
Rotationsspektroskopie von linearen Molekülen und Ionen im Terahertzbereich

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Volker Ahrens
aus Köln

KÖLN 2000

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Winnewisser
Prof. Dr. H. Heintzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	9
2	Das Kölner Terahertz-Spektrometer	11
3	Theoretische Grundlagen	14
3.1	Rotation des Molekülgerüsts linearer Moleküle	14
3.2	Kopplung von Rotation und Vibration bei linearen Molekülen	15
3.3	Isotopisch invariante Formulierung durch Dunham Koeffizienten	19
3.4	Hyperfeinstruktur linearer Moleküle	21
3.5	Radikale im elektronischen Zustand $^2\Pi$	24
3.6	Linienintensitäten	28
4	Rotationsspektren von Carbon-Monosulfid CS	30
4.1	Einführung	30
4.2	Astrophysikalischer Hintergrund	30
4.3	Messungen und Ergebnisse	31
5	Rotationsspektren von HCN	43
5.1	Bisherige Messungen	43
5.2	Sub - Doppler Messungen von HCN	46
5.3	Lamb-Dip-Meßverfahren	46
5.4	Messungen und Ergebnisse	50
5.4.1	Lamb-Dip-Spektren der Rotationsübergänge von HCN im Vibrationsgrundzustand	51

5.4.2	Astrophysikalischer Hintergrund	59
5.4.3	Lamb-Dip-Spektren der Rotationsübergänge von HCN in den Vibrationsniveaus mit $v_2 = 1$ und 2	61
5.5	Lamb-Dip Messungen von Rotationsübergängen von DCN im Vibrationsgrundzustand	69
5.6	Lamb-Dip Messungen von Rotationsübergängen von $H^{13}CN$ und $HC^{15}N$ im Vibrationsgrundzustand	74
5.7	Doppler Messungen von HCN im angeregten Vibrationszuständen mit $v_2 = 3$	76
5.8	Doppler Messungen von $H^{13}CN$ und $HC^{15}N$ in den angeregten Vibrationszuständen mit $v_2 = 1$ und 2	79
5.9	Doppler Messungen der Rotationsübergänge von HCN in angeregter Streck-schwingung $v_1 = 1$ und im Coriolis-Resonanz System $\{ 1, 1^\ell, 0 \}$ & $\{ 0, 4^0, 0 \}$ von HCN	83
5.10	Astrophysikalischer Hintergrund	87
6	Rotationsübergänge des Sulphur Monoxid Kations, SO^+	89
6.1	Astrophysikalischer Hintergrund	93
7	Zum Schluß	94

Deutsche Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hochaufgelöste Rotationsspektren mit dem Kölner-Terahertz-Spektrometer von Carbon-Monosulfid (CS), Hydrogen-Cyanid (HCN) und dem Sulphur-Monoxid Kation (SO^+) bis in den Terahertz-Bereich gemessen und ausgewertet. Die Messungen der Rotationsspektren von CS umfassen das Hauptisotopomer $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ und die seltenen Isotopomere $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ und $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ im Grundzustand und in hoch angeregten Vibrationsniveaus. Bei HCN und DCN konnte mittels des Lamb-Dip-Meßverfahrens die Hyperfeinstruktur der Rotationsübergänge im Vibrationsgrundzustand und bei HCN auch in den angeregten Knickschwingungsmoden $v_2 = 1, 2$ überwiegend aufgelöst werden. Bei den seltenen Isotopomeren H^{13}CN und HC^{15}N wurden Spektren im Vibrationsgrundzustand mit Sub-Doppler Auflösung gemessen. In Doppler-Auflösung wurden Rotationsübergänge von HCN in $v_2 = 3$ und von H^{13}CN und HC^{15}N in $v_2 = 1, 2$, sowie von HCN in $v_1 = 1$ beobachtet. Die astrophysikalisch interessanten Rotationsspektren in den Vibrationsniveaus $\{v_1 = 1, v_2 = 1^\ell, v_3 = 0\}$ und $\{0, 4^0, 0\}$, die ein Coriolis Resonanz System bilden, konnten gemessen und ausgewertet werden. Bei SO^+ handelt es sich um ein Ion im $^2\Pi$ elektronischen Grundzustand. Die durch Λ -Verdopplung aufgespaltenen Rotationsübergänge von SO^+ konnten in $\Omega = \frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ gemessen und ausgewertet werden.

Abstract

Pure rotational spectra in high resolution of the molecules carbon monosulfide (CS), hydrogen cyanide (HCN), and the ion sulphur monoxide (SO^+) were measured with the Cologne Terahertz Spectrometer in the terahertz region using frequency stabilized backward wave oscillators. The measurements and evaluation of the rotational spectra of the carbon monosulfide molecule include the main isotopomer $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ and the isotopomers $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ und $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ in highly excited vibrational states. The hyperfine structure of pure rotational spectra could be partially resolved by Lamb-Dip measurements of HCN and DCN in vibrational ground state and additional in case of HCN in excited vibrational state $v_2 = 1$ and 2. The pure rotational spectra of the rare isotopomers H^{13}CN and HC^{15}N in vibrational ground state could also be observed in sub Doppler resolution. Additional the pure rotational spectra in Doppler resolution of HCN in excited vibrational states $v_2 = 3$, $v_1 = 1$, of the coriolis resonance system $\{v_1 = 1, v_2 = 1^\ell, v_3 = 0\}$ & $\{0, 4^0, 0\}$, and of the excited vibrational states $v_2 = 1$ and 2 of H^{13}CN and HC^{15}N were measured and analysed. The ion SO^+ has an $^2\Pi$ electronic ground state. The rotational transitions are splitted by Λ -doubling and could be observed for $\Omega = \frac{1}{2}$ and $\frac{3}{2}$.

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit waren die hochaufgelösten Rotationsspektren von linearen Molekülen und Ionen im Submillimeter- und Terahertzbereich und deren Auswertung. Unter Verwendung von frequenzstabilisierten Rückwärtswellenoszillatoren (BWOs) konnten mit dem Kölner Terahertz Spektrometer reine Rotationsübergänge von Carbon-Monosulfid (CS), Hydrogen-Cyanid (HCN) und von dem Sulphur-Monoxid Kation (SO^+) gemessen werden. Bei den Messungen wurden die instabilen Spezies CS und SO^+ in situ durch Gasentladung hergestellt. Neben dem spektroskopischen Interesse an genauen Rotationsübergangsfrequenzen und Rotationsmolekülparametern besteht für diese Daten in der Astrophysik Bedarf als Grundlage zur Bestimmung von Zustandsgrößen, mit deren Hilfe das interstellare Medium beschrieben werden kann.

Folgende Ergebnisse wurden in dieser Arbeit erreicht :

Carbon-Monosulfid

Für CS und den Isotopomere $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ und $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ konnten Rotationsübergänge in hochangeregten Vibrationsniveaus bis zu $v = 16$ gemessen werden. Im Detail wurden

- 69 Rotationsübergänge von $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ in Vibrationsniveaus bis $v = 16$,
- 47 Rotationsübergänge von $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ in Vibrationsniveaus bis $v = 8$,
- 39 Rotationsübergänge von $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ in Vibrationsniveaus bis $v = 9$,
- 31 Rotationsübergänge von $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ in Vibrationsniveaus bis $v = 5$,
- 16 Rotationsübergänge von $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ in Vibrationsniveaus bis $v = 2$,
- 13 Rotationsübergänge von $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ in Vibrationsniveaus bis $v = 2$,
- 7 Rotationsübergänge von $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ im Vibrationsgrundzustand und
- 5 Rotationsübergänge von $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ im Vibrationsgrundzustand

beobachtet. Zur Interpretation der Meßdaten wurde die isotopisch invariante Formulierung der Dunham-Reihenentwicklung herangezogen, mit deren Hilfe Molekülkonstanten von sieben Isotopomeren in einer Konstantenanpassung global bestimmt werden konnten.

Hydrogen-Cyanid

Aufgrund des Kernspins des Stickstoff-Atoms $I(^{14}\text{N}) = 1$ besitzt jeder Rotationsübergang eine Hyperfeinstruktur, die mit Hilfe von Lamb-Dip Messungen überwiegend aufgelöst werden konnte. Dies trifft auf Rotationsübergänge im Vibrationsgrundzustand und in den angeregten Knickschwingungsmoden mit $v_2=1$ und 2 bis in den Frequenzbereich von 979 GHz zu, in dem erstmalig Lamb-Dip Messungen ausgeführt wurden. Bei dem Isotopomer DCN konnte im Vibrationsgrundzustand mit dem Lamb-Dip-Meßverfahren ebenfalls die Hyperfeinstruktur überwiegend aufgelöst werden. Bei den seltenen Isotopomeren H^{13}CN und HC^{15}N wurden Rotationsübergänge in Sub-Doppler-Auflösung gemessen. Zu den Messungen in Doppler-Auflösung zählen :

- Rotationsübergänge von HCN im Vibrationsniveau $v_2 = 3$ mit den Subzuständen $\ell = 1$ und 3,
- Rotationsübergänge der seltenen Isotopomere H^{13}CN und HC^{15}N in den Vibrationsniveau $v_2 = 1$ und 2.
- Rotationsübergänge von HCN im Vibrationsniveau $v_1 = 1$ und im Coriolis-Resonanzsystem $\{v_1 = 1, v_2 = 1^\ell, v_3 = 0\}$ & $\{0, 4^0, 0\}$.

Das Sulphur-Monoxid-Kation

Handelt es sich bei CS und HCN um Moleküle im $^1\Sigma$ elektronischen Grundzustand, so besitzt SO^+ einen $^2\Pi$ elektronischen Grundzustand. Für SO^+ konnten Rotationsübergänge bis 954 GHz in $\Omega = \frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ gemessen und ausgewertet werden. Erstmalig konnte die Λ -Verdopplung für einen Rotationsübergang mit $\Omega = \frac{3}{2}$ aufgelöst werden.

1 Einführung

Die Spektroskopie ist ein unentbehrliches Werkzeug in vielen Bereichen der Physik, um die spezifischen Eigenschaften der Materie zu ermitteln. In der Molekülphysik werden insbesondere Spektren der Moleküle aus dem cm-Wellenlängenbereich über die infrarote und optische Region bis zum UV-Bereich untersucht. Diese Wellenlängenbereiche korrespondieren dabei zu den Energien der Rotation, Vibration der Moleküle und der Bewegung der Elektronen in den Molekülen. Der für diese Arbeit entscheidende Frequenzbereich ist der Terahertzbereich, der die Lücke zwischen mm/submm und fernem infraroten Wellenlängenbereich schliesst. Mit den Rückwärtsoszillatoren (engl. backward wave oscillator, BWO) russischer Bauart, deren Prinzip und Einsatz im Kölner BWO Terahertspektrometer in [1] beschrieben wird, stehen breitbandige und leistungsstarke Strahlungsquellen bis 1.2 THz zur Verfügung, mit denen Rotationspektren von Molekülen in der Gasphase in Absorption beobachtet werden können und mit denen die Messungen zu dieser Arbeit erst möglich wurden.

Aus den hochaufgelösten Spektren und den genauen Übergangsfrequenzen können an ein Modell Molekülparameter angepaßt werden, die auch für die Spektroskopie in anderen Frequenzbereichen von grossem Interesse sind.

Neben dem spektroskopischen Interesse besteht in der Astrophysik Bedarf an genauen Übergangsfrequenzen. Im interstellaren Medium, in Planeten- und Sonnen-Atmosphären und in Kometen [2] wurden freie Atome sowie organische und anorganische Moleküle radioastronomisch entdeckt. Speziell in molekularen Wolken wurden Rotationsspektren von zweiatomigen Molekülen wie CO und CS [3] bis hin zu komplexen Molekülen wie den polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) im mm/submm-Bereich beobachtet. Darunter sind auch Rotationsübergänge in angeregten Vibrationszuständen wie von CS [4] in OMC-1. Aus den radioastronomisch aufgenommenen Rotationsspektren von Molekülen u. a. wie CO, CS und HCN können durch Vergleich mit den laborspektroskopisch gewonnenen Spektren physikalische Zustandsgrößen wie Masse, Dichte, Temperatur etc. bestimmt werden, die wichtige Parameter in der Beschreibung der molekularen Wolken als Sternentstehungsgebiete darstellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rotationsspektren im Terahertzbereich von linearen Molekülen gemessen und ausgewertet.

Zu diesen Molekülen zählt Carbon-Monosulfid (CS) zusammen mit den Isotopomeren $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ und $^{13}\text{C}^{34}$, die alle in natürlicher Häufigkeit beobachtet wurden und in [5] veröffentlicht wurden. Die Rotationsspektren der seltenen

Isotopomere wie $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ und die Rotationsspektren in hochangeregten Vibrationszuständen bis zu $v=16$ sind hervorragende Beispiele für die hohe Empfindlichkeit des Kölner THz-Spektrometers. Zudem bietet sich bei der grossen Anzahl an beobachteten Isotopomeren die isotopisch invariante Formulierung der Dunham-Reihenentwicklung an.

Hydrogen Cyanid (HCN) ist ein im cm- und Infrarot-Wellenlängenbereich häufig untersuchtes Molekül und diente als dreiatomiges, lineares Molekül zur Überprüfung vieler Theorien der Molekülphysik. Mit den Messungen, die in dieser Arbeit und in [6] vorgestellt werden, wird der Datensatz für das Hauptisotopomer und den Isotopomeren DCN, H^{13}CN und HC^{15}N im Vibrationsgrundzustand und in den angeregten Vibrationszuständen mit $v_2 = 1$ und 2 auf den Terahertzbereich erweitert. Viele Spektren wurden dabei mit dem Lamb-Dip Verfahren aufgenommen, das auf dem Prinzip der selektiven Sättigung [7] von Molekülen mit der Geschwindigkeit $v_z = 0$ entlang der Strahlrichtung beruht. Durch Sättigungsspektroskopie konnte die Hyperfeinstruktur von Rotationsübergängen von HCN im Vibrationsgrundzustand [6] und in den angeregten Vibrationszuständen $v_2 = 1, 2$, sowie von dem seltenen Isotopomer DCN partiell aufgelöst werden. Außerdem liefert das Lamb-Dip Verfahren sehr genaue Rotationsübergangsfrequenzen für die seltenen Isotopomere H^{13}CN und HC^{15}N im Vibrationsgrundzustand, die in natürlicher Häufigkeit gemessen wurden.

Weiterhin wurden Rotationsspektren des Coriolis-Resonanz-Systems $\{v_1 = 1, v_2 = 1^\ell, v_3 = 0\}$ & $\{0, 4^0, 0\}$ untersucht, das grundlegend für das Verständnis der Maser-Emission der Hülle des Kohlenstoffsterns IRC +10216 [8] ist.

Carbon-Monosulfid (CS) und Hydrogen-Cyanid sind beides Moleküle im $^1\Sigma$ -elektronischen Grundzustand. Beim Kation SO^+ handelt es sich um ein Radikal im $^2\Pi$ elektronischen Grundzustand. Aufgrund des ungepaarten Elektrons besitzt SO^+ einen ungesättigten Bahndrehimpuls und einen ungesättigten Spin, die beide miteinander und mit der Rotation des Molekülgerüsts wechselwirken.

2 Das Kölner Terahertz-Spektrometer

An dieser Stelle wird das Spektrometer beschrieben, das ausschließlich für die Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde. Eine weitergehende Darstellung findet sich in [1], [10] und [11].

Das Kölner Terahertz Spektrometer besteht aus fünf Komponenten :

- Strahlungsquelle (BWO, im Elektromagnet)
- Phasenstabilisierungselektronik (PLL) mit Harmonischem Mischer und Referenzsynthesizer (78 - 118 GHz)
- Absorptionszelle (3 m lang)
- Detektor
- Lock In Verstärker zur Signaldemodulation und Rechnersystem für die Steuerung und Datenspeicherung

Das Herzstück des Kölner Terahertz-Spektrometer ist die frequenzstabile Strahlungsquelle. Diese wird durch Rückwärtswellenoszillatoren (engl. backward wave oscillator, BWO) realisiert, die Messungen in Bändern von 53 GHz bis 1.2 THz ermöglichen. Die Bandbreite eines BWOs beträgt ungefähr 30%, und bei optimaler Justage des BWOs im Magnetfeld wird eine Ausgangsleistung (abhängig vom BWO Typ) von 0.5 bis über 50 mW erreicht. Die Frequenz der austretenden Strahlung wird grob bestimmt durch die angelegte Hochspannung und damit durch die kinetische Energie der Elektronen, mit der sich diese über eine periodische Metallstruktur (engl. Slow Wave Structure) fortbewegen. Das angelegte Magnetfeld in Elektronenstrahlrichtung fokussiert die Elektronen, die dicht an der Oberfläche der Slow Wave Structure im Feld beschleunigt werden. Eine Geschwindigkeitskomponente eines Elektrons senkrecht zum Magnetfeld führt über die wirkende Lorentzkraft zu einer Komponente senkrecht zu beiden und damit auf eine fokussierende Zykloidenbahn. Durch das Gitter werden die Elektronen periodisch beschleunigt und abgebremst und erzeugen dadurch kohärente, elektromagnetische Strahlung. Eine ausführlichere Diskussion der Strahlungsentstehung im BWO ist in [12] gegeben. Um nun die Strahlung bei einer bestimmten Frequenz zu stabilisieren, wird ein Teil der Strahlung, ca. 10%, an einem Strahlteiler in die Parabolantenne eines harmonischen Mixers reflektiert, um dort in einer Schottky Diode mit der Harmonischen eines Synthesizers gemischt zu werden.

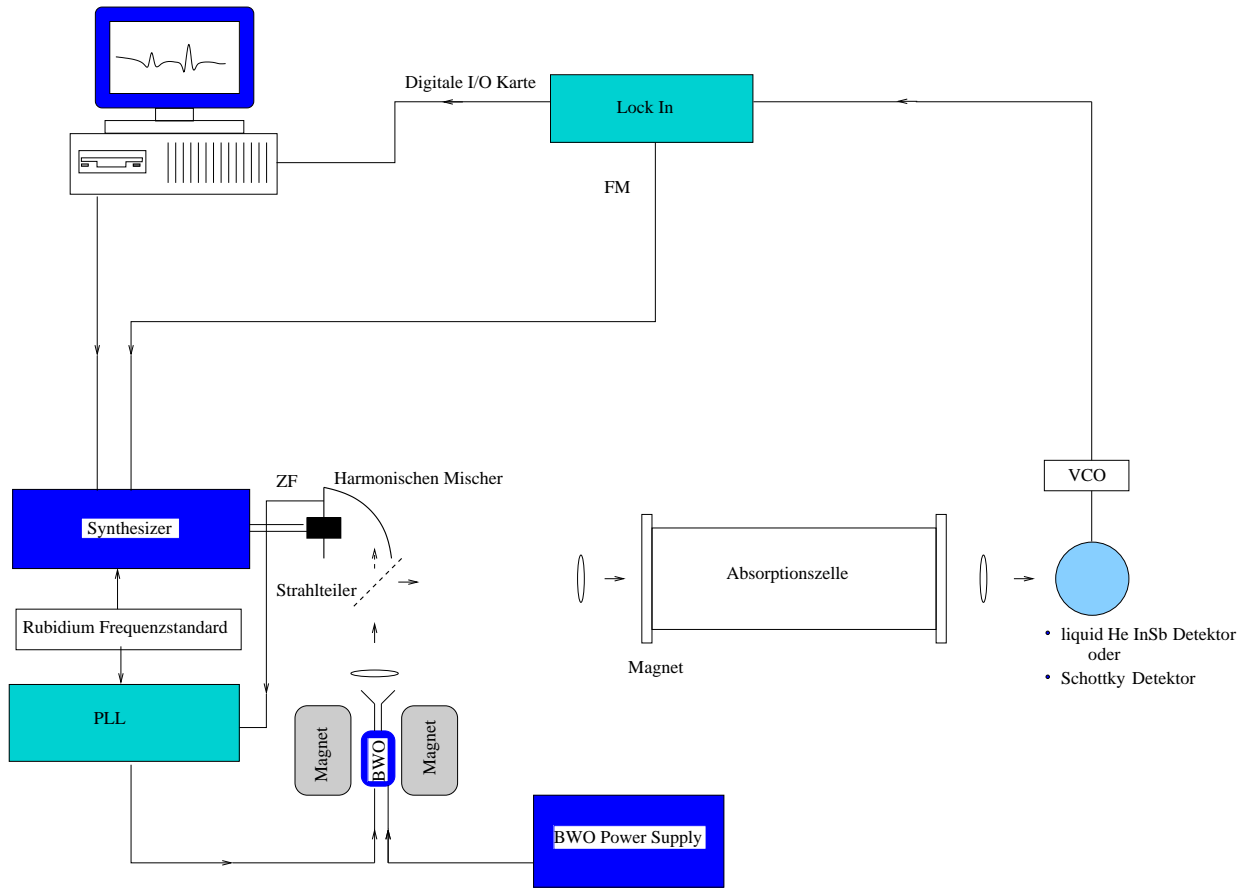


Abbildung 1: Das Kölner BWO-Terahertz- Spektrometer

Die Referenz des Synthesizers wird auf das Referenzsignal einer Rubidium-atomuhr 5 MHz Takt angeschlossen. Die Genauigkeit der Atomuhr beträgt $\Delta f/f = 10^{-11}$ und wird durch die Phasenregelelektronik auf die BWO - Frequenzgenauigkeit übertragen. Das Zwischenfrequenzsignal (ZF) von 350 MHz der BWO Strahlung wird zur Phasenstabilisierungsschleife (engl. phase lock loop, PLL) geführt, wo dessen Phase mit der des Atomuhrsignals verglichen wird. Weichen die beiden Phasen voneinander ab, korrigiert ein Steuerspannungssignal der PLL proportional zur Phasendifferenz am BWO die Frequenz, bis beide Phasen übereinstimmen. Damit sind Frequenzfehler ausgeschlossen.

Um das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verbessern, wird das Prinzip der Source- bzw. Frequenzmodulation angewandt. Der Synthesizer und damit über die PLL der BWO wird mit einem 2f Stufensignal (FM), das vom Digital Lock In Verstärker (DLI) stammt, moduliert.

Der Großteil der Strahlung wird am Strahlteiler in Richtung der Absorptionszelle reflektiert. Diese sind aus Duran-Glas, damit chemisch inert, und es können in ihnen Drücke unter 1 μ bar erreicht werden. Diese Drücke sind insbesondere bei den hier vorgestellten Lamb-Dip Messungen notwendig. Je nach zu untersuchendem Molekül kann die Strahlung in einer der beiden Gasentladungszellen eingekoppelt werden. Darunter existiert eine Gasentladungszelle, mit der instabile Spezies in situ untersucht werden können. Die Ionengasentladungszelle verfügt über eine kühlbare Aluminium-Kathode, die von G. Klappper [13] entworfen wurde. Beide Gasentladungszellen können durch außen an den Zellen angebrachten Kupfer Kühlmanschetten bis auf 77 K gekühlt werden.

Die modulierte Strahlung wird in einem mit flüssigem Helium gekühlten InSb Detektor (engl. hot electron bolometer, HEB) empfangen. Das detektierte Signal wird verstärkt und im Voltage Controlled Oscillator (VCO) in ein Frequenzsignal umgewandelt und über einen Lichtwellenleiter dem Digitalen Lock In Verstärker zugeführt. Das Signal wird dort synchron mit der Stufenmodulation gleichgerichtet, so daß nur Signale, die in Phase mit der Modulation sind, registriert werden und auf dem Messrechner ausgewertet werden können. Reflexion an Metall, z. B. am Detektor, allg. unter Dispersion bekannt, und Nichtlinearitäten der signalverarbeitenden Elektronik, sind der Grund für Stehwellen, die mit Source-Modulation nicht vollkommen unterdrückt werden können und zum Teil die Spektrometerempfindlichkeit einschränken.

3 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hochpräzise Messungen an verschiedenen linearen Molekülen durchgeführt. Anhand dieser Messungen lassen sich geringste Änderungen in den Energietermschemata erkennen und mit quantenmechanischen Modellen beschreiben.

Die meisten linearen Moleküle haben in ihrem elektronischen Grundzustand weder einen elektronischen Bahndrehimpuls noch einen resultierenden Elektronenspin. Ein solcher $^1\Sigma$ -Zustand liegt bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen CS und HCN vor. Für diese Moleküle sind eine Reihe von Effekten untersucht worden, die das Energietermschema des jeweiligen Moleküls ändern. So führt die Isotopenersetzung wie sie an CS durchgeführt wurde zu einer Absenkung der Energieniveaus gegenüber dem Hauptisotopomer mit geringerer Masse. Verschiedene Isotopomere lassen sich durch die isotopisch invariante Formulierung der Dunham-Koeffizienten gemeinsam beschreiben.

Bei linearen Molekülen mit mehr als zwei Atomen treten unter anderem entartete Knickschwingungen auf, die in Wechselwirkung mit der Rotation treten und die Rotationsenergieniveaus aufspalten.

Ein wesentlich kleinerer Effekt auf die Energieniveaus wird durch die Wechselwirkung der Rotation mit einem elektrischen Quadrupolmoment und mit einem magnetischen Moment eines Kerns verursacht.

Durch Ionisation eines Moleküls im elektronischen Σ -Zustand können die Elektronenbahndrehimpulse nicht mehr unbedingt zu Null summiert werden. Es bleibt ein resultierender Bahndrehimpuls, der mit der Rotation koppelt und somit zu einer erheblichen Änderung der Energieniveaus führt. In dieser Arbeit wurde der $^2\Pi$ elektronische Zustand von SO^+ präzise untersucht.

Die Beschreibung der Moleküle durch die entsprechenden Modelle erfolgt über Hamiltonoperatoren, deren Eigenwerte den Energien des Systems entsprechen. Aus den gemessenen Frequenzen können dann über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Molekülparameter angepaßt werden.

3.1 Rotation des Molekülgerüsts linearer Moleküle

Der Hamiltonoperator der Rotation eines linearen Moleküls mit N Atomen im $^1\Sigma$ elektronischen Grundzustand ist unter der Annahme, daß Rotation und Vibration entkoppelt sind, diagonal in der Drehimpulsdarstellung mit den Eigenwerten der Rotationsenergie im

Vibrationsniveau mit der Vibrationsquantenzahl v :

$$E_v = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3. \quad (1)$$

Dabei stehen

$$B_v = B_e - \sum_{i=1}^{3N-5} \alpha_i \left(v_i + \frac{d}{2}\right) - \sum_{i=1}^{3N-5} \gamma_i \left(v_i + \frac{d}{2}\right)^2 + \dots \quad (2)$$

$$D_v = D_e + \sum_{i=1}^{3N-5} \beta_i \left(v_i + \frac{d}{2}\right) - \sum_{i=1}^{3N-5} \delta_i \left(v_i + \frac{d}{2}\right)^2 + \dots \quad (3)$$

$$H_v = H_e + \sum_{i=1}^{3N-5} \epsilon_i \left(v_i + \frac{d}{2}\right) + \dots \quad (4)$$

$$(5)$$

für die schwingungskorrigierten Rotationskonstante und Zentrifugalverzerrungskonstanten erster und zweiter Ordnung. Die Rotationskonstante B_e und die Zentrifugalverzerrungskonstanten D_e und H_e beziehen sich dabei auf die Gleichgewichtskonfiguration. Der Entartungsgrad d gibt die Anzahl der entarteten Moden einer Schwingung an. Das zweiatomige Molekül CS besitzt nur eine Streckschwingung mit dem Entartungsgrad $d=1$. Außer zwei Streckschwingungsmoden mit jeweils $d=1$ tritt bei HCN noch eine zweifach entartete Knickschwingung auf mit $d=2$.

Auswahlregeln:

Bei linearen Molekülen mit permanentem elektrischen Dipolmoment lauten die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung bei Rotationsübergängen:

$$\Delta v = 0 \text{ und } \Delta J = +1.$$

3.2 Kopplung von Rotation und Vibration bei linearen Molekülen

Wird die Kopplung zwischen Rotation und Vibration berücksichtigt, kommt es im Fall einer angeregten entarteten Knickschwingung neben der Verschiebung der Übergangsfrequenzen noch zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Entspricht der Molekülachse die z -Achse, so können die beiden entarteten Schwingungen im nichtrotierenden Molekül als orthogonale Knickschwingungen in der xz - bzw. yz -Ebene aufgefaßt werden. Beim rotierenden Molekül wird diese Entartung durch die Wechselwirkung der Rotation mit der Vibration aufgehoben, da mit den unterschiedlichen Orientierungen der beiden orthogonalen Knickschwingungen zur Drehachse auch unterschiedliche effektive Rotationskonstanten

verknüpft sind. Dieses anschauliche Bild wird durch eine quantenmechanische Betrachtung (siehe z. B. [14]) gestützt, die einer angeregten Knickschwingung einen Vibrationsdrehimpuls $\hbar\ell$ zuordnet, der mit dem Rotationsdrehimpuls gekoppelt zu einer Aufspaltung führt. Der Vibrationsdrehimpuls nimmt Werte aus $\{v, v-2, \dots, -v+2, -v\}$ an.

Höhere Ordnungen im Hamiltonoperator, die Wechselwirkung der Rotation mit der Vibration beschreiben, führen zu einer Aufhebung der ℓ -Entartung. Nach Herzberg [15] setzt sich dieser Effekt aus zwei Anteilen zusammen:

- der harmonische Anteil folgt aus der Veränderung der Molekülkonfiguration und den damit verbundenen unterschiedlichen Trägheitsmomenten der beiden Knickschwingungen $\pm\ell$, vergleichbar mit der K-Auspartung beim asymmetrischen Kreisel und
- der zweite Anteil, der durch die Corioliskraft erzeugt wird, die nur für die Mode wirkt, die senkrecht zur Drehachse steht und nicht für die parallele Mode, $\vec{F}_{Cor} = -2m\vec{\omega} \times \vec{v}$.

Der effektive Hamiltonoperator, der auch höhere Ordnungen der Vibrations-Rotations-Wechselwirkung umfasst, entspricht dem von Yamada et al. eingeführten Operator [16] und besteht aus einem Term diagonal in ℓ (\hat{h}_d) und Termen mit Nebendiagonalgestalt $\Delta\ell = \pm 2$ (\hat{h}_2) und $\Delta\ell = \pm 4$ (\hat{h}_4):

$$\hat{H}_r = \hat{h}_d + \hat{h}_2 + \hat{h}_4. \quad (6)$$

Die einzelnen Operatoren setzen sich aus Linearkombinationen folgender Leiteroperatoren zusammen:

$$\hat{a}_\pm = \frac{1}{2} [\alpha(\hat{x} \pm i\hat{y}) + i\beta(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y)] \quad (7)$$

$$\hat{a}_\pm^* = \frac{1}{2} [\alpha(\hat{x} \pm i\hat{y}) - i\beta(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y)] \quad (8)$$

$$\hat{J}_\pm = J_x \pm iJ_y. \quad (9)$$

Die Anwendung der Operatoren auf die Wellenfunktion ergibt die folgenden Beziehungen:

$$\hat{a}_\pm |v, \ell, J\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(v \mp \ell)} |v-1, \ell \pm 1, J\rangle \quad (10)$$

$$\hat{a}_\pm^* |v, \ell, J\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(v \pm \ell + 2)} |v+1, \ell \pm 1, J\rangle \quad (11)$$

$$\hat{J}_\pm |v, \ell, J\rangle = \sqrt{J(J+1) - \ell(\ell \mp 1)} |v, \ell \mp 1, J\rangle \quad (12)$$

Mit den Abkürzungen $\hat{L}_{++} = \hat{a}_+^* \hat{a}_+$ und $\hat{L}_{--} = \hat{a}_-^* \hat{a}_-$ können mit diesen Leiteroperatoren die den effektiven Hamiltonoperator konstituierenden Operatoren \hat{h}_d , \hat{h}_2 und \hat{h}_4

ausgedrückt werden :

$$\hat{h}_d = G_v + x_L \hat{J}_z^2 + y_L \hat{J}_z^2 + \{B_v + d_{JL} \hat{J}_z^2 + h_{JL} \hat{J}_z^2\} (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2), \quad (13)$$

$$\hat{h}_2 = \frac{1}{2}(q_t + q_{tJ} \hat{J}^2)(\hat{L}_{++} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--} \hat{J}_+^2) + \frac{1}{4} [q_{tL} \hat{J}_z^2, \hat{L}_{++} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--} \hat{J}_+^2] \quad (14)$$

$$\hat{h}_4 = u_{tt}(\hat{L}_{++}^2 \hat{J}_-^4 + \hat{L}_{--}^2 \hat{J}_+^4). \quad (15)$$

Die Energieniveaus werden aus einer Fitroutine bestimmt.

Speziell bei einem linearen dreiatomigen Molekül in $v_2 = 1$ ergibt die Diagonalisierung des Hamiltonoperators \hat{H}_r aus Gleichung (6) die Energieeigenwerte

$$E_{v_2=1} = h\nu + hB [J(J+1) - \ell^2] \pm h \frac{1}{4} q(v_2 + 1) J(J+1). \quad (16)$$

In Abbildung 2 wird die Auspaltung bei HCN durch die ℓ -Typ Verdopplung gezeigt.

Auswahlregeln :

Nach der Konvention von J. Brown [18] werden die Energieniveaus speziell beim linearen Molekül durch

“e” für Niveaus mit der Parität $(-1)^J \cdot \text{sign}(\ell) > 0$ und

“f” für Niveaus mit der Parität $(-1)^J \cdot \text{sign}(\ell) < 0$

gekennzeichnet. Die Auswahlregeln elektrischer Dipolstrahlung ergeben sich aus der Forderung, daß das entsprechende Übergangsintegral $\langle v'', \ell'', J'' | \vec{\mu} | v', \ell', J' \rangle$ nicht verschwindet. Dabei ist das Dipolmoment im Laborsystem definiert -dort findet die Messung statt- und die Wellenfunktionen $|v, \ell, J\rangle$ im Molekülsystem. Für direkt- ℓ -Typ- und Rotations-Übergänge $\Delta v = 0$ lauten die Auswahlregeln :

$\Delta J = +1, e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f$ für $\ell = 0$ (Rotationsübergänge)

$\Delta J = +1, e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f$ für $\ell \neq 0$ (Rotationsübergänge)

$\Delta J = 0, e \leftrightarrow f$ für $\ell \neq 0$ (direkt ℓ -Typ-Übergänge)

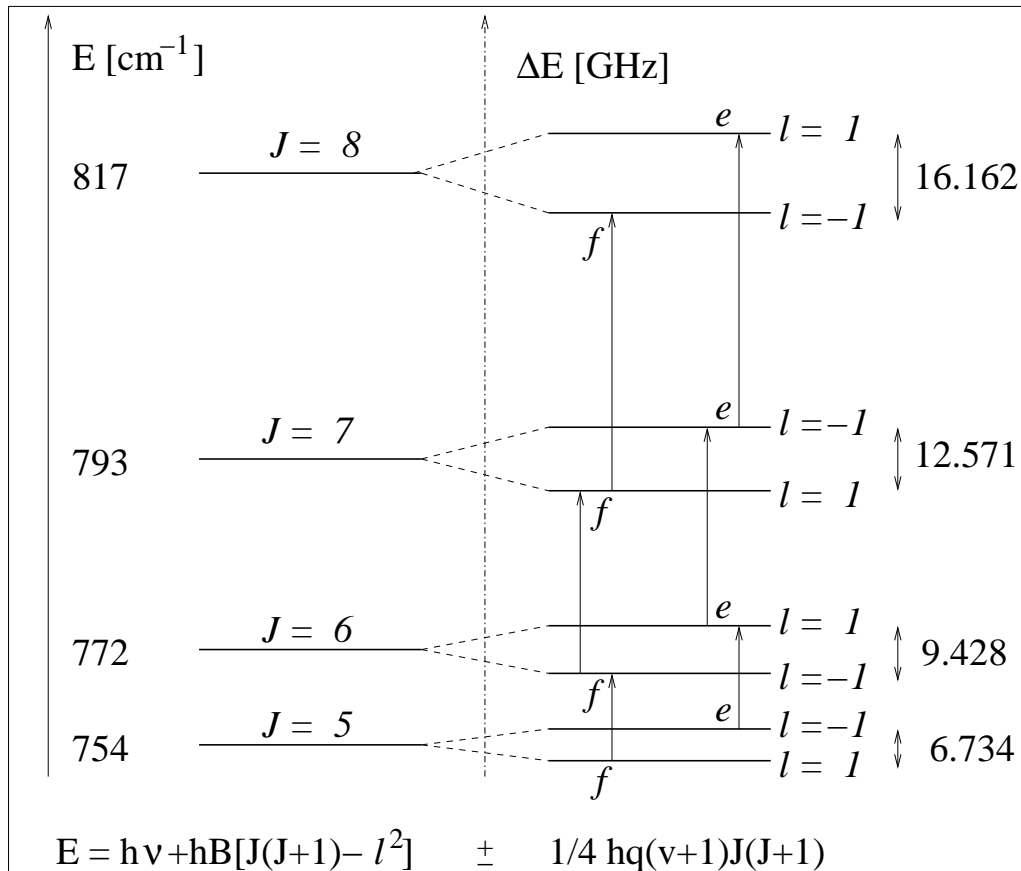


Abbildung 2: Ausschnitt aus dem Energietermschema der Rotationsenergieniveaus von HCN im Vibrationszustand $v_2 = 1$, der 711.979 cm^{-1} [47] über dem Grundzustand liegt. Auf der linken Seite sind die Rotationsenergieniveaus unter Vernachlässigung der l -Typ-Verdopplung ($q = 0$) eingezeichnet und auf der rechten Seite die Aufspaltung in die l Komponenten. Die Pfeile markieren gemessene Rotationsübergänge.

3.3 Isotopisch invariante Formulierung durch Dunham Koeffizienten

Der Vorteil der isotopisch invarianten Formulierung der Dunham-Reihenentwicklung liegt darin begründet, daß Daten verschiedener Isotopomere eines Moleküls gemeinsam ausgewertet werden können. Daraus resultiert außerdem, daß die Zahl der Konstanten, die angepaßt werden müssen, um Vorhersagen für verschiedene Isotopomere machen zu können, über isotopisch invariante Koeffizienten U_{ij} verkleinert werden kann.

Bei einem zweiatomigen Molekül kann die zu lösende Schrödingergleichung, die Rotation und Vibration des Moleküls in einem elektronischen Zustand beschreibt, durch Separation in Schwerpunkt- und Relativ-Koordinaten auf eine eindimensionale Differentialgleichung zurückgeführt werden. Die in Gleichung (2) definierten Molekülparameter finden ihren Ursprung in der Lösung der Schrödingergleichung, wenn das Morse-Potential

$$V(r) = D(1 - e^{\beta(r-r_e)})^2$$

phänomenologisch eingeführt wird, das mathematisch den Ansprüchen eines anharmonischen Potentials genügt.

Anstelle des Morse-Potentials setzte Dunham [19] das nach ihm benannte, allgemeinere Potential

$$V(r) = a_0\xi^2(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots), \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{r - r_e}{r_e}$$

ein und löste die Schrödingergleichung nach der WKB-Methode, einem Spezialfall der klassischen Näherung. Die Lösung der Schrödingergleichung ergibt den Ausdruck für die Energie:

$$E(v, J) = \sum_{ij} Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i [J(J+1)]^j. \quad (17)$$

Wie aus Gl. (17) ersichtlich, wächst der Einfluss der Rotation bzw. Vibration auf die Energie mit dem Index j bzw. i . Die Entwicklungskoeffizienten Y_{ij} entsprechen für kleine Werte für $\frac{B_e}{\omega_e}$, wie es bei CS der Fall ist ($\frac{B_e}{\omega_e}(CS) = 1.14 \cdot 10^{-3}$), den Molekülparametern :

$$\begin{array}{lll} Y_{10} \approx \omega_e & Y_{01} \approx B_e & Y_{02} \approx D_e \\ Y_{11} \approx -\alpha_e & Y_{21} \approx \gamma_e & Y_{12} \approx -\beta_e \\ Y_{22} \approx \delta_e & Y_{31} \approx \omega_e & Y_{41} \approx \omega_e \end{array}$$

Bis an dieser Stelle besteht zu dem Ausdruck der Energie mit den "klassischen" Molekülparametern der Unterschied nur im verwendeten Potential. Für jedes Isotopomers müssen die Parameter getrennt angepaßt werden.

Eine wichtige Grundlage der Theorie der Dunham Reihenentwicklung ist die Born-Oppenheimer Näherung. Diese besagt, daß die leichten Elektronen den Bewegungen der schweren Kerne im Atom instantan folgen. Daher ist die Separation der Bewegungen von Elektronen und Kernen als erste Näherung zulässig. Ein Vergleich zwischen der elektronischen Energie und der Vibrationsenergie untermauert die Legitimation einer energetisch getrennten Betrachtung. Während elektronische Energien im eV Bereich liegen, benötigen Vibrationsübergänge nur 0.10 eV. Ein analoger Vergleich zwischen Rotationsenergie und Vibrationsenergie liefert die wichtige Konsequenz der Born-Oppenheimer Näherung für die Dunham Reihenentwicklung. Die Rotation, deren Energien im Bereich von 1 meV liegen, kann auch in erster Näherung getrennt von der Vibration betrachtet werden.

Das Prinzip der isotopisch invarianten Formulierung durch Dunham-Koeffizienten kann einfach am Beispiel der Rotationskonstante erläutert werden. In erster Näherung bleibt der Mittelwert des Bindungsabstandes unter Isotopenaustausch unverändert, oder äquivalent dazu $B^\sigma \mu_\sigma = konst$ für alle Isotopomere σ . Wie gut die Näherung bei den gemessenen Carbon-Monosulfid Übergängen zutrifft, ist Gegenstand der Analyse im dritten Kapitel. Sind die Rotationskonstante eines Isotopomers und die reduzierten Massen bekannt, so können die Rotationskonstanten aller anderen isotopischen Spezies durch

$$B_\rho = B_\sigma \left(\frac{\mu_\rho}{\mu_\sigma} \right)^{-1} \quad (18)$$

bestimmt werden. Der entsprechende isotopisch invariante Koeffizient lässt sich darstellen als :

$$U_{01} = \mu^1 Y_{01}. \quad (19)$$

Bei den übrigen "klassischen" Molekülparametern existiert ebenfalls eine Abhängigkeit von der reduzierten Masse in Form eines Potenzgesetzes :

$$\omega_e \propto \frac{1}{\mu^{\frac{1}{2}}}, \quad \alpha_e \propto \frac{1}{\mu^{\frac{3}{2}}}, \quad D_e \propto \frac{1}{\mu^2}, \quad \dots,$$

so daß die Gleichung (19) für die isotopisch invarianten Parameter verallgemeinert werden kann:

$$U_{ij} = \mu^{-(\frac{i}{2}+j)} Y_{ij}. \quad (20)$$

Diese isotopisch invarianten Parameter lassen eine globale Konstantenanpassung für alle Isotopomere gleichzeitig zu. Bei der Analyse der Carbon-Monosulfid Spektren, bestehend aus Rotationsübergängen in hoch angeregten Vibrationszuständen von sieben Isotopomeren, führt dies zu einer drastischen Verkleinerung der Anzahl der zu berücksichtigenden Parameter. Die Molekülparameter des jeweiligen Isotopomers lassen sich durch

Multiplikation des isotopisch invarianten Parameters mit der entsprechenden Potenz der reduzierten Masse berechnen.

Bei hohen Rotationsenergien, also bei grossen Rotationskonstanten und/oder hohen Rotationsquantenzahlen, verliert die Born-Oppenheimer Näherung ihre Gültigkeit. Es kommt in diesem Fall zur Wechselwirkung zwischen Rotation und Vibration. Dieser Zusammenbruch wird in der Dunham-Reihenentwicklung durch die Einführung von Korrekturtermen Δ_{ij} aufgefangen. Unter Berücksichtigung dieser Korrekturterme stellt sich der Zusammenhang zwischen den Dunham Reihenentwicklungskoeffizienten und isotopisch invarianten Koeffizienten dar als :

$$Y_{ij} = U_{ij} \mu^{-(\frac{i}{2}+j)} [1 + \frac{m_e}{M_A} \Delta_{ij}^A + \frac{m_e}{M_B} \Delta_{ij}^B + O(\frac{m_e^2}{M_{A,B}^2})]. \quad (21)$$

Dabei stehen m_e für die Elektronenmasse und $M_{A,B}$ für die Masse der Atome im Molekül. Die Korrekturparameter $\Delta_{ij}^{A,B}$ sind dabei von den Parametern α, β, \dots zu unterscheiden, die aus der Anharmonizität des Potentials resultieren.

3.4 Hyperfeinstruktur linearer Moleküle

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Rotationsübergänge mit Hyperfeinstrukturaufspaltung von HCN im Grundzustand und in den angeregten Vibrationszuständen mit $v_2 = 1$ und 2 beobachtet werden. Den größten Beitrag zur Hyperfeinstrukturaufspaltung liefert die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmomentes des Kernes ^{14}N mit dem elektrischen Feldgradienten der mit dem Molekülgerüst rotierenden Elektronen. Der klassische Ausdruck für die Energie einer Wechselwirkung eines elektrischen Quadrupolmomentes mit einem elektrischen Feldgradienten [20] ist gegeben durch :

$$H_Q = \frac{1}{6} \mathbf{Q} : \mathbf{V} \equiv \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij}, \quad i, j = \{x, y, z\}, \quad (22)$$

mit

$$V_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial x_j} = 3 \frac{r_i r_j}{r^2} - r^2 \delta_{ij}, \quad (23)$$

dem elektrischen Feldgradienten und

$$Q_{ij} = \int \rho \{3R_i R_j - R^2 \delta_{ij}\} dV, \quad (24)$$

dem elektrischen Quadrupolmoment. Die formale Verknüpfung zweier Tensoren

$\mathbf{A} : \mathbf{B}$ steht für das doppelte Skalarprodukt und erzeugt aus zwei Tensoren einen Skalar.

Um zu dem quantenmechanischen Ausdruck der Energie zu gelangen, werden beide Tensoren über das Bohrsche Korrespondenzprinzip durch Orts- bzw. Impuls-Operatoren ersetzt und dann mit Hilfe des Wigner-Eckhart-Theorems durch Drehimpulsoperatoren dargestellt. Insgesamt ergibt sich der quantenmechanische Ausdruck der Wechselwirkungsenergie [20] von elektrischen Kernquadrupoltensor und elektrischen Feldgradient der Elektronen zu

$$H_Q = \frac{1}{2} eQq_J \left[\frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)} \right], \quad (25)$$

mit

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \quad (26)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}. \quad (27)$$

Dabei entspricht eQ dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns und q_J dem Erwartungswert des molekularen Feldgradienten der Elektronen in die raumfeste z -Richtung und hängt somit davon ab, welche Eigenfunktion des Rotationsanteils des Hamiltonoperators des Moleküls zugrundeliegt. Für lineare Moleküle wie HCN im Vibrationsgrundzustand folgt [21] :

$$q_J = -q \frac{J}{2J+3} \quad (28)$$

mit dem molekularen Feldgradienten in Z -Richtung des molekülfesten Bezugssystems. Die Energie erhält den einfachen Ausdruck

$$E_Q = -eQqf(I, J, F) \quad (29)$$

mit der Casimir Funktion

$$f(I, J, F) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)(2J+3)}. \quad (30)$$

Einen im Vergleich zur elektrischen Quadrupolaufspaltung kleineren Anteil zur Hyperfeinstrukturaufspaltung verursacht die Wechselwirkung des magnetischen Kernmomentes mit der Rotation des Molekülgerüsts. Bei einem linearen Molekül im Vibrationsgrundzustand gilt der Ausdruck für die Energie

$$E_M = \frac{C_I}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (31)$$

mit der nuklearen magnetischen Kopplungskonstante C_I .

Die berechnete Auspaltung der gemessenen Rotationsübergänge $J = 3 \leftarrow 2$ und $J = 7 \leftarrow 6$ von HCN im Vibrationsgrundzustand durch die Wechselwirkung des elektrischen

Quadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten und des magnetischen Kernmomentes mit dem magnetischen Feld der rotierenden Elektronen ist in Kapitel 5.4.1 in den Abbildungen 17 und 21 eingezeichnet.

Auswahlregeln :

Zusätzlich zu den Auswahlregeln bei linearen Molekülen gilt bei ihren Spektren mit Hyperfeinstruktur : $\Delta F = 0, \pm 1$.

3.5 Radikale im elektronischen Zustand ${}^2\Pi$

Das Kation SO^+ besitzt ein ungepaartes Elektron, und damit verbunden sind ein ungesättigter Spin S und ein ungesättigter Bahndrehimpuls L , die mit dem Moleküldrehimpuls R koppeln

$$\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{S} + \mathbf{L}$$

und so den Gesamtdrehimpuls ohne Kernspin \mathbf{J} ergeben. Bei mehr als zwei Drehimpulsen ist die Reihenfolge, in der sie miteinander gekoppelt werden, nicht mehr eindeutig.

In welcher Reihenfolge die Drehimpulse miteinander koppeln, wurde von Hund [23] untersucht, resultierend in der Kategorisierung nach den Hundischen Kopplungsfällen (a) bis (e). Die Kopplungsfälle stehen in Analogie zu den Kopplungsfällen beim Atom : LS- und jj-Kopplung. Bei beiden Kopplungsschemata ist die Reihenfolge, in der die Drehimpulse koppeln, bestimmt durch die Stärken der unterschiedlichen Wechselwirkungen, die mit den Drehimpulsen verbunden sind. Eng verbunden mit den Kopplungsfällen bei Molekülen ist der elektronische Zustand, der durch :

$${}^{2S+1}|\Lambda|$$

klassifiziert wird. Hierbei steht $2S+1$ für die elektronische Spin-Multiplizität und $\Lambda \in \{0, 1, 2, \dots\}$, durch $\{\Sigma, \Pi, \Delta, \dots\}$ dargestellt, für die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse.

Die Hundischen Fälle stellen Idealfälle dar, die nur annähernd von den Molekülen realisiert werden.

Hundischer Fall (a) :

Er ist bestimmt durch die starke Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls L und dem Spin S .

Der Bahndrehimpulsvektor und mit ihm der Spin ist im Bild des nichtrotierenden Radikals an die Molekülachse gekoppelt, so daß zuerst Bahndrehimpuls und Spin miteinander koppeln und die Vektorsumme aus beiden mit dem Drehimpuls des gesamten Molekülgerüsts den Gesamtdrehimpuls ohne Kernspin ergeben. Die Operatoren \mathbf{L} und \mathbf{S} vertauschen aufgrund ihrer Wechselwirkung nicht mehr mit dem Gesamthamiltonoperator. Nur ihre Projektionen Λ , Σ und deren Summe $\Omega = \Lambda + \Sigma$ sind konstant und bilden gute Quantenzahlen. In Analogie zum Vibrationsdrehimpuls beim nichtrotierenden Molekül ist

auch hier das nichtrotierende Radikal hinsichtlich seiner Orientierung der Projektion des Bahndrehimpulses entlang der Molekülachse entartet.

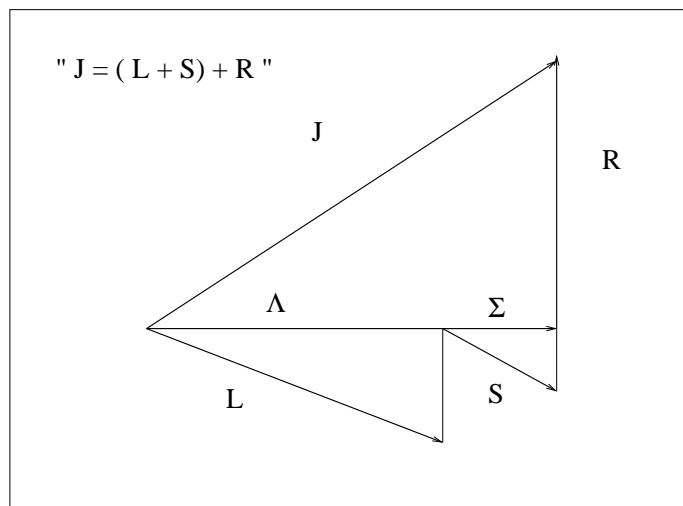


Abbildung 3: Kopplungsschema im Hundischen Fall (a)

Radikale mit grosser Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante A ($A=10.948421$ THz für SO^+ [24]) kommen dem Hundischen Fall (a) am nächsten. Ein typisches Spektrum eines $^2\Pi$ -Radikals mit grossem A spaltet in zwei Rotationsleitern mit $\Omega = \frac{1}{2}$ und $\Omega = \frac{3}{2}$ auf.

Hundscher Fall (b) :

Hier koppeln erst Bahndrehimpuls und der Drehimpuls des Molekülgerüsts gemäß:

$$\mathbf{N} = \mathbf{R} + \mathbf{L}.$$

Der Spin koppelt dann an den resultierenden Drehimpulsvektor zum Gesamtdrehimpuls :

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S}.$$

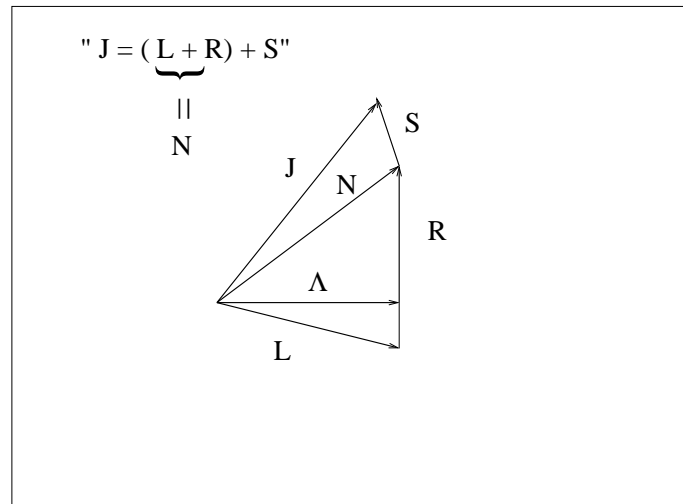


Abbildung 4: Kopplungsschema im Hundschen Fall (b)

Dieses Kopplungsverhalten wird am besten von Radikalen mit geringer Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante A , wie z.B. CH ($A=834.8185 \text{ GHz}$ [25]) oder mit gar keiner Spin-Bahn-Wechselwirkung, wie bei den meisten Σ -Radikalen mit Spinmultiplizität größer eins, erfüllt.

Auf die Kopplungsfälle (c) und (e) soll hier nicht näher eingegangen werden. Eine umfassende Beschreibung aller Kopplungsfälle findet sich in [26].

Im Hundschen Fall (d) koppelt der Bahndrehimpuls zusammen mit dem Spin an den Drehimpuls des Molekülgerüsts anstatt an die Rotationsachse wie im Hundschen Fall (a). Dieser Kopplungsfall ist hinsichtlich der Abweichungen vom Kopplungsfall (a) von besonderem Interesse.

Bislang beschreiben die Kopplungsfälle das Kopplungsverhalten ohne Rotation. Die Berücksichtigung der Rotation des Molekülgerüsts führt zu Abweichungen des Kopplungsverhaltens.

Die Rotation des Radikals verursacht durch die mitrotierenden Elektronen ein zylindersymmetrisches Magnetfeld um die Rotationsachse. Der Bahndrehimpuls wechselwirkt mit dem Magnetfeld und koppelt daher von der Molekülachse weg hin zur Rotationsachse. Genau wie beim Vibrationsdrehimpuls führt die Wechselwirkung mit der Rotation zur Aufhebung der Entartung bezüglich der Orientierung der Projektion des Bahndrehimpulses entlang der Molekülachse, wird mit Λ -Verdopplung bezeichnet und bewirkt eine Einflußnahme auf das Kopplungsverhalten. Je größer die Aufspaltung der Λ -Komponenten ($\Lambda = \pm 1$) ist, desto mehr koppelt der Bahndrehimpuls hin zur Rotationsachse. Der Bahndrehimpuls koppelt vom Hundschen Fall (a) in den Fall (d). Gleichbedeutend mit der Aufhebung der Entartung ist der Bruch der Symmetrie bezüglich der Parität .

Mit wachsender Rotationsquantenzahl J wird die Wechselwirkung zwischen Rotation und Bahndrehimpuls stärker bis diese mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung konkurriert. Der Spin koppelt dann ebenfalls von der Molekülachse ab und zur Rotationsachse hin, so daß er sich wie der Spin im Hundschen Fall (b) verhält.

Bei Molekülen, die im Hundschen Fall (a) beschrieben werden, führt das abweichende Verhalten dazu, daß im Hamiltonoperator Nebendiagonalelementen in den Quantenzahlen $\Omega = \frac{1}{2}$ und $\Omega = \frac{3}{2}$ berücksichtigt werden müssen.

Die SO^+ Spektren wurden sowohl mit einem Programm ausgewertet, das von einer Hundschen Fall (a) Basis [22] ausgeht, wie auch von einem Programm, dem eine Basis des Hundschen Fall (b) [17] zugrundeliegt. In beiden Fällen wurde folgender Hamiltonoperator zur Beschreibung der Rotation, der Feinstruktur, der Wechselwirkung des Spins mit dem Bahndrehimpuls und der Λ -Verdopplung eingesetzt :

$$\mathbf{H}_{Ges} = \mathbf{H}_{Rot} + \mathbf{H}_{Fein} + \mathbf{H}_{Spin-Rotation} + \mathbf{H}_{\Lambda}, \quad (32)$$

Die Darstellung der einzelnen Wechselwirkungsoperatoren unterscheiden sich in den Hundschen Fällen (a) und (b).

Im Hundschen Fall (b) bedingt die Vektorkopplung:

$$\mathbf{H}_{Rot} = B\mathbf{N}^2 \quad (33)$$

$$\mathbf{H}_{Fein} = A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (34)$$

$$\mathbf{H}_{Spin-Rotation} = \gamma\mathbf{N} \cdot \mathbf{S}. \quad (35)$$

Es ist dabei zu erwähnen, daß kein geschlossener Ausdruck für den Λ -Verdopplungsterm existiert, da dieser Effekt mathematisch durch eine Störung des elektronischen $^2\Pi$ -Zustandes durch energetisch über ihm liegende $^2\Sigma$ -Zustände behandelt wird. Die Energielücke zwischen diesen beiden elektronische Zuständen ist dabei ein Maß für die Aufspaltung der

beiden Λ -Komponenten. Die beiden Molekülparameter p , q , die dieses Verhalten repräsentieren sind in Hundschen Fall (a) und (b) definiert durch :

$$q = 2\sum_{\Sigma^- \text{-Zustände}} \frac{\langle \Pi | B \mathbf{L}_+ | \Sigma^\tau \rangle \langle \Pi | B \mathbf{L}_+ | \Sigma^\tau \rangle}{E^\Pi - E^\Sigma} \quad (36)$$

$$p = 2\sum_{\Sigma^- \text{-Zustände}} (-1)^\tau \frac{\langle \Pi | A_{SB} \mathbf{L}_+ | \Sigma^\tau \rangle \langle \Pi | A_{SB} \mathbf{L}_+ | \Sigma^\tau \rangle}{E^\Pi - E^\Sigma}, \quad (37)$$

mit $\tau = \pm 1$, je nachdem, ob der störende Zustand ein ${}^2\Sigma^+$ - oder ${}^2\Sigma^-$ -Zustand ist.

Die Reihenfolge der Vektorkopplungen führt beim Hundschen Fall (a) zu den übrigen Operatorarstellungen:

$$\mathbf{H}_{Rot} = B(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 \quad (38)$$

$$\mathbf{H}_{Fein} = A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = A\Sigma\Lambda \quad (39)$$

$$\mathbf{H}_{Spin-Rotation} = \gamma(\mathbf{J} - \mathbf{L}) \cdot \mathbf{S}. \quad (40)$$

Auswahlregeln :

Bei Rotationsübergängen von Molekülen, die im Hundschen Fall (a) beschrieben werden, gilt für elektrische Dipolübergänge

$$\Delta J = +1 \text{ und } \Delta \Omega = 0.$$

Wegen der hohen Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante von SO^+ konnten keine magnetischen Dipolübergänge mit

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ und } \Delta \Omega = \pm 1$$

beobachtet werden. Für ein Molekül, das im Hundschen Fall (b) beschrieben wird, lauten die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung bei reinen Rotationsübergängen

$$\Delta N = +1 \text{ und } \Delta J = +1.$$

3.6 Linienintensitäten

Die Linienintensität eines Überganges setzt sich aus zwei Faktoren zusammen:

- die thermischen Besetzung der beteiligten Niveaus und
- die Einstein-Koeffizienten des Überganges.

Die thermische Besetzung ergibt sich nach dem Boltzmanngesetz:

$$\frac{N_1}{N_2} = (2J + 1) e^{-\frac{E_{Rot}}{kT}}$$

oder bezogen auf die Gesamtzahl N der Moleküle :

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{Z}(2J + 1)e^{-\frac{E_{Rot}(J)}{kT}},$$

mit $Z = \sum_J (2J + 1)e^{-\frac{E_{Rot}(J)}{kT}}$ der Zustandssumme. Übergänge finden zwischen Energieniveaus statt. Daher ist auch die Besetzungsdifferenz zweier Niveaus von Interesse:

$$N_1 - N_2 = N_1(1 - e^{-\hbar\omega_{1,2}}), \quad \text{mit} \quad \omega_{1,2} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}. \quad (41)$$

Die Einstein Koeffizienten geben die Übergangsraten für induzierte Absorption $B_{2\leftarrow 1}$, induzierte Emission $B_{2\rightarrow 1}$ und spontane Emission $A_{2\rightarrow 1}$ zwischen zwei Energieniveaus 1 und 2 wieder. Spontane Emissionsakte lassen sich durch Wechselwirkung eines physikalischen System mit dem Vakuum erklären und treten deswegen erst bei höheren Energie als den Rotationsenergien eines Moleküls auf¹. Durch zeitabhängige Störungstheorie bestimmten Pauling und Wilson [27] die Einstein Koeffizienten zu:

$$B_{2\leftarrow 1} = B_{2\rightarrow 1} = B_{12} = \frac{2\pi}{3\hbar} |\langle 1|\mu|2 \rangle|^2 \quad (42)$$

$$A_{2\rightarrow 1} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3\hbar c^3} |\langle 1|\mu|2 \rangle|^2. \quad (43)$$

Nach dem Lambert-Beer-Gesetz gilt für die Intensität einer Strahlung beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (44)$$

Der Absorptionskoeffizient definiert als [28] :

$$\alpha = -\frac{1}{I_0} \frac{\Delta I}{\Delta x} \quad (45)$$

ergibt sich aus den beiden Faktoren zu:

$$\alpha = N_1(1 - e^{-\hbar\omega_{1,2}})B_{12}\hbar\omega_{1,2}. \quad (46)$$

Weiterhin kann der Peakabsorptionskoeffizient definiert werden als Absorptionskoeffizient der Linienmitte. Dieser wird unter Ausnutzung des Ausdruckes für den Einstein B-Koeffizient zu :

$$\alpha_{max} = \frac{4\pi N_1}{3\hbar c \Delta\nu} \nu(1 - e^{-\hbar\omega_{1,2}}) |\langle 1|\mu|2 \rangle|^2. \quad (47)$$

Bei dieser Definition des Absorptionskoeffizienten werden Relaxationsprozesse und Besetzungsänderung bei leistungsstarker Strahlung vernachlässigt, die in der Sättigungsspektroskopie eine wichtige Rolle spielen und im Kapitel 5.3 beschrieben werden.

¹Bei den Beobachtungen von Molekülen im Weltraum dagegen darf spontane Emission nicht vernachlässigt werden, da sie zwar als Einzelereignis wenig wahrscheinlich ist, aber durch die große Anzahl an Molekülen entlang des Sehstrahls einen großen und manchmal den einzigen Beitrag liefert.

4 Rotationspektren von Carbon-Monosulfid CS

4.1 Einführung

Trotz seiner abgeschlossenen Elektronenschale im elektronischen Grundzustand $^1\Sigma$ verhält sich CS chemisch instabil und ist damit ein Vertreter der instabilen Nichtradikale. Daß zur Definition eines Radikals nicht unbedingt die Lebensdauer herangezogen werden kann, bestätigt sich an diesem Beispiel und an den stabilen Radikalen O_2 ($^3\Sigma_g^-$) und NO ($^2\Pi$). Die hohe Reaktivität von CS bedingt auch, daß CS nur in einer Entladung von z. B. CS_2 in situ beobachtet werden kann. Die Erstentdeckung eines Rotationsübergangs gelang Bird und Mockler 1953 [29]. Sie beobachteten den Rotationsübergang $J = 1 \leftarrow 0$ von $^{12}C^{32}S$ und $^{12}C^{34}S$. Zwei Jahre später beobachteten dieselben Autoren [30] den Übergang $J = 1 \leftarrow 0$ von $^{12}C^{32}S$ im ersten angeregten Vibrationszustand. Zudem konnte die Hyperfeinstruktur des Übergangs $J = 1 \leftarrow 0$ von $^{12}C^{33}S$ aufgelöst und damit die Hyperfeinstrukturkonstante $eQq(^{33}S) = 12.835(26)$ MHz bestimmt werden.

Das Dipolmoment von CS im Vibrationsgrundzustand und im ersten angeregten Vibrationszustand wurde durch Winnewisser und Cook [31] gemessen. Durch die Aufspaltung des Übergangs $J = 1 \leftarrow 0$ in drei Starkkomponenten in einem angelegten elektrischen Feld konnte das Dipolmoment im Grundzustand zu $\mu_D = 1.958(05)$ D und im ersten angeregten Vibrationszustand zu $\mu_D = 1.936(10)$ D bestimmt werden. Wegen des hohen Dipolmomentes, der für zweiatomige Moleküle niedrigen Streckschwingungsenergie ($\omega = 1285.08 \text{ cm}^{-1}$ [30]) und der Tatsache, daß CS in der Entladung beobachtet wird, ist es möglich, auch Rotationsübergänge in hoch angeregten Vibrationszuständen zu messen. Bogey et al. [32] haben die Rotationsübergänge der Isotopomere $^{12}C^{32}S$, $^{12}C^{33}S$ und $^{12}C^{34}S$ bis zu einer Frequenz von 540 GHz untersucht. In der Analyse der Daten wurden masseninvariante Dunham-Koeffizienten eingesetzt, die auch zur Interpretation der Rotationslinien, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, herangezogen werden. In einer früheren Arbeit von Bogey et al. [33] wurden die Ergebnisse der Messungen an den seltenen Isotopomeren $^{13}C^{34}S$ und $^{12}C^{36}S$ in natürlicher Häufigkeit vorgestellt.

4.2 Astrophysikalischer Hintergrund

Zur Beschreibung von Sternentstehungsgebieten werden verschiedene physikalische Parameter wie z. B. Masse, Temperatur, Dichte und Magnetfeldstärke benötigt. Wegen des hohen Dipolmoment und damit verknüpft wegen des hohen Einstein A-Koeffizienten wird CS als Sonde für hohe Dichten im interstellaren Medium eingesetzt. Außerdem liegen aufgrund der im Vergleich zu CO kleinen Rotationskonstante $B \approx 44$ GHz mehrere Übergänge

in einem Frequenzfenster und liefern so mehr Information zur Bestimmung der Dichte. Vibrationsangeregte Rotationsübergänge von Carbon-Monosulfid werden beobachtet, um Anregungsmechanismen in molekularen Wolken zu unterscheiden [4]. Mit Hilfe der Beobachtung der Rotationsübergänge $J = 2 - 1$, $3 - 2$ und $5 - 4$ im angeregten Vibrationszustand $v = 1$, der 1830 K über dem Grundzustand liegt, konnten Hauschildt et al. die Frage klären, ob der Anregungsmechanismus auf Kollision oder auf Infra-Rot Pumpprozesse zurückzuführen ist.

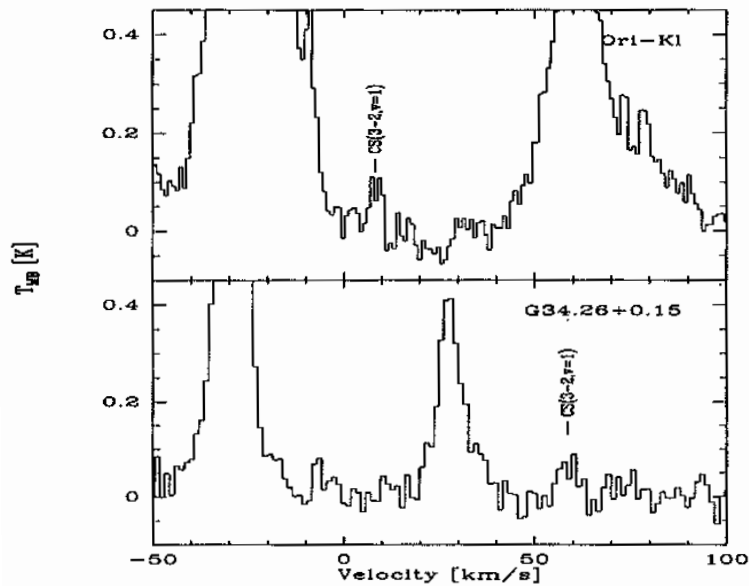


Abbildung 5: CS Spektrum ($J = 3 - 2$, $v = 1$) beobachtet von Schilke et al. [4] in Richtung G34.26 + 0.15 und Orion-KL. Quelle: Schilke et al. [4].

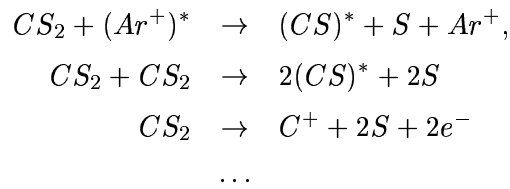
Zusätzlich kann anhand der Intensitätsverhältnisse von Rotationsübergängen von Hauptisotopomer $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ zu den übrigen Isotopomeren auf das Häufigkeitsverhältnis der Isotope geschlossen werden. Im Fall von $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ konnte das relative Häufigkeitsverhältnis von $^{32}\text{S}/^{36}\text{S} = 115 \pm 17$ [34] in Richtung acht galaktischer, molekularer heißen Zentren von Sternentstehungsgebieten bestimmt werden. Verglichen mit dem solaren relativen Häufigkeitsverhältnis von $^{32}\text{S}/^{36}\text{S} = 200$ kann daraus geschlossen werden, daß ^{36}S -Kerne anders als die anderen stabilen Schwefel-Kerne dort nur durch s-Nukleosynthese entstehen.

4.3 Messungen und Ergebnisse

Wie oben erwähnt, kann Carbon Monosulfid nur in einer Entladung beobachtet werden. Zu diesem Zweck wurden $5 \mu\text{bar CS}_2$ mit $80 \mu\text{bar Argon}$ als Buffergas in einer Gleich-

stromentladung produziert. Der optimale Entladungsstrom war 335 mA, wobei die Entladung hellgrau leuchtete.

Neben den Rotationsübergängen des Hauptisotopomers $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ konnten auch jene der Isotopomere $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ und $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ in natürlicher Häufigkeit und in hoch angeregten Vibrationszuständen bis zu $v = 16$ beobachtet werden. Durch die von außen zugeführte elektrische Energie ist die Anzahl an chemischen Reaktionen und Stoßprozeßreaktionen sehr umfangreich. Daher können Beobachtungen von Rotationsübergängen in hoch angeregten Vibrationszuständen nicht nur auf einen Anregungsprozeß zurückgeführt werden. Wenn man bedenkt, daß die Temperatur in einem solchen Plasma ca. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt und man unter diesen Bedingungen energetische Anregungen² bis zu 6000 cm^{-1} beobachten kann, kommt die thermische Anregung als Hauptanregungsmechanismus für CS mit einer Streckschwingungsenergie von $\omega = 1285.08\text{ cm}^{-1}$ [30] und einer beobachteten Vibrationsanregungsstufe von $v = 16$ nicht in Frage. Stoßprozeße mit Ionen des Buffergases oder unter den Molekülen des Vorläufers sind wahrscheinlicher als Ursache für die hohe Anregung verantwortlich zu machen. Dabei existieren viele mögliche Reaktionskanäle, wie z.B :



Der hochgestellte Stern zeigt an, daß die entsprechende chemische Komponente der Reaktion energetisch angeregt ist. Der frei werdende Schwefel geht kurze Kettenverbindungen ein - die Grundmodifikation des Schwefels ist S_8 - oder verbindet sich mit Kohlenstoff zu großen Molekülen unterschiedlichster Struktur. Diese Produkte sind als gelber Niederschlag an den Zellwänden beobachtbar. In den folgenden Tabellen werden die gemessenen Übergangsfrequenzen für CS und der Isotopomere aufgelistet.

²Abschätzung aus CO Messungen [35].

Tabelle 1: Gemessene Rotationsübergänge von den Isotopomeren $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ und $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$.

J'	J''	ν	ν [MHz]	o-c [kHz]	ν [MHz]	o-c [kHz]	ν [MHz]	o-c [kHz]
			$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$		$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$		$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$	
6	5	16	259 699.481(500)	27	-	-	-	-
6	5	15	261 850.009(100)	53	-	-	-	-
6	5	14	263 998.128(100)	01	-	-	-	-
6	5	13	266 144.209(80)	08	-	-	-	-
6	5	12	268 288.335(80)	03	-	-	-	-
6	5	11	270 430.679(50)	13	-	-	-	-
6	5	10	272 571.398(80)	07	-	-	-	-
6	5	9	274 710.590(50)	19	-	-	-	-
6	5	8	276 848.413(50)	11	-	-	-	-
6	5	7	278 984.961(50)	08	-	-	-	-
6	5	6	281 120.322(30)	20	-	-	-	-
6	5	5	283 254.857(200) ^a	30	-	-	-	-
6	5	4	285 388.071(200) ^a	260	280 889.065(80)	20	-	-
6	5	3	287 520.206(150) ^a	71	282 970.285(200)	26	-	-
6	5	2	289 651.693(80) ^a	99	285 050.631(200) ^a	07	-	-
6	5	1	291 782.294(80) ^a	42	287 130.314(120) ^a	70	-	-
6	5	0	293 912.244(80) ^a	81	289 209.230(80) ^a	102	285 021.055(50)	53
7	6	16	302 967.825(100)	76	-	-	-	-
7	6	15	305 476.670(80)	23	-	-	-	-
7	6	14	307 982.930(50)	44	-	-	-	-
7	6	13	310 486.660(50)	12	-	-	-	-
7	6	12	312 988.180(50)	19	-	-	-	-
7	6	11	315 487.600(50)	44	-	-	-	-
7	6	10	317 985.120(50)	53	-	-	-	-
7	6	9	320 895.895(50)	42	-	-	-	-
7	6	8	322 975.020(50)	55	317 965.795(200)	111	-	-
7	6	7	325 467.675(50)	42	320 398.750(200)	04	-	-
7	6	6	-	-	322 830.205(200)	50	-	-
7	6	5	-	-	325 260.475(100)	63	-	-
7	6	4	-	-	327 698.645(80)	42	-	-
7	6	1	340 398.080(200) ^a	74	-	-	-	-
7	6	0	342 883.600(200) ^a	85	-	-	-	-

^a Messungen von Bogey et al. [32].

Tabelle 2: Fortsetzung Tabelle 1

J'	J''	v	ν [MHz]	o-c [kHz]	ν [MHz]	o-c [kHz]	ν [MHz]	o-c [kHz]
			$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$			$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$		
						$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$		
12	11	3	574 831.822(20)	14	-	-	-	-
12	11	2	579 094.972(20)	13	569 899.705(20)	31	-	-
12	11	1	583 356.495(20)	07	574 059.122(30)	33	-	-
12	11	0	587 616.485(20)	19	578 217.069(20)	28	-	-
13	12	5	613 439.475(30)	51	603 811.950(30)	169	-	-
13	12	4	618 061.868(30)	26	608 323.260(20)	117	-	-
13	12	3	622 682.230(30)	15	612 832.820(20)	180	-	-
13	12	2	627 300.695(30)	04	617 340.853(20)	60	-	-
13	12	1	631 917.410(30)	05	621 846.900(20)	19	-	-
13	12	0	636 532.460(30)	16	626 351.384(20)	03	617 285.160(100)	90
14	13	5	660 566.170(100)	15	650 199.950(200)	86	-	-
14	13	4	665 544.240(50)	15	655 058.665(200)	79	-	-
14	13	3	670 520.100(50)	13	659 915.400(200)	223	-	-
14	13	2	-	-	664 769.770(50)	20	-	-
14	13	1	-	-	669 622.570(50)	04	-	-
14	13	0	-	-	-	-	664 711.580(80)	14
19	18	5	895 977.415(50)	41	-	-	-	-
19	18	4	902 733.975(50)	10	-	-	-	-
19	18	3	909 487.545(30)	13	895 111.105(60)	102	-	-
19	18	2	916 238.255(50)	36	901 700.160(30)	10	-	-
19	18	1	922 986.485(30)	40	908 286.590(30)	22	-	-
19	18	0	929 732.125(80)	41	914 870.705(50)	01	901 636.275(60)	21
20	19	9	914 521.540(100)	18	900 416.885(50)	84	-	-
20	19	8	921 649.450(50)	04	-	-	-	-
20	19	7	928 773.030(80)	15	-	-	-	-
20	19	6	935 892.530(50)	11	921 275.095(500)	72	-	-
20	19	5	943 008.345(50)	02	928 220.365(100)	48	-	-
20	19	4	950 120.740(80)	38	935 162.085(80)	58	-	-
20	19	3	957 229.885(50)	13	942 100.855(50)	37	-	-
20	19	2	964 336.105(80)	20	949 036.760(50)	24	-	-
20	19	1	971 439.540(50)	08	955 970.050(80)	29	-	-
20	19	0	-	-	962 900.785(50)	06	948 973.240(80)	20

Tabelle 3: Fortsetzung Tabelle 2

J'	J''	v	ν [MHz]	o-c [kHz]	ν [MHz]	o-c [kHz]	ν [MHz]	o-c [kHz]
			$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$		$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$		$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$	
20	19	0	-	-	962 900.785(50)	06	948 973.240(80)	20
21	20	10	952 618.536(50)	15	-	-	-	-
21	20	9	960 108.075(100)	39	-	-	-	-
21	20	7	975 072.460(80)	39	959 908.255(500)	231	-	-
21	20	6	982 548.215(80)	22	967 204.510(200)	128	-	-
21	20	4	-	-	981 786.075(100)	20	-	-
21	20	3	1 004 952.895(80)	40	989 071.790(500)	120	-	-
21	20	2	1 012 414.650(50)	15	996 354.750(50)	14	-	-
21	20	1	1 019 873.435(80)	09	1 003 634.835(50)	09	-	-
21	20	0	-	-	1 010 912.265(50)	17	996 292.305(50)	77
22	21	9	1 005 674.075(150)	09	-	-	-	-
22	21	8	1 013 515.275(100)	20	-	-	-	-
22	21	7	1 021 351.625(80)	21	-	-	-	-
22	21	6	1 029 183.570(80)	62	1 013 113.935(200)	29	-	-
22	21	5	1 037 011.375(100)	69	-	-	-	-
22	21	4	1 044 835.375(50)	65	-	-	-	-
22	21	3	1 052 655.795(50)	05	1 036 023.355(100)	10	-	-
22	21	2	1 060 473.065(80)	31	1 043 653.215(50)	08	-	-
22	21	1	1 068 287.100(50)	138	-	-	1 036 133.250(500)	254
22	21	0	1 076 098.525(200)	98	1 058 904.175(50)	182	1 043 592.255(500)	57
23	22	8	1 059 416.690(500)	160	-	-	-	-
23	22	6	1 075 797.800(500)	266	-	-	-	-

Tabelle 4: Gemessene Übergangsfrequenzen der Isotopomere $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ und $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$

J'	J''	v	ν [MHz]	o-c [kHz]	ν [MHz]	o-c [kHz]
			$^{13}\text{C}^{32}\text{S}$		$^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	
6	5	2	273 548.395(50)	01	270 847.890(500)	22
6	5	1	275 502.230(30)	13	-	-
6	5	0	277 455.405(30)	23	-	-
7	6	3	316 846.320(50)	110	-	-
7	6	2	319 126.740(50)	20	-	-
7	6	1	321 406.250(50)	10	-	-
7	6	0	323 684.995(30)	09	-	-
13	12	3	588 205.592(100)	41	-	-
13	12	2	-	-	582 471.950(100)	149
13	12	2	592 440.510(100)	267	-	-
13	12	1	-	-	586 598.370(100)	135
13	12	1	596 674.330(100)	30	-	-
13	12	0	-	-	590 723.060(30)	96
13	12	0	600 906.480(30)	05	-	-
14	13	3	633 397.980(200)	79	-	-
14	13	2	637 958.925(200)	120	-	-
14	13	1	-	-	631 669.140(200)	150
14	13	1	642 518.455(200)	75	-	-
14	13	0	-	-	636 111.130(30)	72
14	13	0	647 076.150(50)	42	-	-
20	19	3	904 269.965(60)	87	-	-
20	19	2	910 786.485(100)	82	-	-
20	19	1	917 300.390(60)	73	901 820.760(80)	128
20	19	0	923 812.235(50)	58	908 167.305(50)	32
21	20	5	935 666.850(200)	30	-	-
21	20	3	949 360.015(200)	209	-	-
21	20	1	963 042.375(80)	84	946 793.430(500)	200
21	20	0	969 879.720(200)	66	953 456.985(80)	117
22	21	5	980 086.750(500)	151	-	-
22	21	1	-	-	991 747.875(100)	51
22	21	0	1 015 929.415(50)	23	-	-
23	22	5	1 024 487.455(500)	274	-	-
23	22	4	1 031 987.950(200)	388	-	-
23	22	3	1 039 485.365(200)	341	-	-
23	22	2	1 046 979.895(500)	167	-	-
23	22	1	1 054 471.425(100)	187	1 036 684.350(900)	151
23	22	0	1 061 960.275(500)	268	1 043 983.155(200)	200

Tabelle 5: Gemessene Übergangsfrequenzen der Isotopomere $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ und $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$

J'	J''	v	ν [MHz]	o-c [kHz]	ν [MHz]	o-c [kHz]
6	5	1	289 382.425(30)	58	-	-
6	5	0	291 485.935(30)	83	275 028.795(300)	07
7	6	0	-	-	320 854.215(500)	48
12	11	0	582 767.500(70)	94	-	-
13	12	0	631 280360(120)	12	595 653.140(100)	61
14	13	0	-	-	641 419.630(140)	128
19	18	2	908 738.935(70)	68	-	-
19	18	1	915 403.465(50)	32	-	-
19	18	0	922 065.565(30)	44	-	-
20	19	2	956 444.090(100)	73	-	-
20	19	1	963 459.465(100)	25	-	-
20	19	0	970 472.470(50)	22	915 741.380(80)	08
21	20	2	1 004 130.300(50)	61	-	-
21	20	1	1 011 496.695(80)	39	-	-
21	20	0	1 018 860.405(50)	20	-	-
22	21	2	1 051 796.315(200)	300	-	-
22	21	1	1 059 514.030(100)	11	-	-
22	21	0	1 067 228.500(80)	296	-	-

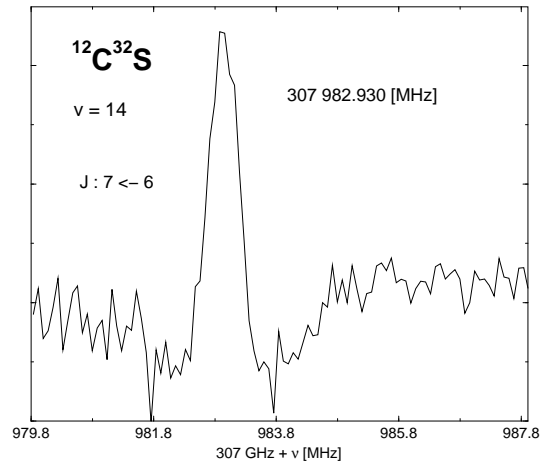


Abbildung 6: Rotationsübergang $J = 7 \leftarrow 6$ vom Hauptisotopomer $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ im Vibrationszustand $\nu = 14$.

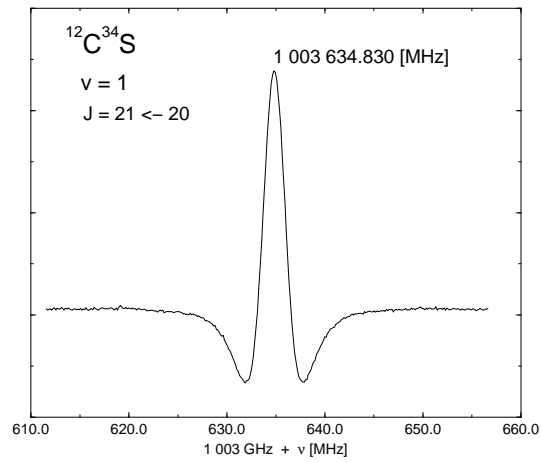


Abbildung 7: Rotationsübergang $J = 21 \leftarrow 20$ vom Isotopomer $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ im Vibrationszustand $\nu = 1$ in natürlicher Häufigkeit.

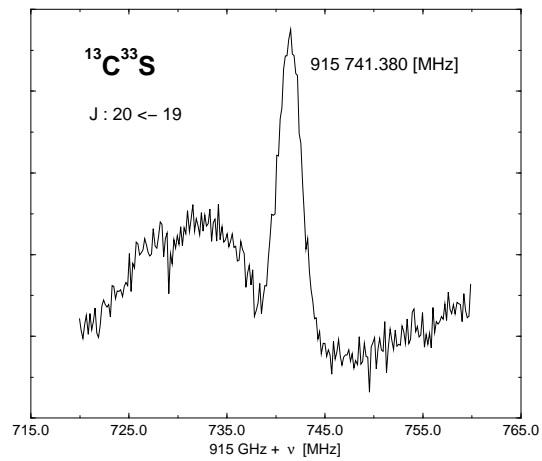


Abbildung 8: Rotationsübergang $J = 20 \leftarrow 19$ vom Isotopomer $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ im Vibrationsgrundzustand in natürlicher Häufigkeit.

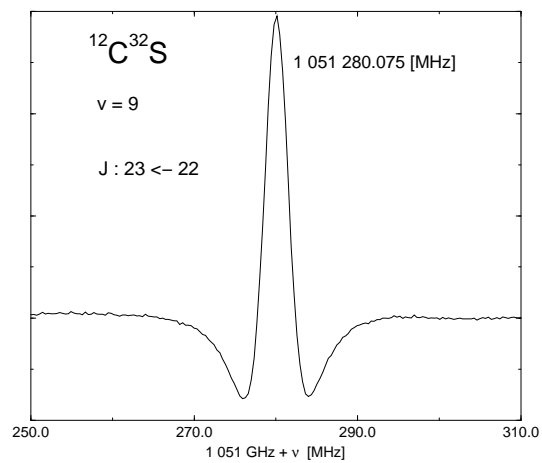


Abbildung 9: Rotationsübergang $J = 23 \leftarrow 22$ vom Hauptisotopomer $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ im Vibrationszustand $\nu=9$.

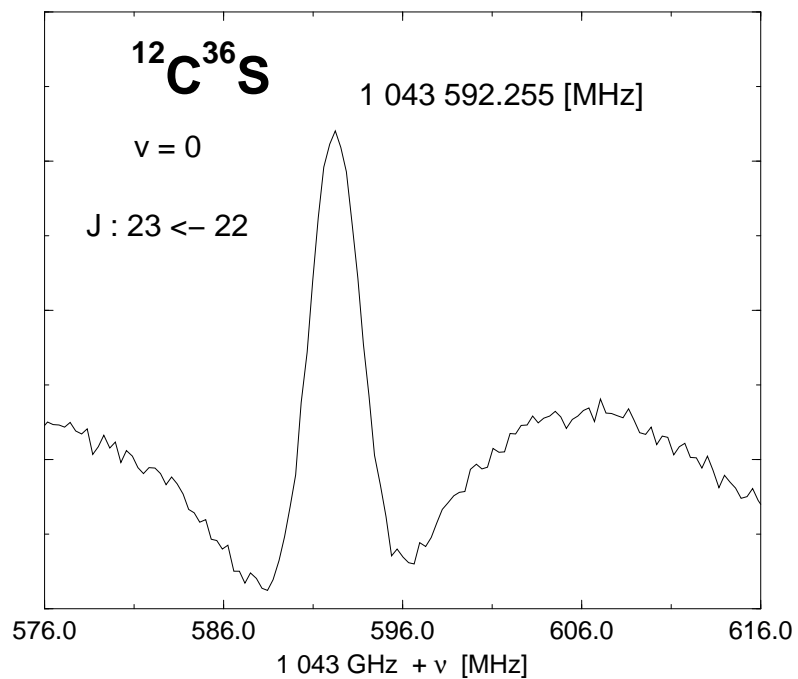


Abbildung 10: Rotationsübergang $J = 23 \leftarrow 22$ vom Isotopomer $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ im Vibrationsgrundzustand in natürlicher Häufigkeit. Die isotopische Häufigkeit von ^{36}S beträgt 0.02 %. Die Messungen demonstrieren die hohe Nachweisempfindlichkeit des Kölner BWO-Terahertz-Spektrometers.

Tabelle 6: Isotopisch invariante Parameter von CS.

Parameter	Diese Arbeit	Bogey et al. [32]	Unit
U_{01}^e	214502.750(18)	214502.646(19)	MHz amu
U_{02}^e	-3.0597(20)	-3.0496 ^a	MHz amu ²
U_{11}^e	-4572.945(46)	-4572.712(54)	MHz amu ^{3/2}
U_{21}^e	-2.126(45)	-2.314(42)	MHz amu ²
U_{12}^e	-0.0046(22)	-0.009 ^b	MHz amu ^{5/2}
U_{22}^e	-0.00145(46)	-	MHz amu ³
U_{31}^e	-0.138(21)	-0.067(11)	MHz amu ^{5/2}
U_{41}^e	-0.0113(44)	-0.02330(92)	MHz amu ³
Δ_{01}^C	-2.5055(53)	-2.586(25)	
Δ_{01}^S	-2.342(14)	-2.525(64)	

^a Berechnet mit $U_{02}^e = -4\frac{U_{01}^3}{U_{10}^2}$, (Bogey et al.[32])

^b Berechnet mit $U_{12}^e = (192U_{20}U_{01}^3 + U_{11}^2U_{10}^2 + 120U_{11}U_{10}U_{01}^2)/6U_{10}^3$,
(Bogey et al. [32])

Die isotopisch invarianten Parameter wurden mit dem Programm "zwat-sigma8.exe" von A. Saleck [36] an die gemessenen Rotationsübergänge angepaßt.

Die Auswertung der gemessenen Rotationsübergänge zeigt, daß die isotopisch invarianten Parameter in guter Übereinstimmung mit denen aus den Arbeiten von Bogey et al. [32] [33] stehen. Obwohl die Beobachtungen der Rotationsübergänge von CS in den doppelt so hohen Frequenzbereich - der höchste gemessene Übergang lag bei 1 075 GHz - erweitert wurden, musste zu dem Konstantensatz von Bogey et al. lediglich U_{22} zugefügt werden, um das komplette Spektrum simulieren zu können. Der Molekülparameter, der dem isotopisch invarianten Parameter entspricht, ist der Korrekturparameter δ zweiter Ordnung zur Zentrifugalverzerrungskonstante D_e in Gleichung (3) aufgrund des Einflusses der Vibration auf die Rotation. Weiterhin fällt in Tabelle 6 auf, daß zwar die Vibrationskorrekturparameter der Zentrifugalverzerrungsparameter U_{31} und U_{41} bestimmbar sind, nicht aber die Zentrifugalverzerrungsparameter $U_{30} \propto H_e$ und $U_{40} \propto L_e$. Das läßt sich nur durch numerische Effekte erklären und nicht auf physikalische Effekte zurückführen.

Da Sauerstoff und Schwefel in einer Hauptgruppe stehen, sollten Carbon-Monosulfid und Kohlenmonoxid ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. Ein Vergleich der Dipolmomente zeigt aber drastische Unterschiede :

$$\mu_{CS} = 2.99 \quad D \quad \& \quad \mu_{CO} = 0.1 \quad D,$$

Dies ist damit zu erklären, daß CO Dreifach-Bindungen und CS Doppelbindungen aufweist.

Das Verhalten steht in Einklang mit der Faustformel, daß die Tendenz zu Mehrfachbindungen in einer Hauptgruppe mit der Periode abnimmt. Gleichbedeutend zu dem höheren Dipolmoment von CS ist auch der ionischere Bindungscharakter im Vergleich zu CO. Dies ist auch der Grund dafür, daß CO stabil bei Raumtemperatur ist und CS über eine kurze Lebensdauer verfügt, da es aufgrund der dipolaren Bindung zur Polymerisierung tendiert und somit in der Gasphase nur während der Entladung beobachtbar ist.

Eine Überprüfung der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung bei CS lässt sich an der Forderung $B^\sigma \mu_\sigma = konst$ durchführen. Wie oben erwähnt ist diese Forderung gleichbedeutend mit der Invarianz des Bindungsabstandes unter Isotopenaustausch. Der Bindungsabstand in Ångstrom ist dabei gegeben durch :

$$r_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 B\mu}} \quad [J^{\frac{1}{2}} s^{\frac{3}{2}} amu^{-1}] = \sqrt{\frac{5.055 \times 10^5}{B\mu}} \quad [\text{Ångstrom}] \quad (48)$$

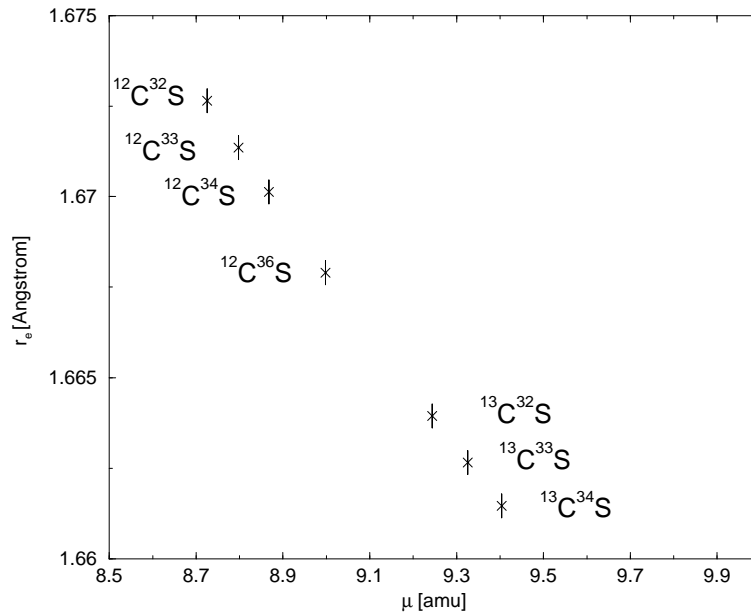


Abbildung 11: Gleichgewichtsabstand r_e in Ångstrom gegen die reduzierte Masse μ in [amu].

Die mittleren Gleichgewichtsabstände der einzelnen Isotopomere liegen nicht auf einer horizontalen Geraden, wie es die Born-Oppenheimer Näherung fordern würde. Statt dessen liegen sie auf einer Geraden mit negativen Steigung.

5 Rotationsspektren von HCN

5.1 Bisherige Messungen

Seit der Erstentdeckung des Rotationsübergangs $J = 1 \leftarrow 0$ im Jahre 1949 von Gordy et al. [40], [41] diente HCN häufig als Forschungsobjekt im mm-, submm-Bereich. Als dreiatomiges Molekül im elektronischen Grundzustand $^1\Sigma$ zeigt HCN ein einfaches Rotationsspektrum, bestehend aus R-Zweig Übergängen $\Delta J = 1$ im Vibrationsgrundzustand und in den angeregten Vibrationszuständen, in denen auch zusätzlich Q-Zweig Übergänge $\Delta J = 0$ bei den direkt ℓ -Typ Übergängen beobachtbar sind. Jeder Rotationsübergang weist aufgrund des Kernspins $I(^{14}\text{N})=1$ des Stickstoffkerns auch eine Hyperfeinstruktur auf, die für die Übergänge $J = 1 \leftarrow 0$ und $J = 2 \leftarrow 1$ mit Maser Beam Techniken [42] aufgelöst wurden. Einen Überblick über alle Messungen von HCN bis ins Jahr 1974 wird in der Veröffentlichung von Maki [43] gegeben. Ebenstein und Muentzer [44] haben mit Hilfe eines Molekular-Strahl- Spektrometers die Hyperfeinstrukturkonstanten eQq , C_N und C_H für HCN im Vibrationsgrundzustand und im ersten angeregten Vibrationszustand des Rotationsniveaus $J = 1$ bestimmen können. Das Rotationsspektrum aller Isotopomere außer dem Hauptisotopomer bis 300 GHz war Gegenstand der Untersuchung von Preußner et al. [45]. Ein astrophysikalisch interessanter Aspekt bei den Untersuchungen an HCN ist das Coriolis Resonanz System ($\{0,4^0,0\}$ & $\{1,1^1,0\}$), bei dem von Schilke et al. [8] Rotationsübergänge mit Maser-Aktivität in der Hülle vom Kohlenstoffstern IRC +10216 beobachtet wurde. Im mm- Bereich wurde das Resonanz System von De Lucia und Helming [46] untersucht, während die Infrarotübergänge von Maki et al. [47] beobachtet wurden. Maiwald et al. [48] haben durch Vervielfachung von BWO Strahlung Rotationsübergänge bis 1.5 THz detektiert und mit Hilfe des Kölner Seitenband Spektrometers die Daten über die Rotationsübergänge von HCN und H^{13}CN im Grundzustand bis 1.9 THz erweitert. Die Molekülparameter in allen oben genannten Veröffentlichungen waren die Grundlage für Vorhersagen und Fits der Daten, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurden. Zu diesen Daten gehören :

- Sub - Doppler Messungen von HCN im Vibrationsgrundzustand und in den angeregten Vibrationszuständen $v_2 = 1,2$
- Sub - Doppler Messungen der Rotationsübergänge von DCN, H^{13}CN und HC^{15}N im Vibrationsgrundzustand
- Doppler Messungen der Rotationsübergänge von HCN in der angeregten Knickschwingung $v_2 = 3$

- Doppler Messungen der Rotationsübergänge von H^{13}CN und HC^{15}N in den angeregten Knickschwingungen $v_2 = 1$ und 2
- Doppler Messungen der Rotationsübergänge von HCN in der angeregten Streck-schwingung $v_1 = 1$ und des Coriolis Resonanzsystems $\{0,4^0,0\}$ & $\{1,1^1,0\}$

Einen Überblick über alle Vibrationsniveaus des Hauptisotopomers, in denen Rotationsübergänge im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden (durchgezogene Linien) wird im Energietermschema in Abbildung 12 gegeben. Der Vollständigkeit halber sind auch Vibrationsniveaus mit eingezeichnet, die im selben Ausschnitt der Energie liegen, aber in denen keine Rotationsübergänge im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden (gestrichelte Linien).

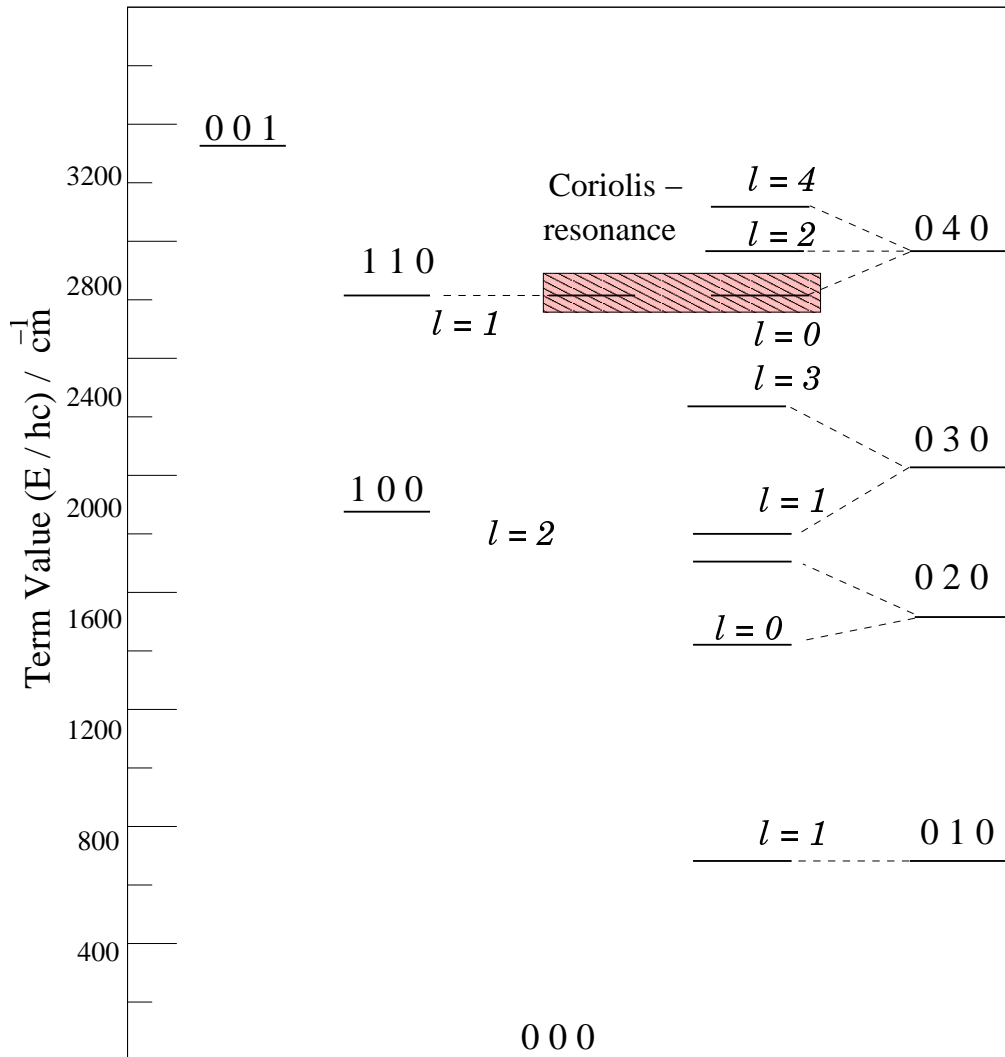


Abbildung 12: Energietermschema von HCN mit allen Vibrationsniveaus in denen Rotationsübergänge gemessen wurden (durchgezogene Linien) inklusive des Coriolis-Resonanzsystems mit $\{1, 1^l, 0\}$ & $\{0, 4^0, 0\}$. Die Zahlenwerte, die in diesem Diagramm verwendet wurden, stammen aus der Veröffentlichung von Maki et al. [47].

5.2 Sub - Doppler Messungen von HCN

HCN weist neben der Rotationsstruktur noch eine Hyperfeinstruktur auf. Wegen des elektronischen Grundzustand $^1\Sigma$ existiert keine Feinstruktur. Den Hauptbeitrag zur Hyperfeinstruktur bei HCN und DCN liefert die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment, hervorgerufen durch die Abweichung der Ladungsverteilung im ^{14}N - Kern von der einer homogenen Sphäre, und dem elektrischen Feldgradient erzeugt durch die Elektronen, die ein elektrisches Feld am Kernort erzeugen. Die theoretischen Grundlagen und die zur Beschreibung notwendigen Molekülparameter werden im Kapitel 3.4 behandelt.

Bei den Messungen von HCN im Vibrationsgrundzustand und in den angeregten Knickschwingungsmoden mit $v_2 = 1, 2$, sowie bei den Isotopomeren DCN, H^{13}CN und HC^{15}N wurde das Lamb-Dip-Meßverfahren eingesetzt, um damit eine höhere Auflösung als die durch die Doppler-Breite limitierte Auflösung zu erreichen und wird im folgenden beschrieben.

5.3 Lamb-Dip-Meßverfahren

Die Geschwindigkeit von Molekülen in Gasen in einem abgeschlossenen System (z. B. Absorptionszelle) bei endlicher Temperatur und Druck ist im thermodynamischen Gleichgewicht in alle drei Raumrichtungen maxwellverteilt um $\vec{v} = 0$. Bei spektroskopischen Untersuchungen führt die Bewegung der Moleküle entlang der Strahlrichtung zur Dopplerverbreiterung der Linien, so daß Strukturen von Übergängen, die kleiner als die Dopplerbreite sind, nicht aufgelöst werden können.

Ein Verfahren zur Erhöhung des Auflösungsvermögens des Spektrometers bietet sich an bei leistungsstarken Strahlungsquellen wie Laser und BWO: die Sättigungs- oder Lamb-Dip-Spektroskopie. Darunter wird die selektive Sättigung von Übergängen der Moleküle verstanden, die keine Geschwindigkeitskomponente entlang der Strahlrichtung besitzen. Diese Moleküle stehen dann für die Absorption nicht mehr zur Verfügung und machen sich als Dip im Spektrum bemerkbar. Erreicht wird dies durch Justage der Optik des Spektrometers auf Stehwellen. Der Hauptanteil der Reflexion stammt vom Detektor selbst. Der Erfolg der Justage kann nur am Spektrum selbst gesehen werden.

Hin- und rücklaufende Welle wechselwirken wegen des Doppler Effekts mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsgruppen der zu untersuchenden Moleküle.

Bei einer Stehwelle, deren Frequenz nicht der Übergangsfrequenz entspricht, aber

dennoch innerhalb der Dopplerbreite liegt, $\omega_0 + \delta\omega$, wird die hinlaufende Welle nur von den Molekülen aus der Geschwindigkeitsgruppe mit der Geschwindigkeit $v_z = +(\omega - \omega_0)/k$ absorbiert und die rücklaufende Welle nur von denen mit $v_z = -(\omega - \omega_0)/k$ (in Abb. (13) sind dies alle gestreiften Moleküle).

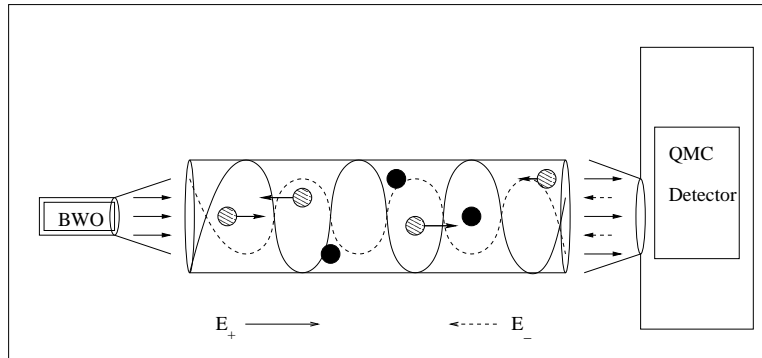


Abbildung 13: Schematisches Diagramm des Spektrometers im Lamb Dip Spektroskopie Betrieb

Nur bei der genauen Übergangsfrequenz werden beide Anteile der Stehwelle von den Molekülen absorbiert, deren Geschwindigkeit entlang der Strahlrichtung Null ist. Die absorbierte Intensität für die Moleküle aus dieser Geschwindigkeitsgruppe setzt sich additiv aus den Intensitäten der hin- und rücklaufenden Welle zusammen und führt dazu, daß die Sättigung bei den Molekülen mit $v_z = 0$ am stärksten ist. Trotz allem entspricht die resultierende Linienbreite nicht der natürlichen Linienbreite, da es durch Stöße und Diffusion aus dem anregenden Volumen heraus zur Entleerung des an den Übergängen beteiligten Niveaus kommt. Außerdem kann die Modulationsamplitude nicht beliebig verkleinert werden, weil ansonsten das Signal zu Rausch Verhältnis zu schlecht werden würde.

In Abgrenzung zur linearen Spektroskopie führt leistungsstarke Strahlung dazu, daß die Besetzungsdifferenz der beiden Niveaus von der eingestrahnten Intensität abhängt und sich die Besetzungen immer mehr annähern. Die Probe wird transparent, weil die Nettoabsorption gegen Null geht; es kommt zur Sättigung des Übergangs. Dieser Effekt wird "nichtlineare Absorption" genannt, da die absorbierte Leistung nicht mehr proportional zur eingestrahnten Leistung ist [51].

Als Maß für die Sättigung des Übergangs dient der Sättigungsparameter :

$$S = \frac{B_{21}\rho}{\gamma}. \quad (49)$$

Der Sättigungsparameter setzt Übergangsrate $B_{21}\rho$ ins Verhältnis zur gesamten Entleerrate des unteren Niveaus γ .

Eine leistungsstarke Strahlungsquelle allein reicht nicht aus, da bei einem Durchstimmen der Strahlungsquelle über die Dopplerbreite des Übergangs bei jeder Frequenz Sättigung erreicht wird, und sich so der Übergang der Moleküle mit $v_z=0$ nicht von den anderen Übergängen abhebt. Denn mit dem geschwindigkeitsabhängigen Wirkungsquerschnitt [51]

$$\sigma_{12}(\omega, v_z) = \sigma_0 \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma/2)^2},$$

wobei $\sigma_0 = \sigma(\omega = \omega_0 + kv_z)$ dem maximalen Wirkungsquerschnitt in der Linienmitte entspricht, sinkt der Absorptionskoeffizient

$$\alpha(\omega) = \int \Delta N(v_z) \sigma_{12}(\omega, v_z) dv_z = \frac{\alpha_0(\omega)}{\sqrt{1+S}}$$

für alle Frequenzen in gleichem Maße um $\sqrt{1+S}$.

Erst ein zweiter Strahl entgegengesetzt zum ersten führt zur selektiven Sättigung und wird bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten durch einen zweiten Wirkungsquerschnitt mit entgegengesetzten v_z berücksichtigt. Der Absorptionskoeffizient wird daher zu [51] (s. Abb. 14):

$$\alpha(\omega) = \int \Delta N(v_z) [\sigma(\omega_0 - \omega - kv_z) + \sigma(\omega_0 - \omega + kv_z)] dv_z \quad (50)$$

$$\alpha(\omega) = \alpha_0(\omega) \left[1 - \frac{S}{2} \left[1 + \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right] \right] \quad (51)$$

Der Funktionsgraph in Abbildung 14 wurde mit Hilfe der Gleichung (51) erstellt und weist den Lamb-Dip in der Linienmitte auf.

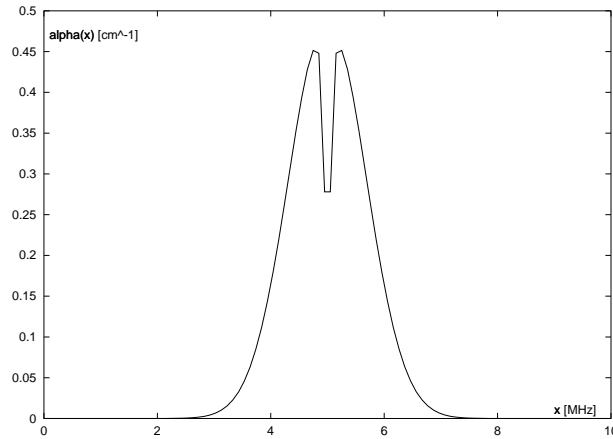


Abbildung 14: Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$ aus Gl. (50) gegen Frequenz x . Dabei wurde $\omega_0 = 5$, $\gamma = 0.05$, $S = 0.5$ und die Dopplerbreite $\omega_d = 0.8$ in Frequenzeinheiten gesetzt.

Ein weiteres Merkmal der Sättigungsspektroskopie sind Cross-Over-Signale, die immer dann auftreten, wenn zwei Übergänge mit den Frequenzen ω_1, ω_2 , ein gemeinsames unteres Niveau besitzen und die Differenz der beiden Frequenzen $\omega_1 - \omega_2$ innerhalb der Doppler-Breite $\delta\omega_D$ liegt. Sind diese Bedingungen erfüllt tritt bei der Frequenz, die genau zwischen den beiden Frequenzen liegt, $\omega = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2)$, ein weiterer Dip auf. Dieses Phänomen läßt sich wie bei den Lamb-Dips darauf zurückführen, daß hin- und rücklaufende Wellen von Molekülen der gleichen Geschwindigkeitsgruppe absorbiert werden. Während bei den Lamb Dips beide Wellen von den Molekülen der Geschwindigkeitsgruppe mit $v_z = 0$ absorbiert werden, werden bei den Cross-Over-Signalen die hin- und rücklaufenden Wellen von Molekülen absorbiert, deren Geschwindigkeit gleich $v_z^* = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2)/k$ ist. Dieses Phänomen kann am besten anhand eines Wechsels des Bezugssystem vom Laborsystem zum molekülfesten System verstanden werden. Ein Molekül im Laborsystem bewege sich mit der Geschwindigkeit $v_z^* = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2)/k$. Im Ruhesystem des Moleküls "sieht" das Molekül aufgrund des Doppler Effektes dann zwei verschiedene Frequenzen :

Die hinlaufende Welle "sieht" das Molekül mit der Frequenz :

$$\begin{aligned}\omega_{Ruhe} &= \omega_{Labor} - kv_z \\ \omega_{Ruhe} &= \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) - k\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2)/k \\ \omega_{Ruhe} &= \omega_2.\end{aligned}$$

Analog "sieht" das Molekül die rücklaufende Welle mit der Frequenz :

$$\omega_{Ruhe} = \omega_1.$$

Insgesamt absorbiert das Molekül mit der Geschwindigkeit $v_z^* = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2)/k$ die hinlaufende Welle bei ω_2 und die rücklaufende Welle bei ω_1 , so daß also die Stehwelle wieder von einer Geschwindigkeitsgruppe von Molekülen absorbiert wird und die Sättigung des unteren gemeinsamen Niveaus bei dieser Frequenz höher ist als bei anderen Frequenzen.

Cross-Over-Dips machen zwar das Spektrum ein wenig unübersichtlich, enthalten aber auch Information über unaufgespaltene Übergänge. Bei den Messungen zu HCN konnten die $\Delta F = +1$ Übergänge teilweise nicht aufgespalten werden. Da sich aber nur jeweils ein $\Delta F = +1$ Übergang mit einem der beiden $\Delta F = 0$ Übergängen ein gemeinsames Niveau teilt, konnte aus den zugehörigen Cross-Over-Dips noch die Linienpositionen der drei $\Delta F = +1$ Übergänge bestimmt werden.

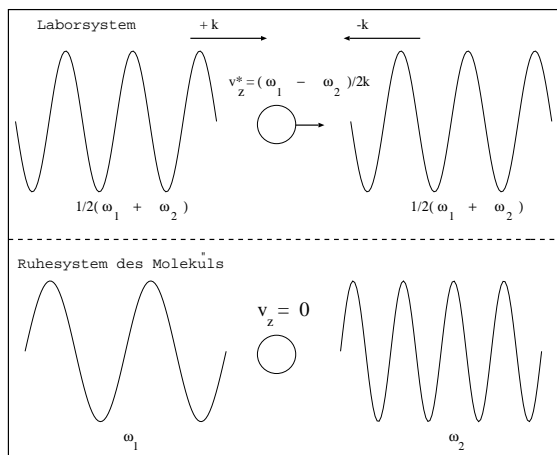


Abbildung 15: Frequenzen der Stehwelle im Laborsystem und im Ruhesystem des Moleküls

5.4 Messungen und Ergebnisse

Bei den HCN Lamb - Dip Messungen wurde ausschließlich eine 3.5 m lange Absorptionszelle benutzt. Für die Messungen wurden neue nicht abgeschrägte HDPE Fenster eingesetzt, die im Frequenzbereich oberhalb 800 GHz mehr der eingestrahnten Leistung der BWOs durchlassen als Teflon Fenster.

Je nach Übergang wurde der Druck in der Zelle auf 0.5 bis 1.0 μ bar eingestellt. Bei zu hohem Druck wurden die Übergänge aufgrund des hohen Dipolmomentes sofort optisch dicht. Der Gaseinlass war direkt über dem Pumpausgang und ein leichter Gasfluss diente dem Zweck, die Geschwindigkeitsverteilung senkrecht zur Strahlrichtung zu erhöhen, um so mehr Moleküle mit $v_z = 0$ beobachten zu können. Zur Fokussierung der Strahlung wurden im hohen Frequenzbereich HDPE Linsen und im niedrigen Frequenzbereich Teflon Linsen eingesetzt. Neben der Anforderung der hohen Leistung an die Justage der Linsen, mussten diese auch möglichst senkrecht zur Strahlrichtung stehen, damit sich Stehwellen ausbilden konnten. Die Position der Eintrittslinse des Detektors war von entscheidender Bedeutung bei den Messungen, da dort die notwendige Reflexion in der Lage justiert wurde. Die Modulationsamplitude des 2f Signals musste bei den Sub - Doppler Messungen im Vergleich zu Doppler limitierten Messungen um das 50-80 fache reduziert werden. Dieser Faktor ergibt sich ungefähr aus dem Verhältnis der Linienbreite des Rotationsübergangs in Doppler Limitierung zur Linienbreite eines Hyperfeinstrukturübergangs. Ohne diese Reduktion würde über ein Frequenzbereich gemittelt, der grösser ist als diese Linienbreite. Die Leistung der eingesetzten BWOs betrug zwischen 20 mW bei niedrigen Frequenzen und 0.5 mW bei höheren Frequenzen um die 980 GHz.

Mit dieser Modifikation des Kölner Terahertz Spektrometers konnten im Fall von HCN im Vibrationsgrundzustand alle aufeinanderfolgenden Übergänge beginnend mit $J = 3 \leftarrow 2$ bis zu $J = 11 \leftarrow 10$ in Sub-Doppler Auflösung beobachtet werden.

5.4.1 Lamb-Dip-Spektren der Rotationsübergänge von HCN im Vibrationsgrundzustand

Im folgenden werden alle beobachteten Übergänge von HCN im Vibrationsgrundzustand in Sub - Doppler Auflösung aufgelistet. Die Notation der Cross-Over-Signale wurde dabei aus der Veröffentlichung von Belov et al. [9] übernommen. Dabei steht auf der Seite des oberen Niveaus (links) die Rotationsquantenzahl J' und die Gesamtquantenzahlen inkl. Kernspin F'_a und F'_b der an dem Cross-Over-Signal beteiligten unterschiedlichen oberen Niveaus a und b. Das "C" markiert, daß es sich um ein Cross-Over-Signal handelt. Beim unteren Niveau auf der rechten Seite stehen die entsprechenden Quantenzahlen J'' , F''_a und F''_b , wobei $F''_a = F''_b$ gilt, da es sich um ein und dasselbe Niveau handeln muß.

Tabelle 7: Sub - Doppler Messungen von HCN im Vibrationszustandgrundzustand

J'	F'_1	\leftarrow	J''	F''_1	ν [MHz]	o-c[kHz]
3	3	\leftarrow	2	3	265 884.882 8 (2)	5.10
3	2	\leftarrow	2	1	265 886.166 (20)	19.25
3	3	\leftarrow	2	2	265 886.424 (20)	7.00
3	4	\leftarrow	2	3	265 886.487 (20)	9.25
3	2	\leftarrow	2	2	265 888.516 4 (2)	2.65
4	4	\leftarrow	3	4	354 503.879 (5)	13.83
4	3	\leftarrow	3	2	354 505.339 (40)	23.38
4	4	\leftarrow	3	3	354 505.488 (20)	14.48
4	5	\leftarrow	3	4	354 505.488 (30)	10.61
4	3	\leftarrow	3	3	354 507.446 9 (5)	3.49
4	C _{5,4}	\leftarrow	3	C _{4,4}	354 504.678 (20) ^a	13.51
5	5	\leftarrow	4	5	443 114.492 02 (30)	1.88
5	C _{6,5}	\leftarrow	4	C _{5,5}	443 115.332 50(20) ^a	1.60
5	4	\leftarrow	4	3	443 116.077 05 (90)	0.30
5	5	\leftarrow	4	4	443 116.168 98 (90)	6.19
5	6	\leftarrow	4	5	443 116.168 98 (90)	6.19
5	C _{5,4}	\leftarrow	4	C _{4,4}	443 117.097 80(200) ^a	1.60
5	4	\leftarrow	4	4	443 118.058 80 (400)	4.04
6	6	\leftarrow	5	6	531 714.667 30 (400)	4.39
6	C _{7,6}	\leftarrow	5	C _{6,6}	531 715.517 38(200) ^a	3.11
6	5	\leftarrow	5	4	531 716.347 94 (900)	0.59
6	6	\leftarrow	5	5	531 716.347 94 (900)	0.59
6	7	\leftarrow	5	6	531 716.347 94 (900)	0.59
6	C _{6,5}	\leftarrow	5	C _{5,5}	531 717.280 45(200) ^a	2.42
6	5	\leftarrow	5	5	531 718.221 55 (400)	6.63

^a Die Notation der Cross-Over-Signale bedeutet: $J' C_{F'_a, F'_b} \leftarrow J'' C_{F''_a, F''_b}$, wobei F'_a und F'_b für die beiden Gesamtdrehimpulsquantenzahlen inkl. Kernspin der beteiligten Übergänge steht. Daher gilt auch

$$F''_a = F''_b.$$

Tabelle 8: Fortsetzung

J'	F'_1	\leftarrow	J''	F''_1	ν [MHz]	o-c[kHz]
7	7	\leftarrow	6	7	620 302.290 54 (400)	4.70
7	$C_{8,7}$	\leftarrow	6	$C_{7,7}$	620 303.154 97(200) ^a	0.30
7	6	\leftarrow	6	5	620 304.002 22 (900)	2.80
7	7	\leftarrow	6	6	620 304.002 22 (900)	2.80
7	8	\leftarrow	6	7	620 304.002 22 (900)	2.80
7	$C_{7,6}$	\leftarrow	6	$C_{6,6}$	620 304.910 74(200) ^a	4.33
7	6	\leftarrow	6	6	620 305.832 51 (400)	3.18
8	8	\leftarrow	7	8	708 875.264 58 (400)	0.04
8	$C_{9,8}$	\leftarrow	7	$C_{8,8}$	708 876.142 15(200) ^a	1.22
8	7	\leftarrow	7	6	708 877.005 13 (900)	3.42
8	8	\leftarrow	7	7	708 877.005 13 (900)	3.42
8	9	\leftarrow	7	8	708 877.005 13 (900)	3.42
8	$C_{8,7}$	\leftarrow	7	$C_{7,7}$	708 877.901 61(500) ^a	5.34
8	7	\leftarrow	7	7	708 878.806 65 (400)	5.03
9	8	\leftarrow	8	7	797 433.262 32 (300)	2.48
9	9	\leftarrow	8	8	797 433.262 32 (300)	2.48
9	10	\leftarrow	8	9	797 433.262 32 (300)	2.48
10	9	\leftarrow	9	8	885 970.694 9 (100)	2.00
10	10	\leftarrow	9	9	885 970.694 9 (100)	2.00
10	11	\leftarrow	9	10	885 970.694 9 (100)	2.00
11	10	\leftarrow	10	9	974 487.199 8 (100)	1.05
11	11	\leftarrow	10	10	974 487.199 8 (100)	1.05
11	12	\leftarrow	10	11	974 487.199 8 (100)	1.05

^a Die Notation der Cross-Over-Signale bedeutet: $J' C_{F'_a, F'_b} \leftarrow J'' C_{F''_a, F''_b}$, wobei F'_a und F'_b für die beiden Gesamtdrehimpulsquantenzahlen inkl. Kernspin der beteiligten Übergänge steht. Daher gilt auch $F''_a = F''_b$.

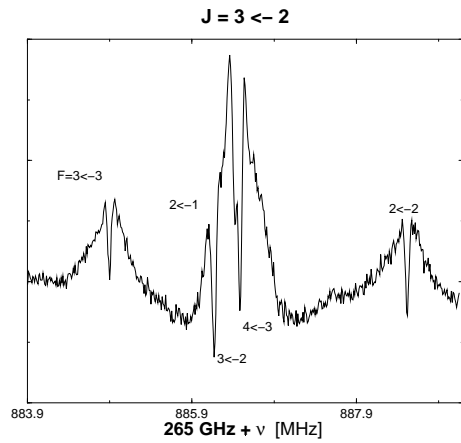


Abbildung 16: Sub - Doppler Spektrum des Übergangs $J = 3 \leftarrow 2$ von HCN im Vibrationsgrundzustand

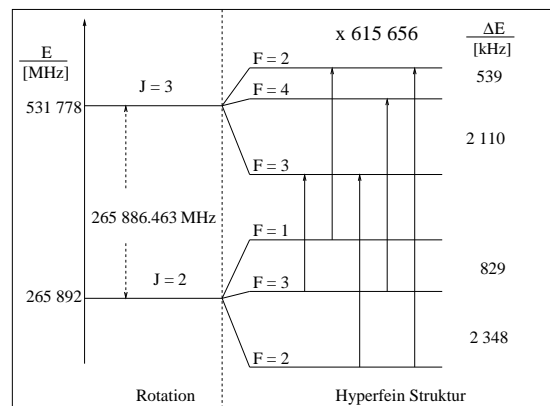


Abbildung 17: Energietermschema vom Übergang $J = 3 \leftarrow 2$. Die Reihenfolge der Pfeile stimmt mit der Reihenfolgen der Dips im Spektrum überein.

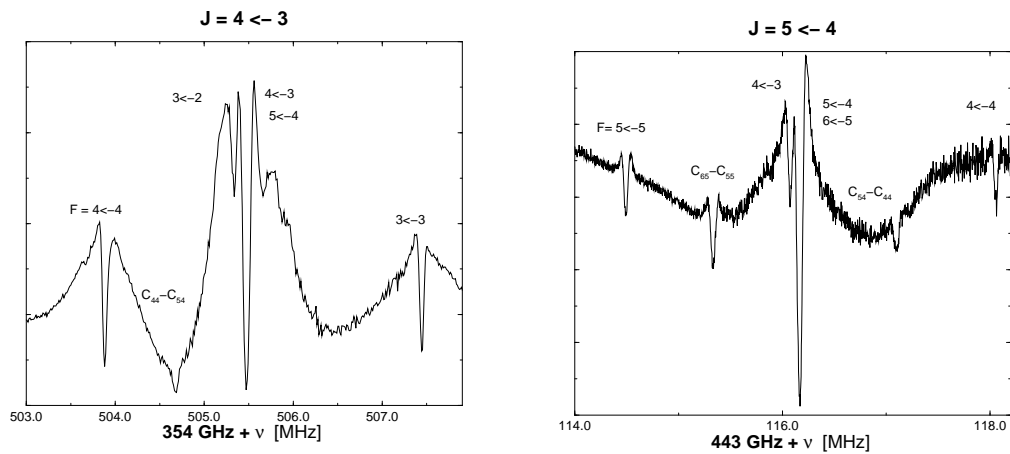


Abbildung 18: Sub - Doppler Spektren der Übergänge $J = 4 \leftarrow 3$ und $J = 5 \leftarrow 4$ von HCN im Vibrationsgrundzustand

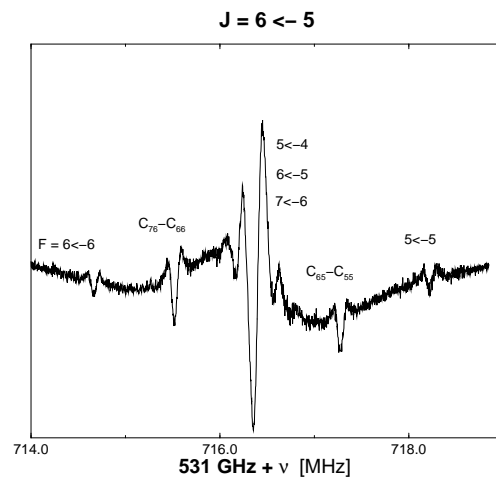


Abbildung 19: Sub - Doppler Spektrum des Übergangs $J = 6 \leftarrow 5$ von HCN im Vibrationsgrundzustand

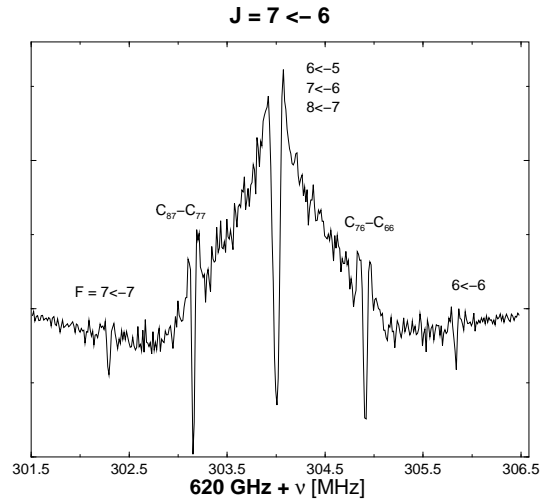


Abbildung 20: Sub - Doppler Spektrum des Übergangs $J = 7 \leftarrow 6$ von HCN im Vibrationsgrundzustand

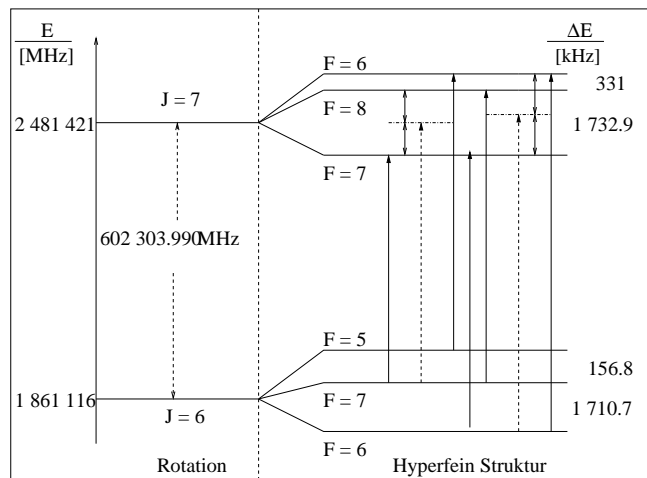


Abbildung 21: Energietermschema vom Übergang $J = 7 \leftarrow 6$. Den durchgezogenen Pfeilen entsprechen Übergänge zwischen Niveaus, den gestrichelten Pfeilen Cross-Over-Dips. Zur Verdeutlichung wurde die Hyperfeinstruktur nicht maßstabsgerecht eingezeichnet.

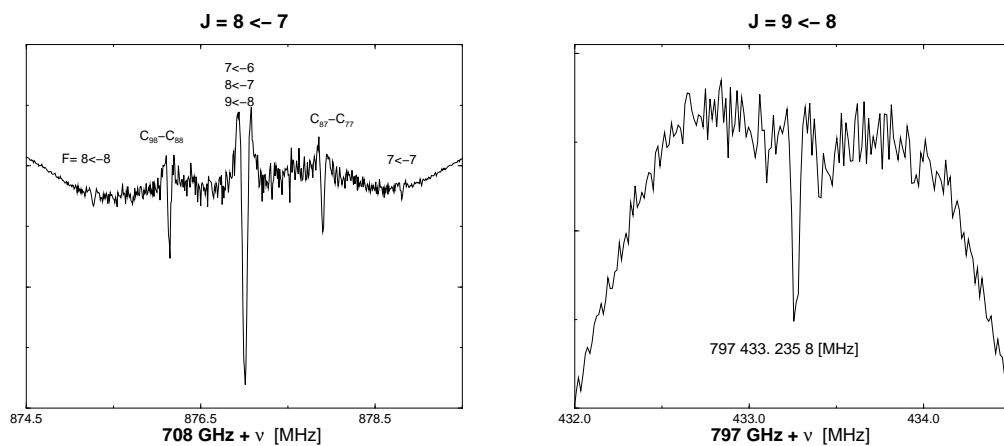


Abbildung 22: Sub - Doppler Spektren der Übergänge $J = 8 \leftarrow 7$ und $J = 9 \leftarrow 8$ von HCN im Vibrationsgrundzustand

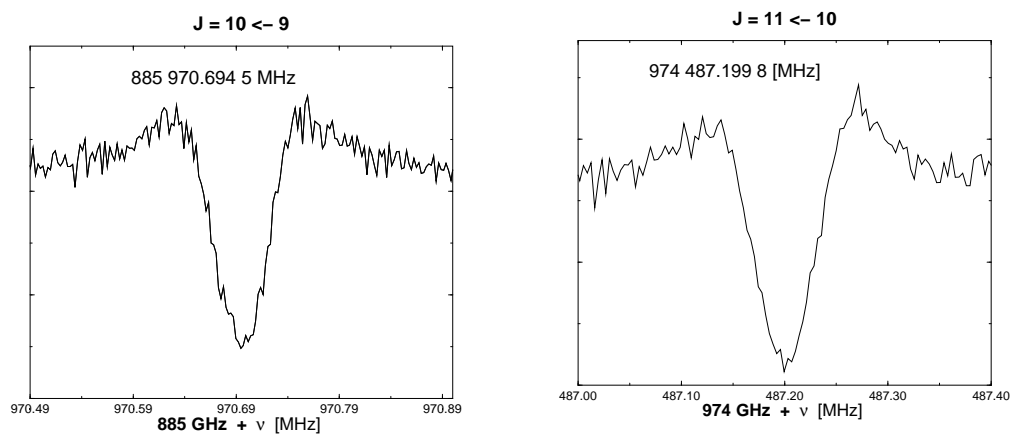


Abbildung 23: Sub - Doppler Spektren der Übergänge $J = 10 \leftarrow 9$ und $J = 11 \leftarrow 10$ von HCN im Vibrationsgrundzustand

Ab dem Rotationsübergang $J = 9 \leftarrow 8$ sind keine Hyperfeinkomponenten mit $\Delta F = 0$ zu beobachten. Die Vermutung liegt nahe, daß dies daran liegt, daß die $\Delta F = 0$ Komponenten wie die $\Delta F = 1$ Komponenten mit steigenden J in die Mitte wandern und sich so alle Komponenten in einem grossen Dip vereinigen. In Abbildung 24 ist die Differenz der gemessenen $\Delta F = 0$ Komponenten zu dem Frequenzmittelwert der gemessenen $\Delta F = 1$ Komponenten gegen die Rotationsquantenzahl J aufgetragen.

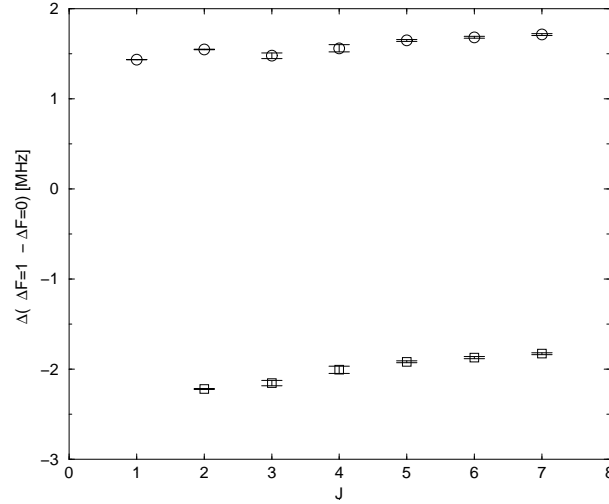


Abbildung 24: Frequenzabstand des Mittelwertes der Frequenzen der drei $\Delta F = 1$ Komponenten zu den beiden $\Delta F = 0$ Komponenten in MHz. Die obere (untere) Kurve entspricht der rechten (linken) $\Delta F = 0$ Komponente).

Dieser Abstand bleibt aber nahezu konstant, so daß die Vermutung, die Komponenten wandern zusammen, falsch ist. Eine Erklärung dafür, daß die $\Delta F = 0$ Komponenten nicht mehr beobachtbar sind, liegt in dem Verhalten der relativen Intensitäten. Die relativen Intensitäten der $\Delta F = 0$ Komponenten und der $\Delta F = -1$ Komponente sind in Abbildung 25 ins Verhältnis gesetzt zu den relativen Intensitäten des Mittelwertes der $\Delta F = 1$ Komponenten. Dabei wurden die Intensität der $\Delta F = 1$, $\Delta F = 0$ und $\Delta F = -1$ Übergänge nach den Gleichungen (52) bis (54) aus [28] bestimmt

$$I(\Delta F = 1) = \frac{(J + F + I + 1)(J + F + I)(J + F - I)(J + F - I - 1)}{F} \quad (52)$$

$$I(\Delta F = 0) = \frac{(J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I)(J - F - I - 1)(2F + 1)}{F(F + 1)} \quad (53)$$

$$I(\Delta F = -1) = \frac{(J - F + I)(J - F + I - 1)(J - F - I - 1)(J - F - I - 2)}{F + 1} \quad (54)$$

Die Intensitäten der $\Delta F = 0$ Komponenten werden im Vergleich zu den dominierenden $\Delta F = 1$ Komponenten sehr rasch klein.

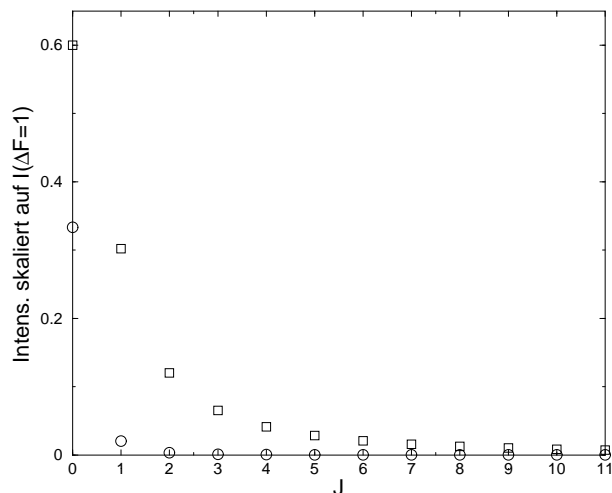


Abbildung 25: Auf den Mittelwert der Intensitäten der $\Delta F = 1$ Komponenten skalierte Intensität der $\Delta F = 0$ (Quadrate) bzw. $\Delta F = -1$ Komponenten (Kreise).

Beim Vergleich des Spektrums von $J = 3 \leftarrow 2$ in Abbildung 16 mit den übrigen fällt auf, daß keine Cross-Over Signale sichtbar sind, obwohl die $\Delta F = 0$ Komponenten auftreten. Zwar sind die Abstände der $\Delta F = 0$ Komponenten zu den $\Delta F = 1$ Komponenten in etwa gleich gross zu den Übergängen mit Cross-Over-Dips, dafür nimmt aber die Doppler-Breite der Übergänge mit der Frequenz zu. Beim Rotationsübergang bei der Frequenz von 265 GHz beträgt die Dopplerbreite ca. 1.5 MHz. Den Mustern der Spektren mit Cross-Over-Dips zufolge würden die Übergangspaare $F = 3 \leftarrow 3$ & $F = 4 \leftarrow 3$ und $F = 2 \leftarrow 2$ & $F = 3 \leftarrow 2$ potentielle Cross-Over-Dips bilden. Der Frequenzabstand in den Paaren ist aber mit einmal 1.605 MHz und 2.09 MHz des letzteren Paares grösser als die Doppler-Breite bei der Frequenz. Nach Kapitel 5.3 ist eine notwendige Bedingung für das Auftreten von Cross-Over-Dips, daß der Frequenzabstand des Übergangspaares kleiner ist als die Doppler-Breite. Denn nur, wenn eine genügend grosse Anzahl von Molekülen mit der Geschwindigkeit $v_z = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2)$ vorhanden ist, können Cross-Over-Dips beobachtet werden. Übersteigt aber der Frequenzabstand $\omega_1 - \omega_2$ die Dopplerbreite, die ein Maß für die Breite der Geschwindigkeitsverteilung ist, sind es zu wenige Moleküle mit dieser Geschwindigkeit.

In Tabelle 9 wird zusätzlich zur Konstantenanpassung, in der alle bestimmbar Parameter freigehalten wurden, die Werte aus der Konstantenanpassung angegeben, in der die Parameter eQq , $C_I(^{14}\text{N})$ und $C_I(^1\text{H})$ aus der Veröffentlichung von Ebenstein et al. [53] festgehalten wurden. Die Werte sind Ergebnisse aus Molekular-Strahl-Elektronen-Resonanz-Messungen, deren Auflösung hoch genug ist, die Aufspaltung durch die Wechselwirkung zwischen magnetischen Moment des ^1H -Kerns mit dem magnetischen Feld der

Tabelle 9: Molekülparameter von HCN

Parameter	Diese Arbeit	Diese Arbeit ^b	Vorherige Arbeit ^a	Einheit
B ₀	44315.97482(18)	44315.97493(12)	44315.9757(5)	MHz
D ₀	0.0872117(23)	0.0872167(18)	-0.087246(6)	MHz
eQq	-4.7103(15)	-4.70783 ^b	-4.70789(8)	MHz
eQq _J	0.198(86)	0.233(68)	-	MHz
C _I (¹⁴ N)	9.905(18)	10.13 ^b	10.13(3)	MHz
C _I (H)	-	-4.35 ^b	-4.32(7) ^c	MHz
RMS	0.90780	0.92090	-	MHz

^a Nguyen-van-Thanh et al. [52]

^b Bei diesem Fit wurden die Werte aus Ebenstein et al. [53] festgehalten.

^c Tomasevich [56]

Elektronen zu beobachten. Ein Vergleich der mittleren Fehlerquadrate (engl. Root Mean Square, RMS) und der Parameter aus beiden Konstantenanpassungen zeigt gute Übereinstimmung und nur marginale Abweichungen.

5.4.2 Astrophysikalischer Hintergrund

Nach Gleichung (53) haben beide $\Delta F = 0$ Komponenten im thermodynamischen Gleichgewicht dieselbe Intensität. Dies findet auch in den Spektren in den Abbildungen 16 bis 22 Bestätigung. Takano et al. [54] beobachteten mit dem KOSMA 3m Teleskop in Richtung der molekularen Wolke TMC-1 u. a. den Rotationsübergang $J = 3 - 2$ und fanden ein davon abweichendes Intensitätsverhältnis der beiden $\Delta F = 0$ Komponenten untereinander und ein zu hohes Intensitätsverhältnis der $\Delta F = 1$ zur $\Delta F = 0$ Komponenten mit $F = 3 - 3$. Nach Takano et al. [54] kann die Ursache dafür unter anderem in Selbstabsorption der zentralen $\Delta F = 1$ Komponente durch das Vordergrundgas liegen.

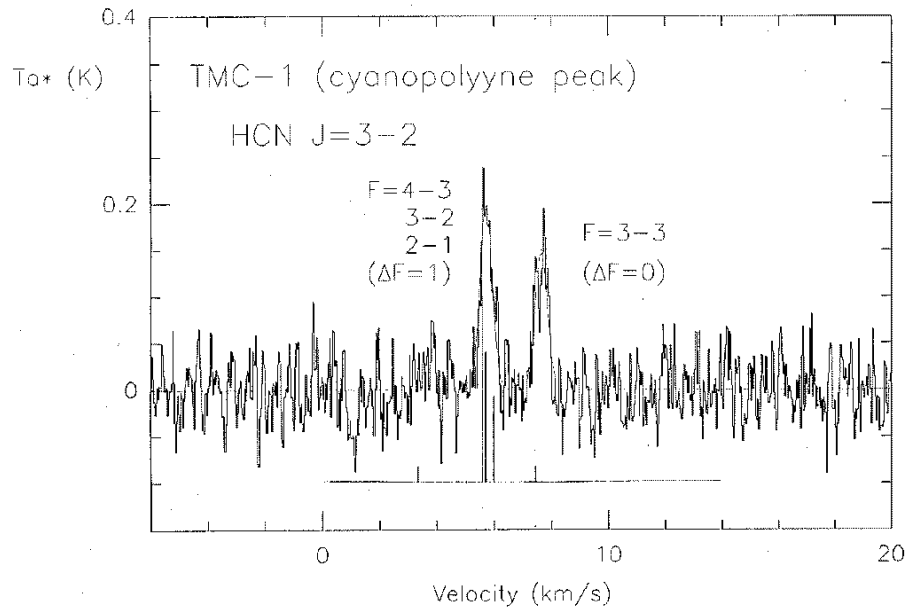


Abbildung 26: Spektrum von HCN ($J=3-2$) mit Hyperfeinkomponenten beobachtet von Takano et al. [54] mit dem KOSMA 3m Teleskop in Richtung TMC-1. Derselbe Rotationsübergang gemessen im Labor ist in Abb. 16. Quelle: Takano et al. [54]

5.4.3 Lamb-Dip-Spektren der Rotationsübergänge von HCN in den Vibrationsniveaus mit $v_2 = 1$ und 2

Die Sub-Doppler Messungen der Rotationsübergänge von HCN in den angeregten Knickschwingungszuständen $v_2 = 1, 2$ fanden unter denselben Meßbedingungen wie bei den Messungen des Grundzustandes statt. Der erste angeregte Knickschwingungszustand $v_2 = 1$ liegt energetisch 712 cm^{-1} und der zweite $v_2 = 2$ 1418 cm^{-1} [47] über dem Grundzustand, so daß bei Raumtemperatur die Rotationsniveaus in dieser Knickschwingungsmode viel weniger häufig besetzt sind als im Grundzustand. Die Berechnung des Anteils bei dreiatomigen linearen Molekülen in den Vibrationsniveaus $v_2 = 1$ und 2 im Verhältnis zum Vibrationsgrundzustand gemäß der Gleichung aus [28]:

$$F_v = \frac{d_v e^{\hbar \sum_i v_i \omega_i / kT}}{Z_v} \quad (55)$$

$$Z_v = \left(\sum_{v_1} e^{-\hbar v_1 \omega_1 / kT} \right)^{-1} \left(\sum_{v_3} e^{-\hbar v_3 \omega_3 / kT} \right)^{-1} \cdot \left(\sum_{v_2} e^{-\hbar v_2 \omega_2 / kT} \right)^{-2} \quad (56)$$

ergibt für HCN

$$\begin{aligned} F_{v_2=1}/F_0 &= 3.3 \cdot 10^{-2} \\ F_{v_2=2}/F_0 &= 1.1 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Der geringe Anteil an Molekülen in den Vibrationszuständen konnte aber mit einem höheren Druck bis zu $6 \mu\text{bar}$ ausgeglichen werden. Bei einem noch höheren Druck wäre die Leistung der Strahlungsquelle wieder vollständig von der Gasprobe absorbiert worden, so daß dieser Übergang optisch dicht gewesen wäre. Zudem erhöht sich bei höheren Druck die Anzahl an Stoßprozessen, die zu einer Verbreiterung der Rotationsübergängen führt.

Tabelle 10: Rotationsübergänge von HCN im Vibrationszustand $v_2=1$

J'	F'_1	ℓ'	\leftarrow	J''	F''_1	ℓ''	ν [MHz]	o-c [kHz]
5	5	1	\leftarrow	4	5	-1	443 058.282 3(30)	3
5	5	1	\leftarrow	4	4	-1	443 059.670 6(20)	18
5	4	1	\leftarrow	4	3	-1	443 059.670 6(20)	18
5	6	1	\leftarrow	4	5	-1	443 059.774 6(10)	10
5	$C_{5,4}$	1	\leftarrow	4	$C_{4,4}$	-1	443 060.504 5(40)	5.3
5	4	1	\leftarrow	4	4	-1	443 061.327 2(30)	0.8
5	6	-1	\leftarrow	5	6	1	531 646.944 6(50)	8.0
6	$C_{7,6}$	-1	\leftarrow	4	$C_{6,6}$	1	531 647.700 3(300)	24.3
6	6	-1	\leftarrow	5	5	1	531 648.440 5(20)	1.9
6	5	-1	\leftarrow	5	4	1	531 648.440 2(20)	1.9
6	7	-1	\leftarrow	5	6	1	531 648.510 8(20)	1.4
6	$C_{6,5}$	-1	\leftarrow	4	$C_{5,5}$	1	531 649.276 2(80)	5
6	5	-1	\leftarrow	5	5	1	531 650.113 4(50)	7.6
6	6	1	\leftarrow	5	6	-1	534 338.233 0(30)	7.4
6	6	1	\leftarrow	5	5	-1	534 339.885 3(30)	21
6	5	1	\leftarrow	5	4	-1	534 339.885 2(30)	21
6	7	1	\leftarrow	5	6	-1	534 339.930 6(20)	6
6	$C_{6,5}$	1	\leftarrow	5	$C_{5,5}$	-1	534 340.773 3(40)	5
6	5	1	\leftarrow	5	5	-1	534 341.700 3(30)	3.3
7	7	1	\leftarrow	6	7	-1	620 222.968 4(50)	8.2
7	$C_{8,7}$	1	\leftarrow	6	$C_{7,7}$	-1	620 223.762 0(10)	11.5
7	6	1	\leftarrow	6	5	-1	620 224.545 3(30)	14.4
7	7	1	\leftarrow	6	6	-1	620 224.545 5(30)	14.4
7	8	1	\leftarrow	6	7	-1	620 224.545 2(30)	14.4
7	$C_{7,6}$	1	\leftarrow	6	$C_{6,6}$	-1	620 225.369 2(50)	1.4
7	6	1	\leftarrow	6	6	-1	620 226.545 2(50)	21.3
7	$C_{8,7}$	-1	\leftarrow	6	$C_{7,7}$	1	623 362.721 0(50)	9.5

Tabelle 11: Fortsetzung von Tabelle 10

J'	F_1'	ℓ'	\leftarrow	J''	F_1''	ℓ''	ν [MHz]	o-c [kHz]
7	6	-1	\leftarrow	6	5	1	623 363.573 5(30)	7.3
7	7	-1	\leftarrow	6	6	1	623 363.573 8(30)	7.3
7	8	-1	\leftarrow	6	7	1	623 363.573 4(30)	7.3
7	$C_{7,6}$	-1	\leftarrow	6	$C_{6,6}$	1	623 364.479 3(50)	1.6
8	8	-1	\leftarrow	7	8	1	708 784.236 7(50)	1.8
8	$C_{9,8}$	-1	\leftarrow	7	$C_{8,8}$	1	708 785.060 2(60)	8.4
8	7	-1	\leftarrow	7	6	1	708 785.858 6(30)	16.8
8	8	-1	\leftarrow	7	7	1	708 785.858 5(30)	16.8
8	9	-1	\leftarrow	7	8	1	708 785.858 7(30)	16.8
7	$C_{8,7}$	-1	\leftarrow	6	$C_{7,7}$	1	708 786.693 3(60)	1.4
8	7	-1	\leftarrow	7	7	1	708 787.533 7(50)	11.8
9	8	1	\leftarrow	8	7	-1	797 330.319 4 (30)	3.2
9	9	1	\leftarrow	8	8	-1	797 330.319 6 (30)	3.2
9	10	1	\leftarrow	8	9	-1	797 330.319 4 (30)	3.2
9	8	-1	\leftarrow	8	7	1	801 363.149 7 (30)	8.1
9	9	-1	\leftarrow	8	8	1	801 363.149 4 (30)	8.1
9	10	-1	\leftarrow	8	9	1	801 363.149 8 (30)	8.1
10	9	-1	\leftarrow	9	8	1	885 855.790 3 (30)	6.9
10	10	-1	\leftarrow	9	9	1	885 855.790 6 (30)	6.9
10	11	-1	\leftarrow	9	10	1	885 855.790 3 (30)	6.9
10	9	1	\leftarrow	9	8	-1	890 334.706 7 (30)	5.9
10	10	1	\leftarrow	9	9	-1	890 334.706 4 (30)	5.9
10	11	1	\leftarrow	9	10	-1	890 334.706 3 (30)	5.9
11	10	1	\leftarrow	10	9	-1	974 360.172 5 (30)	5.9
11	11	1	\leftarrow	10	10	-1	974 360.172 3 (30)	5.9
11	12	1	\leftarrow	10	11	-1	974 360.172 5 (30)	5.9
11	10	-1	\leftarrow	10	9	1	979 284.531 (10)	4.0
11	11	-1	\leftarrow	10	10	1	979 284.531 (10)	4.0
11	12	-1	\leftarrow	10	11	1	979 284.531 (10)	4.0

Tabelle 12: Rotationsübergänge von HCN im Vibrationszustand $v_2=2$

J'	F'_1	ℓ'	\leftarrow	J''	F''_1	ℓ''	ν [MHz]	o-c [kHz]
5	4	2	\leftarrow	4	3	-2	445 152.943 (5)	2.5
5	5	2	\leftarrow	4	4	-2	445 152.943 (5)	2.5
5	6	2	\leftarrow	4	5	-2	445 152.943 (5)	2.5
5	4	-2	\leftarrow	4	3	2	445 207.762 (5)	3.5
5	5	-2	\leftarrow	4	4	2	445 207.762 (5)	3.5
5	6	-2	\leftarrow	4	5	2	445 207.762 (5)	3.5
5	4	0	\leftarrow	4	3	0	445 339.302 0 (50)	0.5
5	5	0	\leftarrow	4	4	0	445 339.396 8 (50)	1.0
5	6	0	\leftarrow	4	5	0	445 339.396 8 (50)	1.0
6	6	-2	\leftarrow	5	5	2	534 159.275 (8)	8.9
6	5	-2	\leftarrow	5	4	2	534 159.485 (8)	15.6
6	7	-2	\leftarrow	5	6	2	534 159.485 (8)	15.6
6	6	2	\leftarrow	5	5	-2	534 255.200 (8)	19.3
6	5	2	\leftarrow	5	4	-2	534 255.410 (8)	14.5
6	7	2	\leftarrow	5	6	-2	534 255.410 (8)	14.5
6	5	0	\leftarrow	5	4	0	534 352.835 (8)	9.4
6	6	0	\leftarrow	5	5	0	534 352.835 (8)	9.4
6	7	0	\leftarrow	5	6	0	534 352.835 (8)	9.4
7	6	2	\leftarrow	6	5	-2	623 152.942 (8)	2.5
7	7	2	\leftarrow	6	6	-2	623 152.942 (8)	2.5
7	8	2	\leftarrow	6	7	-2	623 152.942 (8)	2.5
7	6	-2	\leftarrow	6	5	2	623 306.473 (8)	1.9
7	7	-2	\leftarrow	6	6	2	623 306.473 (8)	1.9
7	8	-2	\leftarrow	6	7	2	623 306.473 (8)	1.9
7	$C_{8,7}$	0	\leftarrow	6	$C_{7,7}$	0	623 335.726 (8)	5.9
7	6	0	\leftarrow	5	0		623 336.612 (8)	5.4
7	7	0	\leftarrow	6	6	0	623 336.612 (8)	5.4
7	8	0	\leftarrow	6	7	0	623 336.612 (8)	5.4
7	$C_{7,6}$	0	\leftarrow	6	$C_{6,6}$	0	623 337.541 1(100)	6.2

Tabelle 13: Fortsetzung von Tabelle 12

J'	F_1'	ℓ'	\leftarrow	J''	F_1''	ℓ''	ν [MHz]	o-c [kHz]
9	8	2	\leftarrow	8	7	-2	801 091.959 2 (80)	7.9
9	9	2	\leftarrow	8	8	-2	801 091.959 2 (80)	7.9
9	10	2	\leftarrow	8	9	-2	801 091.959 2 (80)	7.9
9	8	0	\leftarrow	8	7	0	801 195.590 4 (80)	2.1
9	9	0	\leftarrow	8	8	0	801 195.590 4 (80)	2.1
9	10	0	\leftarrow	8	9	0	801 195.590 4 (80)	2.1
9	8	-2	\leftarrow	8	7	0	801 420.700 (8)	8.4
9	9	-2	\leftarrow	8	8	0	801 420.700 (8)	8.4
9	10	-2	\leftarrow	8	9	0	801 420.700 (8)	8.4
10	9	-2	\leftarrow	9	8	2	890 033.140 (9)	2.4
10	10	-2	\leftarrow	9	9	2	890 033.140 (9)	2.4
10	11	-2	\leftarrow	9	10	2	890 033.140 (9)	2.4
10	9	0	\leftarrow	9	8	0	890 061.163 (9)	3.5
10	10	0	\leftarrow	9	9	0	890 061.163 (9)	3.5
10	11	0	\leftarrow	9	10	0	890 061.163 (9)	3.5
10	9	2	\leftarrow	9	8	-2	890 484.747 (9)	2.8
10	10	2	\leftarrow	9	9	-2	890 484.747 (9)	2.8
10	11	2	\leftarrow	9	10	-2	890 484.747 (9)	2.8
11	10	0	\leftarrow	10	9	0	978 877.895 (9)	1.8
11	11	0	\leftarrow	10	10	0	978 877.895 (9)	1.8
11	12	0	\leftarrow	10	11	0	978 877.895 (9)	1.8
11	10	2	\leftarrow	10	9	-2	978 952.532 (10)	10.6
11	11	2	\leftarrow	10	10	-2	978 952.532 (10)	10.6
11	12	2	\leftarrow	10	11	-2	978 952.532 (10)	10.6
11	10	-2	\leftarrow	10	9	2	979 553.815 (10)	0.8
11	11	-2	\leftarrow	10	10	2	979 553.815 (10)	0.8
11	12	-2	\leftarrow	10	11	2	979 553.815 (10)	0.8

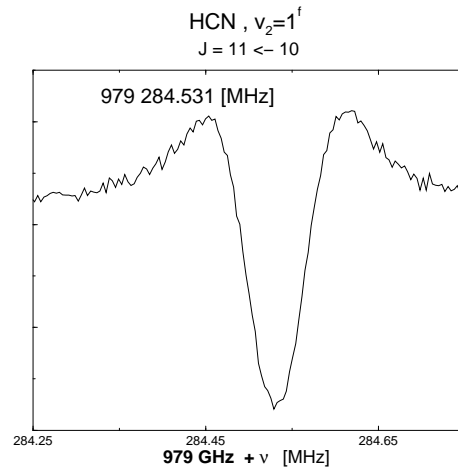
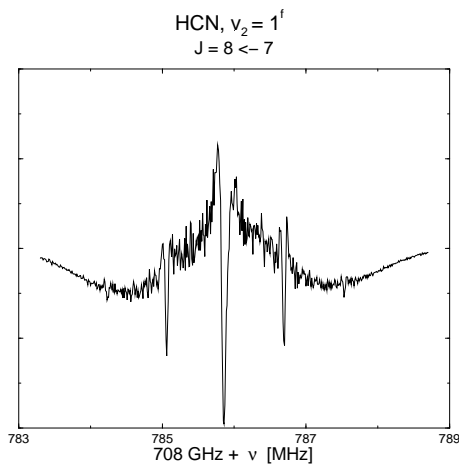


Abbildung 27: Sub - Doppler Spektren der Übergänge $J = 8 \leftarrow 7$ und $J = 9 \leftarrow 8$ von HCN im Vibrationszustand $v_2 = 1$.

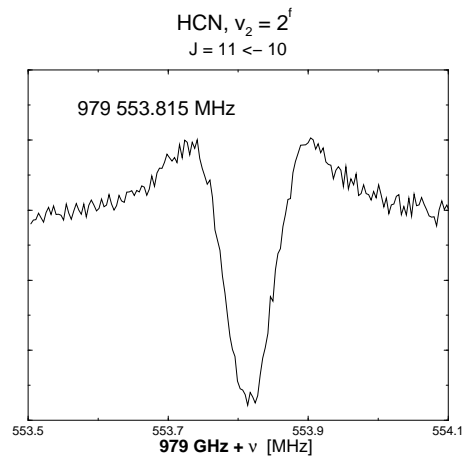
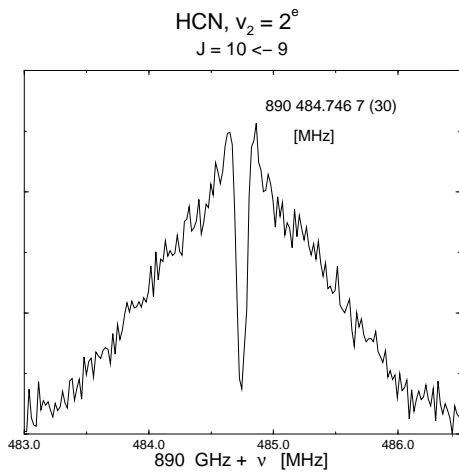


Abbildung 28: Sub - Doppler Spektren der Übergänge $J = 10 \leftarrow 9$ und $J = 11 \leftarrow 10$ von HCN im Vibrationszustand $v_2 = 2$.

Bei den Messungen der Rotationsübergänge in den angeregten Knickschwingungen konnten neben den $\Delta F = 1$ Komponenten noch $\Delta F = 0$ Komponenten und Cross-Over-Dips beobachtet werden. Die ℓ -Typ Aufspaltung bei einem linearen Molekül ist vergleichbar [28] mit der Asymmetrieaufspaltung des $K = 1$ Zustandes eines leicht asymmetrischen Moleküls. Die ℓ Quantenzahl übernimmt dabei die Rolle der K Quantenzahl beim asymmetrischen Molekül. Diese Analogie läßt sich auch auf die Hyperfeinstruktur übertragen. Die Asymmetrie um die Molekülachse führt dazu, daß der elektrische Feldgradient der Elektronen nicht mehr nur durch den Erwartungswert des Feldgradienten in molekülfester z -Richtung gegeben ist, sondern auch Beiträge senkrecht zur molekülfesten z -Richtung enthalten muss. Dies wird in Gleichung (57)

$$E_{(Q,v_2)} = (eQq)_{v_2} f(I, J, F) \left[\frac{3l^2}{J(J+1)} - 1 \pm \frac{\eta}{2} \right] \quad (57)$$

berücksichtigt [52], wobei $\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{yy}}$ den Asymmetrieparameter des Feldgradienten repräsentiert. Der erste Term in der Klammer auf der rechten Seite in Gleichung (57) beschreibt die Hyperfeinstruktur eines symmetrischen Kreisels. In Analogie zum leicht asymmetrischen Molekül wird die Asymmetrie um die Molekülachse beschrieben durch den Asymmetrieparameter η .

Die ℓ -Typ Aufspaltung führt auch bei der Wechselwirkung des Kernspins mit der Rotation des Molekülgerüsts dazu, daß die nukleare magnetische Kopplungskonstante auch Anteile senkrecht zur Molekülachse enthalten muss

$$C_J = C_{\perp} - (C_{\perp} - C_{\parallel}) \frac{3l^2}{J(J+1)} \mp \left(\frac{\Delta C}{2} \right). \quad (58)$$

Die Indizes \perp und \parallel an den im Molekülsystem definierten magnetischen nuklearen Kopplungskonstanten beziehen sich auf die Molekülachse.

Tabelle 14: Molekülparameter von HCN in angeregter Knickschwingung $v_2 = 1$

Parameter	$v_2 = 1$		Einheit
	Diese Arbeit	vorherige Arbeiten	
B_1	44422.42834(47)	44422.437(30) ^a	MHz
D_1	0.0892444(88)	0.087242(6) ^a	MHz
q	224.4476904(17)	224.47657(30) ^a	MHz
q_J	-2.66402(37)	-2.65865(292) ^a	MHz
q_{JJ}	0.0481(12)	0.03602	Hz
eQq	-4.8602(18)	-4.8079(19) ^b	MHz
eQq_J	0.198(86)	-	MHz
eQq_η	0.06593(23)	0.03951(27) ^b	MHz
C_\perp	11.87(15)	12.07(27) ^b	kHz
$C_{ }-C_\perp$	-0.196(146)	-	kHz
$v_2 = 2$			
B_2	44544.01506(36)	- ^c	MHz
D_2	0.0919011(30)	- ^c	MHz
q	227.800 ^d	- ^c	MHz
q_J	-2.703 ^d	- ^c	MHz
eQq	-4.946(15)	- ^c	MHz
eQq_η	0.07345 ^e	- ^c	MHz
C_\perp	14.42 ^e	- ^c	kHz

^a F. C. De Lucia et al. [42]

^b Nguyen-van-Thanh et al. [52]

^c Ein Vergleich mit vorherigen Daten macht keinen Sinn, da die Molekülparameter in vorherigen Arbeiten nur für die $\ell = 0$ Komponente effektiv berechnet wurden und nicht wie in dieser Tabelle global für alle drei Komponenten zur Anregungsstufe $v_2 = 2$.

^d Der Wert für q kann bei $v_2 = 2$ nicht numerisch global angepaßt werden.

^e Die Änderung von eQq_η und C_\perp im Vibrationszustand $v_2 = 2$ bezüglich des Zustandes $v_2 = 1$ wurden extrapoliert aus der Änderung der Parameter vom Grundzustand zum Zustand $v_2 = 1$.

5.5 Lamb-Dip Messungen von Rotationsübergängen von DCN im Vibrationsgrundzustand

Bei den Sub-Doppler-Messungen der Rotationsübergänge von DCN wurde eine angereicherte Probe [55] verwendet. Um Austauschreaktionen mit Wasserstoff zu vermeiden wurde darauf geachtet, möglichst kurze Verbindungen zwischen Probenbehälter und Absorptionszelle zu verwenden und einen niedrigen Druck von $2 \mu\text{bar}$ bei einem konstanten Fluß in der Absorptionszelle einzustellen. Eine Vorsättigung der Absorptionszelle mit z. B. DCl ergab keinen Unterschied in den Linienintensitäten.

Der Deuterium Kern besitzt wie der ^{14}N Kern einen Kernspin eins. Daher addiert sich der zweite Kernspin zum Gesamtdrehimpuls hinzu

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{J} + \mathbf{I}(^{14}\text{N}) \quad (59)$$

$$\mathbf{F}_2 = \mathbf{F}_1 + \mathbf{I}(^2\text{D}). \quad (60)$$

Davon betroffen ist auch die Notation der Cross-Over-Signale. Weiterhin markiert das "C" das Cross-Over-Signal. Zur Angabe der drei beteiligten Niveaus werden aber Quantenzahlenpaare (F_1, F_2) benötigt. Wie bei HCN im Vibrationsgrundzustand und in den angeregten Vibrationszuständen mit $v_2 = 1$ und 2 können aus den Cross-Over-Signalen Linienpositionen nicht aufgelöster $\Delta F_1 = 1$ Komponenten ermittelt werden. Die Aufspaltung durch den Deuterium Kern ist zu gering als daß sie durch Cross-Over-Signal selbst in dieser Auflösung nachgewiesen werden könnte.

Tabelle 15: Rotationsübergänge von DCN im Grundzustand (Lamb - Dip)

J'	F'_1	F'_2	\leftarrow	J''	F''_1	F''_2	ν [MHz]	o-c [kHz]
3	3	4	\leftarrow	2	2	3	217 238.525 (5)	12.0
3	3	2	\leftarrow	2	2	1	217 238.525 (5)	12.0
3	3	3	\leftarrow	2	2	2	217 238.525 (5)	12.0
3	4	5	\leftarrow	2	3	4	217 238.600 (4)	2.9
3	4	3	\leftarrow	2	3	2	217 238.600 (4)	2.9
3	4	4	\leftarrow	2	3	3	217 238.600 (4)	2.9
4	3	4	\leftarrow	3	2	3	289 644.789 (10)	18.3
4	3	3	\leftarrow	3	2	2	289 644.789 (10)	18.3
4	3	2	\leftarrow	3	2	1	289 644.789 (10)	18.3
4	4	5	\leftarrow	3	3	4	289 644.943 (10)	14.5
4	4	4	\leftarrow	3	3	3	289 644.943 (10)	14.5
4	4	3	\leftarrow	3	3	2	289 644.943 (10)	14.5
4	5	5	\leftarrow	3	4	4	289 644.943 (10)	14.5
5	5	5	\leftarrow	4	5	5	362 044.106 (10)	0.1
5	5	6	\leftarrow	4	5	6	362 044.106 (10)	0.1
5	5	4	\leftarrow	4	5	4	362 044.106 (10)	0.1
5	4	4	\leftarrow	4	3	3	362 045.687 (10)	1.6
5	4	3	\leftarrow	4	3	2	362 045.687 (10)	1.6
5	5	4	\leftarrow	4	4	4	362 045.687 (10)	1.6
5	5	6	\leftarrow	4	4	5	362 045.772 7(2)	2.5
5	5	4	\leftarrow	4	4	3	362 045.772 7(2)	2.5
5	5	5	\leftarrow	4	4	4	362 045.772 7(2)	2.5
5	6	7	\leftarrow	4	5	6	362 045.772 7(2)	2.5
5	6	6	\leftarrow	4	5	5	362 045.772 7(2)	2.5
5	6	5	\leftarrow	4	5	4	362 045.772 7(2)	2.5
5	4	5	\leftarrow	4	4	5	362 047.669 (10)	1.3
5	4	3	\leftarrow	4	4	3	362 047.669 (10)	2.5
5	4	4	\leftarrow	4	4	4	362 047.669 (10)	2.5
5	$C_{(6,7),(5,6)}$		\leftarrow	4	$C_{(5,6),(5,6)}$		362 044.941 (10)	0.6
5	$C_{(6,6),(5,5)}$		\leftarrow	4	$C_{(5,5),(5,5)}$		362 044.941 (10)	0.6
7	6	5	\leftarrow	6	5	6	506 825.253 (10)	13.5
7	6	7	\leftarrow	6	5	6	506 825.253 (10)	13.5
7	6	5	\leftarrow	6	5	6	506 825.253 (10)	13.5
7	6	6	\leftarrow	6	5	5	506 825.253 (10)	13.5
7	6	5	\leftarrow	6	5	6	506 825.253 (10)	13.5
7	7	8	\leftarrow	6	6	7	506 825.253 (10)	13.5
7	7	6	\leftarrow	6	6	7	506 825.253 (10)	13.5
7	7	6	\leftarrow	6	6	5	506 825.253 (10)	13.5
7	7	7	\leftarrow	6	6	6	506 825.253 (10)	13.5
7	6	5	\leftarrow	6	5	6	506 825.253 (10)	13.5

Tabelle 16: Fortsetzung von Tabelle 15

J'	F_1'	F_2'	\leftarrow	J''	F_1''	F_2''	ν [MHz]	o-c [kHz]
8	8	9	\leftarrow	7	8	9	579 199.464 (30)	39.0
8	8	7	\leftarrow	7	8	7	579 199.464 (30)	39.0
8	8	7	\leftarrow	7	8	7	579 199.464 (30)	39.0
8	$C_{(9,10),(8,9)}$		\leftarrow	4	$C_{(8,9),(8,9)}$		579 200.293 (10)	10.4
8	$C_{(9,8),(8,7)}$		\leftarrow	4	$C_{(8,7),(8,7)}$		579 200.293 (10)	10.4
8	7	6	\leftarrow	7	6	5	579 201.135 (10)	19.1
8	7	7	\leftarrow	7	6	6	579 201.135 (10)	19.1
8	8	9	\leftarrow	7	7	8	579 201.135 (10)	19.1
8	8	7	\leftarrow	7	7	6	579 201.135 (10)	19.1
8	8	7	\leftarrow	7	7	8	579 201.135 (10)	19.1
8	8	8	\leftarrow	7	7	7	579 201.135 (10)	19.1
8	7	8	\leftarrow	7	8	8	579 201.135 (10)	19.1
8	9	10	\leftarrow	7	8	9	579 201.135 (10)	19.1
8	$C_{(8,9),(7,7)}$		\leftarrow	7	$C_{(7,8),(7,8)}$		579 202.065(10)	2.5
8	$C_{(8,7),(7,7)}$		\leftarrow	7	$C_{(7,6),(7,6)}$		579 202.065(10)	2.5
8	7	7	\leftarrow	7	7	7	579 202.959 (30)	19.1
8	$C_{(8,7),(7,7)}$		\leftarrow	7	$C_{(7,6),(7,6)}$		579 202.065 (10)	2.5
10	$C_{(11,11),(10,10)}$		\leftarrow	9	$C_{(10,10),(10,10)}$		723 917.434 (10)	0.2
10	10	10	\leftarrow	9	9	10	723 918.320 (10)	5.5
10	9	8	\leftarrow	9	8	8	723 918.320 (10)	5.5
10	10	10	\leftarrow	9	9	10	723 918.320 (10)	5.5
10	11	11	\leftarrow	9	10	10	723 918.320 (10)	5.5
10	10	11	\leftarrow	9	9	10	723 918.320 (10)	5.5
10	10	9	\leftarrow	9	9	8	723 918.320 (10)	5.5
10	$C_{(10,11),(9,10)}$		\leftarrow	9	$C_{(9,10),(9,10)}$		723 919.218 (10)	4.2
10	$C_{(10,9),(9,8)}$		\leftarrow	9	$C_{(9,8),(9,8)}$		723 919.218 (10)	4.2
11	$C_{(12,12),(11,11)}$		\leftarrow	10	$C_{(11,11),(11,11)}$		796 255.935 (10)	5.6
11	12	9	\leftarrow	10	11	12	796 256.825 (10)	5.0
11	12	12	\leftarrow	10	11	11	796 256.825 (10)	5.0
11	11	12	\leftarrow	10	10	11	796 256.825 (10)	5.0
11	11	10	\leftarrow	10	10	9	796 256.825 (10)	5.0
11	$C_{(11,11),(10,10)}$		\leftarrow	10	$C_{(10,10),(10,10)}$		796 255.935 (10)	5.6
11	$C_{(11,10),(10,9)}$		\leftarrow	10	$C_{(10,9),(10,9)}$		796 255.935 (10)	5.6
13	12	13	\leftarrow	12	11	12	940 886.7668 (10)	0.5
13	12	11	\leftarrow	12	11	10	940 886.7668 (10)	0.5
13	12	12	\leftarrow	12	11	11	940 886.7668 (10)	0.5
13	14	15	\leftarrow	12	13	14	940 886.7668 (10)	0.5
13	14	13	\leftarrow	12	13	12	940 886.7668 (10)	0.5
13	13	14	\leftarrow	12	12	13	940 886.7668 (10)	0.5
13	13	12	\leftarrow	12	12	11	940 886.7668 (10)	0.5
13	14	14	\leftarrow	12	13	13	940 886.7668 (10)	0.5
13	13	13	\leftarrow	12	12	12	940 886.7668 (10)	0.5

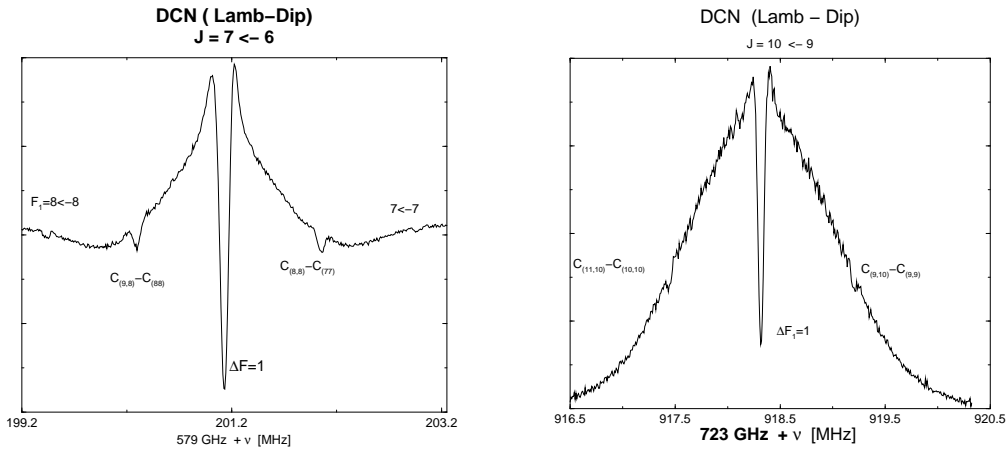


Abbildung 29: Sub - Doppler Spektren der Übergänge $J = 7 \leftarrow 6$ und $J = 10 \leftarrow 9$ von DCN im Vibrationsgrundzustand

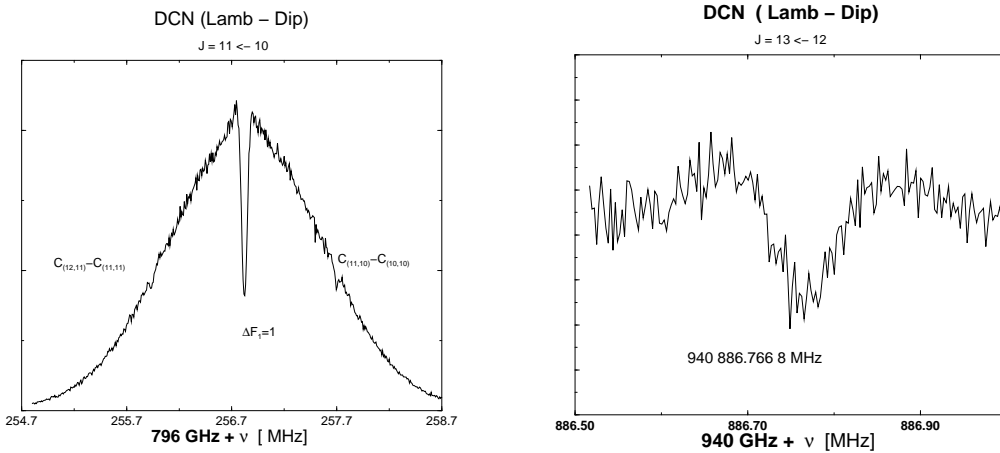


Abbildung 30: Sub - Doppler Spektren der Übergänge $J = 11 \leftarrow 10$ und $J = 12 \leftarrow 11$ von DCN im Vibrationsgrundzustand

Bei der Interpretation der Meßdaten wurde die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Kernspins von ^{14}N - und ^2D -Kern vernachlässigt. Die Vernachlässigung dieser Wechselwirkung ist aufgrund des Abstandes zwischen den beiden Kernen gerechtfertigt.

Der Hamiltonoperator der elektrischen Quadrupolaufspaltung, der der Konstan-

tenanpassung zugrundeliegt, setzt sich aus zwei Operatoren der Gestalt

$$H_Q = \frac{1}{2}eQq \left[\frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)(2J+3)} \right], \quad (61)$$

jeweils für den ^{14}N - und ^2D -Kern zusammen.

Die Hyperfeinaufspaltung durch den Deuterium Kern konnte nicht aufgelöst werden. Dennoch führt die Quadrupolaufspaltung des ^2D -Kerns zu einer Verschiebung der Hyperfeinkomponenten der Rotationsübergänge, die eine Anpassung des Molekülparameter $eQq(^2\text{D})$ und im Fall der Kernspin-Rotations-Wechselwirkung eine Anpassung von C_D ermöglichen.

Tabelle 17: Molekülparameter von DCN

Parameter	Diese Arbeit	DeLuci et al.	Einheit
B_0	36207.46233(21)	36207.4627(2) ^a	MHz
D_0	0.0577466(39)	0.05783(4) ^a	MHz
$eQq(^{14}\text{N})$	-4.7036(30)	-4.70396(47) ^b	MHz
C_N	8.23(18)	8.23(18) ^b	kHz
$eQq(^2\text{D})$	0.1993(56)	0.20223(50) ^b	MHz
C_D	-1.01(56)	-0.57(25) ^b	kHz

^a F. C. De Lucia et al. [42]

^b Nguyen-van-Thanh et al. [52]

5.6 Lamb-Dip Messungen von Rotationsübergängen von H^{13}CN und HC^{15}N im Vibrationsgrundzustand

Die Messungen der Rotationsübergängen von den seltenen Isotopomeren H^{13}CN und HC^{15}N fanden in natürlicher Häufigkeit statt. Das Isotop ^{13}C kommt auf der Erde mit 1.1% und das Isotop ^{15}N mit 0.366% Häufigkeit vor. Damit sind auch die Intensitäten der Rotationsübergänge im Verhältnis zum Hauptisotopomer dementsprechend geringer. Trotzdem konnten Lamb-Dip-Spektren der Rotationsübergänge der beiden Isotopomere gemessen werden. Es konnte aber außer den unaufgelösten zentralen $\Delta F = 1$ Komponenten bei H^{13}CN keine Aufspaltung aufgrund der Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradient der Elektronen beobachtet werden. Die Aufspaltung durch die Wechselwirkung des Kernmomentes von den ^{13}C , ^{15}N und ^1H Kernen mit dem Magnetfeld der Elektronen ist zu gering um sie in den Frequenzbereich noch auflösen zu können.

Tabelle 18: Rotationsübergänge von H^{13}CN im Grundzustand (Lamb - Dip)

J'	\leftarrow	J''	ν [MHz]	o-c[kHz]
5	\leftarrow	4	431 659.780(10)	3.9
6	\leftarrow	5	517 969.825(10)	0.6
7	\leftarrow	6	604 267.918(10)	6.0
8	\leftarrow	7	690 552.088(05)	2.1
9	\leftarrow	8	776 820.319(05)	0.5
10	\leftarrow	9	863 070.634(05)	1.4
11	\leftarrow	10	949 301.039(05)	0.2

Tabelle 19: Rotationsübergänge von HC^{15}N im Grundzustand (Lamb - Dip)

J'	\leftarrow	J''	ν [MHz]	o-c[kHz]
5	\leftarrow	4	430 235.309 8(50)	6.3
6	\leftarrow	5	516 260.656 6(50)	5.1
7	\leftarrow	6	602 274.137 3(50)	1.8
9	\leftarrow	8	774 257.651 2(70)	2.6
10	\leftarrow	9	860 223.721 3(70)	6.0
11	\leftarrow	10	946 170.056 8(70)	2.5

Der Datensatz an Rotationsübergängen von den seltenen Isotopomeren von Preußner et al. [45] konnte bis in den Terahertzbereich erweitert werden und liefert mit omc-Werten

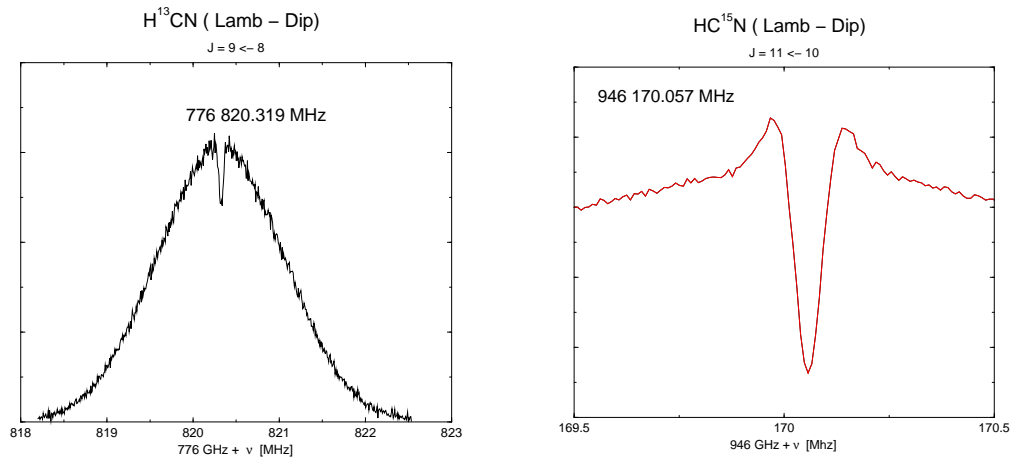


Abbildung 31: Sub - Doppler Spektrum des Übergangs $J = 9 \leftarrow 8$ von H^{13}CN und des Übergangs $J = 11 \leftarrow 10$ von HC^{15}N im Vibrationsgrundzustand

von höchstens 6 kHz sehr genaue Werte für die Rotationskonstante und Zentrifugalverzerungskonstanten erster und zweiter Ordnung.

Tabelle 20: Molekülparameter von H^{13}CN und HC^{15}N

Parameter	H^{13}CN		HC^{15}N		Einheit
	Diese Arbeit	Vorherige Arbeit ^a	Diese Arbeit	Vorherige Arbeit ^b	
B_0	43170.12686(84)	43170.12833(11)	43027.64673(79)	43027.6469(24)	MHz
D_0	0.0829880(73)	0.082100(10)	0.0823027(73)	0.082247(26)	MHz
H_0	0.00790(231)	0.0091(13)	-	-	MHz

^a F. Maiwald et al. [48]

^b J. Preußner et al. [45]

5.7 Doppler Messungen von HCN im angeregten Vibrationszuständen mit $v_2 = 3$

In der entarteten Knickschwingungsmode $v_2 = 3$ spaltet jedes Rotationsniveau in $v_2+1 = 4$ ℓ -Komponenten auf. Der Zustand $v_2^\ell = 3^1$ liegt 2113 cm^{-1} und der Zustand 3^3 2143 cm^{-1} [43] über dem Grundzustand. Der Anteil an HCN Molekülen im Zustand $v_2=3$ bei einer Temperatur T ergibt nach Gleichung (55) in Kapitel 5.4.3.

$$\frac{F_{v_2=3^1}}{F_0} = 3.9 \cdot 10^{-5}$$
$$\frac{F_{v_2=3^3}}{F_0} = 3.4 \cdot 10^{-5}.$$

Demnach sind nur wenige HCN Moleküle bei Raumtemperatur in den Vibrationszuständen 3^1 und 3^3 . Ein Rotationspektrum in Sub-Doppler Auflösung ist daher nicht möglich. Eine Erhöhung der Temperatur würde zwar zur Folge haben, daß mehr HCN Moleküle die beiden Vibrationszustände bevölkern, bedeutete aber auch gleichzeitig eine Vergrößerung der Doppler-Breite und damit eine Verkleinerung der Anzahl der Moleküle mit der Geschwindigkeit entlang der Strahlrichtung $v_z = 0$. Eine hohe Anzahl an Molekülen mit $v_z = 0$ ist aber eine wichtige Bedingung für die Beobachtbarkeit von Lamb-Dips.

Aus diesem Grund wurden die Rotationsübergänge für HCN im Vibrationszustand $v_2 = 3$ in Doppler-Auflösung gemessen. Insgesamt konnten so 17 Rotationsübergänge mit $\ell = 1$ und 3 Komponenten bis in den Terahertzbereich beobachtet werden. Dabei wurde auf Kosten der Linienbreite die Absorptionzelle mittels einer außen am Glas angebrachten Heizschlange auf etwa 450 K geheizt. Der Druck war ungefähr bei $40 \mu\text{bar}$ und es wurde statisch gemessen. Um die Population der angeregten Vibrationszustände zu erhöhen, wurde auch versucht in einer Entladung zu messen. Dies führte aber zu einer Verkleinerung der Intensität der Rotationsübergänge schon von niedrig angeregten Vibrationszuständen wie $v_2 = 1$. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die HCN Moleküle in der Entladung bei geringen Entladungsströmen dissoziieren.

Der Hamiltonoperator, der die Rotation des Molekülgerüsts und die ℓ Typ Verdopplung berücksichtigt, wird in Kapitel 3.1 beschrieben. Außer den Rotationsübergangsfrequenzen, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, lagen der Konstantenanpassung die Linienpositionen der Rotationsübergänge zugrunde, die von De Lucia et al. [46] bestimmt worden sind. Diese Messungen umfassen Rotationsübergänge im angeregten Vibrationszustand $v_2 = 3$ mit $\ell = 1$ bis 360 GHz . Ein Vergleich mit den Konstanten aus dieser Arbeit ist nicht möglich, da aufgrund der fehlenden $\ell = 3$ Komponenten kein globaler Fit angegeben wurde, sondern nur ein Konstantensatz bestimmbar war, der effektiv

Tabelle 21: Rotationsübergänge von HCN im Vibrationszustand $v_2=3$

J'	ℓ'	\leftarrow	J''	ℓ''	ν [MHz]	o-c [kHz]
6	-1	\leftarrow	5	1	532 992.975 (10)	0.7
6	1	\leftarrow	5	-1	538 533.898 (100)	113.7
7	1	\leftarrow	6	-1	621 776.520 (30)	14.3
7	3	\leftarrow	6	-3	624 423.611 (50)	37.9
7	-3	\leftarrow	6	3	624 425.693 (50)	27.6
7	-1	\leftarrow	6	1	628 237.660 (30)	6.2
8	-1	\leftarrow	7	1	710 537.760 (50)	25.0
8	1	\leftarrow	7	-1	717 917.472 (150)	62.8
9	1	\leftarrow	8	-1	799 273.755 (50)	19.3
9	3	\leftarrow	8	-3	802 772.600 (100)	121.4
9	-3	\leftarrow	8	3	802 779.787 (100)	107.6
9	-1	\leftarrow	8	1	807 569.380 (50)	0.1
10	-1	\leftarrow	9	1	887 981.480 (50)	9.3
10	-3	\leftarrow	9	3	891 930.645 (50)	8.9
10	3	\leftarrow	9	-3	891 943.396 (50)	7.9
10	1	\leftarrow	9	-1	897 189.861 (50)	8.4
11	1	\leftarrow	10	-1	976 658.008 (10)	0.8

die $\ell = 1$ Komponente berücksichtigt.

Tabelle 22: Molekülparameter von HCN in angeregter Knickschwingung $v_2=3$.

Parameter	Diese Arbeit	Einheit
B_3	44662.7498(24)	MHz
D_3	0.096339(21)	MHz
q	231.1195(21)	MHz
q_J	-2.964(11)	MHz
x_L	154.387(34)	GHz
d_L	-6.40524(46)	MHz
h_L	0.6449(40)	MHz

5.8 Doppler Messungen von H^{13}CN und HC^{15}N in den angeregten Vibrationszuständen mit $v_2 = 1$ und 2

Die Rotationspektren der seltenen Isotopomere wurden in natürlicher Häufigkeit beobachtet und erweitern den Datensatz von Preußer et al. [45] teilweise in den Terahertzbereich.

Tabelle 23: Rotationsübergänge von H^{13}CN im Vibrationszustand $v_2 = 1$

J'	ℓ'	\leftarrow	J''	ℓ''	ν [MHz]	o-c [kHz]
5	1	\leftarrow	4	-1	431 533.377 (20)	25.7
5	-1	\leftarrow	4	1	433 680.528 (20)	1.5
6	-1	\leftarrow	5	1	517 817.942 (10)	22.5
6	1	\leftarrow	5	-1	520 393.923 (20)	10.1
7	1	\leftarrow	6	-1	604 090.543 (20)	6.3
7	-1	\leftarrow	6	1	607 094.935 (20)	23.0
8	-1	\leftarrow	7	1	690 349.123 (20)	19.6
8	1	\leftarrow	7	-1	693 781.472 (20)	21.6
9	1	\leftarrow	8	-1	776 591.637 (20)	11.7
9	-1	\leftarrow	8	1	780 451.610 (50)	16.3
10	-1	\leftarrow	9	1	862 816.138 (20)	22.9
10	1	\leftarrow	8	-1	867 103.380 (20)	11.9
11	1	\leftarrow	10	-1	949 020.554 (20)	18.9
11	-1	\leftarrow	10	1	953 734.057 (20)	1.4

Tabelle 24: Rotationsübergänge von H^{13}CN im Vibrationszustand $v_2 = 2$

J'	ℓ'	\leftarrow	J''	ℓ''	ν [MHz]	o-c [kHz]
5	0	\leftarrow	4	0	433 645.739 (20)	8.7
5	-2	\leftarrow	4	2	433 462.378 (30)	11.3
5	2	\leftarrow	4	-2	433 513.398 (30)	18.3
6	2	\leftarrow	5	-2	520 132.068 (20)	28.8
6	-2	\leftarrow	5	2	520 221.363 (20)	41.7
6	0	\leftarrow	5	0	520 323.784 (30)	53.9
7	-2	\leftarrow	6	2	606 789.370 (50)	23.6
7	2	\leftarrow	6	-2	606 932.243 (60)	107.0
7	0	\leftarrow	6	0	606 973.970 (50)	128.8
8	-2	\leftarrow	7	2	693 646.486 (150)	182.5
9	-2	\leftarrow	8	2	780 058.555 (20)	35.9
9	0	\leftarrow	8	0	780 172.500 (20)	13.4
10	2	\leftarrow	9	-2	866 666.224 (20)	17.1
10	-2	\leftarrow	8	2	867 086.615 (20)	3.5

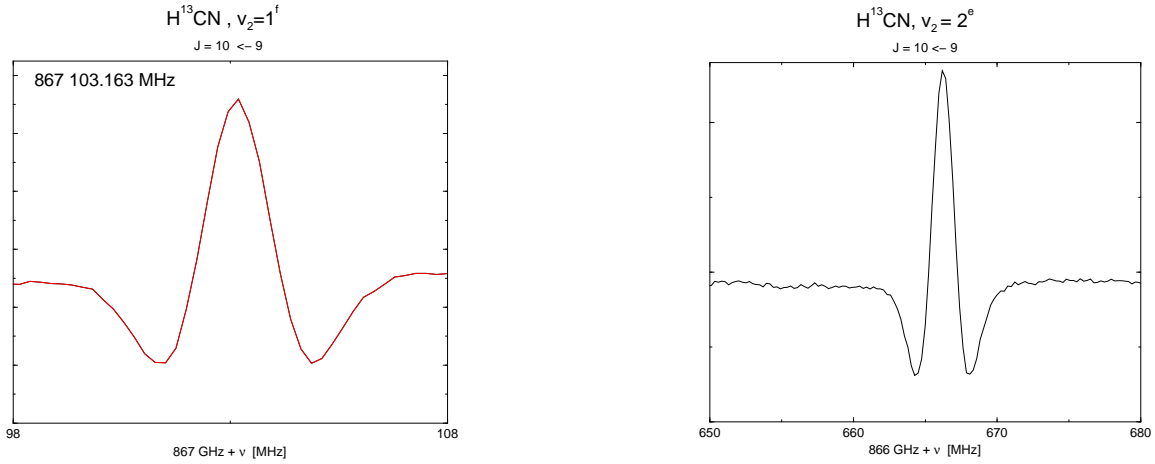


Abbildung 34: Doppler Spektren der Übergänge $J = 9 \leftarrow 8$ und $J = 10 \leftarrow 9$ von H^{13}CN in den Vibrationszuständen $v_2 = 1$ und $v_2 = 2$.

Tabelle 25: Rotationsübergänge von HC^{15}N im Vibrationszustand $v_2 = 1$

J'	ℓ'	\leftarrow	J''	ℓ''	ν [MHz]	o-c [kHz]
5	1	\leftarrow	4	-1	430 197.830 (20)	20.0
5	-1	\leftarrow	4	1	432 316.047 (20)	14.3
6	-1	\leftarrow	5	1	516 215.460 (20)	6.7
6	1	\leftarrow	5	1	518 756.673 (20)	21.9
7	1	\leftarrow	6	-1	602 221.115 (90)	60.1
7	-1	\leftarrow	6	1	605 185.030 (60)	31.2
9	1	\leftarrow	8	-1	774 188.815 (30)	27.5
9	-1	\leftarrow	8	1	777 996.720 (20)	8.1
10	-1	\leftarrow	9	1	860 146.705 (20)	4.0
10	1	\leftarrow	8	-1	864 375.895(20)	5.2

Die Molekülparameter wurden wie bei HCN in den angeregten Knickschwingungen $v_2 = 1,2$ mit dem Programm “spfit.exe” von H. Pickett [17] berechnet. Aus den Daten der Rotationsübergänge in der angeregten Knickschwingung $v_2 = 2$ kann der Wert für q numerisch nicht global determiniert werden. Der Wert für q wurde extrapoliert, indem die Analogie zur Asymmetrieaufspaltung beim leicht asymmetrischen Molekül verwendet wurde, aus der die Korrespondenz $(A-B) \leftrightarrow q \frac{v+1}{4}$ resultiert.

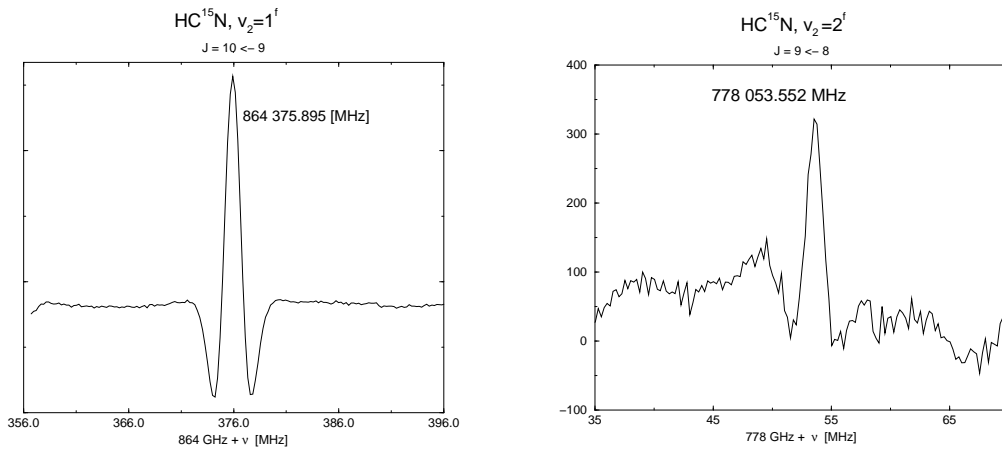


Abbildung 35: Doppler Spektren der Übergänge $J = 10 \leftarrow 9$ von HC^{15}N in den Vibrationszuständen $v_2 = 1$ und $v_2 = 2$.

Tabelle 26: Rotationsübergänge von HC^{15}N im Vibrationszustand $v_2 = 2$

J'	ℓ'	\leftarrow	J''	ℓ''	ν [MHz]	o-c [kHz]
5	0	\leftarrow	4	0	432 370.893 (30)	1.3
5	2	\leftarrow	4	-2	43223665267 (30)	3.8
5	-2	\leftarrow	5	2	432 188.740 (30)	56.18
6	2	\leftarrow	5	-2	518 603.841 (50)	53.0
6	-2	\leftarrow	5	2	518 687.466 (20)	7.4
7	-2	\leftarrow	6	2	605 006.577 (50)	41.7
7	2	\leftarrow	6	-2	605 140.428 (50)	49.8
7	0	\leftarrow	6	0	605 194.005 (50)	22.7
9	2	\leftarrow	8	-2	778 053.550 (20)	21.6

Tabelle 27: Molekülparameter von H^{13}CN und HC^{15}N in der Knickschwingungsmode $v_2 = 1$

Parameter	H^{13}CN		HC^{15}N		Einheit
	Diese Arbeit	Vorherige Arbeit ^a	Diese Arbeit	Vorherige Arbeit ^a	
B_1	43264.9330(15)	43264.7650(24)	43129.9015(17)	43129.7326(22)	MHz
D_1	0.084788(22)	0.084778(57)	0.084190(33)	0.084156(70)	MHz
q	214.8397(14)	214.83676(45)	211.94342(12)	211.94396(15)	MHz
q_J	-2.4394(80)	-2.4216(24)	-2.4238(120)	-2.4316(29)	kHz

^a J. Preußer et al. [45]

Ein Vergleich der Konstanten aus der Arbeit von Preußer et al. [45] ist im Fall $v_2 = 2$ nicht möglich, da die Konstanten in dieser Veröffentlichung für die Subzustände mit $\ell = 0$ und $\ell = \pm 2$ effektiv berechnet wurden, während die Konstanten aus der Berechnung zu dem Datensatz, der im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde, für beide Subzustände global angepaßt wurden.

Tabelle 28: Molekülparameter von H^{13}CN und HC^{15}N in der Knickschwingungsmode $v_2 = 2$

Parameter	H^{13}CN	HC^{15}N	Einheit
B_2	43374.0264(21)	43246.1953(18)	MHz
D_2	0.086554(13)	0.086200(74)	MHz
q	214.838 ^a	211.934 ^a	MHz
x_J	121.600(22)	126.594(54)	GHz
d_{JL}	-5.86841(75)	-5.75646(80)	MHz
u_{tt}	-0.106508(13)	-0.099819(25)	MHz

^a Der Wert für q kann in $v_2 = 2$ nicht angepaßt werden. Daher wurde er von $v_2 = 1$ extrapoliert (s. Text).

5.9 Doppler Messungen der Rotationsübergänge von HCN in angeregter Streckschwingung $v_1 = 1$ und im Coriolis-Resonanz System $\{1, 1^\ell, 0\}$ & $\{0, 4^0, 0\}$ von HCN

Bei den Messungen der Rotationsübergänge von HCN in den angeregten Schwingungszuständen $\{1, 0, 0\}$, $\{1, 1^\ell, 0\}$ und $\{0, 4^0, 0\}$ wurde die Zelle mit der Heizschlange auf etwa 400 K erwärmt, um die Besetzung der Vibrationsniveaus zu erhöhen. Die Rotationsübergänge in den angeregten Vibrationsniveaus $\{1, 1^\ell, 0\}$ und $\{0, 4^0, 0\}$ von HCN lassen sich nicht durch den Hamiltonoperator beschreiben, der im Kapitel 3.1 für Rotationsübergänge mit ℓ -Typ Verdopplung aufgeführt ist. Ein Vergleich der beiden Fortrat-Diagrammen in Abbildung 36 mit den Fortrat-Diagrammen in Abbildung 37 zeigt ein abweichendes Verhalten im Spezialfall $\{1, 1^f, 0\}$ und $\{0, 4^0, 0\}$ ab $J = 8$ von dem der Rotationsübergänge mit $v_2 = 1$ und 2.

Die Energien der beiden Vibrationszustände liegen bei 2802.959 cm^{-1} für $\{0, 4^0, 0\}$ und bei $2805.581924 \text{ cm}^{-1}$ für $\{1, 1^\ell, 0\}$ [47] und unterscheiden sich nur um $2.623 \text{ cm}^{-1} = 78.6355 \text{ GHz}$. Daher lässt sich die Abweichung der Rotationsübergänge durch Resonanzeffekte erklären. Da sich beide Vibrationszustände in ihrer Symmetrie bzgl. der Parität unterscheiden, handelt es sich um eine Coriolis-Resonanz.

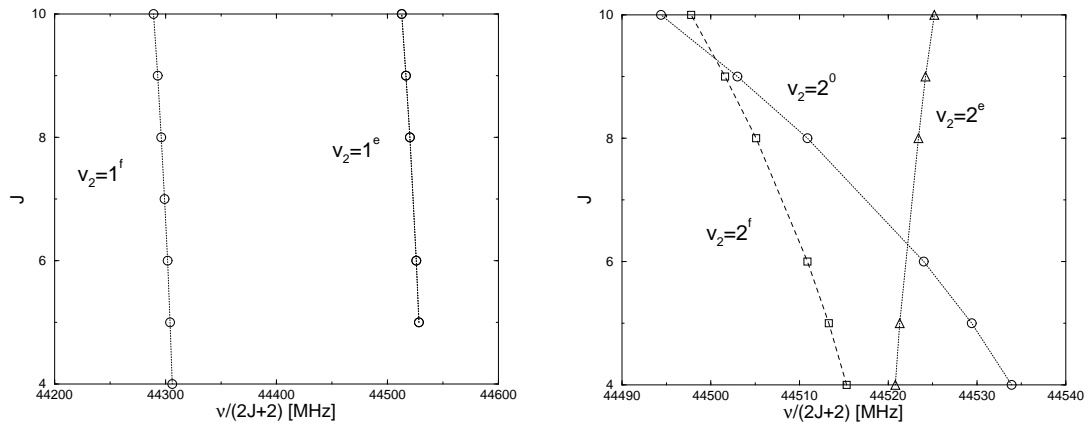


Abbildung 36: Fortrat-Diagramme der Rotationsübergänge in den den angeregten Vibrationen $v_2 = 1$ und 2 .

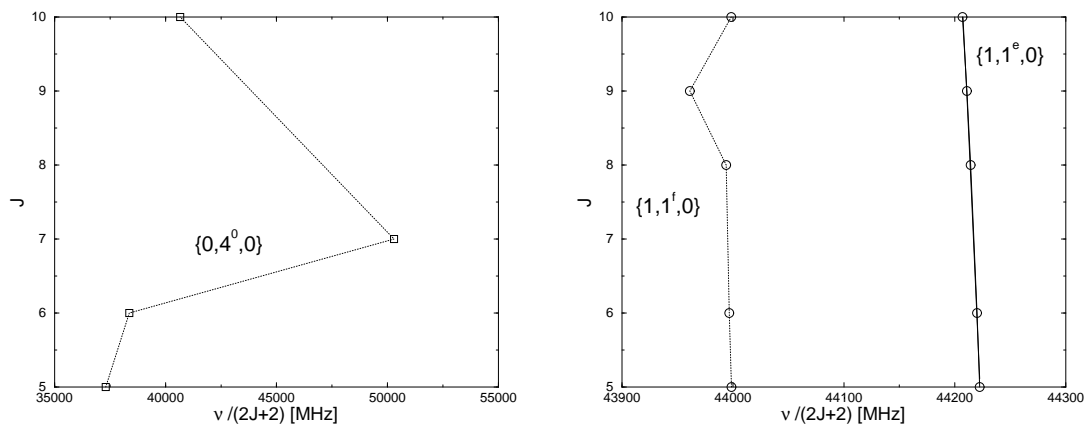


Abbildung 37: Fortrat-Diagramme der Rotationsübergänge in den den angeregten Vibrationen $\{1,1^l, 0\}$ & $\{0, 4^0, 0\}$.

Tabelle 29: Rotationsübergänge von HCN im Coriolis-Resonanz Systems $\{1, 1^\ell, 0\}$ & $\{0, 4^0, 0\}$

J'	$\{v_1, v_2, \ell, v_3\}$	\leftarrow	J''	$\{v_1, v_2, \ell, v_3\}$	ν [MHz]	o-c[kHz]
4	$\{1, 0, 0, 0\}$	\leftarrow	3	$\{1, 0, 0, 0\}$	352 087.800(150)	67.5
5	$\{1, 1, 1, 0\}$	\leftarrow	4	$\{1, 1, -1, 0\}$	440 005.764 (50)	5.0
5	$\{0, 4, 0, 0\}$	\leftarrow	4	$\{0, 4, 0, 0\}$	447 624.643 (200)	845
6	$\{1, 1, -1, 0\}$	\leftarrow	5	$\{1, 1, 1, 0\}$	527 984.864 (30)	8.4
6	$\{1, 1, 1, 0\}$	\leftarrow	5	$\{1, 1, -1, 0\}$	530 669.075 (50)	7.8
6	$\{0, 4, 0, 0\}$	\leftarrow	5	$\{0, 4, 0, 0\}$	537 027.580 (50)	0.7
7	$\{1, 1, 1, 0\}$	\leftarrow	6	$\{1, 1, -1, 0\}$	615 953.110 (80)	32.6
7	$\{1, 1, -1, 0\}$	\leftarrow	6	$\{1, 1, 1, 0\}$	619 080.996 (80)	84.6
9	$\{1, 1, 1, 0\}$	\leftarrow	8	$\{1, 1, -1, 0\}$	791 888.796 (80)	61.8
9	$\{1, 0, 0, 0\}$	\leftarrow	8	$\{1, 0, 0, 0\}$	791 993.345 (20)	12.6
9	$\{1, 1, -1, 0\}$	\leftarrow	8	$\{1, 1, 1, 0\}$	795 856.767 (20)	4.2
9	$\{0, 4, 0, 0\}$	\leftarrow	8	$\{0, 4, 0, 0\}$	804 751.188 (20) ^a	0.6
10	$\{1, 1, -1, 0\}$	\leftarrow	9	$\{1, 1, 1, 0\}$	879 223.347 (40)	16.5
10	$\{1, 0, 0, 0\}$	\leftarrow	9	$\{1, 0, 0, 0\}$	879 926.213 (50)	0.4
10	$\{0, 4, 0, 0\}$	\leftarrow	9	$\{1, 1, 1, 0\}$	882 876.640(100)	17.2
10	$\{1, 1, 1, 0\}$	\leftarrow	9	$\{1, 1, -1, 0\}$	884 216.376 (30)	28.8
10	$\{0, 4, 0, 0\}$	\leftarrow	9	$\{0, 4, 0, 0\}$	894 413.436 (10)	0.2
11	$\{1, 1, 1, 0\}$	\leftarrow	10	$\{0, 4, 0, 0\}$	964 312.827(100)	54.9
11	$\{1, 0, 0, 0\}$	\leftarrow	10	$\{1, 0, 0, 0\}$	967 838.099 (20)	3.1
11	$\{1, 1, 1, 0\}$	\leftarrow	10	$\{1, 1, -1, 0\}$	967 966.070 (50)	51.4
11	$\{1, 1, -1, 0\}$	\leftarrow	10	$\{1, 1, 1, 0\}$	972 554.240 (30)	47.5

^a Dieser im Labor gemessene Rotationsübergang (Abb. 39) ist interstellar als Maser (Abb. 40) in der Hülle von IRC + 10216 von Schilke et al. [8] beobachtet worden.

Die Anharmonizität des elektronischen Potentials führt zur Wechselwirkung der einzelnen Normalmoden untereinander. Unter anderem können die Vibrationen über die Coriolis Kraft miteinander wechselwirken. Liegen die Vibrationsenergien der beteiligten Normalmoden eng beieinander, so können sie nicht getrennt betrachtet werden, da sie sich gegenseitig beeinflussen. Neben der gemeinsamen Konstantenanpassung der Rotationsübergänge in den beiden angeregten Vibrationsniveaus muß noch ein Wechselwirkungsterm zwischen den Vibrationsniveaus der Form [46]

$$\Delta^2 = \delta^2 + 4J(J+1)W_{ni}^2 \quad (62)$$

berücksichtigt werden, der die gegenseitige Störung der Vibrationsniveaus angibt. Dabei steht in Gleichung (62) δ für die Differenz der ungestörten Zustände, Δ für die Differenz der gestörten Zustände und W_{ni} für die Coriolis Konstante.

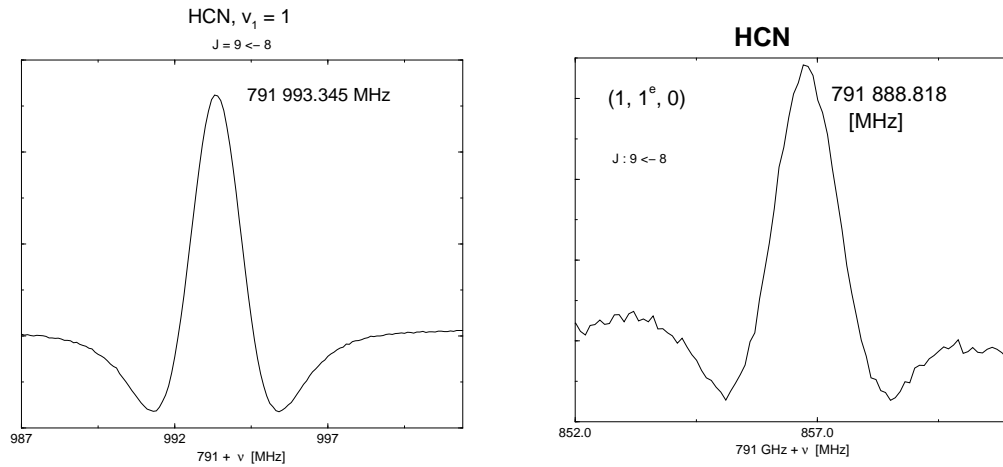


Abbildung 38: Spektrum des Übergangs $J = 9 \leftarrow 8$ von HCN im Vibrationszustand $v_1 = 1$ und des Übergangs $J = 9 \leftarrow 8$ von HCN im Vibrationszustand $\{v_1 = 1, v_2 = 1, v_3 = 0\}$.

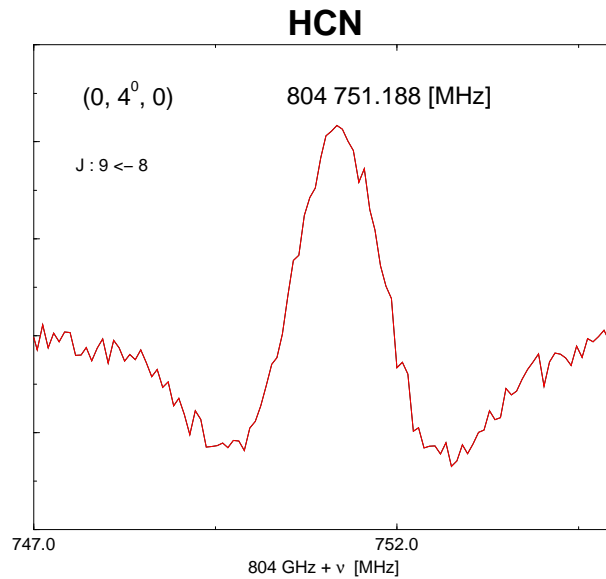


Abbildung 39: Spektrum des Übergangs $J = 9 \leftarrow 8$ von HCN im Vibrationszustand $\{0, 4^0, 0\}$. Dieser Rotationsübergang entspricht dem von Schilke et al. [8] astrophysikalisch beobachteten Maser-Übergang in Abbildung 40.

Tabelle 30: Molekülparameter von HCN des Coriolis-Resonanz-Systems $\{1, 1^\ell, 0\}$ & $\{0, 4^0, 0\}$

Parameter	Diese Arbeit	De Lucia ^a	Einheit
ΔE_0	78637.11(67)	78663.1(40) ^b	MHz
$B_{\{1, 1^\ell, 0\}}$	44116.8226(38)	- ^a	MHz
$B_{\{0, 4^0, 0\}}$	44785.687(35)	44785.58(5) ^b	MHz
$B_{\{1, 0, 0\}}$	44013.7772(15)	44013.803(6) ^b	MHz
$D_{\{1, 1^\ell, 0\}}$	0.089269(64)	- ^a	MHz
$D_{\{0, 4^0, 0\}}$	0.46039(73)	0.45297(34) ^b	MHz
$D_{\{1, 0, 0\}}$	0.0872980(72)	0.0881(3) ^b	MHz
$H_{\{0, 4^0, 0\}}$	0.0341(42)	- ^a	kHz
$q_{\{1, 1^\ell, 0\}}$	224.2446(64)	- ^a	MHz
W_{ni}	111.2571(41)	112.27(6)	MHz

^a Die Parameter

^b F. C. De Lucia et al. [46]

5.10 Astrophysikalischer Hintergrund

In der Hülle des Kohlenstoffsterns IRC +10216 wurde von P. Schilke et al. [8] mit dem Caltech Submillimeter Observatory (CSO) 10.4m Teleskop Maser-Emission des Rotationsübergangs $J = 9 - 8$ der angeregten Knickschwingungsmode $\{0, 4^0, 0\}$ von HCN bei 805 GHz beobachtet. Als Ursache für die Maser-Aktivität dieses Rotationsübergangs von HCN benennt Schilke et al. [8] den Entstehungsprozeß in der Hülle von IRC +10216 ähnlich zu dem in einer Gasentladung im Labor, in der HCN gebildet wird. Nach Schilke et al. [8] werden beim Entstehungsprozeß alle Vibrationsniveaus besetzt, die durch spontane Emission sofort in den Grundzustand oder in das metastabile Vibrationsniveau mit $v_1 = 1$ und seinen Kombinationsvibrationsniveaus wie $\{1, 1, 0\}$ depopulieren. Dies bewirkt eine Überbesetzung dieser Vibrationsniveaus gegenüber anderen inklusive des Schwingungszustandes $\{0, 4^0, 0\}$. Als Konsequenz daraus tritt Maser-Aktivität in den Kreuzleiterübergängen $J = 11 \leftarrow 10$ und $J = 10 \leftarrow 9$ auf, die wiederum eine Überbesetzung der Rotationsniveaus mit $J = 10$ und $J = 9$ im Vibrationszustand $\{0, 4^0, 0\}$ zur Folge hat. Daraus resultiert Maser-Aktivität in den Rotationsübergängen $J = 10 \leftarrow 9$ und $J = 9 \leftarrow 8$ im Vibrationszustand $\{0, 4^0, 0\}$ (s. Abbildung 40).

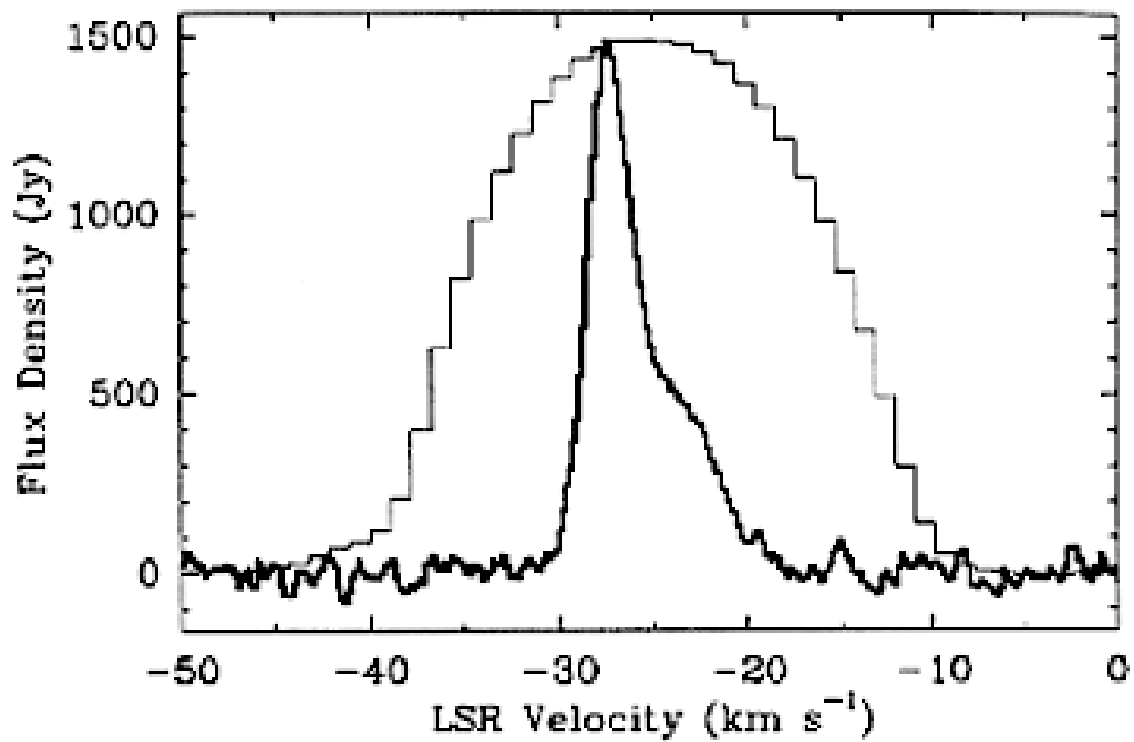


Abbildung 40: Spektrum der Maser-Emission aus der Hülle von IRC +10216 von $J=9-8$ in $\{0, 4^0, 0\}$ als dicke Linie. Die überlagerte dünne Linie zeigt den Rotationsübergang $J=4-3$ im Grundzustand von HCN. Spektrum aus Schilke et al. [8]

6 Rotationsübergänge des Sulphur Monoxid Kations, SO^+

Beim Sulphur-Monoxid Kation handelt es sich um ein Ion im $^2\Pi$ elektronischen Grundzustand. Das bedeutet, daß das Ion durch ein ungepaartes Elektron auf der äusseren Schale einen ungesättigten Bahndrehimpuls und ungesättigten Spin besitzt, die das Rotationsspektrum beeinflussen. Zusätzlich zur Rotation des Molekülgerüsts müssen diese beiden Drehimpulse und ihre Wechselwirkung miteinander und mit dem Drehimpuls des Molekülgerüsts im Hamiltonoperator berücksichtigt werden. Wie in Kapitel 3.5 beschrieben führen diese Wechselwirkungen dazu, daß die gewohnte Rotationsleiter verloren geht und die starke Kopplung von ungesättigten Bahndrehimpuls \mathbf{L} und ungesättigten Spin \mathbf{S} eine energetische Trennung nach $\Omega = \frac{1}{2}$ und $\Omega = \frac{3}{2}$ bedingt. Durch Messungen der Rotationsübergänge kann die Kopplungskonstante der Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht direkt bestimmt werden. Deshalb wurde die Kopplungskonstante auf den Wert festgehalten, der von Milkman et al. [57] aus elektronischen Emissionsspektren gewonnen wurde. Weiterhin verursacht der $^2\Pi$ elektronische Grundzustand eine hohe Reaktivität von SO^+ , die durch die Ladung des Ions vertärkt wird.

Bei den Messungen der Rotationsübergänge wurden $80 \mu\text{bar}$ SO_2 mit $100 \mu\text{bar}$ Helium entladen. Dabei wurde eine Absorptionszelle mit kleinerem Durchmesser (10 cm) als bei den übrigen Messungen (20 cm) verwendet, um eine höhere Stoßrate mit den Elektronen im Plasma zu erzeugen. Die eigentliche Ionenerzeugung in der Entladung findet in der negativen Kathodenschicht [58] statt, die auf wenige Zentimeter vor der Kathode beschränkt ist. Um Zerstörung der Ionen durch Stöße mit anderen Ionen und mit dem Buffergas zu minimieren, wurde die Kathode mit Wasser gekühlt, damit die Erhitzung des Plasmas durch die aufgeheizte Kathode reduziert wird.

Bisher wurden Rotationsübergänge von SO^+ von Amano et al. [24] bis 349 GHz beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Datensatz an Rotationsübergangsfrequenzen bis 954 GHz erweitert werden, wobei erstmalig eine Aufspaltung eines Rotationsübergangs in e- und f-Komponente für $\Omega = \frac{3}{2}$ beobachtet werden konnte.

Die Molekülparameter für SO^+ , deren physikalische Bedeutung in Kapitel 3.5 erklärt wurde, wurden sowohl mit dem Programm "spfit.exe" von H. Pickett [17], das von einer Hundschen Fall (b) Basis ausgeht, als auch mit einem Programm [22], das auf einer Darstellung der Operatoren im Hundschen Fall (a) basiert.

Tabelle 31: Gemessene Rotationsübergänge von SO^+ ($^2\Pi$)

N''	J''	Ω''	P''	\leftarrow	N'	J'	Ω'	P'	ν [MHz]	o-c[kHz] ^a	o-c[kHz] ^b
11	10.5	0.5	e	\leftarrow	10	9.5	0.5	e	486 837.350(30)	7.3	7
12	11.5	0.5	e	\leftarrow	11	10.5	0.5	e	533 187.690(80)	2.0	16
12	11.5	0.5	f	\leftarrow	11	10.5	0.5	f	533 561.988(30)	15.5	9
15	14.5	0.5	e	\leftarrow	14	13.5	0.5	e	672 181.617(80)	49.0	39
15	14.5	0.5	f	\leftarrow	14	13.5	0.5	f	672 555.000(50)	64.1	66
15	15.5	0.5	f	\leftarrow	14	14.5	0.5	f	718 864.380(50)	3.9	4
17	17.5	0.5	e	\leftarrow	16	16.5	0.5	e	811 073.210(50)	6.1	6
19	19.5	0.5	e	\leftarrow	18	18.5	0.5	e	903 600.569(200)	173.0	182
19	19.5	0.5	f	\leftarrow	18	18.5	0.5	f	903 972.356(100)	160.8	179
20	20.5	0.5	f	\leftarrow	19	19.5	0.5	f	950 212.799(100)	60.0	35
21	20.5	1.5	e	\leftarrow	20	19.5	1.5	e	954 108.843(350)	410.0	1075
21	20.5	1.5	e	\leftarrow	20	19.5	1.5	e	954 114.231(350)	420.0	97

^a Die omc-Werte wurden berechnet basierend auf einer Hundschen Fall (a)-Basis und

^b einer Hundscher Fall (b)-Basis.

Beide Programme liefern durchaus vergleichbar Werte für die Molekülparameter. Lediglich die berechneten Werte für die Rotationsübergänge in $\Omega = \frac{3}{2}$ weisen größere Abweichungen von einander auf. Damit verknüpft sind auch die unterschiedlichen Werte für q . Dieser Molekülparameter wird bei dem Programm, dem eine Hundsche Fall (a)-Basis zugrundeliegt, aus dem Nebendiagonalelement $\langle \Omega = \frac{1}{2} | H_{\Lambda} | \Omega = \frac{3}{2} \rangle$ berechnet, während beim Programm, das von einer Basis des Hundschen Fall (b) ausgeht, die Analogie $\Omega = K$ zum asymmetrischen Kreisel verwendet wird. Die Kodierung für q bei einem Radikal im $^2\Pi$ elektronischen Grundzustand in diesem Programm entspricht der von q im Fall der ℓ -Typ-Verdopplung.

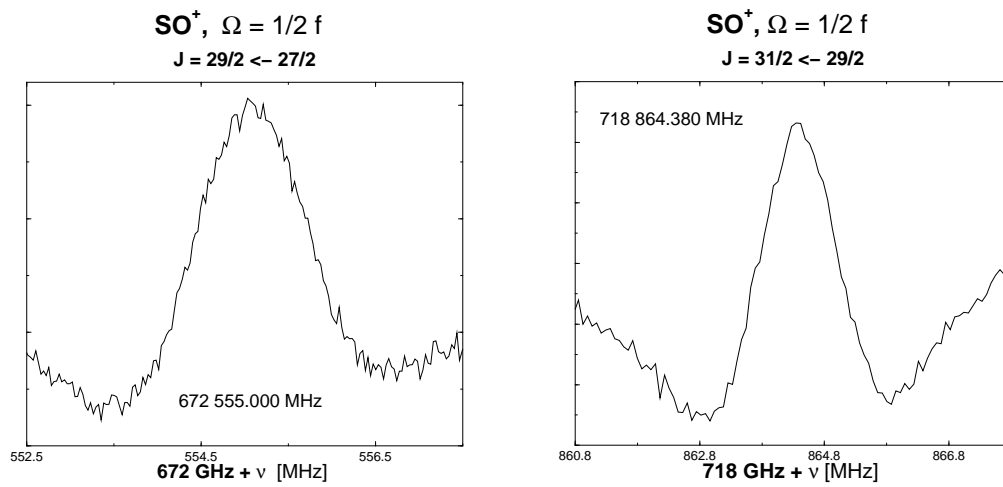


Abbildung 41: Spektrum des Übergangs $J = 16 \leftarrow 15$ und $J = 17 \leftarrow 16$ von SO^+ mit $\Omega = \frac{1}{2}$

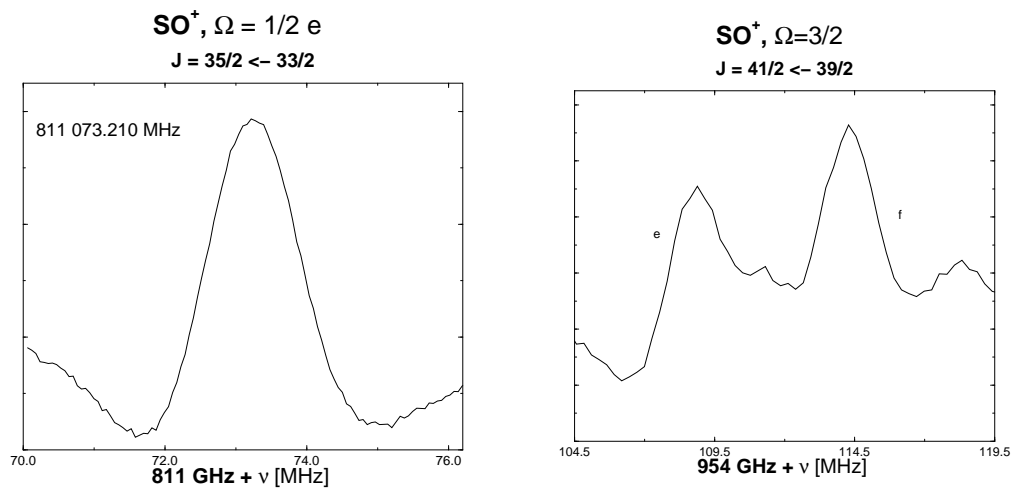


Abbildung 42: Spektrum des Übergangs $J = 19 \leftarrow 18$ mit $\Omega = \frac{1}{2}$ des Übergangs $J = 9 \leftarrow 8$ mit $\Omega = \frac{3}{2}$ von SO^+

Tabelle 32: Molekülparameter von SO^+

Parameter ^a	Diese Arbeit ^b	Diese Arbeit ^c	Amano et al. [24]	Unit
B_0	23249.1451(22)	23249.08082(45)	23249.0827(49)	MHz
D_0	33.1787(25)	33.18036(45)	33.159(20)	kHz
γ	-279.20(91)	-279.71(10)	-282.9(15)	MHz
p	374.4100(94)	374.8371(50)	375.507(14)	MHz
q	602(92)	385(32)	-	kHz

^a Der Wert für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante wurde auf $A = 365.2 \text{ cm}^{-1}$ [57] festgehalten.

^b Die Molekülparameter wurden in Hundschen Fall (b) Basis

^c und Hundschen Fall (a) Basis berechnet.

6.1 Astrophysikalischer Hintergrund

Interstellar wurde SO^+ von Turner et al. [59] in IC 443 G beobachtet. Nach Turner [60] entsteht SO^+ entweder hauptsächlich aus dissoziativen Schockreaktionen wie $\text{S}^+ + \text{OH}$ und $\text{H}^+ + \text{SO}$ oder in dunklen Molekülwolken ohne Sternenstehung wie TMC-1 hauptsächlich aus $\text{S}^+ + \text{OH}$ [61]. und kann bei höheren räumlichen Auflösung der beobachteten Region als Sonde für dissoziative Schock-Regionen dienen.

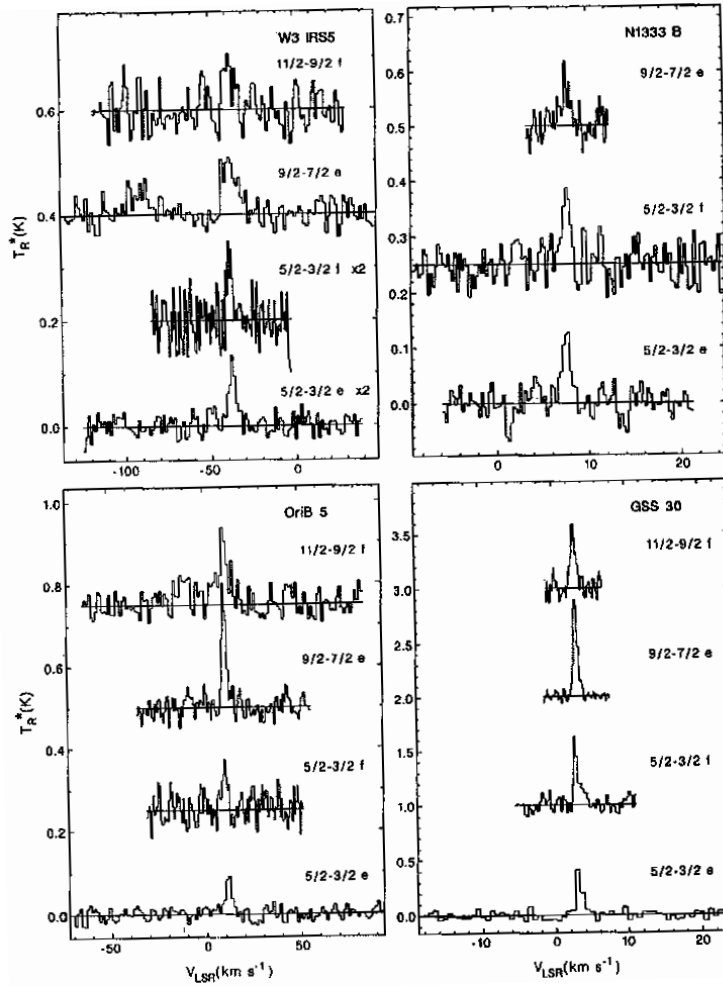


Abbildung 43: Spektren von SO^+ in Richtung W3 IRS5 (oben links), OriB 5 (unten links), N13333 B (oben rechts) und GSS 30 (unten rechts). Quelle: E. Turner [60]

7 Zum Schluß

Die hier vorgestellten Ergebnisse basieren alle auf Messungen mit dem Kölner-Terahertz Spektrometer. Das Hauptziel der Arbeit war es, neue und hoch genaue Übergangsfrequenzen im Terahertzbereich von linearen Molekülen zu gewinnen, die von spektroskopischem und astrophysikalischem Interesse sind.

Die Molekülparameter, die hier bestimmt wurden, können dazu eingesetzt werden, Übergänge in höheren Frequenzbereichen vorherzusagen, die dann u. a. mit dem Vervielfacher-Spektrometer und dem Seitenband-Spektrometer in Köln beobachtet werden können. Insbesondere mit Messungen von höheren Rotationsübergängen von SO^+ im Frequenzbereich um 2 THz können die Aufspaltungsparameter der Λ -Verdopplung in $\Omega = \frac{3}{2}$ noch genauer bestimmt werden.

Die Sub-Doppler Spektren von Rotationsübergängen von HCN im Vibrationsgrundzustand und in den Knickschwingungsniveaus mit $v_2 = 1$ und 2, in denen die Hyperfeinstrukturaufspaltung überwiegend aufgelöst werden konnte, können mit astronomischen Spektren verglichen werden, um die optische Tiefe zu bestimmen. Die astrophysikalischen Messungen an Isotopomeren beinhalten auch Informationen über deren Häufigkeit, die Aufschluß über deren Entstehungsprozeß liefern.

Literatur

- [1] G. Winnewisser, *Vib. Spek.* **8**, 241 (1995)
- [2] J. G. A. Wouterloot, A. Lingmann, M. Miller, B. Vowinkel, G. Winnewisser und F. Wyrowski, *Planet. Space Sci.* **5**, 579 (1998)
- [3] G. Winnewisser und C. Kramer, *Space Science Reviews* **90**, 181 (1999)
- [4] H. Hausschildt, R. Güsten und P. Schilke, "The Physics and Chemistry of Interstellar Molecular Clouds", Seite 51, G. Winnewisser und G. C. Pelz (Editoren), Springer Verlag, Berlin (1993)
- [5] V. Ahrens und G. Winnewisser, *Z. Naturforsch* **51 a**, 131 (1999)
- [6] V. Ahrens, F. Lewen und G. Winnewisser, in Vorbereitung
- [7] S. P. Belov, Th. Klaus, G. M. Plummer, R. Schieder, and G. Winnewisser, *Z. Naturforsch.* **50 a**, 1187, (1995)
- [8] P. Schilke, D. M. Mehringer und K. M. Menten, *Astrophys. J.* **528**, L37-L40 (2000)
- [9] G. Winnewisser, S. P. Belov, Th. Klaus und S. Urban, *Z. Naturforsch.* **51 a**, 200 (1996)
- [10] G. Winnewisser, A. F. Krupnov, M. Yu. Tret'yakov, M. Liedtke, F. Lewen, A. H. Saleck, R. Schieder, A. P. Shkaev, S. A. Volokhov, *J. Mol. Spek.*, **165**, 294 (1994)
- [11] G. Winnewisser, S. P. Belov, Th. Klaus, and R. Schieder, *J. Mol. Spec.*, **184**, 468 (1997)
- [12] M. Liedtke, Dissertation, Universität zu Köln (1993)
- [13] G. Klapper, persönliche Mitteilung
- [14] P. F. Bernath, "Spectra of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York, Oxford (1995)
- [15] G. Herzberg, *Rev. Mod. Phys.* **14**, 219 (1942)
- [16] K. M. T. Yamada, F. W. Birss, and M. R. Aliev, *J. Molec. Spec.* **112**, 347 (1985)
- [17] H. M. Pickett, *J. Mol. Spec.* **148**, 371-377 (1991), Programm- Kodes auf der Homepage "<http://spec.jpl.nasa.gov/>"
- [18] J. M. Brown, J. T. Hougen, K.-P. Huber, J.W. C. Johns, I. Kop, H. Lefebvre-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramsey, J. Rostas, and R. N. Zare, *J. Mol. Spec.* **55**, 500 (1975)

- [19] J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721 (1932)
- [20] H. W. Kroto, "Molecular Rotation Spectra", Dover Publications, Inc. New York
- [21] C. H. Townes und A. L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy", Dover Publications, Inc. New York (1975)
- [22] E. Klisch, Dissertation, "Rotationspektroskopie freier Radikale", GCA - Verlag (1999)
- [23] F. Hund, Z. Physik **36**, 657 (1926)
- [24] Takako Amano, Takayoshi Amano, H. E. Warner, J. Mol. Spec. **146**, 319 (1991)
- [25] C. R. Brazier, J. M. Brown, Can. J. Phys. **62**, 1563 (1984)
- [26] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules", New York (1945)
- [27] L. Pauling and E. B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics", Chap. XI, McGraw Hill, New York (1935)
- [28] W. Gordy and R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", 3rd Edition, Techniques of Chemistry Vol. XVIII, John Wiley and Sons, New York (1984)
- [29] G. R. Bird and R. C. Mockler, Phys. Rev. **91**, 222 A (1953)
- [30] R. C. Mockler and G. R. Bird, Phys. Rev. **98**, 1837 (1955)
- [31] G. Winnewisser and R. L. Cook, J. Mol. Spec., **28**, 266 (1968)
- [32] M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes, J. Mol. Spec., **95**, 35 (1982)
- [33] M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes, Chem. Phy. Lett. , **81**, 256 (1982)
- [34] R. Mauersberger, C. Henkel, S. Langer, and Y.-N. Chin, Astron. Astrophys. **313**, L1-L4 (1996)
- [35] Persönliche Mitteilung von Dr. Frank Lewen
- [36] Dissertation von Axel Saleck
- [37] G. Klapper, F. Lewen, S. P. Belov und G. Winnewisser, Z. Naturforsch. **55 a**, 441 (2000)
- [38] G. Klapper, F. Lewen, R. Gendriesch, S. P. Belov und G. Winnewisser, J. Mol. Spec. **201**, 124 (2000)

- [39] G. Klapper in Vorbereitung
- [40] A. G. Smith, W. Gordy, J. W. Simmons, and W. V. Smith, Phys. Rev. **75**, 260 (1949)
- [41] J. W. Simmons, W. E. Anderson, and W. Gordy, Phys. Rev. **77**, 77 (1950)
- [42] F. C. De Lucia and W. Gordy, Phys. Rev. **187**, 58 (1969)
- [43] A. G. Maki, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 3, No. 1, 221 (1974)
- [44] W. L. Ebenstein and J. S. Muentner, J. Chem. Phys. **80**(9),3989 (1984)
- [45] J. Preußner and A. Maki, J. Mol. Spec. **162**, 484 (1993)
- [46] F. C. De Lucia and P. A. Helminger, J. Chem. Phys. Vol. 67, No. 9 (1977)
- [47] A. Maki, W. Quapp, S. Klee, G. Ch. Mellau, and S. Albert, J. Mol. Spec. **180**, 323 (1996)
- [48] F. Maiwald, F. Lewen, V. Ahrens, M. Beaky, R. Gendriesch, A. N. Koroliev, A. A. Negirev, D. G. Paveljev, B. Vohwinkel, and G. Winnewisser, J. Mol. Spec. **202**, 166 (2000)
- [49] J. M. L. J. Reinartz and A. Dynamus, Chem. Phys. Let., Vol. 24 (3), 346 (1974)
- [50] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, Phys. Rev. **99**, 1264 (1955)
- [51] W. Demtröder, "Laser Spektroskopie, Grundlagen und Techniken", 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin (1993)
- [52] Nguyen-van-Thanh und I. Rossi, J. Mol. Spec. **157**, 68 (1993)
- [53] W. L. Ebenstein und J. S. Muentner, J. Chem. Phys. **80** 9 (1984)
- [54] S. Takano, Veröffentlichung in Vorbereitung, persönliche Mitteilung
- [55] M. Behnke, persönliche Mitteilung
- [56] G. Tomasevich, Dissertation, Harvard Universität (1970)
- [57] I. W. Milkman, J. C. Choi, J. L. Hardwick und J. T. Moseley, J. Mol. Spec **130**, 20 (1988)
- [58] F. C. De Lucia, E. Herbst und G. Plummer, J. Chem. Phy., Vol. 78, No. 5, 2312 (1983)
- [59] B. E. Turner, K.-W. Chan, S. Green und D. A. Lubovich, ApJ **299**, 114 (1992)

[60] B. E. Turner, ApJ **430**, 727 (1994)

[61] E. Herbst und C. M. Leung, ApJS **69**, 271 (1989)

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen - die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Gisbert Winnewisser betreut worden.

Köln, den 24.10.2000

Teile dieser Arbeit sind in den folgenden Publikationen veröffentlicht worden:

V. Ahrens & G. Winnewisser, **Pure Rotational Spectra of CS**, Z. Naturforsch **54 a**, 131 (1999)

F. Maiwald, F. Lewen, V. Ahrens, M. Beaky, R. Gendriesch, A. N. Koroliev, A. A. Negirev, D. G. Paveljev, B. Vohwinkel, and G. Winnewisser, J. Mol. Spec. **202**, 166 (2000)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Professor G. Winnewisser* für seine stets freundliche und engagierte Unterstützung und Motivation während der Durchführung dieser Dissertation und für die guten Arbeitsbedingungen und die angenehme Arbeitsatmosphäre am Institut. Darüber hinaus möchte ich mich bei ihm für die Möglichkeit, im Ausland unsere Ergebnisse zu präsentieren, bedanken

Bei *Herrn Dr. Frank Lewen* möchte ich mich bedanken für sein stetes Interesse am Fortschritt meiner Arbeit, der Unterstützung auf spektroskopischem Gebiet und der Diskussionsbereitschaft über die Spektroskopie hinaus.

Frau Dipl.-Phys. Gabriele Klapper möchte ich danken für die freundliche Zusammenarbeit, die so manche lange Messnacht kürzer erscheinen liess.

Bedanken möchte ich bei *Herrn Dr. Sergei Belov*, der mir bei seinen Besuchen und über e-mail hilfreiche Tips zur Handhabung von Terahertz-BWOs gab.

Bei *Herrn Dr. Egbert Klisch* möchte ich mich für viele lehrreiche Gespräche bedanken, die alle Bereiche der Physik umfassten und auch philosophische Aspekte der Physik einschlossen.

Herrn Dr. Thomas Giesen möchte ich dafür danken, daß er stets ein offenes Ohr für alle Belange hatte und für seine Anregungen meine Arbeit betreffend.

Für die hilfreichen Erläuterungen zu dem Programm, "das fast alles kann", möchte ich mich bei *Herrn Dr. Holger S. P. Müller* bedanken.

Herrn Dipl.-Chem. Markus Behnke möchte ich danken für seine Hilfestellung bei chemischen Problemen.

Bei *Frau Dipl.-Phys. Petra Neubauer Günther* möchte ich mich bedanken für die nette Unterstützung beim Einscannen von Bildern und für ihre stete Bereitschaft noch einen Tee aufzugießen.

Allen Computer Experten am Institut, vorne weg *Herr Dipl. -Phys. Stephan Stan-ko*, *Herr Dipl. -Phys. Frank Schlöder*, *Herr Dipl. -Phys Heiko Hafok*, *Herr Dr. Daniel Roth* und *Herr Dr. Cornelius Möckel* möchte ich meinen Dank aussprechen für ihre Unterstützung bei Problemen mit der elektronischen Datenverarbeitung.

Herrn Dr. Thorsten Drascher, *Herrn Dr. Achim Tieftrunk*, *Herrn Dipl. -Chem.*

Sven Thorwirth und *Frau Dipl. -Phys. Ulrike Fuchs* danke ich für interessante Gespräche über Physik und verwandte Gebiete und für ihre aufmunternde gute Laune.

Lebenslauf

Name: Volker Ahrens
Geburtsdatum: 25.09.1968
Geburtsort: Köln
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schule

1975 – 1979 Grundsule Korpernikusstr. in Köln-Buchforst
1979 – 1988 J. H. G. Herder Gymnasium in Köln-Buchheim
Mai 1988 Abitur

Wehrdienst

Juli 1988 – Oktober 1989 Grundwehrdienst am Personalstammamt der Bundeswehr

Hochschulstudium

Oktober 1989 Immatrikulation an der Universität zu Köln, Studiengang Physik (Diplom)
Oktober 1992 Vordiplom
Juli 1996 Abschluß der Diplomarbeit bei Priv. Doz. Dr. Klümper (jetzt ord. Prof.)
ab Juni 1997 Beginn des Promotionsstudiums unter Anleitung von Prof. Dr. G. Winnewisser

Arbeitsverhältnisse

August 1995 – April 1996 Studentische Hilfskraft am Institut für Theoretische Physik der Universität zu Köln
seit Mai 1999 Wissenschaftliche Hilfskraft am I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln