1 ($\nu_{\text{LO}} \approx \nu_{m1}$) oder m2 ($\nu_{\text{LO}} \approx \nu_{m2}$) stabilisiert und durch eine Beatfrequenzmessung die Differenzfrequenz $\Delta\nu_{\text{beat}}$ bestimmt werden. Damit ergibt sich für das Frequenzintervall

$$\nu_{\text{Ref}1} - \nu_{\text{LO}} = \delta\nu + \Delta\nu_{\text{beat}}. \quad (7.5)$$

Sind die Absolutfrequenzen der Pumpfelder bekannt, so kann auf diese Weise auch die Absolutfrequenz des Lokaloszillators bestimmt werden:

$$\nu_{\text{LO}} = 2 \cdot \nu_{\text{Ref}1} - \nu_{\text{Ref}2} - \Delta\nu_{\text{beat}} \quad (7.6)$$

Durch Vertauschen der Rollen von Lokaloszillator und Referenzlaser 1 in Abbildung 7.5 läßt sich mit dieser Methode auch ein bekanntes Intervall halbieren.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die relativ geringe Leistung der Mischprodukte. Um die Detektionsbandbreite der uns zur Verfügung stehenden schnellen Schottky-Photodiode bei der Beatmessung ausnutzen zu können, wären optische Leistungen von $\approx 1\text{mW}$ erforderlich. Für Differenzfrequenzen $\delta\nu > 100\text{ GHz}$ sind typische

Mischsignalleistungen jedoch $< 1 \mu\text{W}$ [Koc94]. Dieses macht die Anwendung empfindlicherer Methoden zur Messung der Beatfrequenz erforderlich (s.u.).

Eine vielversprechende Alternative bietet ein Spezialfall der Vierfarben-Mischung: die optische Intervallteilung. Das Meßprinzip wird anhand von Abbildung 7.6 erläutert. Die Frequenzen ν_1 und ν_3 der externen Pumpfelder E_1 und E_3 werden so gewählt,

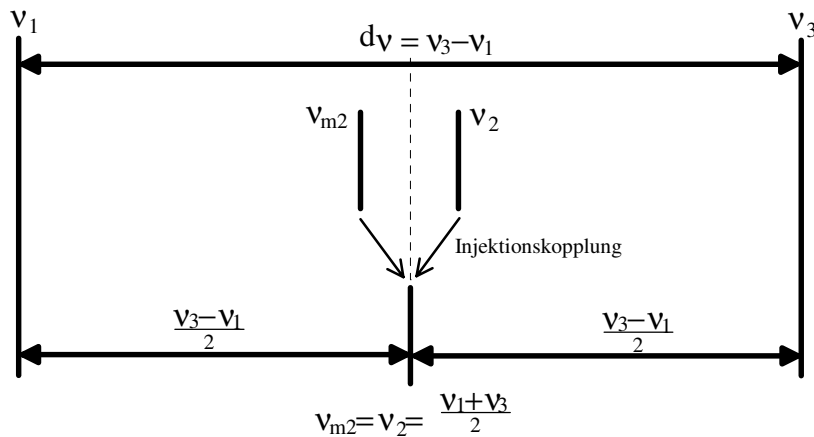


Abb. 7.6: Schema zur optischen Intervallteilung durch Vierwellen-Mischung

daß $\nu_1 + \nu_3 \approx 2\nu_2$, wobei ν_2 die Frequenz der frei oszillierenden (Misch-) Laserdiode ist. Die eingekoppelte Leistung der externen Pumpfelder E_1 und E_3 muß dabei so klein gehalten werden, daß die freilaufende Mode der Mischdiode nicht unterdrückt wird. Das Mischprodukt M2 entsteht nun in der Nähe des mittleren Laserfeldes $\nu_{m2} \approx \nu_2$. Verkleinert man nun ν_2 , so treffen sich das Mischprodukt und die frei oszillierende Mode bei der Frequenz

$$\nu_{m2} = \nu_2 = (\nu_1 + \nu_3)/2. \quad (7.7)$$

Ist die Leistung des Mischproduktes groß genug, so kommt es zur Injektionskopplung zwischen frei oszillierendem Feld und dem Mischprodukt. Die Phase des mittleren Laserfeldes wird nun nur durch die Phasen der beiden externen Felder bestimmt. Die spektralen Eigenschaften des Laserfeldes werden daher durch die Frequenzfluktuationen der beiden externen Felder bestimmt. Wie man an Gleichung 7.7 sieht, erreicht man hiermit eine phasenstarre Teilung des Frequenzintervalls $d\nu = \nu_3 - \nu_1$.

Diese Methode kann analog zur Methode der Dreifarben-Mischung zur Intervallverdopplung oder -teilung verwendet werden:

Das zu teilende Frequenzintervall $\Delta\nu = \nu_3 - \nu_1$ wird durch die beiden externen Felder E_1 und E_3 gebildet. Hierbei kann es sich z. B. um Diodenlasersysteme handeln, welche auf Jodlinien bekannter Frequenz stabilisiert sind. Ein zusätzliches Lasersystem (Lokaloszillator) wird nun in der Nähe der Mittenfrequenz auf eine Jodlinie stabilisiert: $\nu_{LO} \approx (\nu_1 + \nu_3)/2$. Durch Messung der Beatfrequenz zwischen dem Lokaloszillator und der mittleren Laserfrequenz ν_2 läßt sich die Frequenz des Lokaloszillators bestimmen:

$$\nu_{LO} = \nu_2 \pm \nu_{beat} = (\nu_1 + \nu_3)/2 \pm \nu_{beat} \quad (7.8)$$

Durch Vertauschen der Rollen von Lokaloszillator und Feld E_1 oder E_2 läßt sich diese Methode ebenfalls zur Intervallverdopplung einsetzen.

Der Vorteil der optischen Intervallteilung ist, daß das schwache Mischprodukt durch die Injektionskopplung des frei oszillierenden Laserfeldes der Mischdiode ein Ausgangssignal hoher Leistung entsteht (≈ 10 mW), daß eine problemlose Messung der Beatfrequenz zwischen Mischprodukt und Lokaloszillator bis zu 25 GHz (mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln) möglich ist. Ein Nachteil ist die etwas geringere Reichweite dieser Methode. So konnte von Koch mittels der Dreifarben-Mischung Intervalle bis zu $2\delta\nu = 4$ THz halbiert werden, während mittels der optischen Intervallteilung nur Intervalle bis 2 THz geteilt werden konnten.

Den von uns verwendeten experimentellen Aufbau zur Vierwellen-Mischung zeigt Abbildung 7.7. Als Mischdiode LD_M wird eine frei oszillierende (d.h. nicht vorstabilisierte) Laserdiode der Firma Sharp (Typ LT0 24MD) verwendet. Die Frequenz dieser Laserdiode kann über den Strom oder die Temperatur variiert werden. Die aus LD_M emittierte Strahlung wird mit einer Linse kollimiert und durch einen 30 dB Faraday Isolator FI geschickt. Als externe Pumpfelder dienen Teilstrahlen zweier jodstabilisierter Diodenlaser $kSSp1$ und $kSSp2$. Diese werden über einen Strahlteiler kollinear überlagert, über den Austrittspolarisator in Sperrichtung durch den 30 dB Faraday Isolator geleitet und in die Mischdiode LD_M eingekoppelt. Da zur Passage

des Faraday Isolators eine um 45° bezüglich der Tischebene gedrehte Polarisation notwendig ist, lassen sich die Polarisationen der Teilstrahlen separat mit Hilfe der $\lambda/2$ -Platten λP_1 und λP_2 passend drehen. Durch verdrehen der $\lambda/2$ -Platten lassen sich die Leistungen der in LD_M eingekoppelten Teilstrahlen sehr genau einstellen. Zur Analyse der von LD_M emittierten Felder wird ein 1 GHz Scanning Fabry-Perot Resonator und ein Gitterspektrograph mit einer Auflösung von ca. 30 GHz verwendet.

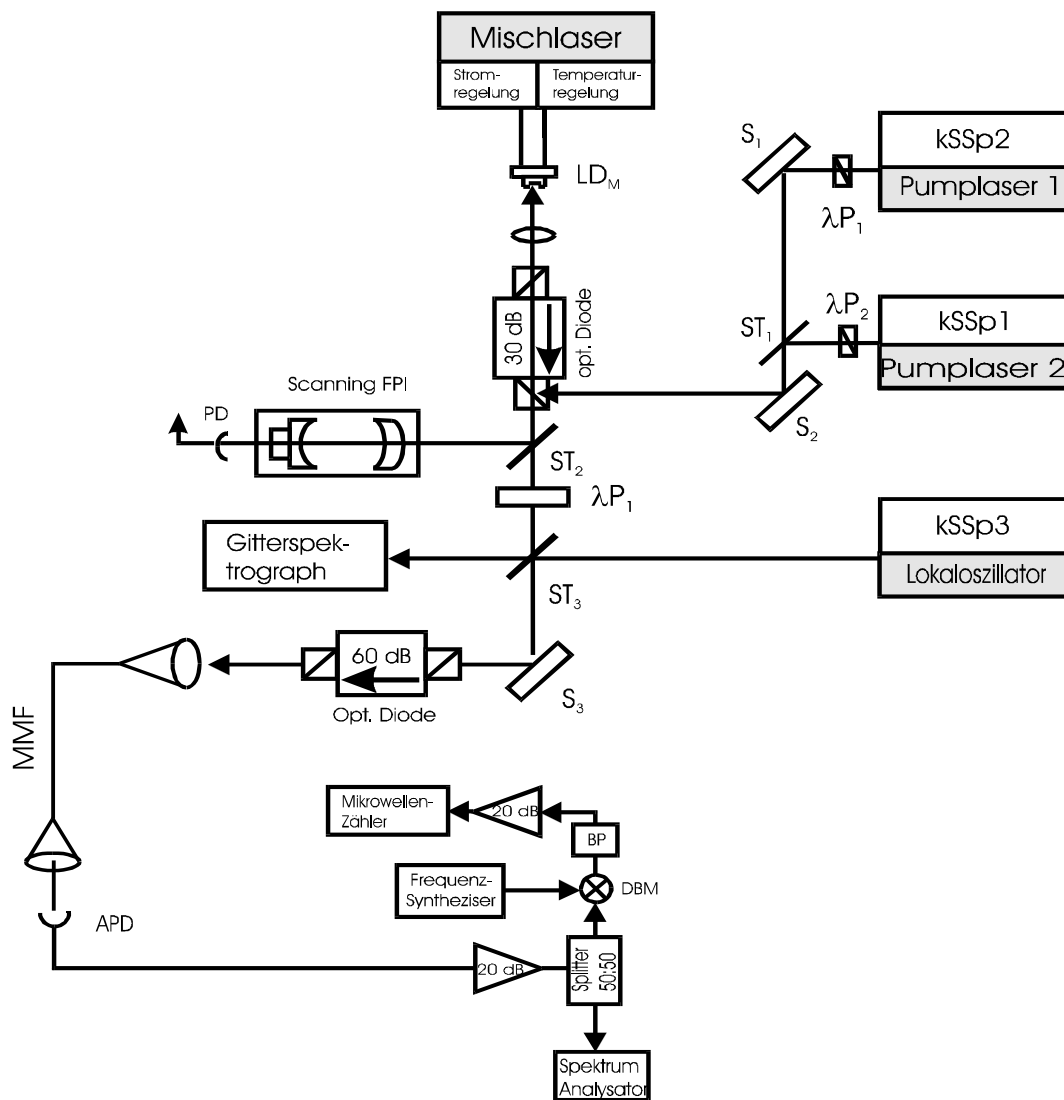


Abb. 7.7: Experimenteller Aufbau zur Messung großer Differenzfrequenzen mittels Vierwellen-Mischung in Laserdioden; kSSp1,2,3: kollineare Sättigungsspektrometer (jodstab. Diodenlaser), λP_1 - λP_3 : $\lambda/2$ -Platten, FI: Faraday Isolator, FPI: Fabry-Perot Resonator, S_i: Spiegel, ST: Strahlteiler, MMF: Monomode-Faser, APD: Avalanche-Photodiode, PD: Photodiode, DBM: Doppelgegentaktmischer, BP: Bandpass.

Die durch den 30 dB Faraday Isolator erfolgte Drehung der Polarisation der aus LD_M emittierten Felder um 45° wird mittels der $\lambda/2$ -Platte λP_3 kompensiert. Die Ausgangsstrahlung von LD_M wird dann über den Strahlteiler ST_3 mit einem Teilstrahl des dritten jodstabilisierten Diodenlasers (Lokaloszillator) überlagert und durch eine weitere optische Diode (Gsänger DLI, 60 dB Unterdrückung) in eine Monomode-Faser (MMF) eingekoppelt. Das aus der Monomode-Faser austretende Licht wird mittels einer Avalanche-Photodiode detektiert. Das Ausgangssignal der APD wird verstärkt und über einen 50 % Power Splitter auf einen spektrum Analyser und einen 40 GHz Mikrowellenzähler gegeben.

Um auch schwächere Beatsignale mit dem Mikrowellenzähler sicher zählen zu können, wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis durch eine Einengung der Detektionsbandbreite verbessert. Hierzu wird das Schwebungssignal in einem Doppelgegentaktmischer (DBM) mit dem Signal eines HP 8660C Frequenzsynthesizers gemischt. Die Frequenz des Synthesizers wurde dabei so gewählt, das sich eine Differenz- oder Summenfrequenz von etwa 60 MHz ergab. Dieses resultierende Signal wird durch zwei Bandpaßfilter mit einer Zentralfrequenz von 60 MHz und einer 3 dB Halbwertsbreite von 30 MHz geschickt, nochmals verstärkt und dann auf den Mikrowellenzähler gegeben. Auf diese Weise wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis um 13 dB verbessert.

Typische Beatspektren sind in den Abbildungen 7.8 und 7.9 zu sehen. Abbildung 7.8 zeigt ein Beatspektrum zwischen Lokaloszillator und Dreifarben-Mischsignal. In a) betrug die Differenzfrequenz $\delta\nu$ der beiden Pumpfelder 0,580 THz. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis > 25 dB ist, ist dieses Signal problemlos zählbar. Der rechte Teil der Abbildung zeigt ein Beatspektrum für eine Differenzfrequenz von $\delta\nu = 1,16$ THz. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist hier nur noch etwa 10 dB. Dieses Signal ist mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden auch unter Anwendung der zusätzlichen Mikrowellen-Mischstufe nicht sicher zählbar. Daher war die Anwendung dieser Methode auf Differenzfrequenzen $\delta\nu \leq 0,87$ THz beschränkt, so daß sich hiermit Intervalle von 0,87 THz verdoppeln bzw. Intervalle von 1,74 THz halbieren lassen.

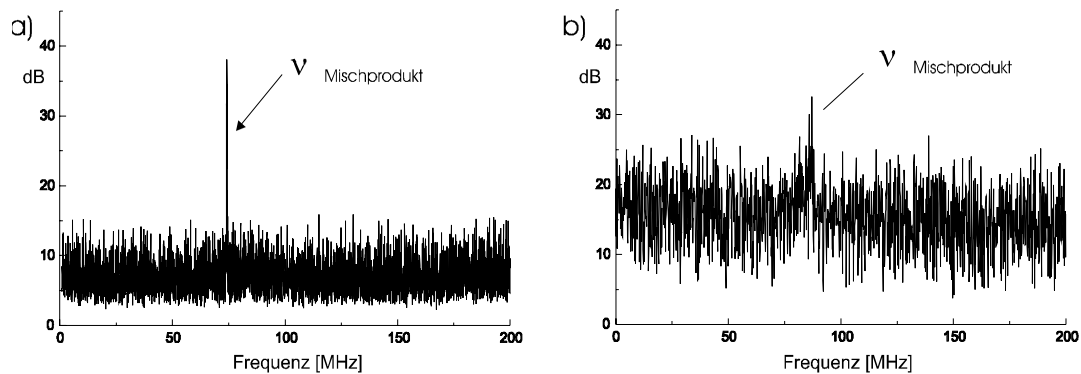


Abb. 7.8: Beatspektren zwischen Lokaloszillator und Dreifarben-Mischsignal bei optimaler Modenanpassung aller Felder; a) $\delta\nu = 0,58$ THz, b) $\delta\nu = 1,16$ THz

Diese Signale wurden bei optimaler Anpassung der Pumplaserfrequenzen und der Mischsignalfrequenz an die Modenstruktur der Misch-Laserdiode aufgenommen. Verstimmt man eines der beteiligten Felder um mehr als 5 GHz aus der Resonanz der Mischdiode heraus, so nimmt die Signalstärke drastisch ab. Der Modenabstand der Mischdiode von 145 GHz gibt damit ein Raster der meßbaren Intervalle vor.

Abbildung 7.9 zeigt Beatspektren zwischen Lokaloszillator und Vierfarben-Mischprodukt für Differenzfrequenzen von $\delta\nu = 0,87$ THz (a,b) und $\delta\nu = 1,45$ THz (c,d). Teil a) und c) zeigen jeweils das Vierfarben-Mischsignal und das Signal der freilaufenden Misch-Laserdiode. Da das Feld der Misch-Laserdiode in den Mischprozess mit einght, zeigt das Mischprodukt eine relativ große spektrale Breite (> 10 MHz), welche durch die Linienbreite der Misch-Laserdiode bestimmt wird. Verstimmt man einen der beteiligten Laser so, daß sich das Mischsignal und die freilaufende Lasermode einander nähern, so kommt es zur Injektionskopplung beider Felder (b,d). Die spektrale Breite wird nun nur durch die Frequenzfluktuationen der beiden externen Felder bestimmt. Da die externen Felder von schmalbandigen Hollberg-Lasern stammen, führt die Injektionskopplung zu einer drastischen Einengung der spektralen Breite des Mischsignals auf < 100 kHz.

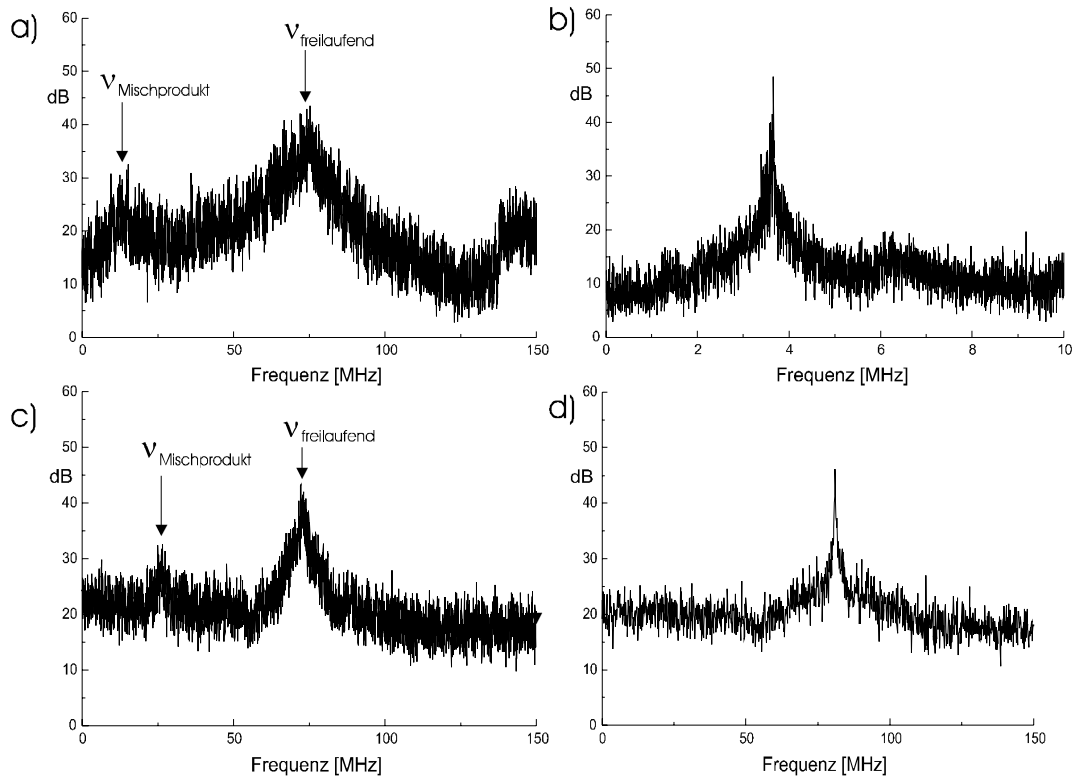


Abb. 7.9: Beatspektren zwischen Lokaloszillator und Vierfarben-Mischsignal bei optimaler Modenanpassung; a),b): $\Delta\nu = 0,87$ THz, c),d): $\Delta\nu = 1,45$ THz; a),c): Vierfarben-Mischsignal und Signal der freilaufenden Misch-Laserdiode; b),d): Injektionskopplung auf das Mischprodukt

Es hat sich im Experiment gezeigt, dass dieses Verfahren auf eine Verstimmung eines der Pumpfelder aus dem idealen Modenabstand des Laserresonators heraus noch empfindlicher reagiert als bei dem Dreifarben-Experiment. Während die Regelbandbreite der Injektionskopplung bei idealer Modenanpassung etwa 200 MHz beträgt, reduziert sich dieser Wert bei einer Verstimmung eines der externen Pumpfelder um 4 GHz auf etwa 20 MHz. Für einen stabilen Phasenlock des Feldes der Mischdiode ist jedoch eine Regelbandbreite > 30 MHz erforderlich. Die Anwendbarkeit dieser Methode für systematische Messungen der I_2 -Molekülstruktur ist hierdurch sehr stark eingeschränkt, da der Frequenzabstand der zu vergleichenden Jodlinien sehr gut ($< 1-2$ GHz) mit dem Modenabstand der Misch-Laserdiode übereinstimmen muß. Bei den hier vorgestellten Messungen konnte sie daher leider nicht erfolgreich eingesetzt werden. Stattdessen wurde ausschließlich mit der Methode der Dreifarben-Mischung gemessen.

Die Auswahl der zu messenden rovibronischen Übergänge des Jodmoleküls erfolgte so, daß sie neben der Kalibrierung weiterer Jodlinien eine Überprüfung der Konsistenz verschiedener der in Kapitel 6 vorgestellten Absolutkalibrierungen erlaubte. Unter der Nebenbedingung, daß die Linienabstände in etwa einem ganzzahligen Vielfachen des Modenabstands der Mischdiode entsprechen mußten, konnte das in Abbildung 7.10 gezeigte Meßschema gefunden werden. Das Ausgangsintervall wurde von zwei Lasern gebildet, welche auf die Übergänge P(87) 0-14 bzw. R(188) 0-13 stabilisiert waren. Der Übergang P(87) wurde über eine Beatmessung an die mittels Wellenlängenvergleich kalibrierte Linie R(96) 0-14 angeschlossen (vgl. Kapitel 6.3 und Tabelle 7.1). Die Frequenz des Übergangs R(188) 0-13 wurde durch Vergleich mit der Rb D2-Linie kalibriert (vgl. Kapitel 6.2.2). Die Differenzfrequenz dieser Linien beträgt 575 GHz, was etwa dem vierfachen Modenabstand der Mischdiode entspricht. Durch Messung der Beatfrequenz zwischen dem Dreifarben-Mischprodukt bei 384,783 THz und dem auf den Übergang R(56) 0-14 stabilisierten Lokaloszillator konnte die Differenzfrequenz $\nu_{R(56) 0-14} - \nu_{R(188) 0-13}$ bestimmt werden. In einem zweiten Schritt wurde die Differenzfrequenz zwischen den Linien R(56) 0-14 und P(164) 0-13 bestimmt. Letztere wurde zusätzlich über eine Folge von drei Beatfrequenzmessungen (Tab. 7.1) an die Frequenz der mittels des Rb 2-Photonenübergangs kalibrierten Linie R(16) 0 - 14 (Kap. 6.2.3) angeschlossen. Diese Messung erlaubt damit einen ersten Vergleich zwischen den drei Absolutmessungen. Das so bestimmte Intervall $\nu_{P(164) 0-13} - \nu_{R(56) 0-14}$ wurde nun in zwei weiteren Schritten jeweils halbiert, wobei die Differenzfrequenzen $\nu_{P(31) 0-14} - \nu_{R(56) 0-14}$ und $\nu_{P(19) 0-14} - \nu_{P(31) 0-14}$ bestimmt werden konnten. Die P(19) 0-14 wiederum wurde direkt durch Frequenzvergleich mit dem Rb 2-Photonenübergang kalibriert, so daß hier ein zweiter Vergleich zwischen den drei Absolutmessungen möglich ist (s. Tabelle 7.2, Zeilen 5 und 6). Dieses Meßschema erlaubt damit die Prüfung der Konsistenz der drei unterschiedlichen Kalibrierungen.

Aus den gemessenen Differenzfrequenzen lassen sich die Absolutfrequenzen der Übergänge R(56) 0-14, P(31) 0-14, P(19) 0-14 und P(164) 0-13 berechnen und für die letzten beiden mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.3 und Tabelle 7.1 vergleichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt.

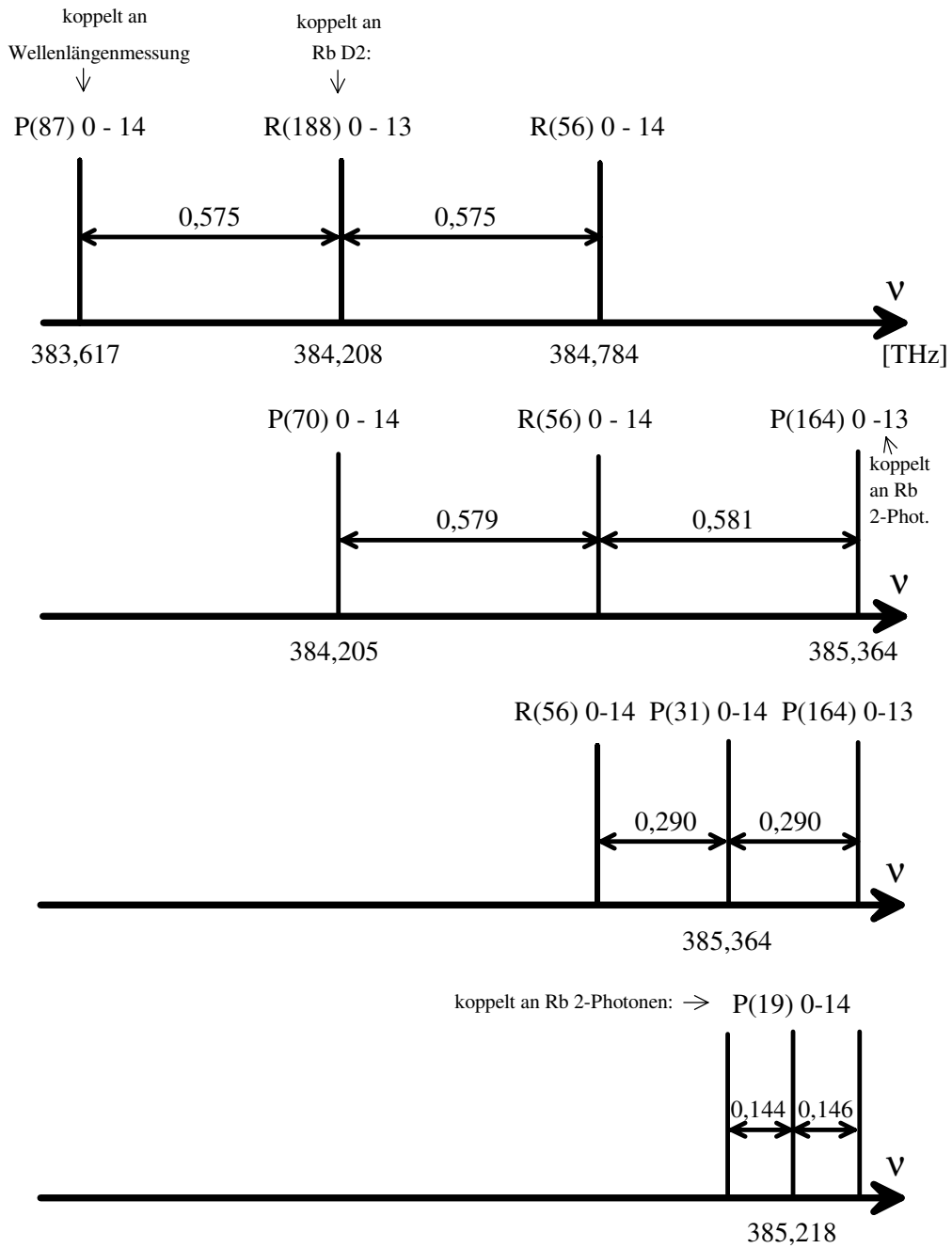


Abb. 7.10: Schema der durchgeführten Messungen großer Differenzfrequenzen mittels VWM in Laserdioden; alle Frequenzen in THz

Da bei den VWM-Experimenten die beiden Referenzlaser (Pumplaser) und der Lokalszillator auf je einer eigenen Jodzelle stabilisiert waren, mußte aufgrund der leicht unterschiedlichen Druckverschiebungen der einzelnen Zellen diese bei der

Übergang	Komp.	Frequenz durch VWM [kHz]	Frequenz durch Rb 2-Photonen Kalibrierung [kHz]	Differenz VWM-2-Phot [kHz]
R(56) 0-14	a ₁₀	384 783 612 796(117)		
	a ₁₅	384 793 907 243(118)		
P(31) 0-14	a ₀₇	385 074 236 875(144)		
	a ₀₄	385 074 117 864(138)		
P(19) 0-14	a ₁₄	385 218 585 638(140)	385 218 585 566(40)	72
	a ₁₆	385 218 641 143(140)	385 218 641 068(40)	75
P(164) 0-13	a ₀₁	385 363 327 704(242)	385 363 327 790(56)	-85
	a ₁₀	385 363 916 052(242)	385 363 916 120(55)	-68
	a ₁₅	385 364 210 288(243)		

Tab. 7.2: Ergebnisse der durch Vierwellen-Mischung bestimmten Absolutfrequenzen und Vergleich mit den Kalibrierungen am Rb 2-Photonenübergang; Komp. : Hyperfeinkomponente, VWM: Vierwellen-Mischung, Werte in Klammern: 1σ Standardabweichung

Auswertung berücksichtigt werden. Alle Absolutfrequenzen sind bezüglich der Jodzelle V angegeben (vgl. Kapitel 3.4).

Die angegebenen Standardabweichungen der mittels VWM bestimmten Absolutfrequenzen setzen sich zusammen aus

- a) den Unsicherheiten der das Ausgangsintervall bildenden Referenzfrequenzen
- b) den Standardabweichungen der Beatmessungen und
- c) den Unsicherheiten der Korrekturen der unterschiedlichen Druckverschiebungen.

Aufgrund der Kohärenz des Mischprozesses trägt dieser selbst nicht zur Gesamtunsicherheit bei (im Rahmen der erreichten Meßgenauigkeit).

Der Vergleich der durch VWM erhaltenen und der durch Kalibrierung an dem Rb 2-Photonenübergang bestimmten Absolutfrequenzen zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung deutlich innerhalb der Fehler. Die Differenzen betragen alle etwa 70 kHz, haben jedoch für die Linien P(19) 0-14 und P(164) 0-13 unterschiedliche Vorzeichen. Mögliche Ursachen für diese leichten Abweichungen sind in [Klu97] diskutiert. Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, daß die drei mit diesen Messungen vergleichbaren Absolutkalibrierungen eine Konsistenz von deutlich besser als 100 kHz aufweisen.

Die relativ großen Unsicherheiten der mittels VWM gemessenen Frequenzintervalle sind etwas unbefriedigend, da das Potential der kohärenten Meßmethode kaum ausgenutzt wird. Eine Verbesserung der Meßgenauigkeit ließe sich erreichen, wenn die beiden Referenzlaser und der Lokoszillator auf eine gemeinsame Jodzelle stabilisiert wären. Damit ließen sich die Unsicherheiten aufgrund unterschiedlicher Druckeinflüsse in den Zellen vermeiden. Differenzfrequenzen von der Größenordnung 1 THz lassen sich z.B. durch Verwendung einer Schottky Photodiode [Jun95, Fel95] oder eines optischen Kammgenerators OFC [z.B.Sai95, Bro95] mit sehr hoher Genauigkeit messen (vgl. Kapitel 2.2). Solche präzise gemessenen Intervalle könnten vorteilhaft als Startintervalle für Vierwellen-Mischexperimente eingesetzt werden (z. B. daß von Jungner et al. [Jun95] gemessene etwa 1 THz große Intervall zwischen der Rb D2-Linie und dem Rb 2-Photonenübergang, das mit einer Genauigkeit von etwa 3 kHz bekannt ist).

Insgesamt erlaubte die Dreifarben-Mischung als Meßmethode einen deutlich größeren Einsatzbereich als die optische Interpolation. Ein Nachteil der Dreifarben-Mischung ist die relativ geringe Nachweisempfindlichkeit. Diese läßt sich durch eine weitere Reduktion der Detektionsbandbreite erhöhen. Eine Möglichkeit hierzu bietet der Einsatz eines PLL tracking Oszillators (d.h. eines spannungsgesteuerten Oszillators (VCO), welcher durch einen Phasenregelkreis (PLL) auf das zu verfolgende Signal stabilisiert ist) zur Phasenverfolgung des Beatsignals. Die zu messende Frequenz wäre dann am VCO direkt abzulesen. Bei geeigneter Wahl des Schleifenfilters ließe sich eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses von 30 dB erreichen. Hiermit ließe sich zum einen eine Vergrößerung der Detektionsbandbreite abhängig vom verwendeten VCO auf typisch einige GHz erreichen. Zum anderen sollte sich eine deutliche Vergrößerung der maximal einstellbaren Differenzfrequenzen $\delta\nu$ ergeben.

Alternativ kann ein zusätzliches, schmalbandiges Diodenlasersystem als zweiter Lokoszillator eingesetzt werden. Dieser kann mittels eines Phasenregelkreises auf das Mischprodukt stabilisiert und das Beatsignal zwischen diesem Laser und dem jodstabilisierten Lokoszillator gemessen werden. Hiermit ließen sich mit den zur Verfügung stehenden Photodioden Detektionsbandbreiten von 25 GHz realisieren.

Außerdem ist hier - wiederum abhängig von der Bandbreite des PLL-Schleifenfilters - eine Vergrößerung des maximalen δv zu erwarten. Beide Methoden wurden im Prinzip in den in Kapitel 6.1 beschriebenen Messungen eingesetzt.

Die Einschränkung der Messungen aufgrund der Resonatorstruktur der Misch-Laserdiode läßt sich durch Variation des Modenabstandes reduzieren. Denkbar ist hier der Einsatz verschiedene Laserdiodentypen. So weisen beispielsweise die Laserdioden der Firma Hitachi vom Typ HL 7851 G einen Modenabstand von < 100 GHz auf. Alternativ kann eine gut entpiegelte Laserdiode (Restreflektivität $\approx 0,1$ %) in einem externen Resonator als Mischdiode eingesetzt werden. Über die Resonatorlänge läßt sich hier der Modenabstand an das zu messende Intervall optimal anpassen.

Die bereits erwähnten Möglichkeiten, mittels einer Schottky-Diode oder eines OFC große Frequenzdifferenzen kohärent zu messen, bieten interessante Alternativen zur Vierwellen-Mischung in Laserdioden. Während sich bei Schottky-Dioden die Detektionsbandbreite auf Werte $\lesssim 1$ THz beschränkt, wurden mit OFC eine Bandbreite von > 6 THz beobachtet [Kou94]. Die Vorteile des VWM in Laserdioden sind der relativ günstige Preis des nichtlinearen Mediums und die relativ große Bandbreite der meßbaren Intervalle. Dieses relativiert sich etwas durch die Tatsache, daß zur Messung einer Differenzfrequenz mittels einer Schottky-Diode oder eines OFC zwei bzw. ein Lasersystem weniger benötigt wird als bei der VWM. Insbesondere der Einsatz eines OFC bietet aufgrund der großen Bandbreite und der einfacheren und vielseitigeren Anwendbarkeit Vorteile gegenüber der VWM in Laserdioden.

8 Interpolation der Hyperfeinstruktur

Eine der zentralen Fragen, die es im Rahmen dieser Arbeit zu klären galt, war, ob eine präzise Vorhersage der Übergangsfrequenzen des B-X Systems des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls mittels genauer Kenntnis der relevanten Molekülparameter möglich ist. Die erreichbare Genauigkeit hängt dabei von der Entwicklung möglichst präziser Interpolationsformeln zur Vorhersage der Molekülparameter ab. Geeignete Ansätze

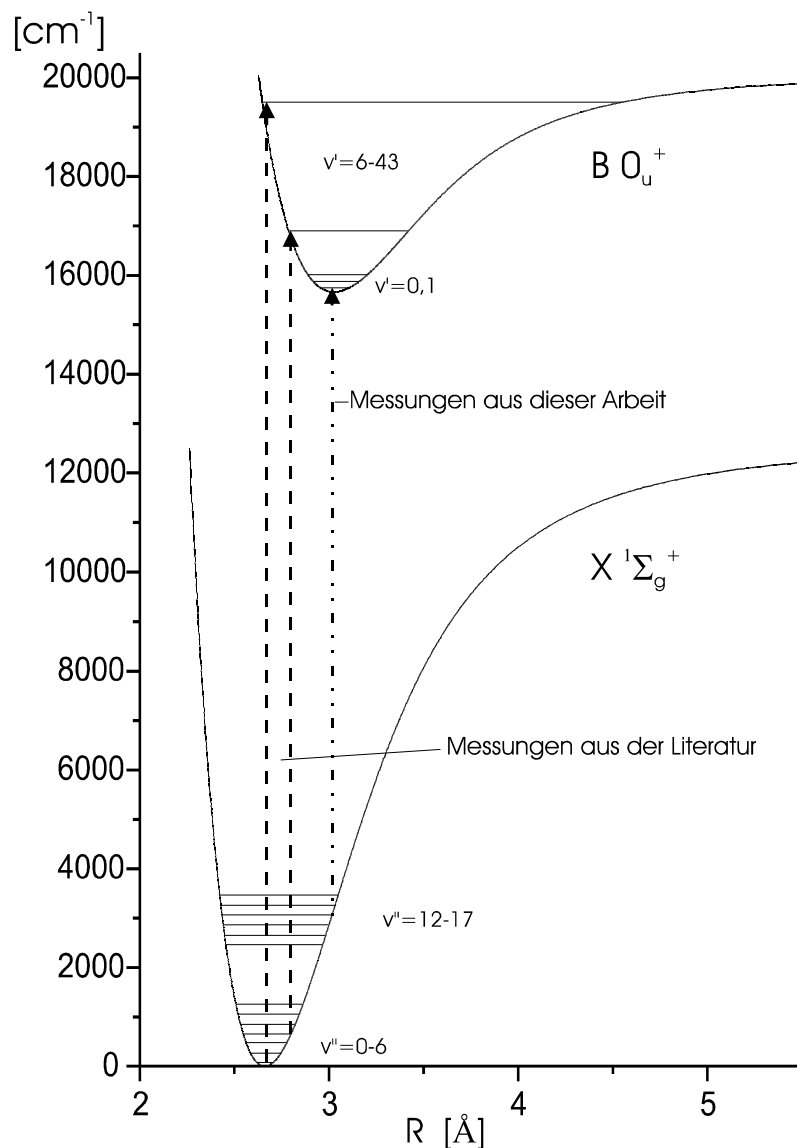


Abb.8.1.: Vereinfachtes Potentialschema des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Übergänge sind durch den strichpunktierten Pfeil, der Bereich der in Literaturdaten zu findenden Übergänge durch die beiden gestrichelten Pfeile markiert.

zur Beschreibung der Rotations- Vibrationsstruktur (Feinstruktur) und der Hyperfeinstruktur sowie der v - und J -Abhängigkeit der Hyperfeinparameter sind in Abschnitt 5 diskutiert worden. In diesem und dem folgenden Kapitel soll die Auswertung der vorhandenen Meßwerte zur Hyperfeinaufspaltung und zur Rotations- Vibrationsstruktur (Differenz- und Absolutfrequenzmessungen) und die Ableitung der Interpolationsformeln vorgestellt werden. Die vorhandenen Meßwerte (Literaturwerte und eigene Meßwerte) sowohl zur Hyperfeinstruktur als auch zur Feinstruktur sind leider sehr inhomogen. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 8.1 ein stark vereinfachtes Potentialschema des B-X Systems. Die präzisen Literaturdaten sowohl zur Fein- als auch zur Hyperfeinstruktur stammen im wesentlichen aus (Absorptions-) Übergängen der bei Zimmertemperatur thermisch hinreichend stark besetzten Vibrationsniveaus $v'' = 0-6$ [z.B.:Bor81, San97, Vel98, Raz96]. Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips werden im B-Zustand hiermit Vibrationsniveaus von etwa $v' = 6$ bis $v' = 43$ erreicht. In der vorliegenden Arbeit hingegen wurden fast ausschließlich Übergänge aus den Vibrationsniveaus $v'' = 12-17$ nach $v' = 0, 1$ untersucht. Da mittels der gemessenen Übergangsfrequenzen prinzipiell nur Differenzen der Energieeigenwerte gemessen werden, sind die hieraus bestimmten Fein- und Hyperfeinstrukturaufspaltungen für B- und X-Zustand zunächst einmal stark korreliert. Diese Korrelation kann nur gebrochen werden, wenn mehrere Übergänge gemessen werden, bei denen ein gemeinsames Niveau entweder im Grund- oder im angeregten Zustand verwendet wird. Unter diesem Aspekt ist die vorliegende Datenstruktur ungünstig, da vor allem im Grundzustand im Bereich $v'' = 7-11$ keine präzisen Daten zur Verfügung stehen, und auch im B-Zustand nur sehr wenige Daten im Bereich $v' = 2-5$ vorhanden sind [Mor89]. Daher war von vornherein nicht klar, ob eine gemeinsame konsistente Beschreibung aller vorhandenen Daten möglich sein würde.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Analyse der Meßdaten läßt sich in drei verschiedene Bereiche unterteilen:

1. Der Bereich von etwa 778 nm bis 816 nm (lokaler Bereich), der die in dieser Arbeit durchgeführten systematischen Messungen einschließt. Hier sollte eine lokale Beschreibung der Molekülstruktur mit hoher Präzision möglich sein.

2. Der Bereich von etwa 515 nm bis 850 nm (globaler Bereich), welcher in Absorption zu detektieren ist, und für welchen sich eine globale Beschreibung der Molekülstruktur finden lassen sollte.
3. Die asymptotischen Bereiche von B-Zustand (500 nm-515 nm, Absorption) und X-Zustand (ab etwa 1,3 μm , Emission) (asymptotische Bereiche). Die Beschreibung der Hyperfein- und der Feinstruktur mittels der vorgestellten Ansätze ist in diesem Bereich sehr schwierig aufgrund der Störungen durch andere elektronische Zustände und die zunehmende Anharmonizität der Potentiale. Untersuchungen in diesen Bereichen insbesondere zur Hyperfeinstruktur [Piq86, Bac80] werden hier trotzdem kurz diskutiert, da in diesen Bereichen die Beiträge durch Kopplung an andere elektronisch Zustände sehr groß werden und man daher etwas über den Ursprung dieser Störungen lernen kann.

Im Hinblick auf die Intention, mittels der Molekülparameter Übergangsfrequenzen des Jodmoleküls zu interpolieren und damit Referenzfrequenzen für einen handhabbaren Frequenzstandard zu gewinnen, ist es sicher sinnvoll, den asymptotischen Bereich bei der Ableitung präziser Interpolationsformeln auszuklammern. Zunächst soll in diesem Kapitel die Hyperfeinstruktur analysiert werden. In Abschnitt 8.1 werden die Auswertung der eigenen Messungen zur HFS beschrieben und daraus analytische Formeln zur Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeiten der HFS-Parameter für diesen lokalen Bereich entwickelt. Eine Übersicht über bisherige Messungen zur Hyperfeinstruktur wird dann in Abschnitt 8.2 gegeben, wobei, soweit möglich, aus Gründen der Konsistenz alle Literaturdaten noch einmal mit unseren Methoden und Fitprogrammen ausgewertet worden sind. In Abschnitt 8.3 wird ein kurzer Überblick über bisher publizierte Interpolationsformeln zur Vorhersage der Hyperfeinparameter gegeben. Eine Erweiterung der Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeit auf den globalen Bereich unter Einbeziehung der Literaturdaten wird in Abschnitt 8.4 diskutiert. Auf die Beschreibung der Rotations- und Vibrationsstruktur wird daraufhin in Kapitel 9 eingegangen.

8.1 Auswertung eigener Meßdaten

Um aus den gemessenen Hyperfeinstrukturaufspaltungen die Hyperfeinparameter nach Gleichung 5.8 bzw. 5.9 zu bestimmen, wurden numerische Anpassrechnungen durchgeführt. Das hierbei verwendete Auswerteprogramm sowie das Auswerteverfahren sind schon im Detail in [Kre95, Bod94] beschrieben worden. Daher sollen an dieser Stelle die wesentlichen Punkte der Auswertung nur noch einmal kurz zusammengefasst werden.

Die Auswertung unterteilt sich in zwei Schritte:

- a) Bestimmung der Linienformparameter unter den experimentellen Bedingungen
- b) Bestimmung der Hyperfeinparameter

8.1.1 Die Bestimmung der Linienformparameter:

Wenn der Frequenzabstand zweier Hyperfeinkomponenten von der Größenordnung der Linienbreite FWHM der Strukturen oder kleiner ist, so kommt es durch Überlagerung zu einer Verschiebung der Maxima der Absorptionsprofile [Glä87, Kre95], und damit auch des (zentralen) Nulldurchgangs der 1f bzw. 3f-Signale in Abhängigkeit von Linienbreite und -profil. Die gemessene Beatfrequenz zweier auf solche Nulldurchgänge stabilisierter Laser entspricht daher nicht exakt der gesuchten Frequenzdifferenz der Hyperfeinkomponenten. Aus diesem Grunde wird bei der Auswertung diese Verschiebung der Nulldurchgänge durch Simulation eines Überlagerungsprofils berechnet und zur Korrektur der gemessenen Frequenzen verwendet. Hierzu werden zunächst die theoretischen Positionen der Hyperfeinkomponenten berechnet und für jede Position wird ein Normprofil der Form

$$F(x) = \frac{1}{1 + a \cdot (x - x_0)^2 + (1 - b - a) \cdot (x - x_0)^4 + b \cdot (x - x_0)^6} \quad (8.1)$$

mit $x = \frac{2\nu}{\text{FWHM}}$ und $x_0 = \frac{2\nu_0}{\text{FWHM}}$

mit der vollen Halbwertsbreite FWHM und der Mittenfrequenz des Profils ν_0 oder - je nach verwendeter Detektionsmethode (vergleiche Kapitel 3) - deren entsprechende

Ableitung gesetzt. Nehmen die Linienformparameter a und b die Werte $a = 1$ und $b = 0$ an, so ergibt sich ein reines Lorentzprofil.

Durch Addition der Profile aller Hyperfeinkomponenten eines Übergangs wird auf diese Weise ein theoretisches Spektrum erzeugt. Die Lage der (zentralen) Nulldurchgänge wird bestimmt und mit der theoretischen Position der entsprechenden Hyperfeinkomponente verglichen. Die Differenzen entsprechen den gesuchten Frequenzverschiebungen und werden daher zur Korrektur der gemessenen Frequenzen benutzt. Diese Frequenzkorrektur wird zu Beginn eines jeden Iterationsschrittes des Auswerteprogrammes durchgeführt. Da die Messungen nicht immer unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden, wurden die zur Erstellung des Normprofils notwendigen Linienformparameter FWHM, a und b für jede Messung separat bestimmt. Hierzu wurde das bei jeder Messung der Hyperfeinstruktur aufgenommen Übersichtsspektrum verwendet (vgl. Abschnitt 7.1.1). Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurde mit Hilfe eines Auswerteprogrammes ein theoretisches Spektrum erzeugt und mit dem experimentellen Spektrum verglichen. Durch Variation der Linienformparameter FWHM, a und b wurden die Differenz zwischen experimentellem und theoretischem Spektrum minimiert und damit die Linienformparameter bestimmt. Da die Linearität der mittels der Eichmarkenspur erzeugten Frequenzachse aufgrund thermischer Drift des FPI und der Nichtlinearität des verwendeten Stromscans des Lasers nicht sehr gut war (s. Abb. 7.2), wurden bei diesem Verfahren jede Gruppe der Hyperfeinstruktur (d.h. ein, drei oder vier Komponenten, vgl. Abb. 5.1) separat gefittet und die so gewonnenen Linienformparameter über alle sechs Gruppen eines Übergangs gemittelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Hyperfeinstruktur von insgesamt 47 rovibronischen Übergängen (inklusive der 13 schon in [Kre95, Bod94] behandelten) untersucht. Die Ergebnisse der Auswertungen der experimentellen Linienformparameter für diese Übergänge sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt. Mit typischen experimentellen Parametern von 6 MHz Modulationshub (= 3 MHz Modulationsamplitude) und einer Seitenarmtemperatur von 293 K ergaben sich Linienbreiten FWHM von 3,8(3) MHz für die Zellen 3 und 5 und von 5,0(6) für die Zellen 1,2 und 4. Die Unterschiede sind vermutlich auf verschiedene Restgasanteile in den Zellen zurückzuführen (vgl. Kapitel 4). Da mit

Übergang	Zelle	T _{SA} [K]	Δv_{mod} [MHz]	FWHM [MHz]	a	b	Nr.:
R(240) 0-12	5	300.2	8	7,5(7)	0,73(1)	0.00	1
P(243) 0-12	1/2	293.2	6	5,8(2)	0,76(1)	0.00	2
P(164) 0-13	4	300.2	6	5,9(3)	0,80(2)	0.00	3
R(188) 0-13	2	293.2	6	5,9(5)	0,77(1)	0.00	4
P(1) 0-14	5	300.2	8	7,5(7)	0,73(1)	0.00	5
R(16) 0-14	5	293.2	8	3,9(5)	0,74(2)	0.00	6
R(18) 0-14	1/2	293.2	6	5,0(7)	0,78(2)	0.00	7
P(19) 0-14	3	293.2	6	4,0(3)	0,76(1)	0.00	8
P(31) 0-14	3	293.2	6	3,8(2)	0,77(1)	0.00	9
R(56) 0-14	4	293.2	6	5,0(2)	0,76(1)	0.00	10
P(70) 0-14	2	293.2	6	5,0(7)	0,78(2)	0.00	11
R(78) 0-14	1	298.2	6	6,6(1)	0,77(1)	0.00	12
P(87) 0-14	5	293.2	6	3,9(5)	0,78(1)	0.00	13
R(96) 0-14	5	293.2	6	3,3(5)	0,77(1)	0.00	14
P(166) 0-14	1/2	293.2	6	4,5(4)	0,79(16)	0.00	16
R(174) 0-14	1/2	293.2	6	4,1(2)	0,79(1)	0.00	17
R(205) 0-14	1/2	298.2	10	6,3(1)	0,69(1)	0,06(2)	18
R(138) 1-14	1/2	293.2	6	5,0(7)	0,78(2)	0.00	19
P(148) 1-14	1/2	293.2	6	5,0(7)	0,78(2)	0.00	20
P(228) 1-14	1/2	293.2	6	5,0(7)	0,78(2)	0.00	21
R(0) 0-15	1/2	299.3	9	7,1(1,0)	0,69(4)	0,07(5)	22
P(1) 0-15	1/2	299.3	9	6,2(1,0)	0,75(4)	0,01(1)	23
P(7) 0-15	1/2	300.1	8	5,3(1,0)	0,77(4)	0,02(1)	24
R(8) 0-15	1/2	299.3	9	7,1(1,0)	0,69(4)	0,07(5)	25
R(9) 0-15	1/2	298.6	9	5,6(1,0)	0,74(4)	0.00	26
R(10) 0-15	1/2	299.3	9	6,2(1,0)	0,75(4)	0,01(1)	27
R(16) 0-15	1/2	300.1	8	6,3(6)	0,72(3)	0,03(2)	28
R(19) 0-15	1/2	293.2	6	4,5(4)	0,79(16)	0.00	29
R(39) 0-15	1/2	300.1	6	5,0(5)	0,77(2)	0.00	30
P(61) 0-15	1/2	298.7	5	5,2(5)	0,81(2)	0.00	31
P(79) 0-15	1/2	298.7	5	5,2(5)	0,81(2)	0.00	32
R(92) 0-15	1/2	298.6	5	4,9(5)	0,81(2)	0.00	33
P(94) 0-15	1/2	293.6	5	4,1(5)	0,82(2)	0.00	34
R(96) 0-15	1/2	293.2	6	4,4(4)	0,79(2)	0.00	35
R(99) 0-15	1/2	298.6	6	5,1(5)	0,78(2)	0.00	36
P(104) 0-15	1/2	298.2	6	6,1(2)	0,78(1)	0.00	37
P(105) 0-15	1/2	298.2	6	6,1(2)	0,78(1)	0.00	38
R(113) 0-15	1/2	298.2	6	6,1(2)	0,78(2)	0.00	39
P(239) 0-15	3/5	298.2	6	6,1(4)	0,77(1)	0.00	40
R(117) 2-15	2	293.2	6	5,9(5)	0,77(1)	0.00	41
P(172) 0-16	3/5	298.2	6	6,1(4)	0,77(1)	0.00	42
R(180) 0-16	3	298.2	6	5,5(3)	0,77(1)	0.00	43
P(43) 3-16	1/2	293.2	6	5,8(3)	0,76(1)	0.00	44
P(34) 0-17	3/5	298.2	6	6,1(4)	0,77(1)	0.00	45
R(42) 0-17	3	298.2	6	5,5(4)	0,77(1)	0.00	46
R(44) 0-17	5	298.2	6	6,1(4)	0,77(1)	0.00	47

Tabelle 8.1: Exp. Parameter für die Messungen der Hyperfeinstruktur aller untersuchten rovibronischen Übergänge. T_{SA}: Temperatur des Seitenarms der Jodzelle [K]; Δv_{mod} : Modulationshub der Laserfrequenz; FWHM: Halbwertsbreite; a,b: Linienformparameter (s. Gleichung 8.1)

der Seitenarmtemperatur auch der Joddampfdruck zunimmt, ergeben sich für Seitenarmtemperaturen von 298 K Linienbreiten von 6,0(5) MHz und für 300 K von 7,0(5) MHz. Für Modulationshöbe < 8 MHz ist eine Korrektur der Linienform durch den Parameter a ausreichend, welcher bei Modulationshöben von 6 MHz bzw. 8 MHz Werte von 0,78(2) bzw. 0,73(2) annimmt. Der Korrekturparameter b ist nur für sehr große Modulationshöhe von 8 bis 10 MHz erforderlich und nimmt dann Werte $\leq 0,07$ an. Wie schon in Kapitel 4 erwähnt, wurden die Zellen 3 und 4 typisch bei einer Zelltemperatur von 673 K und die Zellen 1,2 und 5 bei 873 K betrieben. Eine Abhängigkeit der Linienformparameter von der Zelltemperatur wurde nicht beobachtet.

8.1.2 Bestimmung der Hyperfeinparameter und lokaler Interpolationsformeln

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung eines rovibronischen Übergangs wird unter Verwendung des effektiven Hamiltonoperators Gleichung 5.6 bzw. 5.7 berechnet, wobei die entsprechenden Matrixelemente (Gleichung 5.8) jeweils einmal für den Grund- und für den B-Zustand bestimmt werden. Im Auswertprogramm werden die so berechneten Hyperfeinfrequenzen mit den gemessenen Hyperfeinfrequenzen nach Kapitel 7.1.1 verglichen. Die Anpassung der Hyperfeinstrukturen erfolgt durch Variation der Hyperfeinparameter (nach Tabelle 5.1) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. In jedem Durchgang werden die Frequenzkorrekturen nach dem oben beschriebenen Verfahren neu bestimmt und zur Korrektur der gemessenen Hyperfeinfrequenzen verwendet. Die Linienformparameter werden hierbei konstant gehalten. Da für Linien mit Drehimpulsen $J'' \gtrsim 10$ nur Übergänge mit $\Delta F = \Delta J$ meßbar sind (vgl. Kapitel 5.1.3 und 8.1.2), können bei der Auswertung dieser Linien nur die Differenzen der Hyperfeinparameter (Gleichung 5.9) signifikant bestimmt werden [Kre94]. Daher wurden die Grundzustandsparameter eqQ^x , C^x , δ^x und d^x auf plausible Werte gesetzt (s. unten) und während des Fits konstant gehalten, so daß nur die Parameter des B-Zustandes angepaßt wurden. Tatsächlich entspricht dieses jedoch einer Anpassung der Differenzen der Hyperfeinparameter (Gleichung 5.9). Kremser hat in seiner Arbeit geprüft, welche Parameter sich bei für diesen Bereich typischen experimentellen Parametern (Signal-zu-Rauschverhältnis, Standardabweichungen der Beatmessungen) signifikant bestimmen lassen. Danach sollten sich erst für

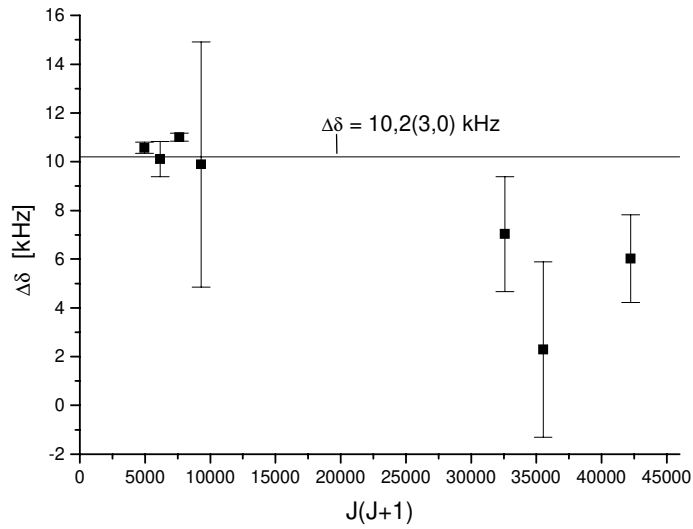
Übergänge mit $J \geq 16$ alle vier Hyperfeinparameter sinnvoll anpassen lassen. Da im Rahmen dieser Arbeit (mit Ausnahme des Überganges P(1) 0-14) nur Linien mit $J \geq 16$ gemessen wurden, konnten daher prinzipiell jeweils alle vier Differenzen der Hyperfeinparameter gefittet werden. Es wurde jedoch nicht bei allen untersuchten Übergängen die gesamte Hyperfeinstruktur vermessen, da bei einigen Messungen die Zielsetzung eine andere war (z.B.: Messung von Absolutfrequenzen oder Feinstrukturabständen) und schon hinreichend Daten zur Hyperfeinstruktur der betreffenden Bande zur Verfügung standen. Daher waren bei einigen Linien nur einige wenige Frequenzdifferenzen bekannt, so daß bei der Auswertung dieser Linien entweder nur $\Delta_{eq}Q$ allein oder $\Delta_{eq}Q$ und ΔC bestimmt werden konnten. Außerdem ist der Einfluß eines Hyperfeinparameters auf verschiedene Hyperfeinkomponenten unterschiedlich. So ist die energetische Lage der $F - J = 0$ -Komponenten nahezu unabhängig vom Wert des C-Parameters (s. Abschnitt 8.2). Ob ein Parameter aus den Meßdaten bestimmt werden kann, ergibt sich daher auch aus der Zahl und der Art der gemessenen Komponenten. In Tabelle 8.3 sind die Hyperfeinparameter aller im Rahmen dieses Projektes gemessenen Übergänge einschließlich der schon in [Kre95, Bod94] diskutierten Ergebnisse dargestellt. Für vier der betrachteten Übergänge sind nur zwei Hyperfeinkomponenten gemessen worden. Aus diesen Messungen konnte daher nur $\Delta_{eq}Q$ bestimmt werden. Da diese Werte keine statistische Absicherung haben, wurden sie nur als Test der allgemeinen Tendenz $\Delta_{eq}Q = \Delta_{eq}Q(v,J)$ verwendet. Bei fünf Übergängen wurden jeweils drei Komponenten gemessen, so daß hier jeweils ein Parameter (in der Regel $\Delta_{eq}Q$) signifikant bestimmt werden konnte. Nur für den Übergang R(139) 1 -14 wurde ΔC bestimmt, da die gemessenen Komponenten a_{12} , a_{13} und a_{14} sich besser zur Anpassung von ΔC eignen und für $\Delta_{eq}Q$ der Wert der benachbarten R(138) 1-14 in guter Näherung übernommen werden konnte. (Entsprechend wurde in einem zweiten Fit der Linie R(138) der ΔC -Werte der R(139) eingesetzt und konstant gehalten). Für den Übergang P(31) 0-14 konnten bei vier gemessenen Komponenten ΔC und $\Delta_{eq}Q$ bestimmt werden. Bei allen übrigen Linien (mit Ausnahme der P(1) 0-14, s.u.) wurden in einer ersten Auswertung jeweils auch die Spin-Spin-Parameter $\Delta\delta$ und Δd angepaßt.

a) Quantenzahlabhängigkeit der Spin-Spin-Parameter d und δ :

In [Kre95, Bod94] sind ausschließlich Übergänge der 0 -15 Bande untersucht worden. Die Parameter $\Delta\delta$ und Δd der Spin-Spin Wechselwirkung zeigten keine Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J . Als Mittelwerte ergaben sich $\Delta\delta = 10,4(5)$ kHz und $\Delta d = -4,4(6)$ kHz. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten für fünf Übergänge der 0-14 Bande sowie für die Übergänge R(180) 0-16 und R(188) 0 - 13 jeweils $\Delta\delta$ und Δd signifikant bestimmt werden. Nach den Ausführungen in Abschnitt 5.1.2 und der Diskussion im folgenden Abschnitt läßt sich die Abhängigkeit der Spin-Spin-Parameter des Grundzustandes von v'' für niedrige Vibrationsniveaus $v'' < 20$ vernachlässigen. Da alle Übergänge in dasselbe Vibrationsniveau $v' = 0$ des B-Zustandes führen, sollten die Messungen in Betrag und J -Abhängigkeit mit den Messungen der 0-15 Bande übereinstimmen. Die Ergebnisse der neuen Messungen sind in Abbildung 8.2.a) bzw. b). über dem Wert von $J' \cdot (J'+1)$ aufgetragen. Für den Parameter Δd (Abb.8.2.b) ist hier keine J -Abhängigkeit zu erkennen, während die Werte von $\Delta\delta$ mit $J' \cdot (J'+1)$ scheinbar kleiner werden. Die drei Messwerte mit großem J' stammen jedoch entweder von teilweise überlagerten Linien (R(180) 0-16, R(188) 0-13) oder von relativ schwachen Übergängen (R(188) 0-13, R(205) 0-14). Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit dieser Werte und der Tatsachen, daß eine mögliche J -Abhängigkeit des Parameters $\Delta\delta$ auch für den Parameter Δd zu beobachten sein müßte und daß für die 0 -15 Bande im Intervall $0 \leq J'' < 100$ für beide Parameter keine J -Abhängigkeit beobachtet wurde, war aus dem in Abbildung 8.2.a) gezeigten Verlauf eine mögliche J -Abhängigkeit des $\Delta\delta$ -Parameters nicht signifikant zu bestimmen. Als gewichtete Mittelwerte ergeben sich $\Delta\delta = 10,2(30)$ kHz und $\Delta d = -4,25(47)$ kHz in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der 0-15 Bande. Als Mittelwerte aller Messungen der Banden 0- v_x ($v_x = 13-16$) ergeben sich:

$$\Delta\delta = 10,3(30) \text{ kHz}, \quad \Delta d = -4,3(5) \text{ kHz} \quad (8.2)$$

a)



b)

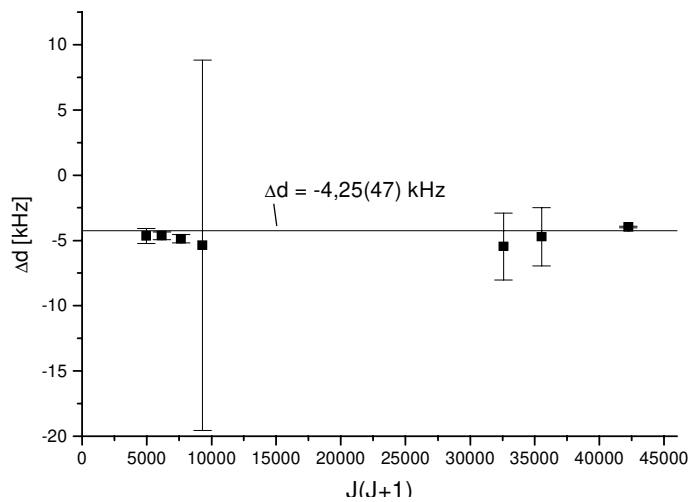


Abbildung 8.2: Meßwerte der Parameter $\Delta\delta$ und Δd aufgetragen über dem Wert von $J'' \cdot (J'' + 1)$

Bei der Auswertung der Linien, bei denen aufgrund einer zu geringen Anzahl gemessener Komponenten oder aufgrund eines zu schlechten Signal-zu-Rauschverhältnisses eine Anpassung der Spin-Spin-Parameter nicht sinnvoll war, wurden in den Anpaßrechnungen obige Mittelwerte für $\Delta\delta$ und Δd eingesetzt und konstant gehalten.

b) Quantenzahlabhängigkeit der Spin-Rotationsparameter C:

Wie bei den Parametern δ und d sollte (s. Abschnitt 5.1.2) für die hier betrachteten tiefliegenden Vibrationsniveaus $v'' > 18$ auch für den Spin-Rotationsparameter C die Quantenzahlabhängigkeit von C^X sehr viel kleiner sein als von C^B , da der energetische Abstand zu den nächstmöglichen elektronischen Störniveaus sehr viel größer ist als im Bereich des B-Zustandes (s. Abbildung 8.7). Tatsächlich ist der von Yokozeki und Muentner [YoM80] für $v'' = 0$ gemessene Wert $C^X_{v''=0} = 3,162$ kHz um eine Größenordnung kleiner als der entsprechende Wert $C^B_{v''=0}$. Daher wurde in einer ersten Auswertung für C^X der Wert von Yokozeki und Muentner eingesetzt und konstant gehalten und C^B im Fit variiert. In [Kre95, Bod94] wurde im Bereich der 0-15 Bande bis $J' = 100$ ein linearer Anstieg von C^B mit $J'(J'+1)$ gefunden. In Abbildung 8.3 sind die Ergebnisse für alle untersuchten Übergänge über dem Wert von $J' \cdot (J'+1)$ aufgetragen. Für die 0-15 Bande sind

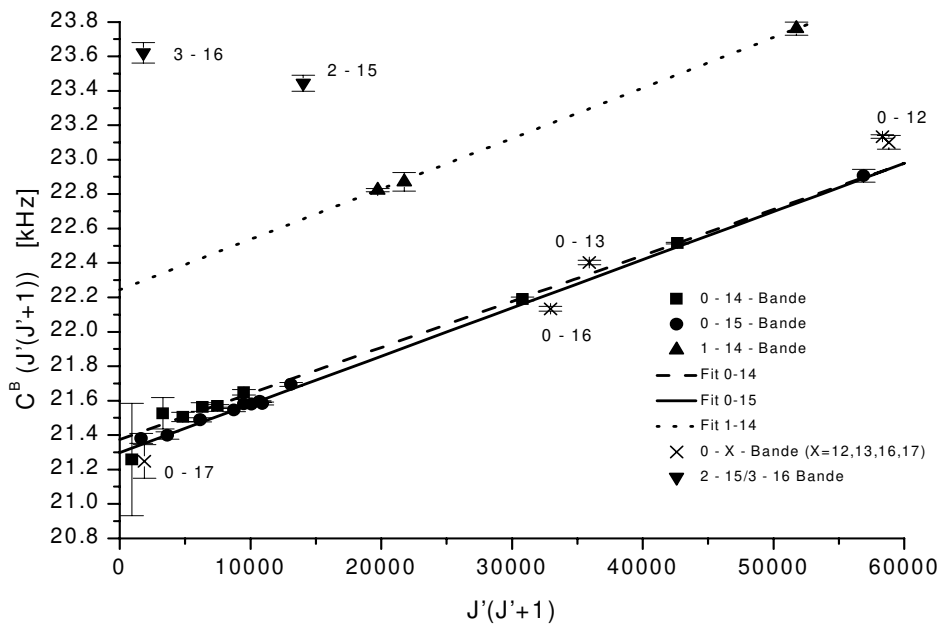


Abbildung 8.3: unkorrigierte Meßwerte für C^B in Abhängigkeit von $J'(J'+1)$ für verschiedene Vibrationsbanden. Erläuterungen siehe Text

Meßwerte im Bereich von $J' = 97$ bis 238 hinzugekommen. Auch hier bestätigt sich der lineare Zusammenhang. Nach dem oben gesagten sollten alle Meßwerte für C^B der Banden v_X-0 ($v_X = 12-17$) auf einer Geraden liegen. Tatsächlich zeigen die

Meßwerte der 0-14 Bande einen nahezu identischen Verlauf. Die lineare Approximation der 0-14 Bande liegt jedoch im Mittel um etwa 50 Hz höher als die der 0-15 Bande. Für die Banden 0-12, 0-13, 0-16 und 0-17 gibt es jeweils nur ein oder zwei Meßwerte, so daß für diese Banden die J-Abhängigkeit nicht angepaßt werden kann. Es fällt jedoch auf, daß die Meßwerte der 0-17 und 0-16 Banden jeweils unterhalb der Geraden der 0-15 Bande und die Meßwerte der 0 - 12 und 0 - 13 Banden jeweils oberhalb der Geraden der 0-14 Bande liegen. Offensichtlich nehmen die C^B -Werte scheinbar mit abnehmendem v'' um jeweils einige zehn Hz pro Vibrationsquant zu, was nur auf eine Variation des C^X -Parameters mit v'' zurückzuführen ist. Um die Größe dieser Verschiebung zu ermitteln, wurde zunächst eine Gerade mit mittlerer Steigung und mittlerem Achsenabschnitt der beiden Ausgleichsgeraden der 0-14 und 0-15 Banden in Abbildung 8.2 und damit eine „mittlere Ausgleichsgerade“ gebildet, welche nur als Rechengröße diente. Dann wurde für jeden Meßpunkt der Abstand zu dieser Geraden ermittelt und jeweils die Mittelwerte aller Abstände einer Bande gebildet. Aus der Streuung dieser Abstände konnte wenigstens für die 0-14 und 0-15 Bande ein Fehler (1σ) abgeschätzt werden. So ergab sich z. B. für die 0-14 Bande ein mittlerer Abstand von 23,2(55,2) Hz und für die 0-15 Bande ein mittlerer Abstand von -22,9(25,6) Hz, woraus sich für die Differenz $C^X(v''=14)-C^X(v''=15) = 46,1$ Hz ergibt.

Da für die übrigen Banden nur jeweils ein oder zwei Meßwerte zur Verfügung standen, wurde hier der Fehler pauschal zu 60 Hz abgeschätzt. Aus der Tendenz läßt sich ersehen, daß die Werte der C^X -Parameter der hier untersuchten Vibrationsniveaus größer sein müssen als der bekannte Wert für $v'' = 0$. Prinzipiell ließe sich aus dem Verlauf der nach obigem Verfahren bestimmten Differenzen der Verlauf des C^X -Parameters bis nach $v'' = 0$ extrapolieren und mit dem bekannten Wert für $C^X(v''=0)$ auch Absolutwerte für $C^X(v''=12, \dots, 17)$ bestimmen. In Anbetracht der Ungenauigkeiten dieser Differenzwerte wäre dieses Verfahren jedoch nicht sehr zuverlässig. Stattdessen wurden die Absolutwerte aus einer globaleren Betrachtung des Verlaufs von $C^X(v'')$ bestimmt, welche in Abschnitt 8.1.3 diskutiert wird. Als Absolutwerte für $C^X(v''=12, \dots, 17)$ ergeben sich daraus:

v'' :	0	12	13	14	15	16	17
$C^X(v'')$ [kHz]:	3.162	3.467	3.525	3.587	3.654	3.725	3.801

Tabelle 8.2: Absolutwerte für C^X . Die Differenzen wurden aus den scheinbaren Verschiebungen von C^B in Abbildung 8.3 gewonnen. Die Absolutwerte wurden aus der Diskussion in Abschnitt 8.4 gewonnen.

In einem zweiten Auswertungsschritt der Hyperfeinstrukturen der Banden 0-12 bis 0-17 wurden diese Werte für C^X jeweils vorgegeben und konstant gehalten. Die sich hieraus ergebenden Werte für C^B sind in Abbildung 8.4 über $J'(J'+1)$ aufgetragen.

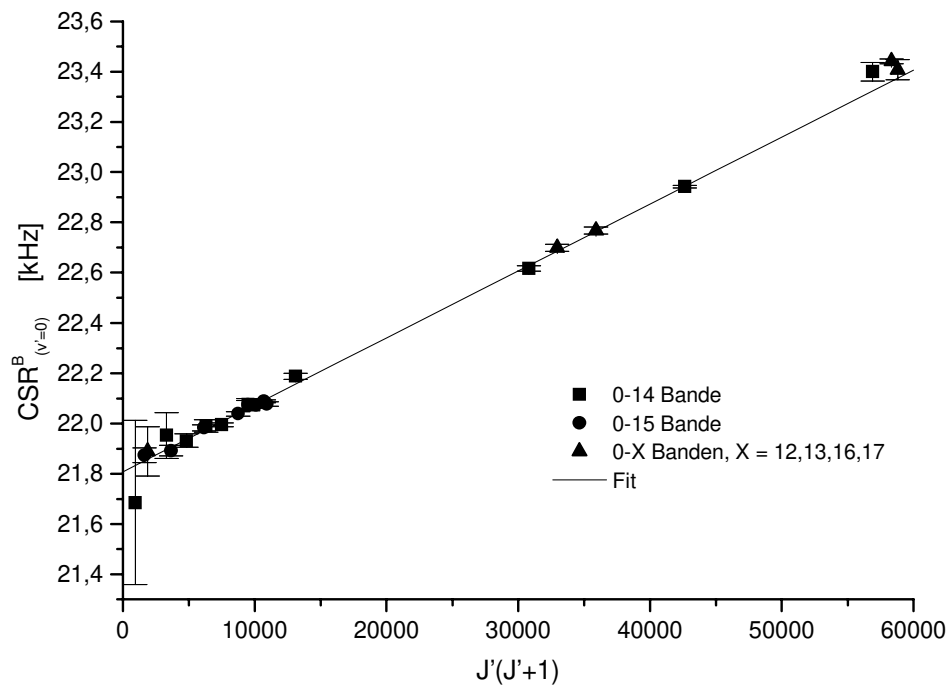


Abbildung 8.4: Spin-Rotationsparameter $C^B(J'(J'+1))$ der Banden 0 - 12 bis 0 - 17 berechnet mit den korrigierten Werten für C^X . Die Messungen lassen sich alle durch einen gemeinsamen linearen Fit beschreiben.

Tatsächlich lassen sich nun alle Werte für $C^B_{v=0}$ durch eine gemeinsame Ausgleichsgerade beschreiben:

$$C^B_{v=0} = 21,808(10) + 2,663(31) \cdot 10^{-5} \cdot J' \cdot (J' + 1) \quad [\text{kHz}] \quad (8.3)$$

Ein Vergleich mit dem in [Kre95] für die 0-15 Bande gefundene Zusammenhang (Gleichung 8.1.a) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Steigungen beider

$$C^B_{v'=0} = 21,335(35) + 2,42(39) \cdot 10^{-5} \cdot J' \cdot (J' + 1) \quad [\text{kHz}] \quad (8.3.a)$$

Geraden. Die Differenz der Achsenabschnitte von 473(36) Hz resultiert aus der vorgenommenen Verschiebung von $C^X_{v''=15}$ von 493(26) Hz. Auch hier ist die Übereinstimmung sehr gut. In Abbildung 8.3 sind zusätzlich zu den Werten der C^B - Parameter der Banden 0 - 12 bis 0 - 17 noch drei Ergebnisse der 1 - 14 Bande sowie jeweils ein Ergebnis aus der 2 - 15 bzw. 3 - 16 Bande eingezeichnet. Der Verlauf von C^B der 1 - 14 Bande folgt ebenfalls einer Geraden, welche im Rahmen der Fehler parallel zum Verlauf der 0-14 bzw. 0-15 Banden ist. Diese Gerade ist jedoch gegenüber der 0 - 14 Bande um 870(50) Hz zu größeren Werten hin verschoben. Der Wert für C^B der Linie R(117) 2-15 ist um 1,77(5) kHz größer als der mittels der Ausgleichsgeraden der 0 - 15 Bande ermittelte Wert für $J' = 118$. Das Ergebnis für C^B des Übergangs P(43) 3 - 16 muß mit dem Wert für $J' = 42$ der 0 - 16 Bande verglichen werden. Um diesen Wert zu bestimmen, wurde die Ausgleichsgerade der 0 - 15 Bande benutzt um $C^B(J'=42)_{v''=15}$ zu bestimmen und das Ergebnis dann um die Differenz $C^X_{v''=16} - C^X_{v''=15} = 72$ Hz korrigiert. Die Differenz zwischen dem so ermittelten Wert der 0-16 Bande und dem Wert der Linie P(43) 3 - 16 beträgt 2,35(10) kHz. Insgesamt folgt hieraus, daß der Parameter C^B im Bereich von $v' = 0$ bis $v' = 3$ im Mittel um 850 Hz pro Vibrationsquant zunimmt. Dieses Ergebnis ist für Betrachtungen in Abschnitt 8.4 von Interesse. Es muß an dieser Stelle noch bemerkt werden, daß in der in Abbildung 8.4 bzw. Gleichung 8.3 wiedergegebenen J-Abhängigkeit für C^B auch noch eine mögliche J-Abhängigkeit des C^X -Parameters enthalten sein kann, welche jedoch, wie bereits erläutert, sehr viel kleiner sein sollte als die J-Abhängigkeit von C^B und daher vernachlässigt worden ist. Die Tatsache, daß die Zunahme von C^B mit v' die Zunahme von C^X mit v'' um mehr als eine Größenordnung übersteigt, kann als weitere Rechtfertigung dieses Vorgehens dienen.

Als physikalische Ursachen für die hier beobachtete lineare Zunahme von C^B mit $J'(J'+1)$ innerhalb einer Bande kommen nach Kapitel 5.1.2 drei Möglichkeiten in Frage: Eine mögliche Variation des magnetischen Dipolmomentes mit dem Kernabstand ist als Ursache vermutlich auszuschließen. So können nach Gleichung 5.10 noch eine Rotationsabhängigkeit des Franck-Condon-Integrals im Zähler oder der Energiedifferenz im Nenner verantwortlich sein. Der Beitrag durch den Energienenner läßt sich auf folgende Weise abschätzen:

$\Delta E_{v'v}^J = E(p,J) - E(v',J')$, wobei $E(v',J') = E_{v'} + F_{v',J'}$ und $E(p,J) = E_p + F_{p,J}$. $E_{v'}$ und E_p sind jeweils die Summe aus Termenergie T^{el} und Vibrationsenergie G_v des B-Zustandes bzw. des Störzustandes p . $F_{v',J'} = B_{v'}(J'(J'+1))$ und $F_{p,J} \approx B_{p,v}(J'(J'+1))$ sind die entsprechenden Rotationsenergien. Zur Vereinfachung wird nur ein möglicher Störzustand mit einem Vibrationsniveau (bzw. im Falle eines repulsiven Störzustandes einer kinetischen Energie) betrachtet, wodurch die Summen in Gleichung 5.10 entfallen. Damit ergibt sich näherungsweise:

$$C \approx \frac{\beta}{E_p - E_{v'} - (F_{v',J'} - F_{p,J})} \quad (8.4)$$

Der Parameter β ist in Gleichung 5.11 eingeführt worden und soll für diese Abschätzung als konstant angenommen werden. Nach obigen Ergebnissen ändert sich der Parameter $C^B(v',J')$ zwischen $v' = 0$ und $v' = 1$ um etwa 1 kHz, was einer Änderung des Energienenners von etwa 125 cm^{-1} entspricht. Der Abbildung 8.4 ist zu entnehmen, daß sich $C^B(v',J')$ innerhalb einer Bande etwa für $J' = 190$ ebenfalls gegenüber dem Wert bei $J' = 0$ um 1 kHz erhöht hat. Wenn der Energienenner in Gleichung 8.3 dafür verantwortlich ist, so muß die Differenz der Rotationsenergien des B-Zustandes und des betrachteten Störzustandes für $J' = 190$ ebenfalls etwa 125 cm^{-1} betragen:

$$125 \text{ cm}^{-1} \approx \Delta F \approx (B_{v'} - B_{p,v}) \cdot 190^2 \Rightarrow B_{v'} - B_{p,v} \approx 0,35 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

Da dieser Wert für die Differenz der Rotationskonstanten durchaus realistisch ist, könnte dieses eine mögliche Ursache der beobachteten Rotationsabhängigkeit sein.

Da die Differenz $E_p - E_{v'}$ innerhalb einer Bande konstant ist, läßt sich Gleichung 8.3 wegen $E_{v'} - E_p \gg F_{p,J} - F_{v',J'}$ umformen zu

$$C^B = \frac{\beta}{(E_{v'} - E_p) \cdot \left[1 - \frac{F_{p,J} - F_{v',J'}}{E_{v'} - E_p} \right]} = \frac{\beta'}{1 - \frac{F_{p,J} - F_{v',J'}}{E_{v'} - E_p}} .$$

$$\approx \beta' \cdot \left[1 + \frac{1}{E_{v'} - E_p} \cdot \Delta F \right] = \beta' + \beta'' \cdot J'(J' + 1)$$

Hier bei ist $\beta' = \frac{\beta}{E_{v'} - E_p}$ und $\beta'' = \frac{\beta \cdot (B_{v'} - B_{p,v})}{(E_{v'} - E_p)^2}$. Der lineare Zusammenhang zwischen C^B und $J'(J'+1)$ ist in dieser Näherung also auch gegeben.

Nach Kapitel 5.1.2 kann eine J - Anhängigkeit von C^B auch durch die Variation des Franck-Condon-Integrals in Gleichung 5.10 verursacht werden. In Abschnitt 8.4 wird diskutiert, welche 1u Zustände an den B-Zustand koppeln und damit für die effektive Spin-Rotationswechselwirkung verantwortlich sind. Ein kleiner Beitrag wird möglicherweise durch den für die Prädissoziation des B-Zustandes verantwortlichen [Vig81, Mar88] 1u Zustand der elektronischen Konfiguration 2431 [Mul70] induziert. Von Vigue et al. [Vig81] wurde die J-Abhängigkeit der Franck-Condon-Dichte FCD zwischen diesem 1u Zustand und dem B-Zustand berechnet und durch eine Reihenentwicklung nach Potenzen von $J(J+1)$ beschrieben (Gleichung 6 in [Vig81]):

$$FCD(v,J) = FCD(v,0) + P(v) \cdot J(J+1) + Q(v) \cdot (J(J+1))^2 + \dots$$

Eine Entwicklung bis zur 2. Potenz von $J(J+1)$ erwies sich hierbei als ausreichend. Für $v' = 0$ kann man aus [Vig81] für die Entwicklungskoeffizienten die Werte $P(v'=0) = -0,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ und $Q(v'=0) = 0$ entnehmen, so daß auch hier ein linearer Zusammenhang zwischen FCD und $J(J+1)$ besteht. Insgesamt kann die beobachtete J - Abhängigkeit des Parameters C^B sowohl durch unterschiedliche Rotationsenergien von B-Zustand und Störzustand als auch durch eine J-abhängige Franck-Condon-Dichte erklärt werden.

c) Bestimmung von eqQ^X ($v''=14$):

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als einziger Übergang mit niedriger Rotationsquantenzahl J die $P(1) 0-14$ untersucht (vgl. Kapitel 7.1.1, Abb.7.2 und Tabelle 8.3). Da die HFS dieser Linie praktisch allein durch den Grundzustand gegeben wird, ist eine Bestimmung der Hyperfeinparameter des Grundzustandes möglich. Nach den Untersuchungen von Kremser [Kre95] ist jedoch eine Anpassung von C^X , δ^X und d^X aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses dieser Linie nicht sinnvoll. Außerdem waren bei der Messung der $P(1) 0 - 14$ von den 9 gemessenen Hyperfeinkomponenten nur vier Komponenten nicht überlagerten Strukturen zuzuordnen (s. Abbildung 7.2). Daher wurde bei der Anpaßrechnung der Linie $P(1) 0 - 14$ nur der Parameter eqQ^X bestimmt. Der Parameter C^X wurden nach Tabelle 8.2 auf 3,59 kHz und δ^X und d^X wurden auf die Werte von Yokozeki et al. [YoM80] für $v'' = 0$ gesetzt und konstant gehalten. Es ergibt sich dabei ein Wert von $eqQ^X(v''=14) = -2450,45(11)$ MHz. Für $v''=15$ wurde in [Kre95, Bod94] ein Wert von $eqQ^X(v''=15) = -2449,70(40)$ MHz gefunden. Aufgrund der größeren Genauigkeit bei der Messung der $P(1) 0 - 14$ konnte der Parameter eqQ^X für $v'' = 14$ also um nahezu einen Faktor 4 genauer bestimmt werden als für $v'' = 15$ und ist damit nach dem Wert von Yokozeki und Muentter für $v'' = 0$ der genaueste bisher gemessene Wert des eqQ^X -Parameters für $^{127}\text{I}_2$ (vergl. Anhang A1).

d) Abschließende Bestimmung der Hyperfeinparameter:

Abschließend wurden für alle Übergänge noch einmal Anpaßrechnungen durchgeführt unter Verwendung der bisherigen Ergebnisse:

Die Spin-Spin-Parameter wurden auf die Werte $\delta^B = 13,86$ kHz, $d^B = -2,67$ kHz, $\delta^X = 3,66$ kHz und $d^X = 1,58$ kHz gesetzt und konstant gehalten, wobei die Grundzustandswerte den von Yokozeki und Muentter für $v'' = 0$ gemessenen entsprechen und die Werte für den B-Zustand sich aus den oben abgeleiteten Mittelwerten für $\Delta\delta$ und Δd errechnen. Für C^X wurden jeweils die Werte nach Tabelle 8.2 als Konstanten eingesetzt, während C^B in der Regel angepaßt wurde. Nur für Übergänge mit $J < 20$ oder für Übergänge, bei denen weniger als vier Komponenten gemessen wurden,

wurden für C^B nach Gleichung 8.3 extrapolierte Werte eingesetzt und konstant gehalten. Für die Banden $v'-14$ wurde für eqQ^X der mittels der Auswertung der Linie P(1) 0-14 bestimmte Wert von -2450,45 MHz und für die Banden $v'-15$ entsprechend -2449,70 MHz als Konstanten eingesetzt. Für die übrigen Banden wurde der eqQ^X -Wert mittels der Differenz der Meßwerte für $v'' = 14$ und $v'' = 15$ extrapoliert:

$$eqQ^X_{v''=13} = -2451,20 \text{ MHz}$$

$$eqQ^X_{v''=12} = -2451,95 \text{ MHz}$$

$$eqQ^X_{v''=16} = -2448,95 \text{ MHz}$$

$$eqQ^X_{v''=17} = -2448,20 \text{ MHz}$$

Diese Werte wurden jeweils entsprechend dem Übergang für eqQ^X eingesetzt und konstant gehalten (vgl. auch Abbildung 8.20).

Die Ergebnisse dieser abschließenden Anpaßrechnungen sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt, wobei für alle Übergänge mit Ausnahme der beiden untersuchten P(1) Linien und der R(0) 0-15 Linie die Differenzen der Hyperfeinparameter nach Gleichung 5.9 angegeben sind, da diese letztlich die beobachtete Hyperfeinaufspaltung des optischen Übergangs bewirken. Die im Fit konstant gehaltenen Parameter sind mit einem Stern gekennzeichnet. Zusätzlich ist jeweils noch die Zahl der gemessenen Hyperfeinkomponenten und die 1σ Standardabweichung des Fits angegeben. Für die älteren Messungen in der 0-15 wurde geprüft, daß die gegenüber den Auswertungen in [Kre95, Bod94] leicht veränderten Ausgangsparameter die Fitergebnisse für ΔeqQ und ΔC praktisch nicht verändern. Diese Übergänge mußten daher nicht neu ausgewertet werden.

Übergang	ΔeqQ [MHz]	ΔC [kHz]	$\Delta\delta$ [kHz]	Δd [kHz]	gem. Komp.	Std.[kHz]
R(240) 0-12	1 960,696(32)	19,972(10)	10,2*	-4,25*	11	26.5
P(164) 0-13	1 961,487(50)	18,838*	10,2*	-4,25*	3	2
R(188) 0-13	1 961,021(27)	19,241(13)	10,2*	-4,25*	15 ³⁾	19.7
P(1) 0-14	-2 450,450(112) ¹⁾	18,173*	10,2*	-4,25*	9 ³⁾	21.6
R(16) 0-14	1 961,880(43)	18,173*	10,2*	-4,25*	5	17.9
R(18) 0-14	1 961,859(47)	18,173*	10,2*	-4,25*	6	18.3
P(31) 0-14	1 961,554(501)	18,096(327)	10,2*	-4,25*	4	35

R(56) 0-14	1 961,695(62)	18,364(91)	10,2*	-4,25*	9	42
P(70) 0-14	1 961,664(17)	18,343(27)	10,2*	-4,25*	7	11.1
R(78) 0-14	1 961,556(6)	18,401(25)	10,2*	-4,25*	11	3.2
P(87) 0-14	1 961,548(16)	18,407(8)	10,2*	-4,25*	17	6.6
R(96) 0-14	1 961,429(15)	18,487(16)	10,2*	-4,25*	7	5.4
P(166) 0-14	1 960,576(10)	18,838*	10,2*	-4,25*	2	-
R(174) 0-14	1 960,385(42)	19,028(11)	10,2*	-4,25*	15	23.4
R(205) 0-14	1 959,672(25)	19,354(5)	10,2*	-4,25*	19	21.8
R(138) 1-14	1 958,905(50)	19,661*	10,2*	-4,25*	3	6.7
R(139) 1-14	1 958,905*	19,661(9)	10,2*	-4,25*	3	7.2
P(148) 1-14	1 958,884(28)	19,709(53)	10,2*	-4,25*	7	10.9
P(228) 1-14	1 957,233(152)	20,599(39)	10,2*	-4,25*	5	14.3
R(0) 0-15	-489,290(580) ²	21,335*	10,4*	-4,4*	6	229.7
P(1) 0-15	-2 449,700(400) ¹	21,335*	10,4*	-4,4*	7	48.3
P(7) 0-15	1 960,590(100)	21,336*	10,4*	-4,4*	18	96.5
R(8) 0-15	1 960,920(120)	21,337*	10,4*	-4,4*	13	71.2
R(9) 0-15	1 960,950(130)	21,337*	10,4*	-4,4*	17	134.8
R(10) 0-15	1 960,760(100)	21,338*	10,4*	-4,4*	13	55.5
R(16) 0-15	1 960,760(60)	21,342*	10,4*	-4,4*	12	38.4
R(19) 0-15	1 961,151(137)	21,344*	10,4*	-4,25*	2	-
R(39) 0-15	1 960,860(20)	21,380(29)	10,4*	-4,4*	21	23.4
P(61) 0-15	1 960,780(30)	21,398(21)	10,4*	-4,4*	19	19.2
P(79) 0-15	1 960,750(20)	21,489(12)	10,4*	-4,4*	21	20.4
R(92) 0-15	1 960,550(30)	21,566(14)	10,4*	-4,4*	11	5
P(94) 0-15	1 960,510(30)	21,546(10)	10,4*	-4,4*	11	5
R(96) 0-15	1 960,537(49)	21,581(25)	10,2*	-4,25*	11	7.2
R(99) 0-15	1 960,450(20)	21,580(12)	10,4*	-4,4*	18	15.6
P(104) 0-15	1 960,517(13)	18,433(5)	10,2*	-4,25*	9	2.3
P(105) 0-15	1 960,475(10)	18,422(9)	10,2*	-4,25*	6	2
R(113) 0-15	1 960,315(18)	18,532(12)	10,2*	-4,25*	5	10.4
P(239) 0-15	1 957,511(43)	19,745(37)	10,2*	-4,25*	9	33.7
R(117) 2-15	1 956,465(149)	20,282(46)	10,2*	-4,25*	14	25
P(172) 0-16	1 958,212(148)	18,971*	10,2*	-4,25*	2	-
R(180) 0-16	1 958,028(25)	18,972(13)	10,2*	-4,25*	9	18.3
P(43) 3-16	1 954,287(53)	20,459(59)	10,2*	-4,25*	21 ³⁾	18.9
P(34) 0-17	1 958,987(63)	18,085*	10,2*	-4,25*	3	4
R(42) 0-17	1 958,831(57)	18,085(98)	10,2*	-4,25*	11	18.4
R(44) 0-17	1 958,905(115)	18,085*	10,2*	-4,25*	2	-

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Hyperfeinstrukturfits der gemessenen Übergänge.

Δ_{eqQ} , ΔC , $\Delta\delta$, Δd : Fitergebnisse für die Differenzen der Hyperfeinparameter nach Gleichung 5.9,

*: nicht gefittet, 1) Angabe für eqQ^X , 2) Angabe für eqQ^B , 3) Hyperfeinstruktur teilweise überlagert durch einen oder mehrere andere Übergänge.

e) Quantenzahlabhängigkeit der eqQ-Parameter:

Die in dieser abschließenden Auswertung erzielten Ergebnisse für Δ_{eqQ} sind in Abbildung 8.5 über dem Wert von $J'(J'+1)$ aufgetragen. Die Ergebnisse für Übergänge verschiedener Banden sind durch unterschiedliche Symbole dargestellt. Man erkennt, daß die Werte von Δ_{eqQ} innerhalb einer Bande leicht nichtlinear mit $J(J+1)$ abfallen. Die Werte der 0-14 und der 0-15 Bande verlaufen hierbei nahezu parallel, wobei die Werte der 0-14 Bande um etwa 800 kHz größer sind als die der 0-15 Bande. Generell läßt sich feststellen, daß innerhalb der Banden 0-12 bis 0-17 Δ_{eqQ} um etwa 750 kHz pro v'' abnimmt. Der Verlauf innerhalb der 1-14 Bande scheint etwas flacher zu sein als in den 0- v'' ($v'' = 12, 13, \dots, 17$) Banden. Aus den Ergebnissen der Banden 1-14, 2-15 und 3-16 und einem Vergleich mit den Ergebnissen der 0 - 14, der 0-15 bzw. 0-16 Bande läßt sich abschätzen, das Δ_{eqQ} mit steigendem v' um circa 2 MHz pro Vibrationsquant abnimmt.

Zur Beschreibung der beobachteten Quantenzahlabhängigkeit von Δ_{eqQ} wurde eine Reihenentwicklung nach Potenzen von $(v+1/2)$ und $[J(J+1)]$ gemäß Gleichung 5.23 an die Meßdaten angepaßt. Dabei wurde gleichzeitig je eine Reihenentwicklung für eqQ^B und eqQ^X gefittet und die Differenz mit den Meßwerten verglichen. Die Vibrationsabhängigkeit von eqQ^B in dem hier betrachteten Bereich läßt sich durch die Parameter ψ'_{00} und ψ'_{10} , also durch einen linearen Ansatz beschreiben. Für eqQ^X hingegen sind die drei Parameter ψ''_{00} , ψ''_{10} und ψ''_{20} notwendig. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, daß in der Anpaßrechnung der Wert von Yokozeki und Muentzer für $eqQ^X(v''=0, J''=13)$ mit angepaßt wurde, um für den Grundzustand eine mit den Meßwerten anderer Autoren möglichst konsistente Beschreibung zu erreichen. Die Beschreibung von $eqQ^X(v'')$ sollte daher bereits für den Bereich von $v'' = 0$ bis $v'' = 17$ einigermaßen angemessen sein. Die Rotationsabhängigkeit von eqQ^B und eqQ^X ist mit dieser Methode sehr schwer zu separieren, da für größere Werte von J ($J > 10$) keine absoluten Meßwerte dieser Parameter vorliegen (vergl. Kapitel 5.1.3). Es wurde daher systematisch untersucht, mit welcher Kombination von ψ'_{kl} und ψ''_{kl} , $l \geq 1$ ein optimales Fitergebnis zu erzielen war. Vier freie Fitparameter für die Rotation waren hierbei mindestens notwendig, um ein

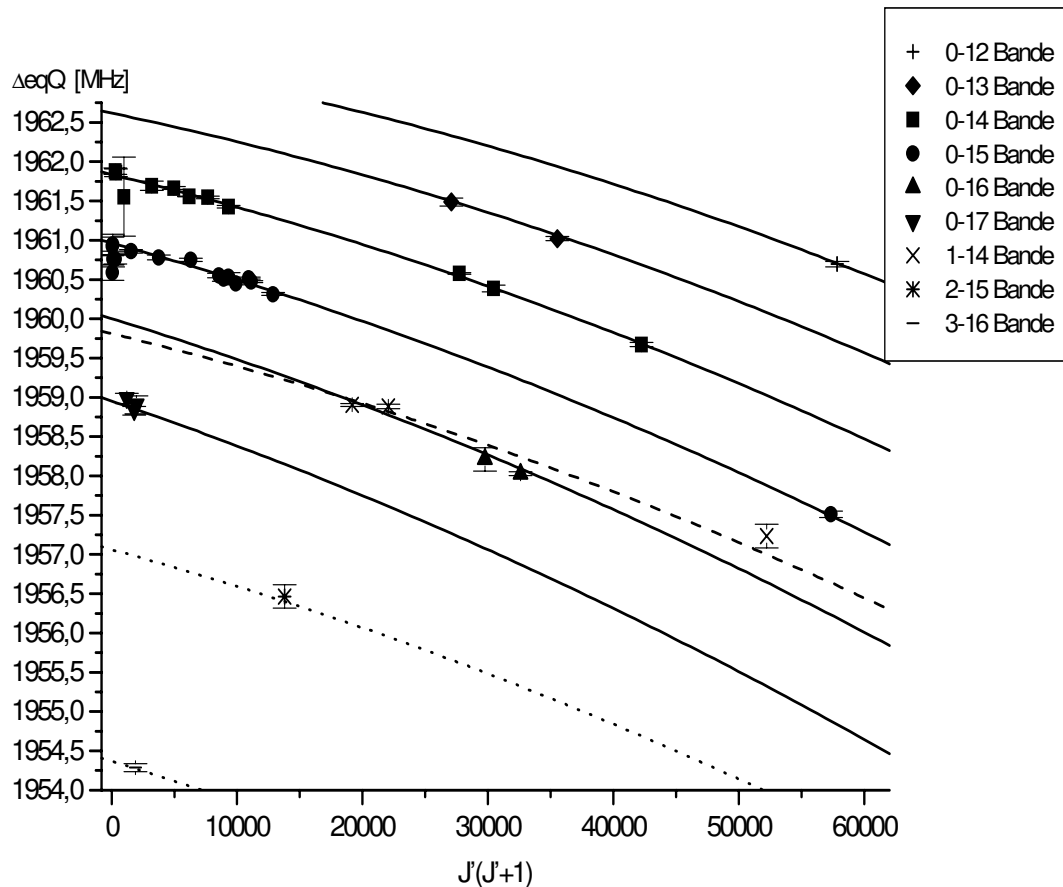


Abb. 8.5: Angepaßte Hyperfeinparameter der el. Quadrupolwechselwirkung ΔeqQ . Werte verschiedener Banden sind durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Kurven sind gerechnet nach den Entwicklungskoeffizienten Tabelle 8.4 , durchgezogene Kurven: 0- v'' - Banden ($v''=17, 16, 15, 14, 13, 12$), gestrichelte Kurve: 1-14 Bande, gepunktet: 2-15 und 3-16 Bande

zufriedenstellendes Ergebnis zu erzielen. Dabei waren zwei Kombinationen etwa gleichwertig:

- ψ'_{01} und ψ'_{02} für den B-Zustand und ψ''_{01} und ψ''_{11} für den Grundzustand oder
- ψ'_{01} für den B-Zustand und ψ''_{01} , ψ''_{11} und ψ''_{02} für den Grundzustand

Da die Vibrationsabhängigkeit für eqQ^B in dem hier betrachteten Bereich deutlich größer ist als für eqQ^X , ist es plausibel, auch für die Rotationsabhängigkeit die größere Variation in eqQ^B zu vermuten. Daher wurde für die Anpaßrechnung letztlich Variante a verwendet. Trotzdem bleibt die Beschreibung der Rotationsabhängigkeit eine kombinierte Beschreibung des Verlaufes von $eqQ^B(J'(J'+1))$ und $eqQ^X(J''(J''+1))$. Die Quantenzahlabhängigkeit der Parameter eqQ^B und eqQ^X läßt sich nach diesen Ergebnissen durch die folgenden Gleichungen beschreiben:

$$\text{eqQ}^{\text{B}}(v', J') = \psi'_{00} + \psi'_{10} \cdot (v' + 1/2) + \psi'_{01} \cdot [J' \cdot (J' + 1)] + \psi'_{02} \cdot [J' \cdot (J' + 1)]^2 \quad (8.5)$$

$$\begin{aligned} \text{eqQ}^{\text{X}}(v'', J'') = & \psi''_{00} + \psi''_{10} \cdot (v'' + 1/2) + \psi''_{20} \cdot (v'' + 1/2)^2 \\ & + \psi''_{01} \cdot [J'' \cdot (J'' + 1)] + \psi''_{11} \cdot (v'' + 1/2) \cdot [J'' \cdot (J'' + 1)] \end{aligned} \quad (8.6)$$

Die Ergebnisse der Anpaßrechnung für die Koeffizienten $\psi_{k,l}$ sind in Tabelle 8.4 zusammengestellt. Die Standardabweichung der Anpaßrechnung bei der Verwendung der angegebenen freien Parameter betrug 18 kHz. Dieser Parametersatz beschreibt die Rotations- Vibrationsabhängigkeit von ΔeqQ für die Bereiche $v'' = 12-17$, $v' = 0, 1$ und $J'' < 240$ mit einer Genauigkeit von 18 kHz (1σ).

Koeffizient	X-Zustand [MHz]	B-Zustand [MHz]
ψ_{00}	-2452,321(12)	-487,69(14)
ψ_{10}	-0,549(23)	-1,926(23)
ψ_{20}	$4,66(10) \cdot 10^{-02}$	-
ψ_{01}	$-1,72(26) \cdot 10^{-04}$	$-1,23(26) \cdot 10^{-04}$
ψ_{11}	$6,09(48) \cdot 10^{-06}$	-
ψ_{02}	-	$-2,81(36) \cdot 10^{-10}$

Tabelle 8.4: Entwicklungskoeffizienten zur Beschreibung der Parameter der el. Quadrupolwechselwirkung nach den Gleichungen 8.4 und 8.5 im Bereich $J'' < 240$, $11 < v'' < 18$ und $v' < 2$.

Ebenfalls gut beschrieben wird in diesem Bereich die Vibrationsabhängigkeit von eqQ^{B} und eqQ^{X} , nicht jedoch die Rotationsabhängigkeit. Die Ergebnisse der Anpaßrechnung sind im Detail in Tabelle 8.5 gegeben. Wie Tabelle 8.3 zu entnehmen ist, wurde im Rahmen der Arbeiten [Kre95, Bod94] ein Wert für $\text{eqQ}^{\text{B}}(v'=0, J'=1)$ durch Auswertung der Messung des Übergangs R(0) 0-15 bestimmt, für welchen, analog zu den P(1)-Linien, aufgrund des verschwindenden Drehimpulses im Grundzustand die Hyperfeinaufspaltung im wesentlichen durch den B-Zustand gegeben ist. Dieser Wert ist jedoch aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses dieser Linie sehr ungenau. Ein genauerer Wert für $\text{eqQ}^{\text{B}}(v'=0, J'=1)$ ergibt sich aus Extrapolationen der Banden 0-14 und 0-15. Hierzu wurde in beiden Banden jeweils aus den genaueren Messungen bei höherem J der Wert von ΔeqQ auf den Drehimpuls $J'' = 0$ extrapoliert, indem für beide Banden jeweils separat der Verlauf von ΔeqQ unter

Verwendung der Formeln 8.5 und 8.6 angepaßt wurde. Aus diesen Werten für $\Delta_{\text{eqQ}}(J''=0, v''=14)$ $\Delta_{\text{eqQ}}(J''=0, v''=15)$ und den gemessenen Werten von $\text{eqQ}^{\text{X}}(v''=14)$ bzw. $\text{eqQ}^{\text{X}}(v''=15)$ der Wert für $\text{eqQ}^{\text{B}}(v'=0, J'=1)$ berechnet. Die Differenz der so berechneten Werte war kleiner als 70 kHz. Der gewichtete Mittelwert dieser Extrapolation für $\text{eqQ}^{\text{B}}(v'=0, J'=1)$ betrug -488,700(150) kHz und ist daher konsistent zu dem gemessenen Wert von -489,29(580) kHz, jedoch um einen Faktor 4 genauer.

Für sechs Übergänge ist die Differenz aus gemessenem und berechnetem Δ_{eqQ} deutlich größer als die Summe aus experimentellem Fehler und der zweifachen Standardabweichung des Fits. Tatsächlich jedoch sind vier dieser Übergänge ältere Messungen bei sehr kleinen Drehimpulsen $J < 20$ und damit schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Möglicherweise ist der experimentelle Fehler dieser Messungen größer als angegeben.

R/P(J'')	v'	v''	Δ_{eqQ} [MHz]	Fehler [MHz]	St.abw. [MHz]	Obs-Cal.[MHz]
P(13)	-	0	2452.584	0.002	0.003	0.000
P(1)	-	14	2450.450	0.112	0.139	-0.029
R(16)	0	14	1961.880	0.043	0.013	0.067
R(18)	0	14	1961.859	0.047	0.013	0.049
P(31)	0	14	1961.554	0.501	0.013	-0.243
R(56)	0	14	1961.695	0.062	0.009	0.008
P(70)	0	14	1961.664	0.017	0.010	0.018
R(78)	0	14	1961.556	0.006	0.007	-0.002
P(87)	0	14	1961.548	0.016	0.009	0.011
R(96)	0	14	1961.429	0.015	0.008	0.011
P(166)	0	14	1960.576	0.010	0.012	-0.006
R(174)	0	14	1960.385	0.042	0.016	0.047
R(205)	0	14	1959.672	0.025	0.019	0.043
P(1)	-	15	2449.700	0.400	0.140	0.070
R(0)	0	-	-488.700	0.150	0.139	-0.048
P(239)	0	15	1957.511	0.043	0.056	-0.042
R(113)	0	15	1960.315	0.018	0.011	-0.009
P(105)	0	15	1960.475	0.010	0.008	0.003
P(104)	0	15	1960.517	0.013	0.008	0.035
R(99)	0	15	1960.450	0.020	0.010	-0.031
R(96)	0	15	1960.537	0.049	0.010	0.025

P(94)	0	15	1960.510	0.030	0.008	-0.069
R(92)	0	15	1960.550	0.030	0.009	0.000
P(79)	0	15	1960.750	0.020	0.009	0.046
P(61)	0	15	1960.780	0.030	0.010	-0.039
P(39)	0	15	1960.860	0.020	0.011	-0.037
R(19)	0	15	1961.151	0.137	0.013	0.195
R(16)	0	15	1960.760	0.060	0.013	-0.202
R(10)	0	15	1960.760	0.100	0.013	-0.211
R(9)	0	15	1960.950	0.130	0.013	-0.021
R(8)	0	15	1960.920	0.120	0.013	-0.052
P(7)	0	15	1960.590	0.100	0.014	-0.388
R(240)	0	12	1960.696	0.032	0.045	0.002
P(164)	0	13	1961.487	0.050	0.017	-0.052
R(188)	0	13	1961.021	0.027	0.020	0.007
P(172)	0	16	1958.212	0.148	0.022	-0.107
R(180)	0	16	1958.028	0.025	0.028	0.001
P(34)	0	17	1958.987	0.063	0.034	0.047
R(42)	0	17	1958.831	0.057	0.034	-0.054
R(44)	0	17	1958.905	0.115	0.034	0.030
R(138)	1	14	1958.905	0.050	0.026	-0.113
P(148)	1	14	1958.884	0.028	0.024	-0.066
P(228)	1	14	1957.233	0.152	0.040	0.052
R(117)	2	15	1956.465	0.149	0.045	0.042
P(43)	3	16	1954.287	0.053	0.068	0.116

Tabelle 8.5: Ergebnisse der Anpaßrechnung der Δ_{eqQ} Werte nach den Gleichungen 8.5, 8.6 und 5.9. Fehler: Unsicherheit der aus den gemessenen Hyperfeinstrukturaufspaltungen bestimmten Δ_{eqQ} Werte, St.abw.: berechnete Vorhersagegenauigkeit des Fits für diese Linie, Obs-Cal.: Differenz der experimentellen Δ_{eqQ} -Werte (4. Spalte) und der mit den angepaßten Koeffizienten $\psi_{k,l}$ berechneten Werte.

Für den oben definierten „lokalen“ Bereich von etwa 778 nm bis 816 nm, der im Rahmen dieser Arbeit systematisch untersucht wurde, läßt sich also zusammenfassend feststellen, daß für alle relevanten Hyperfeinparameter mit den Gleichungen 8.2, 8.3 (in Kombination mit Tabelle 8.2), 8.5 und 8.6 Interpolationsformeln gefunden wurden, mit denen sich die Hyperfeinparameter und damit auch die Hyperfeinstrukturaufspaltung der (stärkeren) Übergänge dieses Bereiches präzise vorhersagen lassen. Eine Zusammenstellung der Vorhersagegenauigkeit für die Hyperfeinparameter im betrachteten Intervall gibt Tabelle 8.6. In Abschnitt 8.4 werden noch im Detail

Parameter	Vorhersagegenauigkeit :
Δ_{eqQ}	20 kHz
ΔC	30 Hz
$\Delta\delta$	3 kHz
Δd	0,5 kHz

Tab.8.6: 1σ Unsicherheiten der interpolierten Hyperfeinparameter im Bereich der Banden mit $v''=13, \dots, 16$ und $v'=0, 1$

die Zusammenhänge zwischen den Unsicherheiten der Hyperfeinparameter und den resultierenden Frequenzunsicherheiten der Hyperfeinkomponenten für verschiedene Hyperfeinkomponenten und verschiedene Drehimpulse J diskutiert. An dieser Stelle sei jedoch schon vorweggenommen, daß die in

Tabelle 8.6 angegebenen Unsicherheiten der Hyperfeinparameter beispielsweise für die mittleren Komponenten mit $F-J = 0$ (a_{10} bei geradem und a_{13} bei ungeradem J'') insgesamt zu einer Frequenzunsicherheit von nur 7 kHz führen. Da typische Unsicherheiten der absoluten Kalibrierungen von Hyperfeinkomponenten in der Größenordnung von 40 kHz lagen (vgl. Kapitel 6), ist die Genauigkeit der Interpolation der Übergangsfrequenzen zumindest für diese $F-J = 0$ Komponenten nicht mehr durch die Unsicherheit der Hyperfeinstruktur begrenzt.

8.2 Übersicht über Literaturdaten

Um eine globalere Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeiten der Hyperfeinparameter zu gewinnen, wurden alle verfügbaren Literaturdaten zur Hyperfeinstruktur hinzugezogen. Eine Übersicht über präzise Messungen der Hyperfeinstruktur sowie die resultierenden Hyperfeinparameter ist bereits in [Raz97] zu finden. Eine um einige neuere Daten aktualisierte Zusammenstellung, die auch die Messwerte von Pique et al. [Piq86] an der Asymptote des B-Zustandes einschließt, ist in Anhang A1 gegeben. Die Messungen von Pique et al. umfassen eine extensive Analyse der Banden 71-0 bis 82-0 für relativ niedrige Drehimpulse J mittels Molekülstrahlspektroskopie. Für diese angegebenen Banden umfassen die Hyperfeinparameter Mittelwerte über alle Rotationsübergänge einer Bande, da von den Autoren im Rahmen der erreichten Genauigkeit keine J -Abhängigkeit der Hyperfeinparameter beobachtet wurde. Die Banden mit $v' = 76, 77$ und 78 fehlen, da diese stark gestört sind durch einen $1g$ -Zustand (erste beobachtete g - u Mischung bei einem zweiatomigen

homonuklearen Molekül). Bei den älteren Messungen von Pique et al. [Piq81] wurden bei der Auswertung der HFS leider die Spin-Spin-Wechselwirkungen vernachlässigt, wodurch diese nur eingeschränkt mit den übrigen Meßwerten zu vergleichen sind. Ähnliches gilt für die Meßwerte von Morinaga et al. und von Churrasy et al. [Mor89, Chu79] sowie die mittels stimulierter Emission gemessenen Werte von Belaidi et al. und Koffend et al. [Bel95, Kof78]. Die Arbeiten von Churassy et al. sowie von Wakasugi et al. umfassen Messungen im Bereich der Bandenköpfe der 12-0 bzw. der 13-1 Bande. Auch hier sind jeweils Mittelwerte der Hyperfeinparameter angegeben. Für viele der untersuchten Übergänge gibt es Messungen bzw. Auswertungen verschiedener Autoren. Bei sehr unterschiedlicher Genauigkeit wurden hier nur die genaueren Werte berücksichtigt. Gibt es mehr als zwei präzise Arbeiten zu einem Übergang, so wurden Mittelwerte der Literaturwerte gebildet, wenn die Ergebnisse im Rahmen ihrer Fehler konsistent waren.

Aufgrund der Vorzugsregel $\Delta F = \Delta J$, die die Spektren für größere Drehimpulse bestimmt (s. Abschnitt 5.1.3), können aus den Spektren nur Differenzen der Hyperfeinparameter gemäß Gleichung 5.9 bestimmt werden. Eine direkte Bestimmung der Hyperfeinparameter in einem der Zustände (Absolutwerte) erfordert entweder die Messung von $\Delta F = 0, -\Delta J$ Übergängen bzw. von Crossoverresonanzen oder die Messung einer R(0) (P(1)) Linie, da für diese aufgrund von $J''(J') = 0$ die Funktionen $g(I_1, I', I, F, J', J)$ in Gleichung 5.8 im wesentlichen für Zustand X (B) verschwinden und damit die Hyperfeinstruktur dieser Übergänge fast komplett durch den B (X)-Zustand gegeben ist (vgl. Abschnitt 8.1). Dieses ist jedoch bei einem Zellenexperiment aufgrund der geringen thermischen Besetzung in Zuständen niedriger Drehimpulse erschwert durch ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Eine sehr viel genauere Methode zur Bestimmung von Absolutwerten ist die direkte Messung der Hyperfeinstruktur des Grundzustandes durch magnetische Resonanzspektroskopie [YoM80] oder durch stimulierte Resonanz-Ramanspektroskopie [Hac79, Bor95].

Im Anhang A1 ist ebenfalls eine Übersicht über bisher gemessene Hyperfeinparameter sowohl für den Grundzustand (a) als auch für den B-Zustand (b) des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls gegeben. Die bisher genauesten Absolutwerte für Hyperfeinparameter sind die

schon in Abschnitt 8.1.1 verwendeten Messungen mittels magnetischer Resonanzspektroskopie von Yokozeki und Muentter für das Grundzustandsniveau $v'' = 0, J'' = 13$ [YoM80]. Die Messungen von Churassy et al [Chu79] und von Wakasugi et al. [Wak88] wurden mittels Molekülstrahlspektroskopie der Bandenköpfe der 12-0 bzw 13-1 Bande durchgeführt. Angegeben sind jeweils Mittelwerte über verschiedene Rotationsübergänge $J'' = 0-6$ bzw. $J'' = 0-10$. Da von Churassy et al. die Spin-Spin-Parameter nicht in einem gemeinsamen Fit mit dem C-Parameter berücksichtigt worden sind, ist hier vor allem der C-Parameter sicherlich sehr ungenau. Die von Wakasugi et al. ermittelten Werte für die eqQ-Parameter weisen eine große Streuung auf (etwa 10 MHz) und tatsächlich ist insbesondere der eqQ^x-Parameter nur eingeschränkt konsistent zu den übrigen Literaturwerten (vgl. Kapitel 8.4). Die Messungen von Hackel et al. [Hac79], Koffend et al. [Kof78, KPh78] und von Belaidi et al. [Bel95] benutzten einen stimulierten resonanten Ramanprozeß zur Bestimmung der Grundzustandsmolekülkonstanten, wobei der Pumplaser jeweils auf dem Übergang P(13) 43-0 stabilisiert war.

Da die Hyperfeinparameter des Zustandes $v' = 43, J' = 12$ bekannt sind (s.u.), konnten damit insbesondere eqQ^x-Parameter der Niveaus $v'' = 11, 62, 76, 79, 81$ und 83 bestimmt werden. Während sich Belaidi et al. auf die sehr präzisen Messungen von Yokozeki/Muentter und Bordé et al. beziehen, verwendeten Koffend et al. als Bezug eine ältere, ungenauere Arbeit von Hackel et al. [Hac75]. Diese Werte wurden entsprechend korrigiert. In der Veröffentlichung von Hackel et al. [Hac79] ist jedoch völlig unklar, welche Parameter für den angeregten Zustand verwendet wurden, so daß keine Korrektur möglich war. Um den globalen Verlauf des eqQ^x-Parameters möglichst vollständig beschreiben zu können, sind die umfangreichen, aber wenig genauen Ergebnisse von Bacis et al. im Anhang A1 mit aufgenommen worden. In dieser Arbeit wurde laser-induzierte Fluoreszenz des Jodmoleküls mit einem hochauflösenden Fourierspektrometer detektiert, und es wurden mittels einer Analyse der Linienformen der Fluoreszenzsignale die Δ eqQ-Parameter bestimmt. Die Anregung erfolgte durch Verwendung eines Ar⁺-Lasers auf den Linien R(15) und P(13) der 43 - 0 Bande und auf den Übergängen P(12) 61-0 und R(26) 62-0 oder durch Verwendung eines Kr⁺-Lasers auf dem Übergang R(13) 32-0. Im Rahmen der erzielten Genauigkeit von einigen zehn MHz waren die eqQ^B - Parameter des

jeweiligen oberen Niveaus bekannt [Bor81, Lev72], so daß die eqQ^X -Parameter nahezu lückenlos in den Bereichen von $v'' = 26$ bis 60 und $v'' = 73$ bis 107 bestimmt werden konnten. In Anhang A1 sind weiter alle bisher gemessenen eqQ^B -Werte aufgeführt. Mit wenigen Ausnahmen profitieren auch hier fast alle Werte von der genauen Kenntnis des eqQ^X -Wertes für $v'' = 0$ ($J'' = 13$), wobei insbesondere bei den Ergebnissen von Pique et al. [Piq81, Piq86] angenommen wurde, daß eine mögliche J-Abhängigkeit des eqQ^X -Parameters im Rahmen der erreichten Genauigkeit vernachlässigt werden kann. Eine direkte Bestimmung des eqQ^B -Parameters ist wiederum den Arbeiten von Churassy et al. und Wakasugi et al. für $v' = 12$ bzw. $v' = 13$ zu entnehmen. Um eine vollständige Übersicht über alle bisherigen Absolutmessungen von Hyperfeinparametern zu geben, sind im Anhang A1 auch die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sowohl für eqQ^X ($v'' = 14, 15$, $J' = 0$) als auch für eqQ^B ($v' = J' = 0$) aufgeführt.

Anhang A1 ist zu entnehmen, daß insbesondere die Spin-Spin-Parameter für kleine Vibrationsniveaus v' stark streuen. Eine mögliche Ursache hierfür könnten unterschiedliche Auswerteverfahren oder Programme sein. Um eine möglichst konsistente Beschreibung der Hyperfeinstruktur zu gewinnen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit alle zur Verfügung stehenden Daten neu nach einheitlichem Verfahren ausgewertet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 8.7. Die Auswertung wurde nach dem in Abschnitt 8.1 diskutierten Schema durchgeführt. Es konnten nur solche Übergänge neu ausgewertet werden, für die gemessene Hyperfeinaufspaltungen veröffentlicht worden sind. Die Linienbreiten der Hyperfeinkomponenten wurden, soweit möglich, den Quellen entnommen, oder nach den experimentellen Parametern wie Laserlinienbreite, Joddampfdruck, Prädissoziationsrate und Modulationsart der Laserfrequenz oder nach abgebildeten Spektren abgeschätzt. Die Linienform wurde jeweils nach dem Verhältnis aus Halbwertsbreite (FWHM) der Hyperfeinkomponenten und Modulationshub der Laserfrequenz nach den Erfahrungswerten eigener Messungen abgeschätzt. Als schwierig erwiesen sich hierbei vor allem die mittels FM-Technik (vergl. Kapitel 3) und mit hohen Modulationsfrequenzen detektierten Übergänge z.B. von Arie und Byer [Ari93], da hierbei die Linien durch die Frequenzmodulation stark verbreitert sind und sich komplexere Linienformen ergeben [Bjo83], wodurch die

Berechnung der Korrekturen durch überlagerte Hyperfeinkomponenten für diese Messungen stark erschwert war.

In der Arbeit von Quinn [Qui94] sind für 13 Übergänge Hyperfeinaufspaltungen des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls zu finden, wobei die meisten gewichtete Mittelwerte aus mehreren Veröffentlichungen darstellen. Daher wurden für diese Übergänge direkt die Frequenztabellen aus der Arbeit von Quinn ausgewertet, welche jedoch für den Übergang R(127) 11-5 noch durch die neueren Ergebnisse von Blabla et al. [Bla93] ergänzt wurden. Sind im Anhang A1 mehrere Quellen für einen Übergang angegeben, so wurden ebenfalls gewichtete Mittelwerte der Daten gebildet. Die Daten von Gill und Clancy [Gil88] wurden erstmals ausgewertet, wobei für den Übergang R(98) 43-2 kein zufriedenstellender Fit möglich war. Die Ursache hierfür ist unklar. Zunächst wurde jede der Linien aus Tabelle 8.7 in gleicher Weise gefittet. Hyperfeinkomponenten, die durch Komponenten anderer Übergänge ganz oder teilweise überlagert waren, wurden im Fit vernachlässigt. Da sich bei den betrachteten Übergängen nur die Differenzen der Hyperfeinparameter (Gleichung 5.9) signifikant anpassen lassen, wurden für die Hyperfeinparameter des Grundzustandes die Werte für $v'' = 0$, $J'' = 13$ [YoM80], $eqQ^X = -2452,584$ MHz, $C^X = 3,162$ kHz, $\delta^X = 3,66$ kHz und $d^X = 1,58$ kHz, eingesetzt und konstant gehalten. In einer ersten Fitrechnung wurden für jeden Übergang alle vier Hyperfeinparameter des angeregten Zustandes angepaßt. Einzige Ausnahme hierbei war die Linie R(16) 8-5. Da hier nur drei HFS-Komponenten gemessen wurden, konnte nur eqQ^B sinnvoll angepaßt werden, für die übrigen Parameter wurden die Ergebnisse der P(10) 8-5 eingesetzt und konstant gehalten. Es zeigte sich, daß für einige weniger präzise Messungen eine sinnvolle Anpassung insbesondere der Spin-Spin-Parameter nicht möglich war. Daher wurden diese Übergänge noch einmal angepaßt, wobei für δ^B und d^B jeweils mit Hilfe der in Abschnitt 8.4 abgeleiteten Formeln (Gleichungen 8.21, 8.22) extrapolierte Werte eingesetzt und konstant gehalten wurden.

Ein Vergleich von Anhang A1 und Tabelle 8.7 zeigt, daß bei dieser Vorgehensweise die Standardabweichung der Fitrechnungen für die Übergänge R(161) 9-0, P(48) 11-3, R(16) 8-5, P(10) 8-5, P(84) 5-5 und R(69) 3-4 vergleichbar oder kleiner waren.

Übergang	$\Delta_{eq}Q$ [MHz]	ΔC [kHz]	$\Delta\delta$ [kHz]	Δd [MHz]	Autor(Messung)	Std.abw.[kHz]	Bemerkungen
R(26) 62-0	-1883,453(9)	935,620(22)	562,55(32)	-412,65 (21)	[Bor81]	16.6	
R(98) 58-1	1.880,126(16)	829,158(8)	356,488(762)	-502,193(780)	[Qui94]	23.2	
R(15) 43-0	1.893,950(8)	187,375(28)	-3,012(452)	-102,070(540)	[Qui94]	0.8	
P(13) 43-0	1.893,968(4)	187,145(6)	-3,184(207)	-101,782(225)	[Qui94]	0.65	
R(134) 36-0	1.902,088(21)	128,684(18)	-10.150	-61.529	[Ari94]	17.5	$\Delta\delta, \Delta d$ fest
P(119) 35-0	1.903,895(1)	114,956(1)	-9,316(1)	-59,722(4)	[Ari94]	1.5	
R(106) 34-0	1.905,290(3)	104,832(1)	-9,865(192)	-54,092(173)	[Eic95]	0.5	
R(86) 33-0	1.906,810(11)	95,042(13)	-10,343(263)	-48,467(107)	[Ari94]	2.5	
P(83) 33-0	1.906,950(10)	94,486(15)	-10,575(197)	-48,422(202)	[Ari94]	4.4	
R(56) 32-0	1.908,410(13)	86,336(21)	-10,453(455)	-45,051(331)	[Ari94]	1.7	
P(53) 32-0	1.908,490(22)	86,008(40)	-9,941(1,359)	-45,486(1,683)	[Ari94]	5.0	
R(106) 28-0	1.914,436(26)	70,270(8)	-8,896(1,170)	-34,399(860)	[Lin94, Bra93, Glä87]	4.5	
P(133) 27-3	1917,221(971)	68,147(36)	-7.717	-32.897	[Gil88]	53.5	$\Delta\delta, \Delta d$ fest
R(12) 26-0	1.917,756(28)	58,940(79)	-8,208(1,437)	-29,042(309)	[Qui94]	10.3	
P(62) 17-1	1.933,308(60)	37,387(46)	-2,362(4,164)	-17,477(3,481)	[Raz93]	9.0	
R(161) 9-0	1.947,951(221)	26,843(48)	-16.036	-20.88	[Glä87]	123	$\Delta\delta, \Delta d$ fest, a7 kor?
R(34) 17-6	1.934,070(31)	37,022(86)	-0,20(61)	-14,2(1,2)	[Ber85]	15.7	
R(48) 15-5	1.937,613(165)	33,477(97)	-4.234	-15.89	[Raz91]	28	$\Delta\delta, \Delta d$ fest
P(48) 11-3	1.944,612(24)	27,508(42)	-13.95	-20,28(83)	[Qui94]	2.4	$\Delta\delta$ fest
R(47) 9-2	1.948,010(19)	25,155(5)	-15,531(110)	-19,858(190)	[Qui94]	2.3	
R(127) 11-5	1.944,648(9)	28,409(2)	-15,572(180)	-20,736(221)	[Qui94, Bla93]	6.3	
P(33) 6-3	1.953,730(19)	22,574(51)	-8,177(1,690)	-12,699(2,098)	[Qui94]	12.4	
R(39) 7-4	1.951,920(80)	23,240(59)	-11,381(2,190)	-17,548(3,564)	[Edw96]	28.3	
R(16) 8-5	1.950,322(72)	22.726	-14.67	-19.30	[Qui94]	2.7	$\Delta C, \Delta\delta, \Delta d$ fest,
P(10) 8-5	1.950,527(206)	22,726(300)	-14.67	-19.30	[Qui94]	37	$\Delta\delta, \Delta d$ fest
P(84) 5-5	1.955,90(1,33)	22,04(1,51)	-2.980	-10.09	[Mori89]	518	$\Delta\delta, \Delta d$ fest
R(69) 3-4	1.960,471(887)	21,59(1,27)	4.932	-5.566	[Mor89]	611	$\Delta\delta, \Delta d$ fest
P(13) 43-83	999,698(3)	143,547(1)	-43,568(2)	-139,680(5)	[Kof78]	722	

Tabelle 8.7: Ergebnisse der neuen, nach einheitlichen Methoden durchgeführten Anpaßrechnungen der Hyperfeinparameter der Literaturdaten aus Anhang A1, für die Hyperfeinaufspaltungen veröffentlicht worden sind. Autor(Messung) : Quelle, in der Hyperfeinaufspaltung veröffentlicht wurde, bei mehreren Autoren wurde über die Messungen dieser Autoren gemittelt, ΔC , $\Delta\delta$ oder Δd fest: Parameter wurde nach Interpolationsformeln aus Abschnitt 8.4 berechnet und im Fit nicht variiert

als die Literaturergebnisse. Nur für die Übergänge R(134) 34-0 und R(48) 15-5 wurde die Standardabweichung etwas größer. Dieses scheint sich jedoch auf Überlagerungen benachbarter Hyperfeinkomponenten zurückführen zu lassen, welche (noch) nicht hinreichend korrigiert werden konnten, da diese Messungen mittels 1f-FM-Spektroskopie gemessen wurden. Die Standardabweichung des Fits für die R(48) 15-5 Linie liegt noch innerhalb der experimentellen Fehler von etwa 30 kHz, während sie für die R(134) 36-0 mit 17,5 kHz deutlich größer ist als die experimentellen Fehler (10 kHz). Die Anpaßrechnung für den Übergang R(161) 9-0 wurde deutlich verbessert durch Vernachlässigung der Komponente a_7 . Die berechnete Hyperfeinfrequenz für diese Komponente liegt nahezu exakt 1 MHz neben der gemessenen Frequenz, so daß ein Schreibfehler in [Glä87] hier nicht auszuschließen ist. Auch für die übrigen Linien sind die erzielten Standardabweichungen in Tabelle 8.7 vergleichbar oder kleiner als in Anhang A1, was vor allem auf die Korrekturen der Linienüberlagerungen (s. Abschnitt 8.1.2) zurückzuführen ist. Mit Tabelle 8.7 liegt hiermit erstmals eine konsistente Auswertung aller bisher veröffentlichten Daten zu Hyperfeinstrukturaufspaltungen des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls vor.

8.3 Überblick über bisherige Interpolationsformeln für das gesamte B - X System

Die Quantenzahlabhängigkeit der effektiven Hyperfeinparameter des B-X Übergangs des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls ist bereits von einer Reihe von Autoren in den letzten 26 Jahren untersucht worden. Eine erste Abschätzung für $\Delta e q Q$ und C^B wurde von Levenson und Schawlow [Lev72] veröffentlicht. Eine erste auf drei Meßwerten basierende empirische Formel für ΔC wurde 1979 von Foth und Spieweck abgeleitet [Fot79]:

$$\Delta C = \frac{1,3 \cdot 10^5}{[4400 - G(v')] \cdot \text{cm}^{-1}} \quad [\text{kHz}] \quad (8.7)$$

Mit zunehmender Anzahl an Meßwerten wurden immer genauere analytische Formeln für Δ_{eqQ} und ΔC von Morinaga [Mor84], Gläser [Glä85], Arie et al. [Ari94] und Razet et al. [Raz97] entwickelt. Zusätzlich wurden von Morinaga et al. analytische Formeln für Δ_{eqQ} und ΔC veröffentlicht, welche für Übergänge mit $v' < 15$ besser geeignet sein sollten [Mor89]. Für einen späteren Vergleich mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Interpolationsformeln seien die bisher genauesten Formeln von Arie et al. und Razet et al. sowie die Formeln von Morinaga et al. für $v' < 15$ angegeben:

Arie et al. 94:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{eqQ}}(v', J') &= 1982,4214 - 0,023051 \cdot G(v') - 0,0073 \cdot F_{v'}(J') \quad [\text{MHz}] \\ \Delta C(v') &= \frac{124508}{4381,212 - G(v')} - 12,6073 \quad [\text{kHz}] \end{aligned} \quad (8.8)$$

Razet et al.97:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{eqQ}}(v') &= 1964,3(3) - 0,0130(3) \cdot G(v') - 1,51(6) \cdot G(v')^2 \quad [\text{MHz}] \\ \Delta C(v', J') &= 23(1) + 418(5) \exp\left[\frac{G(v') - 4381,249}{653}\right] + 0,012(5) \cdot F_{v'}(J') [\text{kHz}] \end{aligned} \quad (8.9)$$

Morinaga et al. 89:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{eqQ}}(v', J') &= 1967,71 - 0,01721 \cdot G(v') \quad [\text{MHz}] \\ \Delta C(v') &= \frac{141000}{4381,2 - G(v')} - 17,0 \quad [\text{kHz}] \end{aligned} \quad (8.10)$$

Die Werte für $G(v')$ und $F_{v'}(J')$ sowie die in den Formeln verwendeten Werte für die Dissoziationsenergien D_e (4381,212, 4381,249 bzw. 4381,2) haben die Einheit cm^{-1} . Die Formeln geben jedoch die Werte von Δ_{eqQ} in der Einheit MHz, die von ΔC in kHz wieder, so daß die Parameter in den Gleichungen 8.8 bis 8.10 derart mit

Einheiten ergänzt werden müssen, daß jeder Term für sich in der Einheit MHz bzw. kHz steht. Tabelle 8.8 gibt eine Übersicht über Gültigkeitsbereiche und von den Autoren angegebene Unsicherheiten der Interpolationsformeln:

Parameter	Autor	Gültigkeitsbereich	Unsicherheit
Δ_{eqQ}	Arie, Byer	$v'' = 0; v' = 26-62$	2 MHz
	Razet, Picard	$v'' = 0-6; v' = 6-43$	200 kHz
	Morinaga et al.	$v'' = 0-6; v' < 15$	700 kHz
ΔC	Arie, Byer	$v'' = 0; v' = 26-62$	6 kHz
	Razet, Picard	$v'' = 0-6; v' = 6-43$	3 kHz
	Morinaga et al.	$v'' = 0-6; v' < 15$	9 kHz

Tabelle 8.8: Gültigkeitsbereiche und Vorhersagegenauigkeit der Interpolationsformeln von Arie et al. [Ari94], Razet et al. [Raz97] und Morinaga et al. [Mor89] für Δ_{eqQ} und ΔC , Angaben über den Gültigkeitsbereich bezüglich J wurden nicht gemacht.

Von Arie und Byer wurde auch die bisher einzige Interpolationsformel für Δd angegeben:

$$\Delta d = -\frac{1}{2}\Delta C \quad (8.11)$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Formel entspricht dem der Formeln von Arie et al. für ΔC . Die Genauigkeit in diesem Bereich wird mit 5 kHz angegeben.

Die Struktur der Formeln von Arie et al. und von Morinaga et al. für ΔC entspricht im wesentlichen der Gleichung 5.11, so daß sich die physikalische Motivation dieser Formeln direkt aus der Diskussion in Kapitel 5.1.2 ergibt. Eine mögliche Rotationsabhängigkeit von ΔC ist jedoch vernachlässigt worden. Die Formel von Razet et al. für ΔC enthält hingegen einen additiven Term proportional zur Rotationsenergie. Nach der Diskussion des Parameters C^B läßt sich wenigstens für niedrige v' tatsächlich ein linearer Zusammenhang zwischen C^B (und damit auch ΔC) und der Rotationsenergie $F_v(J')$ erwarten. Der Exponentialansatz zur Beschreibung der Vibrationsabhängigkeit ist jedoch rein empirisch. Alle drei Interpolationsformeln für Δ_{eqQ} enthalten neben einem konstanten Term einen Term proportional zur Vibrationsenergie $G(v')$ im angeregten Zustand, ergänzt durch einen Term proportional zur

Rotationsenergie $F_v(J')$ [Ari95] bzw. proportional zu $[G(v')]^2$ [Raz97]. Diese Ansätze sind ebenfalls rein empirisch und entsprechen tatsächlich dem in Kapitel 5.1.2 eingeführten Ansatz nach Gleichung 5.20, jedoch reduziert auf nur wenige Terme der Reihenentwicklung für den B-Zustand. Daher lassen sich mit keinem dieser Ansätze die Abhängigkeiten von ΔeqQ von v'' und J'' beschreiben.

Von Spirko und Blabla [Spi85] wurde ein mehr physikalisch motivierter Ansatz zur Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeit der eqQ-Parameter verwendet. Hierzu wurden zunächst die Eigenfunktionen $|v, J\rangle$ für den Grund- und den B-Zustand berechnet und damit die Erwartungswerte eines R-abhängigen Ansatzes für eqQ gemäß Gleichung 5.18 gebildet. Als Ansatz für eq(R)Q wurde jedoch eine James-Coolidge-Vernon-Entwicklung verwendet:

$$\begin{aligned} eqQ^X &= eqQ^0 + a \cdot y + b \cdot y^2 + c \cdot y^3 + d \cdot y^4 + \dots \\ \Delta eqQ &= \Delta eqQ^0 + \Delta a \cdot y + \Delta b \cdot y^2 + \Delta c \cdot y^3 + \Delta d \cdot y^4 + \dots \\ y &= 1 - \exp[-a(R - R_e)] \end{aligned} \quad (8.12)$$

Die Entwicklungskoeffizienten a,b,c,... wurden bestimmt durch eine Anpaßrechnung an 22 Meßwerte für ΔeqQ , 23 Meßwerte für eqQ^X und 12 Meßwerte für eqQ^B , wobei der größte Teil der verwendeten Meßwerte jedoch aus wenig präzisen, z.T. dopplerlimitierten Messungen stammte [z.B. Bac80]. Daher ist die Genauigkeit der mit dieser Methode erreichten Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeit der eqQ Parameter auf etwa 10 MHz beschränkt.

Der Bereich nahe der Asymptote, welcher von Pique et al. sowohl theoretisch als auch experimentell systematisch untersucht wurde, ist aus folgenden Gründen besonders interessant:

- 1) Aufgrund der geringen energetischen Abstände zu einer Reihe von anderen elektronischen Zuständen, welche wie der B-Zustand in die $^2P_{1/2} + ^2P_{3/2}$ -Asymptote laufen, werden hier insbesondere die magnetischen Hyperfeinparameter sehr groß.

Die Variation von eqQ^B mit v' wird hier dominiert von den Termen aus der 2. Ordnung der Störungsrechnung.

2) Durch die relativ großen Kernabstände ($\approx 10\text{\AA}$) wird die Austauschwechselwirkung sehr klein. Deshalb können die Molekülzustände in einer „separated atom basis“ dargestellt werden, was theoretische Rechnungen stark vereinfacht.

Pique et al. konnten mit diesem Modell die Matrixelemente $\langle \bar{V} \rangle$, $\langle \overline{H_{MD}} \rangle$ und $\langle \overline{H_{EQ}} \rangle$ zwischen B - Zustand und allen anderen elektronischen Zuständen dieser Asymptote berechnen und damit jeweils den Beitrag eines Zustandes zu den Hyperfeinparametern nach den Gleichungen 5.10, 5.12, 5.13 und 5.19. Da die langreichweitigen Bereiche der Potentiale dieser Zustände bekannt sind [Sau82, Ger85, Piq86], konnten sowohl die $\Delta E_{v'v''}^J$ als auch die Überlappintegrale $\langle v|v_p \rangle$ berechnet werden, wobei für letztere ausgenutzt wurde, daß fast der gesamte Beitrag zu diesen Integralen aus dem Bereich des äußeren Umkehrpunktes kommt. Damit konnten die Verläufe der Hyperfeinparameter im Bereich $v' = 71$ bis 82 berechnet und mit Messungen verglichen werden. Theorie und Experiment stimmten hierbei qualitativ und für C^B auch quantitativ recht gut überein.

8.4 Überlegungen zu neuen Interpolationsformeln

Zur Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeit der Hyperfeinparameter wurden im Rahmen dieser Arbeit Überlegungen durchgeführt mit dem Ziel, verbesserte Interpolationsformeln abzuleiten, da mit den Ergebnissen der Abschnitte 8.1 und 8.2 eine gegenüber früheren Auswertungen wesentlich größere Menge an präzisen Hyperfeindaten zur Verfügung stand. Außerdem wurde versucht, die Ansätze für die Interpolationsformeln weitgehend den physikalischen Ursachen der Quantenzahlabhängigkeiten anzupassen. Neben einer Verbesserung der Genauigkeit der Formeln für Spin-Rotations- und el. Quadrupolparameter konnten erstmals auch für die Spin-Spin-Parameter präzise Interpolationsformeln gefunden werden.

8.4.1 Spin-Rotationswechselwirkung

a) Quantenzahlabhängigkeit des Parameters C^X

Nach Kapitel 5.1.2 sollten die Spin-Rotationsparameter C^B und C^X die einfachsten Verläufe zeigen, da nur die mögliche Beimischung von $1u$ (für C^B) bzw. $1g$ (für C^X) Zuständen betrachtet werden muß. In Abschnitt 8.1 wurden erstmals Messungen der Variation von C^X für niedrige v'' vorgestellt. Dem Anhang A1 ist zu entnehmen, daß, abgesehen von dem Wert von Yokozeki und Muentzer für $v'' = 0$, die bisher einzigen Meßwerte von C^X für die Vibrationsniveaus $v'' = 76$ [Bel95] und $v'' = 83$ [Kof78] vorliegen. Abbildung 8.6 zeigt diese Werte aufgetragen über der Vibrationsenergie $G(v'')$. Man erkennt einen starken Anstieg von C^X im Bereich nahe der Dissoziationsgrenze. Ursache hierfür ist die Ankopplung des a -Zustandes ($1g$), der wie der X -Zustand in die Asymptote ${}^2P_{3/2} + {}^2P_{3/2}$ geht (vergleiche Abbildung 8.7). Nach den Ausführungen in Kapitel 5.1.2 ist daher ein Verlauf von $C^X(G(v''))$ nach Gleichung 5.11 zu erwarten. Aufgrund der relativen Lage der

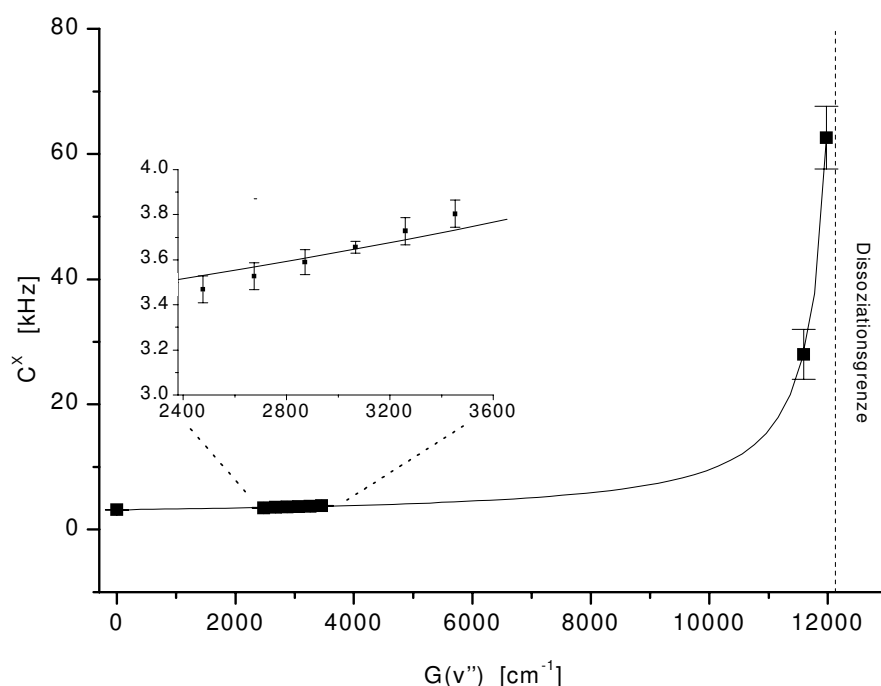


Abbildung 8.6: $C^X(G(v''))$, Quadrate: Meßwerte, durchgezogene Kurve: Fit einer Kurve nach Gleichung 8.13 an den Wert für $G(v'') = 0$ und die beiden Werte an der Dissoziationsgrenze, Meßwerte um 3000 cm^{-1} : Steigung aus der Auswertung von C^B , Abschnitt 8.1.1, die Werte für $v'' = 14$ und 15 wurden an die Kurve angepaßt.

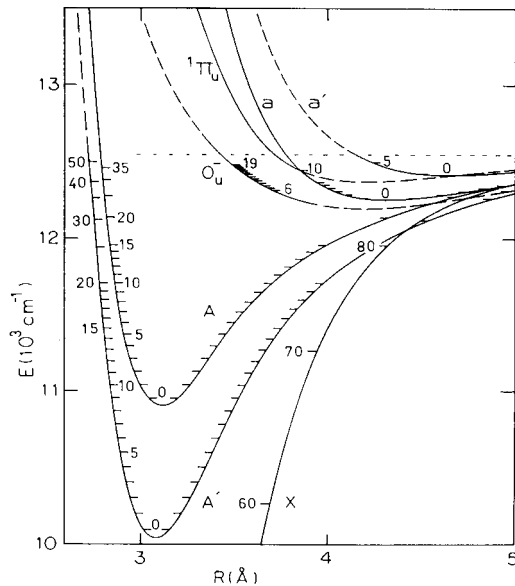


Abbildung 8.7.: Potentialkurven im Bereich der Grundzustandsasymptote, aus [Tel85]

nach Gleichung 5.11, wobei die Vibrations- und Rotationsabhängigkeit des Parameters β vernachlässigt wurde:

$$C^X = 1,699(20) + \frac{17932(64)}{12440,18 - G(v'')[\text{cm}^{-1}]} \quad [\text{kHz}] \quad (8.13)$$

Die Vibrationsenergie $G(v'')$ wird hierbei in cm^{-1} eingesetzt. In Abschnitt 8.1.2 wurde aus den Messungen der Banden 0-12 bis 0-17 eine Steigung des C^X -Parameters bestimmt. Der absolute Wert von C^X für $v'' = 12$ bis 17 konnte aus den Messungen jedoch nicht abgeleitet werden. Setzt man die Werte für $v'' = 14$ und $v'' = 15$, für welche die meisten Meßwerte für ΔC vorliegen, bestmöglich auf die angepaßte Kurve nach Gleichung 5.11, so ergibt sich aus den in Abschnitt 8.1.2 abgeleiteten Differenzen der C^X -Parameter für $v'' = 12$ bis 17 der in Abbildung 8.6 in dem stark vergrößerten Ausschnitt gezeigte Verlauf. Qualitativ stimmt der Verlauf der Meßwerte mit dem der Anpaßkurve überein. Der Verlauf der Meßwerte scheint jedoch etwas steiler zu sein als die Kurve. Als Ursache hierfür kommen mehrere Gründe in Frage:

beiden Potentiale ergeben sich für das Franck-Condon-Integral in Gleichung 5.10 bzw. aus Gleichung 5.11 nur im Bereich des äußeren Umkehrpunktes $R^+(v'')$ des Niveaus v'' signifikante Beiträge. Das Potential des Zustandes a an der Stelle $R^+(v'')$ wird in Gleichung 5.11 durch die Dissoziationsenergie D_e approximiert, was aufgrund der geringen Bindungsenergie des a -Zustandes von etwa 300 cm^{-1} [Tel85] eine recht gute Näherung ist. Die durchgezogene Kurve in Abbildung 8.6 zeigt eine an die drei Meßwerte angepaßte Kurve

1. Die Approximation des Potentials des a-Zustandes durch D_e ist etwas zu grob, insbesondere für niedrige v'' , da die äußeren klassischen Umkehrpunkte hier in einem Kernabstandsbereich liegen, in dem der a-Zustand steil abfällt (Abb.8.7).
2. Eine Variation des in β enthaltenen Matrixelementes $\langle \overline{H_{MD}} \rangle$
3. Die durch den Parameter α beschriebene Mittelung über die Beiträge aller anderen 1g-Zustände kann z.B. aus Franck-Condon Gründen ebenfalls variieren.

Um die durch den Verlauf der Meßwerte implizierte lokale Variation von C^X besser beschreiben zu können, wurde für den Bereich $6 < v'' < 20$ ein Polynom 2. Grades an die Werte angepaßt (Abbildung 8.8). Das Ergebnis

$$C^X = 3,162 - 3,313(85) \cdot 10^{-5} \cdot G(v') [\text{cm}^{-1}] + 6,335(28) \cdot 10^{-8} \cdot (G(v') [\text{cm}^{-1}])^2 \quad (8.14)$$

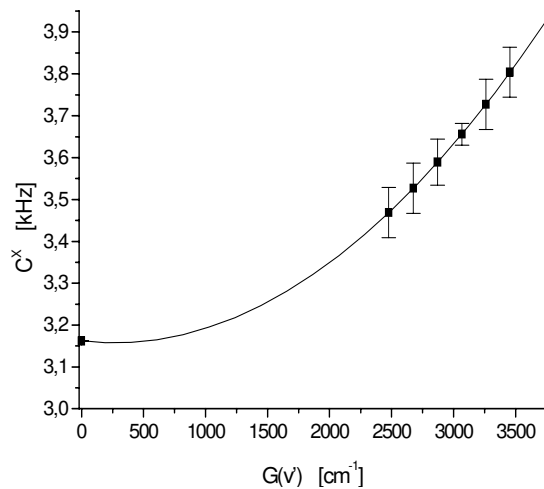


Abbildung 8.8: Polynomapproximation nach Gleichung 8.14 für $6 < v'' < 20$
Näherungsformeln für den Verlauf

stellt in diesem Bereich eine bessere Näherung für C^X dar als der Yokozeki/Münter Wert für $v'' = 0$ und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit bei den weiteren Auswertungen für C^X eingesetzt. Für $v'' \leq 6$ wurde weiterhin der Yokozeki/Münter Wert verwendet. Mit den Gleichungen 8.13 für den globalen Verlauf und 8.14 als lokaler Approximation ist es damit erstmals gelungen, Näherungen von $C^X(v'')$ abzuleiten.

b) Quantenzahlabhängigkeit des Parameters C^B

Mit den mit Gleichung 8.14 interpolierten Werten für C^X wurde im nächsten Schritt aus ΔC^B bestimmt. Die Ergebnisse nach den Tabellen 8.3, 8.7 und Anhang A1 sind

in Abbildung 8.9 über der Vibrationsenergie aufgetragen. Man erkennt, wie bei C^X , einen steilen Anstieg der Werte von C^B im Bereich der Dissoziationsgrenze des B-Zustandes. Analog zu C^X ist die Ursache hierfür in anderen elektronischen Zuständen zu suchen, welche den B-Zustand stören und welche wie dieser in die Asymptote ${}^2P_{1/2} + {}^2P_{3/2}$ laufen. Aus Paritätsgründen können für die effektive Spin-Rotationswechselwirkung des B-Zustandes nur $1u$ -Zustände verantwortlich sein (vergl. Kapitel 5.1.2). Für beide $1u$ -Zustände dieser Asymptote ist aus den Untersuchungen von Pique et al. [Piq86] bekannt, daß sie mit dem B-Zustand wechselwirken und im asymptotischen Bereich, signifikant zu C^B beitragen. Daher ist, analog zu C^X , mit Gleichung 5.11 ein sinnvoller Ansatz zur Beschreibung des Verlaufes von C^B gegeben. In einer Fitrechnung wurde dieser Ansatz an die Meßwerte angepaßt. Das Ergebnis (durchgezogene Kurve in Abbildung 8.9) beschreibt den globalen Verlauf schon recht gut. Es fällt jedoch auf, daß die Meßwerte für kleine Vibrationsenergien deutlich kleiner, für Energien größer als 19500 cm^{-1} jedoch deutlich größer sind als die angepaßte Kurve.

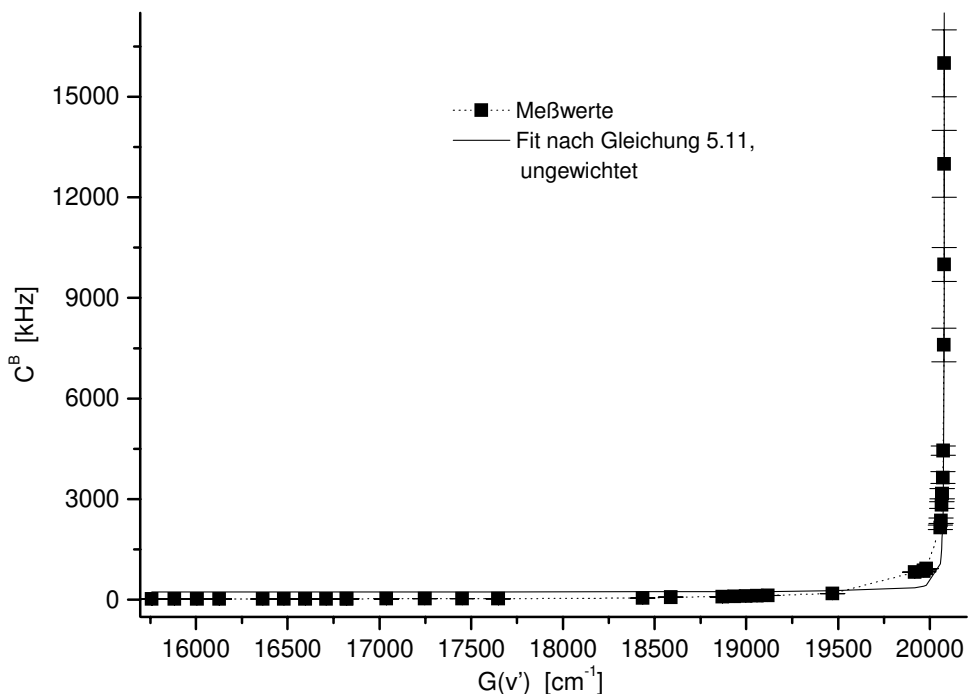


Abbildung 8.9: C^B in Abhängigkeit von $G(v')$, Quadrate: Meßwerte der Tabellen 8.2,8.7 und 8.8; gepunktete Linie: Verbindungslinie der Meßwerte; durchgezogenen Linie: Fit an die Meßwerte nach Gleichung 5.11

Nach der Diskussion in Kapitel 5.1.2 ist dies ein Hinweis darauf, daß die Energiedifferenz $\Delta E_{v_p}^J$ (Gleichung 5.10) nur unzureichend durch die Differenz $E - E_{\text{Diss}}$ (Gleichung 5.11) approximiert ist. Leider ist über den Verlauf der beiden interessierenden 1u-Zustände abgesehen von experimentellen Werten für die C_5 - und C_6 -Parameter [Sau82] nicht sehr viel bekannt. Unter Verwendung folgender Annahmen läßt sich eine Abschätzung dafür gewinnen, ob diese Erklärung der Diskrepanzen im Verlauf von C^B sinnvoll ist: Eine mögliche Variation der Matrixelemente $\langle \bar{V} \rangle$ oder $\langle \overline{H_{\text{MD}}} \rangle$ (Gleichung 5.10) wird vernachlässigt. Die beiden möglichen 1u-Zustände werden durch einen „effektiven“ Störzustand approximiert. Beide 1u-Zustände sind im wesentlichen repulsiv, weisen jedoch für größere Kernabstände R ein flaches Potentialminimum auf. Aufgrund der relativen Lage dieser Zustände zum B-Zustand bezüglich des Kernabstandes wird der größte Anteil zu dem Überlappintegral in Gleichung 5.10 aus dem Bereich des äußeren Umkehrpunktes R^+ eines betrachteten Vibrationsniveaus v' kommen. Entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip wird dieses Integral am größten für das Niveau v_p des störenden Zustandes, welche ebenfalls etwa an der Stelle R^+ einen Umkehrpunkt besitzt. Die Energie des störenden Zustandes in Gleichung 5.10 läßt sich damit durch die Energie dieser Niveaus v_p approximieren. Desweiteren wird eine mögliche Variation des Überlappintegrals vernachlässigt. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich Gleichung 5.11 umschreiben in der Form:

$$C^B \approx a + \frac{\beta}{E_p(v_p) - E_B(v')} \Leftrightarrow E_p(v_p) \approx \frac{\beta}{C^B - a} + E_B(v') \quad (8.15)$$

In dieser Näherung läßt sich also das Differenzpotential zwischen dem B-Zustand und dem angenommenen effektiven Störpotential und damit auch das effektive Störpotential selber bestimmen. Die Parameter α und β lassen sich aus der angepaßten Kurve der Abbildung 8.9 gewinnen. Unter Verwendung der Meßwerte für C^B ließ sich damit der in Abbildung 8.10 gezeigte Verlauf für das effektive Störpotential konstruieren. Der Wert bei $R \approx 4 \text{ \AA}$ wurde aus dem Schnittpunkt der theoretischen und experimentellen Kurven bei etwa 19500 cm^{-1} in Abbildung 8.9 abgeschätzt, da in diesem Punkt das Potential des 1u-Zustandes wieder der Dissoziationsenergie D_e

entsprechen sollte. Die Lage dieses Schnittpunktes hängt natürlich von den Parametern α und β aus Gleichung 8.15 ab. Aus den von Pique et al. berechneten Matrixelementen $\langle 0_u^+ | \bar{V} | 1u' \rangle$, $\langle 0_u^+ | \overline{H_{MD}} | 1u' \rangle$, $\langle 0_u^+ | \bar{V} | 1u'' \rangle$ und $\langle 0_u^+ | \overline{H_{MD}} | 1u'' \rangle$ ergeben sich im asymptotischen Bereich für die jeweiligen Parameter β' und β'' : $\beta' \approx 991100 \text{ MHz}^2 \cdot \langle v | v_{1u'} \rangle$ und $\beta'' \approx 101300 \text{ MHz}^2 \cdot \langle v | v_{1u''} \rangle$. Ein Vergleich des Mittelwertes von $546200 \text{ MHz}^2 \cdot \langle v | v_{1u} \rangle$ mit dem aus der angepaßten Kurve (Abbildung 8.9) gewonnenen $\beta \approx 184260 \text{ MHz}^2$ ergibt für die Überlappintegrale Werte in der Größenordnung von 0,3, was im Rahmen der verwendeten Franck-Condon-Näherung durchaus plausibel ist. Für Kernabstände $R > 7 \text{ \AA}$ lassen sich die Potentiale der Zustände $1u'$ und $1u''$ mittels der bekannten C_5 und C_6 Parameter berechnen. Ein Vergleich mit dem ermittelten „effektiven Potential“ ist in der Vergrößerung in Abbildung 8.10 gezeigt. Der Verlauf des „effektiven Potentials“ stimmt qualitativ recht gut mit dem des $1u'$ überein, liegt jedoch insgesamt niedriger. Vor allem im Bereich von $7 - 10 \text{ \AA}$ läßt sich dieser Unterschied nicht allein durch den Einfluß des $1u''$ Zustandes erklären. In diesem Bereich scheint daher der angenommene Wert für den Parameter β und damit der Wert des Überlappintegrals $\langle v | v_{1u'} \rangle$ zu klein zu sein.

Qualitativ läßt sich die Diskrepanz zwischen den Meßwerten für C^B und dem nach Gleichung 5.11 angepaßten Verlauf mit diesem einfachen Modell verstehen. Für eine bessere quantitative Beschreibung des Verlaufes von $C^B(G(v'))$ wäre eine genauere Kenntnis der Potentiale der Zustände $1u'$ und $1u''$ erforderlich. Prinzipiell ließen sich mittels einfacher analytischer Potentialansätze (z.B. Morsepotentiale) die Überlappintegrale berechnen und hiermit die Parameter $\beta''(v')$ und $\beta''(v')$ bestimmen, um damit nach Gleichung 8.15 $C^B(v')$ zu berechnen. Durch Vergleich mit experimentellen Werten für C^B könnten dann die Potentialparameter der $1u$ -Zustände angepaßt werden. Da jedoch im interessanten Bereich zwischen $4,5 \text{ \AA}$ und $7,5 \text{ \AA}$ nur sehr wenige Meßwerte zur Verfügung stehen, wurde hierauf verzichtet.

Aus Abbildung 8.9 ist ersichtlich, daß eine präzise Beschreibung des Verlaufes von $C^B(G(v'))$ für den gesamten Bereich des B-Zustandes mit dem einfachen Ansatz

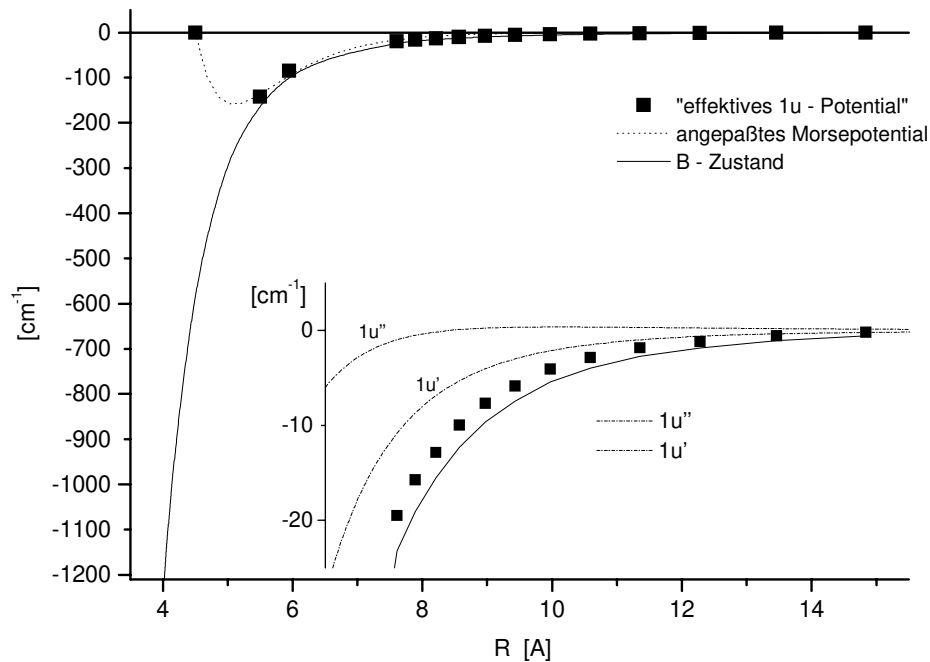


Abbildung 8.10: „effektives 1u-Potential“, konstruiert nach den Meßwerten für C^B und Gleichung 8.15; gepunktete Linie: angepasstes Morsepotential; durchgezogene Linie: B-Zustand; in der Vergrößerung: Vergleich mit Potentialkurven für die Zustände $1u'$ und $1u''$ berechnet mit C_5 und C_6 Parametern nach Saute et al. [Sau82] für den langreichweitigen Bereich.

nach Gleichung 5.11 nicht möglich ist. Eine Einschränkung des Bereiches ist daher unvermeidlich. Unter der Zielsetzung dieser Arbeit war vorrangig der Bereich $0 \leq v' \leq 43$ von Interesse, der optische Übergänge von etwa 515 nm bis 850 nm abdeckt. Die Meßwerte für C^B sind in Abbildung 8.11 noch einmal für $v' < 63$ zusammen mit zwei Fitkurven nach Gleichung 5.11 dargestellt. Die gepunktete Linie zeigt das Ergebnis einer Anpassung an alle Meßwerte im Bereich von $v' = 0$ bis 62.

Für niedrige $v' < 26$ liegt diese Fitkurve etwas oberhalb der Meßwerte und im Bereich von etwa 19000 cm^{-1} ($v' = 32-36$) ist der Anstieg mit $G(v')$ für die Meßwerte größer als für die Fitkurve. Vor allem dieser Anstieg im Bereich $v' = 32 - 36$ ist mit dem folgenden Wert für $v' = 43$ nicht zufriedenstellend mit einem einfachen Ansatz in einem gemeinsamen Fit anzupassen. Dieses deutet darauf hin, daß hier vermutlich eine Variation der Überlappintegrale zu den Zuständen $1u'$ und $1u''$ eine Rolle spielt (vgl. Abbildung 8.10 die äußeren Umkehrpunkte der Niveaus $v' = 36$ und 43

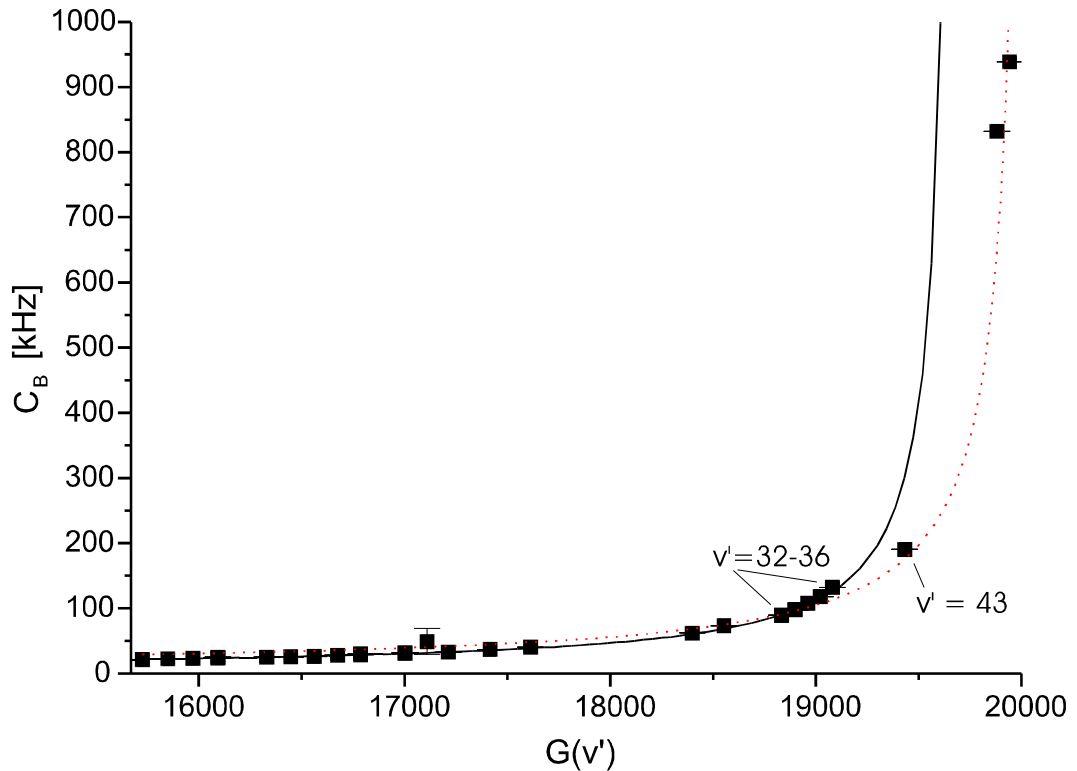
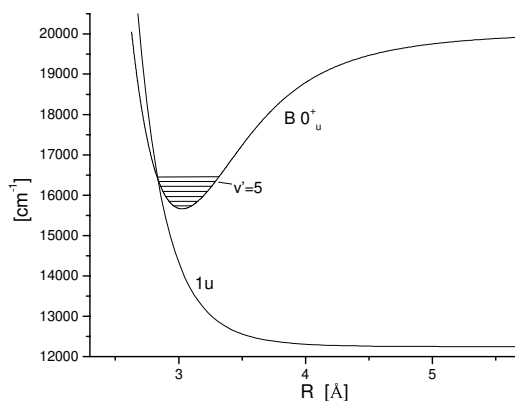


Abbildung 8.11: $C^B(G(v'))$ für $v' < 63$; gepunktete Kurve: Fit der Werte bis $v' = 62$, durchgezogene Kurve: Fit der Werte bis $v' = 36$

liegen bei 4,2 bzw. 4,5 Å). Für Kernabstände $< 4,2$ Å nimmt die Energiedifferenz $\Delta E = E_p(v_p) - E_B(v')$ mit wachsendem Kernabstand R schnell ab, da sich die Potentiale „aufeinander zu“ bewegen. Im Bereich um 4,5 Å hat das effektive Störpotential ein Minimum. Dadurch wird die Abnahme von ΔE mit wachsendem R nur noch durch die Steigung des Potentials des B-Zustandes erzielt. Für $R > 5,5$ Å steigt das effektive Störpotential wieder an, so daß die Abnahme von ΔE mit zunehmendem R nur noch durch die Differenz der Steigungen beider Potentiale gegeben ist. Für den Kernabstandsbereich $R < 4,2$ Å kann der Ansatz nach Gleichung 5.11 den Verlauf von C^B nur beschreiben, indem für $\beta(v, J)$ ein zu großer Wert angenommen wird. Hieraus wird deutlich, daß mit dem einfachen Ansatz nach Gleichung 5.11 eine Beschreibung der Bereiche $< 4,2$ Å (d.h. $v' \leq 36$) und $> 4,2$ Å ($v' > 36$) nicht zufriedenstellend möglich ist.

Zu weiteren Modulationen des Verlaufes von $C^B(G(v'))$ könnte auch ein weiterer $1u$ -Zustand führen, welcher den B-Zustand im Bereich $v' = 5$ kreuzt und in die Grundzustandsasymptote ${}^2P_{1/2} + {}^2P_{3/2}$ führt (Abbildung 8.12). Aus Untersuchungen

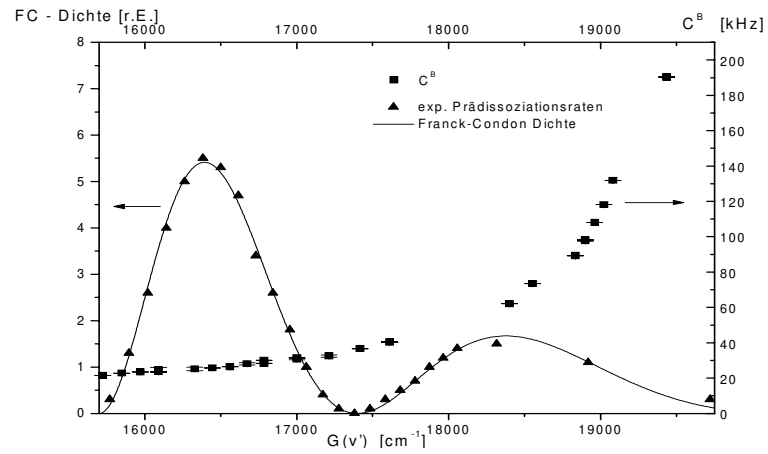


der Prädissoziation des B-Zustandes ist bekannt, daß dieser Zustand schwach an den B-Zustand koppelt [Vig81, Mar88]. Die Kopplung zwischen diesen beiden Zuständen wird induziert durch den Rotationshamiltonoperator (gyroskopische oder natürliche Prädissoziation) und durch den magnetischen Dipol-Hyperfeinhamiltonoperator H_{MD} (Hyperfeinprädissoziation) [Vig81].

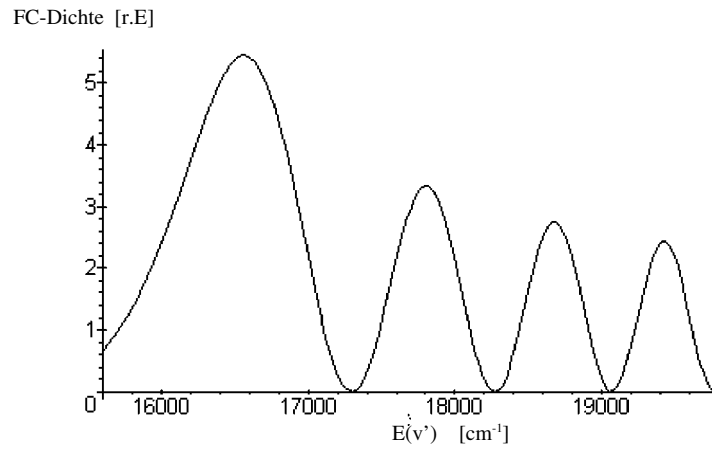
Abbildung 8.12: Verlauf des zur Prädissoziation des B - Zustandes führenden $1u$ -Zustandes

Die Ratenkonstanten c_v^2 (gyroskopisch) bzw. a_v^2 (magnetisch) der Prädissoziation sind näherungsweise proportional zur Franck-Condon-Dichte. Daher konnte aus Messungen der Prädissoziationsraten die Franck-Condon-Dichte zwischen dem B - Zustand und dem $1u$ -Zustand und damit auch der Verlauf des $1u$ Zustandes bestimmt werden [Tel72, Vig81]. Abbildung 8.13 a) zeigt einen Vergleich der auf diese Weise ermittelten Franck-Condon Dichte mit dem Verlauf des Parameters C^B aufgetragen über der Vibrationsenergie $E(v')$. Die Franck-Condon-Dichte ist erwartungsgemäß im Bereich der Potentialkreuzung bei etwa 16400 cm^{-1} ($v' = 5$) maximal und weist ein zweites, kleineres Maximum bei etwa 18400 cm^{-1} ($v' = 24$) auf. Nach Kapitel 5.1.2 sollten sich die (zur Prädissoziationsrate proportionale) Franck-Condon-Dichte und die Energieverschiebung (und damit der Verlauf von C^B) in der Näherung linearisierter Potentiale durch die Gleichungen 5.17 bzw. 5.18 darstellen lassen. Abbildung 8.13 b) zeigt eine nach Gleichung 5.17 berechnete Franck-Condon-Dichte. Die Amplitude und Phase der Airyfunktion wurden hierfür so gewählt, daß die berechnete Kurve für den Bereich $E(v') < 17500 \text{ cm}^{-1}$ in etwa dem gemessenen Verlauf entspricht. Für den Bereich $E(v') > 17500 \text{ cm}^{-1}$ stimmen der gemessene

a)



b)



c)

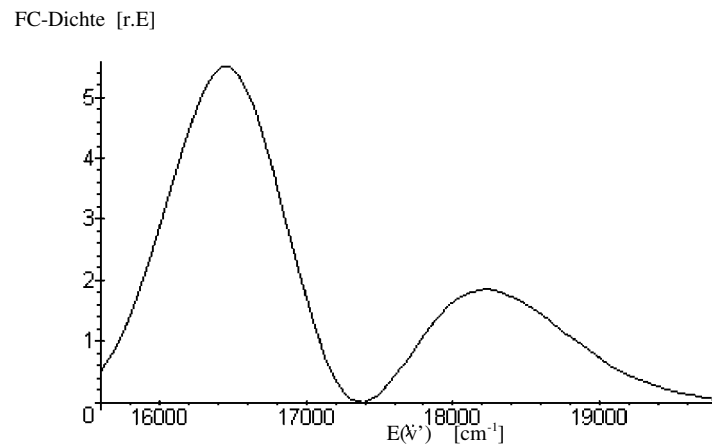


Abb. 8.13: a) Vergleich der von Vigue et al. [Vig81] bestimmten Franck-Condon-Dichte zwischen dem B-Zustand und dem zur Prädissociation führenden $1u$ -Zustand mit den Meßwerten für C^B im Bereich $E(v') < 19500 \text{ cm}^{-1}$. b) Approximation der Franck-Condon-Dichte nach Gleichung 5.17. c) realistischere Approximation mit gedämpfter Amplitude und Phase nach Gleichung 8.16

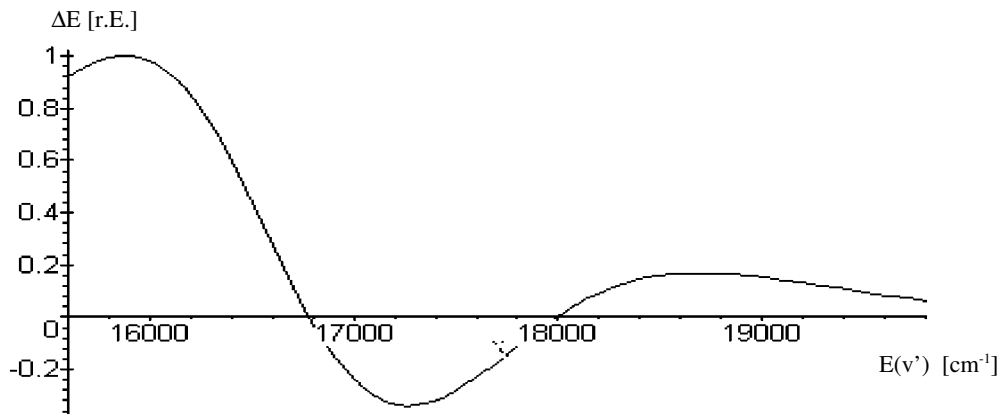


Abbildung 8.14: Erwartete Niveaushiftung ΔE in relativen Einheiten aufgrund der Prädissoziation nach Gleichung 8.17; Die Parameter B,C und D wurden durch Anpassung der nach Gleichung 8.16 berechneten Prädissoziationsrate an den experimentell beobachteten Verlauf bestimmt (Abb.:8.13)

und der berechnete Verlauf jedoch nicht überein. Die Oszillation der experimentellen Werte ist wesentlich langsamer und die Amplitude fällt etwas schneller ab als die der nach Gleichung 5.17 berechneten Kurve. Eine bessere Beschreibung des experimentellen Verlaufes der Franck-Condon-Dichte erhält man durch Einführung je eines Dämpfungsterms in der Amplitude und der Phase der Airyfunktionen in Gleichung 5.17:

$$\Gamma_{v,J} = A \cdot \exp\left[-\left(\frac{E(v') - E_C}{B}\right)\right] \cdot \left[\text{Ai}\left(\exp\left[-\left(\frac{E(v') - E_C}{C}\right)\right] \cdot \frac{E_C - E(v')}{D}\right) \right]^2 \quad (8.16)$$

Mit den Parametern $A = 2,4$ [r.E. aus Abb. 8.13.a], $B = 3000$ [$1/\text{cm}^{-1}$], $C = 5000$ [$1/\text{cm}^{-1}$] und $D = 430$ [$1/\text{cm}^{-1}$] erhält man hiermit den in Abbildung 8.13 c) gezeigten Verlauf der Franck-Condon-Dichte, der das experimentelle Ergebnis der Abbildung 8.13 a) recht gut wiedergibt. Die Begründung für die eingeführten Dämpfungsterme ergibt sich aus der Tatsache, daß die Differenz der „Kraftkonstanten“ ΔF in Gleichung 5.17 im vorliegenden Fall nicht konstant ist. Im Kreuzungsbereich der Potentiale „krümmt“ sich das Potential des B-Zustandes schon deutlich in Richtung Potentialminimum. Dadurch ist die Differenz der Steigungen des steil abfallenden 1u-Zustand und des B-Zustandes hier relativ groß. In dem Energiebereich ab etwa 17000 cm^{-1} laufen beide Potentiale mehr und mehr parallel; die durch das im Kreuzungspunkt der Potentiale abgeleitete ΔF beschriebenen Oszillationen der

Franck-Condon-Dichte verlaufen daher viel zu schnell. Für die Betrachtung der möglichen Energieverschiebung wurde daher Gleichung 5.18 analog modifiziert:

$$E_{v,J}^- = \exp\left[-\left(\frac{E(v') - E_C}{B}\right)\right] \cdot \text{Ai}\left(\exp\left[-\left(\frac{E(v') - E_C}{C}\right)\right] \cdot \frac{E_C - E(v')}{D}\right) \cdot \text{Bi}\left(\exp\left[-\left(\frac{E(v') - E_C}{C}\right)\right] \cdot \frac{E_C - E(v')}{D}\right) \quad (8.17)$$

Unter Verwendung der obigen Werte für die Parameter B,C und D erhält man für $\Delta E_{v,J}^-$ den in Abbildung 8.14 gezeigten Verlauf. Wenn dieser kreuzende 1u Zustand signifikant zu dem Wert von C^B beitragen würde, müßte der Verlauf von C^B eine entsprechende Modulation aufweisen. Offensichtlich ist der Einfluß dieses 1u-Zustandes auf den Verlauf des Spin-Rotationsparameters sehr gering und kann daher sicherlich nicht die Ursache für die beobachtete Diskrepanz zwischen den Meßwerten im Bereich $v' = 32$ bis 36 und dem Wert für $v' = 43$ sein. In den in dieser Arbeit verwendeten Ansätzen zur Beschreibung der v' - und J' -Abhängigkeiten des C^B -Parameters wurde trotzdem versuchsweise ein Term hinzugefügt, welcher einen möglichen Einfluß dieses 1u Zustandes unter Einbeziehung der bekannten Franck-Condon-Dichte berücksichtigt (vergleiche Diskussion der Spin-Spin-Parameter unten). Da sich hierdurch keine Verbesserung der Anpaßrechnung ergab, konnte der Einfluß dieses 1u-Zustandes hier vernachlässigt werden.

Da mit einem Ansatz nach Gleichung 5.11 eine zufriedenstellende Genauigkeit für den Bereich bis $v' = 43$ nicht erreicht werden konnte, wurde der Bereich auf Werte von $v' = 0$ bis $v' = 36$ eingeschränkt. Das Ergebnis einer Anpaßrechnung für diesen Bereich ist in Abbildung 8.11 als durchgezogene Kurve eingezeichnet. Man erkennt, daß diese Kurve die Meßwerte für $v' \leq 36$ sehr gut beschreibt, eine Extrapolation zu größeren Werten für v' hiermit jedoch nicht sinnvoll ist. Nach Kapitel 8.1.1 läßt sich die J-Abhängigkeit des Parameters $\beta(v,J)$ für niedrige Vibrationsniveaus in guter Näherung durch einen additiven Term proportional zu $J \cdot (J+1)$ beschreiben. Daher wurde folgender Ansatz in einer ersten Anpaßrechnung versucht:

$$C_{\text{Fit1}}^{\text{B}}(v', J') = a_1 + \frac{\beta_1}{G(v') - E_{\text{Diss.}}} + \gamma_1 \cdot J' \cdot (J' + 1) \quad (8.18)$$

Alternativ wurde ein zweiter Ansatz gemäß

$$C_{\text{Fit2}}^{\text{B}}(v', J') = a_2 + \frac{\beta_1}{G(v') - E_{\text{Diss.}}} + \gamma_2 \cdot J'(J' + 1) + \theta_2 \cdot J'(J' + 1) \cdot (v' + 1/2) \quad (8.19)$$

probiert, da nach Kapitel 8.1.1 eine Variation der Rotationsabhängigkeit mit v' möglich ist. Um den steilen Anstieg von C^{B} im Bereich von $v' = 32$ bis 36 angemessen beschreiben zu können, mußte der Wert für E_{Diss} in den Anpaßrechnungen leicht variiert werden, was sich jedoch mittels Abbildung 8.10 physikalisch motivieren läßt.

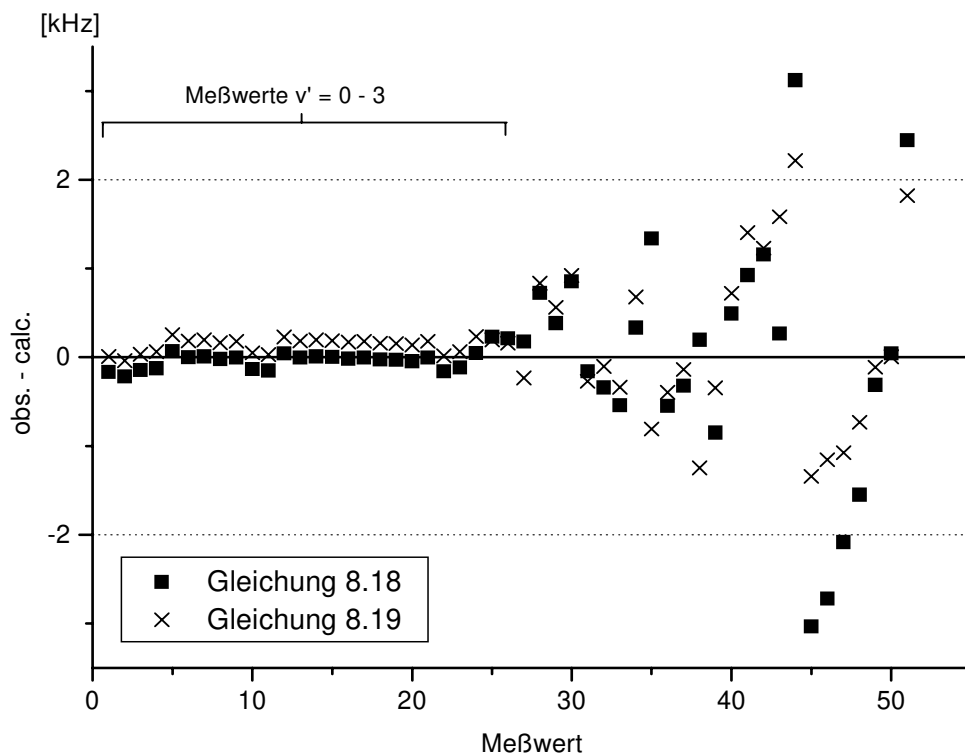


Abbildung 8.15: Differenzen (obs. - calc.) der experimentellen Werte für C^{B} und der nach den Fitkurven nach den Gleichungen 8.16 (Quadrate) und 8.17 (Kreuze) berechneten Werte, auf der Abszisse sind lediglich die Meßwerte durchnummeriert, sie hat keine physikalische Bedeutung, die ersten 26 Meßwerte stammen von Meßwerten aus der vorliegenden Arbeit für Niveaus $v' = 0-3$, die übrigen Meßwerte sind Literaturwerte nach Tabelle 8.7

Die Differenzen zwischen den Meßwerten für C^B und den mittels dieser beiden Ansätze angepaßten Kurven sind in Abbildung 8.15 dargestellt. Die ersten 26 Werte sind Meßwerte, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnen wurden (Tabelle 8.3). Die übrigen Werte sind Literaturwerte nach Tabelle 8.7. Die Standardabweichung der Anpaßrechnungen ergab 43,4 Hz für den Fit 1 nach Gleichung 8.18 und 34,1 Hz für den Fit 2 nach Gleichung 8.19. Diese Werte sind jedoch nicht ganz realistisch, da etwa die Hälfte der Messungen aus Übergängen mit $v' = 0$ stammen. Berechnet man die Standardabweichungen der beiden Fitrechnungen nur aus den letzten 32 Meßwerten, so ergibt sich 1,21 kHz für Fit 1 und 0,87 kHz für Fit 2. Die Hinzunahme des Termes proportional zu $J'(J'+1) \cdot (v'+1/2)$ verbessert die Anpassung also signifikant. Für die Interpolation der Parameter $C^B(G(v'))$ im Bereich $v' = 0$ bis 36 ist demnach die Verwendung von Ansatz 8.19 zu empfehlen. Als Interpolationsformel ergibt sich:

$$C^B(v', J') = 2,93(41) + \frac{73900(900)}{E(v') - 19684,6(9,1)} - 0,0508(93) \cdot B(v') \quad (8.20)$$

$$\cdot J' \cdot (J' + 1) + 3,30(59) \cdot 10^{-6} \cdot B_{v'} \cdot J' \cdot (J' + 1) \cdot E(v') \text{ [kHz]}$$

Hierbei wurde $G(v')$ durch $E(v')$ ersetzt, da präzise $E(v')$ -Werte (und $B(v')$ -Werte) in [Ger85] tabelliert und damit für jeden verfügbar sind. $E(v')$ und $B(v')$ sind in der Einheit cm^{-1} einzusetzen.

Um einen quantitativen Vergleich mit bisherigen Interpolationsformeln zu ermöglichen, wurde mit den beiden bisher genauesten Formeln nach Arie et al. (Gleichung 8.8) und nach Razet et al. (Gleichung 8.9) die C^B -Parameter aller betrachteten Übergänge berechnet und mit den Meßwerten verglichen. Die Differenzen zwischen experimentellen und berechneten Werten sind in Abbildung 8.16 dargestellt. Zum Vergleich sind die Differenzen zwischen den experimentellen Werten und den nach Gleichung 8.20 berechneten (Fit 2) noch einmal mit aufgenommen worden. Die Meßwerte der Banden 0-12 bis 0-17 und der 1-14 Bande ($v' = 0,1$) werden nur von Gleichung 8.20 zufriedenstellend wiedergegeben. Die Formel nach Arie et al. berechnet die Werte für $v' = 0$ um etwa 7 kHz zu klein. Die größten

Abweichungen in diesem Bereich treten für Übergänge mit großen Drehimpulsen J' auf. Die Formel nach Razet et al. hingegen berechnet $C^B(v'=0)$ generell zu groß. Dabei sind die Abweichungen für Übergänge mit kleinen Drehimpulsen $J' < 50$ mit etwa 3 kHz noch innerhalb der angenommenen Genauigkeit dieser Formel, für große $J' > 200$ betragen die Abweichungen jedoch etwa 20 kHz. Offensichtlich ist die in der Razet-Formel 8.9 angepasste Rotationsabhängigkeit des C^B -Parameters für diesen Bereich völlig ungeeignet. Auch für die übrigen Meßwerte $v' > 2$ ist die Streuung der Differenzen für die nach Gleichung 8.20 berechneten Werte am geringsten. Die maximale Abweichung beträgt hierfür etwa 2 kHz, während sie für die Formel

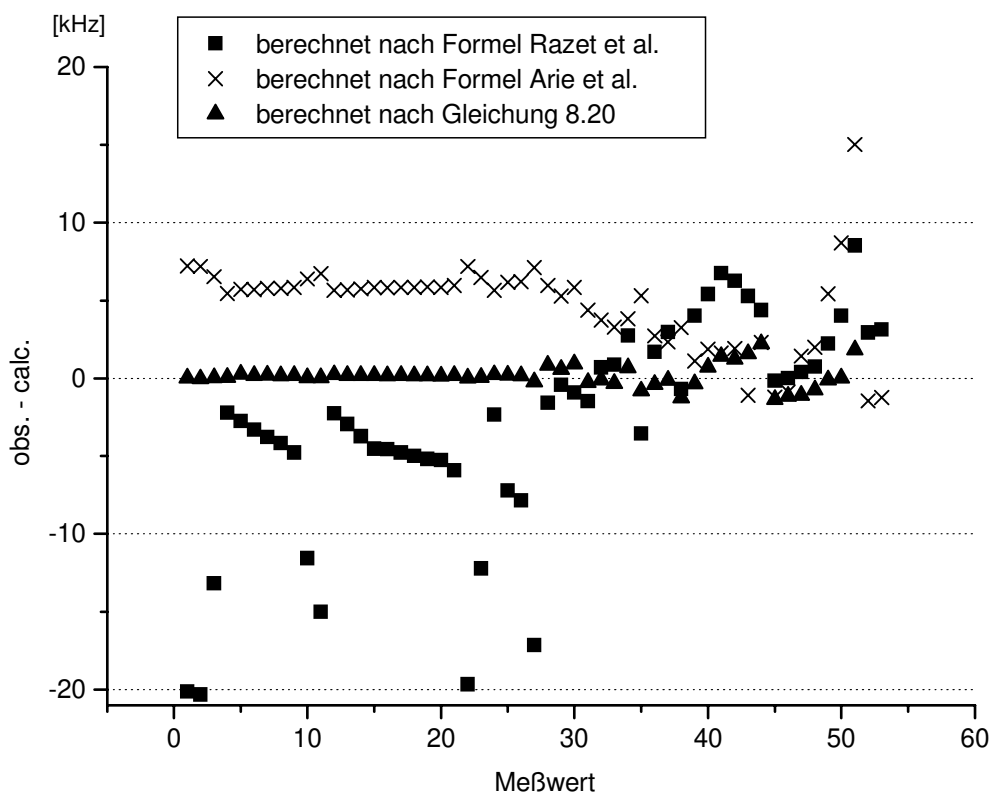


Abbildung 8.16: Vergleich der Differenzen zwischen Meßwerten für C^B und den nach Interpolationsformeln berechneten Werten; Quadrate: berechnet nach Gleichung 8.9 (Razet et al.); Kreuze: berechnet nach Gleichung 8.8 (Arie et al.), Dreiecke: berechnet nach Gleichung 8.20; zum Vergleich mit den Formeln 8.8 und 8.9 wurden die Meßwerte aus Übergängen mit $v'' > 6$ umgerechnet auf den sowohl von Razet et al. als auch von Arie et al. verwendeten Bezugswert $C^X = 3,162$ kHz.

nach Razet et al. etwa 8,5 kHz und für die Formel nach Arie et al. sogar 15 kHz beträgt. Alle Formeln zeigen Schwächen in der Wiedergabe der Meßwerte der Banden 32-0 bis 36-0 (Meßwert 45-51). Dieses ist für die Formeln nach Arie et al.

und nach Razet et al. besonders gravierend, da diese auch versuchen, die Meßwerte der 43 - 0 Bande (Werte 52 und 53) zu beschreiben. Eine verbesserte Beschreibung des Verlaufes für $v' > 36$ würde kompliziertere Ansätze erfordern (Vergleiche Diskussion zu Abbildung 8.10). Auch für den Verlauf nach Gleichung 8.20 ist ein leichter Gang für die Banden 32-0 bis 36-0 zu erkennen. Die maximale Abweichung ist hier jedoch $< 2,5$ kHz. Dafür werden die in diesem Fit nicht mit angepaßten Werte der 43-0 Bande sehr viel schlechter beschrieben (in Abb. 8.16 nicht mehr im Bild, vgl. Abb. 8.11). Mit Gleichung 8.20 steht damit eine Interpolationformel zur Verfügung, welche nicht nur die Berechnung von $C^B(v')$ mit einer gegenüber früheren Formeln um einen Faktor 3 gesteigerten Genauigkeit erlaubt, sondern auch für die niedrigsten Vibrationsniveaus $v' = 0-3$ sehr präzise Werte liefert. Die Beschränkung auf Vibrationsniveaus $v' \leq 36$ stellt im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit keine zu große Einschränkung dar, da mit dieser Formel immerhin die Spin-Rotationsparameter für Übergänge im Bereich von etwa 530 nm bis 850 nm beschrieben werden.

8.4.2 Spin-Spin-Wechselwirkung

Aus den Gleichungen 5.12 und 5.13 ist zu ersehen, daß die Parameter d und δ des tensoriellen und des skalaren Anteils der Spin-Spin-Wechselwirkung nicht unabhängig voneinander sind. Daher ist es sinnvoll, die Quantenzahlabhängigkeit dieser Parameter gemeinsam zu beschreiben. Für den Grundzustand des Jodmoleküls sind nur die Werte für $v'' = 0, J'' = 13$ aus den Messungen von Yokozeki und Münter [YoM80] bekannt (vergleiche Anhang A1). Die Variation der Grundzustandsparameter d^X und δ^X sollte für die in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Vibrationsniveaus $v'' \leq 18$ vergleichbar klein sein wie für C^X . Die Fehler der Meßwerte Δd und $\Delta \delta$ sind jedoch typischerweise um etwa eine Größenordnung größer als für ΔC . Daher konnten in guter Näherung für die untersuchten Übergänge für die Parameter d^X und δ^X die Werte für $v'' = 0$ eingesetzt und konstant gehalten werden. Die damit nach den Tabellen 8.3, 8.7 (für die neu ausgewerteten Messungen) und Anhang A1 (übrige Messungen) berechneten Werte für d^B und δ^B sind in Abbildung 8.17 über der Vibrationsenergie aufgetragen.

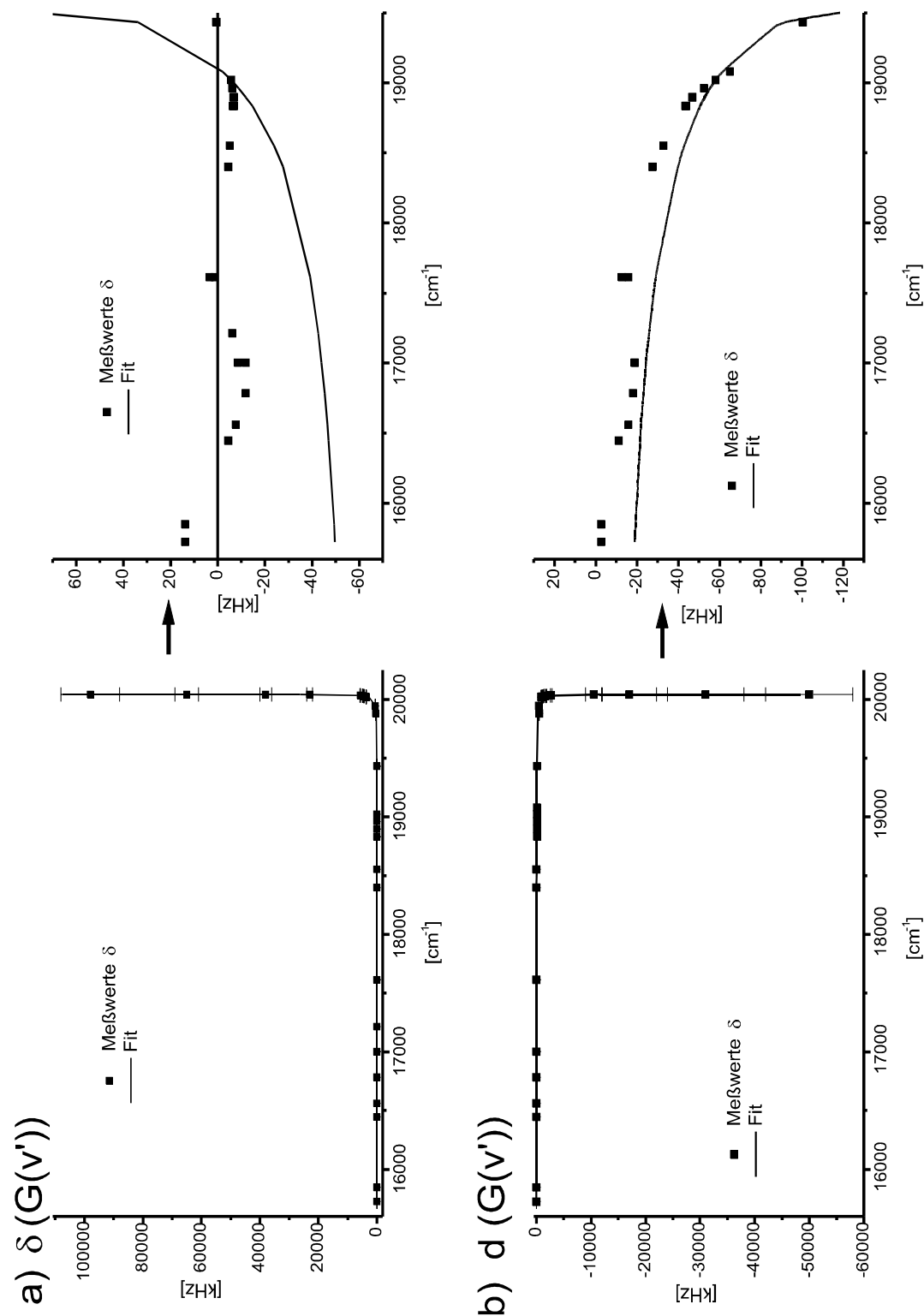


Abb. 8.17 $\delta^B(G(v'))$ (a) und $d^B(G(v'))$ (b); Quadrate: Meßwerte nach den Tabellen 8.3, 8.7 und Anhang A1; durchgezogene Linie: Fit unter der Annahme der Beimischung durch einen effektiven 0_g -Zustand im asymptotischen Bereich; rechte Seite: Vergrößerung für $E(v') < 19500 \text{ cm}^{-1}$

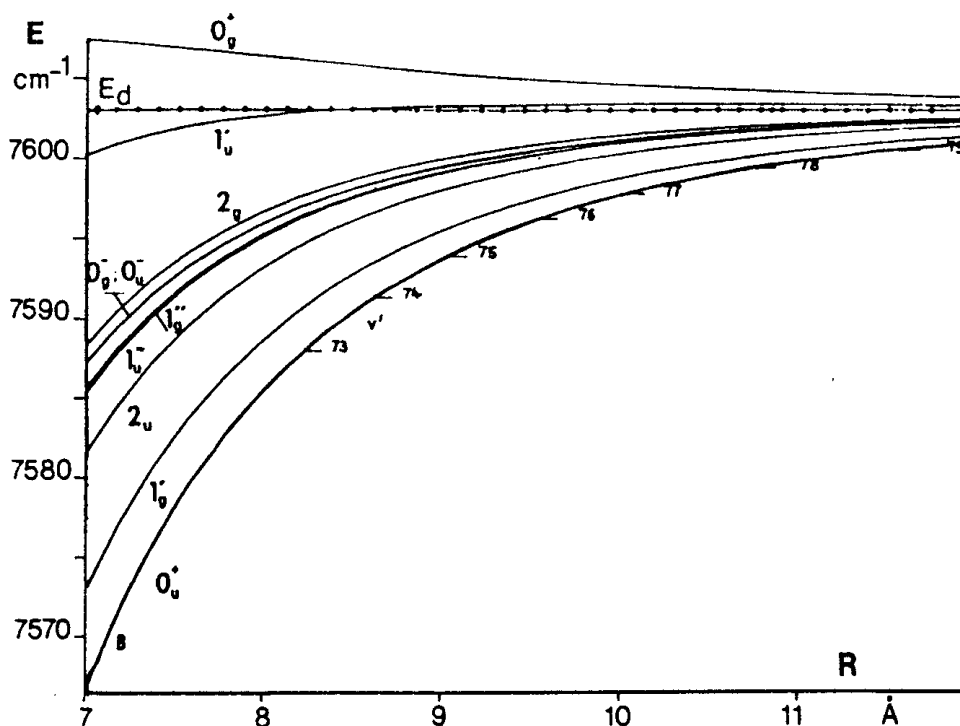


Abbildung 8.18 Potentialkurven der 10 Molekülzustände des $^{127}\text{I}_2$, welche in die Zustände $^2\text{P}_{3/2} + ^2\text{P}_{1/2}$ dissoziieren (nach [Sau82]).

Man erkennt ähnlich wie für C^{B} jeweils einen starken Anstieg der Werte für d^{B} und δ^{B} im Bereich der Dissoziationsgrenze. Das zeigt wiederum, daß der B-Zustand an andere elektronische Zustände koppelt, welche in die gleiche Asymptote laufen. Nach den Ergebnissen von Pique et al. tragen hier jedoch neben den beiden Zuständen $1u'$ und $1u''$ auch vier weitere Zustände dieser Asymptote ($1g'$, $1g''$, $0g^-$ und $0u^-$) zur Störung bei (Abbildung 8.17). Wie bereits erwähnt, war dieses die erste direkte Beobachtung einer Brechung der gerade-ungerade Symmetrie bei einem homonuklearen zweiatomigen Molekül [Piq84]. Die vier ebenfalls in diese Asymptote laufenden $\Omega = 2$ - Zustände tragen nicht signifikant zur Störung bei [Piq86]. Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der Beiträge der gerade und der ungerade Zustände (s. Kapitel 5.1.2) kompensieren sich diese teilweise. Da die Werte für δ^{B} im asymptotischen Bereich positiv und die für d^{B} negativ sind, ergibt sich als Resultat in diesem Bereich für die Spin-Spin-Wechselwirkungen die Kopplung des B-Zustandes mit einem effektiven $0g^-$ -Zustand. Daher läßt sich der globale Verlauf der Spin-Spin-Parameter jeweils durch einen Ansatz der Form $a + b/(E(v') - E_{\text{Diss.}})$

relativ gut beschreiben (vergleiche Abbildung 8.17). Der Verlauf von $d^B(G(v'))$ wird durch diesen Ansatz auch für Vibrationsenergien $< 19500 \text{ cm}^{-1}$ qualitativ recht gut wiedergegeben (Abbildung 8.17.b, rechte Seite). Für $\delta^B(G(v'))$ trifft dieses jedoch offensichtlich nicht zu, wie man der rechte Seite der Abbildung 8.17.a entnehmen kann. Für $v' = 43$ ist der experimentelle Wert von δ^B bereits auf etwa 0 kHz gesunken, während d^B hier noch einen Wert von etwa 100 kHz aufweist. Das deutet darauf hin, daß für niedrigere v' der effektive Einfluß anderer Zustände an Bedeutung gewinnt. Da sich hierdurch die Werte für δ^B im Bereich $E(v') = 18000 \text{ cm}^{-1}$ - 19500 cm^{-1} im wesentlichen zu Null kompensieren, der Verlauf von d^B jedoch weiter der globalen Tendenz folgt, müssen diese $\Omega = 1$ -Zustände sein, welche zu beiden Parametern mit negativem Vorzeichen beitragen. Nach den Ergebnissen von Pique et al. sind diese die Zustände $1u'$ und $1u''$ (vergleiche Abbildung 8.18). Die Verläufe der Spin-Spin-Parameter werden daher besser durch die Gleichungen 5.14 bzw. 5.15 beschrieben. Etwa im Bereich $16000 \text{ cm}^{-1} < E(v') < 17000 \text{ cm}^{-1}$ ist eine Modulation der Verläufe sowohl von δ^B als auch von d^B zu erkennen. Die physikalische Ursache hierfür wird deutlich durch einen Vergleich der Abbildungen 8.14 und 8.19. Die Modulation der Verläufe der Spin-Spin-Parameter entspricht qualitativ sehr gut der nach Gleichung 8.17 berechneten Energieverschiebung, welche durch den kreuzenden $1u$ -Zustand induziert wird. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da die Spin-Spin-Hyperfeinwechselwirkung und die Spin-Rotationswechselwirkung beide aus den Matrixelementen $\langle \overline{H_{MD}} \rangle$ des magnetischen Dipoloperators entstehen (s. Tabelle 5.1). Der geringe Einfluß dieses $1u$ -Zustandes auf die Spin-Rotationswechselwirkung im B-Zustand läßt darauf schließen, daß das Matrixelement $\langle 0_u^+ | \overline{V} | 1u \rangle$ (s. Tabelle 5.1 und Gleichung 5.10) sehr viel kleiner sein muß als das Matrixelement $\langle 0_u^+ | \overline{H_{MD}} | 1u \rangle$. Dieses wird bestätigt durch die Messungen der Prädissoziationsraten am $^{127}\text{I}_2$ Molekül, da nach Vigue et al. die Raten der Hyperfeinprädissoziation um etwa drei Größenordnungen größer sind als die Raten der gyroskopischen Prädissoziation [Vig81].

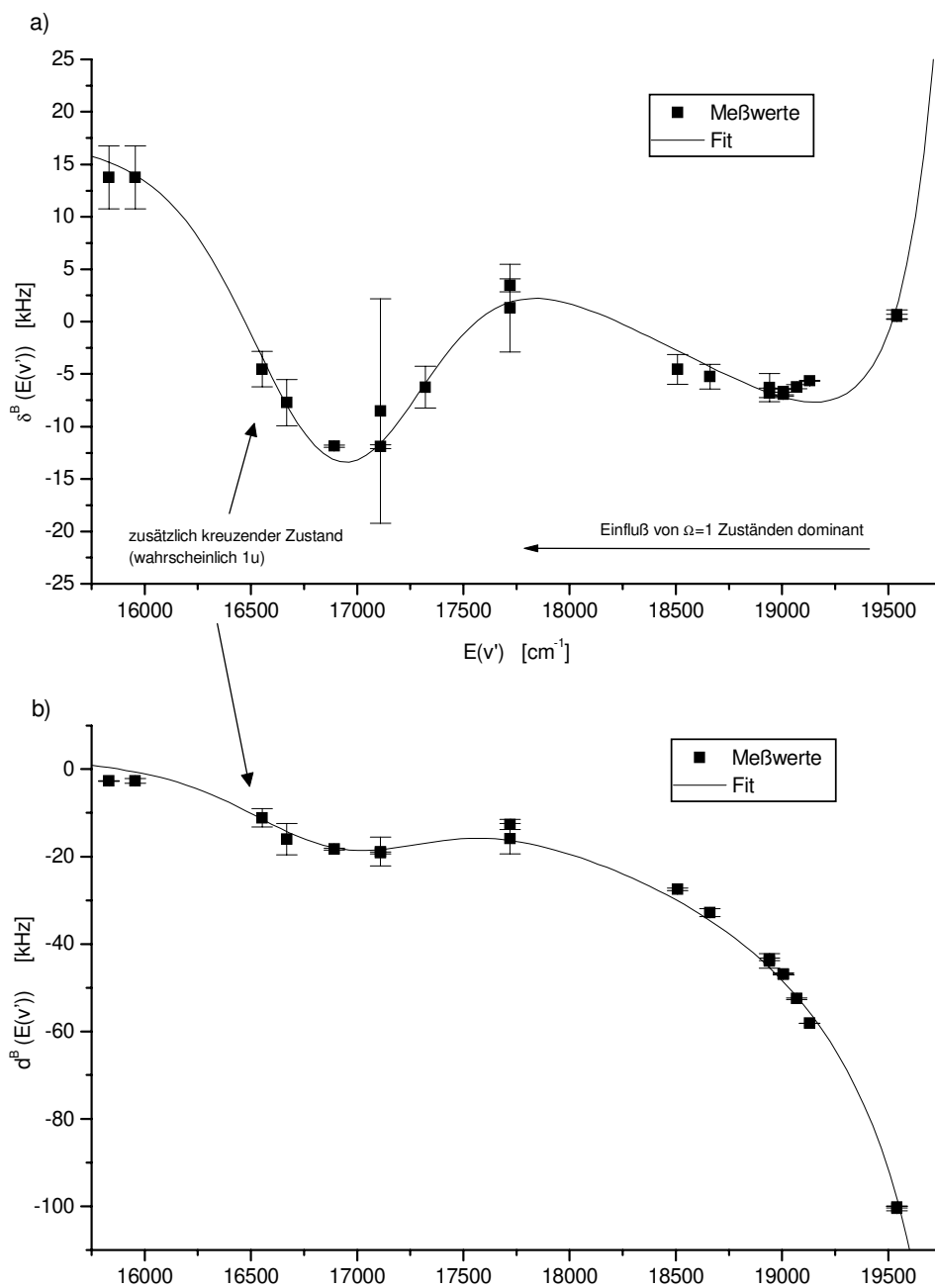


Abbildung 8.19: Vergleich der experimentellen Werte (Quadrate) für a) δ^B nach Gleichung 8.21 und b) d^B nach Gleichung 8.22 jeweils für $E(v') < 19500 \text{ cm}^{-1}$ unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 8.9

Um zu einer möglichst genauen analytischen Beschreibung der Verläufe von $\delta^B(E(v'))$ und $d^B(E(v'))$ zu kommen, mußten daher die Ansätze der Gleichungen 5.14 bzw. 5.15 erweitert werden. Die Franck-Condon-Dichte zwischen dem B-Zustand und dem 1u-Zustand kann mit Hilfe der (mehr oder weniger) bekannten Potentiale berechnet und durch eine Funktion der Form der Gleichung 8.16 dargestellt werden. Hieraus könnte dann die resultierende (relative) Energieverschiebung nach Gleichung 8.17 berechnet werden. Die Amplitude dieser Energieverschiebung könnte dann durch eine Anpaßrechnung an die vorhandenen Daten bestimmt werden. Dieses wurde bisher noch nicht durchgeführt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß eine präzise Beschreibung der in Abbildung 8.18 gezeigten Verläufe mittels der vereinfachten Ansätze der Gleichungen 8.21. bzw. 8.22 mit vergleichbarer Genauigkeit möglich ist. Diese Darstellung ist für viele mögliche Nutzer sicherlich einfacher zu handhaben, als eine Darstellung, welche die Airyfunktionen verwendet.

$$\delta \approx a + \frac{b}{(E(v') - E_{D1})} + \frac{c}{(E(v') - E_{D2})} + d \cdot \exp\left[-\frac{(E(v') - e)^2}{f}\right] \quad (8.21)$$

$$d \approx a' + \frac{b}{(E(v') - E_{D1})} - \frac{c}{2 \cdot (E(v') - E_{D2})} + d/2 \cdot \exp\left[-\frac{(E(v') - e)^2}{f}\right] \quad (8.22)$$

Eine mögliche Variation der Parameter a und b, welche für das Produkt aus elektronischem Matrixelement und Franck-Condon Faktor stehen, wurde vernachlässigt. Für die Dissoziationsenergie $E_{Diss.}$ in den Gleichungen 5.14 und 5.15 wurden jedoch die freien Parameter E_{D1} und E_{D2} eingesetzt, um die unterschiedlichen Verhältnisse der Beiträge der $\Omega = 1$ und $\Omega = 0$ Zustände in verschiedenen Bereichen beschreiben zu können. In einer gemeinsamen Anpaßrechnung für jeweils etwa 20 Werte für δ^B und d^B für $E(v') < 19500 \text{ cm}^{-1}$ wurden die Parameter a bis f, E_{D1} , E_{D2} und a' bestimmt. Die Resultate zeigt Tabelle 8.9. Die Standardabweichung dieser Anpaßrechnung betrug 0,8 kHz. Die mittels dieser Parameter nach den Gleichungen 8.21 und 8.22 berechneten Verläufe für $\delta^B(E(v'))$ und $d^B(E(v'))$ sind in Abbildung 8.19 zusammen mit den experimentellen Werte dargestellt. Die größten Abweichungen

betragen 3 kHz für $\delta^B(v'=26)$ und 3,8 kHz für $d^B(v'=35)$. Die Vorhersagegenauigkeit für die Spin-Spin-Parameter läßt sich damit für den Bereich $E(v') < 19500 \text{ cm}^{-1}$ ($v' \leq 43$) abschätzen zu 1,5 kHz für δ^B und 2 kHz für d^B (1σ). Die genaue Beschreibung der Verläufe von $\delta^B(E(v'))$ und $d^B(E(v'))$ im Bereich $19500 \text{ cm}^{-1} < E(v') < 20000 \text{ cm}^{-1}$ erweist sich, wie für den Parameter C^B , als schwierig und würde die Kenntnis der Potentiale der sechs beteiligten Störzustände in diesem Bereich erfordern. Für den asymptotischen Bereich ($v' > 70$) wurde von Pique et al. eine detaillierte Untersuchung von $\delta^B(E(v'))$ und $d^B(E(v'))$ durchgeführt [Piq86].

Parameter	Wert
a	30,770(10) [kHz]
a'	18,230(40) [kHz]
b	-30416(96) [kHz]/[cm ⁻¹]
c	117100(202) [kHz]/[cm ⁻¹]
E _{D1}	19873,529(3) [cm ⁻¹]
E _{D2}	20614,963(6) [cm ⁻¹]
d	-23,090(72) [kHz]
e	16803,472(9) [cm ⁻¹]
f	285720(5951) [cm ⁻¹] ²

Tabelle 8.9: Ergebnisse der gemeinsamen Anpaßrechnung für δ^B und d^B nach den Gleichungen 8.21 und 8.22.

8.4.3 Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung

Aus der Diskussion der Ergebnisse für die magnetischen Hyperwechselwirkungen lassen sich bereits Rückschlüsse ziehen auf mögliche Verunreinigungen der Parameter eqQ der elektrischen Quadrupolwechselwirkung durch die Beiträge aus der 2. Ordnung der Störungsrechnung (vergleiche Gleichung 5.19). Der Term eqQ_{02} enthält die Matrixelemente des nichtdiagonalen Anteils des Rotationshamiltonoperators $\langle \bar{V} \rangle$ und läßt sich vergleichen mit den Werten des Parameters C^B der Spin-Rotationswechselwirkung. Das Matrixelement $\langle 0_u^+ | \overline{H_{EQ}} | 1u \rangle$ ist von vergleichbarer Größenordnung wie $\langle 0_u^+ | \overline{H_{MD}} | 1u \rangle$ [Bro80]. Der Beitrag des in Abbildung 8.12 gezeigten $1u$ Zustandes zum Parameter C^B lag innerhalb der erreichten Genauigkeit der Beschreibung von 2 kHz. Der Beitrag dieses $1u$ Zustandes zu eqQ_{02}^B sollte daher (für kleine J') ebenfalls < 2 kHz sein. Es ist jedoch zu beachten, daß eqQ_{02} proportional zu J' ist. Für große J' läßt sich daher eine obere Grenze dieses Termes abschätzen zu $eqQ_{02}^B(J'=200) < 400$ kHz. Aufgrund des Einflusses der Zustände $1u'$ und $1u''$ (Abbildung 8.18) steigen die Werte von C^B im Bereich $E(v') > 19500$ cm^{-1} stark an (Abbildung 8.11). Aus den von Pique et al. berechneten Matrixelementen ergeben sich im asymptotischen Bereich $\langle 0_u^+ | \bar{V} | 1u' \rangle \cdot \langle 0_u^+ | \overline{H_{EQ}} | 1u' \rangle = 0$ MHz^2 und $\langle 0_u^+ | \overline{H_{EQ}} | 1u'' \rangle \cdot \langle 0_u^+ | \bar{V} | 1u'' \rangle = 81000$ $MHz^2 \cdot \sqrt{J'(J'+1)}$. Ein Vergleich mit den entsprechenden Produkten $\langle \overline{H_{MD}} \rangle \cdot \langle \bar{V} \rangle$ (s. Parameter β' , β'' Seite 185 Abschnitt 8.4.1.b) zeigt, daß die Beiträge dieser Zustände zu eqQ_{02} (für kleine J') etwa eine Größenordnung kleiner sein sollten als die Werte für C^B und daher für $E(v') < 19500$ cm^{-1} zu vernachlässigen sind. Die Terme eqQ_{11} und $eQ(q_{12} + q_{21})$ in Gleichung 5.16 sind von der Größenordnung des Parameters $\delta^B(E(v'))$ und sind daher für $E(v') < 19500$ cm^{-1} ebenfalls vernachlässigbar. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für den Bereich $E(v') < 19500$ cm^{-1} $eqQ_{eff}^B \approx eqQ^B$ ist. Für $E(v') > 19500$ cm^{-1} ist davon auszugehen, daß eine präzise Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeit von eqQ_{eff} aufgrund der Störterme in Gleichung 5.16 erschwert wird. Die Auswertung der Daten für eqQ^B wurde daher zunächst auf die Vibrationsniveaus $v' \leq 43$ beschränkt. Für den Grundzustand sind für alle in dieser Arbeit untersuchten Übergänge die Störterme zu vernachlässigen ($eqQ_{eff}^X \approx eqQ^X$).

Parameter	B-Zustand [MHz]	X-Zustand [MHz]
ψ_{00}	-487,806(59)	-2452,3281(73)
ψ_{10}	-1,8644(28)	-0,533(13)
ψ_{20}	-	$4,519(65) \cdot 10^{-3}$
ψ_{30}	$1,2507(88) \cdot 10^{-4}$	-
ψ_{01}	$-1,66(14) \cdot 10^{-4}$	$-2,22(15) \cdot 10^{-4}$
ψ_{11}	$-2,08(15) \cdot 10^{-6}$	$6,58(35) \cdot 10^{-6}$
ψ_{02}	$-2,47(33) \cdot 10^{-10}$	-
Zahl der Meßwerte: 73		Freie Parameter: 11
Standardabweichung des Fits: 12,3 kHz (1σ)		

Tabelle 8.10: Entwicklungskoeffizienten zur globalen Beschreibung der eqQ-Werte des B- und des X-Zustandes nach Gleichung 5.20 für $v' < 44$, $v'' < 18$, $J'' < 240$

Zur Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeit der eqQ-Parameter wurden in Kapitel 5.1.2 zwei verschiedene Ansätze vorgestellt. Es soll im Folgenden zunächst die Beschreibung der Meßwerte nach Gleichung 5.23 diskutiert werden. Die

Meßdaten setzen sich zusammen aus den Werten für ΔeqQ , eqQ^B und eqQ^X aus Tabelle 8.3, den Werten für ΔeqQ aus Tabelle 8.7 bzw. Anhang A1 und dem Wert für $eqQ^X(v''=0, J''=13)$ von Yokozeki und Münter [YoM80]. Eine zufriedenstellende Beschreibung des Datensatzes konnte unter Verwendung von 11 Fitparametern erzielt werden. Die Ergebnisse dieser Anpaßrechnung sind in Tabelle 8.10 zusammengestellt. Zur Beschreibung der Vibrationsabhängigkeit der eqQ-Parameter wurden jeweils drei Parameter benötigt. Zur Darstellung der Rotationsabhängigkeiten der eqQ Parameter waren drei Parameter für den B-Zustand und zwei Parameter für den Grundzustand erforderlich. Gegenüber den Anpaßrechnungen der eigenen Meßdaten (Gleichungen 8.5 und 8.6) mußten daher nur die Parameter ψ'_{30} und ψ'_{11} zusätzlich eingeführt werden, um den gesamten Datensatz beschreiben zu können.

Abbildung 8.20 zeigt den Verlauf der mit den Entwicklungskoeffizienten aus Tabelle 8.10 nach Gleichung 5.23 berechneten Verläufe von a) eqQ^B und b) eqQ^X aufgetragen über v' bzw. v'' für $J'(J'') = 0$. Während die Werte von eqQ^B nahezu linear von etwa -490 MHz bei $v' = 0$ bis etwa -560 MHz bei $v' = 43$ abfallen, durchlaufen die Werte von eqQ^X zunächst ein flaches Minimum bei $v'' = 5$ um dann wieder leicht anzusteigen. Es ist zu beachten, daß der überwiegende Teil der Meßwerte, welche zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten ψ_{kl} verwendet wurden, Differenzwerte der eqQ-Parameter waren. Um zu prüfen, ob die Korrelationen der v -Abhängigkeiten der eqQ-Parameter für den B-Zustand und den X-Zustand gebrochen

werden konnten, zeigen die Abbildungen 8.20 a) und b) zum Vergleich auch die zur Verfügung stehenden experimentellen Absolutwerte der Parameter eqQ^B und eqQ^X nach Tabelle 8.7. Für die Niveaus $v' = 0 - 3$, $J' = 0$ des B-Zustandes und für die Niveaus $v'' = 12-17$, $J'' = 0$ des Grundzustandes konnten zusätzlich Absolutwerte für die eqQ -Parameter aus den Ergebnissen des Abschnittes 8.1 gewonnen werden. Für den B-Zustand wurden zusätzlich aus den Meßwerten für ΔeqQ der Übergänge R(56) 32-0, P(53) 32-0 und P(83) 33-0 durch Einsetzen des bekannten Wertes für $eqQ^X(v'' = 0, J'' = 13)$ [YoM80] die eqQ^B -Parameter für $v' = 32$ und 33 abgeleitet. Der aufgrund der unterschiedlichen Rotationsquantenzahl auftretende Fehler dieser Werte wurde durch eine entsprechende Vergrößerung der Fehlerbalken berücksichtigt. Für $eqQ^B(v')$ ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen Werten und der gerechneten Kurve sehr gut. Für eqQ^X weichen zwei experimentelle Werte deutlich von den gerechneten Werten ab. Der Meßwert von Wakasugi et al. [Wak88] liegt etwa um 7 MHz zu tief. Auch der von diesen Autoren für $eqQ^B(v'=13)$ gefundene Wert zeigt in Abbildung 8.20 a) die größte Abweichung. Diese Werte stammen aus Messungen im Bandenkopf der 13-1 Bande ($J'' = 0-10$). Aufgrund des typischerweise schlechten Signal-zu-Rauschverhältnisses bei so niedrigen Drehimpulsen, dem stark überlagerten Spektrum in diesem Bereich (vergleiche Abbildung 4 in [Wak88]) und insbesondere aufgrund der Diskrepanz zu dem sehr genau bekannten Wert für $eqQ^X(v''=0)$ ist vermutlich die Fehlerabschätzung für diesen Wert zu klein. In der Tat beträgt in dieser Arbeit die Streuung der Meßwerte für eqQ^X für die Übergänge R(0) bis R(10) und P(1) bis P(5) mehr als 10 MHz. Aus der Arbeit von Hackel et al. [Hac79] ist nicht deutlich, auf welchen Wert für $eqQ^B(v'=43, J'=12)$ sich der angegebene Wert für $eqQ^X(v''=11)$ bezieht, so daß sich hierdurch möglicherweise die Diskrepanz zwischen berechnetem und experimentellem Wert erklären läßt. Insgesamt aber ist die Konsistenz zwischen den berechneten Werten von $eqQ(v')$ und den experimentellen Absolutwerten der Hyperfeinparameter sehr gut. Die Korrelationsmatrix der Anpaßrechnung bestätigt die geringe Korrelation der die Vibrationsabhängigkeit der eqQ -Parameter beschreibenden Entwicklungskoeffizienten. Die in Abbildung 8.20 gezeigten Verläufe für $eqQ^B(v')$ und $eqQ^X(v'')$ sollten daher die Vibrationsabhängigkeiten dieser Parameter korrekt beschreiben. Dieses gilt jedoch vermutlich nicht für die angepaßte Rotationsabhängigkeit, da diese mit dem hier

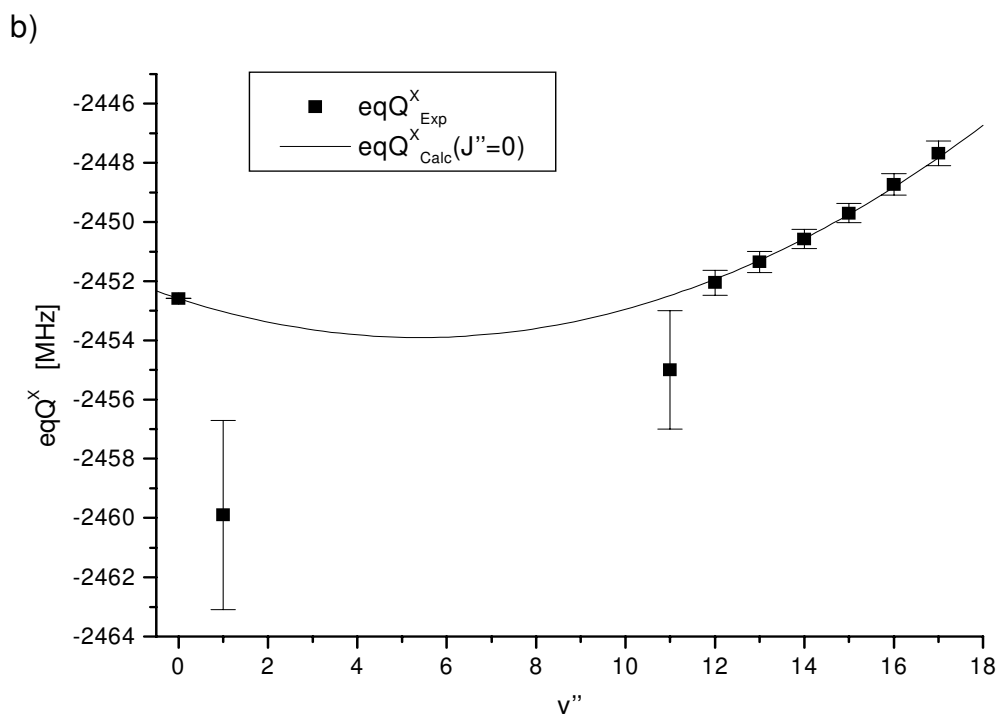
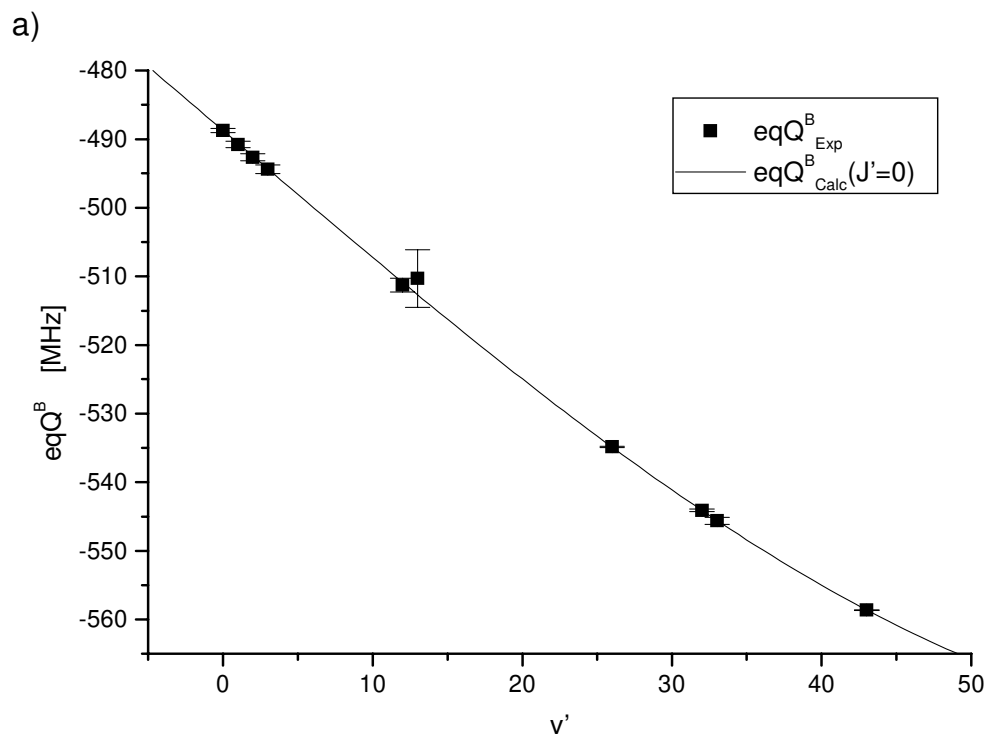


Abbildung 8.20: Vergleich von experimentellen und nach den Entwicklungskoeffizienten der Tabelle 8.10 berechneten Werten für a) $eqQ^B(v')$ und b) $eqQ^X(v'')$; $eqQ^X(v'' = 12-17, J'' = 0)$ und $eqQ^B(v' = 0-3, J' = 0)$ aus Abschnitt 8.1, übrige Werte aus Anhang A1 oder abgeleitet aus Tabelle 8.7

angewandten Modell nicht zu separieren ist. Mit den $\psi_{k,l}$ aus Tabelle 8.10 können die eqQ-Parameter des Grundzustandes im Bereich $v'' = 0$ bis 17 und die eqQ-Parameter des B-Zustandes im Bereich $v' = 0$ bis 43 präzise vorhergesagt werden. Aufgrund der Struktur des für die Bestimmung der $\psi_{k,l}$ verwendeten Datensatzes ist die Vorhersagegenauigkeit der eqQ-Parameter für verschiedene Vibrations- und Rotationsniveaus unterschiedlich. Abbildung 8.21 zeigt die Vorhersagegenauigkeit der ΔeqQ -Werte für verschiedene Banden jeweils für die Drehimpulse $J = 30, 70$ und 110 . Die Auswahl der betrachteten Banden orientiert sich an den im sichtbaren Spektralbereich stärksten Banden, da diese als Frequenzreferenz vorrangig von Interesse sind (vergleiche Anhang A4). Die Unsicherheit der interpolierten ΔeqQ -Werte ist bei den betrachteten Banden für große J' und für kleine v' am größten, und verringert sich mit abnehmendem J' und aufsteigendem v' auf Werte zwischen 10 kHz und 20 kHz. Die maximale Unsicherheit ist kleiner als 50 kHz und die mittlere

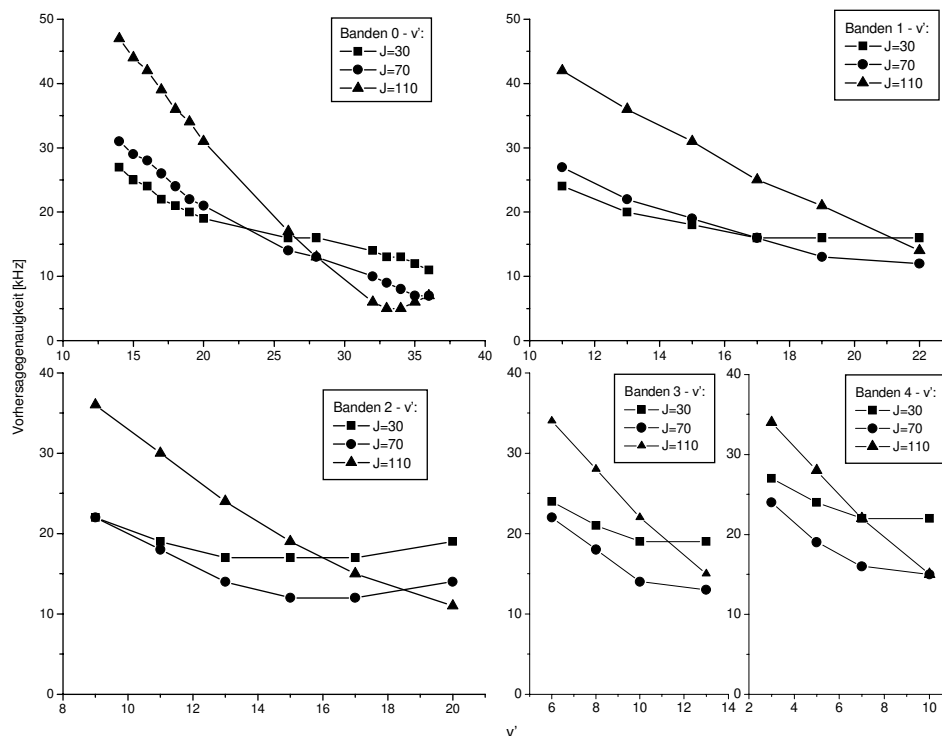


Abbildung 8.21: Vorhersagegenauigkeit der ΔeqQ -Parameter in Abhängigkeit von v' für verschiedene Vibrationsbanden (vergl. Text) und verschiedene Drehimpulse J'

Unsicherheit ist kleiner als 20 kHz. Dieses ist gegenüber der Interpolationsformel von Razet et al. (vergleiche Gleichung 8.9) eine Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit um nahezu eine Größenordnung.

Als Alternative zur Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeit der eqQ-Parameter wurde ein Ansatz nach Gleichung 5.22 versucht, da dieser zum einen mehr Aussagen über die physikalischen Ursachen liefern sollte und zum anderen die Hoffnung bestand, hiermit die Zahl der benötigten Fitparameter zu reduzieren, wenn Rotations- und Vibrationsabhängigkeit der eqQ-Parameter sich vollständig auf die Kernabstandsabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten $q(R)$ zurückführen ließe. Hierzu wurden zunächst mittels der von Gerstenkorn et al. angegebenen Dunham Parameter [Ger85] ein RKR-Potential berechnet und damit die Rotations-Vibrationseigenfunktionen bestimmt. Die so gewonnenen Eigenfunktionen waren zur Bestimmung der Erwartungswerte $\langle v, J | \zeta^i | v, J \rangle$, $i = 1, 2, 3, 4$ hinreichend genau. Jedem Meßwert für eqQ^B , eqQ^X und ΔeqQ wurde jeweils ein Satz von vier bzw. acht Erwartungswerten $\langle \zeta^i \rangle$ zugeordnet und gemäß der Entwicklung Gleichung 5.22 dargestellt. In einer Anpaßrechnung wurden dann die Entwicklungskoeffizienten q_i , $i = 0, 1, 2, 3, 4$ für den Grund- und den angeregten Zustand bestimmt. Unter Verwendung dieser 5 Fitparameter jeweils für den Grund- und den angeregten Zustand konnten die Meßwerte mit einer 1σ Standardabweichung von 374 kHz wiedergegeben werden. Auf die Verwendung höherer Entwicklungsterme $\langle \zeta^i \rangle$, $i = 5, 6, \dots$ wurde verzichtet, da zum einen die erreichte Genauigkeit für eine physikalische Interpretation ausreichte, zum anderen wurde mit diesem Ansatz bei etwa gleicher Anzahl freier Fitparameter eine um eine Größenordnung schlechtere Beschreibung der Meßwerte erreicht, so daß sich dieser Ansatz zur Interpolation der Hyperfeinparameter deutlich schlechter eignet als der oben beschriebene Ansatz nach Gleichung 5.23. Als Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich jedoch festhalten, daß im Rahmen der erreichten Genauigkeit keine zusätzliche Rotationsabhängigkeit der eqQ-Parameter beobachtet werden konnte, so daß sich für den Term eqQ_{02}^B der Gleichung 5.16 ein maximaler Wert von 1 kHz ergibt.

8.4.4 Genauigkeit der Hyperfeinformeln

Die in Abschnitt 8.4 abgeleiteten Interpolationsformeln für die Hyperfeinparameter sind in Anhang A3 noch einmal zusammengestellt. Mit diesen Interpolationsformeln stehen erstmals für alle Hyperfeinparameter, welche für das $^{127}\text{I}_2$ -Molekül signifikant sind, präzise Interpolationsformeln zur Verfügung. Der Gültigkeitsbereich dieser Formeln umfaßt hierbei für den Grundzustand die Vibrationsniveaus von $v'' = 0$ bis 17 und für den B-Zustand die Vibrationsniveaus $v' = 0$ bis 43 (bis 36 für C^B). Damit läßt sich die Hyperfeinstruktur für alle starken Banden im Wellenlängenbereich von etwa 514 nm bis 820 nm (für C^B ab etwa 530 nm) präzise vorhersagen. Es stellt sich daher die Frage, wie genau sich die Hyperfeinstrukturaufspaltung mit den so interpolierten Hyperfeinparametern vorhersagen läßt. Die Hyperfeinparameter (und damit auch deren Fehler) gehen aufgrund der verschiedenen Geometriefunktionen g in Gleichung 5.8 unterschiedlich in die Hyperfeinfrequenzen verschiedener Komponenten ein, und der Einfluß insbesondere des Spin-Rotationsparameters C ist abhängig vom Drehimpuls J des betrachteten Übergangs. Aus diesem Grunde wurde für verschiedene Drehimpulse und verschiedene Hyperfeinkomponenten geprüft, wie sich die Hyperfeinfrequenzen ändern, wenn man die Hyperfeinparameter im Rahmen ihrer Ungenauigkeit variiert. Dieses wurde beispielhaft für Übergänge der Bande 16-2 durchgeführt. Dabei wurden die Parameter um folgende Beträge variiert:

$$eqQ^B: \pm 50 \text{ kHz}, \quad C^B: \pm 2 \text{ kHz}, \quad \delta^B: \pm 3 \text{ kHz}, \quad d^B: \pm 3 \text{ kHz}$$

Diese Werte entsprechen etwa einer Vorhersagegenauigkeit der jeweiligen Parameter von 2σ . Abbildung 8.22 zeigt die so ermittelte Unsicherheit der Hyperfeinfrequenzen in Abhängigkeit vom Drehimpuls J'' für verschiedene Hyperfeinkomponenten. Es ergibt sich für die Hyperfeinkomponenten mit $F - J = 0$ (Komponenten a_1 , a_{10} und a_{15} für gerades und a_2 , a_{13} und a_{20} für ungerades J'') eine von J'' nahezu unabhängige sehr geringe Ungenauigkeit ≤ 30 kHz, während für die übrigen Komponenten die Unsicherheit von etwa 100 kHz bei niedrigen J'' auf etwa 1 MHz für Drehimpulse $J'' \approx 140$ ansteigt. Ursache hierfür ist die Unsicherheit des Parameters ΔC . Für die

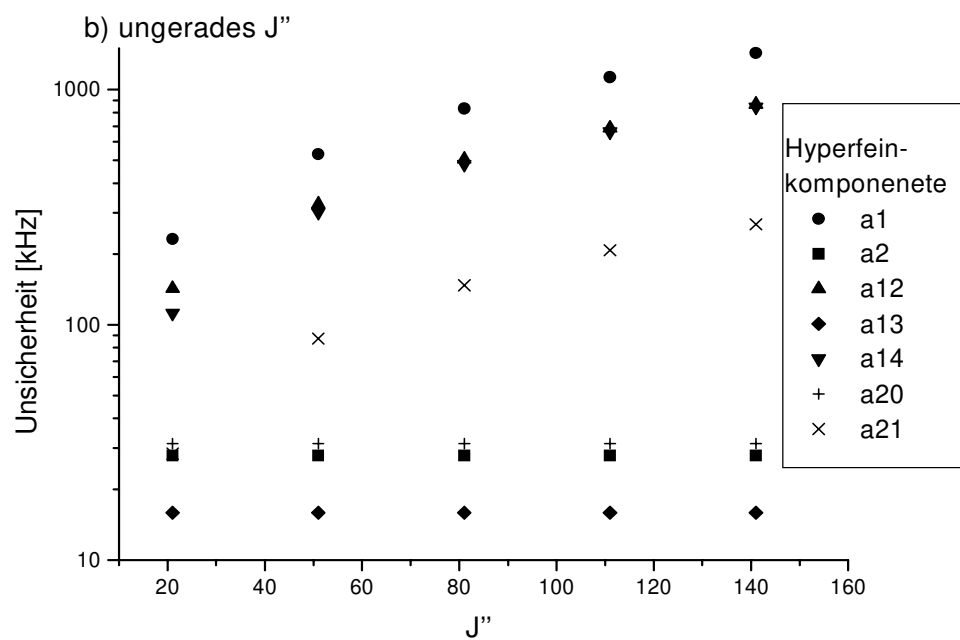
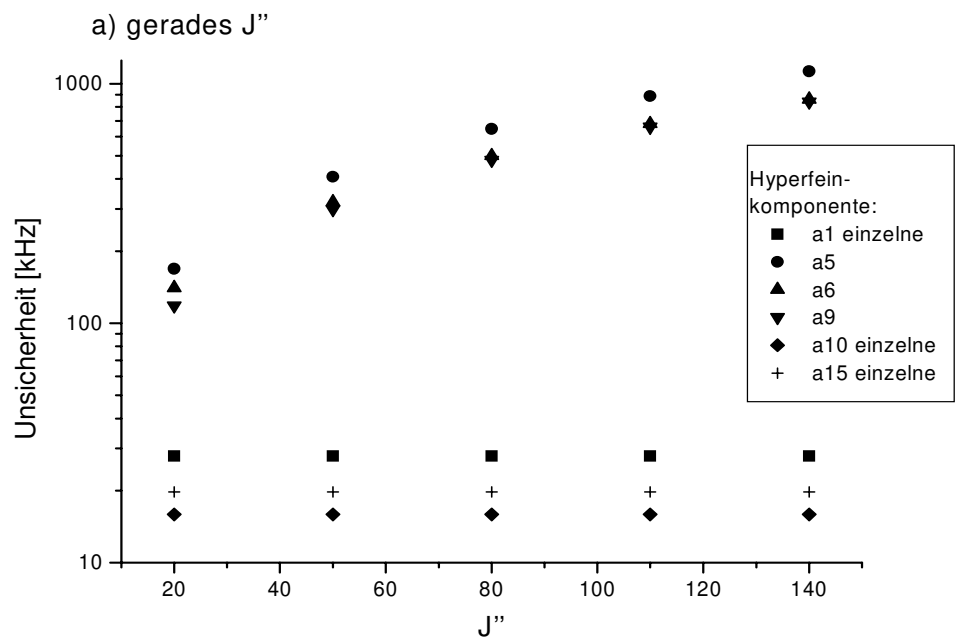


Abbildung 8.22: Vorhersagegenauigkeit verschiedener Hyperfeinkomponenten bei a) geradem J'' und bei b) ungeradem J'' in Abhängigkeit vom Drehimpuls J'' , für gerades J'' sind die einzeln stehenden Komponenten gekennzeichnet (vgl. Abbildung 5.1)

Komponenten mit $F - J = 0$ ist der Geometriefaktor $g(I,J,F)$ sehr klein und die Variation dieses Faktors mit J gering. Für die übrigen Komponenten ist dieser Faktor in etwa proportional zu J . Daher sind die $F - J = 0$ Komponenten zur Verwendung als Frequenzreferenzlinien am besten geeignet. Glücklicherweise sind dieses bei Übergängen mit geradem J'' die drei einzelnen Komponenten und bei den Übergängen mit ungeradem J'' die jeweils mittleren Komponenten der drei Dreiergruppen (vergleiche Abbildung 5.1), welche sich leicht identifizieren lassen und geringen Frequenzverschiebungen durch Überlagerung unterworfen sind. Aus diesen Gründen werden diese Komponenten bereits bevorzugt von vielen Autoren zur Kalibration verwendet (vergleiche Abschnitt 8.2).

Die geringste Unsicherheit ergibt sich jeweils für die mittleren $F - J = 0$ Komponenten (a_{10} bei geradem J'' und a_{13} bei ungeradem J''), da diese sehr nahe am (theoretischen) Ursprung des rovibronischen Überganges (also der Übergangsfrequenz bei „abgeschalteter“ Hyperfeinstruktur) liegt und da der Fehler des eqQ -Parameters proportional zum Abstand der Komponente von diesem Ursprung skaliert. Zusammenfassend läßt sich damit feststellen, daß sich die Frequenz der Hyperfeinaufspaltung der Komponenten a_{10} bei geradem J'' und a_{13} bei ungeradem J'' bei Verwendung der oben angegebenen Interpolationsformeln für die Hyperfeinparameter im Wellenlängenbereich von etwa 530 nm bis 820 nm mit einer Genauigkeit von besser als 20 kHz vorhersagen lassen und damit zur Gesamtunsicherheit der optischen Übergangsfrequenz nur mit $\frac{\delta\nu}{\nu} \approx 3$ bis $5 \cdot 10^{-11}$ beitragen. Bei den Komponenten a_1 und a_{15} (gerades J'') bzw. a_2 und a_{20} verdoppelt sich dieser Beitrag, während die anderen Komponenten weniger als Frequenzreferenzen geeignet sind.

9 Interpolation der Rotations- Vibrationsstruktur

9.1 Anpassung der Banden 0-12 bis 0-17

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegen alle in dem „lokalen“ Wellenlängenbereich von 778 nm bis 816 nm. Unter Verwendung dieser Meßdaten konnten für diesen Bereich „lokale“ Dunhamparameter abgeleitet werden, die eine sehr präzise Beschreibung des Molekülspektrums erlauben.

Die stärksten Übergänge in diesem Bereich liefern die $0-v''$ - Banden mit $v'' = 13-16$, welche den Wellenlängenbereich von etwa 767 nm bis 817 nm überdecken.

Aus den in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellten Meßdaten dieser Banden wurde zunächst ein Datensatz erstellt, der die reinen rovibronischen Übergangsfrequenzen (für absolut kalibrierte Übergänge) bzw. Differenzen der rovibronischen Übergangsfrequenzen enthält. Hierzu mußte für jeden betrachteten Übergang zunächst die Lage des theoretischen (hyperfeinlosen) Ursprungs bestimmt werden. Der theoretische Ursprung ist die Übergangsenergie, die man bei verschwindender Hyperfeinwechselwirkung messen würde. Mit Hilfe der in Kapitel 8.4 abgeleiteten Interpolationsformeln (s. Anhang A3) konnte die Hyperfeinstrukturaufspaltung für jeden Übergang berechnet werden. Die berechnete HFS-Aufspaltung gibt die Lagen der Hyperfeinkomponenten relativ zum theoretischen Ursprung eines Übergangs, so daß sich damit die reinen rovibronischen Übergangsfrequenzen bzw. Differenzen derselben berechnen lassen.

Der auf diese Weise erzeugte Datensatz setzt sich aus 45 Meßwerten der Banden 0-12 bis 0-17 zusammen, 15 Differenzfrequenzen sowie 30 Absolutfrequenzen (einige der in Tabelle 7.1 angegebenen Differenzfrequenzen konnten in Absolutfrequenzen umgerechnet werden, wenn eine direkte oder indirekte Differenzmessung zu einer absolut kalibrierten Linie vorlag). Messungen der Banden mit $v' > 0$ wurden hier nicht berücksichtigt, um die Zahl der benötigten Anpaßparameter so gering wie möglich halten zu können.

$Y_{k,l}$	B-Zustand	Unsicherheit	X-Zustand	Unsicherheit
Y_{00}	1.576829403E+04	7.20E-02		
Y_{10}	1.256686950E+02		2.143432425E+02	1.90E-02
Y_{20}	-7.503998360E-01		-5.960614332E-01	1.80E-03
Y_{30}	-4.144041450E-03		-7.754856534E-04	7.80E-05
Y_{40}	2.248931580E-04		-1.328656976E-04	1.30E-06
Y_{50}	-3.228682530E-05		8.765347547E-06	
Y_{60}	2.827402680E-06		-3.036676438E-07	
Y_{70}	-1.697605950E-07		4.241664121E-09	
Y_{80}	7.248339200E-09			
Y_{90}	-2.236683436E-10			
$Y_{10,0}$	5.024159533E-12			
$Y_{11,0}$	-8.183150076E-14			
$Y_{12,0}$	9.520574919E-16			
$Y_{13,0}$	-7.683789243E-18			
$Y_{14,0}$	4.075803323E-20			
$Y_{15,0}$	-1.275286931E-22			
Y_{01}	2.900102768E-02	1.50E-09	3.735829240E-02	4.10E-07
Y_{11}	-1.494374068E-04		-1.119717347E-04	7.30E-08
Y_{21}	-1.260399162E-06		-4.009361050E-07	3.70E-09
Y_{31}	3.608438524E-08		-4.093271255E-09	
Y_{41}	-1.189367648E-08		1.693731999E-10	2.70E-12
Y_{51}	1.608364608E-09		-4.664721587E-12	
Y_{61}	-1.401499216E-10			
Y_{71}	8.170822731E-12			
Y_{81}	-3.295261010E-13			
Y_{91}	9.372593162E-15			
$Y_{10,1}$	-1.892810671E-16			
$Y_{11,1}$	2.698752289E-18			
$Y_{12,1}$	-2.657234094E-20			
$Y_{13,1}$	1.720321435E-22			
$Y_{14,1}$	-6.592904441E-25			
$Y_{15,1}$	1.133496023E-27			
Y_{02}	-6.172287396E-09		-4.532610117E-09	1.20E-13
Y_{12}	-1.227056475E-10		-2.457983955E-11	7.10E-15
Y_{22}			-5.703742464E-14	
Y_{32}			-8.473602349E-14	
Y_{42}			8.528868696E-15	
Y_{52}			-4.572369300E-16	
Y_{62}			9.429307706E-18	
Y_{03}	-2.394610704E-15	1.10E-18	-5.020768841E-16	
Y_{13}			-2.145063451E-17	
Y_{23}			2.591223351E-19	
Y_{33}			-1.198981745E-19	
Y_{43}			8.784525309E-21	
Y_{53}			-2.941713571E-22	
Y_{04}	-1.687306439E-21	1.30E-23		
Y_{05}	-1.063652410E-26			

Tab. 9.1: Dunham-Parameter zur Beschreibung der Übergangsfrequenzen des B-X Systems, Gültigkeitsbereich: $v' = 0, 12 \leq v'' \leq 17$

Um trotz der relativ geringen Anzahl an Meßwerten einen Satz an physikalisch relevanten Dunham-Parametern zu gewinnen, wurden als Ausgangspunkt die von Gerstenkorn und Luc in [Ger85] angegebenen Dunham-Parameter $Y_{k,l}$ verwendet, welche nahezu das gesamte B-X Spektrum des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls bereits mit einer relativen Genauigkeit von einigen 10^{-7} beschreiben. Es waren daher nur leichte Variationen einiger weniger der von Gerstenkorn und Luc verwendeten $Y_{k,l}$ notwendig, um die präzisen Daten der vorliegenden Arbeit zu beschreiben. Für den B - Zustand wurden nur die Parameter Y_{01} , Y_{03} , Y_{04} und Y_{00} variiert, da der Datensatz nur ein Vibrationsniveau ($v' = 0$) des angeregten Zustands enthielt. Für den Grundzustand mußten insgesamt 10 Parameter angepaßt werden, da hier 6 Vibrationsniveaus zu beschreiben waren. Damit waren insgesamt 14 freie Fitparameter zur präzisen Beschreibung des Datensatzes notwendig. Tabelle 9.1 zeigt die Ergebnisse der besten Anpaßrechnung. Mit angeführt sind die im Fit festgehaltenen Dunham-Parameter, die zur Beschreibung des Spektrums dieser Banden ebenfalls notwendig sind. Die Parameter mit Unsicherheitsangaben wurden im Fit angepaßt. Parameter ohne Unsicherheitsangaben entsprechen den Ergebnissen aus [Ger85]. Die Parameter Y_{02} , Y_{12} und Y_{05} des B-Zustandes wurden in [Ger85] durch Exponentialentwicklung dargestellt. Für das hier betrachtete Niveau $v' = 0$ wurden diese Werte in „normale“ Dunham-Parameter umgerechnet. Die zum Teil recht hohen Unsicherheiten der Dunham-Parameter resultieren aus starken Korrelationen zwischen den Parametern Y_{00} des B-Zustandes und Y_{k0} ($k = 1, 2, 3, 4$) des Grundzustandes sowie zwischen den Parametern Y_{k1} ($k = 0, 1, 2, 4$).

Die Gesamt-Standardabweichung des Fits beträgt 41 kHz. Die Differenzen der gemessenen und der berechneten Fehler liegen alle innerhalb des dreifachen und zu 91 % innerhalb des zweifachen experimentellen Fehlers. Mit Hilfe der Kovarianzmatrix läßt sich die Standardabweichung (Vorhersagegenauigkeit) einer mit den Parametern aus Tabelle 9.1 zu berechnenden Übergangsfrequenz bestimmen. Diese Vorhersagegenauigkeit wurde für jede Bande für eine Reihe von nicht gemessenen Übergängen berechnet, so daß der Verlauf der Vorhersagegenauigkeit innerhalb einer Bande und zwischen den Banden verfolgt werden kann. Abbildung 9.1 zeigt diesen Verlauf für die Banden 0-13 bis 0-16 im Bereich von 770 nm bis

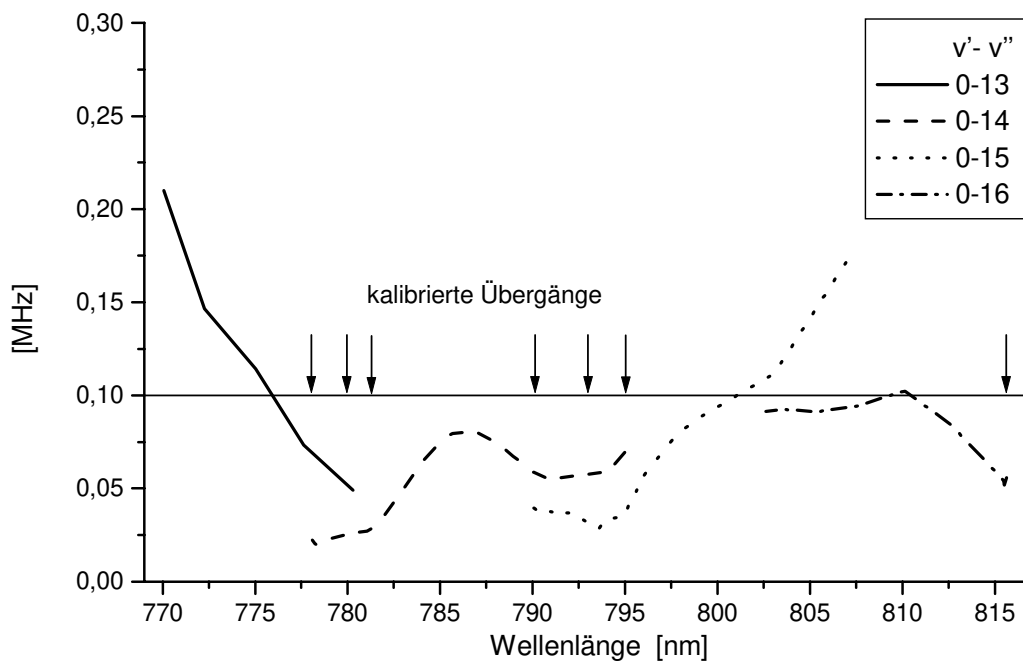


Abb. 9.1: Vorhersagegenauigkeit rovibronischer Übergänge des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls der Banden 0-13 bis 0-16, berechnet nach „lokalen“ Dunham-Parametern aus Tabelle 9.1; Bereiche, in denen Absolutkalibrierungen vorgenommen wurden, sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

816 nm. Zwischen 776 nm und 816 nm ist die erreichte Vorhersagegenauigkeit dieser Banden $\lesssim 100$ kHz. Die Bereiche, in denen Übergänge absolut kalibriert wurden, sind mit Pfeilen markiert. Man erkennt, daß die Vorhersagegenauigkeit hier erwartungsgemäß besonders gut ist, während sie in den Zwischen- und Randbereichen etwas schlechter wird. So ist der Anstieg innerhalb der 0-15 Bande für Wellenlängen > 803 nm darauf zurückzuführen, daß zwischen 803 nm und 815,5 nm keine Messungen dieser Bande vorliegen. Zur Vorhersage präziser Referenzfrequenzen in diesem Bereich lassen sich jedoch Übergänge der 0-16 Bande verwenden. Um diese Vorhersagegenauigkeit zu erzielen, ist bei der Verwendung dieser Dunham-Parameter die angegebene Stellenzahl zu verwenden.

Die in Abbildung 9.1 angegebenen Vorhersagegenauigkeiten beziehen sich auf theoretischen Ursprünge rovibronischer Übergänge. Um hieraus tatsächliche Referenzfrequenzen zu gewinnen, muß zusätzlich die Hyperfeinstruktur berücksichtigt werden. Mit den Ergebnissen aus Kapitel 8.1 läßt sich diese jedoch wenigstens für die

Komponenten $F - J = 0$ mit einer Unsicherheit von $\lesssim 10$ kHz berechnen. Damit trägt die Unsicherheit der Interpolation der Hyperfeinstruktur (für diese Komponenten) nicht signifikant zur Gesamtunsicherheit der interpolierten Übergangsfrequenzen bei.

Zusammenfassend läßt sich damit feststellen, daß es mit diesen Ergebnissen gelungen ist, das Spektrum des Jodmoleküls über einen Bereich von 40 nm (18 THz) mit einer relativen Genauigkeit von $\frac{\delta\nu}{\nu} \lesssim 3 \cdot 10^{-10}$ (100 kHz) zu beschreiben. Damit stehen in diesem Bereich über 1000 Frequenzreferenzen mit einem mittleren Abstand von etwa 15 GHz zur Verfügung, deren Genauigkeit vergleichbar ist mit einem großen Teil der vom CIPM empfohlenen Wellenlängenstandards [Qui94].

9.2 Zusammenstellung präziser Literaturdaten

Das Konzept der präzisen Interpolation molekularer Übergangsfrequenzen aus genau bestimmten Molekülparametern hat sich für den in dieser Arbeit untersuchten „lokalen“ Bereich im NIR als sehr erfolgreich erwiesen. Daher war es von hohem Interesse, inwieweit sich dieses Konzept auch auf größere Bereiche oder gar auf den gesamten, vom B-X System des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls abgedeckten Spektralbereich übertragen läßt. Um dieses zu prüfen, wurden alle uns bekannten Daten aus der Literatur zusammengestellt, deren Genauigkeit die des Jodatlas übertrifft.

Eine große Zahl an präzise gemessenen Übergangsfrequenzen sind bereits veröffentlicht worden [z.B.:Qui94, San97, Uba98, Shi93, Cor98]. Einige Werte konnten jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt werden. So sind beispielsweise von Rong et al. [Ron92] Differenzfrequenzen zwischen 17 Rotations- Vibrationslinien bei 549 nm sehr genau gemessenen worden. Nachdem in der vorliegenden Arbeit eine sichere Quantenzahlzuordnung durchgeführt wurde, zeigte sich, daß eine dieser 17 Linien, die R(85) 25-0, von Grieser [Gri94] et. al. in einem interferometrischen Wellenlängenvergleich mit einer relativen Unsicherheit von $1,3 \cdot 10^{-10}$ gemessen wurde. Durch Kombination beider Messungen konnten somit die Übergangsfrequenzen der übrigen 16 Linien bestimmt werden. Ebenso konnten aus den von Arie et al.

[Ari93] gemessenen Differenzfrequenzen zwischen 8 Rotations- Vibrationslinien bei 532 nm die Absolutfrequenzen dieser Übergänge berechnet werden, da eine dieser Linien, die R(56) 32-0, von Jungner et al. mit einer relativen Genauigkeit von $7 \cdot 10^{-11}$ kalibriert wurde [Jun95]. In ähnlicher Weise konnte eine Reihe von Literaturdaten ausgewertet werden. Als Ergebnis zeigt Anhang A4 eine Liste von über 300 gemessenen Übergangsfrequenzen im Jodmolekül inklusive der Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit. Die Genauigkeit der Werte ist, abgesehen von den Meßwerten von Rakowsky et al. [Rak89], typisch $\lesssim 1$ MHz.

Dieser Datensatz diente als Basis der in den folgenden Abschnitten 9.3 bis 9.5 diskutierten Ergebnisse. Um hieraus nach den in Kapitel 5.2 vorgestellten Modellen Molekülparameter zur Beschreibung der Feinstruktur ableiten zu können, mußte zunächst für jeden Übergang die Lage des theoretischen Ursprungs, also die „hyperfeinlose Übergangsfrequenz“, bestimmt werden. Hierzu wurde nach den Interpolationsformeln Anhang A3 die Hyperfeinstrukturaufspaltung für jeden Übergang berechnet und damit die reinen rovibronischen Übergangsfrequenzen ($\sigma_{\text{hyp,präz}}$) abgeleitet (in den folgenden Abschnitten werden die Übergangsfrequenzen in der Einheit cm^{-1} angegeben, um den Vergleich mit spektroskopischen Daten insbesondere aus dem Jodatlas zu vereinfachen). Lagen für einen Übergang präzise Daten der Hyperfeinstruktur vor, so wurde die Hyperfeinstrukturaufspaltung direkt aus der Anpaßrechnung der Hyperfeinstruktur entnommen (vgl. Kapitel 8.2).

In der Einleitung zu Kapitel 8 wurde eine Unterteilung der vom Spektrum des B-X Systems überdeckten Spektralbereiche eingeführt. Aus Anhang A4 ist zu ersehen, daß nahezu alle präzisen Messungen dem globalen Bereich von etwa 515 nm bis 850 nm zuzuordnen sind. Nur der Übergang R(98) 58-1 ist eher dem asymptotischen Bereich (500 nm-515 nm) zuzuordnen. Dieser wurde in den Auswertungen der folgenden Abschnitte nicht berücksichtigt, da für Vibrationsniveaus $v' > 43$ die Störungen des B-Zustands durch andere elektronische Zustände rapide zunehmen. Das zu untersuchende Datenfeld umfaßt im Grundzustand die Vibrationsniveaus $0 \leq v'' \leq 17$ und im B-Zustand $0 \leq v' \leq 43$; die Drehimpulse reichen im

Spektralbereich < 700 nm von $J'' = 0$ bis etwa $J'' = 130$ und im Bereich > 700 nm von $J'' = 0$ bis etwa $J'' = 250$.

Der so erzeugte Datensatz präziser rovibronischer (theoretischer) Übergangsfrequenzen $\sigma_{\text{hyp,präz}}$ weist eine Problematik auf, die analog schon bei der HFS in Kapitel 8 diskutiert wurde. Während die Literaturdaten sich nahezu vollständig aus Übergängen von den Vibrationsniveaus $0 \leq v'' \leq 5$ nach $6 \leq v' \leq 43$ zusammensetzen, wurden in der vorliegenden Arbeit Übergänge zwischen den Vibrationsniveaus $12 \leq v'' \leq 17$ und $0 \leq v' \leq 3$ gemessen. Es handelt sich hierbei also um praktisch komplementäre Datensätze. Bei der Beschreibung der Feinstruktur kommt es daher zu starken Korrelationen der Molekülparameter des Grund- und des angeregten Zustands. Da nur sehr wenige Messungen vorliegen, die diese Korrelationen brechen können, und da insbesondere im Grundzustand die Niveaus $5 < v'' < 12$ durch den vorliegenden Datensatz nur sehr unvollständig charakterisiert werden, wurde daher der Datensatz um eine größere Zahl (≈ 600 Werte) an ungenaueren Daten aus dem Jodatlas ergänzt. Hierzu wurden geeignete, nicht überlagerte Linien aus dem Jodatlas selektiert. Etwa die Hälfte dieser Daten wurde so ausgewählt, daß sie die Lücken im präzisen Datensatz füllen und eine größere Zahl an Verbindungen zwischen den präzisen Daten aus dem sichtbaren und dem NIR-Spektralbereich herstellen. Die andere Hälfte wurde homogen über den gesamten untersuchten Spektralbereich gestreut und dienen der zusätzlichen Überprüfung der Konsistenz der präzisen Daten, der Atlasdaten und der Ergebnisse der Kapitel 9.4 und 9.5.

9.3 Analyse der Genauigkeit des Jodatlas

Bei den Daten aus dem Jodatlas handelt es sich um doppler-limitierte Daten, die mit Fourierspektroskopie mit einer relativen Genauigkeit von wenigen 10^{-7} gemessen wurden. Es mußte daher zunächst die Konsistenz der Fourierdaten (FT-Daten) und der präzisen, doppler-freien Daten geprüft werden.

Die im Jodatlas angegebenen Frequenzen beziehen sich auf die Maxima der Absorptionslinien. Da das Absorptionsspektrum mit einem Fourierspektrometer aufgenommen wurden, sind die doppler-verbreiterten Absorptionsprofile (Doppler-Profil) mit der Apparatfunktion des Fourierspektrometers gefaltet. Das resultierende Linienprofil wird im Folgenden Fouriertransformprofil (FT-Profil) genannt. Um die Konsistenz der FT-Daten mit den präzisen Daten zu prüfen, sind daher separat zwei Fragen zu klären:

- 1) Wie ist die Lage des Maximums des FT-Profiles $\sigma_{\text{meas.}}^{\text{1)}$ relativ zum theoretischen Ursprung $\sigma_{\text{hyp, meas.}}$ des rovibronischen Übergangs?
- 2) Ist die Kalibrierung des Jodatlas in Übereinstimmung mit den präzisen Daten?

Aufgrund der Hyperfeinstruktur zeigen die Doppler-Profil der Jodlinien z.T. deutliche Asymmetrien, die sich wiederum für Übergänge mit geradem und ungeradem Drehimpuls J'' unterscheiden (vgl. Abbildung 9.3). Gerstenkorn et al. geben an, daß aufgrund der Verbreiterung durch die Apparatfunktion des Fourierspektrometers die FT-Profil sowohl für gerade als auch für ungerade J'' nahezu komplett symmetrisch würden, und daß daher Differenzen der Lagen der Maxima der FT-Profil und der theoretischen Ursprünge der Linien zu vernachlässigen seien [Ger79] (Gerstenkorn et al. bezogen sich hierbei tatsächlich auf den Schwerpunkt der Hyperfeinstruktur (CG). Ein systematischer Vergleich der Position des CG mit dem theoretischen Ursprung zeigte jedoch, daß die Differenz dieser beiden Bezugspunkte $\lesssim 3$ MHz ist. Im Rahmen der Genauigkeit des Jodatlas ist diese Differenz zu vernachlässigen. Die Begriffe CG und theoretischer Ursprung werden daher im Folgenden synonym verwendet).

Wenn die Annahmen von Gerstenkorn et al. korrekt wären, so müßten sich die im Jodatlas angegebenen Frequenzen $\sigma_{\text{meas.}}$ direkt mit dem präzisen Datensatz rovibronischer Übergangsfrequenzen $\sigma_{\text{hyp, präz}}$ vergleichen lassen. Abbildung 9.2 zeigt als Ergebnis dieses Vergleichs die Differenzen $\sigma_{\text{meas.}} - \sigma_{\text{hyp, präz}}$ aufgetragen über der

¹⁾ Die hier verwendeten Frequenzen des Jodatlas beziehen sich auf die mit meas. bezeichnete Spalte in [GLC86]

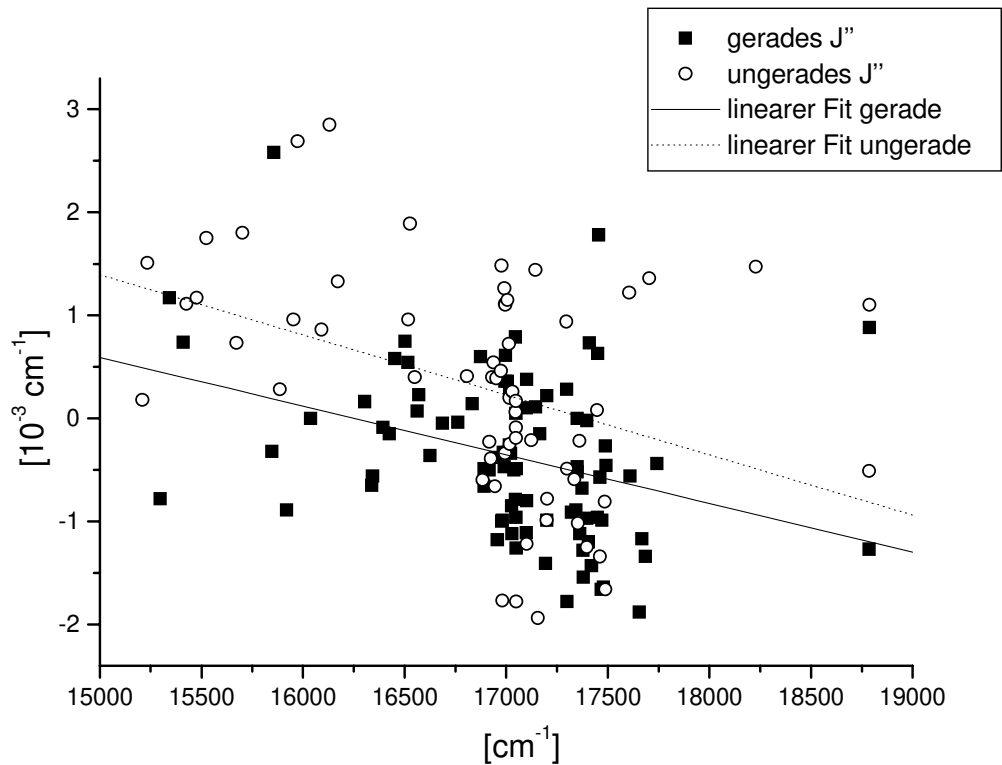


Abb. 9.2: Vergleich der Atlasdaten $\sigma_{\text{meas.}}$ mit den präzisen Daten $\sigma_{\text{hyp., präz}}$

Übergangsfrequenz (in cm^{-1}). Verglichen wurden hier nur nicht überlagerte Linien. Die Datensätze wurden für Übergängen mit geradem und ungeradem J'' getrennt verglichen, um zu prüfen, ob es Unterschiede gibt. Man erkennt zum einen sowohl für gerades als auch für ungerades J'' einen systematischen Abfall der Atlasfrequenzen um etwa $1,5$ bis $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Andererseits läßt sich eine deutliche Differenz von etwa $0,5$ bis $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zwischen den Werten für gerades und ungerades J'' erkennen. Dieser Unterschied zwischen geradem und ungeradem J'' kann nur durch eine Restasymmetrie der FT-Profile verursacht werden im Widerspruch zu obiger Annahme von Gerstenkorn et al..

Um diesen Widerspruch zu klären, wurde von uns eine systematische Analyse der Linienprofile vorgenommen. Die Vorgehensweise hierzu wird anhand der Abbildung 9.3 erläutert. Zunächst wird die Hyperfeinstruktur unter Verwendung der Interpolationsformeln Anhang A 3 berechnet. An die Position jeder Hyperfeinkomponente wird nun ein Gaußprofil der Breite $\delta\nu_{\text{doppler}} = 7,16 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M}$ (ν_0 : Übergangsfrequenz,

T: Temperatur, M: Molmasse des Jodmoleküls) [Dem91] gelegt. Durch Überlagerung aller Gausprofile wird das doppler-verbreiterte Absorptionsprofil erzeugt (in Abb. 9.3 gestrichelt eingezeichnet).

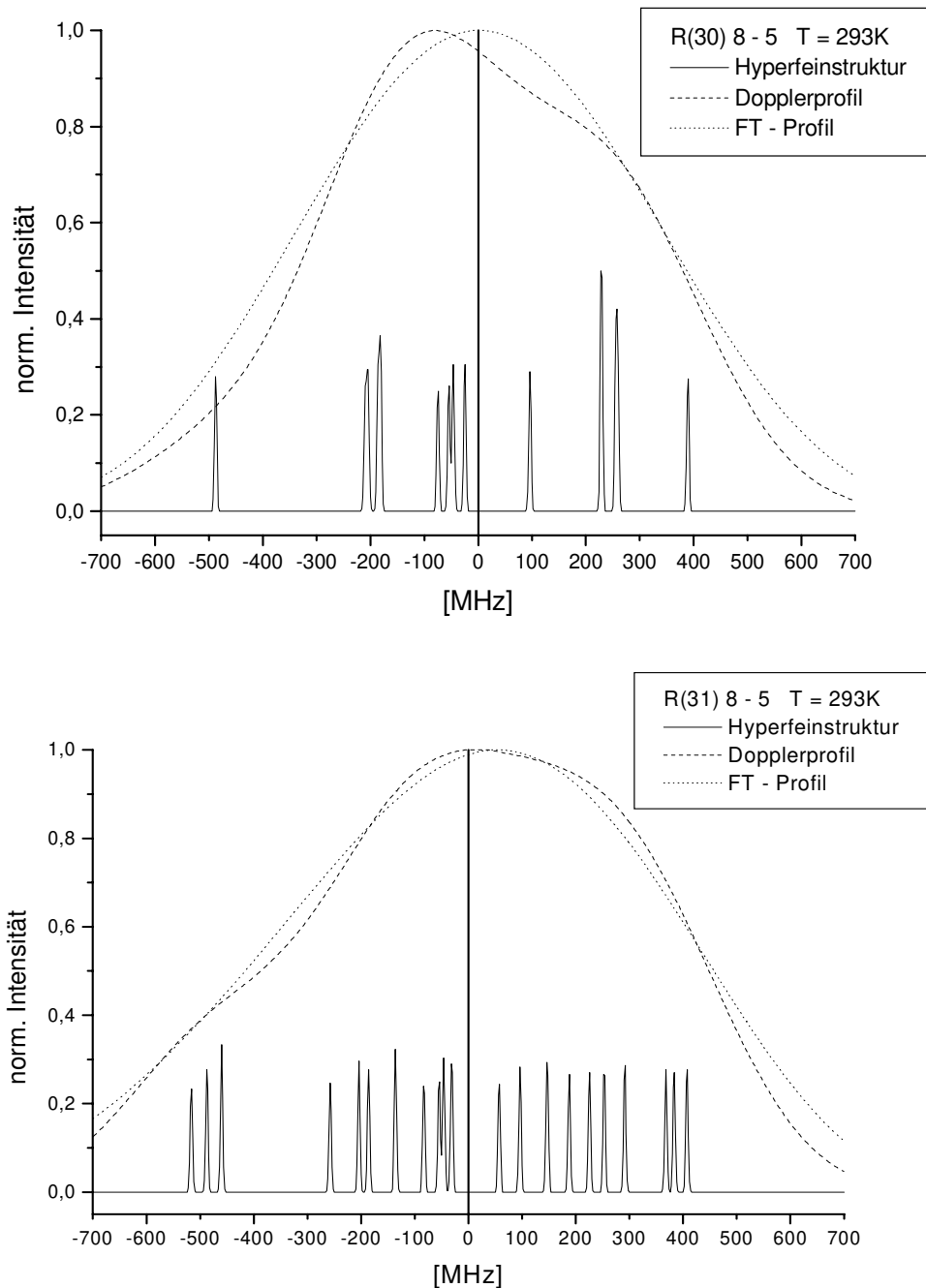


Abb. 9.3: Simulierte Linienprofile für zwei Testübergänge im mittleren Spektralbereich (15600 cm^{-1}), oben für gerades J'' und unten für ungerades J'' ; vertikale Linie: theoretischer Ursprung; die Hyperfeinstruktur wurde nach den Hyperfeinformeln aus Anhang 3 simuliert unter Verwendung typischer experimenteller doppler-freier Linienbreiten von 2,5 MHz, das FT-Profil nach den Angaben von Gerstenkorn et al. in [Ger79]; das Doppler-Profil wurde nach [Dem91] unter Verwendung der angegebenen Temperatur und Wellenzahl berechnet

Die FT-Profile setzen sich aus der Faltung des Doppler-Profil mit zwei Funktionen zusammen: einer Rechteckfunktion aufgrund der endlichen Apertur des Fourier-spektrometers und der Fourier-Apparatefunktion $F = \sin x/x = \text{sinc}$. In einem zweiten Schritt werden daher diese Faltungen gerechnet und so das FT-Profil erzeugt (in Abb. 9.3 gepunktet eingezeichnet). Die Breiten dieser Funktionen sind den Angaben in [Ger79] entnommen.

Die Maxima der Doppler-Profile sind in Abbildung 9.3 für $J'' = 30$ relativ zum theoretischen Ursprung um etwa -80 MHz zu niedrigen Frequenzen hin und für $J'' = 31$ um etwa 10 MHz zu höheren Frequenzen hin verschoben. Durch die Faltungen mit den Fourier-Apparatefunktionen werden die Doppler-Profile symmetrischer, so daß das Maximum für gerade J'' tatsächlich in guter Näherung mit dem theoretischen Ursprung zusammenfällt. Für ungerades J'' ist das Maximum des FT-Profiles jedoch noch deutlicher (um + 55 MHz) zu hohen Frequenzen hin verschoben.

Diese Verschiebung hat das richtige Vorzeichen, um die Diskrepanz zwischen Übergängen mit geraden und ungeraden J'' in Abbildung 9.2 zu erklären, ist vom Betrag her jedoch um einen Faktor 2-3 zu groß. Ursache hierfür ist vermutlich ein Fehler in den in [Ger79] angegebenen Breiten der Apparatfunktionen. Gerstenkorn et al. geben hier als Breiten sowohl für die Rechteckfunktion als auch für die Sincfunktion 450 MHz an. Zusätzlich ist jedoch in [Ger79] in Fig. 3b das FT-Profil des Übergangs R(73) 5-5 gezeigt. In dieser Abbildung sind die Halbwertsbreiten des Linienprofils nach der ersten Faltung (Faltung mit der Rechteckfunktion) und nach der zweiten Faltung (mit der Sinc-Funktion) angegebenen. Diese Werte lassen sich mit den angegebenen Halbwertsbreiten der Apparatfunktionen jedoch nicht reproduzieren. Nimmt man als Halbwertsbreite der Rechteckfunktion einen Wert von 660 MHz an, so läßt sich eine gute Übereinstimmung erzielen. In diesem Falle beträgt die Verschiebung des FT-Maximums gegenüber dem theoretischen Ursprung nur noch etwa 25 MHz, und ist daher auch vom Betrag her geeignet, die Diskrepanz in Abbildung 9.2 zu erklären.

Um die Abhängigkeiten dieser Verschiebungen von den experimentellen Bedingungen und von der Übergangsfrequenz zu untersuchen, wurden die Linienformprofile in der vorliegenden Arbeit für 11 verschiedene Banden verteilt über den gesamten

Atlas	Bereich [cm ⁻¹]	T °C	FWHM Rechteck	FWHM Sinc
I, Teil 1	11000-13000	790 °C	750 MHz*	750 MHz*
Teil 2,- 4	12900-14000	500 °C	600 MHz	600 MHz
II	14000-15800	250 °C	600 MHz	600 MHz
III	14800-20000	20 °C	660 MHz*	450 MHz

Tab. 9.2: Experimentelle Parameter der Messungen des Jodatlas nach [GLA86] und [Ger79], T: Zelltemperatur, FWHM: volle Halbwertsbreite, *: Werte geschätzt

Spektralbereich von 530 nm bis 850 nm beispielhaft untersucht. Dieser Bereich wird in drei Bänden des Jodatlas beschrieben, wobei einzelne Teilbereiche mit unterschiedlichen

experimentellen Parametern gemessen wurden [GLA78]. Die einzelnen Teilbereiche und die experimentellen Parameter sind in Tabelle 9.2 zusammengestellt. Für jeden Teilbereich wurden jeweils mindestens zwei Beispielbanden untersucht, wobei jeweils die in Tabelle 9.2 angegebenen experimentellen Parameter eingesetzt wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 9.4 gezeigt. Teil a) zeigt die Verschiebungen der Maxima der FT-Profile und der Doppler-Profile für gerade und ungerade J'' im Bereich des Atlas III. Während die Maxima der FT-Profile für gerades J'' nur eine konstante, kleine Verschiebung von $\approx +4$ MHz gegenüber dem theoretischen Ursprung zeigen, sind die FT-Profile für gerades J'' um etwa +25 MHz verschoben. Die Maxima der Doppler-Profile für gerades J'' sind um bis zu -90 MHz verschoben, die für ungerades J'' um bis zu +50 MHz. Teil b) zeigt die entsprechenden Verschiebungen für die Atlanten I und II. Die gezeigten Verläufe lassen sich anhand der vorliegenden Hyperfeinstruktur, der Dopplerbreiten $\delta v_{\text{doppler}}(T, v)$ und der Breiten der Apparatfunktionen erklären:

Bei den Übergängen mit geradem J'' wird das Profil im wesentlichen durch die drei Vierergruppen der HFS bestimmt, die drei einzelstehenden Linien beeinflussen kaum die Lage des Maximums. Sind die Verbreiterungen (Doppler- und / oder Apparatverbreiterungen) $\lesssim 400$ MHz, so wird das Maximum nur von den beiden niederfrequenten Vierergruppen gebildet (s. Abb. 9.3, oben), woraus eine große Verschiebung zu niedrigen Frequenzen hin erfolgt. Sind die Verbreiterungen $\gtrsim 550$ MHz, so trägt auch die dritte Vierergruppe zur Ausbildung des Maximums bei und das Gesamtprofil ist relativ symmetrisch zum theoretischen Ursprung der Linie. Im Bereich von 19000 cm⁻¹ bis 15000 cm⁻¹ (9.4.a) nimmt mit abnehmender Frequenz die Doppler-Breite von etwa 430 MHz auf 350 MHz ab, wodurch das Maximum des Doppler -

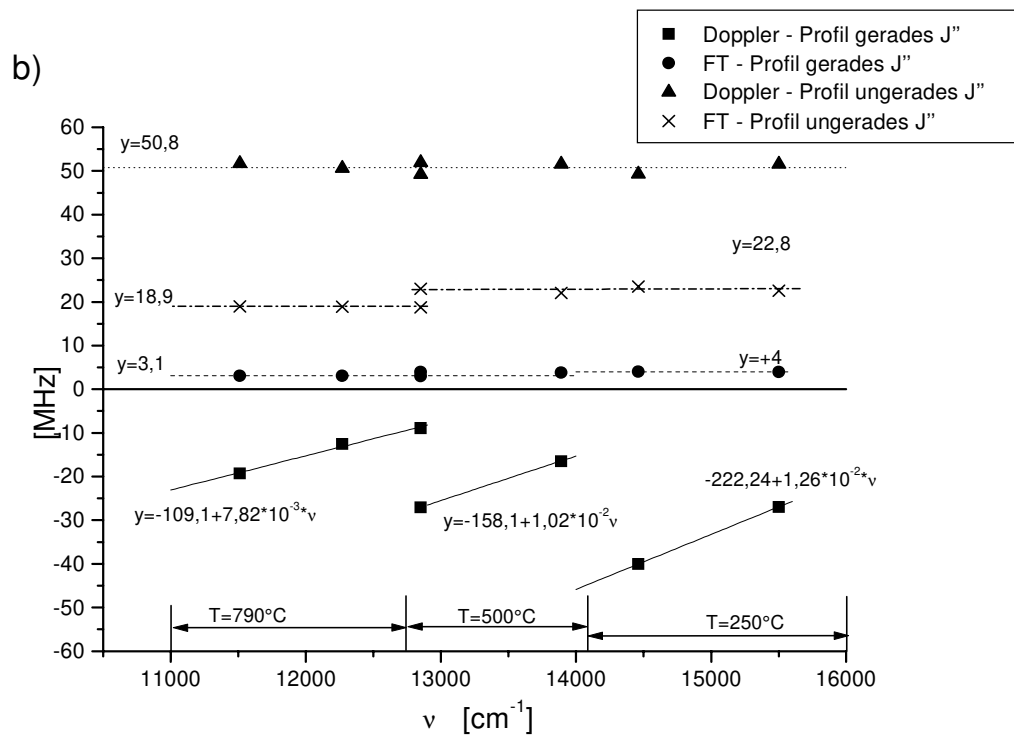
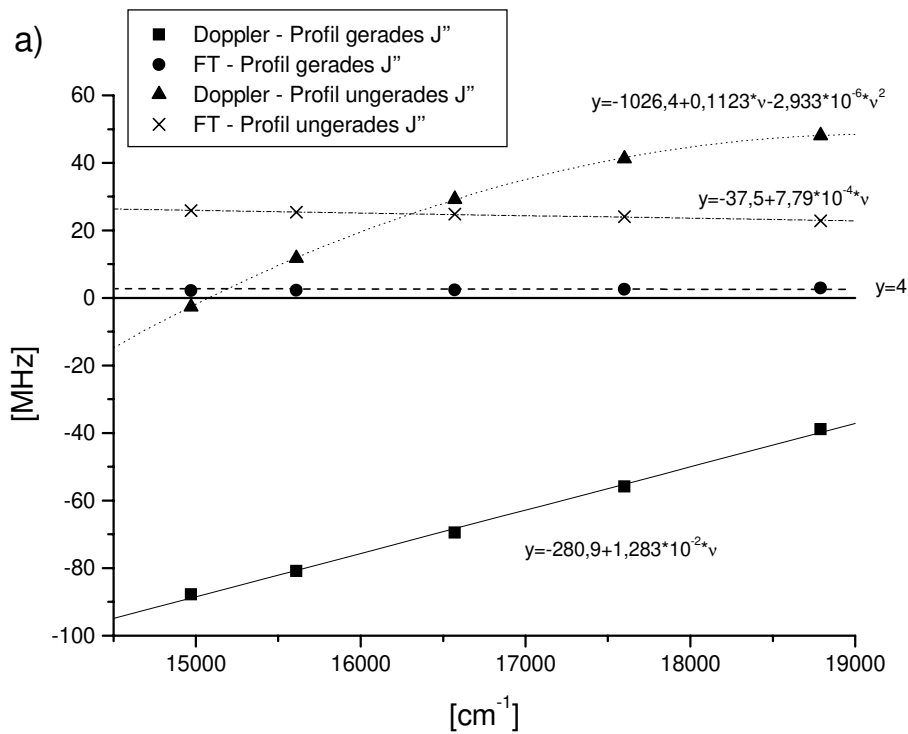


Abb. 9.4: Lage der Maxima der FT-Profile (Jodatlas) und der Doppler-Profile (Floureszenz/ Absorption) relativ zum theoretischen Linienursprung; a) Bereich 14800cm^{-1} - 19000cm^{-1} (Atlas III); b) Bereich 11000cm^{-1} - 15600cm^{-1} (Atlas I, II); die Geraden bzw. Kurven sind angepaßte Korrekturfunktionen (in [MHz])

Profils sich zu niedrigen Frequenzen hin verschiebt. Der Atlas II für den Bereich von 14000 cm^{-1} bis 15800 cm^{-1} wurde bei einer höheren Temperatur aufgenommen, wodurch sich die Doppler-Breite wieder auf etwa 480 MHz erhöht. Damit erklärt sich der beobachtete „Sprung“ der Maximumverschiebung beim Wechsel der Atlanten. Eine analoge Aussage ergibt sich für die weiteren „Sprungstellen bei“ 14000 cm^{-1} und bei 12900 cm^{-1} .

Für Übergänge mit ungeradem J'' haben alle Gruppe in etwa gleiches Gewicht. Da zwischen der ersten Gruppe und der zweiten Gruppe jedoch eine doppelt so große Lücke vorliegt wie zwischen den übrigen Gruppen, tragen für eine Verbreiterung von $\lesssim 500\text{ MHz}$ alle Gruppen mit Ausnahmen der ersten Gruppe zur Bildung des Maximums bei. Es kommt zu einer Verschiebung des Maximums von etwa $+50\text{ MHz}$. Ab einer Verbreiterung von etwa 600 MHz trägt mehr und mehr auch die erste Gruppe zum Maximum bei, wodurch diese Verschiebung wieder geringer wird. Für Verbreiterungen $< 400\text{ MHz}$ tragen im wesentlichen nur die drei mittleren Gruppen zur Ausbildung des Maximums bei, woraus sich eine Verringerung der Maximumverschiebung ergibt. Diese Verringerung ist in Abb. 9.4.a für abnehmende Frequenz zu erkennen. In den in Abb. 9.4.b gezeigten Bereichen beträgt die Doppler-Breite aufgrund der höheren Temperatur etwa 500 MHz , woraus sich eine Maximumverschiebung zu hohen Frequenzen hin ergibt. Da sich die Position des Maximums für Verbreiterungen zwischen 450 MHz und 550 MHz kaum ändert, ist die Verschiebung für ungerade J'' in diesen Bereichen nahezu konstant und zeigt daher bei 12900 cm^{-1} und bei 14000 cm^{-1} keine Sprünge.

In Abbildung 9.4 sind lineare bzw. quadratische Approximationen der Verschiebungen der Maxima der Linienprofile angegeben. Für den gesamten Bereich zwischen 11000 cm^{-1} und 19000 cm^{-1} zeigt es sich, daß für Übergänge mit geradem J'' die Lage des Maximums des FT-Profiles in guter Näherung (im Rahmen der Jodatlas-Genauigkeit) mit der Lage des theoretischen Ursprungs übereinstimmt, so daß die Atlasdaten für diese Linien direkt mit den präzisen Feinstrukturdaten $\sigma_{\text{hyp,pr} \ddot{a} \text{z.}}$ verglichen werden können. Für Übergänge mit ungeradem J'' müssen die Atlasfrequenzen

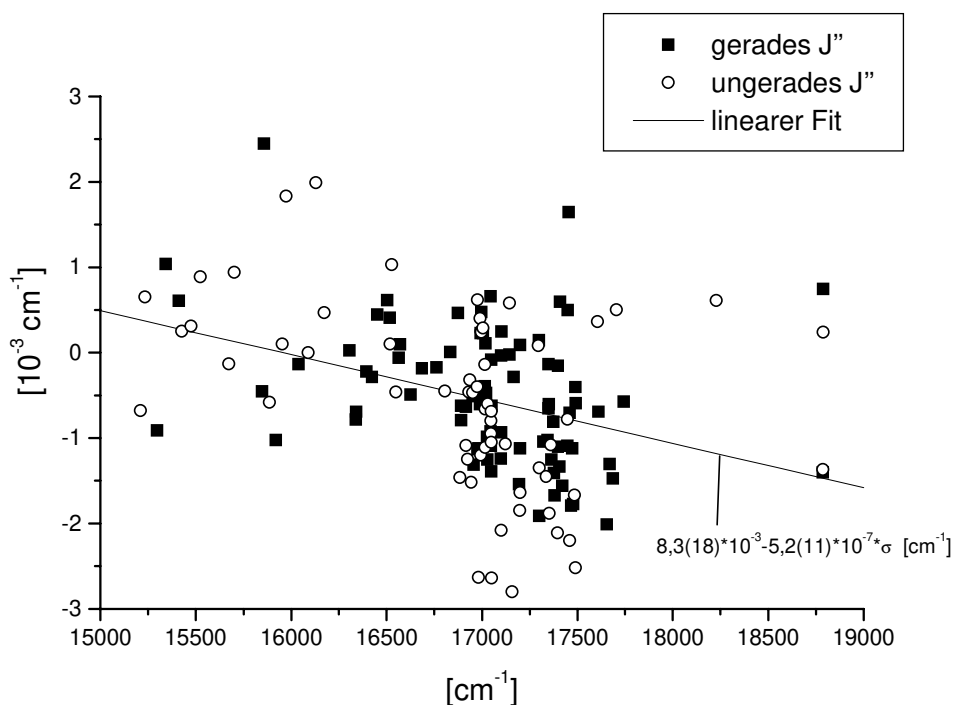


Abb.9.5: Vergleich der Atlasdaten $\sigma_{\text{hyp,meas.}}$ mit den präzisen Daten $\sigma_{\text{hyp,präz}}$

jedoch um ca. -20 MHz korrigiert werden. Die Korrekturfunktionen hierfür sind in Abbildung 9.4 oberhalb der (strichpunktierten) Approximationsgeraden angegeben.

Wiederholt man mit den auf diese Weise korrigierten Werten für $\sigma_{\text{hyp, meas}}$ den Vergleich mit den präzisen Feinstrukturdaten $\sigma_{\text{hyp, präz.}}$, so ergibt sich für die Differenzen $\sigma_{\text{hyp,meas.}} - \sigma_{\text{hyp,präz}}$ der in Abbildung 9.5 gezeigte Verlauf. Zwischen den Differenzen für gerades und für ungerades J'' ist nun kein signifikanter Unterschied mehr zu erkennen. Die Differenzen beider Datensätze zeigen einen abfallenden Verlauf von $\approx + 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bei 15000 cm^{-1} bis $\approx -1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bei 18800 cm^{-1} .

Dieser Verlauf kann nur auf einen Fehler in der Kalibrierung der Atlasdaten zurückzuführen sein. Die ursprüngliche Kalibrierung des Jodatlas erfolgte über einen Vergleich mit dem Emissionsspektrum des Uranatoms [Ger79]. Ein erster Vergleich mit fünf präzise gemessenen Jodlinien zeigte, daß die gemessenen Wellenzahlen im Mittel um etwa $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zu groß waren. Da die Fehlerquellen in der Fourier-spektroskopie (wie z.B. Justagefehler, Beugungsfehler oder Fehler des

Referenzlasers) in der Regel proportional zur Frequenz sind, wurde in [GLC86] für die ursprünglichen Atlasfrequenzen eine Korrekturfunktion der Form $\sigma_{\text{meas.}} = \sigma_{\text{Atlas}} (1 + \delta)$ verwendet, wobei aus einem Vergleich der Atlaswerte mit 38 präzisen Messungen der Wert für δ bestimmt wurde zu $\delta = 3,3 \cdot 10^{-7}$ (in [GLC86] ist hier mit $\delta = 3,8 \cdot 10^{-7}$ ein falscher Wert angegeben worden). Die Form dieser Korrektur ist jedoch nicht geeignet, den in Abbildung 9.5 zu erkennenden Fehler zu korrigieren. Daher ist es sinnvoll, den in Abbildung 9.5 angegebenen mittleren Verlauf der Differenzen $\sigma_{\text{hyp,meas.}} - \sigma_{\text{hyp,präz}}$ als neue Korrekturfunktion zu verwenden:

$$\sigma_{\text{korr.}} = \sigma_{\text{meas.}} \cdot (1 + 5,2(11) \cdot 10^{-7}) - 8,3(18) \cdot 10^{-3} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (9.1)$$

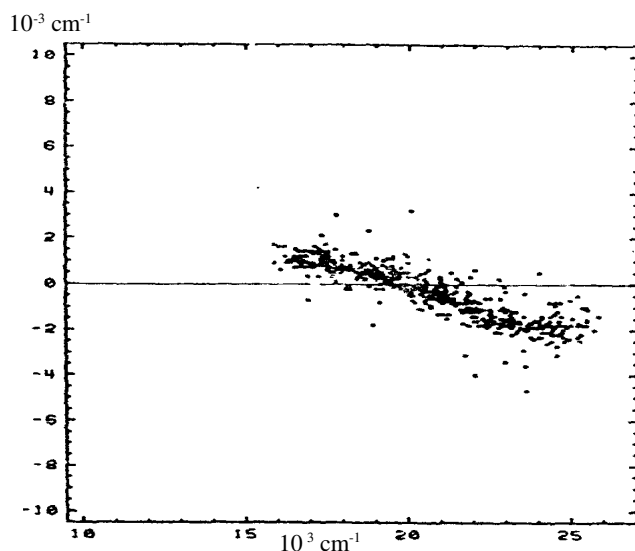


Abb. 9.6: Vergleich der Kalibrationen des Uranspektrums von Gerstenkorn et al. und von Palmer et al. [Pal80]

Die physikalische Ursache für diese Form der Korrektur ist nicht unmittelbar klar. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß dieser Fehler bereits bei der von Gerstenkorn et al. vorgenommenen Kalibrierung des Uranspektrums (welches ja zur ersten Kalibration des Jodspektrums verwendet wurde) auftrat [Luc78]. Abbildung 9.6 zeigt aus [Pal80] einen Vergleich der Uran-

kalibration von Gerstenkorn et al. mit der von Palmer et al. vorgenommenen Kalibrierung [Pal80]. Man erkennt, daß die Uranfrequenzen von Gerstenkorn et al. bezüglich der Uranfrequenzen von Palmer et al. in Betrag und Richtung nahezu den gleichen Verlauf zeigen, wie in Abbildung 9.5 $\sigma_{\text{hyp,meas.}}$ relativ zu $\sigma_{\text{hyp,präz}}$.

Korrigiert man die Frequenzen $\sigma_{\text{hyp,meas.}}$ gemäß Gleichung 9.1, so ergibt sich für die Differenzen der korrigierten Werte und der präzisen Werte $\sigma_{\text{hyp,korr.}} - \sigma_{\text{hyp,präz}}$ der in

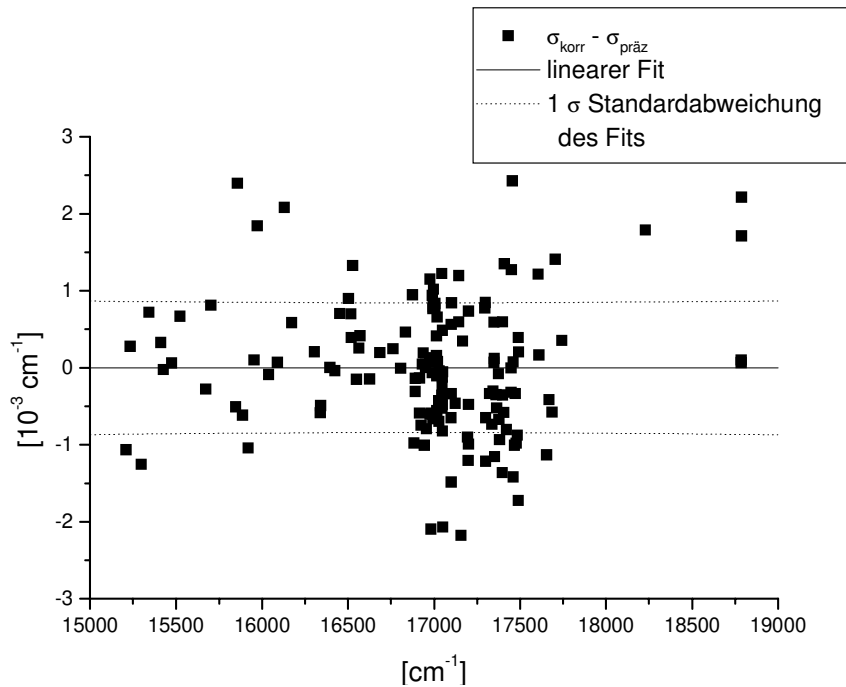


Abb. 9.7: Vergleich der Atlasdaten $\sigma_{\text{hyp,korr.}}$ mit den präzisen Daten $\sigma_{\text{hyp,präz}}$

Abbildung 9.7 zeigte den Verlauf. Die Differenzen zeigen nun im Mittel keinen frequenzabhängigen Verlauf mehr. Die Werte streuen in einem Bereich von $\approx 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (1σ -Standardabweichung). Daraus folgt, daß nach einer Korrektur der Kalibrierung des Jodatlas nach Gleichung 9.1 der Jodatlas in dem von Atlas III abgedeckten Frequenzbereich mit einer 1σ -Unsicherheit von $\approx 24 \text{ MHz}$ verwendet werden kann.

Atlas I wurde in vier separaten Messungen aufgenommen, wobei jeweils ein Teilspektrum gemessen wurde (Teil 1 bis 4) [GLA78]. Die Kalibrierung des Atlas I, Teil 1 konnte unter Verwendung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit präzise gemessenen Jodlinien geprüft werden. In Abbildung 9.8 sind die Differenzen $\sigma_{\text{Atlas}} - \sigma_{\text{hyp,präz}}$ über der Frequenz aufgetragen, wobei σ_{Atlas} die in den ursprünglichen Atlanten angegebenen Frequenzen darstellen [GLA78]. Diese sind identisch zu den in der Spalte „Atlas“ in [GLC86] angegebenen Werten. Die Frequenzen σ_{Atlas} wurden für ungerade J'' gemäß der in Abbildung 9.4 angegebenen Differenzen zwischen Maximum des FT-Profiles und theoretischem Linienursprung korrigiert. Im Bereich des Teiles 1, Atlas I ist keine signifikante Differenz zwischen σ_{Atlas} und $\sigma_{\text{hyp,präz}}$ festzustellen. Im Bereich des Atlas III ist wiederum der bereits in

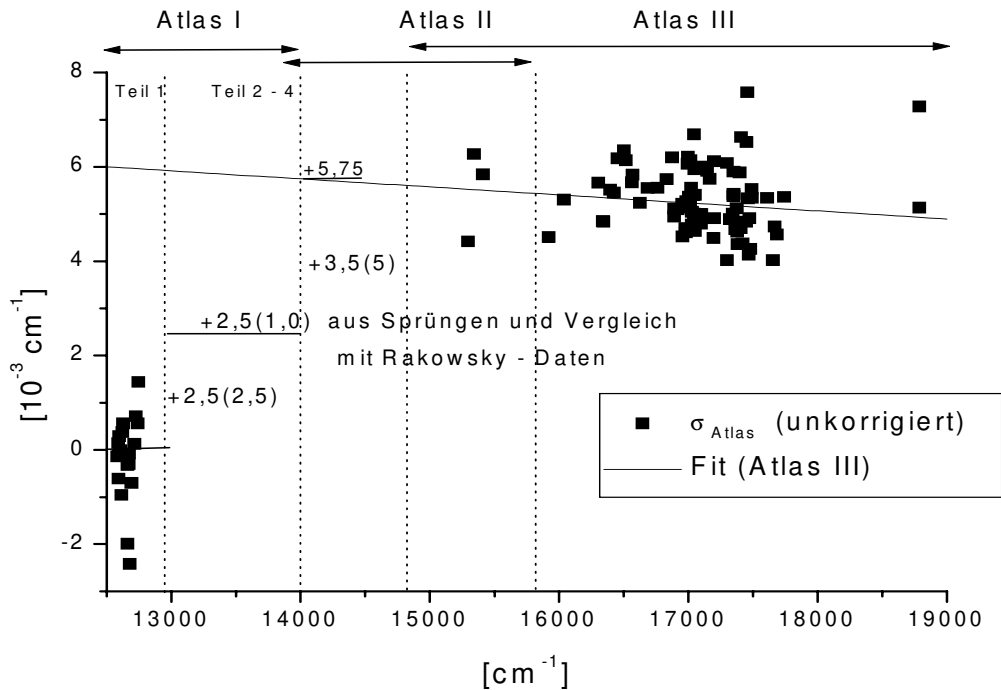


Abb. 9.8: Neukalibrierung der Jodatanten; Atlas I, Teil 1, und Atlas III können durch Vergleich der Atlasdaten σ_{Atlas} mit präzisen Messungen $\sigma_{\text{hyp,präz}}$ kalibriert werden; die Kalibration der Atlanten II und I (Teile 2-4) erfolgt durch Vergleich der in Überlappbereichen der Atlanten gemessenen Frequenzen

Abbildung 9.5 zeigte Verlauf zu erkennen, welcher jedoch wegen $\sigma_{\text{meas}} = \sigma_{\text{Atlas}}(1 - 3,3 \cdot 10^{-7})$ um etwa $+ 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ verschoben ist.

Die Kalibration des Atlas II ist aufgrund fehlender präzise gemessener Übergänge in diesem Bereich nur indirekt möglich. Hierzu wurden in dem Überlappbereich von 14800 cm^{-1} bis 15800 cm^{-1} die Frequenzen für sowohl in Atlas II als auch Atlas III angegebene Übergänge systematisch verglichen. Hierbei wurden nur nicht überlagerte Übergänge berücksichtigt. Da im Mittel keine Differenz festzustellen war, kann man davon ausgehen, daß Atlas II wie Atlas III zu kalibrieren ist. Ähnlich können die Teile 2-4 des Atlas I indirekt kalibriert werden, da jeweils ein kleiner Überlappbereich zwischen den einzelnen Teilen bzw. zwischen Atlas I und Atlas II gemessen wurde. Während in den Überlappbereichen zwischen den Teilen 2 und 3 bzw. 3 und 4 des Atlas I hier keine Differenzen festzustellen waren, sind für den Überlappbereich zwischen dem Teil 1 und 2 die in Teil 2 angegebenen Frequenzen im Mittel um $2,5(2,5) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ größer als in Teil I. Zwischen dem Teil 4 des Atlas I und Atlas II zeigt die Analyse des Überlappbereiches wiederum einen Frequenzsprung von

+ $3,5(1,0) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Extrapoliert man den im Bereich des Atlas III gefundenen Verlauf zu niedrigen Frequenzen hin, so sollten die Werte des Atlas II bei 14000 cm^{-1} jedoch um $5,75 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zu groß sein.

Von Rakowsky et al. [Rak89] wurden in dem Bereich von 12986 cm^{-1} bis 13883 cm^{-1} je eine Hyperfeinkomponente von insgesamt 17 Übergängen mit einer Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Ein Vergleich der hieraus abgeleiteten Frequenzen der theoretischen Ursprünge dieser Linien mit den entsprechenden Atlasdaten ergibt, daß die Atlasfrequenzen im Mittel um $3,3(2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ größer sind. Sowohl dieser Vergleich als auch die beobachteten Frequenzsprünge in den Überlappbereichen deuten darauf hin, daß die Frequenzen σ_{Atlas} in Atlas I (Teil 2-4) um $2,5(1,0) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zu groß sind.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es mit den in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnissen möglich war, nahezu den gesamten Jodatlas neu zu kalibrieren und damit eine signifikante Verbesserung der Genauigkeit des Jodatlas um etwa einen Faktor zwei zu erzielen. Im Anhang A 5 wird ein „Rezept“ zur Verwendung des Jodatlas angegeben. Dieses setzt sich zusammen aus den Formeln zur Korrektur der Kalibration der Atlasfrequenzen, den Formeln zur Berechnung der Lage des theoretischen Ursprungs aus den Atlasdaten sowie einer Anleitung, wie Absorptions- oder Fluoreszenzspektren des Jodmoleküls zur Frequenzkalibration verwendet werden können.

9.4 Bestimmung präziser Molekülpotentiale

Auf der Basis des in Abschnitt 9.2 beschriebenen Datensatzes von etwa 300 präzisen Meßwerten und etwa 600 selektierten Jodatlasdaten galt es, möglichst genaue Interpolationsformeln zur Vorhersage von rovibronischen Übergangsfrequenzen abzuleiten. Aufgrund der in Kapitel 5.2 diskutierten Vorteile der X-Darstellung gegenüber dem RKR/Dunham-Verfahren wurden in Anbetracht der Problematik des vorliegenden Datensatzes und der Größe des zu beschreibenden Bereiches analytische

Potentiale nach Gleichung 5.27 bestimmt. Hierzu wurde durch Lösen der Gleichung 5.31 Energieniveaus für den Grundzustand und den angeregten Zustand berechnet und diese gemäß Gleichung 5.28 mit den gemessenen rovibronischen Übergangsfrequenzen verglichen. Durch Anpassen der Koeffizienten a_j aus Gleichung 5.31 (und der Termenergie T_e) lassen sich analytische Potentiale bestimmen, die die beobachteten Meßwerte möglichst genau beschreiben. Die gemessenen Übergangsfrequenzen enthalten Information sowohl über das Potential des angeregten Zustandes als auch des Grundzustandes, wodurch die aus diesen Messungen bestimmten Potentiale stark korreliert sind. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Gerstenkorn et al., wo mittels des IPA-Verfahrens [Gerst85] oder des RKR/Dunham-Verfahrens [Ger85] Molekülpotentiale für B- und X-Zustand sukzessive bestimmt wurden, wurden von uns beide Potentiale gleichzeitig angepaßt. Dadurch wird die Korrelation der Potentiale gebrochen, soweit dieses aufgrund der Struktur des Datensatzes möglich ist.

Aufgrund der Nichtlinearität des Problems ist es wichtig, für die Potentiale bereits möglichst gute Approximationen als Startwerte zu verwenden. Da die RKR-Methode in der Regel bereits relativ gute Potentiale liefert, wurden zunächst in einer Anpaßrechnung des Datensatzes (vorläufige) Dunham-Parameter für den Grund- und den angeregten Zustand bestimmt, und daraus RKR-Potentiale berechnet. Letztere wurden daraufhin in einer weiteren Anpaßrechnung in die X-Darstellung (Gleichung 5.27) konvertiert.

In diesem Schritt wurde zusätzlich der Entwicklungsparameter X aus Gleichung 5.27 optimiert. Hierzu wurde der Parameter a systematisch variiert, bis die Summe der Fehlerquadrate der Anpaßrechnung einen minimalen Wert ergab. Damit wurde erreicht, daß der Entwicklungsparameter möglichst gut zur Beschreibung des jeweiligen Potentials (B- oder X-Zustand) geeignet war und damit das Konvergenzverhalten der Reihenentwicklung Gleichung 5.27 deutlich verbessert. Für den Parameter a ergaben sich hieraus für den Grundzustand $a = -0,6$ und für den B-Zustand $a = -0,75$.

Wie bereits erwähnt, zeigte der anzupassende Datensatz eine große Inhomogenität (präzise Werte \leftrightarrow Jodatlaswerte) sowohl in der Genauigkeit als auch in der Verteilung der Meßwerte. Weiter war nicht von vornherein klar, mit welcher Genauigkeit

sich die Molekülpotentiale (numerisch stabil) mit dem angewandten Verfahren bestimmen lassen. Aus diesem Grunde wurde die Anpassung der Potentiale in mehreren Schritten durchgeführt: Im ersten Schritt wurden die Unsicherheiten der präzisen Messungen auf 30 MHz ($1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) angehoben und eine erste Anpaßrechnung durchgeführt. In weiteren Schritten wurde dann die Unsicherheit der präzisen Werte sukzessive auf 15 MHz und 5 MHz herabgesetzt und jeweils eine erneute Anpaßrechnung durchgeführt. Im letzten Schritt wurden nur die Unsicherheiten der Meßwerte, welche genauer als 0,5 MHz gemessen wurden, noch einmal auf 3 MHz herabgesetzt und eine letzte Anpaßrechnung durchgeführt.

Im Laufe dieses Verfahrens konnten noch fehlerhafte Daten (z.B. aufgrund von Druckfehlern, Auswertefehlern oder -bei Atlasdaten- aufgrund von Überlagerungen durch andere Übergänge) entdeckt und korrigiert werden.

Zunächst wurden die Anpaßrechnung ohne die BON-Korrekturterme (Gleichung 5.30) durchgeführt. Danach wurde geprüft, ob durch Hinzunahme dieser Korrekturterme eine signifikante Verbesserung der Anpaßrechnung zu erzielen war. Während sich hierbei für den Grundzustand keine Verbesserung ergab, wurde hierdurch für den B-Zustand eine deutlich bessere Beschreibung erzielt. Insgesamt wurden für den B-Zustand sechs Entwicklungsparameter bon_i ($i = 0, 1, \dots, 5$) hinzugenommen.

Zur Darstellung des Grundzustandes waren dreizehn Entwicklungskoeffizienten a_j , für den B-Zustand insgesamt einunddreißig Entwicklungskoeffizienten a_j und die sechs BON-Entwicklungsparameter bon_i notwendig. Die Ergebnisse sind, zusammen mit dem angepaßten Wert für T_e (vgl. Gleichung 5.28), in Tabelle 9.3 zusammengestellt.

Abbildung 9.9 zeigt einen Vergleich der gemessenen und der mit Hilfe der angepaßten Potentiale nach den Gleichungen 5.28 und 5.31 berechneten Übergangsfrequenzen σ_{calc} . In Teil a sind die Differenzen $\sigma_{\text{hyp,kor}} - \sigma_{\text{calc}}$ zwischen den korrigierten Atlaswerten und den gerechneten Frequenzen, in Teil b die entsprechenden Differenzen für die präzisen Meßwerte $\sigma_{\text{hyp,präz}} - \sigma_{\text{calc}}$ dargestellt. Die Differenzen zeigen für die Atlaswerte in a) eine Streuung von 30 MHz (1σ). Im Mittel sind die gemessenen

B-Zustand			
Parameter	Wert	Parameter	Wert
a ₀₁	-6.337099558422570E-01	a ₂₀	-7.854143618353663E+06
a ₀₂	8.508967294496284E+03	a ₂₁	-6.304648118096832E+07
a ₀₃	6.970320935116632E+03	a ₂₂	-1.768857223759068E+07
a ₀₄	1.011471108027364E+03	a ₂₃	9.683511488375431E+07
a ₀₅	-5.719974147081741E+03	a ₂₄	7.919911158518054E+07
a ₀₆	-1.089394613821925E+04	a ₂₅	-6.121116430578604E+07
a ₀₇	-1.309737044304087E+04	a ₂₆	-1.026052326049500E+08
a ₀₈	-1.242048724114886E+04	a ₂₇	-1.566591333331155E+07
a ₀₉	-8.317988588861525E+03	a ₂₈	4.246917405697324E+07
a ₁₀	1.846233412973246E+04	a ₂₉	2.813927847333931E+07
a ₁₁	7.633750662418014E+04	a ₃₀	5.558594879136414E+06
a ₁₂	1.372851019525114E+03	a ₃₁	2.530225312581885E+01
a ₁₃	-2.651364198604451E+05		
a ₁₄	2.228275131868866E+05	bon ₀₀	9.999607533929118E+15
a ₁₅	1.373929361415026E+06	bon ₀₁	2.946684734063641E+10
a ₁₆	-1.408676942673159E+06	bon ₀₂	-1.683413027710479E+12
a ₁₇	-6.048677327423308E+06	bon ₀₃	-1.293521270068157E+13
a ₁₈	5.491047358219441E+06	bon ₀₄	-2.975513112929996E+13
a ₁₉	2.321921916858132E+07	bon ₀₅	1.909403090676302E+13
<p>Gültigkeitsbereich: 2,65 Å < R < 4,47 Å X = (R-r_e)/(R-0,75 ·r_e), r_e = 3,02660705 Å bei T_e = 15768,991080 cm⁻¹ asymtotiche Parameter für R > 4,75Å: D_e = 20042,947 cm⁻¹, C₆ = 3157980 Å⁶·cm⁻¹ kurzreichweite Exponentialextrapolation für R < 2,647 Å: y = 713887,92*exp(-1,3580663*R[Å]) [cm⁻¹]</p>			
X-Zustand			
Parameter	Wert	Parameter	Wert
a ₀₁	-2.494969783426173E+00	a ₀₈	-4.790076269115152E+04
a ₀₂	4.926282990568529E+04	a ₀₉	1.123448070064173E+06
a ₀₃	2.133850727189306E+04	a ₁₀	8.926598099516836E+04
a ₀₄	-1.815472123235519E+04	a ₁₁	-3.443058839455023E+06
a ₀₅	-4.665151965117795E+04	a ₁₂	-3.432987029513625E+06
a ₀₆	-7.316434963456224E+04	a ₁₃	-1.390710333230291E+07
a ₀₇	-1.830219894425141E+05		
<p>Gültigkeitsbereich: 2,427 Å < R < 3,04 Å X = (R-r_e)/(R-0,6 ·r_e), r_e = 2,66635405 Å bei T_e = -0,075469 cm⁻¹ asymtotiche Parameter für R > 3,15 Å: D_e = 12399,926 cm⁻¹, C₆ = 7108080 Å⁶·cm⁻¹ kurzreichweite Exponentialextrapolation für R < 2,38 Å: y = 1,3126746*10¹³*exp(-9,0732058*R [Å]) [cm⁻¹]</p>			

Tab. 9.3: Entwicklungsparameter der angepaßten Potentialdarstellungen für B- und X-Zustand, a_j: Entwicklungskoeffizienten nach Gleichung 5.31, bon_i BON-Korrekturparameter nach Gleichung 5.31, r_e: Gleichgewichtskernabstand, T_e: Termenergie, D_e: Dissoziationsenergie, C₆-Parameter (vgl. Kapitel 5.2)

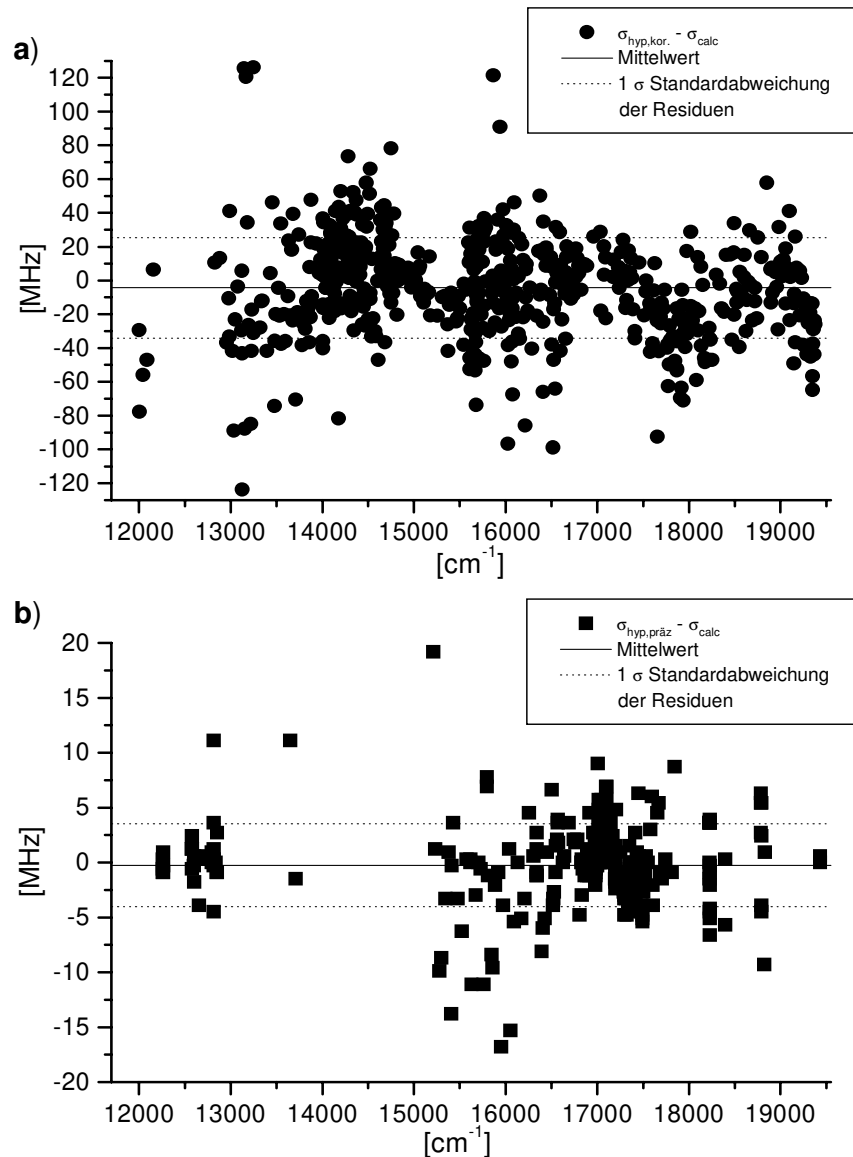


Abb. 9.9: Vergleich der gemessenen und der mittels der Potentiale nach Tabelle 9.3 berechneten rovibronischen Frequenzen a) $\sigma_{\text{hyp.kor.}} - \sigma_{\text{calc}}$, b) $\sigma_{\text{hyp.präz.}} - \sigma_{\text{calc}}$

Atlaswerte um etwa 4 MHz zu groß. Diese Abweichung ist jedoch weit innerhalb der experimentellen Unsicherheit dieser Messungen von 30 MHz.

Der Vergleich mit den präzisen Meßwerten zeigt eine sehr kleine Streuung der Differenzen von < 4 MHz. Die größte Abweichung beträgt 19 MHz. Im Bereich von 13000 cm⁻¹ bis 16000 cm⁻¹ ist die Streuung der Differenzen deutlich größer als in den übrigen Bereichen. Eine mögliche Ursache hierfür ist, daß hier weniger präzise Meßwerte zur Verfügung stehen und damit die durch Messungen in diesem Bereich beschriebenen Teile der Potentiale weniger gut charakterisiert werden. Andererseits

könnte hierfür auch eine lokale Störung die Ursache sein. Wie bereits in Kapitel 8.3 diskutiert wurde, läßt sich die Prädissoziation des B-Zustandes auf die Ankopplung eines 1u-Zustandes zurückführen (vgl. Abb. 8.12), welche sowohl durch den Hyperfeinhamiltonoperator als auch durch den Rotationshamiltonoperator induziert wird [Vig81]. Eine hyperfeininduzierte Energieverschiebung von Energieniveaus konnte im Verlauf der Kernspin-Kernspin Wechselwirkungsparameter beobachtet und durch die Wechselwirkung zwischen B-Zustand und 1u-Zustand erklärt werden. Der größte Einfluß wurde hier bei den Vibrationsniveaus $v' = 7$ bis 13 beobachtet.

Eine durch den Rotationshamiltonoperator induzierte Störung sollte zu einer J-abhängigen Verschiebung der Niveaus führen. Um zu prüfen, ob hier möglicherweise eine solche schwache Störung einen signifikanten Einfluß auf die Linienpositionen hat, sind in Abbildung 9.10 die Differenzen $\sigma_{\text{hyp,präz}} - \sigma_{\text{calc}}$ für die Vibrationsniveaus $v' = 6$ bis 12 über dem Drehimpuls J' aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Differenzen mit steigendem Drehimpuls eine abfallende Tendenz zeigen, welche für die Niveaus $v' = 7$ bis 10 stärker ist als für die Niveaus $v' = 6, 11$ und 12. Für die Niveaus $v' > 12$ ist eine solche Tendenz nicht mehr zu beobachten, für $v' < 6$ waren für eine Analyse nicht genug Meßwerte vorhanden. Die in Abbildung 9.10 zu erkennenden Verläufe deuten darauf hin, daß hier eine rotationsinduzierte Störung vorliegen könnte.

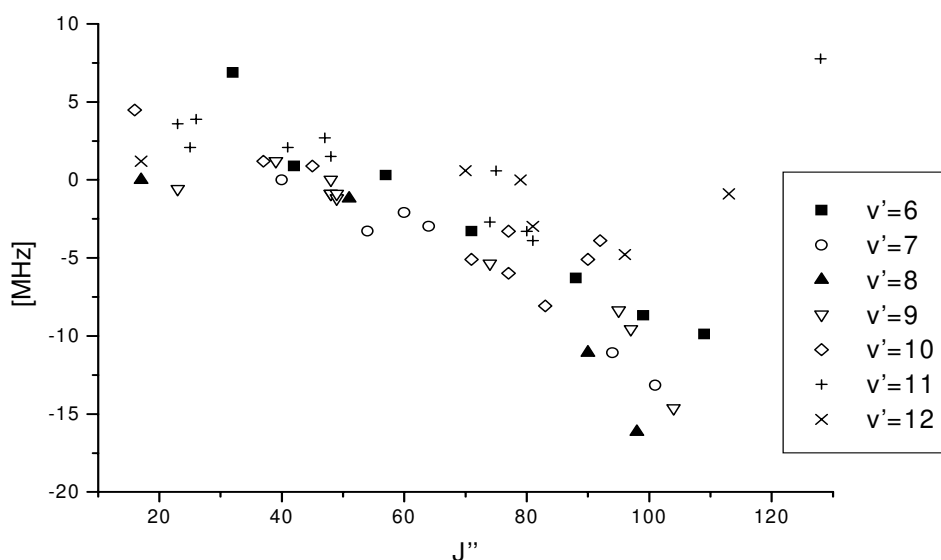


Abb. 9.10: $\sigma_{\text{hyp,präz}} - \sigma_{\text{calc}}$ aufgetragen über J' für die Vibrationsniveaus $6 \leq v' \leq 12$

Diese Frage konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht ausreichend geklärt werden, da vor allem auch im interessanten Bereich $1 \leq v' \leq 5$ zu wenig präzise Daten zur Verfügung standen. Außerdem ist zu beachten, daß bei den in Abbildung 9.10 gezeigten Variationen auch Einflüsse des Grundzustandes eine Rolle spielen können.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit den durch Tabelle 9.3 charakterisierten analytischen Potentialen eine Darstellung gefunden wurde, die die zur Verfügung stehenden präzisen Meßdaten mit einer 1σ Standardabweichung von < 4 MHz beschreiben. Durch Lösen der Schrödingergleichung 5.31 lassen sich damit im Gültigkeitsbereich der Potentiale (s. Tab.9.3) alle Übergangsfrequenzen mit einer geschätzten Genauigkeit von $\lesssim 10$ MHz vorhersagen. Diese Präzision übertrifft die des Jodatlas (in seiner bisherigen Form) um einen Faktor ≥ 6 . Für die Bereiche von 12000 cm^{-1} - 13000 cm^{-1} und 16500 cm^{-1} - 19500 cm^{-1} läßt sich die erreichte Vorhersagegenauigkeit sogar zu $\lesssim 5$ MHz abschätzen. Gleiches gilt für den Bereich von 15000 cm^{-1} - 16000 cm^{-1} , wenn man sich auf Übergänge mit $J' < 70$ beschränkt.

9.5 Bestimmung verbesserter Dunhamparameter

In Ergänzung zum im vorigen Abschnitt vorgestellten Verfahren zur Interpolation der rovibronischen Übergangsfrequenzen war es interessant zu prüfen, inwieweit sich der vorhandene Datensatz durch den Dunham-Formalismus beschreiben läßt. Die Dunham-Darstellung kann drei Vorteile haben:

1. Sie erlaubt eine einfachere Berechnung der Übergangsfrequenzen ohne numerische Lösung der Schrödingergleichung
2. Da es sich um eine lineare Anpaßrechnung handelt, kann eine Kovarianzmatrix erstellt werden. Diese erlaubt unter der Voraussetzung, daß das zugrunde liegende physikalische Modell (des vibrierenden Rotators) zutrifft, aus den Unsicherheiten der Dunham-Parameter die Genauigkeit der Vorhersage einer Übergangsfrequenz zu bestimmen (was in Kapitel 9.1 bereits angewandt wurde).

Die Potentialdarstellung erlaubt dieses in der vorliegenden Form zur Zeit noch nicht.

3. Das Programm zur Anpassung der Dunham-Parameter erlaubt es, auch gemessene Differenzfrequenzen zwischen rovibronischen Übergängen anzupassen. Diese Option bietet das verwendete Programm zur Anpassung der Molekülpotentiale zur Zeit noch nicht.

Im Laufe der durchgeführten Anpaßrechnungen zeigte es sich, daß der Dunham-Formalismus aufgrund seiner Flexibilität weniger geeignet ist, Fehler im Datensatz aufzuspüren, als die Anpassung der X-Darstellung der Potentiale. Daher wurde für die Anpaßrechnung der Dunham-Parameter gleich der im vorigen Abschnitt im letzten Schritt verwendete und von Fehlern weitgehend befreite Datensatz verwendet. Eine schrittweise Variation der Unsicherheiten der Meßwerte war nicht notwendig, da das Ergebnis der (linearen) Anpaßrechnung der Dunham-Parameter unabhängig von den Startwerten ist.

Eine sehr gute Beschreibung des Datensatzes war unter Verwendung von nur 45 Dunham-Parametern (gegenüber 50 im Potentialfit) möglich. Die resultierenden Dunham-Parameter sind in Tabelle 9.4 zusammengestellt.

In Abbildung 9.11 sind die Differenzen zwischen gemessenen und mittels der Dunham-Parameter aus Tabelle 9.4 berechneten Frequenzen dargestellt. Die 1σ -Standardabweichungen der Anpaßrechnung sind getrennt für präzise Messungen (gestrichelte Linien) und Atlasdaten (durchgezogene Linien) eingezeichnet. Für die präzisen Meßwerte ist die 1σ -Standardabweichung < 2 MHz. Die maximal Differenz beträgt 13,9 MHz, alle anderen sind < 6 MHz. Für die Atlasdaten ergibt sich eine 1σ -Standardabweichung von < 30 MHz.

Die mittels der Kovarianzmatrix der Anpaßrechnung bestimmte Vorhersagegenauigkeit ist in Abbildung 9.12 für die gemessenen Übergänge gezeigt. Für nicht gemessene Übergänge kann die Vorhersagegenauigkeit etwas schlechter sein. In den Bereichen, in denen präzise Messungen vorliegen, beträgt die Vorhersagegenauigkeit nur etwa 1 bis 4 MHz, in den anderen Bereichen etwa zwischen 2 und 9 MHz.

$Y_{k,l}$	B-Zustand	Unsicherheit	X-Zustand	Unsicherheit
Y_{00}	1.576904845E+04	2.2E-04		
Y_{10}	1.256717478E+02	2.0E-04	2.145215254E+02	7.4E-05
Y_{20}	-7.531272534E-01	8.9E-05	-6.084654953E-01	2.6E-05
Y_{30}	-3.030147366E-03	1.8E-05	-1.190031103E-03	4.1E-06
Y_{40}	-1.919567778E-05	2.0E-06	-9.190545282E-06	2.8E-07
Y_{50}	1.408548653E-07	1.3E-07	-8.949939061E-08	6.8E-09
Y_{60}	2.294064685E-09	5.1E-09		
Y_{70}	-1.103716975E-10	1.2E-10		
Y_{80}	5.887644122E-12	1.5E-12		
Y_{90}	-5.767341855E-14	8.1E-15		
Y_{01}	2.900105720E-02	1.0E-07	3.736843643E-02	9.9E-08
Y_{11}	-1.497917092E-04	2.4E-08	-1.139222526E-04	1.1E-08
Y_{21}	-1.073425812E-06	8.9E-09	-2.970891371E-07	2.1E-09
Y_{31}	-2.704272371E-08	1.9E-09	-3.011587417E-09	1.7E-10
Y_{41}	1.217987957E-09	2.2E-10	-5.919272625E-11	4.5E-12
Y_{51}	-9.169906975E-11	1.5E-11		
Y_{61}	3.722346059E-12	6.3E-13		
Y_{71}	-9.078629032E-14	1.5E-14		
Y_{81}	1.244561969E-15	2.0E-16		
Y_{91}	-7.134873109E-18	1.1E-18		
Y_{02}	-6.173457924E-09	7.0E-12	-4.533188477E-09	6.7E-12
Y_{12}	-9.770792098E-11	6.2E-13	-2.051909388E-11	3.9E-13
Y_{22}	-4.144975550E-12	5.3E-14	-6.834900934E-13	2.0E-14
Y_{32}	9.832142445E-15	1.9E-15		
Y_{42}	-2.446397968E-15	2.9E-17		
Y_{03}	-2.367931686E-15	1.1E-16	-5.984769204E-16	1.2E-16
Y_{13}	-3.206735059E-16	5.8E-18	-4.153043633E-17	4.1E-18
Y_{33}	9.770916291E-20	4.1E-20		
Y_{43}	-2.989122899E-20	1.1E-21		
Y_{04}	-3.862610487E-21	5.3E-22		

Tab. 9.4: Dunham-Parameter zur Beschreibung der Übergangsfrequenzen des B-X Systems, Gültigkeitsbereich: $0 \leq v' \leq 43$, $0 \leq v'' \leq 17$

Die erreichte Vorhersagegenauigkeit hängt hierbei stark von den Quantenzahlen des betrachteten Übergangs ab. Wenn man Vibrationsniveaus, welche durch die Anpaßrechnung etwas schlechter charakterisiert sind, ausklammert, wird auch für nicht gemessene Übergangsfrequenzen mit diesem Satz an Dunham-Parameter im gesamten betrachteten Spektralbereich eine Vorhersagegenauigkeit von < 10 MHz erreicht. In gut charakterisierten Banden (z.B. 13-1 bis 18-1 Bande) wird eine Vorhersagegenauigkeit von < 2 MHz erreicht.

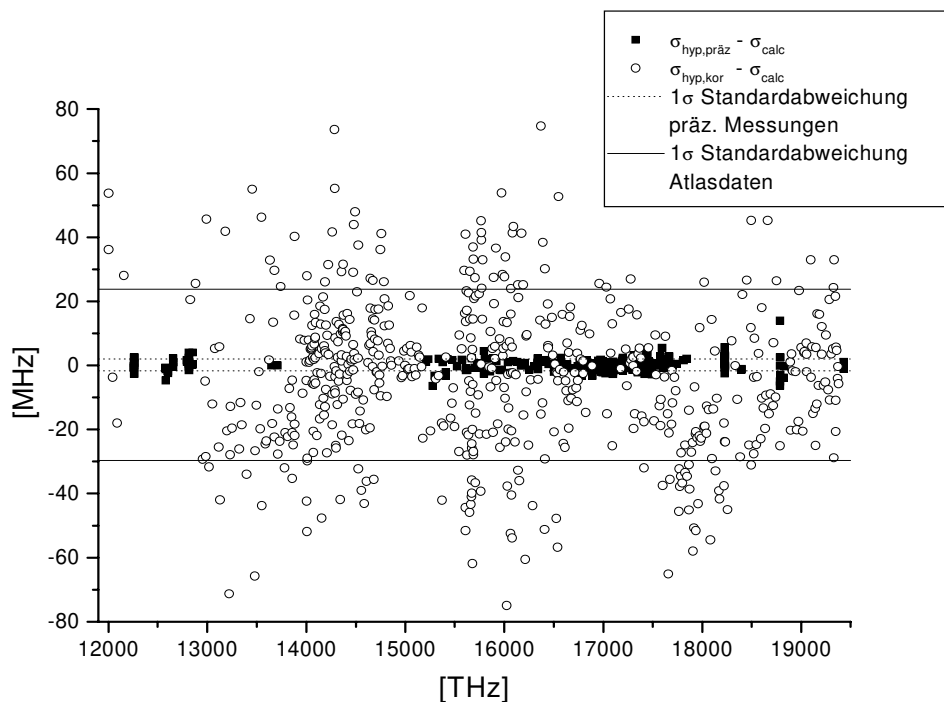
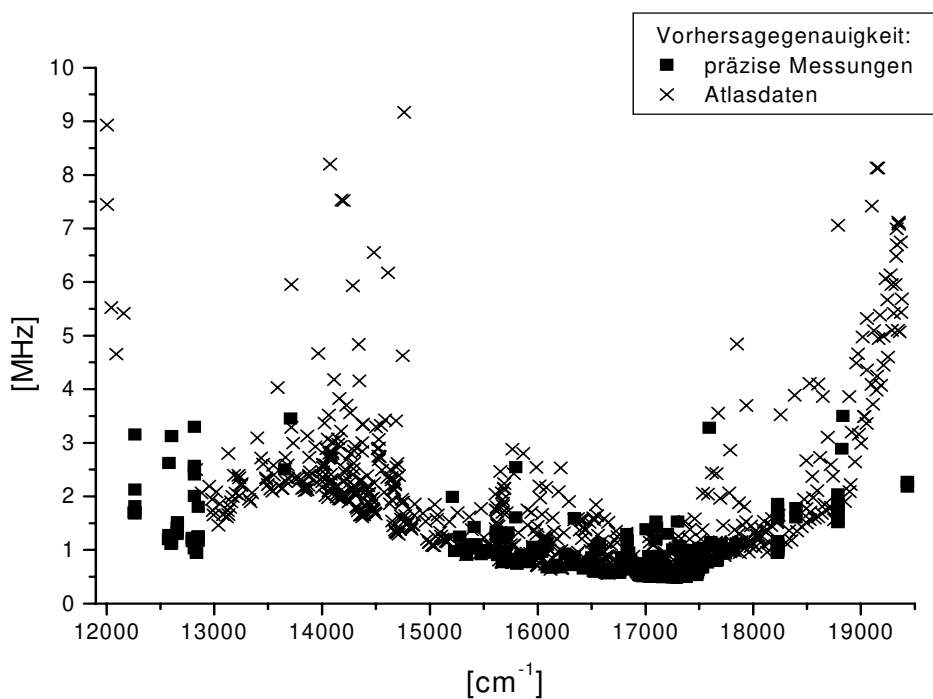


Abb. 9.11: Vergleich der gemessenen rovibronische Übergangsfrequenzen und der mittels der Dunham-Parameter nach Tabelle 9.4 berechneten Frequenzen, zur übersichtlicheren Darstellung sind etwa 15 Residuen $\sigma_{\text{hyp,kor}} - \sigma_{\text{calc}}$, deren Betrag zwischen 80 MHz und 120 MHz lag, nicht mit abgebildet

Abb. 9.12: Vorhersagegenauigkeit rovibronischer Übergänge des $^{127}\text{I}_2$ -Moleküls, berechnet nach



Dunham-Parametern aus Tabelle 9.4 für die gemessenen Übergänge, die Vorhersagegenauigkeit für nicht gemessene Übergänge kann etwas schlechter sein.

Damit übertrifft die Genauigkeit der mit den Dunham-Parametern aus Tabelle 9.4 berechneten Übergangsfrequenzen die Genauigkeit der mittels der Dunham-Parameter aus [Ger85] bestimmten Frequenzen um etwa eine Größenordnung.

Der Dunham-Formalismus basiert im Prinzip auf der BON und beinhaltet daher weder mögliche Verletzungen der BON noch lokale Störungen, wie sie bei der Bestimmung der Potentiale in X-Darstellung in Abschnitt 9.4 diskutiert wurden (Eine Erweiterung des Dunham-Formalismus bezüglich einer Beschreibung der BON-Verletzungsterme ist möglich [Tie94], wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit noch nicht verwendet). Wenn diese Effekte tatsächlich eine Rolle spielen, so müssen sie insbesondere in den Zentrifugalkorrekturen der Dunham-Parameter enthalten sein, wodurch diese als effektive Molekülparameter anzusehen wären.

Die Ableitung von RKR-Potentiale aus den gewonnenen Dunham-Parametern stellt eine Möglichkeit dar, die physikalische Signifikanz der Parameter zu testen. Dieses konnte sowohl für den Grundzustand als auch für den B-Zustand durchgeführt werden. Die Abbildungen 9.13 und 9.14 zeigen einen Vergleich der so erstellten RKR-Potentiale mit den in Abschnitt 9.4 gewonnenen Potentialen in X-Darstellung für den Grund- bzw. für den angeregten Zustand. Die Übereinstimmung ist, insbesondere für den Grundzustand, erstaunlich gut. Für den Grundzustand bleibt die Abweichung über einen weiten Kernabstandsbereich kleiner als $0,1 \text{ cm}^{-1}$ und steigt nur für $R < 2,45 \text{ \AA}$ auf etwa $0,2 \text{ cm}^{-1}$ an. Für den B-Zustand sind die Differenzen insbesondere für den linken Potentialast wesentlich größer. Der Verlauf der Abweichung im B-Zustand ähnelt sehr stark dem Verlauf der BON-Korrekturen für das Potential in X-Darstellung, so daß sich die Unterschiede auf die BON-Korrekturen zurückführen lassen. Eine neue Anpaßrechnung voll quantenmechanischer Potentiale nach Gleichung 5.27 unter Verwendung dieser RKR-Potentiale als Ausgangspunkt wäre ein wertvoller Test der Signifikanz der BON-Korrekturen.

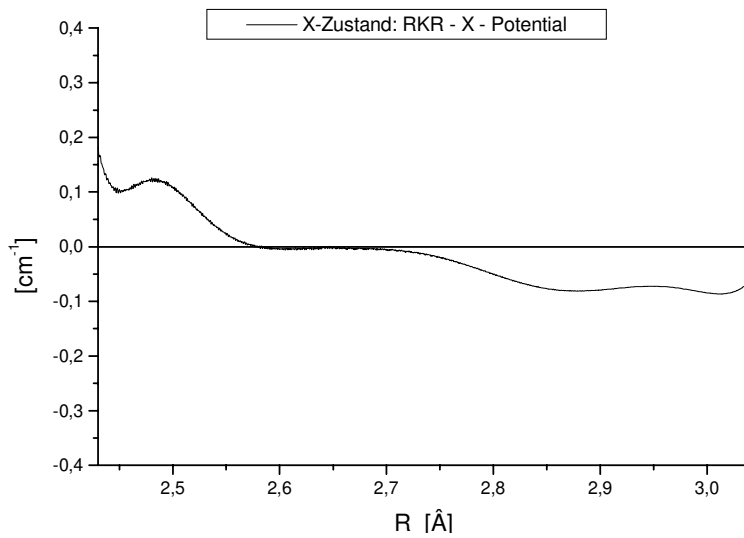


Abb. 9.13: Vergleich der Potentiale für den Grundzustand: RKR-Potential bestimmt aus den Dunham-Parametern nach Tabelle 9.4; Potential in X-Darstellung berechnet nach den Parametern aus Tabelle 9.3.

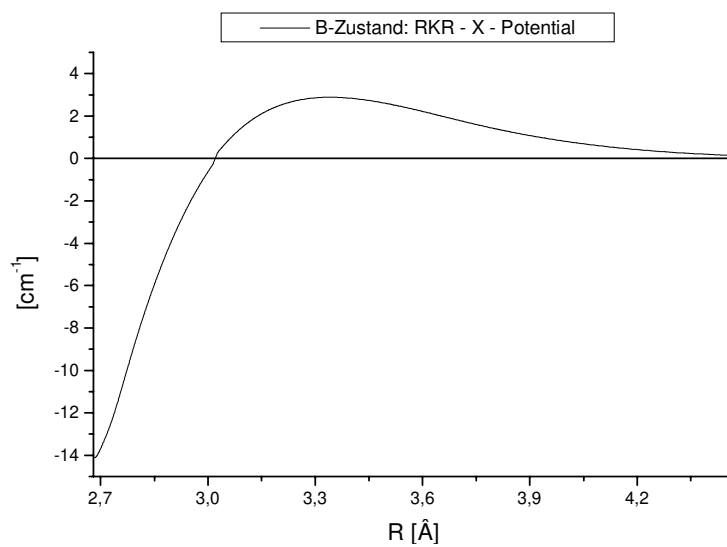


Abb. 9.14: Vergleich der Potentiale für den B-Zustand: RKR-Potential bestimmt aus den Dunham-Parametern nach Tabelle 9.4; Potential in X-Darstellung berechnet nach den Parametern aus Tabelle 9.3.

10 Diskussion und Zusammenfassung

10.1 Zusammenfassung und Diskussion der Einzelergebnisse

Laserstabilisierung:

Viele Eigenschaften der verwendeten Lasersysteme und der Laserstabilisierung wurden bereits in der Arbeit von Kremser [Kre95] diskutiert.

Die von Kremser realisierten Hollberg-Lasersysteme zeichnen sich durch eine hohe Kurzzeitstabilität (Linienbreite < 40 kHz auf einer Zeitskala von 10 ms) und eine gute passive Langzeitstabilität aus. Die Standfestigkeit des optischen Locks ist durch die Regelung der Phase des zurückgekoppelten Lichtes limitiert. Hier könnte eine Erhöhung der passiven Stabilität (z.B. durch eine zusätzliche Temperaturstabilisierung) bereits große Fortschritte bringen. In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, daß sich einige Laserdiodentypen mittels des Rückreflexes eines Strahlteilers über verschiedene Logitudinalmoden „abstimmen“ lassen. Damit lassen sich mit diesen Diodentypen alle Frequenzen innerhalb des Verstärkungsbereiches der Laserdiode erreichen, was die Experimente deutlich erleichtert.

Ein besseres Abstimmverhalten zeigen die im Rahmen dieser Arbeit realisierten ECDL (Gitterlaser). Diese erlauben einen kontinuierlichen Durchstimmbereich von etwa 40 GHz und einen etwa 50 % größeren Gesamtdurchstimmbereich als die Hollberg-Laser. Allerdings ist die Kurzzeitstabilität aufgrund von technischem Rauschen um etwa eine Größenordnung schlechter und die verfügbare Ausgangsleistung um etwa 30-70 % (in Abhängigkeit vom verwendeten Gitter) geringer als bei den Hollberg-Lasern. Ersteres ließe sich durch eine Stabilisierung auf einen zusätzlichen externen (passiven) Resonator verbessern und damit ein komfortabler zu bedienendes Lasersystem realisieren.

Die ECDL können zusätzlich bei geeigneter Auslegung eine bessere spektrale Reinheit der Laseremission zeigen als die Hollberg-Laser [McI90, Sim93]. Für letztere wurde die spektrale Reinheit sorgfältig untersucht, da sie bei einem durchgeführten hochpräzisen interferometrischen Wellenlängenvergleich eingesetzt wurden. Hierbei wurden longitudinale Nebenmoden mit einem typischen Modenabstand von

150 GHz detektiert, welche gegenüber der Hauptmode um $< - 22$ dB unterdrückt waren. Zusätzlich wurden Relaxationsoszillationsseitenbänder (ROS) im Abstand von einigen GHz vom Träger beobachtet, deren Leistung typischerweise -25 dB von der Leistung des Trägers betrug. Es wurde gezeigt, daß durch die optische Rückkopplung aus dem Hollberg-Resonator durch eine zu starke Rückkopplung und/oder eine fehlangepaßte Phase des rückgekoppelten Lichtes diese ROS deutlich angehoben werden können (in der Demonstration um 15 dB). Bei dem durchgeführten interferometrischen Wellenlängenvergleich wurden die longitudinalen Nebenmoden mit Hilfe eines aufgebauten Gittermonochromators, die ROS mittels eines Etalons (freier Spektralbereich 10 GHz) durch optische Filterung zusätzlich um - 20 dB unterdrückt. Für die ECDL wurde die spektrale Reinheit bisher noch nicht untersucht.

Der in [Kre95] diskutierte kollineare Sättigungsaufbau und die Anwendung der 3f-Technik zur Detektion der dopplerfreien Sättigungssignale und zur Erzeugung der Regelsignale für eine Langzeitstabilisierung des Lasers wurde weitgehend beibehalten. Es konnte jedoch durch Verwendung von längeren Jodzellen und mit Hilfe eines Differenzaufbaus das Signal-zu-Rausch-Verhältnis etwa um einen Faktor fünf bis acht verbessert werden, ohne den Aufbau deutlich komplizierter zu gestalten. Daraus resultiert eine etwas verbesserte Stabilität der Frequenz des jodstabilisierten Diodenlasers. Messungen der Allan-Standardabweichung ergeben Werte von typisch $\lesssim 5 \cdot 10^{-12}$ für Mittelungszeiten $\tau = 100$ s.

Die in dieser Arbeit untersuchten Übergänge erfolgen aus angeregten Grundzustands-Vibrationsniveaus $v' \approx 15$ des Jodmoleküls. Um ein ausreichendes Signal-zu-Rauschverhältnis zu erzielen, müssen die Zellen daher auf etwa 600 °C geheizt werden und der Dampfdruck über die Temperatur eines Seitenarmes der Jodzelle auf Werte zwischen 27 Pa und 42 Pa gestellt werden, während man im sichtbaren Spektralbereich ohne Zellheizung und mit Dampfdrücken von 1,5 Pa (im grünen) bis etwa 17 Pa (im roten) auskommt. Aus diesem Grunde betragen die in dieser Arbeit beobachteten Linienbreiten etwa 5 MHz, wobei davon etwa 4 MHz allein auf die Druckverbreiterung zurückzuführen ist. Könnte man diese Druckverbreiterung um eine Größenordnung reduzieren, so sind Linienbreiten von unter 1 MHz zu erwarten.

Auch auf die Linienpositionen haben die Stöße von allen experimentellen Parametern den größten Einfluß. Bei den uns zur Verfügung stehenden fünf Jodzellen wurde eine Druckverschiebung der Linienpositionen von etwa -5 kHz/Pa gemessen. Der Einfluß der Zelltemperatur (der ebenfalls auf Stöße zurückzuführen ist) wurde zu 150 Hz/K bestimmt. Aus der Reproduzierbarkeit der experimentellen Parameter ergibt sich damit eine Unsicherheit der Linienpositionen von etwa 11 kHz bei Verwendung einer bestimmten Zelle. Zwischen den fünf untersuchten Zellen wurden jedoch Differenzen der Linienpositionen (ein und derselben Linie) von bis zu 50 kHz gemessen, welche vermutlich auf unterschiedliche Restgasanteile zurückzuführen sind. Die Streuung der mit diesen fünf Zellen gemessenen Linienpositionen einer Linie beträgt 23 kHz. Für die Verwendung einer beliebigen Zelle, welche jedoch identisch zu den in dieser Arbeit verwendeten Zellen präpariert wurde, wird daher die durch den Einfluß der Stöße induzierte Unsicherheit zu 25 kHz abgeschätzt.

In einer Wiederholung der Messungen der Druckverschiebungen zum Ende der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde festgestellt, daß die Zellen relativ zueinander andere Frequenzdifferenzen zeigten, als bei früheren Messungen. Diese zeigen also bezüglich des Restgasanteils vermutlich Alterungseffekte z. B. in Form von Diffusion von Luft durch die Zellwände oder durch nachträgliches Ausgasen der Zellen im geheizten Betrieb. Abschätzungen zeigen, daß bei den verwendeten Zelltemperaturen Diffusion hier tatsächlich eine Rolle spielen kann. Diese Effekte bedürfen einer weiteren experimentellen Überprüfung und konnten daher nicht abschließend geklärt werden. Sinnvoll wäre hier vermutlich, mittels anderer Meßmethoden zuverlässigere Aussagen über den Reinheitsgrad der Zellen zu gewinnen. In Frage käme hier z. B. die Messung des Fluoreszenz-Quenching [Pic89, Spi85], oder ein Vergleich mit Zellen aus etablierten Wellenlängenstandards bei 633 nm (z. B. bei der PTB in Braunschweig). Eine Folge solcher Alterungseffekte wäre die Notwendigkeit, die Zellen in regelmäßigen Abständen im Vergleich mit einem anderen Frequenzstandard zu kalibrieren.

Die oben abgeschätzten Unsicherheiten der Linienpositionen limitieren die Reproduzierbarkeit, so daß sich für die erreichbare Genauigkeit der in dieser Arbeit

gemessenen Absolutfrequenzen von Übergängen des Jodmoleküls eine untere Schranke von etwa 30 kHz ergibt.

Absolute Kalibrierungen:

Die Übergangsfrequenzen von insgesamt 23 rovibronischen Übergängen des B-X Systems des $^{127}\text{I}_2$ - Moleküls wurden mittels unterschiedlicher Methoden hochpräzise gemessen:

In Zusammenarbeit mit der PTB (Telle) wurden zwei Übergänge durch Frequenzvergleich mit der Differenzfrequenz eines Ca-Standards bei 657 nm und eines CH_4 -Standards bei $3,39\mu\text{m}$ kalibriert. Diese durch nichtlineare Frequenzmischung in einem KTP-Kristall erzeugte Differenzfrequenz entspricht einer Wellenlänge von 815,5 nm und stellt mit einer prinzipiellen relativen Genauigkeit von $< 10^{-12}$ die zur Zeit genaueste realisierte Referenzfrequenz im Bereich um 800 nm dar. Da die erzeugte Mischsignalleistung nur etwa 10 pW betrug, wurde zur Messung der Differenzfrequenzen zu den zu messenden Jodlinien (von etwa 5 GHz) ein zusätzlicher Diodenlaser (ECDL) mittels eines sogenannten „Weitwinkel“-Phasenlocks auf das Mischprodukt stabilisiert und die Beatfrequenz zwischen diesem und dem jodstabilisierten Diodenlaser gemessen. Die Genauigkeit dieses Frequenzvergleiches war durch die Stabilität der Jodstabilisierung limitiert und betrug etwa 15 kHz. Für die kalibrierten Übergänge ergeben sich damit Genauigkeiten von etwa 30 kHz.

Insgesamt 16 Übergänge des Jodmoleküls konnten durch direkten Frequenzvergleich mit den Übergangsfrequenzen des Rb $5^2\text{S}_{1/2}$ - $5^2\text{D}_{3/2,5/2}$ 2-Photonenübergangs bei 778 nm und der Rb-D-Linien bei 780 nm (D2) und bei 795,5 nm (D1) kalibriert werden. Die Frequenzen dieser Übergänge sind mit relativen Genauigkeiten von etwa $1 \cdot 10^{-11}$ (Rb 2-Photonen, Rb D2) bzw. $1,5 \cdot 10^{-10}$ bekannt. Für die Frequenzvergleiche wurde jeweils ein Aufbau zur Stabilisierung auf diese Rb-Übergänge realisiert, welche sich möglichst nahe an den Aufbauten orientierte, die zur Kalibrierung der Rb-Linien verwendet wurde. Für jeden im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisierten Aufbau wurden die erreichte Stabilität der Laserfrequenz und die Abhängigkeiten der Frequenzen von den experimentellen Parametern geprüft. Hieraus konnten

die Reproduzierbarkeiten der Rb-Frequenzen bestimmt und damit dann die erreichte Genauigkeit abgeschätzt werden.

Bei den Stabilisierungen auf den Rb 2-Photonenübergang und auf die Rb D2-Linie wurde hierbei nur eine Reproduzierbarkeit von etwa $6 \cdot 10^{-11}$ erreicht. Ursache hierfür ist die Qualität der zur Verfügung stehenden Rb-Zellen, welche vermutlich aufgrund unterschiedlicher Restgasanteile Frequenzdifferenzen von wenigen 10 kHz erzeugten. Bei Verwendung besserer Zellen sollte sich mit der Stabilisierung auf den Rb 2-Photonenübergang eine Genauigkeit von $\lesssim 5$ kHz ohne große Schwierigkeiten erreichen lassen (bei gleichzeitiger Reduktion der AC-Starkverschiebung z. B. durch weniger starke Fokussierung). Die Frequenzen der auf die Rb-D Linien stabilisierten Laser zeigten jedoch eine relativ große Abhängigkeit von der Geometrie des Sättigungsaufbaus, die bei den verwendeten Aufbauten zu Unsicherheitsbeiträgen von 7 kHz (D2) und 10 kHz (D2) führten. Bei diesen Übergängen scheint daher die erreichbare Genauigkeit auch bei sehr sorgfältiger Justage auf etwa 10 kHz beschränkt zu sein.

In unmittelbarer Nähe des 2-Photonenübergangs konnten über Beatfrequenzmessungen weitere fünf Übergänge im Jodmolekül mit einer Genauigkeit von etwa 35 kHz kalibriert werden. Ein Frequenzvergleich mit der Rb-D2-Linie erlaubte die Kalibrierung von insgesamt sieben Jodübergängen mit vergleichbarer Genauigkeit. Die mit diesen Messungen erreichte Genauigkeit ist durch die oben angegebene untere Genauigkeitsschranke der Jodstabilisierung limitiert.

Für den in dieser Arbeit realisierten Rb-D1 Frequenzstandard läßt sich die erreichte Genauigkeit zu etwa 35 kHz abschätzen. Diese ist wiederum durch die Qualität der verwendeten Rb-Zellen begrenzt. Im Bereich dieses Übergangs konnten weitere vier Jodlinien mit einer Genauigkeit von etwa 74 kHz kalibriert werden. Diese Messungen waren durch die Genauigkeit der Kalibrierung der Rb D1-Linie limitiert.

Ebenfalls in Zusammenarbeit mit der PTB (Bönsch, Nicolaus) wurde ein hochpräziser interferometrischer Wellenlängenvergleich durchgeführt. Hierbei wurden mit Hilfe eines Michelson-Interferometers die Wellenlänge eines jodstabilisierten

Diodenlasers mit der Wellenlänge eines 633 nm-HeNe/I₂-Standards der PTB bzw. mit der Wellenlänge eines Ca-Standards bei 657 nm verglichen. Die hohe Präzision dieses Wellenlängenvergleichs basiert auf einer sehr genauen Interpolation der Interferenzordnungen (etwa 10⁻⁴ einer Ordnung) der zu vergleichenden Wellenlängen in den Endpositionen des beweglichen Interferometerspiegels in Kombination mit einer Länge des Verschiebeweges von ca. 3,8 m. Die große Detektionsbandbreite dieser Methode macht eine hohe spektrale Reinheit der verwendeten Laserstrahlung erforderlich. Für die verwendeten Diodenlaser wurden die beobachteten longitudinalen Nebenmoden und Relaxationsoszillationsseitenbänder mit Hilfe von optischer Filterung um > 20 dB zusätzlich unterdrückt.

Insgesamt wurden mit dieser Methode drei weitere Jodlinien bei 781,5 nm, bei 790 nm und bei 793,5 nm kalibriert. Die erreichte Genauigkeit des Wellenlängenvergleiches betrug etwa 50 kHz, begrenzt sowohl durch die Jodstabilisierung, als auch durch die Meßmethode.

Von den fünf optischen sekundären Frequenzstandards, die bisher phasenkohärent mit dem Primärstandard, der Cs-Atomuhr, verglichen wurden, wurden insgesamt vier zur Kalibration von Jodlinien im untersuchten Spektralbereich eingesetzt werden, so daß eine relativ gute Anbindung dieses Bereiches an den Cs-Standard gegeben ist. Ein Vergleich mit den bisher im sichtbaren Spektralbereich vorgenommenen Kalibrierungen von Jodlinien zeigt, daß nur die Frequenz des 633 nm HeNe/I₂-Standards mit einer deutlich höheren Genauigkeit von $\lesssim 10$ kHz bekannt ist. Nur 6 weitere Übergänge erreichen eine Genauigkeit von unter 100 kHz.

Ergänzend zu diesen absoluten Kalibrierungen wurden noch eine Reihe von Frequenzdifferenzen zwischen verschiedenen rovibronischen Übergängen des Jodmoleküls gemessen. Frequenzabstände bis etwa 25 GHz konnten dabei mit Hilfe einer schnellen Schottky-Photodiode direkt gemessen werden. Ausgehend von den absolut kalibrierten Übergängen konnten so weitere 12 Jodlinien kalibriert werden.

Sind die zu messenden Differenzfrequenzen größer als 25 GHz, so müßte die Messung mit dieser Methode in mehreren Schritten erfolgen. Da jeder Meßschritt hierbei zu einer zusätzlichen Unsicherheit führt, wurde die Methode der

Vierwellenmischung in Laserdioden zur Messung großer Frequenzdifferenzen im THz-Bereich erprobt und angewandt.

Von den beiden möglichen Meßmethoden, der optischen Intervallteilung und der Intervallteilung durch Dreifarben-Mischung, erwies sich nur die Dreifarben-Mischung als geeignet, große Differenzfrequenzen zwischen Jodlinien zu messen. Die Anwendbarkeit der optische Intervallteilung ist zu starr an die Modenstruktur der Misch-Laserdiode gekoppelt. Nur durch die Hinzunahme weiterer Lasersysteme und Frequenzzähler (welche hier nicht zur Verfügung standen), hätte diese Variante im Rahmen dieser Arbeit sinnvoll eingesetzt werden können. Die Dreifarben-Mischung ist zwar auch an die Modenstruktur der Misch-Laserdiode gekoppelt, jedoch erwies sich dieses hier als nicht so kritisch. Der Nachteil dieser Methode ist die geringe Leistung der erzeugten Mischprodukte. Zur Messung der Beatfrequenz zwischen dem Mischprodukt und einem jodstabilisierten Diodenlaser konnte jedoch durch Reduktion der Detektionsbandbreite das Signal-zu-Rausch-Verhältnis hinreichend verbessert werden, so daß diese Methode zu Messungen eingesetzt werden konnte. Um hieraus eine universellere Meßmethode zu entwickeln, müßten jedoch noch weitere Verbesserungen vorgenommen werden. Einige Vorschläge hierfür wurden bereits in Kapitel 7.2 diskutiert. Insgesamt stellt die Vierwellenmischung in Laserdioden, insbesondere in der Form der Dreifarben-Mischung, eine interessante und relativ preiswerte Methode zur Messung großer Frequenzdifferenzen dar.

Mit dieser Methode konnten zum einen zwei weitere Übergänge des Jodmoleküls mit einer Genauigkeit von etwa 130 kHz kalibriert werden. Zum anderen konnte hiermit auch die Konsistenz dreier unterschiedlicher Kalibriermethoden, des interferometrischen Wellenlängenvergleiches, der Rb-D2 Kalibrierung und der Kalibrierung an dem Rb 2-Photonenübergang, geprüft werden. Hierbei ergab sich eine gute Konsistenz dieser Messungen von deutlich besser als 100 kHz. Die Genauigkeit dieses Vergleiches ist hierbei limitiert durch die Meßmethode und nicht durch die Konsistenz der Messungen der Absolutfrequenzen.

Insgesamt konnten in dieser Arbeit somit 37 Übergänge des Jodmoleküls im „lokalen“ Bereich zwischen 778 nm und 816 nm mit einer relativen Genauigkeit von

$\lesssim 3 \cdot 10^{-10}$ kalibriert werden. Damit verdoppelt sich in etwa die Zahl der Jodlinien, die mit einer relativen Genauigkeit von $< 10^{-9}$ bekannt sind (vgl. Anhang A4).

Interpolation der Hyperfeinstruktur:

Sehr genaue Interpolationsformeln zur Vorhersage der Hyperfeinstruktur stehen zur Verfügung, welche gegenüber bisherigen Formeln aus der Literatur eine Steigerung der Vorhersagegenauigkeit um nahezu zwei Größenordnungen erlauben. Dieses wurde erreicht durch

- a. eine große Zahl systematischer Messungen der HFS im NIR,
- b. eine sorgfältige, systematische Analyse aller veröffentlichten Literaturdaten, wodurch ein in sich konsistenter Datensatz zur Verfügung stand,
- c. durch eine weitgehende Berücksichtigung der physikalischen Ursachen der beobachteten Quantenzahlabhängigkeiten der Hyperfeinparameter bei der Ableitung geeigneter Interpolationsformeln und
- d. durch Beschränkung auf geeignete Hyperfeinkomponenten.

Für den in dieser Arbeit untersuchten „lokalen“ Bereich konnten noch etwas genauere Interpolationsformeln zur Beschreibung der HFS abgeleitet werden. Da in diesem Bereich die untersuchten Übergängen weitgehend in das Vibrationsniveau $v' = 0$ führen, lassen sich insbesondere die magnetischen Parameter C , d und δ im wesentlichen nur durch ihre J -Abhängigkeiten beschreiben. Die schon von Kremser für die 0 - 15 Bande gefundene lineare Abhängigkeit zwischen C^B und $J' \cdot (J'+1)$ wurden auch für andere Banden (z.B. 0-14, 1-14) festgestellt. Für die Spin-Spin-Parameter d und δ konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Rotationsabhängigkeit beobachtet werden.

Für die Beschreibung der Quantenzahlabhängigkeiten der Parameter eqQ^B und eqQ^X hat sich sowohl für den „lokalen“ als auch für den „globalen“ Verlauf eine Darstellung als Potenzreihe nach Potenzen von $(v + 1/2)$ bzw. $[J \cdot (J+1)]$ bewährt. Anders als bei den magnetischen Parametern, deren Quantenzahlabhängigkeit ausschließlich aus der Ankopplung anderer elektronischer Zustände an den B-Zustand (und an den

Grundzustand) resultiert, werden die Variationen der eqQ-Parameter für die untersuchten Bereiche ($v' \leq 43$, $v'' \leq 17$) durch die R-Abhängigkeit des elektrischen Feldgradienten $q(R)$ der Elektronenhülle erzeugt. In Interpolationsformeln für ΔeqQ muß daher im Gegensatz zu früheren Ansätzen aus der Literatur [z.B.: Glä86, Ari94, Raz96] die v - und J -Abhängigkeit sowohl des Parameters eqQ^X als auch eqQ^B berücksichtigt werden. Aufgrund der Korrelation der Parameter eqQ^B und eqQ^X mangels verlässlicher Werte für $eqQ^X(v'' > 0)$ war dieses jedoch bisher nicht möglich. In der vorliegenden Arbeit und in [Kre95, Bod94] ist es jedoch gelungen, durch Messung der Übergänge $P(1)$ der Banden 0-14 und 0-15 mit $eqQ^X(v'' = 14, 15; J'' = 0)$ erstmals genaue Werte für diesen Parameter zu bestimmen. Damit konnte die Korrelation der eqQ-Parameter bezüglich der v -Abhängigkeiten gebrochen werden.

Da sich eqQ^B und eqQ^X aus Messungen optischer Übergänge nur für $J \lesssim 10$ separat bestimmen lassen, kann die Korrelation bezüglich der J -Abhängigkeit nur mit Hilfe einer Untersuchung der R-Abhängigkeit der eqQ-Parameter gebrochen werden. Da Tests ergeben haben, daß sich über eine Darstellung der R-Abhängigkeiten der eqQ-Parameter keine einfacheren oder genaueren Interpolationsformeln gewinnen ließen, wurde dieser Weg jedoch nicht weiter verfolgt.

Trotzdem sind die in dieser Arbeit abgeleiteten Interpolationsformeln in der Lage, die Rotationsabhängigkeit der eqQ-Parameter zu beschreiben. Von den bisher veröffentlichten Interpolationsformeln enthält nur der Ansatz von Arie et al. [Ari94] einen J -abhängigen Term. Der verwendete Ansatz proportional zu $J' \cdot (J' + 1)$ ist jedoch nicht geeignet, z.B. die in Abbildung 8.5 gezeigte J -Abhängigkeit wiederzugeben.

Für die Spin-Rotationswechselwirkung im Grundzustand wurde erstmals für niedrige Vibrationsniveaus $v'' < 20$ eine Variation des Parameters $C^X(v'')$ beobachtet und eine Interpolationsformel zur Beschreibung dieser Variation sowie eine verbesserte Interpolationsformel für $C^B(v', J')$ für Vibrationsniveaus $v' \leq 36$ abgeleitet. Die Verbesserung gegenüber bisherigen Formeln aus der Literatur [Ari94, Raz96] (im Bereich $6 \leq v' \leq 36$ um etwa einen Faktor 3) wurde erzielt durch die Verwendung eines physikalisch sinnvolleren Ansatzes inklusive einer Rotationsabhängigkeit und durch Beschränkung auf den Bereich $v' \leq 36$. Es konnte gezeigt werden, daß für

höhere Vibrationsniveaus aufgrund der für $v' > 36$ stark zunehmenden Störungen durch andere elektronische Zustände eine präzise Beschreibung des Verlaufes von C^B wesentlich kompliziertere Ansätze erfordern würde.

Der Bereich $v' < 6$ wird erstmals durch die in der vorliegenden Arbeit abgeleiteten Interpolationsformeln hochpräzise beschrieben.

Die sorgfältige und konsistente Auswertung aller zur Verfügung stehenden Daten und die Berücksichtigung der physikalischen Ursachen der Quantenzahlabhängigkeiten der Hyperfeinparameter erlaubte es sogar, erstmals für die Parameter der Spin-Spin-Wechselwirkung d^B und δ^B genaue Interpolationsformeln anzugeben. Hierbei wurde im Bereich $v' < 17$ eine lokale Störung durch einen den B-Zustand kreuzenden $1u$ -Zustand beobachtet. Diese Störung wird durch geeignete Ansätze in den abgeleiteten Interpolationsformeln berücksichtigt.

Es wurde für alle relevanten Hyperfeinparameter eine geschlossene Analyse der Quantenzahlabhängigkeiten und der physikalischen Ursachen durchgeführt. Daraus resultiert erstmals ein Satz präziser Interpolationsformeln für alle relevanten Hyperfeinparameter für die Bereiche $v' \leq 43$ (für C^B : $v' \leq 36$), $v'' \leq 17$ und $J' \lesssim 200$. Für C^B wird für den Bereich $36 < v' \leq 43$ die Verwendung der Formel aus [Raz96] empfohlen. Mit den Formeln der vorliegenden Arbeit läßt sich die Hyperfeinaufspaltung der Komponenten mit $F - J = 0$ mit einer Genauigkeit von etwa 20-30 kHz vorhersagen. Für andere Hyperfeinkomponenten ergibt sich eine proportional zu J anwachsende Vorhersagegenauigkeit von etwa 20 kHz ($J = 0$) bis etwa 1 MHz ($J = 150$). Für die Interpolation der Übergangsfrequenzen einer Hyperfeinkomponente mit $F - J = 0$ ergibt sich damit aus der Hyperfeinstruktur ein relativer Unsicherheitsbeitrag von maximal $7 \cdot 10^{-11}$.

Interpolation der Feinstruktur:

Eine hochpräzise Beschreibung der Rotations-Vibrationsstruktur des „lokalen“ Bereiches ergibt sich mit Hilfe verbesserter Dunhamparameter für diesen Bereich. Hierzu reichte es aus, einige wenige der von Gerstenkorn et al. abgeleiteten Dunhamparameter zu variieren. Da hier nur ein eingeschränkter Bereich angepaßt wurde, ist die physikalische Relevanz der erhaltenen Dunham-Parameter reduziert. Die erzielte relative Vorhersagegenauigkeit der Übergänge in diesem Bereich von $< 3 \cdot 10^{-10}$ ist jedoch hervorragend. Von den in [Qui94] empfohlenen Wellenlängenstandards auf Basis des Jodmoleküls ist nur der HeNe/I₂-Standard bei 633 nm deutlich genauer.

Typische Linienabstände in diesem Bereich betragen im Mittel etwa 15 GHz. Da solche Frequenzabstände mit Mikrowellentechnik problemlos überbrückt werden können, steht mit diesen Ergebnissen praktisch ein lückenlos „durchstimmbarer“ Frequenzstandard im Bereich von 778 nm bis 816 nm mit einer Genauigkeit von $\lesssim 100$ kHz zur Verfügung. Die Unsicherheit der Interpolation der Hyperfeinstruktur geht hier praktisch kaum ein.

Um die Möglichkeit der Erweiterung dieses Ergebnisses auf einen größeren Spektralbereich zu prüfen, wurden alle präzisen Feinstrukturdaten aus der Literatur zusammengestellt, teilweise ergänzt durch eine Neuauswertung veröffentlichter Daten. Hieraus resultiert eine Liste von etwa 300 gemessenen Übergangsfrequenzen des Jodmoleküls (s. Anhang A4), wobei (mit Ausnahme der Daten aus [Rak89]) nur Meßwerte aufgeführt sind, die eine relative Genauigkeit von $< 10^{-8}$ aufweisen. Die Daten in dieser Liste verteilen sich mehr oder weniger gleichmäßig über den Spektralbereich von 514 nm bis 816 nm. Damit sollte sie für z. B. für Spektroskopiker ein wertvolles Hilfsmittel sein.

Mit Hilfe der oben genannten Hyperfeinformeln konnten aus diesen Messungen präzise die (theoretischen) rovibronischen Übergangsfrequenzen abgeleitet werden, so daß diese Daten zur Entwicklung von Interpolationsformeln für die Feinstruktur verwendet werden konnten. Aufgrund der Inhomogenität des Datensatzes schien es

sinnvoll, diesen durch eine größere Zahl der unpräziseren Daten aus dem Jodatlas aufzustocken. Hierzu mußte zunächst die Konsistenz der präzisen Daten und der Atlasdaten geprüft werden. Es zeigten sich hierbei kleinere systematische Abweichungen, die zum Teil auf Unzulänglichkeiten in der Kalibrierung des Jodatlas und zum Teil auf eine für gerade und ungerade J'' unterschiedliche Verschiebung der Maxima der doppler-limitierten Jodatlas-Daten basieren. Letztere konnten mit Hilfe einer Analyse der Linienformen der mit einem Fourierspektrometer detektierten Atlasdaten ermittelt werden.

Diese Untersuchungen erlaubten eine Neukalibration des Jodatlas. Dieser erreicht dadurch für nicht überlagerte Übergänge eine 1σ Standardunsicherheit von $\lesssim 30$ MHz, was eine Verbesserung der bisherigen Genauigkeit von mehr als einem Faktor 2 entspricht. In Anhang A5 wird ein „Rezept“ zur Verwendung des Jodatlas angegeben, das auch Hinweise zur Verwendung dopplerverbreiterter Absorptions- oder Fluoreszenzspektren des Jodmoleküls gibt. Auch dieses sollte für Spektroskopiker ein wertvolles Hilfsmittel sein.

Für die Entwicklung präziser Interpolationsformeln für die Feinstruktur wurde nun der vorhandene Datensatz präziser Messungen um etwa 600 Werte selektierter, nicht überlagerter Atlasdaten ergänzt.

Zur präzisen Beschreibung der Feinstruktur wurden zwei verschiedene Ansätze angewendet:

In dem ersten, voll quantenmechanischen Ansatz wurden hierbei geeignete Potenzreihenansätze zur Beschreibung der Molekülpotentiale des B- und des X-Zustandes verwendet. Durch numerisches Lösen der Schrödingergleichung mit diesen Potentialen wurden die Rotationsvibrationsniveaus der Potentiale berechnet, und daraus die Übergangsfrequenzen abgeleitet. Die Bestimmung der Potentiale erfolgte durch Vergleich der gemessenen und der gerechneten Übergangsfrequenzen. Mit diesem Ansatz wurden unter Verwendung von insgesamt 50 freien Parametern Potentiale für den B- und den Grundzustand abgeleitet, mit denen sich für Übergänge mit $v' \leq 43$, $v'' \leq 17$ und $J \lesssim 200$ die Übergangsfrequenzen des B-X-Systems des Jodmoleküls

mit einer Genauigkeit von etwa 5-10 MHz vorhersagen lassen. Diese Präzision übertrifft den Jodatlas (in seiner bisherigen Form) um nahezu eine Größenordnung.

Bei der Ableitung der Molekülpotentiale wurde ein effektiver Hamiltonoperator verwendet, welcher Korrekturterme zur Born-Oppenheimer-Näherung (BON) enthält. Die Hinzunahme dieser Korrekturterme verbesserte die Anpassung des Potentials des B-Zustandes signifikant, was darauf hindeutet, daß bei der hier erreichten Präzision Verletzungen der BON eine Rolle spielen. Zusätzlich wurde im Bereich $6 < v' < 11$ eine Rotationsabhängigkeit der Differenzen aus gemessenen und berechneten Frequenzen beobachtet. Dieses deutet auf eine lokale Störung hin (in Analogie zur Hyperfeinstruktur in diesem Bereich), und verschlechtert in diesem Bereich etwas die Vorhersagegenauigkeit auf Werte für $J'' > 70$ auf bis zu 15 MHz.

Zusätzlich wurde eine Anpassung der Feinstrukturdaten nach dem semiklassischen Dunham/RKR-Formalismus durchgeführt. Hierbei reichten 45 freie Parameter aus, um den gesamten Datensatz im Rahmen der Fehler zu beschreiben. Dieser Satz an Dunham-Parametern erlaubt die Vorhersage von Übergangsfrequenzen mit einer Genauigkeit von 2-10 MHz. Die Vorhersagegenauigkeit ist dabei vor allem aufgrund der Struktur des angepaßten Datensatzes abhängig von den Quantenzahlen v', v'' und J'' . Aus diesen Dunham-Parametern konnten RKR-Potentiale sowohl für den B- als auch für den Grundzustand abgeleitet werden. Ein Vergleich dieser mit den voll quantenmechanischen Potentialen zeigt für den Grundzustand eine gute Übereinstimmung, während sich für den B-Zustand insbesondere im Bereich kleiner Kernabstände deutliche Unterschiede zeigen. Diese sind vermutlich auf die BON-Verletzung zurückzuführen, welche in dem hier verwendeten Dunham-Ansatz nicht enthalten sind. Sowohl die BON-Verletzungsbeiträge als auch die lokale Störung sind vermutlich in den höheren Zentrifugalkorrekturen der Dunham-Parameter enthalten. Diese sind daher als mehr oder weniger effektive Molekülparameter anzusehen. In Bereichen, in denen viele präzise Daten zur Verfügung standen (vgl. Anhang A4), sollte hiermit eine genaue Interpolation möglich sein. Extrapolationen in Bereiche, in denen wenige Daten zur Verfügung standen (z.B. zwischen 657 nm und 778 nm), können jedoch möglicherweise ungenauer sein als die aus den Fehlern und Korrelationen der Dunham-Parameter berechneten Vorhersagegenauigkeiten.

Eine mögliche Verbesserung wäre es, den Dunham-Formalismus um Ansätze zu erweitern, welche eine BON-Verletzung beschreiben können. Die Signifikanz der BON-Verletzungsterme im voll quantenmechanischen Potentialfit sollte noch einmal durch weitere Anpaßrechnungen, ausgehend von anderen Startparametern, geprüft werden. Hierzu könnte z.B. das in dieser Arbeit abgeleitete RKR-Potential dienen. Für eine abschließende Analyse der lokalen Störung sind weitere präzise Meßdaten insbesondere im Bereich $2 \lesssim v' \lesssim 7$ essentiell.

10.2 Fazit und Vergleich mit der Konkurrenz

Um einen Überblick über die erreichten Vorhersagegenauigkeiten in den verschiedenen Bereichen zu geben, sind die erzielten Ergebnisse hier noch einmal zusammengestellt:

Bereich	Methode	Genauigkeit
500 nm-900 nm	Jodatlas, neu kalibriert, nicht überlagerte Linien	30 MHz
514 nm-820 nm	Vorhersage nach Parametern Tab. 9.3 oder 9.4	$\lesssim 10$ MHz
778 nm-816 nm	Vorhersage nach Parametern Tabelle 9.1	≤ 100 kHz

Die aus der Interpolation der Hyperfeinstruktur resultierende Unsicherheit ist dabei für die Komponenten mit $F - J = 0$ im Rahmen dieser Genauigkeiten zu vernachlässigen (Für die übrigen Hyperfeinkomponenten ergibt sich eine vom Drehimpuls J abhängige Unsicherheit von bis zu etwa 1 MHz). Damit bietet sich das Spektrum des Jodmoleküls für ein Vielzahl von Anwendungen als Frequenzreferenz an. Für den Anwender hängt dabei der Nutzen sowohl vom Wellenlängenbereich als auch von der Detektionsmethode ab: verwendet man ein dopplerfreies Jod-Referenzspektrum, so lassen sich sicherlich im Allgemeinen höhere Genauigkeiten erzielen als bei Verwendung dopplerlimitierter Spektren.

In dieser Arbeit wurde demonstriert, daß sich ein eingeschränkter Bereich mit einer sehr hohen Genauigkeit vorhersagen läßt. Für das gesamte B-X-System des Jodmoleküls ist eine solche Genauigkeit in einer geschlossenen Darstellung aufgrund

möglicher kleiner Störung und der Verletzung der BON vermutlich nicht ohne weiteres zu erreichen. Bei Verwendung der in dieser Arbeit vorgestellten Modelle sollte sich für den gesamten Bereich von 514 nm bis 850 nm eine Genauigkeit von < 10 MHz erreichen lassen, wenn hinreichend viele präzise Daten in allen Wellenlängenbereichen zur Verfügung stünden. Hier wären weitere präzise Messungen im Bereich zwischen 657 nm und 775 nm sehr hilfreich. Um eine höhere Genauigkeit zu erzielen, ist es denkbar, den gesamten „globalen“ Bereich in mehrere „lokale“ Bereiche zu teilen und jeden separat zu beschreiben.

Für die experimentell kalibrierten Linien lassen sich relative Genauigkeiten von etwa 10^{-11} erreichen. Dieses Limit ist bereits von dem HeNe/I₂-Standard bei 633 nm erreicht. Eine weitere Steigerung der Genauigkeit läßt sich vermutlich aufgrund der durch Stöße mit Restgas induzierten Frequenzverschiebungen und der daraus resultierenden begrenzten Reproduzierbarkeit bei Verwendung von Jodzellen nicht ohne weiteres erreichen. Eine Möglichkeit wäre es, statt der Jodzelle einen Molekülstrahl zu verwenden. Um Verschiebungen durch den Doppler-Effekt 1. Ordnung zu vermeiden, müßte jedoch zusätzlich die Sättigungsspektroskopie eingesetzt werden. Bei einem solchen Aufbau wäre es auch möglich, den Molekülstrahl und die Laserstrahlen nahezu kollinear laufen zu lassen und damit durch das größere Wechselwirkungsvolumen ein gegenüber einer Senkrechtgeometrie erhöhtes Absorptionssignal zu gewinnen.

Für den Kalziumstandard bei 657 nm wurde beispielsweise von Riehle et al. [Rie98] eine transportable Atomstrahlapparatur aufgebaut und zu Frequenzvergleichen eingesetzt. Den Zielen der vorliegenden Arbeit, einen transportablen Standard zu realisieren, würde daher die Verwendung eines Molekülstrahls nicht zwangsweise widersprechen. Im Hinblick auf die großen Diskrepanzen zwischen erreichter Stabilität und Genauigkeit bei auf Jod stabilisierten Lasern wäre das eine mögliche Alternative.

Die geschätzten erreichbaren Genauigkeiten sind hier noch einmal zusammengestellt:

- Doppler-limitiert : 10-30 MHz (2-7 · 10⁻⁸)
- Doppler-frei, gesamt : 1-10 Mhz (2-20 · 10⁻⁹)
- in eingeschränkten Bereichen : ≈ 100 kHz (2 · 10⁻¹⁰)
- kalibrierte Linien,Genauigkeit : ≈ 5-50 kHz (10⁻¹¹-10⁻¹⁰)
- Stabilität : 25-500 Hz (5 · 10⁻¹⁴-10⁻¹²)

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen von Übergangsfrequenzen des Jodmoleküls wurden verschiedene Meßmethoden eingesetzt. Hierbei zeigten sich die Vorteile der Verwendung eines sekundären Frequenzstandards zur Frequenzmessung. Die Frequenzmessungen erreichten in der Regel die mit den jodstabilisierten Lasern erreichbare Genauigkeit, es sei denn, die Referenz selber war ungenauer (vgl. Rb D1-Kalibrierung).

Die in Kapitel 2.2.b genannten nichtlinearen Methoden zur Frequenzkonversion bieten prinzipiell eine hohe Meßgenauigkeit. Wie in den Kapiteln 6.1 und 7.2 diskutiert wurde, sind die zu detektierenden Signale hier in der Regel sehr schwach, so daß ein empfindlicher Nachweis eingesetzt werden muß. Da zudem mindestens zwei Referenzstandards eingesetzt werden müssen, ist der experimentelle Aufwand hier relativ hoch. Außerdem läßt sich mit diesen Methoden nicht jede beliebige Frequenz erzeugen, was den Einsatzbereich deutlich einschränkt.

Die in Kapitel 2.2 c und d beschriebenen optischen Frequenzteilerstufen und die von Shimoda vorgeschlagenen optischen Frequenzzähler bieten prinzipiell die Möglichkeit, jede optische Frequenz mit sehr hoher Präzision zu messen. Der hierfür notwendige experimentelle Aufwand ist jedoch beträchtlich und daher für Standard-Laboranwendungen (z.B. in der Spektroskopie) nicht praktikabel.

Hierfür werden daher häufig interferometrische Methoden eingesetzt, die experimentell oft einfacher anzuwenden sind und die eine große Detektionsbandbreite erlauben. Hauptnachteil dieser Methoden ist die relativ geringe Genauigkeit. Das meines Wissens nach zur Zeit genaueste kommerzielle Wavemeter erreicht eine spezifizierte relative Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-7}$ und kostet etwa 80 000 DM [Bur98]. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit läßt sich die gleiche Genauigkeit mit einer Jodzelle für etwa 300 DM (und einem kleinen Auswertprogramm) in einem doppler-limitierten Absorptionsexperiment erreichen.

Ein beim NIST als Bausatz erhältliches „halbkommerzielles“ Wavemeter (Kosten ca. 30 000 DM) erreicht eine Genauigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ [Dru96], und ist damit wohl das zur Zeit genaueste Laborgerät. Die Genauigkeit ist vergleichbar mit den nach den Interpolationsformeln dieser Arbeit interpolierten Übergangsfrequenzen dopplerfreier Jodlinien. Ein zur Detektion dopplerfreier Linien notwendiger Sättigungsaufbau, bestehend aus einer Jodzelle, einem Chopper, einem Lock-in-Verstärker und einigen wenigen optischen Komponenten sollte für etwa 10 000 DM zu erstehen sein und ist sicherlich nicht komplizierter im Aufbau als das NIST-Wavemeter.

Die Grenzen der Genauigkeit interferometrischer Wellenlängenmessungen werden wohl mit dem bei der PTB verwendeten Michelson-Interferometer erreicht (Es existiert weltweit nur ein weiteres Interferometer vergleichbarer Genauigkeit). Solche Messungen erfordern jedoch aufgrund der zahlreichen systematischen Fehlerquellen (eine davon wurde in Kapitel 6.2 diskutiert) beträchtlichen experimentellen Aufwand und sind für Standard-Laboranwendungen nicht geeignet. Die hiermit erreichbare Genauigkeit ist etwa vergleichbar mit der für den „lokalen“ Bereich erreichten Vorhersagegenauigkeit für Jodlinien.

Zusammenfassend läßt sich das Fazit ziehen, daß mit den Ergebnissen dieser Arbeit mit dem Spektrum des Jodmoleküls im Bereich von 514 nm bis 820 nm ein vielseitig einsetzbares und genaues Referenzspektrum zur Verfügung steht, das mit relativ geringem finanziellem und experimentellem Aufwand genutzt werden kann. Für den in dieser Arbeit überwiegend untersuchten „lokalen“ Bereich erreicht die

Vorhersagegenauigkeit des Spektrums die Genauigkeit einiger vom CIPM empfoh-
ner Wellenlängenstandards.

11 Ausblick

Eine Reihe von Verbesserungsmöglichkeiten des verwendeten Aufbaus wurden bereits in Kapitel 3 diskutiert. So sollte sich beispielsweise durch Anwendung der Modulationstransferspektroskopie zur Detektion der dopplerfreien Signale einerseits im Signal-zu-Rauschverhältnis gewinnen lassen, und andererseits stünde mit dieser Methode ein modulationsfreier Referenzstrahl zur Verfügung. Durch den Einsatz des Franck-Condon-Pumpens könnte zum einen ebenfalls unter Umständen eine Verbesserung im Signal-zu-Rauschverhältnis erzielt werden, zum anderen sollten für einen solchen Aufbau mögliche Alterungseffekte der Zellen (vgl. Kapitel 4) stark reduziert sein, da mit ungeheizten Zellen gearbeitet werden könnte.

Eine sehr interessante Methode zur Verbesserung der Meßgenauigkeit bietet die Anwendung der Stimulierten-Resonanz-Ramanspektroskopie SRR [Bor95, Hac79]. Da die Linienbreiten der SRR-Signale von der Lebensdauer der Grundzustandsniveaus gegeben werden, können mit dieser Methode sehr schmale Resonanzen beobachtet werden. Von Bordé et al. wurden beim Jodmolekül Linienbreiten von < 10 kHz beobachtet. Bordé et al. konnten mit dieser Methode die Hyperfeinaufspaltung des Niveaus $v'' = 0, J'' = 13$ mit Mikrowellengenauigkeit messen. Mit der SRR könnten sehr präzise auch Rotations- oder Vibrationsabstände im Grundzustand gemessen werden. Die so gewonnenen Daten wären extrem hilfreich zur Entkopplung der Molekülparameter von Grund- und B-Zustand.

Eine logische Fortsetzung dieser Arbeit wäre die Erweiterung des „lokalen“ Spektralbereiches. Vor allem der Bereich zwischen 657 nm und 778 nm, in dem bisher kaum genaue Daten zur Verfügung stehen, ist hier auch für die Verbesserung der Interpolationsformeln von hohem Interesse. Eine Möglichkeit, den „lokalen“ Bereich zu kürzeren Wellenlängen hin fortzusetzen, bietet der 2-Photonen-2-Farben-Übergang $5^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2} - 5^2D_{3/2,5/2}$ des Rubidiumatoms. Pumpet man mit einem Laser resonant Rb-Atome auf der D2-Linie ($^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$), so läßt sich der zweite Schritt ($5^2P_{3/2} - 5^2D_{3/2,5/2}$) mit einem zweiten Laser bei 776 nm detektieren und, wie beim Rb 2-Photonenübergang bei 778 nm, die Fluoreszenz des Strahlungszerfalls bei 420 nm detektieren (vgl. Abbildung 6.5) [Gro95]. Da sowohl

die Frequenz der Rb D2-Linie als auch die Übergangsfrequenz des 2-Photonenübergangs $5^2S_{1/2}-5^2D_{3/2,5/2}$ bekannt ist, ist daher auch die Frequenz des zweiten Anregungsschrittes festgelegt und kann daher verwendet werden, in einem neuen Bereich um 776 nm zu kalibrieren (Dieses ist besonders interessant für die optische Kommunikationstechnologie, da die verdoppelte Frequenz eines Lasers bei $1,55\mu\text{m}$ in diesem Bereich liegt). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte demonstriert werden, dass der zwei Stufen-zwei-Farben-Prozess auch nicht resonant verwendet werden kann. Verwendet man z.B. einen jodstabilisierten Laser bei 779 nm als Pumplaser, so kann die 2-Photonenresonanz mit einem zweiten Laser bei 777 nm detektiert werden. Da die Frequenz des Lasers bei 779 nm aus den Ergebnissen dieser Arbeit bekannt ist, liegt damit auch die Frequenz des zweiten Schrittes bei 777 nm fest. In diesem Sinne ließe sich praktisch die Genauigkeit des bisher untersuchten Bereiches in den Wellenlängenbereich < 778 nm transferieren. Desweiteren könnte so der 2-Photonen-2-Farben-Übergang $5^2S_{1/2}-5^2P_{1/2,3/2}-7^2S_{3/2,5/2}$ gemessen und danach in analoger Weise verwendet werden. Durch diesen Wechsel könnte die Frequenz des Pumplaser weiter im Bereich der Rb D-Linien gehalten und damit die Intensität der 2-Photonenresonanz hinreichend groß gehalten werden. Bei diesen 2-Photonen-2-Farben-Übergängen ist, wie bei dem 2-Photonenübergang bei 778 nm [Tou97], der Einfluß des AC-Stark-Effektes zu beachten.

Wie demonstriert werden konnte, steht mit dem B-X-System des Jodmoleküls für den Bereich von etwa 500 nm bis 850 nm ein für das Konzept dieser Arbeit geeignetes Spektrum zur Verfügung, daß zur Frequenzkalibration verwendet werden kann. Dieses Konzept läßt sich prinzipiell durch den Wechsel zu anderen Molekülen (z.B. Te_2 , N_2 [Tie96]) auch auf andere Wellenlängenbereiche übertragen. Doch auch das Jodmolekül kann in anderen Spektralbereichen als Frequenzreferenz dienen. So können beispielsweise durch Frequenzverdopplung [Ang96] oder Summenfrequenzbildung [Flu97] jodstabilisierter Laser Referenzfrequenzen im blauen und im nahen UV erzeugt werden, ohne weitere Kalibrationen in einem neuen Molekül durchführen zu müssen. Analog können durch Differenzfrequenzerzeugung stabile Referenzfrequenzen im mittleren IR erzeugt werden [SBW96, Sum97].

Eine weitere sehr interessante Ergänzung ergibt sich durch die Anwendung induzierter Emissionsprozesse. Mit Hilfe von Jod-Dimeren-Lasern kann die Stabilität

eines auf Übergänge des Jodmoleküls stabilisierten Pumplasers auf die Emission des Jodlasers übertragen werden, wodurch sich hochstabile und -genaue aktive Oszillatoren z. B. in den für die optische Kommunikationstechnik interessanten Bereichen bei 1,3 μm und 1,5 μm ergeben [Bel95]. Jones et al. erreichten mit einem Argonionenlaser-gepumpten Dimerenlaser Laseremission im Bereich von 544 nm bis 1338 nm [Jon96].

Zum Abschluß sei noch erwähnt, daß mit Hilfe eines jodstabilisierten Diodenlasers und eines Frequenzoffset-stabilisierten Diodenlasers ein Optischer Frequenzsynthesizer realisiert werden kann. Ein solches System wurde beispielsweise von Ishida et al. bei 1,5 μm aufgebaut [Ish91], allerdings nur mit dem äußerst eingeschränkten Durchstimmbereich von 13 GHz. Da in dem in dieser Arbeit diskutierten „lokalen“ Spektralbereich Linienabstände typisch etwa 15 GHz betragen, lassen sich innerhalb dieses Bereiches praktisch bei jeder gewünschten Frequenz in der Nähe geeignete präzise Jod-Referenzlinien finden. Die Differenz läßt sich mit Mikrowellentechnik überbrücken, so daß sich ein Frequenzoffset-stabilisierter Laser auf die gewünschte Frequenz abstimmen läßt. Ein solcher optischer Synthesizer bildet weiter die Basis für einen einfach aufgebauten optischen Frequenzzähler.

Literaturverzeichnis

- [Ace93] O. Acef, J.J. Zondy, M. Abed, D. G. Rovera, A. H. Gérard,
A. Clairon, P. Laurent, Y. Millerioux, P. Juncar,
Opt. Comm. **97**, (1993), 29-34
- [Ace97] O. Acef, Opt.Comm. **30**, (1997), 41-46
- [All66] D. W. Allan, Proc. IEEE **54**, (1966), 221-230
- [AIT98] R. Al-Tahtamouni, K. Bencheikh, R. Storz, K. Schneider, M. Lang,
J. Mlynek, S. Schiller Appl. Phys. B **66**, (1998), 733-739
- [Ang96] M. de Angelis, G. M. Tino, P. De Natale, C. Fort, G. Modugno,
M. Prevedelli, C. Zimmermann, Appl. Phys. B **62**, (1996), 333-338
- [Agr87] G. P. Agrawal, Appl. Phys. Lett. **51**, (1987), 302-304
- [Agr88] G. P. Agrawal, J. Opt. Soc. Am. B **5**, (1988), 147 -159
- [Ari93] A. Arie, R. L. Byer, J. Opt. Soc. Am. B **10**, (1993), 1990-1997
- [Ari94] A. Arie, R. L. Byer, Opt. Comm. **111**, (1994) 253-258
- [Asa93] H. Asakura, K. Hagiwara, M. Iida, K. Eda
Appl. Opt. **32**, (1993), 2031-2038
- [Bac80] R. Bacis, M. Broyer, S. Churassy, J. Vergès, J. Vigué,
J. Chem. Phys. **73**, (1980), 2641-2650
- [Bar71] J. A. Barnes, A. R. Chi, L. S. Cutler, D. J. Healey, D. B. Leeson,
T. E. Mc Gunigal, J. A. Mullen Jr., W. L. Smith, R. L. Sydnor,
R. F. C. Vessot, G. M. R. Winkler,
IEEE Trans. Instr. Meas. **IM-20**, (1971), 105 -120
- [Bar84] G. P. Barwood, W. R. C. Rowly, Metrologia **20**, (1984), 19-23
- [Bar88] G. P. Barwood, P. Gill, W. R. C. Rowley,
J. Phys. E. **21**, (1988), 966-971
- [Bar91] G. P. Barwood, P. Gill, W. R. C. Rowley,
Appl. Phys. B **53**, (1991), 142-147
- [Bar92] G. P. Barwood, P. Gill, W. R. C. Rowley,
SPIE **1837**, (1992), 262-270
- [Bee65] R. E. Beehler, R. C. Mocker, J. M. Richardson,
Metrologia **1**, (1965), 114-131

- [Bel95] H. Belaidi, M. Himbert, Y. Millerioux, A. Razet, P. Juncar,
IEEE Trans. Instr. Meas. **44**, (1995), 461 -463
- [Ben84] S. J. Bennett, P. Mills-Baker, Opt. Comm. **51**, (1984), 322-324
- [Ber85] F. Bertinotto, P. Cordiale, S. Fontana, G. B. Picotto,
IEEE Trans. Instr. Meas. **IM-34**, (1985), 256 -261
- [Ber87] F. Bertinotto, P. Cordiale, S. Fontana, G. B. Picotto,
IEEE Trans. Instr. Meas. **IM-36**, (1987), 609 -612
- [BIP84] „Documents Concerning the New Definition of the Metre”,
Metrologia **19**, (1984), 163-177
- [Bir94] F. Biraben, M. Inguscio, F. Martin, F. Pavone,
Las. Phys. **4**, (1994), 349-351
- [Bjo80] G. C. Bjorklund, Opt. Lett. **5**, (1980), 15-17
- [Bjo83] G. C. Bjorklund, M.D. Levenson, Appl. Phys. B **32**, (1983), 145-152
- [Bla93] J. Mol. Spectrosc. **159**, (1993), 282-285
- [Bod94] B. Bodermann, Diplomarbeit, Universität Hannover (1994)
- [Bor27] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, (1927), 457-484
- [Bor81] C. J. Bordé, G. Camy, B. Decomps, J.-P. Descoubes, J. Vigue,
J. Physique **42**, (1981), 1393-1411
- [Bor95] C. J. Bordé, G. Camy, N. Courtier, F. du Burck, A. N. Goncharov,
M. Gorlicki, J. Opt. Soc. Am. B **13**, (1996), 1837-1848
- [Bön83] G. Bönsch, App. Opt. **22**, (1983), 3414-3420
- [Bön85] G. Bönsch, IEEE Trans. Instrum. Meas. **IM-34**, (1985), 248-251
- [Bra93] U. Brand, Opt. Comm. **100**, (1993), 361-373
- [Bra97] C. Braxmaier, Diplomarbeit, Universität Konstanz, (1997)
- [Bre95] M. Breton, P. Tremblay, C. Julien, N. Cyr, M. Têtu, C. Latrasse,
IEEE Trans. Instrum. Meas. **44**, (1995) 162-165
- [Bro78] M. Broyer, J. Vigué, J. C. Lehmann
J. Physique **39**, (1978), 591-609
- [Bro95] L. R. Brothers, N. C. Wong, SPIE **2378**, (1995), 222-229
- [Bro87] Bronstein-Semendjajew, „Taschenbuch der Mathematik”
Teubner, Leibzig, (1987)
- [Bur98] Katalog der Firma Burleigh Instruments Inc. (1998)

- [Cel94] A. Celikov, F. Riehle, V. Velichansky, J. Helmcke,
Opt.Comm. **107**, (1994), 54-60
- [Cer77] P. Cerrez, A. Brillet, S. Hajdukovic, N. Man
PTB -Bericht, **PTB-Me-17**, (1977), 71-84
- [Cer79] P. Cerrez, S.J. Bennett, Appl. Opt. **18**, (1979), 1079-1083
- [Cha97] J.-M. Chartier, A. Chartier, Metrologia **34**, (1997), 297-300
- [Chi75] M. S. Child, Can. J. Phys. **53**, (1975), 1838-1844
- [Chi93] R.-L. Chien, Appl. Spectrosc. **47**, (1993), 1716-1719
- [Chi97] Y.-J. Chiu, S. B. Fleischer, D. Lasaosa, J. Bowers,
Appl. Phys. Lett. **71**, (1997), 2508-2510
- [Chu79] S. Churassy, G. Grenet, M. L. Gaillard, R. Bacis,
Opt.Comm. **30**, (1997), 41-46
- [Coo85] D. E. Cooper, T. F. Gallagher, Appl. Opt. **24**, (1985), 1327-1334
- [Cor98] S.L. Cornish, Y.-W. Liu, I.C. Lane, P.E.G. Baird, G.P. Barwood,
P. Taylor, W.R.C. Rowley, zur Veröffentlichung eingereicht[Cor98]
- [Cou80] B. Couillaud, A. Ducasse, A. Dienes,
Appl. Phys. **21**, (1980), 135-140
- [Dal84] F. W. Dalby, C. D. P. Levy, J. Vanderlinde
Chem. Phys. **85**, (1984), 23-29
- [Dah87] B. Dahmani, L. Hollberg, R. Drullinger,
Opt. Lett. **12**, (1987), 876-878
- [Dar95] H. Darnedde, Persönliche Mitteilung, (1995)
- [Dem91] Demtröder, „Laserspektroskopie“, Springer-Verlag,
ISBN 3-540-52601-3 (1991), 112-120
- [Dor76] K. Dorenwendt, G. Bönsch, Metrologia **12**, (1976), 57-60
- [Dru83] R. E. Drullinger, K. M. Evenson, D. A. Jennings, F. R. Petersen,
J. C. Bergquist, L. Burkins, Appl. Phys. Lett. **42**, (1983), 137-138
- [Dru96] R. Drullinger, Lamda Meter LM-11 Guide, (1996)
NIST, Boulder CO.
- [Dun32] J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, (1932), 721-731
- [Edw96] C. S. Edwards, G. P. Barwood, P. Gill, F. Rodríguez-Llorente,
W. R. C. Rowly, Opt. Comm. **132**, (1996), 94-100

- [Eic95] M. L. Eickhoff, J. L. Hall,
IEEE Trans. Instrum. Meas. **44**, (1995), 155-158
- [Elb98] M. Elbs, Dissertation, Universität Hannover (1998)
- [Fel95] R. Felder, D. Touahri, O. Acef, L. Hilico, J. J. Zondy, A. Clairon,
B. de Beauvoir, F. Biraben, L. Julien, F. Nez, Y. Millerieux
SPIE **2378**, (1995, 52-58)
- [Fle95] D. G. Fletcher, J. C. Mc Daniel,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **54**, (1995), 837-850
- [Flu96] D. Fluck, P. Günter, Opt. Comm. **136**, (1997), 257-260
- [Fot79] H. J. Foth, F. Spieweck, Chem. Phys. Lett. **65**, (1979), 347-352
- [Ger79] S. Gerstenkorn, P. Luc, Rev. Phys. Appl. **14**, (1979), 791-794
- [Ger85] S. Gerstenkorn, P. Luc, J. Physique **46**, (1985), 867-881
- [Gerst85] S. Gerstenkorn, P. Luc, J. Physique **46**, (1985), 355-364
- [Gil88] P. Gill, J. A. Clancy, J. Phys. E: Sci Instrum. **21**, (1988), 213
- [GLA78] „Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode”,
a) S. Gerstenkorn, J. Verges, J. Chevillard,
Atlas I : 11000-14000 cm^{-1} (1982)
b) S. Gerstenkorn, P. Luc,
Atlas II : 14000-15600 cm^{-1} (1978)
Atlas III : 14800-19978 cm^{-1} (1978)
Atlas IV : 19700-20035 cm^{-1} (19??)
Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II
- [GLC86] S. Gerstenkorn, P. Luc,
Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode”, Complément
„Identification des transitions du système (B-X) de la molécule d'iode
et facteurs de Franck-Condon”, (1986)
Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II
- [Glä82] M. Gläser, Metrologia **18**, (1982), 53-58
- [Glä85] M. Gläser, Opt. Comm. **54**, (1985), 335-342
- [Glä86] M. Gläser, Metrologia **23**, (1986), 43-53
- [Glä87] M. Gläser, PTB-Bericht, PTP-Opt-**25**, (1987)
- [Gri89] R. Grimm, J. Mlyneck, Appl. Phys. B **49**, (1989), 179-189

- [Gri94] R. Grieser, G. Bönsch, S. Dickopf, G. Huber, R. Klein, P. Merz, A. Nicolaus, H. Schnatz, *Z. Phys. A*, **348**, (1994), 147-150
- [Gro94] R. Großkloß, P. Kersten, W. Demtröder, *Appl. Phys. B* **58**, (1994), 137-142
- [Gro95] T. T. Grove, V. Sanchez-Villicana, B. C. Duncan, S. Maleki, P. L. Gould, *Phys. Scrip.* **52**, (1995), 271-276
- [Hac75] R. P. Hackel, K. H. Castleton, S. G. Kugolich, S. Ezekiel, *Phys. Rev. Lett.* **35**, (1975), 568
- [Hac79] R. P. Hackel, S. Ezekiel, *Phys. Rev. Lett.* **42**, (1979), 1736-1739
- [Hag97] K. Hagimoto, A. M. Akulshin, S. Ohshima, Y Koga *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, (1997), 7212-7215
- [Hak93] H. Haken, H. C. Wolf, „Molekülphysik und Quantenchemie“ Springer-Verlag, (1993)
- [Hal77] „Laser Spectroscopy III“, Kapitel IX, (Ed.: J. Hall), Spinger-Verlag, ISBN 3-540-08543-2, (1977), 410-425
- [Hal81] J. L. Hall, aus „Laser Spectroscopy V“, (Ed.: Mc Kellar, Oka, Stoichef), Springer-Verlag, (1981), 15-24
- [Ham92] W. A. Hamel, M. P. van Exter, J. P. Woerdmann *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, (1992), 1459-1469
- [Har91] K. C. Harvey, C. J. Myatt, *Opt. Lett.* **16**, (1991), 910-912
- [Hen82] C. H. Henry, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18**, (1982), 259-264
- [Her66] R. M. Hermann, A. Asgharian *J. Mol. Spectrosc.* **19**, (1966), 305-324
- [Hje87] D. R. Hjelme, A. R. Mickelson, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-23**, (1987), 1000-1004
- [How96] E. Howick, N. Brown, J.-M. Chartier, *Metrologia* **33**, (1996), 173-175
- [Ike96] T. Ikegami, S. Slyusarev, S. Ohshima, E. Sakuma *Opt. Comm.* **127**, (1996), 69-72
- [Ish91] O. Ishida, H. Toba, *J. Lightwave Technol.* **9**, (1991), 1344-1352
- [Ito80] M. Ito, T. Kimura, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-16**, (1980)
- [Ito91] T. Ito, T. Hashi, T. Yabuzaki, *Opt. Comm.* **82**, (1991), 473-476

- [Jaa95] E. Jaatinen, N. Brown, *Metrologia* **32**, (1995), 95-101
- [Jaa98] E. Jaatinen, J.-M. Chartier, *Metrologia* **35**, (1998), 75-81
- [Jan86] G. R. Janik, C. B. Carlisle, T.F. Gallgher,
J. Opt. Soc. Am. B **3**, (1986), 1070-1074
- [Jen83] D. A. Jennings, C. R. Pollock, F. R. Pertersen, R. E. Drullinger,
 K. M. Evenson, J. S. Wells, J. L. Hall, H. P. Layer,
Opt. Lett. **8**, (1983), 133-135
- [Jon96] D. R. Jones, S. M. O'Shaughnessy, D. C. Lainé,
Opt. Comm. **131**, (1996), 203-210
- [Jun81] P. Juncar, J. Pinard, J. Hamon, A. Chartier,
Metrologia **17**, (1981), 77-79
- [Jun83] P. Juncar, H. G. Berry, R. Damaschini, H. T. Duong,
J. Phys, B: At. Mol. Phys. **16**, (1983), 381-388
- [Jun95] P. Jungner, M. L. Eickhoff, S. D. Swartz, J. Ye, J. L. Hall,
SPIE **2378**, (1995), 22-34
- [Kan95] D. M. Kane, A. P. Willis, *Appl.Opt.* **34**, (1995), 4316-4325
- [Kle32] O. Klein, *Z. Phys.* **76**, (1932), 226
- [Klu97] M. Klug, Diplomarbeit, Universität Hannover, (1997)
- [Kni93] D. J. E. Knight, P. S. Hansell, H. C. Leeson, G. Duxbury, J. Meldau,
 M. Lawrence, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1837**, (1993), 106-114
- [Kni96] D. J. E. Knight, „Requirements and Practical Possibilizies for
 Frequency Standards for Optical Fiber Communication Bands”, aus
 „Frequency Control of Semiconductor Lasers” (Ed.: M. Ohtsu),
 Wiley Series in Mircrowave and Optical Engineering, (1996)
- [Koc92] C. Koch, H. R. Telle, *Opt. Comm.* **91**, (1992), 371-376
- [Koc94] C. Koch, PTB-Bericht, PTB-Opt-**43**, (1994), Dissertation
- [Kof78] J. B Koffend, S. Goldstein, R. Bacis, R. W. Field, S. Ezekiel,
Phys. Rev. Lett. **41**, (1978), 1040-1044
- [KPh78] J. B. Koffend, Ph. D. thesis, (1978), M.I.T., Cambridge, Mass.
- [Kou93] M. Kourogie, N. Nakagawa, M. Ohtsu,
IEEE J. Quantum Elektron. **QE-29**, (1993), 2693-2701
- [Kou94] M. Kourogie, T. Enami, M. Ohtsu,

- IEEE Photon. Technol. Lett. **6**, (1994), 214-217
- [Kra89] G. Kramer, C.O. Weiss, B. Lipphardt, in „Frequency Standards and Metrology”, (Ed.: A. De Marchi), Springer-Verlag, (1989)
- [Kre94] S. Kremser, B. Bodermann, H. Knöckel, E. Tiemann, Opt. Comm. **110**, (1994), 708-716
- [Kre95] S. Kremser, Dissertation, Universität Hannover (1995)
- [Lab85] M. De Labachellerie, P. Cerez, Opt. Comm. **55**, (1985), 174-178
- [Lan80] R. Lang, K. Kobayashi, IEEE J. Quantum Electron. **QE-16**, (1980), 347-355
- [Lev72] M. D. Levenson, A. L. Schawlow, Phys. Rev. A **6**, (1972), 10-20
- [Lev82] M. D. Levenson, „Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy” Academic Press, (1982)
- [Li89] H. Li, H. R. Telle, IEEE J. Quantum Electron. **25**, (1989), 257-264
- [Lin94] T. Lin, Y.-W. Liu, W.Y. Cheng, J.-T. Shy, B.-R. Jih, K.-L. Ko, Opt. Comm. **107**, (1994), 389-394
- [Luc78] P. Luc, S. Gerstenkorn, Appl. Opt. **17**, (1978), 1327-1331
- [Mak93] J. J. Maki, N. S. Cambell, C. M. Grande, R. P. Knorpp, D. H. McIntyre, Opt. Comm. **102**, (1993), 251-256
- [Mar88] E. Martínez, M. T. Martínez, F. Castaño, J. Mol. Spectrosc. **128**, (1988) 554-563
- [Mas97] T. Masuda, T. Kimura, T. Tako, A. Morinaga Jpn. J. Appl. Phys. **36**, (1997), L 1443-L 1445
- [McI90] P. W. A. McIlroy, IEEE J. Quantum Electron. **26**, (1990), 991-997
- [Mor84] A. Morinaga, Jpn. J. Appl. Phys. **23**, (774-775)
- [Mor89] A. Morinaga, K. Sugiyama, N. Ito, J. Helmcke, J. Opt. Soc. Am. B **6**, (1989), 1656-1659
- [Mor90] A. Morinaga, N. Ito, K. Sugiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, (1990), 4083-4087
- [Mul71] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **53**, (1971), 288-309
- [Mit96] T. Mitsui, H. Numata, K. Sakurai Jpn. J. Appl. Phys. **35**, (1996), 4083-4087
- [Mit97] T. Mitsui et al., Appl. Opt. **36**, (1997), 5494-5498

- [MPE92] M. P. van Exter, B. R. P. Zeijlmans, J. P. Woerdman
Opt. Comm. **90**, (1992), 372-380
- [Nak96] K. Nakagawa, M. de Labachellerie, Y. Awaji, M. Kouroggi,
J. Opt. Soc. Am. B. , (1996), 2708-2714
- [Nez93] F. Nez, F. Biraben, R. Felder, Y. Millerioux,
Opt. Comm. **102**, (1993), 432-438
- [Nor62] F. J. Norton, Trans. AVS Nat. Vac. Symp. (1962)
- [Oht90] M. Ohtsu, M. Murata, M. Kouroggi,
IEEE J. Quantum Electronics, **QE-26**, (1990), 231-241
- [Oht92] M. Ohtsu, „Highly Coherent Semiconductor Laser”,
Artech House Inc., (1992),
- [Pal80] B.A. Palmer, R.A. Keller, Los Alamos Scientific Laboratory
LA-8251-MS Informal Report UC-34a, (1980)
- [Pav93] F. S. Pavone, M. Inguscio, Appl. Phys. B **56**, (1993), 118-122
- [Pet91] K. Petermann, „Laser Diode Modulation and Noise”,
Kluwer Academic Publishers, (1991),
- [Pet97] F. Petru, J. Lazar, O. Cíp, G. Popescu, J.-M. Chartier,
Metrologia **34**, (1997), 515-518
- [Pic89] S. Picard, Metrologia **26**, (1989), 235-244
- [Piq81] J. P. Pique, F. Hartmann, R. Bacis, S. Churassy
Opt. Comm. **36**, (1981), 354-358
- [Piq84] J. P. Pique, F. Hartmann, R. Bacis, S. Churassy, J. B. Koffend
Phys. Rev. Lett. **52**, (1984), 267-270
- [Piq86] J. P. Pique, F. Hartmann, S. Churassy, R. Bacis,
J. Physique **47**, (1986), 1909-1916 (Teil I) , 1917-1929 (Teil II)
- [Piq96] S. Picard, A. Razet, C. S. Edwards, F. Rodriguez-Llorente
Metrologia **33**, (1996), 569-571
- [Qui94] T. J. Quinn, Metrologia **30**, (1993/94), 523-541
- [Raj80] R. K. Ray, D. Bloch, J. J. Snyder, G. Camy, M. Ducloy
Phys. Rev. Lett. **44**, (1980)
- [Rak89] S. Rakowky, D. Zimmermann, W. E. Ernst,
Appl. Phys. B **48**, (1989), 463-466

- [Raz91] A. Razet, Y. Millerioux, P. Juncar, *Metrologia* **28**, (1991), 309-316
- [Raz93] A. Razet, *Metrologia* **30**, (1993), 193-195
- A. Razet, J. Gagnière, P. Juncar, *Metrologia* **30**, (1993), 61-65
- [Raz96] A. Razet, S. Picard, *Metrologia* **33**, (1996), 19-27
- [Raz97] A. Razet, S. Picard, *Metrologia* **34**, (1997), 181-186
- [Ree47] A. L. G. Rees, *Proc. Phys. Soc.* **59**, (1947), 998
- [Rie96] F. Riehle, H. Schnatz, B. Lipphardt, P. Kersten, T. Trebst, G. Zinner, J. Helmcke, *PTB-Bericht, PTB-Opt* **51**, (1996), 11-20
- [Ric95] L. Ricci, M. Weidemüller, T. Esslinger, A. Hemmerich, C. Zimmermann, V. Vuletic, W. König, T.W. Hänsch, *Opt. Comm.* **117**, (1995), 541-549
- [Ron92] H. Rong, S. Grafström, J. Kowalski, G. zu Putlitz, W. Jastrzebski, R. Neumann, *Opt. Comm.* **100**, (1992), 268-277
- [Ryd31] R. Rydberg, *Z. Phys.* **73** (1931), 376
- [Sai82] S. Saito, O. Nilsson, Y. Yamamoto, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18**, (1982), 961-970
- [Sai95] T. Saitoh, E. Durand, M. Kouroggi, M. Ohtsu, *SPIE* **2378**, 212-221
- [San97] C. J. Sansonetti, *J. Opt. Soc. Am B* **14**, (1997), 1913-1920
- [Sau82] M. Saute, M. Aubert-Frécon, *J. Chem. Phys.* **77**, (1982), 5639-5646
- [SBW96] W. Schade, T. Blanke, U. Willer, C. Rempel, *Appl. Phys. B* **63**, (1996), 99-102
- [Sch94] O. Schmidt, K.-M. Knaak, R. Wynands, D. Meschede, *Appl. Phys. B* **59**, (1994), 167-178
- [Sch95] Schaffer, Diplomarbeit, Universität Hannover (1995)
- [Sch96] H. Schnatz, B. Lipphardt, J. Helmcke, F. Riehle, G. Zinner, *Phys. Rev. Lett.* **76**, (1996), 18-21
- [Sha88] Sharp Corporation, Japan, „Laser Diodes”, User manuel (1988)
- [See97] S. Seel, R. Storz, G. Ruoso, J. Mlyneck, S. Schiller, *Phys.Rev. Lett.* **78**, (1997), 25
- [Shi93] D. Shiner, J. M. Gilligan, B. M. Cook, W. Lichten, *Phys. Rev. A* **47**, (1993), 4042-4045
- [Shi96] K. Shimoda, *Appl. Phys. B* **63**, (1996), 507-510

- [Sim93] H. R. Simonsen, IEEE J. Quantum Electron. **29**, (1993), 877-884
- [Sim95] H. R. Simonsen, U. Brand, F. Riehle,
Metrologia **31**, (1994/95), 341-347
- [Sna96] M. J. Snadden, A. S. Bell, E. Riis, A. I. Ferguson,
Opt. Comm. **125**, (1996), 70-76
- [Spi85] F. Spieweck, IEEE Trans. Instrum. Meas., **IM-34**, (1985), 246-248
- [Spi88] V. Spirko, J. Blabla, J. Mol. Spectrosc. **129**, (1988), 59-71
- [Stå95] B. Ståhlberg, E. Ikonen, J. Haldin, J. Hu, T. Ahola, K. Riski,
L. Pendrill, U. Kärn, J. Henningsen, H. Simonsen, A. Chartier,
J.-M. Chartier, Metrologia **34**, (1997), 301-307
- [Sum97] B. Sumpf, T. Kelz, M. Nägele, H.-D. Kronfeldt,
Appl. Phys. B **64**, (1997), 521-524
- [Tam96] C. Tamm, D. Engelke, PTB-Bericht, PTB-Opt **51**, (1996), 45-49
- [Tel72] J. Tellinghuisen, J. Chem. Phys. **57**, (1972), 2397-2402
- [Tel85] J. Tellinghuisen, J. Chem. Phys. **82**, (1985), 4012-4016
- [Tel90] H. R. Telle, D. Meschede, T.W. Hänsch, Opt. Lett. **15**, (1990), 532
- [Tel96] H.R.Telle, in „Frequency Control of Semiconductor Lasers”, (1996),
(Ed.: M. Ohtsu),Wiley Series in Microwave and Optical Engineering
- [Tie94] E. Tiemann, J. F. Ogilvie, J. Mol. Spectrosc. **165**, (1994), 377-392
- [Tie96] E. Tiemann, H. Knöckel, B. Bodermann,
PTB-Bericht, PTB-Opt-**51**, (1996), 21-30
- [Tie98] E. Tiemann, Persönliche Mitteilung (1998)
- [Tou96] D. Touahri, O. Acef, J.-J. Zondy, Opt. Lett. **21**, (1996), 213-215
- [Tou97] D. Touahri, O. Acef, A. Clairon, J.-J. Zondy, R. Felder, L. Hilico,
B. de Beauvoir, F. Biraben, F. Nez Opt. Comm. **133**, (1997), 471 -478
- [Tow75] C.H. Townes, A.L. Schawlow, „Microwave Spectroscopy”,
McGraw-Hill Publishing Company LTD, London (1955)
- [Vel98] I. Velchev, R. van Dierendonck, W. Hogervorst, W. Ubachs,
J. Mol. Spectrosc. **39**, (1998), 21-27
- [Vid86] C. R. Vidal, Comments At. Mol. Phys. **17**, (1986), 173-197
- [Vig81] J. Vigue, M. Broyer, J. C. Lehmann,
J. Physique **42**, (1981), 937-978, (Teil I bis III)

- [Wan96] D. Wandt, M. Laschek, K. Przyklenk, A. Tünnermann, H. Welling,
Opt. Comm. **130**, (1996), 81-84 und
D. Wandt, M. Laschek, A. Tünnermann, H. Welling,
Opt Lett. **22**, (1997), 390-392
- [Wak88] M. Wakasugi, T. Horiguchi, M. Koizumi, Y. Yoshizawa,
J. Opt. Soc. Am. B **5**, (1988), 2298-2304
- [Wei88] C. O. Weiss, G. Kramer, B. Lipphardt, E. Garcia,
IEEE J. QE **24**, (1988) 1970
- [Wie76] C. E. Wiemann et al., Phys. Rev. Lett. **36**, (1976), 1170-1173
- [Wie91] C. E. Wiemann, L. Hollberg, Rev. Sci. Instrum. **62**, (1991), 1-20
- [Win96] U. Winkelhoff, Diplomarbeit, Universität Hannover (1996)
- [Wit91] F. Wittgreffe, M. D. Hoogerland, J. P. Woerdman,
Meas. Sci. Technol. **2**, (1991), 304-311
- [Wyn92] R. Wynands, T. Mukai, T. W. Hänsch, Opt. Lett. **17**, (1992), 1749
- [Ye96] J. Ye, S. Swartz, P. Jungner, J. L. Hall,
Opt. Lett. **21**, (1996), 1280-1282
- [YoM80] A. Yokozeke, J. S. Muentner, J. Chem. Phys. **72**, (1980), 3796-3801
- [Zhe96] Q. Zheng, L. Zhang, T. Kobayashi,
Jpn. J. Appl. Phys. **35**, (1996), L 1271-1274

A1 : Literaturdaten für Hyperfeinparameter :

Übergang	$\Delta_{eq}Q$ [MHz]	ΔC [kHz]	$\Delta\delta$ [kHz]	Δd [MHz]	Autor(Mes/Fit)	Bemerkungen
82-0	2.162,6(20)	16000(1000)	98000(10000)	-50000(8000)	[Piq86]	gemittelt über kleine J''
81-0	2.072,6(10)	13000(1000)	65000(4000)	-31000(7000)	[Piq86]	gemittelt über kleine J''
80-0	2.022,6(12)	10000(500)	38000(2000)	-17000(5000)	[Piq86]	gemittelt über kleine J''
79-0	1.992,6(10)	7600(500)	23000(1000)	-10500(1500)	[Piq86]	gemittelt über kleine J''
75-0	1.915,6(5)	3650(180)	5680(80)	-2700(200)	[Piq86]	gemittelt über kleine J''
74-0	1.909,6(2)	3160(150)	4920(100)	-1700(200)	[Piq86]	gemittelt über kleine J''
73-0	1.904,6(4)	2830(100)	4450(80)	-1500(200)	[Piq86]	gemittelt über kleine J''
72-0	1.900,6(2)	2360(80)	3720(40)	-1100(80)	[Piq86]	gemittelt über kleine J''
71-0	1.897,6(2)	2160(70)	3650(40)	-900(100)	[Piq86]	gemittelt über kleine J''
P(56) 73-0	1883(15)	4070(45)	-	-	[Piq86]	
R(55) 71-0	1883(15)	2740(28)	-	-	[Piq86]	
R(54) 70-0	1883(15)	2330(20)	-	-	[Piq86]	
R(51) 68-0	1883(15)	1841(12)	-	-	[Piq86]	
R(49) 67-0	1870(14)	1630 (11)	-	-	[Piq86]	
R(39) 64-0	1879(10)	1156 (9)	-	-	[Piq86]	
R(26) 62-0	1883,452(35)	935,577(78)	562,32 (2,26)	-412,29 (2,05)	[Piq86]	▷
R(13) 61-0	1890(9)	865(20)	-	-	[Piq86]	
P(12) 61-0	1893 (8)	861 (15)	-	-	[Piq86]	
R(98) 58-1	1880,162(2)	829,14(4?)	357,63(4)	-501,37(9)	[Bor81]/[Glä87]	
R(15) 43-0	1893,956(2)/,951(2)	187,38(1)/7,38(1)	-3,09(9)/-3,03(2)	-101,85(11)/,91(7)	[Bor81]/[Glä87]	Messung Borde,Fit Borde/Gläser
P(13) 43-0	1893,968(3)/,965(2)	187,16(1)/7,15(1)	-3,11(16)/-3,39(2)	-101,56(19)/,44(7)	[Bor81]/[Glä87]	Messung Borde,Fit Borde/Gläser
R(134) 36-0	1902,266(150)	128,69(1,60)	-15,14(8,60)	-64,70(7,0)	[Ari94]	
P(119) 35-0	1903,900(70)	114,958(47)	-9,90(4,60)	-58,90(2,7)	[Ari94]	
R(106) 34-0	1905,290(1)	104,831(1)	-9,89(7)	-54,07(6)	[Eic95]	
R(86) 33-0	1906,811(44)	95,04(5)	-10,09(1,40)	-48,54(70)	[Ari94]	
P(83) 33-0	1906,945(77)	94,48(56)	-10,14(4,20)	-48,65(4,50)	[Ari94]	
R(56) 32-0	1908,406(10)	86,34(23)	-10,60(5,40)	-44,95(4,50)	[Ari94]	

Übergang	$\Delta_{eq}Q$ [MHz]	ΔC [kHz]	$\Delta\delta$ [kHz]	Δd [MHz]	Autor(Mes/Fit)	Bemerkungen
P(53) 32-0	1908,476(80)	86,05(15)	-10,27(4,40)	-44,40(3,70)	[Ari94]	
R(106) 28-0	1914,438(15)	70,274(6)	-7,77(44)	-34,56(58)	[Lin94,Bra93]	gemittelt
R(12) 26-0	1.917,728(13)	59,099(149)	-8,73(27)	-28,5(4)	div aus [Raz96]	gemittelt
P(62) 17-1	1933,304(12)	37,434(10)	-2,6(8)	-17,3(7)	[Raz93]	
R(0)-(6) 12-0	1940(1)	49(20)	-	-	[Chu79]	gemittelt über J''
R(0)-(10) 13-1	1949,6(9)	32,5(6)	-9,9(2)	-30,2(2)	[Wak(88)]	gemittelt über J''
R(161) 9-0	1946,89(16)	27,12(5)	-14(8)	36(2)	[Ber87]/[Glä87]	
R(34) 17-6	1933,661(24)	37,19(3)	-12,2(4)	14,3(9)	[Ber87]/[Glä87]	
R(48) 15-5	1937,200(100)	33,470(43)	29(10)	-36(6)	[Raz91]	
P(48) 11-3	1944,609(6)	27,489(8)	-14,3(5)	-19,3(4)	[Raz91]	
R(47) 9-2	1948,046(60)	25,161(9)	-15,9(3)	-18,9(6)	[Glä86,Raz91]	gemittelt
R(127) 11-5	1.944,666(19)	28,409(9)	-14,36(41)	-19,49(54)	[Qui94]	gemittelt
P(33) 6-3	1953,727(11)	22,57(3)	-8(1)	-13(1)	[Raz93]	
R(39) 7-4	1.951,90(2)	23,26(2)	-12(1)	-16(1)	[Edw/Raz96]	
R(16) 8-5	1949,986(21)	27,86(7)	-3,66*	-1,58*	[Ben84]/[Glä87]	• nicht gefittet , d', δ' = 0
P(10) 8-5	1.949,81(26)	24,03(55)	-23,2(9,2)	-6(12)	[Glä85]	gemittelt
P(84) 5-5	1956(1)	22(2)	-	-	[Mor89]	
R(69) 3-4	1961(1)	22(1)	-	-	[Mor89]	
P(13) 43-76	1223,7(1,6)	158,5(3,6)	-	-	[Bel95]	
P(13) 43-83	996,0(5)	128(5)	-	-	[Kof78]	

Tabelle A1.1: Übersicht über Literaturdaten gemessener Differenzen von Hyperfeinparametern $\Delta_{eq}Q$, ΔC , $\Delta\delta$ und Δd . In der ersten Spalte ist die Bezeichnung des Übergangs gemäß R/P(J'') v'-v'' gegeben. In der 6. Spalte sind die Quellen angegeben, wobei einige Übergänge von mehreren Autoren untersucht wurden. Für diese sind z. T. ältere Quellen nicht angegeben, wenn neuere Quellen um Größenordnungen genauer sind. Sind mehrere, durch ein Komma getrennte Quellen angegeben, so sind die Werte gewichtete Mittel der Werte aus diesen Quellen. Sind Quellen durch einen Querstrich getrennt, so stammen die Meßwerte aus der ersten und die Fitergebnisse aus der jeweils zweiten Quelle.

a) Grundzustand:							
v"; J''	eqQ _x	C _x	δ _x	d _x	Autor(Mes/Fit)	v'	verwendete Parameter anderer Zustand:
107;10,12,26,28	-1690(120)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
106;10,12,26,28	-1550(100)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
105;10,12,26,28	-1640(90)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
104;10,12,26,28	-1600(100)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
103;10,12,26,28	-1510(120)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
102;10,12,26,28	-1480(140)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
101;10,12,26,28	-1635(150)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
100;10,12,26,28	-1500(400)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
98; 10,12,26,28	<-970	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
96; 10,12,26,28	-949(110)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
95; 10,12,26,28	-940(70)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
94; 10,12,26,28	-1068(20)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
93; 10,12,26,28	-947(50)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
92; 10,12,26,28	-1124(40)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
91; 10,12,26,28	-1268(110)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
89; 10,12,26,28	-1279(60)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
88; 10,12,26,28	-1405(30)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
87; 10,12,26,28	-1148(60)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
86; 10,12,26,28	-1473(60)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
86; 11,13,15,17	-1469(50)	-	-	-	[Bac80]	43	eqQ _B =-558,6 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
85; 11,13,15,17	-1480(20)	-	-	-	[Bac80]	43	eqQ _B =-558,6 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
84; 10,12,26,28	-1495(50)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
84; 11,13,15,17	-1520(30)	-	-	-	[Bac80]	43	eqQ _B =-558,6 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
83; 11,13,15,17	-1557(15)	-	-	-	[Bac80]	43	eqQ _B =-558,6 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
83; 10,12,26,28	-1605(70)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0
83; 13	-1554,6(5)	62,6(5,0)	0	0	[Kof78]	43	eqQ _B =-558,6 C _B =190,3; δ _B -3; d _B =-101
82; 10,12,26,28	-1740(150)	-	-	-	[Bac80]	61/62	eqQ _B =-569 C _x =C _B =δ _x =δ _B =d _x =d _B =0

82; 11,13,15,17	-1604(15)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
81; 11,13,15,17	-1638(15)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
81; 13?	-1629(3)	-	-	-	KPh78]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad (C_B=186,7;\delta_B-3;d_B=-101)?$
80; 11,13,15,17	-1632(30)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
79; 11,13,15,17	-1701(15)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
79; 13?	-1692(1)	-	-	-	[KPh78]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad (C_B=186,7;\delta_B-3;d_B=-101)$
78; 11,13,15,17	-1734(15)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
77; 11,13,15,17	-1795(40)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
76; 11,13,15,17	-1805(15)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
76; 13	-1781(2)	28(4)	-	-	[Bel95]	43	$eqQ_B=-557,7; \quad C_B=186,9; \quad \delta_B=-3,1; d_B=-101,6$
75; 11,13,15,17	-1852(70)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
74; 11,13,15,17	-1861(30)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
73; 11,13,15,17	-1918(40)	-	-	-	[Bac80]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
62; 13?	-2128(1)	-	-	-	[KPh78]	43	$eqQ_B=-558,6 \quad (C_B=186,7;\delta_B-3;d_B=-101)$
60; 13,15	-2202(70)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
59; 13,15	-2225(100)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
58; 13,15	-2243(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
57; 13,15	-2264(150)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
56; 13,15	-2250(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
55; 13,15	-2228(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
54; 13,15	-2261(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
53; 13,15	-2287(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
52; 13,15	-2348(100)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
51; 13,15	-2341(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
50; 13,15	-2296(70)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
49; 13,15	-2345(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
48; 13,15	-2353(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
47; 13,15	-2365(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$
46; 13,15	-2348(50)	-	-	-	[Bac80]	32	$eqQ_B=-533 \quad C_X=C_B=\delta_X=\delta_B=d_X=d_B=0$

45; 13,15	-2349(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
44; 13,15	-2360(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
43; 13,15	-2405(70)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
42; 13,15	-2407(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
41; 13,15	-2418(70)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
40; 13,15	-2424(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
39; 13,15	-2436(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
38; 13,15	-2437(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
37; 13,15	-2449(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
36; 13,15	-2463(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
35; 13,15	-2474(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
34; 13,15	-2426(100)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
33; 13,15	-2484(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
32; 13,15	-2488(150)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
31; 13,15	-2520(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
30; 13,15	-2523(70)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
29; 13,15	-2511(50)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
28; 13,15	-2491(60)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
27; 13,15	-2512(60)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
26; 13,15	-2518(60)	-	-	-	[Bac80]	32	eqQ _B =-533 C _X =C _B =δ _X =δ _B =d _X =d _B =0
15; 0	-2449,7(4)	3,16	3,66*	1,58*	[Kre94]	0	eqQ _B =-488,85 C _B =21,335 δ _B =14,1 d _B =-2,8
14	-2450,4(1)	3,16	3,66*	1,58*	diese Arbeit	0	eqQ _B =-488,9 C _B =21,335 δ _B =14,1 d _B =-2,8
11.13	-2455(2)	7,9(1,0)	-	-	[Hac79]	43	Bezug unklar
1, 0 - 10	-2.459,9(3,2)	-	-	-	[Wak88]	13	eqQ _B =-510,3 C _B =32,5 δ _B =-30,2 d _X =-9,9
0, 0 - 6	2451,3(3,5)	-	-	-	[Chu79]	12	eqQ _B =-509,9 C _B =49 δ _B =0 d _X =0
0.13	-2452,5837(16)	3,162(8)	3,66(3)	1,58(5)	[YoM80]	-	direkt

b) B-Zustand:							
v', J'	eqQB	CB	δB	dB	Autor(Mess./Fit)	v''	
82, mit	-290(20)	16000(1000)	98000(10000)	-50000(8000)	[Piq86]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x =3 ; $\delta_x = d_x = 0$
81, mit	-380(10)	13000(1000)	65000(4000)	-31000(7000)	[Piq86]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x =3 ; $\delta_x = d_x = 0$
80, mit	-430(12)	10000(500)	38000(2000)	-17000(5000)	[Piq86]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x =3 ; $\delta_x = d_x = 0$
79, mit	-460(10)	7600(500)	23000(1000)	-10500(1500)	[Piq86]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x =3 ; $\delta_x = d_x = 0$
75, mit	-537(5)	3650(180)	5680(80)	-2700(200)	[Piq86]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x =3 ; $\delta_x = d_x = 0$
74, mit	-543(2)	3160(150)	4920(100)	-1700(200)	[Piq86]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x =3 ; $\delta_x = d_x = 0$
73, mit	-548(4)	2830(100)	4450(80)	-1500(200)	[Piq86]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x =3 ; $\delta_x = d_x = 0$
72, mit	-552(2)	2360(80)	3720(40)	-1100(80)	[Piq86]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x =3 ; $\delta_x = d_x = 0$
71, mit	-555(2)	2160(70)	3650(40)	-900(100)	[Piq86]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x =3 ; $\delta_x = d_x = 0$
70.55	-570(15)	2333(20)	-	-	[Piq81]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x = 3 ; $\delta_x = d_x = 0$
68.52	-570(15)	1844(12)	-	-	[Piq81]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x = 3 ; $\delta_x = d_x = 0$
67.5	-583(14)	1633(11)	-	-	[Piq81]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x = 3 ; $\delta_x = d_x = 0$
63.4	-574(10)	1159(9)	-	-	[Piq81]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x = 3 ; $\delta_x = d_x = 0$
62.27	-569,132 (35)	938,739 (78)	565,98 (2,26)	-410,71(2,05)	Bordé 81	0	eqQ _x =-2452,6 C _x =3,162 δ_x =3,66 d _x =1,58
61.14	-563(9)	868(20)	-	-	[Piq81]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x = 3 ; $\delta_x = d_x = 0$
61.11	-560(8)	864(15)	-	-	[Piq81]	0	eqQ _x = -2452,6 ; C _x = 3 ; $\delta_x = d_x = 0$
43.12	-558,615(3)/,619(2)	190,32(1)/,31(1)	0,6(2)/0,27(2)	-100,0(2)/-99,86(7)	[Bor81]/[Glä87]	0	eqQ _x =-2452,6 C _x =3,162 δ_x =3,66 d _x =1,58
26.13	-534,856(13)	62,26(15)	-5,07(28)	-26,9(4)	[Raz] u. Ref. darin	0	eqQ _x =-2452,6 C _x =3,162 δ_x =3,66 d _x =1,58
13 , 0-10	-510,3(4,2)	32,5(6)	-30,2(2,3)	-9,9(1,6)	[Wak88]	1	eqQ _x =-2459,9 C _x = $\delta_x = d_x = 0$
12, 0-6	-509,9(1,5)	49(11)	0	0	[Chu79]	0	eqQ _x =-2451,3 C _x = $\delta_x = d_x = 0$
0	-488,70(15) **)	21,335 *)	14,10 *)	-2,80 *)	[Kre94,diese Arbeit	14.15	eqQ _x =-2449,7 C _x =3,162 δ_x =3,66 d _x =1,58

Tabelle A1.2: Übersicht über bisher gemessene Absolutwerte für Hyperfeinparameter, a) für den Grundzustand, b) für den B-Zustand, weitere Erläuterungen s. A1.1

A3: Interpolationsformeln zur Bestimmung der Hyperfeinparameter:

A. Parameter der elektrischen Quadrupolwechselwirkung eqQ:

a) Grundzustand:

$$\begin{aligned} \text{eqQ}^X = & -2452,3281(73) - 0,533(13) \cdot (v''+1/2) + 4,519(65) \cdot 10^{-2} \cdot (v''+1/2)^2 \\ & - (2,22(15) \cdot 10^{-4} - 6,58(35) \cdot 10^{-6} \cdot (v''+1/2)) \cdot [J''(J'' + 1)] \quad [\text{MHz}] \end{aligned}$$

für $v'' \leq 17$

b) B-Zustand:

$$\begin{aligned} \text{eqQ}^B = & -487,806(59) - 1,8644(28) \cdot (v''+1/2) + 1,2507(88) \cdot 10^{-4} \cdot (v''+1/2)^3 \\ & - (1,66(14) \cdot 10^{-4} + 2,08(15) \cdot 10^{-6} \cdot (v''+1/2)) \cdot [J''(J'' + 1)] \\ & - 2,47(33) \cdot 10^{-10} \cdot [J''(J'' + 1)]^2 \quad [\text{MHz}] \end{aligned}$$

für $v'' \leq 43$

B. Parameter der Spin-Rotationswechselwirkung C:

a) Grundzustand:

$$\begin{aligned} C^X = & 3,162 - 3,313(85) \cdot 10^{-5} \cdot G(v'') + 6,335(28) \cdot 10^{-8} \cdot G(v'')^2 \quad [\text{kHz}] \\ & \text{für } 6 < v'' < 20 \end{aligned}$$

$$C^X = 3,162(100) \quad [\text{kHz}]$$

für $v'' \leq 6$

b) B-Zustand:

$$C^B = 2,93(41) + \frac{73913,6(900)}{E(v') - 19684,6(91)} - 0,0508(93) \cdot B(v') \cdot J' \cdot (J' + 1) \\ + 3,30(59) \cdot 10^{-6} \cdot B(v') \cdot J' \cdot (J' + 1) \cdot E(v') \quad [\text{kHz}]$$

für $v' \leq 36$

C. Parameter der Spin-Spin Wechselwirkung d und δ :

a) Grundzustand:

$$d = 1,58 \text{ kHz} \quad \delta = 3,66 \text{ kHz} \quad \text{für } v'' < 20$$

b) B-Zustand:

$$d = 18,23(4) + \frac{30416(96)}{E(v') - 19873,5(3)} + \frac{117100(20)}{2 \cdot (E(v') - 20615(6))} - \frac{1}{2} \cdot 23,090(72) \cdot \exp\left[-\frac{(E(v') - 16803,5(9))^2}{285720(595)}\right] \\ \delta = 30,77(1) - \frac{30416(96)}{E(v') - 19873,5(3)} + \frac{117100(20)}{E(v') - 20615(6)} - 23,090(72) \cdot \exp\left[-\frac{(E(v') - 16803,5(9))^2}{285720(595)}\right]$$

beide in der Einheit [kHz]

für $0 \leq v' \leq 43$

A4: Präzise Übergangsfrequenzen von $^{127}\text{I}_2$

Linie:	v'	v''	Komp.	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Frequenz [MHz]	Gen. [MHz]	rel. Gen.	Quelle
P(172)	0	16	a10	12 260.6521	367 565 102.563	0.060	1.6E-10	v. Arbeit
R(44)	0	17	a10	12 261.3525	367 586 099.783	0.060	1.6E-10	v. Arbeit
P(34)	0	17	a10	12 261.7939	367 599 333.367	0.070	1.9E-10	v. Arbeit
P(239)	0	15	a2	12 262.0444	367 606 843.764	0.065	1.8E-10	v. Arbeit
R(180)	0	16	a1	12 262.3033	367 614 603.485	0.044	1.2E-10	v. Arbeit
R(42)	0	17	a10	12 262.3403	367 615 714.545	0.043	1.2E-10	v. Arbeit
P(171)	0	16	a14	12 262.9569	367 634 198.367	0.070	1.9E-10	v. Arbeit
P(105)	0	15	a14	12 578.2901	377 087 649.357	0.077	2.0E-10	v. Arbeit
R(205)	0	14	a12	12 578.8776	377 105 264.775	0.077	2.0E-10	v. Arbeit
R(113)	0	15	a12	12 579.2933	377 117 726.171	0.077	2.0E-10	v. Arbeit
P(104)	0	15	a10	12 579.7362	377 131 003.300	0.077	2.0E-10	v. Arbeit
P(88)	0	15	a15	12 601.0837	377 770 986.011	0.050	1.3E-10	v. Arbeit
P(228)	1	14	b10	12 601.9330	377 796 446.422	0.080	2.1E-10	v. Arbeit
R(96)	0	15	a10	12 601.9512	377 796 992.463	0.048	1.3E-10	v. Arbeit
P(166)	0	14	a1	12 656.4686	379 431 381.762	0.048	1.3E-10	v. Arbeit
R(19)	0	15	a2	12 656.4739	379 431 541.326	0.062	1.6E-10	v. Arbeit
R(16)	0	15	a9	12 657.0284	379 448 164.055	0.055	1.5E-10	v. Arbeit
R(174)	0	14	a1	12 657.4132	379 459 701.975	0.059	1.6E-10	v. Arbeit
R(96)	0	14	a10	12 796.0946	383 617 264.515	0.049	1.3E-10	v. Arbeit
P(87)	0	14	a2	12 796.6275	383 633 241.143	0.050	1.3E-10	v. Arbeit
P(70)	0	14	a10	12 815.7058	384 205 192.831	0.060	1.6E-10	v. Arbeit
R(188)	0	13	a10	12 815.8152	384 208 473.543	0.055	1.4E-10	v. Arbeit
R(117)	2	15	b13	12 815.8303	384 208 927.438	0.080	2.1E-10	v. Arbeit
P(43)	3	16	a13	12 816.1728	384 219 193.630	0.072	1.9E-10	v. Arbeit
P(243)	0	12	b12	12 816.1799	384 219 408.31	0.25	6.5E-10	v. Arbeit
R(78)	0	14	a10	12 816.2821	384 222 471.557	0.060	1.6E-10	v. Arbeit
P(148)	1	14	a1	12 816.7205	384 235 614.628	0.075	2.0E-10	v. Arbeit
R(56)	0	14	a10	12 834.9998	384 783 612.80	0.12	3.2E-10	v. Arbeit
P(31)	0	14	a07	12844.69394	385 074 236.88	0.14	3.6E-10	v. Arbeit
P(19)	0	14	a16	12849.51075	385 218 641.076	0.044	1.2E-10	v. Arbeit
R(26)	0	14	a10	12850.00433	385 233 438.2070	0.042	1.1E-10	v. Arbeit
R(139)	1	14	a13	12851.11481	385 266 729.747	0.043	1.1E-10	v. Arbeit
R(18)	0	14	a9	12851.95659	385 291 965.716	0.049	1.3E-10	v. Arbeit
R(16)	0	14	a10	12852.31467	385 302 700.723	0.043	1.1E-10	v. Arbeit
R(138)	1	14	a10	12852.98331	385 322 745.915	0.047	1.2E-10	v. Arbeit
R(240)	0	12	a10	12853.81206	385 347 591.29	0.047	1.2E-10	v. Arbeit
P(164)	0	13	a01	12854.33698	385 363 327.79	0.11	2.9E-10	v. Arbeit
P(129)	1	14	b02	12854.35327	385 363 816.382	0.120	3.1E-10	v. Arbeit
P(92)	0	13	a1	12 985.8737	389 306 700	33	8.5E-08	[Rak89]
P(128)	1	13	a1	13 050.7896	391 252 829	36	9.2E-08	[Rak89]
R(94)	1	13	a1	13 116.8441	393 233 093	36	9.1E-08	[Rak89]
P(80)	0	12	a1	13 198.0052	395 666 242	36	9.1E-08	[Rak89]
R(134)	1	12	a1	13 250.4475	397 238 423	36	9.1E-08	[Rak89]
P(78)	1	12	a1	13 323.5786	399 430 838	33	8.3E-08	[Rak89]
P(106)	1	11	a1	13 482.9223	404 207 842	36	8.9E-08	[Rak89]
R(72)	1	11	a1	13 537.3941	405 840 865	33	8.1E-08	[Rak89]
R(100)	2	11	a1	13 624.8290	408 462 098	36	8.8E-08	[Rak89]
R(26)	5	13	a15	13 651.2434	409 253 981.70	0.14	3.4E-10	[Cor98]

P(120)	1	10	a1	13 657.8699	409 452 639	33	8.1E-08	[Rak89]
P(258)	7	11	a15	13 709.8478	411 010 898	1	2.9E-09	[Cor98]
R(137)	7	11	a19-21	13 713.5460	411 121 766	1	3.4E-09	[Cor98]
R(150)	2	10	a1	13 732.0268	411 675 807	33	8.0E-08	[Rak89]
R(122)	2	10	a1	13 788.4014	413 365 875	33	8.0E-08	[Rak89]
R(106)	2	10	a1	13 815.2007	414 169 298	36	8.7E-08	[Rak89]
R(90)	2	10	a1	13 838.0890	414 855 472	33	7.9E-08	[Rak89]
P(70)	2	10	a1	13 853.1723	415 307 657	33	7.9E-08	[Rak89]
R(70)	2	10	a1	13 861.2247	415 549 062	33	7.9E-08	[Rak89]
R(42)	2	10	a1	13 883.4443	416 215 189	33	7.9E-08	[Rak89]
R(69)	3	4	a15	15 210.0574	455 986 049.012	0.020	4.4E-11	[Mor90]
R(73)	5	5	a13	15 233.3674	456 684 866.88	0.72	1.6E-09	[San97]
P(110)	6	5	a1	15 278.5743	458 040 134.95	0.75	1.6E-09	[San97]
P(100)	6	5	a1	15 297.7125	458 613 882.71	0.75	1.6E-09	[San97]
P(72)	6	5	a1	15 341.8530	459 937 183.13	0.81	1.8E-09	[San97]
R(41)	6	5	a2	15 379.2216	461 057 463.54	0.75	1.6E-09	[San97]
P(102)	7	5	a1	15 406.9375	461 888 367.69	0.75	1.6E-09	[San97]
R(94)	5	4	a1	15 411.3893	462 021 829.32	0.75	1.6E-09	[San97]
P(77)	5	4	a2	15 427.3065	462 499 012.82	0.75	1.6E-09	[San97]
P(55)	7	5	a2	15 476.0518	463 960 359.43	0.81	1.7E-09	[San97]
P(89)	6	4	a2	15 524.1124	465 401 180.18	0.81	1.7E-09	[San97]
R(56)	6	4	a1	15 575.1373	466 930 868.26	0.81	1.7E-09	[San97]
P(10)	8	5	a9	15 618.0824	468 218 332.44	0.21	4.5E-10	[Qui94]
R(16)	8	5	b1	15 618.0845	468 218 395.23	0.21	4.5E-10	[Qui94]
P(95)	7	4	a2	15 627.0307	468 486 594.24	0.81	1.7E-09	[San97]
P(65)	7	4	a2	15 672.5174	469 850 251.38	0.75	1.6E-09	[San97]
R(39)	7	4	a4	15 703.0787	470 766 455.46	0.10	2.1E-10	[Edw96]
R(22)	9	5	a1	15 727.5186	471 499 145.12	0.72	1.5E-09	[San97]
R(89)	8	4	a2	15 758.9499	472 441 433.11	0.81	1.7E-09	[San97]
P(33)	6	3	b21	15 797.9899	473 611 821.170	0.022	4.6E-11	[Qui94]
R(127)	11	5	a13	15798.0030	473 612 214.7004	0.0088	1.9E-11	[Qui94, Ace92]
R(50)	8	4	a1	15 807.2677	473 889 963.27	0.75	1.6E-09	[San97]
P(96)	9	4	a1	15 846.3850	475 062 670.33	0.75	1.6E-09	[San97]
R(96)	9	4	a1	15 856.9313	475 378 840.39	0.75	1.6E-09	[San97]
P(61)	7	3	a2	15 886.4949	476 265 136.98	0.75	1.6E-09	[San97]
R(48)	9	4	a1	15 919.8841	477 266 117.04	0.81	1.7E-09	[San97]
R(97)	8	3	a2	15 954.0170	478 289 396.69	0.75	1.6E-09	[San97]
R(91)	10	4	a2	15 973.6312	478 877 415.55	0.75	1.6E-09	[San97]
R(36)	10	4	a1	16 038.1927	480 812 920.33	0.75	1.6E-09	[San97]
R(103)	9	3	a2	16 052.4296	481 239 733.42	0.75	1.6E-09	[San97]
P(75)	9	3	a2	16 090.5151	482 381 507.26	0.81	1.7E-09	[San97]
R(47)	9	3	a2	16 130.0627	483 567 114.72	0.81	1.7E-09	[San97]
P(91)	10	3	a2	16 172.3092	484 833 633.86	0.75	1.5E-09	[San97]
R(76)	10	3	a1	16 205.9460	485 842 039.07	0.75	1.5E-09	[San97]
P(17)	10	3	a2	16 254.6234	487 301 350.03	0.72	1.5E-09	[San97]
P(76)	11	3	a1	16 304.4990	488 796 583.98	0.75	1.5E-09	[San97]
R(48)	9	2	a1	16 339.7686	489 853 939.62	0.90	1.8E-09	[San97]
R(48)	15	5	c1	16 340.6326	489 879 841.07	0.15	3.1E-10	[Qui94]
P(48)	11	3	b10	16 340.6347	489 879 902.74	0.15	3.1E-10	[Qui94]
R(47)	9	2	a7	16 340.6497	489 880 354.90	0.15	3.0E-10	[Qui94]
P(40)	9	2	a1	16 341.7424	489 913 113.11	0.25	5.1E-10	[Shi93]
P(84)	10	2	a1	16 394.6814	491 500 182.30	0.90	1.8E-09	[San97]
P(78)	10	2	a1	16 404.6266	491 798 333.01	0.75	1.5E-09	[San97]
R(70)	10	2	a1	16 424.4505	492 392 639.33	0.72	1.5E-09	[San97]

R(44)	10	2	a1	16 452.3951	493 230 396.61	0.90	1.8E-09	[San97]
R(80)	11	2	a1	16 516.8466	495 162 602.95	0.25	5.0E-10	[Shi93]
R(28)	11	2	a1	16 570.7304	496 777 999.39	1.2	2.4E-09	[Vel98]
R(29)	11	2	a2	16 570.2055	496 762 264.87	1.1	2.2E-09	[Vel98]
R(32)	11	2	a1	16 568.5110	496 711 463.72	1.7	3.4E-09	[Vel98]
R(79)	11	2	a2	16 518.3961	495 209 057.49	0.2	4.0E-10	[Vel98]
P(83)	11	2	a2	16 503.0604	494 749 304.77	2.4	4.9E-09	[Vel98]
P(82)	13	3	a1	16 502.8171	494 742 009.09	0.75	1.5E-09	[San97]
R(80)	11	2	a1	16 516.8466	495 162 602.95	0.25	5.0E-10	[Shi93]
R(79)	11	2	a1	16 518.3954	495 209 036.13	0.24	4.8E-10	[Shi93]
R(73)	11	2	a13	16 527.2884	495 475 642.61	0.24	4.8E-10	[Shi93]
P(114)	12	2	a1	16 543.5155	495 962 116.70	0.24	4.8E-10	[Shi93]
P(49)	11	2	a13	16 550.1661	496 161 498.14	0.24	4.8E-10	[Shi93]
R(40)	11	2	a1	16 563.1119	496 549 603.58	0.24	4.8E-10	[Shi93]
P(27)	11	2	a2	16 568.2551	496 703 790.62	0.75	1.5E-09	[San97]
P(24)	11	2	a1	16 569.9746	496 755 340.71	0.90	1.8E-09	[San97]
R(24)	13	3	a15	16 572.2290	496 822 926.58	0.24	4.8E-10	[Shi93]
R(9)	11	2	a3/a4	16 576.9091	496 963 233.98	0.24	4.8E-10	[Shi93]
R(78)	12	2	a1	16 624.9232	498 402 657.79	0.90	1.8E-09	[San97]
R(69)	12	2	a13	16 638.0497	498 796 181.68	0.75	1.5E-09	[San97]
P(96)	13	2	a1	16 686.0391	500 234 866.62	0.90	1.8E-09	[San97]
R(66)	13	2	a1	16 745.5766	502 019 757.76	0.25	5.0E-10	[Shi93]
R(52)	13	2	a1	16 762.1201	502 515 717.38	0.90	1.8E-09	[San97]
P(26)	11	1	a1	16 780.8401	503 076 928.83	0.72	1.4E-09	[San97]
R(95)	12	1	a2	16 806.6279	503 850 028.73	0.75	1.5E-09	[San97]
R(130)	13	1	a1	16 827.5147	504 476 197.9	1.6	3.2E-09	[Vel98]
R(128)	13	1	a1	16 832.8998	504 637 640.5	1.2	2.4E-09	[Vel98]
P(123)	13	1	a2	16 832.9041	504 637 769.6	1.1	2.2E-09	[Vel98]
R(80)	12	1	a1	16 833.1097	504 643 932.17	0.90	1.8E-09	[San97]
P(119)	13	1	a2	16 843.3950	504 952 280.2	3.3	6.5E-09	[Vel98]
P(111)	13	1	a2	16 863.3416	505 550 262.0	1.8	3.6E-09	[Vel98]
R(116)	13	1	a1	16 863.3869	505 551 619.9	1.9	3.8E-09	[Vel98]
P(106)	13	1	a1	16 875.1092	505 903 047.24	0.72	1.4E-09	[San97]
R(111)	13	1	a2	16 875.1706	505 904 887.9	1.6	3.2E-09	[Vel98]
R(107)	13	1	a2	16 884.2097	506 175 873.2	1.6	3.2E-09	[Vel98]
P(99)	13	1	a2	16 890.6836	506 369 955.4	1.2	2.4E-09	[Vel98]
R(104)	13	1	a1	16 890.7633	506 372 344.2	1.3	2.6E-09	[Vel98]
P(18)	12	1	a1	16 891.0226	506 380 119.00	0.90	1.8E-09	[San97]
R(91)	13	1	a2	16 916.9333	507 156 900.2	1.8	3.5E-09	[Vel98]
P(80)	15	2	a1	16 917.3320	507 168 855.78	0.75	1.5E-09	[San97]
R(87)	13	1	a2	16 924.2591	507 376 523.8	1.4	2.8E-09	[Vel98]
R(83)	13	1	a2	16 931.2441	507 585 929.2	1.8	3.5E-09	[Vel98]
R(79)	13	1	a2	16 937.8888	507 785 131.1	2.2	4.3E-09	[Vel98]
R(75)	13	1	a2	16 944.1937	507 974 147.3	2.0	3.9E-09	[Vel98]
P(65)	13	1	a2	16 951.4873	508 192 805.3	1.6	3.1E-09	[Vel98]
R(70)	13	1	a1	16 951.5977	508 196 114.06	0.90	1.8E-09	[San97]
P(114)	14	1	a5	16 956.1459	508 332 465.69	0.17	3.4E-10	[Jun81]
P(38)	15	2	a6	16 973.3749	508 848 979.06	0.39	7.6E-10	[Jun81]
P(46)	13	1	a1	16 974.8174	508 892 223.1	3.0	5.9E-09	[Vel98]
R(51)	13	1	a2	16 974.9126	508 895 076.1	2.9	5.7E-09	[Vel98]
P(44)	13	1	a1	16 976.8312	508 952 596.1	3.0	5.9E-09	[Vel98]
R(49)	13	1	a2	16 976.9237	508 955 369.9	2.7	5.3E-09	[Vel98]
P(39)	13	1	a2	16 981.4983	509 092 511.4	2.4	4.7E-09	[Vel98]
R(44)	13	1	a1	16 981.5837	509 095 072.1	2.6	5.1E-09	[Vel98]

R(38)	13	1	a1	16 986.4818	509 241 911.8	2.5	4.9E-09	[Vel98]
P(27)	13	1	a2	16 990.5590	509 364 143.8	2.7	5.3E-09	[Vel98]
R(32)	13	1	a1	16 990.6237	509 366 084.1	2.5	4.9E-09	[Vel98]
P(20)	13	1	a1	16 994.4505	509 480 808.2	1.9	3.7E-09	[Vel98]
R(25)	13	1	a2	16 994.5013	509 482 330.8	1.9	3.7E-09	[Vel98]
P(18)	13	1	a1	16 995.3738	509 508 487.7	1.6	3.1E-09	[Vel98]
R(23)	13	1	a2	16 995.4204	509 509 886.3	1.7	3.3E-09	[Vel98]
P(15)	13	1	a2	16 996.6017	509 545 298.7	2.3	4.5E-09	[Vel98]
R(20)	13	1	a1	16 996.6419	509 546 506.3	2.5	4.9E-09	[Vel98]
R(15)	13	1	a2	16 998.2588	509 594 978.1	1.6	3.1E-09	[Vel98]
P(9)	13	1	a2	16 998.4923	509 601 977.9	1.6	3.1E-09	[Vel98]
R(13)	13	1	a2	16 998.7589	509 609 972.0	2.0	3.9E-09	[Vel98]
R(9)	13	1	a2	16 999.5080	509 632 429.0	1.9	3.7E-09	[Vel98]
R(97)	14	1	a2	17 006.0442	509 828 378.68	0.72	1.4E-09	[San97]
P(92)	14	1	a1	17 006.2117	509 833 399.7	1.1	2.2E-09	[Vel98]
R(136)	15	1	a1	17 006.7674	509 850 059.7	1.3	2.5E-09	[Vel98]
R(85)	16	2	a10	17 014.5733	510 084 074.8	4.5	8.8E-09	[Jun83]
P(80)	16	2	a1	17 015.0454	510 098 228.40	0.90	1.8E-09	[San97]
P(87)	14	1	a2	17 016.1228	510 130 528.91	0.90	1.8E-09	[San97]
P(79)	16	2	a2	17 016.8562	510 152 514.97	0.90	1.8E-09	[San97]
P(86)	14	1	a1	17 018.0400	510 188 004.10	0.90	1.8E-09	[San97]
P(78)	16	2	a1	17 018.6448	510 206 134.77	0.90	1.8E-09	[San97]
P(84)	14	1	a1	17 021.8094	510 301 007.24	0.90	1.8E-09	[San97]
R(78)	16	2	a1	17 026.8189	510 451 189.38	0.90	1.8E-09	[San97]
P(80)	14	1	a1	17 029.0885	510 519 228.42	0.90	1.8E-09	[San97]
P(123)	15	1	a1	17 030.4152	510 559 003.0	0.9	1.8E-09	[San97]
P(66)	16	2	a1	17 038.3789	510 797 747.88	0.72	1.4E-09	[San97]
P(70)	14	1	a1	17 045.7742	511 019 455.2	1.4	2.7E-09	[Vel98]
R122	15	1	a1	17 045.9455	511 024 588.69	0.75	1.5E-09	[San97]
P(117)	15	1	a2	17 046.5988	511 044 175.2	1.1	2.2E-09	[Vel98]
R(74)	14	1	a1	17 047.2394	511 063 381.3	1.1	2.2E-09	[Vel98]
P(69)	14	1	a2	17 047.3242	511 065 923.3	1.1	2.2E-09	[Vel98]
R(64)	16	2	a1	17 048.0839	511 088 698.35	0.90	1.8E-09	[San97]
R(121)	15	1	a2	17 048.5743	511 103 398.7	1.5	2.9E-09	[Vel98]
R(73)	14	1	a2	17 048.7706	511 109 285.1	1.3	2.5E-09	[Vel98]
P(68)	14	1	a1	17 048.8527	511 111 745.3	1.1	2.2E-09	[Vel98]
P(116)	15	1	a1	17 049.2175	511 122 682.31	0.90	1.8E-09	[San97]
R(72)	14	1	a1	17 050.2802	511 154 541.7	1.2	2.3E-09	[Vel98]
P(67)	14	1	a2	17 050.3596	511 156 922.0	1.1	2.2E-09	[Vel98]
R(137)	16	1	a2	17 098.8503	512 610 634.7	1.3	2.5E-09	[Vel98]
P(86)	17	2	a1	17 099.3424	512 625 388.32	0.90	1.8E-09	[San97]
P(132)	16	1	a1	17 100.0685	512 647 155.5	1.0	2.0E-09	[Vel98]
R(99)	15	1	a13	17 100.7512	512 667 622.777	0.067	1.3E-10	[Gri94]
P(94)	15	1	a1	17 101.1809	512 680 507.11	0.90	1.8E-09	[San97]
R(136)	16	1	a1	17 101.8771	512 701 376.6	1.1	2.1E-09	[Vel98]
P(73)	17	2	a2	17 123.3100	513 343 919.04	0.75	1.5E-09	[San97]
P(124)	16	1	a1	17 123.5144	513 350 047.8	1.1	2.1E-09	[Vel98]
R(64)	17	2	a1	17 144.3388	513 974 345.91	0.81	1.6E-09	[San97]
R(121)	16	1	a2	17 144.5007	513 979 201.2	1.2	2.3E-09	[Vel98]
R(67)	15	1	a2	17 157.3969	514 365 818.71	0.75	1.5E-09	[San97]
R(116)	16	1	a1	17 157.5566	514 370 607.9	1.1	2.1E-09	[Vel98]
P(108)	16	1	a1	17 166.0028	514 623 817.73	0.72	1.4E-09	[San97]
R(30)	15	1	a1	17 194.8918	515 489 886.67	0.90	1.7E-09	[San97]
R(21)	15	1	a2	17 199.4998	515 628 031.0	1.3	2.5E-09	[Vel98]

P(16)	15	1	a1	17 199.5606	515 629 854.0	1.2	2.3E-09	[Vel98]
R(98)	16	1	a1	17 199.8278	515 637 866.71	0.90	1.7E-09	[San97]
R(20)	15	1	a1	17 199.9031	515 640 121.4	1.3	2.5E-09	[Vel98]
P(15)	15	1	a2	17 199.9606	515 641 846.2	2.4	4.7E-09	[Vel98]
R(19)	15	1	a2	17 200.2846	515 651 560.1	1.4	2.7E-09	[Vel98]
P(93)	16	1	a2	17 200.5447	515 659 358.7	1.5	2.9E-09	[Vel98]
P(98)	14	0	a1	17 205.7889	515 816 575.61	0.75	1.5E-09	[San97]
P(65)	16	1	a2	17 251.4579	517 185 695.6	1.3	2.5E-09	[Vel98]
P(74)	14	0	a1	17 252.0232	517 202 644.42	0.90	1.7E-09	[San97]
R(69)	16	1	a2	17 252.5041	517 217 059.9	1.2	2.3E-09	[Vel98]
R(35)	16	1	a2	17 290.2908	518 349 878.8	1.8	3.5E-09	[Vel98]
P(30)	16	1	a1	17 290.4928	518 355 932.5	1.8	3.5E-09	[Vel98]
R(26)	16	1	a1	17 295.9931	518 520 828.6	1.3	2.5E-09	[Vel98]
P(21)	16	1	a2	17 296.1379	518 525 170.7	1.9	3.7E-09	[Vel98]
R(132)	18	1	a1	17 298.6052	518 599 137.6	1.4	2.7E-09	[Vel98]
R(18)	16	1	a1	17 299.5557	518 627 631.3	1.5	2.9E-09	[Vel98]
R(17)	16	1	a2	17 299.9014	518 637 995.9	1.7	3.3E-09	[Vel98]
P(12)	16	1	a1	17 299.9911	518 640 685.25	0.90	1.7E-09	[San97]
P(11)	16	1	a2	17 300.3086	518 650 204.9	1.3	2.5E-09	[Vel98]
P(123)	18	1	a2	17 312.4135	519 013 099.8	3.6	6.9E-09	[Vel98]
R(124)	18	1	a1	17 322.1423	519 304 761.9	2.4	4.6E-09	[Vel98]
R(119)	18	1	a2	17 336.0731	519 722 396.0	2.1	4.0E-09	[Vel98]
R(116)	18	1	a1	17 344.1447	519 964 376.7	1.7	3.3E-09	[Vel98]
P(64)	17	1	a1	17 349.2595	520 117 714.3	3.9	7.5E-09	[Vel98]
R(114)	18	1	a1	17 349.4065	520 122 122.2	1.8	3.5E-09	[Vel98]
R(80)	15	0	a1	17 349.6613	520 129 761.32	0.90	1.7E-09	[San97]
R(68)	17	1	a1	17 350.1266	520 143 711.2	3.9	7.5E-09	[Vel98]
R(113)	18	1	a2	17 352.0017	520 199 924.4	1.5	2.9E-09	[Vel98]
P(62)	17	1	a1	17 352.2313	520 206 808.40	0.21	4.0E-10	[Qui94]
R(110)	18	1	a1	17 359.6446	520 429 053.2	1.3	2.5E-09	[Vel98]
P(56)	17	1	a1	17 360.6014	520 457 737.75	0.90	1.7E-09	[San97]
P(105)	18	1	a2	17 361.1413	520 473 922.7	2.2	4.2E-09	[Vel98]
P(104)	18	1	a1	17 363.6232	520 548 328.3	2.2	4.2E-09	[Vel98]
R(54)	17	1	a1	17 368.8528	520 705 108.8	1.7	3.3E-09	[Vel98]
P(101)	18	1	a2	17 370.9274	520 767 302.1	1.4	2.7E-09	[Vel98]
R(104)	18	1	a1	17 374.2898	520 868 103.6	1.3	2.5E-09	[Vel98]
P(42)	17	1	a1	17 376.9581	520 948 096.8	1.1	2.1E-09	[Vel98]
P(98)	18	1	a1	17 378.0196	520 979 920.4	3.2	6.1E-09	[Vel98]
P(38)	17	1	a1	17 380.8169	521 063 782.74	0.75	1.4E-09	[San97]
R(100)	18	1	a1	17 383.5799	521 146 613.6	1.2	2.3E-09	[Vel98]
R(98)	18	1	a1	17 388.0832	521 281 620.3	1.4	2.7E-09	[Vel98]
P(22)	17	1	a1	17 392.6405	521 418 244.1	2.2	4.2E-09	[Vel98]
R(15)	17	1	a2	17 397.6065	521 567 120.5	4.5	8.6E-09	[Vel98]
R(14)	17	1	a1	17 397.8924	521 575 692.3	4.5	8.6E-09	[Vel98]
P(8)	17	1	a1	17 398.2528	521 586 497.4	4.4	8.4E-09	[Vel98]
P(86)	18	1	a1	17 404.2743	521 767 018.7	2.0	3.8E-09	[Vel98]
R(90)	18	1	a1	17 405.1550	521 793 419.78	0.90	1.7E-09	[San97]
R(88)	18	1	a1	17 409.1880	521 914 325.2	1.5	2.9E-09	[Vel98]
P(81)	18	1	a2	17 414.2191	522 065 155.8	3.3	6.3E-09	[Vel98]
R(82)	18	1	a1	17 420.7246	522 260 185.6	2.5	4.8E-09	[Vel98]
R(76)	18	1	a1	17 431.4199	522 580 821.6	2.0	3.8E-09	[Vel98]
R(71)	18	1	a2	17 439.6912	522 828 790.3	1.5	2.9E-09	[Vel98]
P(61)	18	1	a2	17 448.1781	523 083 220.3	1.1	2.1E-09	[Vel98]
R(42)	20	2	a1	17 448.3631	523 088 765.49	0.75	1.4E-09	[San97]

R(64)	18	1	a1	17 450.2943	523 146 661.6	1.1	2.1E-09	[Vel98]
R(78)	16	0	a1	17 450.7754	523 161 086.17	0.90	1.7E-09	[San97]
R(63)	18	1	a2	17 451.7161	523 189 287.3	1.6	3.1E-09	[Vel98]
R(60)	18	1	a1	17 455.8425	523 312 993.5	1.8	3.4E-09	[Vel98]
R(56)	18	1	a1	17 461.0201	523 468 212.5	1.3	2.5E-09	[Vel98]
P(67)	16	0	a2	17 461.1822	523 473 073.37	0.75	1.4E-09	[San97]
R(54)	18	1	a1	17 463.4699	523 541 657.9	1.2	2.3E-09	[Vel98]
P(47)	18	1	a2	17 466.4356	523 630 566.8	1.3	2.5E-09	[Vel98]
R(50)	18	1	a1	17 468.0923	523 680 231.5	1.5	2.9E-09	[Vel98]
P(42)	18	1	a1	17 471.8601	523 793 188.2	1.8	3.4E-09	[Vel98]
R(46)	18	1	a1	17 472.3450	523 807 726.7	1.8	3.4E-09	[Vel98]
R(40)	18	1	a1	17 478.0321	523 978 221.5	2.0	3.8E-09	[Vel98]
P(31)	18	1	a2	17 481.7681	524 090 221.6	3.3	6.3E-09	[Vel98]
P(27)	18	1	a2	17 484.6812	524 177 555.9	3.4	6.5E-09	[Vel98]
R(31)	18	1	a2	17 485.0079	524 187 351.0	2.5	4.8E-09	[Vel98]
R(24)	18	1	a1	17 489.1456	524 311 394.2	3.0	5.7E-09	[Vel98]
P(19)	18	1	a2	17 489.4053	524 319 179.5	3.9	7.4E-09	[Vel98]
R(18)	18	1	a1	17 491.7962	524 390 857.2	4.0	7.6E-09	[Vel98]
R(8)	18	1	a1	17 494.3778	524 468 252.9	4.2	8.0E-09	[Vel98]
R(6)	18	1	a1	17 494.6190	524 475 481.8	4.3	8.2E-09	[Vel98]
R(88)	19	1	a1	17 500.8279	524 661 622.28	0.90	1.7E-09	[San97]
R(38)	16	0	a1	17 501.1219	524 670 434.32	0.75	1.4E-09	[San97]
R(77)	19	1	a2	17 521.7376	525 288 479.13	0.75	1.4E-09	[San97]
P(67)	19	1	a2	17 531.3841	525 577 672.94	0.75	1.4E-09	[San97]
R(76)	17	0	a1	17 550.0505	526 137 277.23	0.90	1.7E-09	[San97]
P(26)	19	1	a10	17 578.5995	526 993 153.85	0.78	1.5E-09	[San97]
P(133)	27	3	a4	17 594.8394	527 480 015.50	0.60	1.1E-09	[Gil88]
P(23)	17	0	a2	17 605.3081	527 793 858.14	0.72	1.4E-09	[San97]
R(18)	17	0	a1	17 609.8751	527 930 773.05	0.90	1.7E-09	[San97]
P(42)	20	1	a1	17 655.9328	529 311 549.30	0.90	1.7E-09	[San97]
R(32)	20	1	a1	17 668.6572	529 693 017.15	0.78	1.5E-09	[San97]
R(46)	18	0	a1	17 685.3980	530 194 894.97	0.78	1.5E-09	[San97]
R(19)	18	0	a2	17 704.6691	530 772 625.50	0.78	1.5E-09	[San97]
P(68)	19	0	a1	17 742.5015	531 906 812.20	0.72	1.4E-09	[San97]
R(84)	20	0	a1	17 811.0875	533 962 969.95	0.81	1.5E-09	[San97]
P(28)	22	1	a1	17 845.2022	534 985 703.07	0.81	1.5E-09	[San97]
R(86)	25	0	a10	18 225.8227	546 396 418.500	0.085	1.6E-10	[Ron92]
R(33)	24	0	a2	18 226.2144	546 408 162.350	0.084	1.5E-10	[Ron92]
P(29)	24	0	a2	18 226.4074	546 413 946.730	0.080	1.5E-10	[Ron92]
P(82)	25	0	a1	18 226.6867	546 422 320.210	0.079	1.4E-10	[Ron92]
R(32)	24	0	a1	18 227.0202	546 432 320.200	0.078	1.4E-10	[Ron92]
P(50)	27	1	a15	18 227.3828	546 443 188.280	0.076	1.4E-10	[Ron92]
R(91)	28	1	a1	18 227.6506	546 451 216.970	0.073	1.3E-10	[Ron92]
R(85)	25	0	a1	18 228.0412	546 462 926.790	0.071	1.3E-10	[Gri94]
R(114)	26	0	a15	18 228.1954	546 467 550.767	0.073	1.3E-10	[Ron92]
R(30)	24	0	a1	18 228.5540	546 478 301.281	0.075	1.4E-10	[Ron92]
P(81)	25	0	a1	18 228.9107	546 488 994.510	0.077	1.4E-10	[Ron92]
R(29)	24	0	a2	18 229.2820	546 500 124.729	0.078	1.4E-10	[Ron92]
P(25)	24	0	a21	18 229.4785	546 506 017.312	0.083	1.5E-10	[Ron92]
P(110)	26	0	a15	18 229.8708	546 517 778.934	0.084	1.5E-10	[Ron92]
R(84)	25	0	a1	18 230.2540	546 529 267.097	0.085	1.6E-10	[Ron92]
R(27)	24	0	a2	18 230.6600	546 541 438.299	0.087	1.6E-10	[Ron92]
P(23)	24	0	a2	18 230.8144	546 546 065.654	0.091	1.7E-10	[Ron92]
R(12)	26	0	a9	18 398.7111	551 579 482.96	0.14	2.5E-10	[Qui94]

R(106)	28	0	b10	18 398.7338	551 580 162.38	0.14	2.5E-10	[Qui94]
P(119)	35	0	a1	18 787.1098	563 223 383.53	0.21	3.7E-10	[Ari93]
R(86)	33	0	a1	18 787.2649	563 228 033.13	0.21	3.7E-10	[Ari93]
R(106)	34	0	a1	18 787.3235	563 229 788.83	0.21	3.7E-10	[Ari93]
R(134)	36	0	a1	18 787.7658	563 243 049.83	0.21	3.7E-10	[Ari93]
P(83)	33	0	a1	18 787.7849	563 243 620.83	0.21	3.7E-10	[Ari93]
R(56)	32	0	a10	18 788.3387	563 260 223.480	0.070	1.2E-10	[Jun95]
P(103)	34	0	a1	18 788.4182	563 262 607.93	0.21	3.7E-10	[Ari93]
P(53)	32	0	a1	18 788.4254	563 262 823.13	0.21	3.7E-10	[Ari93]
R(98)	43	2	a10	18 831.8790	564 565 529.40	0.60	1.1E-09	[Gil88]
R(15)	43	0	b1	19 429.8002	582 490 755.44	0.15	2.5E-10	[Qui94]
R(98)	58	1	d9	19 429.8026	582 490 829.35	0.15	2.5E-10	[Qui94]
R(15)	43	0	b13	19 429.8161	582 491 234.15	0.15	2.5E-10	[Qui94]

Komp. : Hyperfeinkomponente, Bezeichnung s. Abbildung 5.1
 Gen.: absolute Genauigkeit Δv
 rel. Gen. : relative Genauigkeit $\Delta v/v$
 v. Arbeit: Meßergebnisse aus der vorliegenden Arbeit

A5: „Rezept“ zur Verwendung des Jodatlas

(Weitere Erläuterungen s. Kapitel 9.3)

Neue Kalibrierung:

A) Bereich 11000-13000 cm⁻¹ (Atlas I ¹⁾, Teil 1)

keine Korrektur

B) Bereich 13000-14000 cm⁻¹ (Atlas I, Teil 2-4)

$$\sigma_{\text{corr.}} = \sigma_{\text{atlas}} - 2,5(1,0) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

C) Bereich 14000-20000 cm⁻¹ (Atlas II ²⁾, III ³⁾)

Korrektur für Spalte meas. in ⁴⁾:

$$\sigma_{\text{corr.}} = \sigma_{\text{atlas, meas.}} \cdot (1 + 5,2(1,1) \cdot 10^{-7}) - 8,3(1,8) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Korrektur für Spalte Atlas in ⁴⁾ und für ²⁾³⁾ :

$$\sigma_{\text{corr.}} = \sigma_{\text{Atlas}} \cdot (1 + 1,7(1,1) \cdot 10^{-7}) - 8,1(1,8) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Unsicherheit für korrigierte Wellenzahlen (1σ)			
Bereich	alle J'' [10 ⁻³ cm ⁻¹]	gerade J'' [10 ⁻³ cm ⁻¹]	ungerade J'' [10 ⁻³ cm ⁻¹]
A	0,75	0,65	1,1
B	1,2*	1*	1,5*
C	0,8	0,71	0,99

* geschätzt

S. Gerstenkorn, P. Luc Atlas du spectre d' absorption de la molecule d' iode,
Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, 91405 Orsay (France) :

1) Atlas I: 11000 cm⁻¹-14000 cm⁻¹ 2) Atlas II: 14000 cm⁻¹-15600 cm⁻¹ 3) Atlas III:
14800 cm⁻¹-20000 cm⁻¹

4) Complément „Identification des transitions du systeme (B-X) de la molecule
d'iode et facteurs de Franck-Condon“, (1986)

Verwendung von Doppler-verbreiterten Daten:

Korrektur für die Verschiebung des Maximums des Doppler-Profiles gegenüber dem hypothetischen Ursprung (\approx Schwerpunkt der Hyperfeinstruktur bzw. des Doppler-Profiles):

A) Bereich 11000-13000 cm^{-1} (Atlas I, Teil 1)

$$\text{gerades } J'' : \sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{max,Do}}(1 - 2,608 \cdot 10^{-7}) + 0,0036$$

$$\text{ungerades } J'' : \sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{max,Do}} - 0,0017$$

B) Bereich 13000-14000 cm^{-1} (Atlas I, Teil 2-4)

$$\text{gerades } J'' : \sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{max,Do}}(1 - 3,402 \cdot 10^{-7}) + 0,0053$$

$$\text{ungerades } J'' : \sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{max,Do}} - 0,0017$$

C) Bereich 14000-15600 cm^{-1} (Atlas II)

$$\text{gerades } J'' : \sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{max,Do}}(1 - 4,203 \cdot 10^{-7}) + 0,0074$$

$$\text{ungerades } J'' : \sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{max,Do}} - 0,0017$$

Bereich 14800-20000 cm^{-1} (Atlas III)

$$\text{gerades } J'' : \sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{max,Do}}(1 - 4,280 \cdot 10^{-7}) + 0,0094$$

$$\text{ungerades } J'' : \sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{max,Do}}(1 - 3,746 \cdot 10^{-6} + 9,783 \cdot 10^{-11} \cdot \sigma_{\text{max,Do}}) + 0,0342$$

Berechnung des hypothetischen Ursprungs:

Korrektur für die Verschiebung des Maximums des Fourier-Profiles gegenüber dem hypothetischen Ursprung

A) Bereich 11000-13000 cm^{-1} (Atlas I, Teil 1)

keine Korrektur für Übergänge mit geradem J'' ,

Korrektur für ungerade J'' : $\sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{corr.}} - 6,3(2,0) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

B) Bereich 13000-14000 cm^{-1} (Atlas I, Teil 2-4)

keine Korrektur für Übergänge mit geradem J'' ,

Korrektur für odd J'' : $\sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{corr.}} - 7,6(3,0) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

C) Bereich 14000-20000 cm^{-1} (Atlas II, III)

Korrektur für gerades J'' : $\sigma_{\text{hyp}} = \sigma_{\text{corr.}} + 1,33(0,30) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Korrektur für ungerades J'' :

$\sigma = \sigma_{\text{corr.}} \cdot (1 + 2,6(2) \cdot 10^{-8}) - 1,251(31) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Lebenslauf

Name Bernd Bodermann
geboren am 15.08.1966 in Nienburg/W
Familienstand verheiratet
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung:

08.1973 - 07.1977 Besuch der Grundschule Estorf/W
08.1977 - 07.1979 Besuch der Orientierungsstufe II in Nienburg/W
08.1979 - 06.1986 Besuch der Hindenburgschule Nienburg/W,
Abschluß Abitur

Zivildienst:

10.1986 - 05.1988 Wilhelm - Thönenböhn Werkstatt in Nienburg/W

Studium:

10.1988 - 04.1993 Grund- und Hauptstudium an der Universität Hannover
Studienfach: Physik/Diplom
05.1993 - 10.1994 Diplomarbeit am Institut für Atom- und
Molekülphysik,
Abteilung Spektroskopie, der Universität Hannover
10.1994 Abschluß des Studiums als Diplomphysiker
seit 11.1994 Promotion in der Arbeitsgruppe Tiemann an der
Universität Hannover zunächst im Institut für
Atom- und Molekülphysik, Abteilung Spektroskopie,
dann am Institut für Quantenoptik
der Universität Hannover
seit 11.1994 Mitglied des Graduiertenkollegs „Photonen, atomare
Teilchen und deren Wechselwirkungen“

Hannover, den 14.10.98

Danksagung

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich für die vielfältige Unterstützung danken. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. E. Tiemann für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können, für die stetige Bereitschaft zu hilfreichen Diskussionen und die zahlreichen wertvollen Ratschläge.
- Herrn Dr. Horst Knöckel für die gute und angenehme Zusammenarbeit. Seine freundschaftliche und konstruktive Unterstützung bei physikalischen, elektronischen und auch persönlichen Problemen hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
- Herrn Dr. Michael Elbs für die zahlreichen und fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen (nicht nur) in den Kaffeepausen. Die heiteren „Nachtkolloquien“ bei Graduiertenkollegseminaren werden mir in angenehmer Erinnerung bleiben.
- Meinen Diplomanden Herrn Dipl. Phys. Jörg Schaffer, Herrn Dipl. Phys. Ulf Winkelhoff und Herrn Dipl. Phys. Manuel Klug. Die stets angenehme und heitere Arbeitsatmosphäre führte nicht nur zu sehr fruchtbaren physikalischen Ergebnissen, sondern wirkte sich auch sehr positiv auf die Motivation für zahlreiche „Spät- und Sonderschichten“ aus.
- Ulf möchte ich insbesondere für seinen Einsatz auch bei schwierigen meßtechnischen Aufgaben danken.
- Manuel möchte ich vor allem auch für die zahlreichen Hilfestellungen nicht nur im Labor, sondern auch bei den nachmittäglichen „Kuchenproblemen“ danken.
- allen Mitarbeitern der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, die mit Rat und Tat diese Arbeit unterstützt haben. Insbesondere möchte ich hierbei danken:
Herrn Dr. G. Bönsch und Herrn Dr. A. Nicolaus für die angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit bei dem in der PTB durchgeführten Wellenlängenvergleich,
Herrn Dr. H. R. Telle für die gute und (für mich) lehrreiche Zusammenarbeit bei dem in der PTB durchgeführten Frequenzvergleich und
Herrn Dr. F. Riehle und Herrn Dipl. Phys. T. Trebst für die Bereitstellung von „rotem Licht“ bei beiden Experimenten und für viele wertvolle Ratschläge.
Herrn Brenecke für die Präparation der Jodzellen. Die Qualität der Jodzellen hat wesentlich zu dem Erfolg dieser Arbeit beigetragen.
- der gesamten Arbeitsgruppe Tiemann für das stets sehr gute Arbeitsklima.
- Der Institutswerkstatt für die sorgfältige und schnelle Durchführung der angefallenen Arbeiten.
- Meiner Frau Christine möchte ich für ihre Unterstützung und für ihre Geduld danken.