

Abstract

The infrared spectral region between wavelengths of 2 and 6 μm is of great importance in molecular physics. Molecules with an X-H bond (X being carbon, nitrogen or oxygen) exhibit strong vibrational transitions there, but also linear carbon clusters C_n ($n = 2, 3, \dots$). Many combination bands and overtones of low-energy vibrational modes also occur in this spectral range. Analyses of these spectral features allow – if highly resolved – for example the prediction of pure rotational transitions in the sub-mm wavelength regime, or help understanding the internal dynamics of the molecule.

To provide radiation sources with extremely large frequency coverage, two optical parametric oscillator (OPO) systems in the wavelength regions from 2.5 to 4.1 μm and from 4.7 to 5.4 μm have been set up and characterized in this thesis. The OPO system around 5 μm wavelength is the only one in this spectral region used in high-resolution spectroscopy up to now. Both of the OPO systems have been shown to be ideal tools for spectroscopic studies delivering highly accurate transition frequencies of transient molecules, using the following example cases:

The rovibrational spectrum of the fundamental cation CH_2D^+ around 3.2 μm wavelength has been measured with unprecedented spectral resolution and frequency accuracy. The combination of the OPO as radiation source with a cold ion trap to produce and store the ions has been proven to have a high predictive power for pure rotational transition frequencies of CH_2D^+ . Located at around 100 to 200 GHz, these are of great importance in astrophysics.

The ν_3 fundamental vibration of Si_2C_3 around 5.1 μm wavelength has been measured using the OPO and a newly built jet spectrometer for the production of transient molecules. Molecular parameters have been determined with high precision. An associated hot band originating from the ν_7 vibrational bending mode has been resolved and analyzed for the first time.

The pure carbon clusters C_3 and C_7 have also been examined. For the first time, a combination band of C_3 and an associated hot band were detected around 3.0 μm wavelength in the gas phase. Their analyses yield valuable information about the potential energy surface of C_3 . Analysis of the ν_5 mode of C_7 delivered further proof of its rigidity, which was put into question by earlier works. Last but not least, a previously unknown associated hot band of C_7 has been detected and analyzed.

Kurzzusammenfassung

Der infrarote Spektralbereich mit Wellenlängen zwischen 2 und 6 μm ist von sehr großer Bedeutung in der Molekülphysik, weil dort Rotations-Vibrationsübergänge vieler Moleküle stattfinden, z.B. die Streckschwingungen der funktionellen Gruppen C-H, O-H und N-H, und Schwingungen der C-C Bindung von linearen Kohlenstoffketten. Auch viele höher angeregte Schwingungen, sogenannte Obertöne oder Kombinationsbanden von Schwingungen niedriger Energie, liegen in diesem Bereich. Die Analyse solch hochauflösender Spektren erlaubt z.B. die Vorhersage reiner Rotationsübergänge und kann zum Verständnis der internen Moleküldynamik beitragen.

Um extrem große Frequenzabdeckungen zu erreichen, wurden in dieser Arbeit zwei optisch-parametrische Oszillatoren (OPO) in den Wellenlängenbereichen von 2,5 bis 4,1 μm und von 4,7 bis 5,4 μm aufgebaut und charakterisiert. Der OPO im Bereich um 5 μm ist bisher der einzige, der für hochauflösende Spektroskopie verwendet wird. Es konnte gezeigt werden, dass beide OPO Systeme ideale Werkzeuge für die Spektroskopie sind, indem Messungen an folgenden kurzlebigen Moleküle vorgenommen wurden:

Das Rotations-Vibrations-Spektrum des fundamentalen Kations CH_2D^+ im Bereich um 3,2 μm Wellenlänge wurde mit bisher unerreichter Genauigkeit und Auflösung gemessen. Die Kombination aus OPO als Strahlungsquelle und einer kalten Ionenfalle zur Erzeugung und Speicherung der Ionen hat hochgenaue Vorhersagen von reinen Rotationsübergängen ermöglicht, welche in der Astrophysik von enormer Bedeutung sind.

Um die antisymmetrische Streckschwingung ν_3 des Cluster-Moleküls Si_2C_3 zu untersuchen, wurde ein neu aufgebautes Infrarotspektrometer in Kombination mit dem OPO im Wellenlängenbereich um 5,1 μm benutzt. Es konnte zum ersten Mal eine sogenannte heiße Bande von Si_2C_3 mit hoher Genauigkeit nachgewiesen und analysiert werden.

Bei Untersuchungen von C_3 bei Wellenlängen um 3,1 μm konnten zwei Schwingungsbanden zum ersten Mal in der Gasphase hochgenau gemessen werden. Die Kombinationsbande aus zwei Streckschwingungen und die zugehörige sogenannte heiße Bande aus der angeregten Biegeschwingung heraus wurden vermessen und analysiert. Die Messungen haben wertvolle Informationen über das Potential und die interne Dynamik des C_3 -Moleküls geliefert. Die Untersuchung der ν_5 -Bande von C_7 lieferte weitere Beweise für die Starrheit des Moleküls, welche in früheren Arbeiten angezweifelt wurde. Eine zugehörige heiße Bande wurde nachgewiesen und analysiert.