

Chemische Bindung und interne Dynamik
in großen isolierten Molekülen:
Rotationsspektroskopische Untersuchung

HABILITATIONSSCHRIFT

zur Erlangung der *venia legendi* für das
Fachgebiet Physikalische Chemie

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover
vorgelegt von
Jens-Uwe Grabow aus Otterndorf/Nde.

Hannover
2004

Kurzdarstellung:

Größere molekulare oder molekülartige Systeme sind mit der wachsenden technischen Bedeutung kleiner Teilchen oder Fragestellungen in angrenzenden Naturwissenschaften auch in den Mittelpunkt physikalisch-chemischen Interesses gerückt. Die Rotationsspektroskopie wird bevorzugt verwendet, um genaue Trägheits- und interne Wechselwirkungsinformationen aus Rotationsspektren zu erhalten, welche den Zugang mit der höchsten Präzision darstellen, um die Struktur beziehungsweise andere molekulare Eigenschaften, wie das elektrische Dipolmoment, elektrische Feldgradienten, Hinderungsbarrieren und andere Parameter, quantitativ aufzuklären. Fourier-Transform-Mikrowellen(FT-MW)-Spektroskopie an Überschallmolekularstrahlen ist mit einer überragenden Empfindlichkeit und einem unerreichten Auflösungsvermögen die am weitesten entwickelte Form der Rotationsspektroskopie. Um größere Systeme untersuchen zu können, müssen nicht nur alle Möglichkeiten, welche die Technik bisher bietet, weitestgehend genutzt, sondern auch neue Wege gegangen werden. Diese Aufgabe ist der wesentliche Gegenstand dieser Arbeit.

Abstract:

Along with the increasing technical importance of small particles and questions in neighbouring sciences larger molecular or molecule-like systems have come also into the focus of interests in physical chemistry. Rotational spectroscopy is the preferentially utilized to gain exact inertia and interaction information from rotational spectra which represent the highest precision access, respectively, for the elucidation of structure and for other molecular properties like the electric dipole moment, electric field gradients, hindering barriers and more parameters. With its paramount sensitivity and unrivalled resolving power, Fourier-transform microwave (FT-MW) spectroscopy on molecular supersonic jets is the most sophisticated type of rotational spectroscopy. To investigate larger systems not only all potentials offered by the technique as hitherto have to be exploited but boundaries must be overcome to break new ground. This challenge is the essential subject of this work.

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	1
2	Einleitung	5
3	Molekularstrahl-Rotationsspektroskopie	13
3.1	Mikrowellenspektrometer	13
3.1.1	Fourier-Transform-Apparatur	15
3.1.2	Fabry-Pérot-Typus-Resonator	23
3.2	Externe Felder	29
3.2.1	Stark-Effekt	30
3.2.2	Zeeman-Effekt	34
4	Präparation von großen, instabilen Spezies	37
4.1	Isolation im Molekularstrahl	37
4.1.1	Gleichspannungsentladung	38
4.1.2	Hochtemperaturquelle	39
4.1.3	LASER-Verdampfung	40
4.1.4	Durchflussquelle	42
4.2	Diagnose des Molekularstrahls	43
4.2.1	Flugzeitmassenspektrometrie	43
4.2.2	Mikrogravimetrie	46
5	Große isolierte Moleküle	47
5.1	Kohlenstoffverbindungen	48
5.1.1	Kohlenstoffketten-Moleküle	48
5.1.2	Fulleren-Fragmente	57
5.1.3	Chemische Kampfstoffe	63
5.2	Metallverbindungen	65
5.2.1	Metallorganische Verbindungen	65
5.2.2	Intermetallische Verbindungen	76
6	Zusammenfassung	87

A	Molekularstrahl-Resonator-Experiment	89
A.1	Optische Bloch-Gleichungen	90
A.1.1	Dichtematrix-Formulierung	90
A.1.2	Zwei-Niveau-Zeitentwicklungsgleichung	92
A.1.3	Makroskopische Observable	96
A.1.4	Bloch-Vektor	98
A.1.5	Richtungsentartung	101
A.2	Lösungen der Bloch-Gleichungen	108
A.2.1	Kurze Pulsstörungen	108
A.2.2	Präparation der molekularen Kohärenz	114
A.2.3	Evolution der molekularen Kohärenz	116
A.2.4	Anregung der Moleküle	120
A.3	Fabry-Pérot-Typus-Resonator	123
A.3.1	Maxwell-Gleichungen	123
A.3.2	Stabilität sphärischer Resonatoren	127
A.3.3	Lösungen der Maxwell-Gleichungen	128
A.3.4	Resonanzbedingung	131
A.3.5	Güte	131
A.3.6	Rauschhintergrund	134
A.4	Strahlungsfeld im Resonator	136
A.4.1	Kopplung	137
A.4.2	Polarisationsfeld	141
A.4.3	Emissionsleistung	143
A.4.4	Beugung	143
A.4.5	Signal-zu-Rausch-Verhältnis	144
A.5	Molekulares Signal	145
A.5.1	Polarisation	145
A.5.2	Elektrisches Feld	164
A.5.3	Molekulare Signalleistung	171
A.5.4	Resonatorgeometrie	175
A.5.5	Überschallexpansion	181
A.5.6	Population	184
A.5.7	Geschwindigkeitsverteilung	186
A.5.8	Zwei-Niveau-System	187
A.5.9	Richtungsentartung	190
B	Mathematische Symbole	193
C	Laplace-Transformation	195
D	Differentiation, zyklometrische Funktionen, trigonometrische Funktionen, Koordinatentransformation	197

E	Vektordifferentialoperatoren	199
F	Integrale	201
G	Charaktertafeln	203
H	Schaltungen	209
	H.1 Experimentreferenzsignale	209
	H.2 Experimentsequenz und -synchronisation	209
I	Physikalische Größen	215
J	Drehimpuls	221
K	Abkürzungen, Akronyme	223
L	Schriften	227

Kapitel 1

Vorwort

Größere molekulare oder molekulartige Systeme sind mit der wachsenden technischen Bedeutung kleiner Teilchen oder Fragestellungen in angrenzenden Naturwissenschaften auch in den Mittelpunkt physikalisch-chemischen Interesses gerückt. Die Rotationsspektroskopie wird bevorzugt verwendet, um genaue Trägheits- und interne Wechselwirkungsinformationen aus Rotationsspektren zu erhalten, welche den Zugang mit der höchsten Präzision darstellen, um die Struktur bzw. andere molekulare Eigenschaften, wie das elektrische Dipolmoment, elektrische Feldgradienten, Hinderungsbarrieren und andere Parameter, quantitativ aufzuklären. Fourier-Transform-Mikrowellen(FT-MW)-Spektroskopie an Überschallmolekularstrahlen ist mit einer überragenden Empfindlichkeit und einem unerreichten Auflösungsvermögen die am weitesten entwickelte Form der Rotationsspektroskopie. Um größere Systeme untersuchen zu können, müssen nicht nur alle Möglichkeiten, welche die Technik bisher bietet, weitestgehend genutzt, sondern auch neue Wege gegangen werden. Diese Aufgabe ist der wesentliche Gegenstand dieser Arbeit.

Da kommerzielle Geräte noch nicht verfügbar sind, erfolgt die Entwicklung und der Aufbau von FT-Mikrowellenapparaturen im akademischen Bereich. In diesem Umfeld haben sich apparative Fortschritte, Steuerprogramm und -elektronik des Hannoverschen Spektrometers auch im Betrieb von FT-Mikrowellenspektrometern in anderen Laboratorien durchgesetzt: U Alberta, Edmonton, CA; U Bologna, Bologna, IT; Amherst College, Amherst, USA; Eastern Illinois U, Charleston, USA; Edgewood Chemical Biological Center, Aberdeen Proving Ground, USA; U Minnesota, Minneapolis, USA; NIST, Gaithersburg, USA; Wesleyan University, Middletown, USA; U Valladolid, Valladolid, SP; weitere folgen. Zusammen mit Vorläufern, welche an der CAU, Kiel; U Michigan, Ann Arbor, USA; RPI, Troy, USA; RWTH Aachen betrieben werden, stützt sich bereits jetzt die Hälfte aller FT-Mikrowellenspektroskopielaboratorien auf die hier vorgestellten Entwicklungen.

Bei der Erarbeitung der hier zusammengefassten Entwicklungen und Ergebnisse konnte ich glücklicherweise auf Hilfe, Rat und Unterstützung in unterschied-

lichster Hinsicht von vielen Seiten zurückgreifen, ohne die der Erfolg dieser Arbeit unmöglich gewesen wäre. Es macht mir deshalb große Freude, mich dafür zu bedanken:

Ein wesentliches Fundament für die Durchführung der Untersuchungen begründet sich in meinem Aufenthalt in der High Resolution Spectroscopy Group der Molecular Physics Division des National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. Kompetente Hilfe bei molekülchemischen und -physikalischen Fragenstellungen erforderte dort nur einen Gang über den Flur, gelegentlich einen Fahrstuhl, so dass ihre Lösung ohne die Segnungen moderner Bürokommunikation möglich war. Den Herren Drs. Richard D. Suenram, Francis J. Lovas, Gerald T. Fraser, Jon T. Hougen, Walter Lafferty und Alan S. Pine wie auch Frau Dr. Angela Hight Walker bin ich dafür sehr dankbar.

Von großer Bedeutung war auch der Aufenthalt im Spectroscopy Laboratory der Division of Engineering and Applied Sciences der Harvard University und der Millimeterwave Group des Smithsonian Astrophysical Observatory am Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge. Mein Dank für die Einführung in das Universum der Moleküle, die nicht von dieser Welt sind, gilt den Herren Proffs. Dr. Patrick Thaddeus und Dr. William Klemperer. Herrn E. Samuel Palmer möchte ich für die Zusammenarbeit bei der Lösung vieler technischer Aspekte danken.

Ich konnte auch auf Kontakte zurückgreifen, die aus meiner Zeit an der damaligen Abteilung Chemische Physik des Instituts für Physikalische Chemie der Universität zu Kiel stammen. So danke ich Herrn Prof. Dr. Helmut Dreizler für die zeitweise Überlassung von einigen Bauteilen. Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der dortigen Institutswerkstatt sowie der MAK in Kiel für das Anfertigen großer Komponenten zu symbolischen Preisen. Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. Heinrich Mäder für seine große Hilfsbereitschaft bei der Lösung vieler Fragen.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. Jörg A. Becker für die Unterstützung bei der Realisierung der Arbeit. Ohne seine großzügige Hilfe wäre das sicher nicht möglich gewesen. Neben den finanziellen Anstrengungen gilt mein Dank vor allem den wissenschaftlichen Gesprächen und auch den vielen praktischen Hinweisen zur Erzeugung von Molekularstrahlen intermetallischer Teilchen.

Ich danke allen Kollegen des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover, mit denen ich zusammenarbeiten durfte. Mit vielen Anregungen, Vorschlägen, Hilfestellungen und Grillabenden haben sie wesentlichen Anteil am Gelingen der Arbeit. Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer danke ich für die Hilfe bei der Konzeption eines Flugzeitmassenspektrometers. Insbesondere danke ich auch den Mitarbeiter der Feinmechanikwerkstatt des Instituts, die viele Komponenten in großer Präzision anfertigten. Viel Hilfe wurde mir bei der Lösung elektronischer und hochfrequenzelektronischer Probleme durch Herrn Wolfgang Rogge zuteil, dem ich dafür danke.

Prof. Dr. Frank Uhlig, Universität Graz, danke ich für die Synthese und Überlassung der metallorganischen $Si - Sn$ -Verbindung, um damit die Voraussetzung

für eine spektroskopische Charakterisierung eines solchen Systems zu schaffen.

Die von Frau Dipl.-Chem. Deike Banser in ihrer Dissertation durchgeführten Experimente sind für mich außerordentlich wertvoll. Viele der in dieser Arbeit vorgestellten apparativen und experimentellen Techniken sind durch ihre engagierte Mitarbeit entstanden. Ich möchte ihr für diesen Einsatz herzlich danken.

Viele der von Frau Dipl.-Chem. Melanie Schnell in ihrer Dissertation durchgeführten Untersuchungen sind für diese Arbeit grundlegend. Weite Teile des Bogens, der sich von der Theorie bis zum Experiment spannt, sind durch ihre detaillierte Einsicht gestützt. Dafür möchte ich ihr ganz herzlich danken.

Ich danke auch der Universität Hannover, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mir in vielen meiner Arbeiten großzügige finanzielle Unterstützung gewährte, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, dem Land Niedersachsen, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Kapitel 2

Einleitung

Das Bedürfnis des Menschen nach einem grundlegenden Verständnis für die Struktur und die Dynamik der Materie und deren Umwandlung - nicht nur von Blei in Gold - ist seit ihren Anfängen eine der treibenden Kräfte in den verwandten Naturwissenschaften Physik und Chemie. Schon früh wurde erkannt, dass die Gesetze der Physik für das Verständnis chemischer Phänomene, insbesondere deren quantitative Beschreibung, nutzbringend sind. Unser heutiges Verständnis von chemischer Bindung und molekularer Dynamik lässt sich auf die fundamentalen Prinzipien der Quantenmechanik zurückführen. Die Spektroskopie, im engeren Sinn diejenigen Methoden, die atomare und molekulare Systeme in Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld bringen, um sie zu studieren, gehört zu den wichtigsten experimentellen Techniken, um Informationen über die molekulare Struktur und Dynamik der Materie zu erhalten. Über kleinere, thermodynamisch oder kinetisch stabile und (halb)starre Moleküle hinaus sind in letzter Zeit auch größere molekulare oder molekularartige Systeme in den Mittelpunkt physikalisch-chemischer Fragestellungen gerückt.

Ein schönes Beispiel sind Kohlenstoffketten-Radikale, die bedeutende Intermediäre in der Kohlenwasserstoffchemie darstellen. Die Reaktion von HC_m mit Ethin wird als dominierender Mechanismus für die Umwandlung von Ethin zu Polyinketten angesehen, die in den heißen Zonen von Ethin/Sauerstoff- [HW67] und Benzol/Sauerstoff-Flammen [BH82] wie auch in astronomischen Quellen beobachtet werden; allerdings ist die Verbrennung bis heute nicht vollständig geklärt. Die Radikale HC_m , $m = 1 - 8$, wurden wie andere Kohlenstoffketten-Moleküle bereits im Weltraum gefunden [CG96, GCT⁺97]; die kürzeren Ketten in vielen astronomischen Quellen, die längeren Ketten in zwei Quellen, die reich an größeren Molekülen sind: Die expandierende Hülle des kohlenstoffreichen Sterns IRC+10216 und die dichte molekulare Wolke TMC-1. Im Weltraum wie in der Labordarstellung können die HC_m -Radikale als Schlüsselzwischenprodukte bei der Synthese größerer Moleküle vermutet werden [CGM93]. Da die Temperatur im interstellaren Medium in der Regel sehr gering ist, können dort nur Kettenverlängerungsreaktionen mit geringer Aktivierungsbarriere, wie die in Abbildung

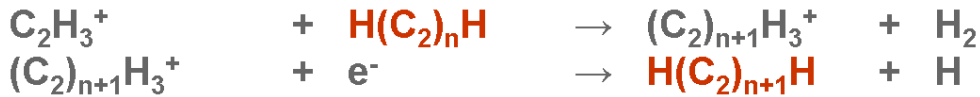
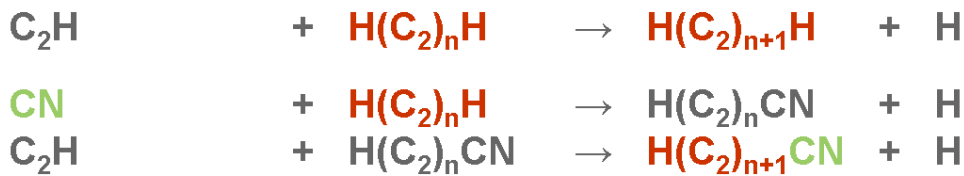
Ion – Molekül:**Radikal - Molekül:**

Abbildung 2.1: Im interstellaren Medium postulierte Kettenverlängerungsreaktionen mit geringer Aktivierungsbarriere.

2.1 gezeigten Beispiele, merklich zu einem Umsatz beitragen.

Die Beobachtung solcher Spezies im Labor ist jedoch schwierig, da mit Ausnahme der kürzeren Vertreter alle Ketten instabil sind, das heißt unter Explosion polymerisieren. Daher lag die Laborspektroskopie für viele Jahre beim Nachweis reaktiver Moleküle dieser Art hinter der Radioastronomie zurück. Abbildung 2.2 zeigt die heute im inter- und zirkumstellaren Medium nachgewiesenen Moleküle. Nicht zuletzt dank der Fortschritte in der Rotationsspektroskopie hat sich dieser Sachverhalt in den letzten Jahren umgekehrt.

Zusammen mit neutralen, radikalischen und ionischen Kohlenstoffkettenmolekülen der Form $\text{H(C}\equiv\text{C)}_n\text{CN}$, HC_m , beziehungsweise C_n^- und anderen werden polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Fullerene als wahrscheinlichste Träger interstellarer Absorptionsbanden, so genannte *diffuse interstellar bands*, vorgeschlagen, welche der interstellaren Extinktionskurve überlagert sind. Daher wird vermutet, dass deren Träger ubiquitär im Raum vorhanden sind. Kohlenstoffmolekülen wie Fullerenen und anderen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wird eine signifikante Rolle in der Physik und Chemie der interstellaren Wolken und zirkumstellaren Hüllen zugemessen. Beide werden in bestimmten Klassen von Sternen vermutet, die als Öfen dienen können, um polyzyklische Aromaten unter hochenergetischen, kohlenstoffreichen Bedingungen in Fullerene zu überführen, ähnlich den Darstellungsbedingungen bei der Gasphasenpyrolyse im Labor. Gleichwohl gibt es bisher keinen eindeutigen, direkten Beweis dafür, dass sie dort tatsächlich existieren.

Hinweise für die Existenz interstellarer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und Fullerene liefern Infrarotspektren von $\text{H} - \text{C}$ -Streck- und Bie-

2	Anorg	3	Anorg	4	Anorg	5	Anorg	6	7	8	9	10	11	12	13
CH	H ₂	HCO	H ₂ O	H ₂ CO	NH ₃	CH ₄	SiH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ COCH ₃	H(CC) ₄ CN	C ₆ H ₆	H(CC) ₅ CN
CH ⁺	OH	HCO ⁺	H ₂ S	H ₂ CS	H ₃ O ⁺	CHOOH		NH ₂ CHO	CH ₃ NH ₂	HCO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ (CC) ₂ CN			
CN	SO	OCS	SO ₂	HNCO		HCCCN		CH ₃ CN	CH ₃ CCH	CH ₃ C ₂ CN	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₂ OH) ₂			
CO	SO ⁺	CCH	HN ₂ ⁺	HNCS		CH ₂ NH		CH ₃ NC	CH ₂ CHCN	C ₇ H	H(CC) ₃ CN	CH ₃ CH ₂ CHO			
CS	SiO	HCS ⁺	HNO	CH ₃ ?		NH ₂ CN		CH ₃ SH	H(CC) ₂ CN	H ₂ C ₆	H(CC) ₂ CH ₃				
C ₂	SiS	c-SiCC	SiH ₂ ?	CCCN		CH ₂ CN		C ₆ H	C ₆ H	CH ₂ OHCHO	C ₈ H				
SiC	FeO?	CCO	NH ₂	HCO ₂ ⁺		H ₂ CCO		C ₆ S?	H ₂ C ₂ HOH	HC ₆ H					
CP	NO	CO ₂	H ₃ ⁺	CCCH		C ₄ H		HC ₂ CHO	c-CH ₂ OCH ₂	CH ₂ =CHCHO					
CO ⁺	NS	AiNC	NNO	c-CCCH		c-C ₃ H ₂		CH ₂ =CH ₂		(CH ₃) ₂					
	HCl	SiCN		CCCO		H ₂ CCC		H ₂ CCCC							
	NaCl	CCS		CCCS		C ₆		HC ₃ NH ⁺							
	KCl	C ₃		HCCH		SiC ₄		C ₅ N							
	AlCl	MgNC		HCNH ⁺		H ₃ CO ⁺		HC ₄ H							
	AlF	NaCN		HCCN		HCCNC									
	PN	CH ₂		H ₂ CN		HNCCC									
	SiN	MgCN		c-SiC ₃											
	NH	HOC ⁺													
	SH	HCN													
	HF	HNC													
	LiH	KCN?													

Abbildung 2.2: Bekannte Moleküle im interstellaren Medium, geordnet nach Anzahl der Atome: 135 Spezies, Stand April 2004.

geschwingungen. Problematisch ist jedoch die eindeutige Zuordnung, da dieselbe Streck- oder Biegeschwingung zwischen zwei Atomsorten, wie zum Beispiel H und C , aufgrund der ähnlichen Frequenz vielen unterschiedlichen Molekülen zugesprochen werden kann. In flachen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Coronen, $C_{24}H_{12}$, oder geschlossenen Fullerenen wird die intramolekulare Ladungsverteilung nach außen nicht sichtbar, da die Symmetrie ein permanentes Dipolmoment unterdrückt. Damit entziehen sich diese Spezies auch dem direkten radioastronomischen Nachweis. Im Falle gekrümmter Moleküle, wie zum Beispiel Corannulen, $C_{20}H_{10}$, können jedoch für Kohlenwasserstoffe außerordentlich große Dipolmomente resultieren. Neben einem grundsätzlichen physikalisch-chemischen Interesse an nicht ebenen aromatischen Systemen ist deshalb durch seine gleichzeitige Stellung als polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff und wichtiges Fragment eines Buckminsterfullerens die interstellare Suche nach diesem Schlüssel-molekül von großem Interesse und hoher Bedeutung.

Ungesättigte Valenzen bewirken außergewöhnliche Bindungssituationen und Gleichgewichtsgeometrien, die in besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften resultieren. Aufgrund solcher Bindungsverhältnisse sind intermetallische Aggregate in der Katalysatorforschung und für die Nanotechnologie vielversprechend. Dabei ist wenig über die Ladungsverteilung in intermetallischen Aggregaten bekannt. Es existieren theoretische Studien für homo- und heteronukleare Aggregate, so genannte *cluster*, zum Beispiel Vorhersagen der Dipolmomente von Na_mSi_n [KNI⁺96] und Si_m [JPP⁺97, SPF⁺97]. Neben einem berechneten Wert [BRM97] existiert auch eine experimentelle Arbeit zum permanenten Dipolmoment von Ge_nTe_m [SSWB96], jedoch wurde darauf nur indirekt aus der

Verbreiterung eines *cluster*-Strahls in einem inhomogenen Magnetfeld geschlossen. Kürzlich wurde die Beschleunigung neutraler Si_n -*cluster* im Größenbereich $19 < n < 110$ in einer Heliumexpansion massenaufgelöst bestimmt. Solche Experimente können zur Bestimmung unterschiedlicher Strukturklassen genutzt werden [RSB01]. Gleichwohl viele experimentelle Ansätze, wie zum Beispiel Driftexperimente an *cluster*-Ionen [SHDJ01], im Hinblick auf die verschiedenen Eigenschaften homo- und heteronuklearer *cluster* verfolgt werden, beruhen detaillierte Strukturvorstellungen immer noch weitgehend auf theoretischen Studien [HJCP87, MTR90, MPG91, LB92, ZB92, HSD⁺92, BD93, MSP93a, MSP93b, MS95, MSS95], da etablierte Methoden zur Strukturuntersuchung nicht anwendbar sind. Während sich die Röntgen-Beugung und in neuerer Zeit auch rastermikroskopische Verfahren für die Strukturaufklärung in der anorganischen Festkörperchemie bewähren, existiert keine vergleichbare Methode für isolierte *cluster*. Studien mittels Elektronenbeugung sind nur für relativ große Aggregate, das heißt > 1000 Atome, oder quasi-molekulare Systeme, wie zum Beispiel Schwefelringe, bekannt. Daneben können *cluster* auf Oberflächen beobachtet werden.

Die Mehrheit des heutigen experimentellen Kenntnisstandes leitet sich von drei Arten von Experimenten ab: Die Isolation der *cluster* in kryogenen Matrizen oder die Erzeugung von *cluster*-Dampf oder von *cluster*-Strahlen nach thermischer Verdampfung. In den beiden letztgenannten Methoden ist die Temperatur recht hoch, selbst nach einer Überschallexpansion, so dass die Spektroskopie mit einer Vielzahl besetzter Zustände kompliziert ist. Zudem sind die Siedepunkte vieler Metalle so hoch, dass eine thermische Verdampfung zur Produktion von *cluster*-Strahlen schwierig ist. In der Matrix gehen dagegen die Details verloren, da die spektralen Übergänge verbreitert und verschoben sind. Die Rotationsstruktur fehlt vollständig, so dass die Bestimmung der Geometrie oder des Bindungsabstandes für polyatomare beziehungsweise zweiatomige *cluster* ausgeschlossen ist. Wenn superfluide Helium-Tröpfchen als Matrix dienen, wird zwar wieder eine Rotationsstruktur beobachtet, die Rotationskonstanten unterliegen jedoch einer Verschiebung, die eine Strukturbestimmung ebenfalls verhindert. So ist auch über Metalldimere relativ wenig bekannt, von denen die Übergangsmetalldimere am häufigsten untersucht sind [Bon85, Mor86]. In letzter Zeit finden LASER-Verdampfungsverfahren Anwendung [DDPS81], in denen ein LASER-Puls ein Plasma generiert, welches von einem dazu synchronisierten Edelgas-Puls in den Kanal einer Expansionsdüse getragen wird. Im gepulsten Überschallstrahl haben die *cluster* eine ähnlich tiefe Temperatur wie in einer kryogenen Matrix, was die Spektren und deren Interpretation im Vergleich zu denen von in Hochtemperaturöfen erzeugten *clustern* sehr vereinfacht. Da diese Umgebung kollisionsfrei ist, fehlen auch alle stoßinduzierten Linienverbreiterungsmechanismen, so dass bei entsprechender Lebensdauer der spektroskopisch präparierten Zustände sehr hochauflösende, detailreiche Spektren resultieren. Eine spektroskopische Methode mit hoher Auflösung ist zudem deshalb unerlässlich, weil nicht nur eine *cluster*-Spezies in der LASER-Verdampfung erzeugt wird. Die Mikrowellenspektrosko-

Gruppe 1-1	Na-Li	K-Li	Rb-Li	K-Na	Rb-Na	Cs-Na	
Gruppe 10-14	Pt-Si						
Gruppe 14-16	Si-Se	Ge-Se	Sn-Se	Pb-Se	Ge-Te	Sn-Te	Pb-Te

Tabelle 2.1: Gesamtkatalog aller Studien intermetallischer Spezies durch MBER oder Mikrowellenspektroskopie.

pie ermöglicht die Auftrennung der individuellen Spektren, da aufgrund ihrer inherent hohen Auflösungskraft nahezu keine Signale innerhalb der Linienbreite aufeinander fallen.

Bis heute ist die Liste aller *molecular beam electric resonance* (MBER) oder mikrowellenspektroskopischen Studien intermetallischer Dimere, die in Tabelle 2.1 zusammengestellt sind, sehr kurz [CGBS03, YH92, HLTT69, HLTT70]. Die Untersuchungen beschränken sich auf Verbindungen der Elemente innerhalb der Gruppe 1, zwischen Elementen der Gruppe 10 und Gruppe 14, sowie zwischen Elementen der Gruppe 14 und Gruppe 16, wobei lediglich das *PtSi* durch LASER-Verdampfung erzeugt wurde [CGBS03]. Darüber hinaus sind rotationspektroskopische Untersuchungen zu einigen flüchtigen Carbonyl-Komplexen mit metallischem Zentrum bekannt [IS00a, IS00b, DDK00].

Bei größeren metallorganischen Verbindungen können mehrdimensionale interne Beweglichkeiten einzelner Molekülgruppen resultieren, die aufgrund der großen Kovalenzradien der bindenden Metallgerüstatome wenig behindert sind. Im Grenzfall nahezu freier Beweglichkeit wird das System praktisch nicht mehr in seiner Gleichgewichtsstruktur angetroffen. Gleichwohl der Trägheitstensor immer noch mit definierten Koordinaten einer Potentialhyperfläche korrespondiert, muss eine sinnvolle Strukturangabe zusätzlich Tunnelpfade energetisch quantifizieren. Die hochauflösende Spektroskopie an solchen Systemen ist ebenfalls schwierig, wenn bei instabilen Spezies und geringen Dampfdrücken nur geringe Mengen in die Gasphase überführt werden können. Für die Isolation in einer kryogenen Matrix und superfluiden Helium-Tröpfchen gilt das für intermetallische *cluster* angemerkt sinngemäß. Zudem sinkt die Intensität der spektroskopischen Übergänge mit der großen Zustandssumme schwerer Moleküle. Zugleich wird mit einer großen Zahl auch bei tiefer Temperatur besetzter Zustände das Spektrum sehr dicht und damit die Interpretation erschwert. Mit den Fortschritten in Empfindlichkeit und Auflösung der Rotationsspektroskopie sind die experimentellen Schwierigkeiten jetzt überwindbar geworden.

Die Rotationsspektroskopie setzt unmittelbar am Trägheitstensor der zu untersuchenden Spezies an. Rotationsübergänge, die meist im Mikrowellengebiet des elektromagnetischen Spektrums von 300MHz bis 3.0THz liegen, stellen damit unter allen spektroskopischen Methoden den direktesten Zusammenhang zwischen Spektrum und Struktur einer Spezies her. Sind unterschiedliche Isotopomere eines molekularen Systems zugänglich, folgt mit bekannten Atommassen unmit-

telbar die Koordinate - strenger deren Absolutwert - der substituierten Position [GC84a]. In Fällen, die wie die intermetallische Verbindung *TeSe* einfach genug sind, gelingen auch weitreichendere Aussagen über die diatomare Potentialkurve [LeR99] einschließlich Hinweisen auf die Grenzen der Born-Oppenheimer-Näherung [Bun77, Wat80]. An polyatomaren Kohlenstoffketten-Molekülen, wie den Radikalen HC_m , den Polyinnitrilen $H(C\equiv C)_nCN$ und weiteren, lässt sich die Zentrifugalverzerrung der Atomketten mittels der Theorie der Elastizität dünner Stäbe [LL59] halbklassisch deuten.

Großamplitudige interne Beweglichkeiten zwischen äquivalenten Potentialminima eines molekularen Systems führen zur Aufhebung einzelner, zuvor entarteter Energieeigenwerte des hypothetisch starren Systems, welche sich in einer Feinstruktur der Rotationsübergänge äußert. Die resultierenden Aufspaltungsmuster von Inversionsbewegungen, interner Rotation von Molekülgruppen oder anderer Tunnelbewegungen können im Falle niedriger Hinderungsbarrieren erhebliche Größe annehmen. Bei großen Molekülen mit multiplen Beweglichkeiten, die aufgrund großer Kovalenzradien des bindenden Gerüstatoms wie in den metallorganischen Verbindungen Dimethylsilyl-Trimethylstannan, $(CH_3)_3Sn-SiH(CH_3)_2$, und Trimethylchlorstannan, $(CH_3)_3Sn-Cl$, wenig behindert sind, resultieren sehr komplizierte Spektren, die sich mit Hilfe der Permutations-Inversions-Gruppentheorie [Hou62, Hou63, LH63] deuten lassen.

Elektrische oder magnetische Multipolwechselwirkungen bestimmter Kerne mit ihrer elektronischen Umgebung führen zu einer Kopplung des Kernmoments mit dem Drehimpuls der Spezies. Die durch die Kopplung bewirkte Aufspaltung der rotatorischen Niveaus wird in einer Hyperfeinstruktur des Rotationsspektrums sichtbar. Wie für das $(CH_3)_3Sn-Cl$ im Falle der *Cl*-Kernquadrupolkopplung gezeigt [TS75a], können so Aussagen über die Art der chemischen Bindung, also ionischer und kovalenter Anteil, Mehrfachbindungscharakter und Hybridisierung, getroffen werden [GC84b]. Im Falle einer magnetischen Kopplung, die in der *Te*- und *Se*-Spinrotationskopplung einiger Isotopomerer des *TeSe* beobachtet werden kann, lässt sich das durch die Rotation der Ladungsträger erzeugte interne Magnetfeld bestimmen [GC84c].

Auch für den Spin **S** und das Bahnmoment **L** ungepaarter Elektronen erfolgt eine Kopplung mit dem Drehimpuls, so dass sich verschiedene Projektionen Ω des Gesamtdrehimpulses **J** auf die Molekülachse energetisch unterscheiden [BCWW79]. Für offenschalige Moleküle, wie die radikalischen Ketten HC_m , erlaubt die resultierende Feinstruktur Rückschlüsse auf die elektronische Konfiguration des Grundzustandes.

Die Wechselwirkung mit elektrischen oder magnetischen Feldern ist nicht auf molekülinterne Kopplungen beschränkt. Die Wechselwirkung des molekularen Systems mit externen elektrischen oder magnetischen Feldern führt über die Aufhebung der Richtungsentartung ebenfalls zu einer Aufspaltung der rotatorischen Niveaus, die als Stark- bzw. als Zeeman-Effekt bezeichnet wird [GC84d, GC84e]. Die Analyse des Stark-Effektes liefert, wie für das Corannulen $C_{20}H_{10}$ gezeigt,

das molekulare elektrische Dipolmoment, welches Auskunft über die molekulare Ladungsverteilung gibt. Die Auswertung des Zeeman-Effektes ergibt für Systeme mit abgeschlossener Elektronenschale, also $^1\Sigma$ -Zustände, die mit dem magnetischen Dipolmoment verknüpften Diagonalelemente des molekularen \mathbf{g} -Tensors. Mit ausreichend starken elektrischen oder magnetischen Feldern können auch anisotrope Polarisierbarkeiten beziehungsweise Suszeptibilitäten ermittelt werden.

Die apparative Entwicklung der Mikrowellenspektroskopie begann zunächst mit gasgefüllten Wellenleitern als Substanzzelle, die von einer in der Frequenz veränderlichen Mikrowellenquelle durchstrahlt wurde. Mit der durch die Moleküle verursachten Absorption der elektromagnetischen Strahlung als Funktion der Frequenz erhält man die Rotationsspektren. Obwohl die Zeitdomänentechnik, welche das elektromagnetische Feld als Funktion der Zeit bei der Rückkehr eines gestörten Systems in einen stationären Zustand detektiert, schon zur Mitte des 20. Jahrhunderts durch Dicke und Romer mit der Beobachtung eines statischen Gases in einem Hohlraumresonator in die Mikrowellenspektroskopie eingeführt wurde [Dic54, DR55, RD55], konnte sich das komplizierte Verfahren gegenüber den einfacheren Absorptionstechniken jedoch zunächst nicht durchsetzen.

Zwanzig Jahre später benutzten Somers und Mitarbeiter [SPW75] einen Fabry-Pérot-Resonator [Mei41, Mei42] aus zwei ebenen, parallelen Reflektoren für Mikrowellenexperimente an statischen Gasen. Aber erst mit dem technischen Fortschritt, der zunächst der transienten Kernresonanzspektroskopie zum Durchbruch gegenüber der entsprechenden konventionellen Methode verhalf, konnte das Verfahren der Zeitdomänentechnik schließlich von Flygare und Mitarbeitern auch in der Mikrowellenspektroskopie etabliert werden - zuerst in der Wellenleiterspektroskopie an statischen Gasen [EF76] und kurz darauf in einer Technik, die eine gepulste Gasexpansion senkrecht zur Achse eines nahe-konfokalen Resonators aus zwei gegenüberliegenden sphärischen Reflektoren mit zirkularer Apertur benutzt [BCKF79, BF81, CBB⁺81]. Im Vergleich zum echten, aus planparallelen Reflektoren gebildeten Fabry-Pérot-Resonator weisen Resonatoren vom Fabry-Pérot-Typus aus sphärischen Reflektoren [BG61, FL61] bei gegebener Größe erst bei erheblich tieferen Frequenzen deutliche Beugungsverluste auf.

Seit den ersten Berichten zu den Mikrowellenmethoden in der Zeitdomäne, welche nach der mathematischen Signalprozessierung zum Erhalt der Frequenzdomäne auch Fourier-Transform(FT)-Mikrowellenspektroskopie genannt werden, sind gerade in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte in der Technik erzielt worden [SLF⁺89, ADGS90, CHEG90, GSD96, GPMT04]. Sowohl die Auflösung als auch die Empfindlichkeit konnten schließlich in den letzten Jahren mit der Einführung des *coaxially oriented beam-resonator arrangement* (COBRA) [GSD96, GS90] außerordentlich erhöht werden. Das hier vorgestellte Spektrometer markiert den aktuellen *state-of-the-art* und unterscheidet sich in signifikanten Punkten von bekannten Anordnungen. Die Entwicklungen schließen den kryogenen Betrieb des Resonatorspektrometers [GPMT04] und weitere Neuerungen am Hannoverschen Spektrometer zur Steigerung der Empfindlichkeit insbesondere im

unteren Frequenzbereich, der für die Untersuchung schwerer oder ausgedehnter Spezies mit großen Trägheitsmomenten wichtig ist, ein. Es eignet sich daher insbesondere für die Entdeckung und Aufklärung größerer, instabiler Spezies - auch in sehr geringen Konzentrationen. Weitere Entwicklungen, wie eine analytische Anwendung zum Nachweis von Spurenstoffen, welche zur Zeit insbesondere im Hinblick auf chemische Kampfstoffe, die in der Regel ebenfalls größere Moleküle mit internen Beweglichkeiten darstellen, erfolgen, werden mit diesen Fortschritten erst vielversprechend.

Reine Rotationsspektren haben mit den oben genannten, vielfältigen Wechselwirkungen einen sehr hohen Informationsgehalt sind dadurch aber regelmäßig so kompliziert, dass die FT-Mikrowellenspektroskopie, anders als die FT-Kernresonanzspektroskopie, als Routineanwendung noch nicht verbreitet ist. Bis zu Beginn des letzten Jahrzehnts im 20. Jahrhundert, als das Studium einfacher Systeme in den Hintergrund des Interesses rückte, aber der Zugang zu komplizierteren Systemen noch nicht durchgängig erschlossen war, stagnierte das Wachstum des Feldes zunächst. Mit den Fortschritten in der Mikrowellenspektroskopie - nicht zuletzt aufgrund der hier vorgestellten Entwicklungen - ist die Zahl der Arbeitsgruppen mit gegenwärtig weltweit 37 Laboratorien innerhalb kurzer Zeit um ein Drittel gestiegen.

Kapitel 3

Molekularstrahl- Rotationspektroskopie

3.1 Mikrowellenspektrometer

Im Zuge der Entwicklung des Radars im II. Weltkrieg wurden Oszillatoren und Detektoren im Mikrowellengebiet (MW) verfügbar. Da die Übergangsfrequenzen zwischen den Rotationsniveaus freier Moleküle in diesen Frequenzbereich fallen, bedeutete dies auch den Beginn der Rotationspektroskopie. Zunächst dienten gasgefüllte Wellenleiter als Substanzzelle, die von einer kontinuierlichen Mikrowellenquelle (*continuous wave*, CW), deren Frequenz sich langsam verändert, durchstrahlt wurde. Mit der Messung der durch die Moleküle verursachten Absorption der elektromagnetischen Strahlung gelang die Aufnahme der ersten Rotationspektren.

Die Breite der Absorption bestimmt sich sowohl aus der Geschwindigkeitsverteilung, das heißt dem Doppler-Effekt, als auch aus Beiträgen durch intermolekulare Wechselwirkung, der so genannten Druckverbreiterung, und insbesondere bei niedrigen Drücken, d.h. großen freien Weglängen, durch Wandstoßverbreiterung. Die molekulare Absorption ist dabei außerordentlich gering, man spricht von optisch dünnen Proben. Somit entstanden erst mit der Einführung verschiedener Modulationstechniken hinreichend empfindliche Spektrometer. Die Modulation eines Signals führt aber zu einer zusätzlichen Verbreiterung, das heißt eine Verringerung der spektralen Auflösung zugunsten der höheren Empfindlichkeit musste hingenommen werden. Zudem initiiert die externe Strahlung in Abhängigkeit von der Feldamplitude einen weiteren Verbreiterungsmechanismus, die so genannte Leistungsverbreiterung. Die natürliche Linienbreite liefert in der Regel keinen Beitrag, da die Lebensdauer der rotatorischen Zustände mit bis zu 10^7 s, also 100 Tagen, erheblich ist.

Werden die Moleküle statt einem kontinuierlichen Feld nur einem kurzen, kohärenten Strahlungspuls ausgesetzt, verschwinden mit der Abwesenheit eines

externen Strahlungsfeldes zum Zeitpunkt der Beobachtung der molekularen Impulsantwort auch die Beiträge der Leistungs- und Modulationsverbreiterung zur Linienform. Bei optisch dünnen Proben kann auch ein möglicher Beitrag des molekularen Eigenfeldes vernachlässigt werden. Mit solchen impulspektroskopischen Verfahren wird aber nicht nur die Auflösung erhöht, man verzeichnet durch den so genannten Vielkanal-Vorteil (*multi-channel*) auch einen erheblichen Empfindlichkeitsgewinn, da mit dem anregenden Strahlungspuls Übergänge in einem breiten Frequenzbereich zeitgleich angeregt und in der Zeitdomäne detektiert werden können. Solche Verfahren werden auch als Fourier-Transform-(FT)-Techniken bezeichnet, da das Spektrum durch Fourier-Transformation der Impulsantwort gewonnen wird.

Transiente Methoden in der Spektroskopie verfolgen das elektromagnetische Feld bei Rückkehr eines gestörten Systems in einen stationären Zustand. Zur Präparation des benötigten Nichtgleichgewichtszustandes erfolgt eine diskontinuierliche Änderung der äußeren Bedingungen. Wird das molekulare Ensemble während der Relaxation in dem durch die neuen Bedingungen festgelegten stationären Gleichgewichtszustand beobachtet, wird die Methode als Schalttechnik bezeichnet [MMH⁺74]. Werden nach einer kurzen Anregungsperiode die ursprünglichen Bedingungen wiederhergestellt, spricht man speziell von einer Pulstechnik [SF78].

Die zeitaufgelösten FT-Techniken sind von den orts aufgelösten FT-Methoden, wie zum Beispiel die im Infrarotgebiet (IR) eingesetzte FT-IR-Interferometrie, zu unterscheiden. Die in der Kernresonanz (*nuclear magnetic resonance*, NMR) schon seit längerem etablierte Impulstechnik verhalf auch der Mikrowellenspektroskopie zu einer erheblichen Leistungssteigerung. Im Vergleich zur FT-NMR sind die Zeit- und die Frequenzskala im FT-MW-Experiment jedoch um mehrere Größenordnungen kürzer beziehungsweise größer, so dass ein dementsprechend höherer Aufwand in der analogen und digitalen Signalprozessierung erforderlich ist. Da durch den Empfindlichkeitsvorteil mit geringeren Substanzmengen, das heißt bei geringerem Druck, gearbeitet werden kann, ist neben dem Wegfall von Leistungs- und Modulationsverbreiterung auch die Druckverbreiterung reduziert. Entsprechend ist das Auflösungsvermögen der FT-MW-Methoden denen der CW-MW-Techniken überlegen; die Linienverbreiterung durch Wandstoß und Dopplereffekt werden jedoch nicht vermindert.

Wird zur spektroskopischen Untersuchung keine Substanzzelle verwendet, sondern werden die Spezies in den geschwindigkeitsequilibrierten Bedingungen einer freien Überschallexpansion isoliert, spielen sowohl Stoß- als auch Dopplerverbreiterung keine wesentliche Rolle mehr. Um die freie Expansion zu gewährleisten, kann jedoch kein Wellenleiter mehr benutzt werden. Stattdessen werden entsprechend große Resonatoren verwendet. Idealerweise ist die Linienbreite nunmehr ausschließlich durch die Aufenthaltszeit des Strahls im aktiven Teil des Resonators bestimmt.

Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, werden die zu untersuchenden Spezies im

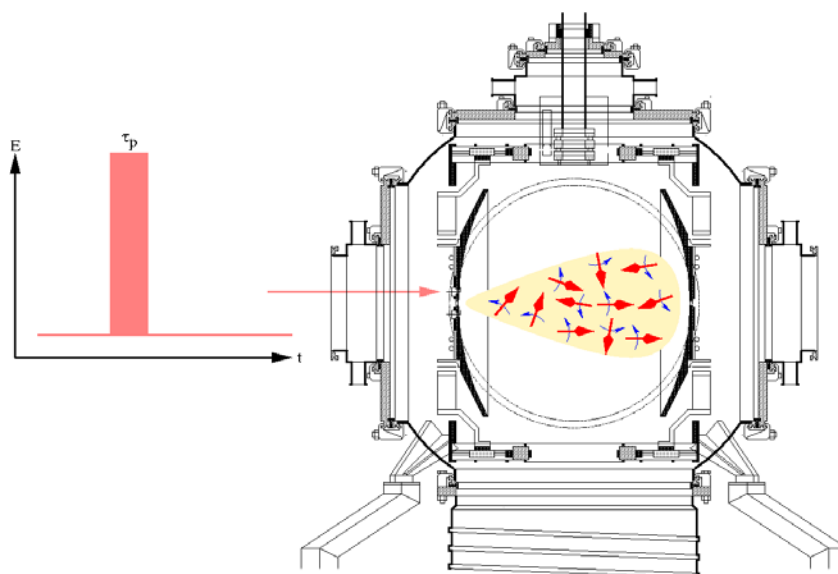


Abbildung 3.1: MW-Pulsanregung molekularer Kohärenz in der *coaxially oriented beam-resonator arrangement* (COBRA) Anordnung.

Molekularstrahl für kurze Zeit einem elektromagnetischen Feld im Resonator ausgesetzt. Im Zuge der Pulsanregung wird im Ensemble eine kohärente Superposition der molekularen Dipole induziert: Wie in Abbildung 3.2 verdeutlicht, erzeugt die Kohärenz ein makroskopisches oszillierendes Dipolmoment, die so genannte Polarisation. Diese führt ihrerseits zu einem molekularen Eigenfeld, dessen Lebensdauer durch die Anwesenheit des polarisierten Ensembles bestimmt ist.

Eine umfassende quantitative Beschreibung des Experiments, sowohl im Hinblick auf optimale Anregungsbedingungen und Empfindlichkeit als auch der Linienform, findet sich in Anhang A.

3.1.1 Fourier-Transform-Apparatur

Die Zeitdomänentechnik wurde zur Mitte des 20. Jahrhunderts in der Mikrowellenspektroskopie eingeführt; das komplizierte Verfahren der FT-MW-Spektroskopie konnte jedoch neben den einfacheren Absorptionstechniken erst mehr als zwanzig Jahre später etabliert werden - zunächst in der Wellenleiterspektroskopie an statischen Gasen [EF76] und später in der Resonatorspektroskopie an Molekularstrahlen [BF81]. Seit den ersten Berichten zu FT-MW-Spektrometern sind gerade in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte in der Technik erzielt worden [SLF⁺89, ADGS90, CHEG90, GSD96, GPMT04]. Das hier vorgestellte Spektrometer markiert den aktuellen *state-of-the-art* und unterscheidet sich in signifikanten Punkten von bekannten Anordnungen. Es eignet sich insbesondere für die Entdeckung und Aufklärung größerer, instabiler Spezies - auch in sehr geringen Konzentrationen.

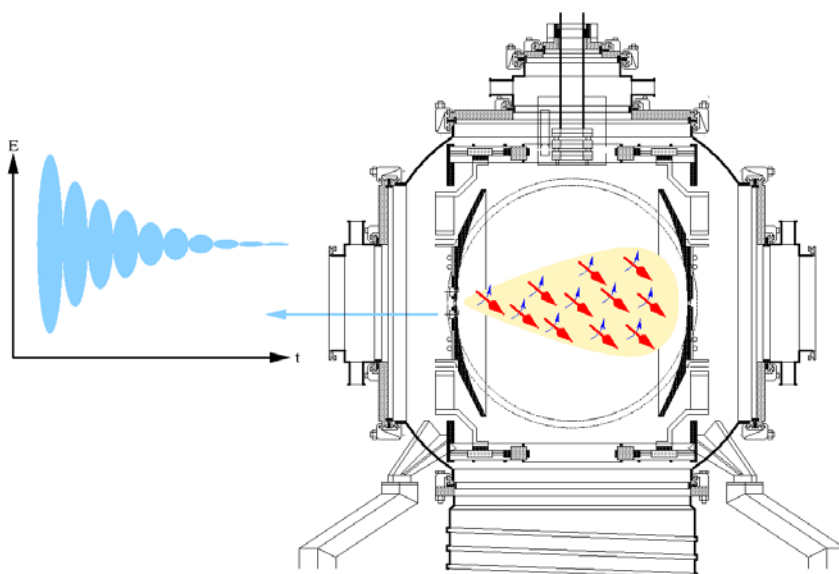


Abbildung 3.2: MW-Zerfallssignal molekularer Kohärenz in der *coaxially oriented beam-resonator arrangement* (COBRA) Anordnung.

Ein Blockdiagramm des Hannoverschen FT-MW-Spektrometers ist in Abbildung 3.3 wiedergegeben. Es benutzt einen kurzen Strahlungspuls zur Anregung der Probe. Das primäre Signal der Frequenz ν wird mit einem Wobbelgenerator (1) erzeugt. Das Ausgangssignal wird über einen Umschalter (2a) entweder zur Anregung oder zur Beobachtung verwendet. Im ersten Fall wird ein Mikrowellenpuls für die Polarisation der Moleküle erzeugt; der gesamte Anregungszeitpunkt wird nur für die Dauer des Polarisationspulses mit Mikrowellenleistung versorgt, so dass die Gefahr kohärenter Störungen durch Lecksignale während der Detektion vermindert wird. Im zweiten Fall wird die Mikrowellenantwort der Probe als Differenzfrequenzsignal zwischen der molekularen und der primären Strahlung in ein niederfrequentes Band konvertiert. Da die rauscharme Verarbeitung von Signalen im Radiofrequenzbereich der Signalprozessierung von Gleichspannungen überlegen ist, wird die Mikrowellenquelle (1) auf einer primären Frequenz unterhalb des Strahlungsübergangs betrieben. Erst ein Einseitenbandmodulator (3) generiert das Anregungssignal bei der Frequenz $\nu + 30\text{MHz}$. Da die optimalen Polarisationsbedingungen, wie in Anhang A.5.3 diskutiert, von den Übergangsmomenten des molekularen Systems abhängen, kann der für die Polarisation notwendige Leistungspegel mit einem variablen Abschwächer (4) in 1dB -Schritten geregelt werden. Ein Leistungsverstärker (6) kompensiert den Konversionsverlust des Seitenbandes und ermöglicht gegebenenfalls hohe Anregungsleistungen, die bei geringen Übergangsmomenten erforderlich sind. Seine Ausgangsleistung kann über den Richtkoppler (7a) mittels eines Leistungssensors (8a) kontrolliert werden. Das Anregungssignal wird mit einem Umschalter (9a) entweder in einen für den unteren oder in einen für den oberen Frequenzbereich des Spektrometers op-

timierten Signalweg eingebracht. Umschalter (2b) übernehmen die Pulsformung und isolieren den Resonator während der Detektion vom Rauschen der Anregungselektronik. Die Leerlaufrauschleistung zwischen den Anregungspulsen wird in einem Abschlusswiderstand (10) am zweiten Ausgang des Umschalters vernichtet und gleichzeitig ein Kurzschluss des Verstärkerausgangs durch die pin-Dioden im isolierenden Zustand eines reflektiven Schalters vermieden.

Die Mikrowellenleistung der Signalwege beider Frequenzbänder wird über L-förmige Antennen in den Resonator eingespeist. Der abgebogene Draht hat ungefähr die Länge $\lambda_{min}/2$, wobei λ_{min} mit der höchsten Polarisationsfrequenz ν_{max} jedes Bandes korrespondiert. Die Richtung des Antennendrahtes legt gleichzeitig die Richtung des polarisierten Mikrowellenfeldes fest. Um eine optimierte Leistungsübertragung zu erzielen, kann der Abstand zwischen Antenne und Reflektoroberfläche zur Impedanzanpassung, das heißt reflektionsfreier oder kritischer Kopplung, motorisch verändert werden. Wie im Anhang A.4.1 erörtert, beträgt der Kopplungskoeffizient β'_1 der Sendeantenne nach erfolgreicher Impedanzanpassung $\beta'_1 = 1 + \beta'_2$ bei gegebenem Koeffizienten β'_2 der Empfangsantenne.

Die molekulare Antwort, die häufig als (optischer) freier Induktionszerfall (*free induction decay*, FID) bezeichnet wird, wird durch eine zweite, diametral gegenüberliegende Antenne empfangen. Da die durch die anregende Antenne festgelegte Richtung des polarisierten Mikrowellenfeldes auf die Richtung des polarisierten molekularen Eigenfeldes übertragen wird, muss auch der abgebogene Draht der empfangenden Antenne in dieselbe Richtung weisen, um Strahlungsleistung aufnehmen zu können. Der Draht hat ebenfalls die Länge $\lambda_{min}/2$. Um das maximale molekulare Signal zu erhalten, kann auch hier zur Impedanzanpassung der Abstand zwischen Empfangsantenne und Reflektoroberfläche motorisch optimiert werden. Analog erhält man für den Kopplungskoeffizienten β'_2 der Empfangsantenne bei kritischer Kopplung $\beta'_2 = 1 + \beta'_1$, wobei optimale Bedingungen mit verschwindendem Kopplungskoeffizienten β'_1 resultieren, gleichbedeutend mit einer nicht vorhandenen Anregungsantenne. Diese Randbedingung wird effektiv durch die auf der Reflektorrückseite direkt mit den Antennen verbundenen reflektiven pin-Dioden-Umschalter (2b) erzielt, da die pin-Dioden im isolierenden Zustand des Schalters einen elektrischen Kurzschluss darstellen. Befindet sich dieser Kurzschluss nahe der Anregungsantenne, zwingt er deren Kopplungskoeffizienten nach der Einkopplung des Mikrowellenpulses auf $\beta'_1 = 0$, wodurch für die optimale Kopplung der Empfangsantenne während der Detektion $\beta'_2 = 1$ gilt. Abbildung 3.4 gibt die Antennenanordnung für zwei Bänder mit den oberen Grenzfrequenzen $26.5GHz$ und $12GHz$ wieder. Gemäß den Ausführungen in Anhang A.4.1 befindet sich die Empfangsantenne, wie auch die Sendeantenne, zur Realisierung einer breitbandigen Kopplung nicht auf der Resonatorachse, sondern auf dem Radius der Strahlentaille bei der jeweiligen Grenzfrequenz. Gleichwohl vom Ort der maximalen Feldamplitude entfernt, lassen sich dort genauso optimale Kopplungsbedingungen, das heißt sowohl maximale Anregungsfeldstärke $\epsilon_{z,e}$ im Resonator als auch maximales molekulares Signal $P_{2,ab}$ am Detektor gemäß den Gleichungen

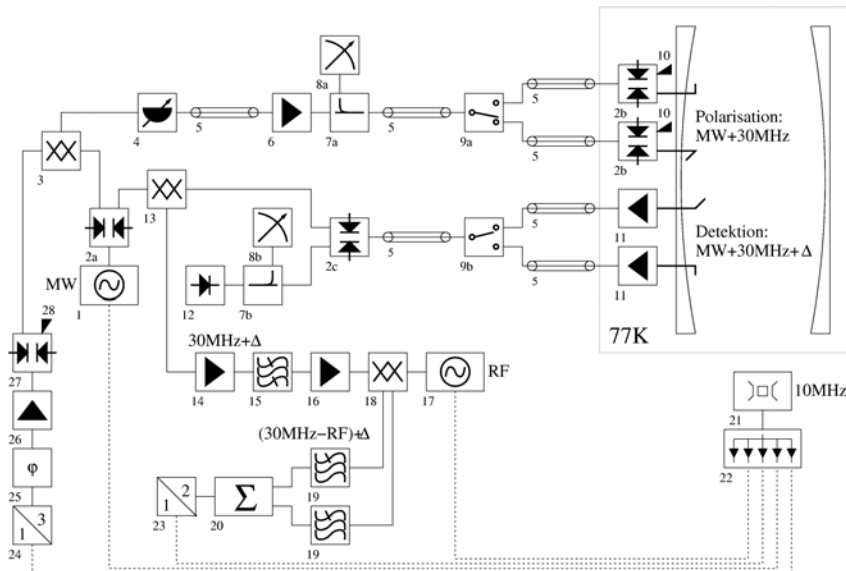


Abbildung 3.3: Blockdiagramm der Fourier-Transform-Mikrowellenapparatur: (1) MW-Wobbelgenerator, 10dBm Ausgangsleistung; (2) MW-pin-Dioden-Umschalter, 50dB Trennung, 3dB Einfügeverlust; (3) MW-Einseitenbandmodulator, 15 dB Trägerunterdrückung, 12dB Einfügeverlust; (4) MW-Abschwächer, 0...71dB variable Dämpfung; (5) MW-Koaxialkabel, flexibel; (6) MW-Leistungsverstärker, 25dB Verstärkung, 13dBm Ausgangsleistung; (7) MW-Richtkoppler, 20dB Kopplungsverhältnis, 1.2dB Einfügeverlust; (8) MW-Leistungssensor, 20...-70dBm Eingangsleistung; (9) MW-Relais-Umschalter, 60dB Trennung, 1.25dB Einfügeverlust; (10) MW-Abschluss, 50 Ohm Impedanz; (11) MW-Empfangsverstärker, 1.1/2.0dB Rauschzahl bei 77/300K, 30dB Verstärkung, 0dBm Ausgangsleistung; (12) MW-Detektordiode, 0.5mV/ μ W Empfindlichkeit; (13) MW-Bildunterdrückungsdemodulator, 18dB Bildunterdrückung, 14.5dB Einfügeverlust; (14) RF-Empfangsverstärker, 1.2dB Rauschzahl, 35dB Verstärkung, 6dBm Ausgangsleistung; (15) RF-Bandpassfilter, 3dB Bandbreite, 2dB Einfügeverlust; (16) RF-Verstärker, -13...17dB variable Verstärkung, 3dB Ausgangsleistung; (17) RF-Signalgenerator, 10dBm Ausgangsleistung; (18) RF-I/Q-Demodulator, 7dB Einfügeverlust; (19) RF-Tiefpassfilter, 6MHz Bandbreite; (20) IBM-kompatibler Rechner mit PCI-gestützter Experimentsteuerung und Datenerfassung; (21) GPS-Referenzfrequenzempfänger, 10 MHz Ausgangsfrequenz, 10^{-11} Frequenzgenauigkeit; (22) RF-Verteilverstärker, 13dBm konstante Ausgangsleistung; (23) RF-Frequenzverdoppler, 0dB Verstärkung; (24) RF-Frequenzverdreifacher, 0dB Verstärkung; (25) RF-Phasenmodulator, $4x\pi/2$; (26) RF-Verstärker, -6...24dB variable Verstärkung, 13dB Ausgangsleistung; (27) RF-GaAs-Umschalter, 40dB Trennung, 0.9dB Einfügeverlust; (28) RF-Abschluss, 50 Ohm Impedanz.

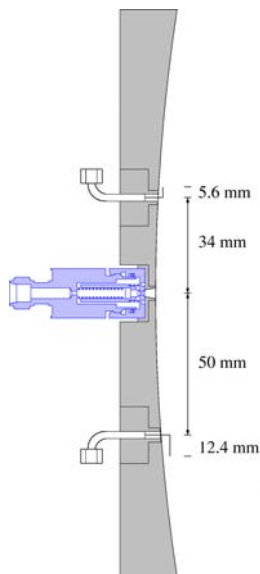


Abbildung 3.4: Reflektorzentrum mit koaxialer Molekularstrahlquelle und symmetrieachsennahen Antennen zur breitbandigen, impedanzangepassten Kopplung in zwei Frequenzbändern.

A.299 beziehungsweise A.300, erzielen. In der Realität kann die ideale Kopplungssituation, bedingt durch die zur Verfügung stehenden Mikrowellenbauteile und den endlichen Abstand zwischen Antenne und pin-Diode, nur näherungsweise erreicht werden. Eine Alternative stellt eine permanente lose Kopplung durch die Anregungsantenne, also Unterkopplung mit $\beta'_1 \ll 1$, dar. In diesem Fall wird zwar eine höhere Mikrowellenleistung benötigt, um dieselbe Anregungsfeldamplitude im Resonator zu erzielen. Jedoch kann die optimale Detektion, also kritische Kopplungsbedingung bei $\beta'_2 = 1$, ohne pin-Dioden direkt verwirklicht werden.

Das molekulare Signal wird ausgangs der Empfangsantenne in einen rauscharmen Empfangsverstärker (11) eingefügt. Um keine Verminderung der Signalqualität durch Einfügeverluste zu erleiden, ist der Verstärker ohne vorausgehenden Schutzschalter direkt mit dem Antennenausgang auf der Reflektorrückseite verbunden. Die Erholzeit des ungeschützten Verstärkers nach dem anregenden Mikrowellenpuls ist kurz genug, um den FID ohne zusätzliche Verzögerung zu beobachten. Die Verstärkung ist so gewählt, dass der Leistungsverlust auf den nächsten Stufen der Signalprozessierung gemäß den Ausführungen in Anhang A.4.5 nur einen verschwindenden Einfluss auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ausübt. Ein Verstärkungsfaktor darüber hinaus ist zu vermeiden, da sonst schon kleinere Signale zu einer Leistungssättigung von nachgeschalteten Bauteilen führen können, das heißt der Dynamikbereich des Spektrometers vermindert wird.

Die molekulare Impulsantwort wird mit einem Umschalter (9b) entweder dem für den unteren oder dem für den oberen Frequenzbereich des Spektrometers optimierten Signalweg entnommen. Ein Umschalter (2c) leitet das Anregungssignal

auf die Detektordiode (12), um die nachfolgende Empfangselektronik vor Übersteuerung zu schützen. Der Detektor wird des Weiteren als Monitor benutzt, um die Mittenfrequenz des Resonators mechanisch auf die Anregungsfrequenz $\nu + 30\text{MHz}$ abzustimmen. Dazu wird mit den Umschaltern (2a,b) CW-Leistung an der Detektordiode bereitgestellt, während mit dem Wobbelgenerator ein Frequenzbereich um die Anregungsfrequenz überstrichen wird, um eine Transmissionskurve zu erfassen. Durch motorische Veränderung des Reflektorabstandes wird dann die Transmissionskurve eines gewählten TEM_{pq} -Modus an der Anregungsfrequenz zentriert. Um dabei den Empfangsverstärker (11) optimal auszusteuern, wird die CW-Leistung mit dem Abschwächer (4) angepasst. Die transmittierte Leistung kann außerdem über den Richtkoppler (7b) mittels eines Leistungssensors (8b) präzise gemessen werden.

Einer kurzen Verzögerung nach dem Anregungspuls folgend, wird der Signalweg mit dem Bildunterdrückungsdemodulator (13) verbunden, welcher das molekulare Mikrowellensignal in ein intermediäres Frequenzband bei 30MHz konvertiert. Der Konversionsverlust wird im rauscharmen Empfangsverstärker (14) ausgeglichen. Eine weitere Anhebung des Signals nach Durchlaufen des Bandpassfilters (15) erfolgt in einem Verstärker (16) mit variablem Leistungsgewinn, um im Falle starker Signale eine Leistungssättigung der nachfolgenden Komponenten vermeiden zu können. Die Bandbreite des Filters ist so gewählt, dass er die durch die Güte des Resonators festgelegte spektrale Breite des Spektrometers nicht einschränkt, jedoch Rauschsignale außerhalb des Nutzbandes unterdrückt. Einer effektiven Verschlechterung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nach der diskreten Fourier-Transformation durch Abbildung hochfrequenter Rauschteile auf eine entsprechend dem Nyquist-Theorem mehrdeutige Frequenzskala wird damit vorgebeugt.

Das intermediäre Signal wird in dem I/Q-Modulator (18) gegen den Ausgang des Signalgenerators (17) soweit in der Frequenz herabgesetzt, dass der durch den Bandpassfilter gegebene spektrale Bereich innerhalb der Nyquist-Grenzen der abschließenden Digitalisierung liegt. Höhere Mischprodukte werden durch einen Tiefpassfilter (19) von der A/D-Wandlung ferngehalten. Die spektrale Lage des Mischproduktes ist mit der Frequenz des Signalgenerators frei wählbar. Somit kann entweder ein Superheterodynempfang auf einer Differenzfrequenz über der halbseitigen Nutzbandbreite oder eine Abbildung auf ein Gleichspannungssignal erfolgen. Die im zweiten Fall notwendige Unterscheidung der negativen und positiven Frequenzachse wird durch eine zweikanalige Quadraturdetektion mit anschließender komplexer Fourier-Transformation im rechnergestützten Datenerfassungssystem (20) ermöglicht. Die Wahl einer höheren Frequenz des Mischproduktes, mit oder ohne Verzicht auf die zweite Demodulationsstufe, ist prinzipiell möglich, erhöht aber bei entsprechender Anhebung der Abtastrate zur Anpassung der Nyquist-Frequenz das Datenaufkommen, ohne jedoch Vorteile zu bieten. Unter Berücksichtigung des Faltungstheorems kann ein Signalband jenseits der Nyquist-Grenze unter Verwendung von Bandpassfiltern auch ohne Anhebung

der Abtastrate mathematisch eindeutig in den Nyquist-Bereich abgebildet werden. Im letzten Falle werden jedoch höhere Anforderungen an die Präzision des A/D-Wandlungstaktes erforderlich, da sich bei gegebener Taktgenauigkeit die Phasenfehler der Digitalisierung mit dem Verhältnis der Signalbandfrequenz zur Abtastrate erhöhen.

Ein von einem *global positioning system*(GPS)-Empfänger (21) bereitgestelltes 10MHz -Referenzfrequenzsignal wird über einen Verteilverstärker (22) zur Erzeugung aller analogen und digitalen RF-Frequenzsignale beziehungsweise Systemtakte verwendet. Durch den Bezug aller im System benutzten Signalquellen auf denselben Frequenzstandard kann auch das molekulare Signal in einer wiederkehrenden Phasenbeziehung erzeugt werden. Dies ist zwangsläufig dann der Fall, wenn alle im Experiment verwendeten Takte sowie die Abbildung der Anregungssignalfrequenz in den Demodulationsstufen jeweils auf Zwischenfrequenzen erfolgt, die Harmonische zu dem Takt darstellen, der zur Ableitung der Schaltflanken des Startsignals verwendet wird. Da sich die Phasenlage der Mikrowellenquelle (1) im Zuge der Modulation und Demodulation mit einem Einseitenbandmodulator (3) beziehungsweise Bildunterdrückungsdemodulator (13) weghebt, beeinflusst lediglich die Frequenz-, nicht jedoch die Phasenstabilität der Mikrowellenquelle die Wiederhol- und Frequenzgenauigkeit der Messung. Da das äußerst schwache molekulare Signal regelmäßig weit unter der thermischen Rauschleistung liegt, sind phasensynchrone Experimentwiederholungen essentiell, um durch phasenrichtige Addition von Einzelexperimenten eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zu erreichen.

Die in Abbildung 3.5 dargestellte Pulssequenz wird mittels programmierbarer 32bit -Zähler erzeugt, die sich den Pulslängen entsprechend auf eine 20MHz - oder eine 100kHz -Basisfrequenz beziehen. Die Abtastrate der Digitalisierung wird phasenstabilisiert auf eine 10MHz -Basisfrequenz zurückgeführt. Alle Basisfrequenzen werden mittels einer dem Stromlaufplan H.1 entsprechenden Schaltung direkt oder nach Teilung des Ausgangssignals eines Frequenzverdopplers (23) generiert. Für die Erzeugung des 30MHz -Seitenbandes wird ein Verdreifacher (24) verwendet. Das Startsignal wird von der 100kHz -Basis abgeleitet, so dass alle Harmonischen zu dieser Frequenz im System verwendet werden können. Neben der TTL-Pulsfolge für Molekularstrahl-Ventil (SOURCE), Gleichspannungsentladung, LASER-Photolyse, LASER-Verdampfung oder *Q-switch trigger* (PLASMA), Molekularstrahl-Tor oder *lamp trigger* (GATE), Anregung (EXCITE), Doppelresonanzanregung (PUMP, PROBE), Empfangsschutz (PROTECT) und Beginn der Digitalisierung (DETECT) werden auch TTL-Steuersignale für einen Phasenschieber (25) (CYCLOPLS I,II) benötigt, der die in der Realität immer vorhandene Asymmetrie der beiden Aufnahmekanäle (CHANNEL A,B) im Rahmen eines geeigneten, geordneten Phasenzklus (*cyclically ordered phase sequence*, CYCLOPS) beseitigen kann. Unter Verwendung eines Superheterodynempfanges kann der Zyklus auch genutzt werden, um das Empfangsrauschen auf beide Frequenzachsen zu verteilen und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis

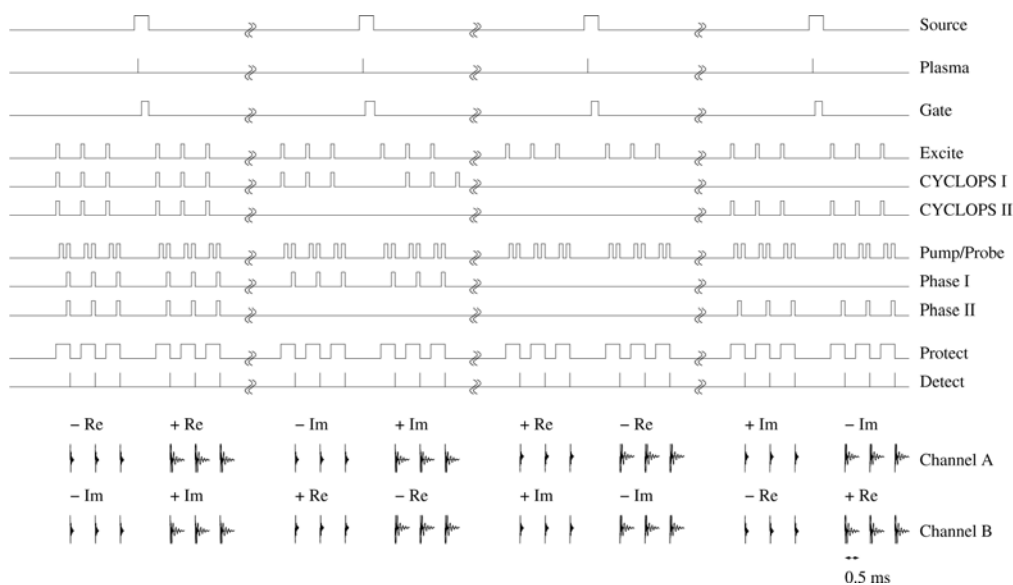


Abbildung 3.5: FT-MW-Experimentsequenz.

um einen Faktor 2 zu verbessern. Die Einfügedämpfung des Phasenmodulators wird durch einen Verstärker mit variablem Leistungsgewinn kompensiert und das phasenverschobene Signal auf die für den Einseitenbandmischer (3) erforderliche Höhe gebracht. Ein Schalter (27) stellt sicher, dass die zur Seitenbänderzeugung notwendige Leistung nur während der Pulserzeugung bereitsteht, so dass kohärente Störungen durch Lecksignale vermieden werden. Außerhalb der Polarisationspulse wird die Leistung in einem Abschluss (28) vernichtet. Für einige Doppelresonanzexperimente muss die relative Phase zwischen den Doppelresonanzpulsen verändert werden können (PHASE I,II). Die Statussignale für die Phasensteuerung werden in allen Fällen nur für den Zeitraum der korrespondierenden Anregungspulse geschaltet, so dass verbliebene kohärente Lecksignale während der Detektion keinem Phasenwechsel unterzogen werden und somit infolge der Kanal- und Vorzeichenwechsel der Additionszyklen eliminiert werden. Alle Pulssignale und Schaltzustände werden mittels einer dem Stromlaufplan H.3 entsprechenden Schaltung durch logische Kombination der Zählerausgänge untereinander sowie logische Verknüpfung mit statischen Signalen bereitgestellt.

Durch die konsequente Vermeidung von Komponenten, die nur in Oktavbändern oder wenig darüber hinaus verwendbar sind, wie zum Beispiel Isolatoren, Zirkulatoren und Leistungsteilern, kann ein sehr breitbandiges Spektrometer realisiert werden, das ohne Modifikationen einen Multioktavbetrieb von 2GHz bis 26.5GHz erlaubt. Alle essentiellen, externen Spektrometerkomponenten sind über *general purpose interface bus* (GPIB) Gerätesteuerung, alle internen Komponenten gestützt auf das *peripheral components interface* (PCI) in das Experimentsteuerungs- und Datenerfassungssystem integriert. Unter Verwendung der plattformunabhängigen *virtual instruments software architecture* (VI-

SA) und *interchangeable virtual instruments* (IVI) Treibermodellen kann die Einstellung und Kontrolle aller signifikanten Messparameter unter einer graphischen Benutzeroberfläche interaktiv oder ein vollständig automatisierter Messbetrieb erfolgen.

3.1.2 Fabry-Pérot-Typus-Resonator

Die Zeitdomänentechnik wurde mit der Beobachtung eines statischen Gases in einem Hohlraumresonator in die MW-Spektroskopie eingeführt [Dic54, DR55, RD55]. Anstelle des geschlossenen Resonators wurde zwanzig Jahre später ein Fabry-Pérot-Resonator [Mei41, Mei42] aus zwei ebenen, parallelen Reflektoren für statische Gasexperimente [SPW75] eingesetzt. Wenig später wurde in einer Reihe von Veröffentlichungen [BCKF79, BF81, CBB⁺81] eine Technik beschrieben, die eine gepulste Gasexpansion senkrecht zur Achse eines nahe-konfokalen Resonators aus zwei gegenüberliegenden sphärischen Reflektoren mit zirkularer Apertur benutzt. Ein solcher Resonator kann nicht nur in den der Molekularstrahlexpansion angepassten Dimensionen verwirklicht werden; durch seinen offenen, leicht zugänglichen Aufbau sind auch die zur Überschallexpansion nötigen Vakuumbedingungen einfach sicherzustellen. Im Vergleich zum eigentlichen, aus planparallelen Reflektoren gebildeten Fabry-Pérot-Resonator weisen Resonatoren vom Fabry-Pérot-Typus aus sphärischen Reflektoren [BG61, FL61] erheblich geringere Beugungsverluste auf.

Sowohl die Auflösung als auch die Empfindlichkeit konnten in den letzten Jahren mit der Einführung des *coaxially oriented beam-resonator arrangement* (COBRA) [GSD96, GS90] außerordentlich erhöht werden. Letzte Entwicklungen schliessen den kryogenen Betrieb des Resonatorspektrometers [GPMT04] und weitere Neuerungen am Hannoverschen Spektrometer zur Steigerung der Empfindlichkeit insbesondere im unteren Frequenzbereich, der für das Studium schwerer oder gestreckter Spezies mit großen Trägheitsmomenten wichtig ist, ein. Zur quantitativen Charakterisierung der hier vorgestellten Spektrometeranordnung wird von den im Anhang A hergeleiteten Zusammenhängen Gebrauch gemacht.

Zentraler Bestandteil des in Abbildung 3.6 wiedergegebenen experimentellen Aufbaus ist ein Resonator vom Fabry-Pérot-Typus, der durch zwei sphärische Aluminiumspiegel (1) gebildet wird. Die Resonatorgeometrie unterscheidet sich signifikant von der ursprünglichen Balle-Flygare-Anordnung [BF81]. Gemäß den Gleichungen A.244 und A.245 besitzt diese nahe-konfokale Geometrie mit $\sqrt{1 - g^2} > 0.987$ nahezu optimale Strahlradien w'_s und w_0 . Niedrige Beugungsverluste, siehe Gleichungen A.260 bis A.262, beziehungsweise ein großes aktives Resonatorvolumen sind die Folge. Da Aluminium ein guter elektrischer Leiter ist, sind auch die Ohmschen Verluste an den Reflektoren gemäß Gleichung A.256 klein. Mit einer Leitfähigkeit σ von $1.6 \cdot 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ liegt der relative Verlust α_r bei jeder Reflektion lediglich bei $5 \cdot 10^{-4}$. Unter Berücksichtigung von Gleichung A.263 sollte die Fresnel-Zahl N über 1.2 liegen, um Beugungsverluste vernachlässigen

zu können.

Die mit Gleichung A.249 gegebene Resonanzbedingung wird mittels rechnergesteuerter Lineartische (2) hergestellt. Jeweils zwei Antriebe, über und unter den Reflektoren montiert, bewegen einen Spiegel, wobei im Messbetrieb in der Regel nur der rückwärtige Reflektor verfahren wird. Der vordere Reflektor, welcher die Elektronik zur MW-Ankopplung sowie die Molekularstrahlquelle trägt, kann jedoch bewegt werden, um zwischen überkonfokalem, $d > b'$, und unterkonfokalem, $d < b'$, Betrieb des Resonators zu wechseln. Spiegelpositionen, die gemäß Abbildung A.6 sehr nahe am konfokalen Grenzfall liegen, sind zu vermeiden, da Instabilität und Fastentartung der TEM_{plq} -Modi Anlass zu breiten und aufgespaltenen Resonanzen, siehe Gleichungen A.236 beziehungsweise A.247, geben. Wenn ein Frequenzbereich mittels einer Serie von Messungen nach unbekanntem Übergängen erkundet wird, erfolgt die Abstimmung jeder Einzelmessung automatisch, wobei auf die Transmission des Resonators rückgekoppelt wird.

An die Rückseite der Aluminiumspiegel sind Kupferplatten verschraubt. Mittels Flüssigstickstoff-gefüllter Kupferspiralen, die mit den Platten hartverlötet sind, können die Spiegel auf $77K$ gekühlt werden. Um für den gekühlten Betrieb eine gute thermische Isolierung der Reflektoren sicherzustellen, werden beide Spiegel von gewebeverstärkten Epoxy-Halterungen getragen. Die Kupfer-Spiralen sind mit dünnwandigen Edelstahlrohren verbunden, die, gemäß Abbildung 3.7 zu einer Wendel gebogen, selbst bei Flüssigstickstofftemperatur noch eine Positionierung der Spiegel ermöglichen.

Die effektive Rauschtemperatur ist frequenzabhängig und durch Gleichung A.265 gegeben. Entsprechend den Ausführungen in Anhang A.3.6 sind die abschließenden und führenden Komponenten des Anregungs- beziehungsweise Empfangssystems des Spektrometers thermisch an die Rückseite des Spiegels gekoppelt. Wie bereits ausgeführt, werden bei guten elektrischen Leitern wie Aluminium Fresnel-Zahlen $N > 1$ notwendig, um Beugungsverluste vernachlässigbar zu halten. Dementsprechend, wie auch in den Abbildungen 3.8 und 3.9 deutlich wird, kann eine effektive Rauschtemperatur T_n nahe der Temperatur T_r der Reflektoren bei Flüssigstickstoffkühlung nur aufrechterhalten werden, wenn $Q_d > Q_r$ gilt.

Die Resonator-kammer (3) wird mittels einer Öldiffusionspumpe (4) evakuiert, die vorvakuumseitig an einen mechanischen Pumpstand (5), bestehend aus Wälzkolben- und Drehschieberpumpe, angeschlossen ist. Um die maximale Pumpleistung zu erhalten, wird die Öldiffusionspumpe ohne negative Auswirkungen auf das Experiment baffle-frei betrieben. So lassen sich Strahlpulsraten von $20Hz$ erzielen.

Für einen Resonator vom Fabry-Pérot-Typus werden Leerlaufgüten von $Q_0 = 2 \cdot 10^5$ erhalten. Dementsprechend ergibt sich mit dem oben beschriebenen kritischen Kopplungsschema, das heißt $\beta'_2 = 1$ und $\beta'_1 = 0$ während der Detektionsphase, $Q_L = 10^5$ für die Lastgüte. Hier sei darauf hingewiesen, dass für einen auf minimale Reflektion mit einem Kopplungselement optimierten Resonator, das heißt bei kritischer Kopplung wie in Anhang A.4.1 beschrieben, das molekulare

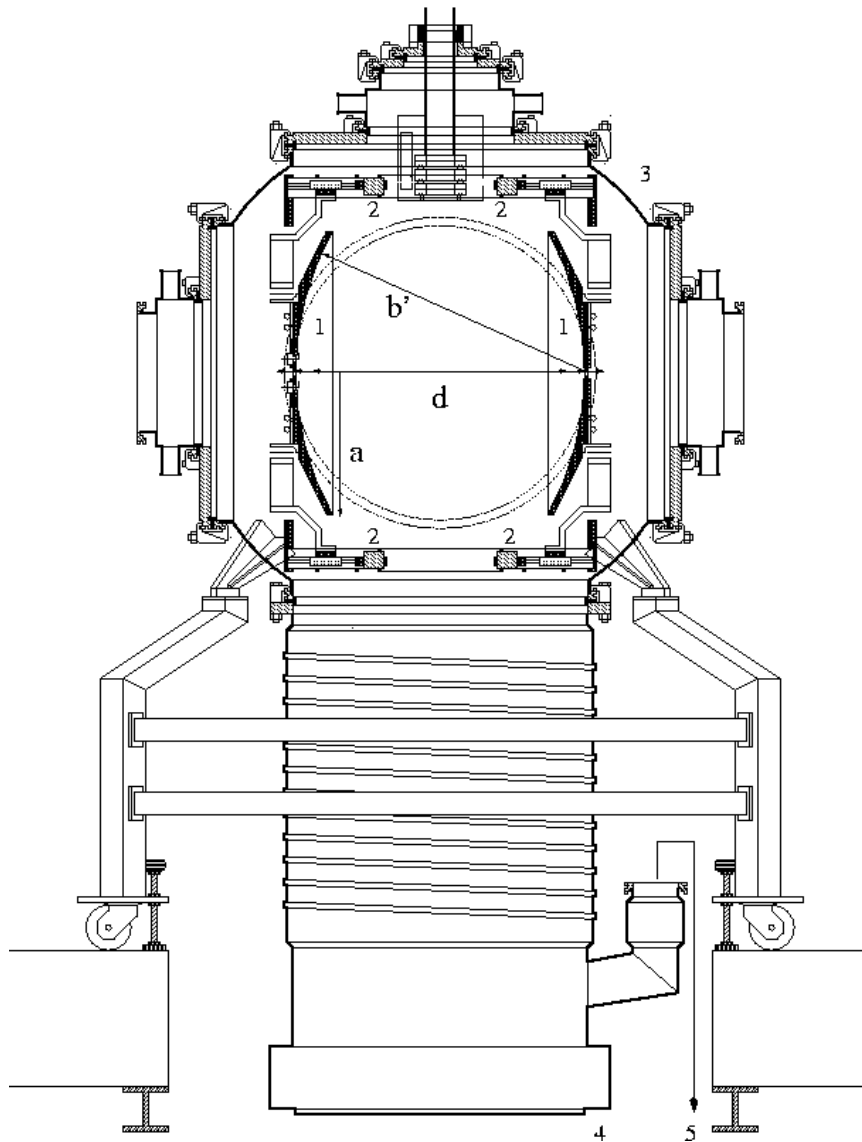


Abbildung 3.6: Aufbau des Hannoverschen Fabry-Pérot-Typus-Mikrowellenresonators: (1) Aluminiumreflektoren, $\sigma = 1.6 \cdot 10^7 \frac{1}{\Omega m}$ Leitfähigkeit, $a = 315mm$ Halbmesser, $b' = 630mm$ Krümmungsradius, $d = 530...730mm$ Abstand; (2) Lineartisch, $100mm$ Verfahrweg, $0.5\mu m$ Auflösung, $25 \frac{mm}{s}$ Geschwindigkeit; (3) Edelstahl-doppelkreuz DN630 ISO-K mit sphärischem Zentralkörper, $1033mm$ Durchmesser; (4) Öldiffusionspumpe DN630 ISO-F, $20000 \frac{l}{s}$ Saugvermögen; (5) Wälzkolben-/Drehschieberpumpe, $210/65 \frac{m^3}{h}$ Saugvermögen.

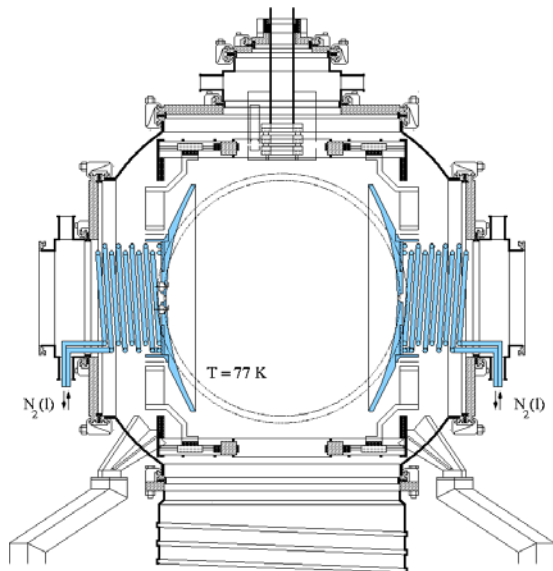
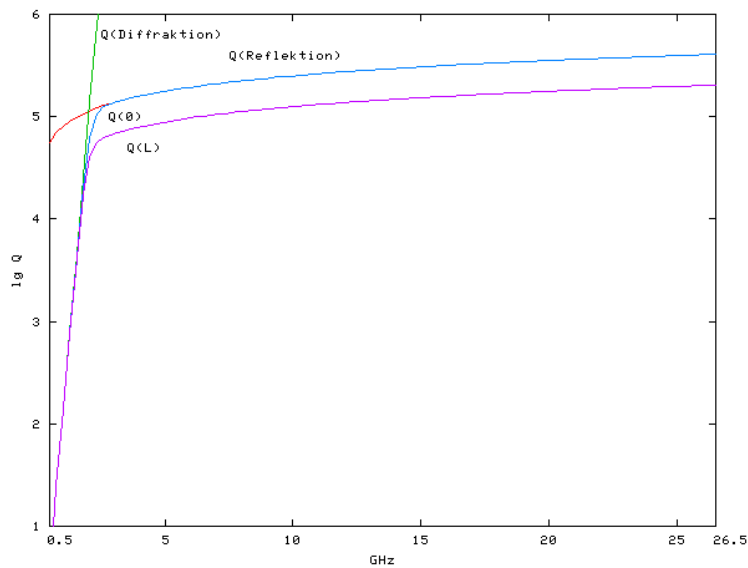


Abbildung 3.7: Kryogene Resonatoranordnung.

Abbildung 3.8: Frequenzgang der Reflektions-, Beugungs-, unbelasteten (Q_0) und kritisch belasteten (Q_L) Resonatorgüte für die Hannoversche Geometrie.

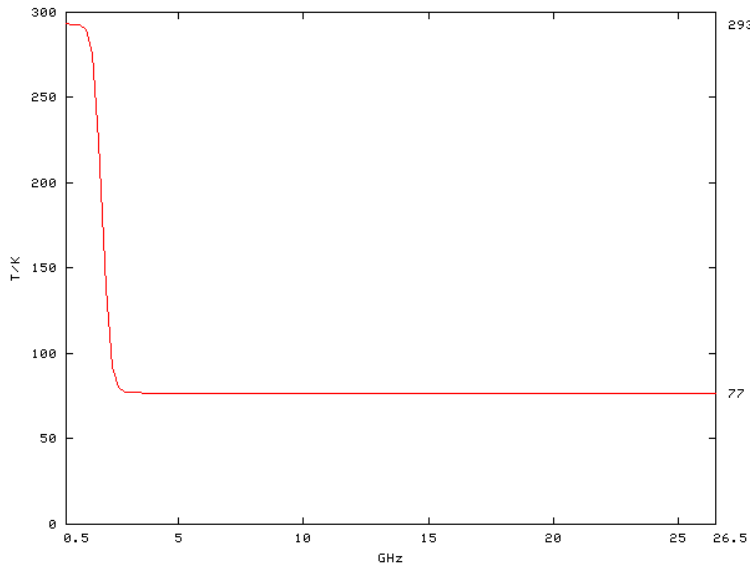


Abbildung 3.9: Frequenzgang der effektiven Rauschtemperatur der Hannoverischen Geometrie für Flüssigstickstoff-gekühlte Reflektoren.

Signal $P_{2,ab} \propto Q_0/4$ ist, während für einen auf minimalen Transmissionsverlust optimierten Resonator, also $\beta'_1 = \beta'_2 \gg 1$, das molekulare Signal $P_{2,ab} \propto Q_0/4\beta_2$ wird. Im Vergleich zu anderen FTMW-Resonatorspektrometern, für die häufig Resonatoren [BF81] mit einer Güte von $Q_L \approx 10^4$ berichtet werden, ergibt sich ein Unterschied von einer Größenordnung im Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Die auf den thermischen Hintergrund bei $298K$ bezogenen Rauschzahlen der rauscharmen Empfangsverstärker im Harvardschen Spektrometer betragen $2.0dB$ bei Raumtemperatur ($298K$) und vermindern sich bei Kühlung auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs ($77K$) auf $1.3dB$. Diese Rauschzahlen korrespondieren gemäß Gleichung A.303 mit Verstärkerrauschtemperaturen T_a von $174K$ beziehungsweise $104K$ und mit Systemrauschtemperaturen $T_n + T_a$, siehe Gleichung A.304, von $472K$ beziehungsweise $181K$ bei Raumtemperatur und Flüssigstickstofftemperatur. Damit wird eine Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses mit einem Faktor von 2.6 für die Flüssigstickstoffkühlung des Spektrometers erwartet. Die in Abbildung 3.10 gezeigten Spektren demonstrieren die Verbesserung. Es sei darauf hingewiesen, dass die effektive Rauschtemperatur T_n von $77K$ auf $298K$ steigt, wenn Beugung die Verluste des Resonators bei tiefen Frequenzen, wie in Abbildung 3.8 angegeben, dominiert. In diesem Regime, also bei Fresnel-Zahlen N nach Gleichung A.262 kleiner als ≈ 1 , reduziert sich der Signal-zu-Rausch-Vorteil des Systems gerade auf den Signal-zu-Rausch-Vorteil der Empfangsverstärker, wenn sie gekühlt betrieben werden.

Beim CW-Experiment im Wellenleiter erscheint das molekulare Signal als Absorption einer anregenden, linear polarisierten Strahlung der Leistung P [GC84f]:

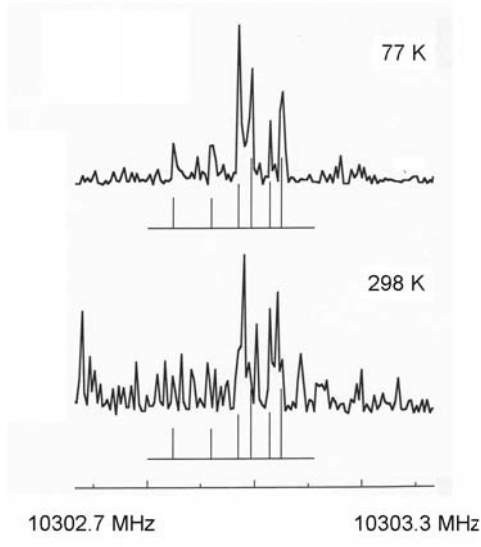


Abbildung 3.10: $J_{K_a, K_c} - J'_{K'_a, K'_c}$ Übergang von HC_6N mit Hyperfeinstruktur der ^{14}N -Kernquadrupolkopplung: Messungen mit Reflektoren bei (a) 77 K und (b) 298 K.

$$\begin{aligned} \frac{dP}{P} &= -\alpha_{ab} S(\omega_{ab} - \omega) dy = -\frac{{}^1N w^0 B_{ab} \hbar \omega_{ab}}{c} S(\omega_{ab} - \omega) dy \\ &= -\frac{2\pi {}^1N w^0 \omega_{ab} |\mu_{ab}|^2}{c \hbar} S(\omega_{ab} - \omega) dy, \end{aligned} \quad (3.1)$$

mit einer Linienformfunktion $S(\Delta\omega)$, dem Einstein-Koeffizienten B_{ab} und der Besetzungszahldifferenz je Volumeneinheit ${}^1N w^0$ zwischen den beteiligten Niveaus a, b eines Übergangs bei ω_{ab} mit dem Matrixelement μ_{ab} des Dipolmomentoperators $\hat{\mu}_z$, wobei ohne Verlust an Allgemeingültigkeit ein z-polarisiertes Strahlungsfeld angenommen wurde. Die minimal detektierbare Absorption von der Leistung P am Detektor entspricht den Leistungsfluktuationen $\pm 2\sqrt{P_n P}$ [TS75b], welche durch das thermische Rauschen $P_n = 2k_B T B$ innerhalb der Bandbreite B verursacht werden, wobei der Faktor 2 die Beiträge aus beiden Ausbreitungsrichtungen im Wellenleiter berücksichtigt. Damit schreibt sich der minimale Absorptionskoeffizient α_{min} für eine Wellenleiterzelle der Länge l mit der Dämpfung α_0 als:

$$\alpha_{min} = \frac{4\sqrt{N 2k_B T B P_0 e^{-\alpha_0 l}}}{P_0 e^{-\alpha_0 l}} \frac{1}{l} = 4\sqrt{\frac{N P_n}{P}} \frac{1}{l}. \quad (3.2)$$

Analog ergibt sich der minimale Absorptionskoeffizient α_{min} für einen Resonator der Güte Q_L aus zwei Reflektoren im Abstand d zu:

$$\alpha_{min} = \frac{4\sqrt{N2k_B TBP} 2\pi}{P} \frac{1}{\lambda Q_L} = 4\sqrt{\frac{NP_n}{P}} \frac{\alpha_r(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta')}{d}, \quad (3.3)$$

wobei der Faktor N jeweils den apparativen Rauschleistungsüberschuss eines nicht idealen Systems berücksichtigt und die Koeffizienten $\alpha_r, \alpha_d, \beta'$ die Reflektions- und Beugungs- beziehungsweise Kopplungsverluste repräsentieren. Der Faktor $Q\lambda/2\pi$ gibt die einer Zelle äquivalente Absorptionsweglänge an. Eine Hüllkurve des mit den Gleichungen 3.1 und 3.3 gegebenen Verhältnisses $A \propto \alpha_{ab}/(\alpha_{min} {}^1Nw^0 |\mu_{ab}|^2)$ eignet sich jedoch nicht zum Auffinden des empfindlichsten Frequenzbereiches im COBRA-FT-MW-Experiment. Zum einen ergeben sich im Impulsverfahren Unterschiede in der molekularen Anregung und aus den Proportionalitäten kohärenzspektroskopischer Signale, zum anderen muss der Frequenzgang der Resonatoranordnung berücksichtigt werden. Insgesamt erhält man, wie in Anhang A dargelegt, für das FT-Experiment im Resonator statt der Gleichung 3.1 die mit Gleichung A.414 gegebenen Zusammenhänge. Der resultierende Frequenzgang der Apparateamplitudenfunktion $A \propto \sqrt{P_{2,ab}}/({}^1Nw^0 |\mu_{ab}|)$ für das Hannoversche Spektrometer ist in Abbildung 3.11 wiedergegeben. Während dieser Zusammenhang zu $\omega^{1/4}$ proportional ist, entspricht $A \propto \alpha_{ab}/(\alpha_{min} {}^1Nw^0 |\mu_{ab}|^2)$ einer Kurve proportional zu $\omega^{1/2}$, sofern Beugung gegenüber den Ohmschen Verlusten an den Reflektoren vernachlässigbar ist. In der Grafik werden die Fälle optimaler Polarisationsbedingungen im gesamten und lediglich im beugungsverlustfreien Frequenzbereich unterschieden. Es ist deutlich, dass allein mit einer Kompensation von Beugungsverlusten des Polarisationsfeldes der empfindliche Frequenzbereich nur um ein sehr schmales Band ausgedehnt werden kann. Im Vergleich zu dem in Abbildung A.20 dargestellten Frequenzgang des Balle-Flygare-Aufbaus wird jedoch der Empfindlichkeitsgewinn im unteren Frequenzbereich durch die Geometrie der Hannoverschen Anordnung sichtbar.

3.2 Externe Felder

Die Rotationsspektroskopie eignet sich nicht nur zur Bestimmung sehr genauer Gleichgewichtsstrukturen in isolierten Systemen. Darüber hinaus kann die Methode eingesetzt werden, um präzise Daten zur chemischen Bindung, zur quantitativen Aufklärung der Dynamik interner Beweglichkeiten sowie der Ladungsverteilung und Polarisierbarkeit der Spezies durch die Analyse von Aufspaltungsmustern der Rotationsübergänge zu erhalten, welche durch die Kopplung eines Kernspins mit der Rotation über den Feldgradienten am Kernort, durch Tunnelbewegungen beziehungsweise durch die Wechselwirkung mit externen Feldern hervorgerufen werden.

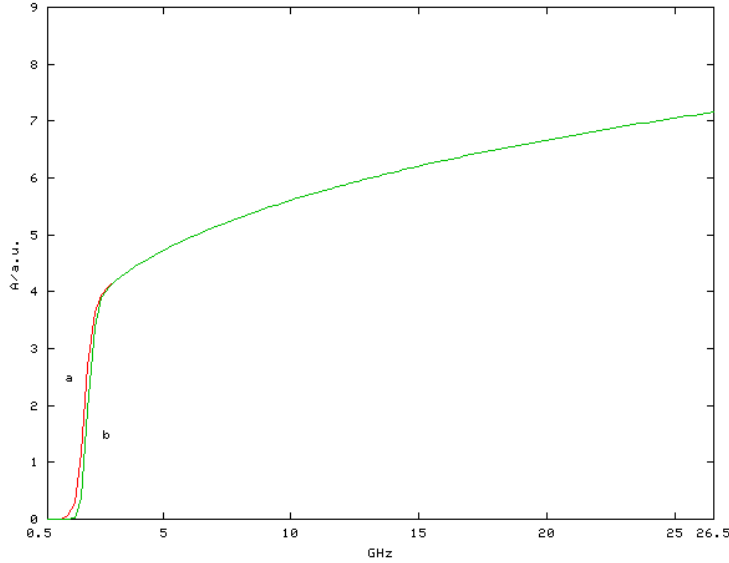


Abbildung 3.11: Frequenzgang der Apparateamplitudenfunktion für die Hanoversche Geometrie bei optimalen Polarisationsbedingungen: (a) einschließlich Kompensation von Beugungsverlusten, (b) ausschließlich Kompensation von Beugungsverlusten im Anregungsfeld.

3.2.1 Stark-Effekt

Molekulare Systeme mit einer asymmetrischen Ladungsverteilung besitzen ein permanentes elektrisches Dipolmoment. Der Energieoperator für die Wechselwirkung zwischen einem konstanten elektrischen Dipolmoment μ im molekülfesten Koordinatensystem und einem konstanten elektrischen Feld \mathbf{E} entlang der Z-Achse im raumfesten Koordinatensystem lässt sich unter Vernachlässigung der anisotropen Polarisierbarkeit schreiben als

$$\hat{H}_E = -E_Z \sum_{g=x,y,z} \mu_g \Phi_{Zg}, \quad (3.4)$$

wobei Φ_{Zg} den Richtungskosinus der molekülfesten Achse in g -Richtung zur raumfesten Z-Achse darstellt. Für Rotationsübergänge im Mikrowellengebiet erhält man die Stark-Energien der $2J + 1$ im feldfreien Raum entarteten M_J -Zustände für gewöhnlich verwendete Feldstärken mit genügender Genauigkeit durch Störungsrechnung [GC84d].

Der Stark-Effekt konnte in den älteren MW-Absorptionsspektrometern auch als Modulationstechnik zur Erhöhung der Empfindlichkeit genutzt werden [HW47, JHJ49, BG60]; die neueren MW-Impulsspektrometer benötigen dagegen keine Stark-Modulationstechniken. Dennoch wurden oft Hochspannungselektroden sowohl in Wellenleiter- [FD87] als auch in Resonatorspektrometern [CRS83]

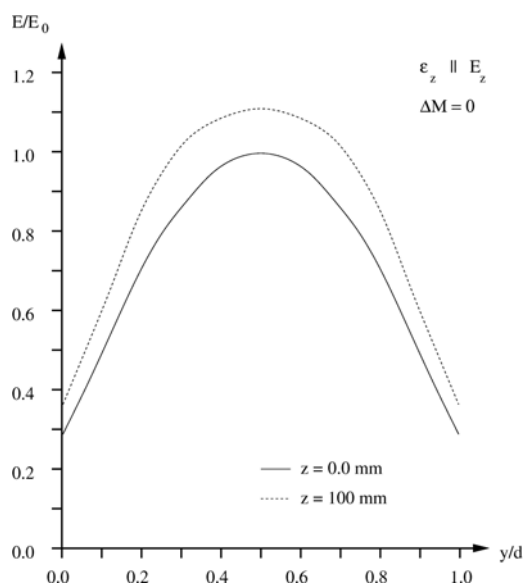


Abbildung 3.12: Statische elektrische Feldstärke E_z parallel zur elektrischen Feldstärke ϵ_z des elektromagnetischen Strahlungsfeldes entlang und parallel versetzt zur Expansionsachse in der Plattenelektrodenanordnung.

implementiert, um die Möglichkeit einer präzisen Dipolmomentbestimmung aufrecht zu erhalten. Bei allen Unterschieden in den verschiedenen Techniken wurde die Genauigkeit der Methode stets durch die Inhomogenitäten des statischen elektrischen Feldes begrenzt.

Der konventionelle, in Resonatorspektrometern zur Messung des Stark-Effekts benutzte Aufbau der Hochspannungselektroden besteht aus zwei quadratischen, parallelen Platten oder Netzen, die sich senkrecht zur Resonatorachse im Abstand der Kantenlänge gegenüberstehen. In Abhängigkeit der Orientierung der Mikrowellenantennen senkrecht oder parallel zum Feldvektor des statischen elektrischen Feldes, das heißt der relativen Polarisationsrichtung des elektromagnetischen Feldes, resultieren Auswahlregeln für die Änderung der Richtungsquantenzahl M_J bei einem Rotationsübergang von $\Delta M_J = \pm 1$ beziehungsweise $\Delta M_J = 0$. Während diese Wahlmöglichkeit eine Stärke des einem Plattenkondensator ähnlichen konventionellen Aufbaus ist, ist das in Abbildung 3.12 wiedergegebene Feld über große Bereiche des Resonatorvolumens nicht homogen. Aufgrund der im Vergleich zur Zeitskala des Mikrowellenexperiments kurzen Verweilzeit der Spezies im homogenen Bereich sind die Linien signifikant verbreitert. Erfolgt die Überschallexpansion koaxial zur Resonatorachse, können auch Nullfeldlinien durch Molekularstrahlanteile beobachtet werden, die sich innerhalb des Resonatorvolumens, aber weit außerhalb des Bereiches zwischen den Elektroden, befinden.

Gleichwohl sich ein homogeneres Feld durch ein günstigeres Verhältnis der Dimensionen der Elektroden zu ihrem Abstand erzielen lässt [Con98], sind der Wahl von Plattenabstand und -ausdehnung durch die Ausbreitung der Mikrowellen-

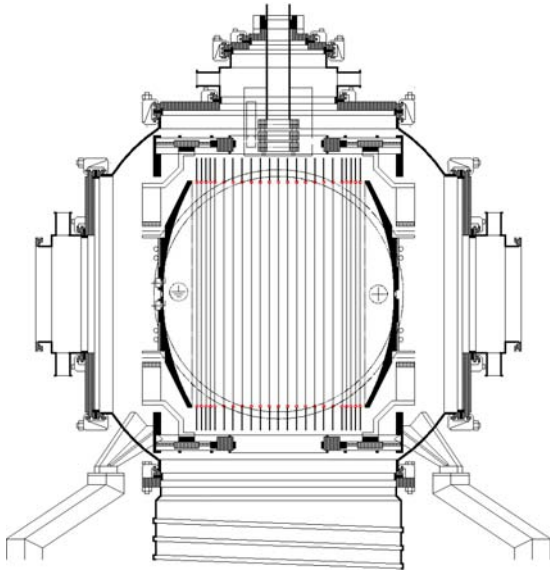


Abbildung 3.13: CAESAR-Anordnung: Potentialdifferenz $U = 15kV$, Last: $R = n \cdot 10M\Omega$, $n \approx 20$.

strahlung Grenzen gesetzt, da eine Verringerung der Empfindlichkeit vermieden werden muss. Dies gilt insbesondere im unteren Frequenzbereich des Spektrometers, da sich die Feldverteilung der Modi zu größeren Wellenlängen gemäß Gleichung A.243 deutlich aufweitet. Andere Versuche, das Feld zu homogenisieren, verwenden parallel zu zwei gegenüberliegenden Kanten der Elektroden verlaufende Drähte, die über Spannungsteiler das Feld im Randbereich der Platten homogenisieren [EGOD00]. Solche Drähte können jedoch nur entlang der Kanten über und unter der Resonatorachse angebracht werden. Auch zusätzliche Metallbleche an den Kanten der Elektroden können den homogenen Feldbereich zwischen den Starkelektroden vergrößern [KKPP00].

Damit die Reflektoren des Hannoverschen Resonatorspektrometers zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses mit Flüssigstickstoff gekühlt werden können, müssen sie thermisch isoliert gehalten sein. Deshalb werden nicht direkt die Reflektoren sondern Metallrahmen an die Lineartische montiert, in welchen die Spiegel über gewebeverstärkten Epoxy-Streifen eingespannt sind. Diese Art der Halterung leistet auch elektrische Isolation, so dass die Reflektoren auf ein Hochspannungspotential gelegt werden und damit als Elektroden für die Erzeugung eines elektrischen Feldes dienen können. Wie in Abbildung 3.13 angegeben, kann der hintere Reflektor auf ein Potential von $U = 15kV$ gelegt werden, während der vordere Reflektor, der die Mikrowellenantennen und die Molekularstrahldüse trägt, auf Erdpotential liegen muss.

In einem Fabry-Pérot-Typus-Resonator sind lediglich TEM-Modi, also Modi mit ELEKTRISCHEM wie MAGNETISCHEM Feldvektor TRANSVERSAL zur Ausbreitungsrichtung, ausbreitungsfähig. Damit steht hier im Gegensatz zu der

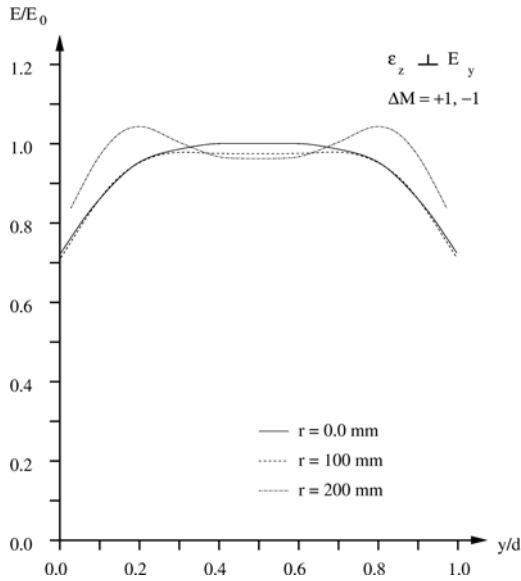


Abbildung 3.14: Statische elektrische Feldstärke E_y senkrecht zur elektrischen Feldstärke ϵ_z des elektromagnetischen Strahlungsfeldes entlang der Expansionsachse in der CAESAR-Anordnung.

konventionellen Anordnung der Vektor des statischen Feldes an der Resonatorachse notwendigerweise senkrecht zur Polarisationsrichtung des Mikrowellenfeldes, so dass ausschließlich die Auswahlregel $\Delta M_J = \pm 1$ für die Änderung der Richtungsquantenzahl M_J bei einem Rotationsübergang möglich ist. Zur Erzeugung eines homogenen Feldes genügen die Reflektoren allein, wie schon die konventionellen Stark-Elektroden, nicht; das Feld kann jedoch durch eine Anordnung zusätzlicher koaxialer Ringelektroden, den *coaxially aligned electrodes for Stark-Effect applied in resonators* (CAESAR), sehr effektiv homogenisiert werden. Dazu werden die Ringelektroden sowie die Reflektoren über identische Widerstände verbrückt, um einen konstanten Potentialgradienten zu erzeugen. Der optimale Abstand der Ringe kann durch numerische Simulationen der Feldhomogenität bestimmt werden. Mittels des auf der finite-Elemente-Methode (*finite-elements method*, FEM) basierenden Programms FEMLAB konnte so die in Abbildung 3.13 gezeigte Anordnung mit jeweils zwei zusätzlichen Ringelektroden auf intermediären Positionen zu den Enden des Aufbaus ermittelt werden. Wie Abbildung 3.14 zeigt, ist das so erzeugte Feld über ein großes Volumen homogen. Inhomogenitäten, die erst 20 cm von der Resonatorachse entfernt sichtbar werden, tragen praktisch nicht zum Signal bei, da der mit Gleichung A.243 gegebene Halbmesser der Gaußschen TEM-Modi das aktive Volumen des Resonators begrenzt.

Das resultierende elektrische Feld \mathbf{E} wird mittels Messungen an sehr genau bekannten Spezies kalibriert; in der Regel an der Stark-Aufspaltung der Übergänge des seltenen $CO^{36}S$ -Isotopomers in natürlichem Anteil (0.0002) an einer einprozentigen Edelgasmischung unter Verwendung des Dipolmoments $\mu =$

0.71519(3)*D* [RD74]. Aufgrund der sphärischen Form der Reflektoren verbleiben in ihrer unmittelbaren Nähe Inhomogenitäten. In diesem Bereich findet jedoch im Wesentlichen die Überschall-expansion statt, die zunächst abgewartet werden muss, bevor die Mikrowellenanregung erfolgen kann. In der Praxis wird diese Expansionszeit schließlich so angepasst, dass im Spektrum keine Verbreiterungen sichtbar werden. Mit der Verwendung eines semi-konfokalen Resonators lässt sich der inhomogene Bereich am ebenen Reflektor auch vollständig vermeiden. Verbleibende Inhomogenitäten am hinteren Reflektor tragen praktisch nicht zu einer Verbreiterung des molekularen Signals bei, da die Anzahl-dichte gemäß Gleichung A.324 quadratisch-reziprok mit dem Abstand von der Strahlquelle abnimmt.

Mit der CAESAR-Anordnung eröffnen sich somit die prinzipiellen Vorteile eines COBRA-Spektrometers für Stark-Effekt-Experimente, so dass die Stark-Effekt-induzierten Komponenten jeweils um eine Größenordnung stärker und schmaler als im konventionellen Aufbau beobachtet werden können [SBG04]. Dank der erhöhten Empfindlichkeit und des vergrößerten Auflösungsvermögens können auch kleine Aufspaltungen oder Linienverschiebungen mit großer Genauigkeit, auch für Spezies in geringer Konzentration oder mit kleinem Dipolmoment, bestimmt werden.

3.2.2 Zeeman-Effekt

Die meisten stabilen Moleküle haben abgeschlossene Elektronenschalen, also $^1\Sigma$ -Grundzustände, und somit ohne Berücksichtigung der Kernmomente kein permanentes magnetisches Dipolmoment. Molekulare magnetische Momente werden erst durch die Rotation der Moleküle generiert. Der Energieoperator für die Wechselwirkung zwischen einem konstanten magnetischen Dipolmoment μ im molekülfesten Koordinatensystem und einem konstanten magnetischen Feld mit der Flussdichte \mathbf{B} entlang der *Z*-Achse im raumfesten Koordinatensystem lässt sich unter Vernachlässigung der anisotropen Suszeptibilität schreiben als

$$\hat{H}_\epsilon = -B_Z \sum_{g=x,y,z} (\mu_g^n + \mu_g^e) \Phi_{Zg}, \quad (3.5)$$

wobei Φ_{Zg} die Richtungskosinus der molekülfesten Achsen in Bezug auf die raumfeste *Z*-Achse darstellen. Die elektronischen Beiträge μ_g^e und der Beitrag der rotierenden Kerne μ_g^n lauten

$$\mu_g^e = \mu_N g_{gg}^e J_g, \quad (3.6)$$

$$\mu_g^n = \mu_N g_{gg}^n J_g, \quad (3.7)$$

mit dem Kernmagneton $\mu_N = e\hbar/(2m_p) = 5.0508 \cdot 10^{-27} JT^{-1}$ und den Beiträgen zu den Diagonalelementen $g_{gg} = g_{gg}^e + g_{gg}^n$ des molekularen \mathbf{g} -Tensors. Störungsrechnung liefert für Rotationsübergänge im Mikrowellengebiet

die Zeeman-Energien der $2J + 1$ im feldfreien Raum entarteten M_J -Zustände bei gewöhnlich verwendeten Feldern mit ausreichender Genauigkeit. Die Beobachtung der resultierenden Zeeman-Aufspaltung erfordert in der Regel Magnetfelder in der Größenordnung von 1 T [GC84e]. Erst Spezies mit elektronischem Beitrag zum Drehimpuls besitzen erhebliche magnetische Momente, die mit dem Bahndrehimpuls \mathbf{L} und dem Spin \mathbf{S} ungepaarter Elektronen verknüpft sind:

$$\mu_L = -\mu_B \mathbf{L}, \quad (3.8)$$

$$\mu_S = -g_e \mu_B \mathbf{S}, \quad (3.9)$$

mit dem Bohrschen Magneton $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.2740 \cdot 10^{-24} JT^{-1}$ und dem g-Faktor $g_e = 2\mu_e/\mu_B = 2.0023$ des freien Elektrons. Der prinzipielle Unterschied im Zeeman-Effekt der Spezies mit ungepaarten Elektronen im Vergleich zu solchen mit abgeschlossenen Elektronenschalen ist ihre um vier Größenordnungen stärkere Empfindlichkeit auf magnetische Felder. In der Folge versagt die Störungstheorie schon bei moderaten Feldern. Messbare Aufspaltungen erhält man bereits im Erdmagnetfeld.

Werden Spezies mit ungepaarten Elektronen untersucht, ist es vorteilhaft, den Zeeman-Effekt auszuschließen. Zum einen wird die Analyse der Spektren ohne Zeeman-Aufspaltungen, die zudem durch die Spinkopplung eine zusätzliche Hyperfeinaufspaltung erfahren, vereinfacht. Wichtiger ist jedoch die Verringerung der Nachweisgrenze über die gesteigerte Intensität der nicht aufgespaltenen Übergänge, wenn unbekannte Spezies in geringer Konzentration gesucht werden. Um das an der Apparatur herrschende erdmagnetische Feld zu eliminieren, können so genannte Helmholtz-Spulen verwendet werden. Eine in Abbildung 3.15 gezeigte Anordnung aus drei Spulenpaaren gestattet den Ausgleich aller Feldkomponenten.

Das mit einem Helmholtz-Spulenpaar, vom Strom I durchflossen, erreichbare Feld mit der Flussdichte $\mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H}$ ist weitgehend homogen, wenn der Abstand d der Ringe gleich dem Ringradius R ist. Entlang der Spulenachse y , siehe Abbildung 3.16, gilt

$$H = \frac{IR^2}{2} \left(\frac{1}{\left(R^2 + \left(\frac{d}{2} - y\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{\left(R^2 + \left(\frac{d}{2} + y\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} \right); \quad (3.10)$$

in radialer Richtung findet man eine ähnliche Abhängigkeit [GV99a]. Somit lässt sich ein ausreichend homogenes Feld mit Spulenpaaren erzielen, deren Abstand nur wenig größer ist als derjenige der Reflektoren des Resonators.

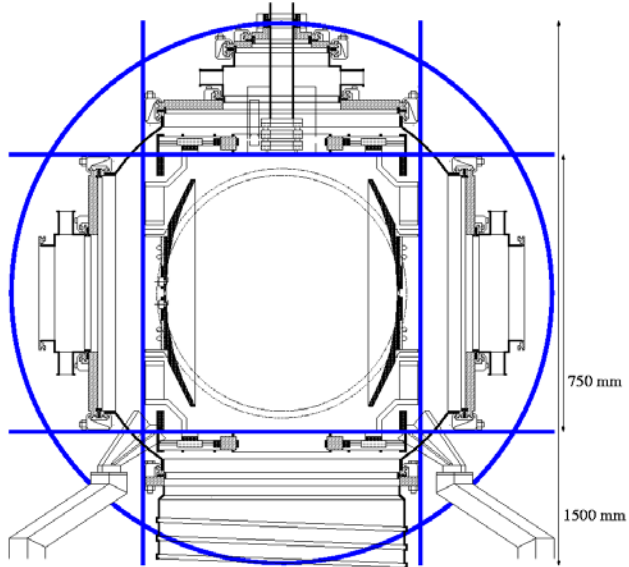


Abbildung 3.15: Anordnung von Helmholtz-Spulenpaaren zum Ausgleich des Erdmagnetfeldes.

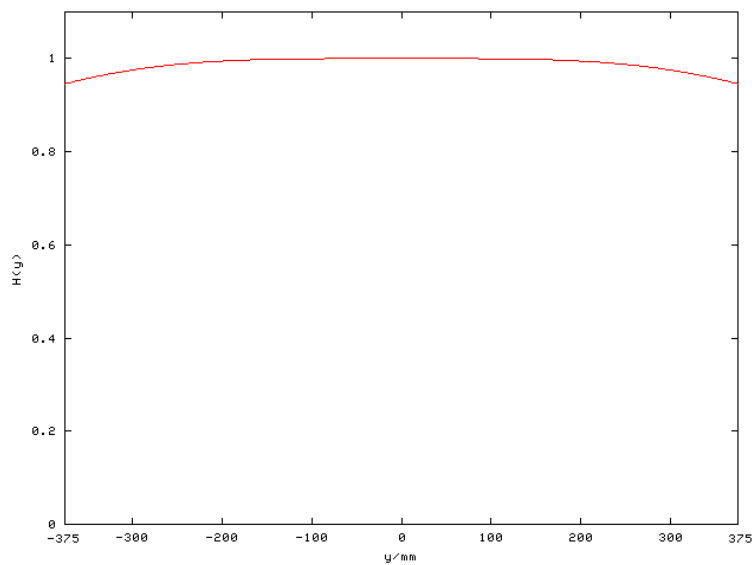


Abbildung 3.16: Magnetische Feldstärke H entlang der Achse eines Helmholtz-Spulenpaares.

Kapitel 4

Präparation von großen, instabilen Spezies

4.1 Isolation im Molekularstrahl

Der Gleichgewichtsdampfdruck von größeren Spezies ist in der Regel gering oder fehlt praktisch. Die Isolation im Molekularstrahl zu ihrer spektroskopischen Untersuchung wird dadurch erschwert. Die unterschiedliche chemische Natur der verschiedenen Systeme ermöglicht auch kein einheitliches, alternatives Verfahren, um die Spezies in ausreichender Konzentration in die Gasphase zu überführen und dann in den Molekularstrahl zu bringen. Nachdem man die Spezies in einer den chemischen Anforderungen genügenden Technik zunächst in das Trägergas überführt hat, kann das Gemisch durch eine Düse so in das Vakuum gebracht werden, dass es zu einer Abkühlung der internen Beweglichkeiten führt. So lassen sich im günstigsten Fall vornehmlich diejenigen Zustände bevölkern, die vorzugsweise untersucht werden sollen oder einer spektroskopischen Untersuchung praktisch zugänglich sind.

Da die adiabatische Überschallexpansion, die für einen effizienten Populationstransfer erreicht werden muss, im Wesentlichen durch das Trägergas bestimmt wird, sind ein großer Teil der Expansionsbedingungen unabhängig von der Natur der zu untersuchenden Spezies. Trotz großer chemischer Diversität der Systeme können Molekularstrahlquellen deshalb ausgehend von einem gemeinsamen Düsenkonzept entwickelt werden. Hier wird eine Pulsquelle verwendet, welche dann spezifische Änderungen oder Erweiterungen erfährt, die im Folgenden beschrieben werden.

Allen hier vorgestellten Molekularstrahlquellen gemein ist die Verwendung eines kommerziellen, elektromagnetischen Ventils, das unter Verwendung eines geeigneten Treibers in der Lage ist, definierte Gaspulse im Bereich von einigen $100\mu\text{s}$ Länge bei Stagnationsdrücken von einigen 100kPa zu erzeugen. Als Träger der Überschallexpansion wird zumeist ein Edelgas verwendet, in der Regel Ne-

on, gelegentlich Helium, seltener auch Argon. Das aus der Düse austretende Gas formt einen Molekularstrahl, der sich vorzugsweise koaxial zur Resonatorachse ausbreitet. Mit dieser COBRA-Technik [GSD96, GS90] erreicht man eine höhere Empfindlichkeit und Auflösung als mit einer Expansion senkrecht zur Resonatorachse. Bei typischerweise verwendeten Düsen werden hier rotatorische Temperaturen im Bereich von $1K$ erreicht.

Zur koaxialen Ausbreitung des Molekularstrahls befindet sich die Quelle im Zentrum einer der Reflektoren des Resonators. Da diese zur Reduktion des thermischen Rauschhintergrundes mit Flüssigstickstoff gekühlt werden können, muss der thermische Kontakt mit der Quelle vermieden werden. Anderenfalls würde es, neben einem erhöhten Verbrauch an Kühlmittel, zu einer Kondensation der zu untersuchenden Spezies selbst oder eventuell eingesetzten Ausgangsverbindungen im Düsenkörper kommen. Die Düsen werden deshalb mittels Teflon-Elementen geführt und haben auf anderem Wege keinen Kontakt mit dem Reflektor. Eine Auskühlung der Düse bis zum Strahlungsgleichgewicht wird durch guten thermischen Kontakt mit ihrer Halterung verhindert. Als Lineartranslator ausgeführt, dient die Halterung außerdem der Positionierung der Quelle durch ein Zugschieberventil hindurch, um einen einfachen Probenwechsel und die schnelle Wartung der Düse zu ermöglichen.

4.1.1 Gleichspannungsentladung

Eine Gleichspannungsentladung innerhalb der Quelle eignet sich häufig ausgezeichnet, um instabile Spezies zu erzeugen, die sich, wie langgestreckte Kohlenstoffketten-Moleküle, synthetisch entweder gar nicht darstellen lassen oder als intermediär auftretende Stufen einer Reaktion auf der Zeitskala des Experiments nicht gehandhabt werden können.

Dazu wird die Düse ausgangsseitig mit Elektroden für eine Gleichspannungsentladung versehen. Form und Ausführung der Elektroden haben einen entscheidenden Einfluss auf die erzeugte Spezies. Die erste in einem MW-Resonatorspektrometer verwendete Entladungsdüse [GHS91], die den Ausgangskanal der Düse praktisch unverändert lässt, eignet sich vor allem zur Erzeugung hochschwingungsangeregter Systeme und kleiner, reaktiver Spezies. Mit langen Austrittskanälen, wie bei den in Abbildung 4.1 dargestellten Quellen, können bei senkrechter [IOE91] wie koaxialer Strahlausbreitung [TCG⁺98] auch größere Verbindungen erzeugt und spektroskopisch nachgewiesen werden.

Auf etwa 1:100 verdünnt in Neon, Argon oder Helium vorliegende Ausgangsverbindungen werden in der Regel zur Erzeugung größerer Verbindungen benutzt. Eine Spannung von $1-2kV$ wird synchron zum Zeitpunkt der bis zu $500\mu s$ andauernden Expansion des Strahls durch die Düse zwischen den Elektroden angelegt. Ist der Zeitpunkt der Zündung für die Produktion der gewünschten Spezies unerheblich, kann die Spannung auch dauerhaft anliegen, da die Entladung nach erfolgtem Gaspuls erstickt. Der Entladungsbereich besteht aus alternierenden

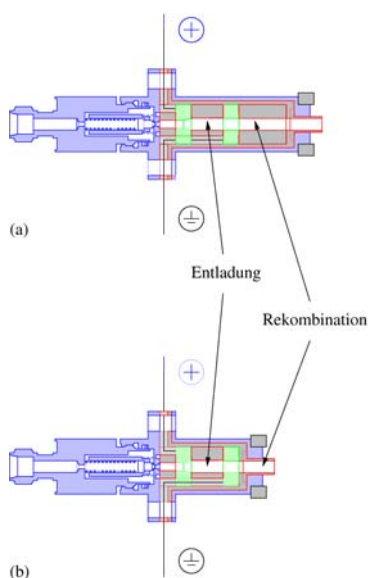


Abbildung 4.1: Gepulste Gleichspannungs-Entladungsquellen für (a) große bis sehr große und (b) mittlere bis große Spezies.

Ringen von Kupfer- oder Messing-Elektroden und Teflon-Isolatoren. Ein weiterer Teflon-Zylinder direkt nach der Kathode der Entladungszone führt das Plasma, bis es an der Austrittsöffnung schließlich zur Überschallexpansion entlang der Resonatorachse kommt. Ein langer Reaktionskanal begünstigt die Bildung größerer Produkte aus dem Entladungsplasma. Bei Drücken von $100 - 400\text{ kPa}$ hinter der Düse erhält man eine stabile Entladung in Neon, während zugleich niedrige Rotationstemperaturen von 2.5 K und darunter gefunden werden. Es resultiert somit eine rotatorische Zustandssumme, die um zwei Größenordnungen kleiner ist, als man sie in konventionellen Gasentladungszellen erhält.

4.1.2 Hochtemperaturquelle

Zur Untersuchung von Spezies, die, wie Corannulen, aufgrund ihrer Größe oder auch intermolekularer Wechselwirkungen keinen ausreichenden Dampfdruck bei Raumtemperatur besitzen, können diese häufig mittels einer beheizten Düse in den Trägergasstrom eingebracht werden, sofern bei den benötigten Temperaturen keine zu rasche Dekomposition oder Polymerisation eintritt.

Dazu wird der vordere Teil einer Düse, wie in Abbildung 4.2 gezeigt, mit einem Reservoir versehen, welches sich zur Aufnahme von Flüssigkeiten und Festkörpern in Form von amorphen oder kristallinen Pulvern eignet. Das Reservoir trägt auf seinem Umfang einen Keramikring, auf den eine Widerstandsspule zur elektrischen Heizung aufgebracht ist. Bei senkrechter Strahlausbreitung kann sich die Düse, lediglich mittels der Gaszuführung gehalten, frei über dem Resonator befinden [LSF⁺88], während für die koaxiale Expansion der vordere Teil der Düse

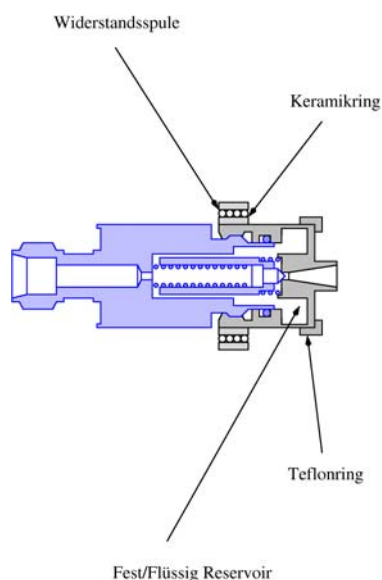


Abbildung 4.2: Gepulste Hochtemperatur-Verdampfungsquelle.

mittels eines Teflonringes thermisch isoliert in einer Vertiefung des Reflektors geführt wird [GSL⁺04]. Die Halterung des hinteren Düsenkörpers vermittelt einen guten thermischen Kontakt zur Positioniermechanik, um eine Überhitzung der Magnetspule zu vermeiden. Für die Regelung des Heizstromes und zur Überwachung der Temperatur dient eine seitlich unter dem Keramikring angebrachte Bohrung im Edelstahlkörper des Reservoirs zur Aufnahme eines Mantelthermoelementes.

Das Reservoir wird vor Montage der Düse mit der zu untersuchenden Verbindung befüllt. Zur Erzeugung des Molekularstrahls wird ein reines Trägergas (He, Ne, Ar) bei Drücken von $100 - 300\text{ kPa}$ zugeführt. Mit Pulslängen von bis zu $500\mu\text{s}$ bei einer Repetitionsrate von 20 Hz ist die Verweilzeit über der beheizten Probe ausreichend, um diese vor der Expansion aufzunehmen. Mit dieser Anordnung lassen sich Temperaturen von ungefähr 500 K erreichen. Dennoch werden mit Neon rotatorische Strahltemperaturen von nur 1 K beobachtet.

4.1.3 LASER-Verdampfung

Die LASER-Verdampfung eignet sich nicht nur zur bloßen Verdampfung von hochschmelzenden Materialien oder auch Proben, die den Bedingungen in der Hochtemperaturquelle nicht ausreichend lange standhalten. Sie ist insbesondere auch dazu geeignet, reine oder gemischte Verbindungsspezies wie TeSe aus elementaren, legierten oder heterogenen Festkörpern darzustellen, welche nur in isolierter Form, wie zum Beispiel in einer Edelgasmatrix oder im Molekularstrahl, die Zeitskala einer physikochemischen Charakterisierung überdauern.

Die zu verdampfende Probe wird, wie in Abbildung 4.3 wiedergegeben, in

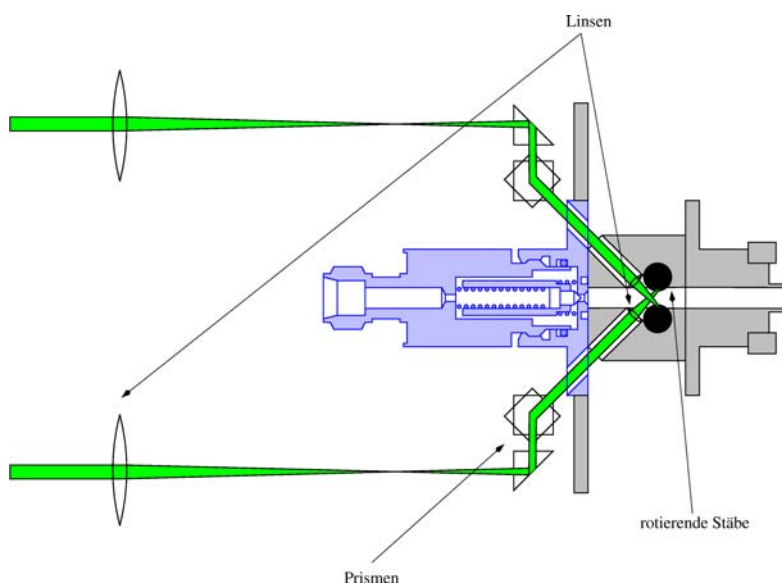


Abbildung 4.3: CATS-LASER-Verdampfungsquelle.

Form eines Stabes an kleine Aussparungen im Mantel eines zylindrischen oder konischen Düsenaustrittskanals gebracht, wobei der Stab, an eine Feingewindestange montiert, schrittweise motorisch rotiert werden kann. Dadurch erfolgt eine Schraubenbewegung, die mit Gasexpansion und LASER-Puls synchronisiert für jedes einzelne Experiment eine andere, neue Probenoberfläche zur Verdampfung bereitstellt. Der LASER-Strahl wird dazu von Prismen in kleine, dem Stab gegenüberliegende Öffnungen dirigiert und mittels justierbarer und fester Linsen, welche den Düsenkanal gasdicht verschliessen, auf den Stab fokussiert. Selbst LASER-Verdampfungsdüsen mit lediglich einem Probenstab waren aufgrund von Bauart und Zugänglichkeit zunächst nur zur senkrechten Expansion verwendbar [SLF⁺89], erst später wurden LASER-Verdampfungsdüsen für den Einsatz in der koaxialen Anordnung modifiziert [WG97], der nun mit der *coaxial ablation twin source* (CATS) auch für zwei Probenstäbe möglich ist [Sch04b]. Wichtig für die Produktion intermetallischer Spezies ist insbesondere die Geometrie des Expansionskanals. Ein kurze Austrittsöffnung ist für den rotationsspektroskopischen Nachweis kleinerer Aggregate von entscheidender Bedeutung [BSG⁺04].

Für die Präparation mittels LASER-Verdampfung werden die Ausgangsstoffe je nach Beschaffenheit durch Zerspanen oder Verpressen in Stabform gebracht. Pulver können, ggf. unter Verwendung eines Klebers, zu Vollstäben oder als Schicht auf eine Edelstahlseele gepresst werden. Zur Verdampfung werden Nd:YAG-LASER mit bis zu $500\text{mJ}/\text{Puls}$ bei Repetitionsraten von bis zu 20Hz betrieben. Dabei kann der LASER sowohl direkt auf der fundamentalen Wellenlänge von 1064nm als auch in Verbindung mit Harmonischen-Generatoren betrieben werden. Im zweiten Fall kommt insbesondere die 1. Oberwelle, das heißt eine Frequenzverdopplung, erfolgreich zum Einsatz, wenn der Konversionsverlust

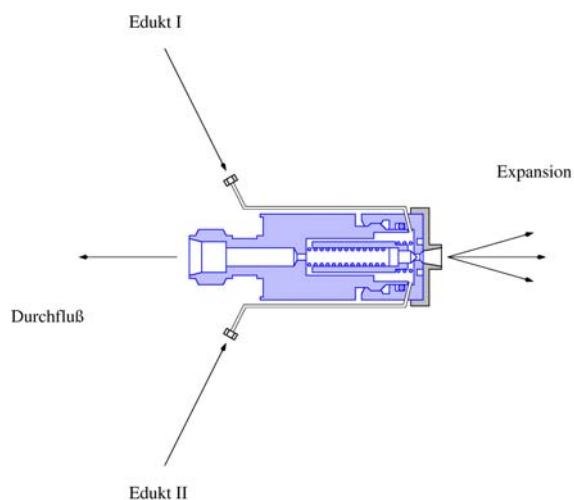


Abbildung 4.4: Gepulste Durchfluss-Reaktionsquelle.

durch eine günstigere Leistungsabsorption überkompensiert wird. Zur Expansion wird Helium oder Neon bei $200 - 600\text{kPa}$ eingesetzt. Für letzteres wurde eine rotatorische Strahltemperatur von 1K ermittelt.

4.1.4 Durchflussquelle

Wenn molekulare Spezies oder Systeme, die bei Raumtemperatur als salzartiger Festkörper vorliegen, durch Reaktion von Komponenten in der Gasphase darstellbar sind, wie zum Beispiel NH_4Cl aus HCl und NH_3 , kann eine einem Flussreaktor ähnliche Anordnung verwendet werden, um Spezies in einer Edelgasatmosphäre zur Molekularstrahl-expansion zur Verfügung zu stellen.

Da solche Spezies nicht in der Gasphase gehalten werden können, muss die Synthese entsprechend der in Abbildung 4.4 dargestellten Quelle in unmittelbarer Nähe zur Expansionsöffnung erfolgen, um das Produkt schließlich erfolgreich im Molekularstrahl zu isolieren. Die Ausgangsstoffe werden dazu mittels zweier Kapillaren in einem Edelgasstrom an die Düsenöffnung geführt.

Die Ausgangsverbindungen werden in der Regel auf etwa 1:100 verdünnt in Neon, Argon oder Helium vorgelegt. Über den rückwärtigen Anschluss wird bei Drücken von $100 - 200\text{kPa}$ ein Fluss sichergestellt, der genügt, um in den Kapillaren eine Produktbildung durch Diffusion zu verhindern. Mittels dieses Durchflusssystems gelingt es außerdem, empfindliche Substanzen an die Expansionsquelle zu bringen, bevor sie sich wie zum Beispiel N_2O_5 durch Wandreaktionen zersetzen [GAI⁺96].

4.2 Diagnose des Molekularstrahls

Allen instabilen Systemen, die erst *in-situ* vor der Isolierung im Molekularstrahl erzeugt werden müssen, ist gemein, dass die Erzeugungsbedingungen vor und während der spektroskopischen Untersuchung optimiert beziehungsweise kontrolliert werden müssen. Dies ist insbesondere bei der rotationsspektroskopischen Charakterisierung bedeutsam, da diese Methode einerseits ein außerordentliches Auflösungsvermögen besitzt, andererseits aber der Zeitaufwand für die Aufnahme eines breitbandigen Übersichtsspektrums eben aufgrund dieses Auflösungsvermögens nicht unerheblich ist. Damit ist die spektroskopische Methode selbst für eine Optimierung in Echtzeit, wenn für das zu untersuchende System nicht bereits eine als Monitor geeignete Übergangsfrequenz bekannt ist, nicht geeignet.

4.2.1 Flugzeitmassenspektrometrie

Für die Mehrzahl der in den in Kapitel 4.1 beschriebenen Quellen darstellbaren Spezies eignet sich die Flugzeit-Massenspektrometrie (*time-of-flight*, TOF) als Monitor. Zum einen können mit dieser Methode Systeme über einen großen Massenbereich mit ausreichender Auflösung untersucht werden. Zum anderen eignet sich die Technik außerordentlich in Kombination mit anderen Pulsanwendungen, insbesondere der gepulsten LASER-Verdampfung [DDPS81].

Zu den am häufigsten verwendeten TOF-Massenspektrometern gehört die Wiley-McLaren-Variante [WM55], die eine recht hohe Massenauflösung bietet. Gleichzeitig ermöglicht der simple Aufbau die einfache Integration mit der in Abbildung 4.5 dargestellten Expansionskammer des Resonatorspektrometers. Während des Mikrowellenexperimentes wird die gesamte Anordnung motorisch mittels des gleitend gedichteten Flugrohrs aus dem Resonatorbereich zurückgezogen. Alternativ kann die TOF-Anordnung hinter einer zentralen Apertur des rückwärtigen Spiegels fest angebracht und so gleichzeitig zum spektroskopischen Experiment betrieben werden. Diese Position ist jedoch mit der Anzahldichte im Molekularstrahl, die quadratisch-reziprok mit dem Abstand von der Strahlquelle abnimmt, unempfindlicher.

Werden eine Gleichspannungsentladung oder die LASER-Verdampfung zur Erzeugung verwendet, ist häufig eine Ionisierung vor dem Eintritt in die TOF-Beschleunigungseinheit nicht notwendig, da eine ausreichende Anzahl an Ionen bereits in der Strahlquelle erzeugt wird. Da in einigen Fällen bei der zusätzlichen Ionisierung der im Plasma gebildeten Spezies eine Intensitätsänderung der TOF-Signale beobachtet werden kann, ist diese jedoch nicht überflüssig. Zu diesem Zweck oder bei Quellvarianten, in denen kein Plasma erzeugt wird, können Ionen hinter der Eintrittsapertur des TOF-Gehäuses vorzugsweise durch eine UV-Blitzlampe (1) erzeugt werden, mit der sich Ionisierungsenergien bis zu $h\nu = 10\text{eV}$ erreichen lassen; die Verwendung eines Excimer-LASERS, mit dem Energien von maximal $h\nu = 7.9\text{eV}$ bereit gestellt werden können, ist ebenfalls

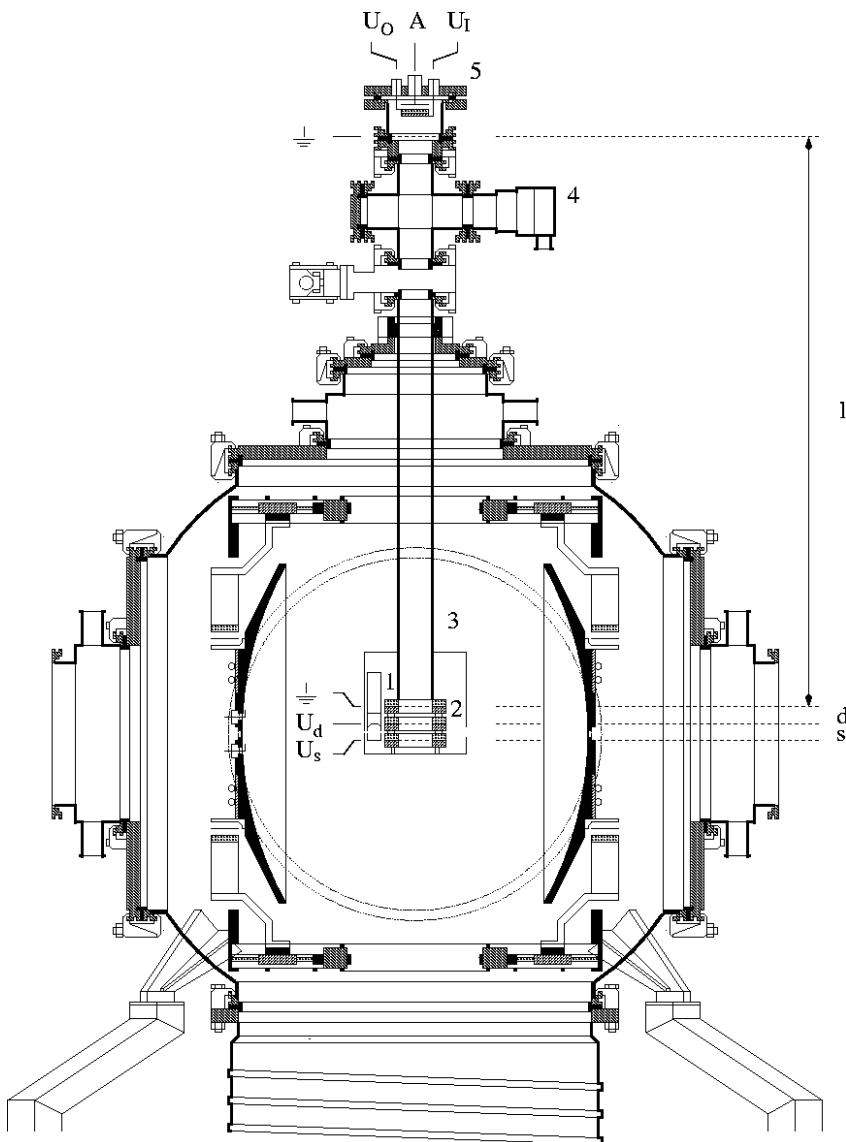


Abbildung 4.5: Retraktierbare Flugzeitmassenspektrometer-Anordnung: (1) UV-Blitzlampe; (2) Doppelfeld-Beschleunigungsstufe, $s = 21\text{mm}$ Extraktionsbereich, $U_s = +3000\text{V}$ Extraktionspotential, $d = 21\text{mm}$ Beschleunigungsstrecke, $U_d = +2600\text{V}$ Beschleunigungsspannung; (3) Flugrohr DN63, $l = 986.5\text{mm}$ Driftstrecke; (4) Turbomolekularpumpe DN63 ISO-K, $50\frac{\text{l}}{\text{s}}$ Saugvermögen; (5) *multi-sphere-plate*(MSP)-Detektor, 43.5 mm Durchmesser, doppelte Dicke, $U_I = -3000\text{V}$ Eingangspotential, $U_O = -200\text{V}$ Ausgangspotential, A: 50Ω -Anode.

möglich.

Die Ionen des mittig in die erste Stufe der Beschleunigungseinheit (2) des TOF eintretenden Molekularstrahls durchlaufen zwei synchron gepulste Felder, deren ansteigende Flanke den Beginn der Flugzeit T_A definiert. Genügen die Felder E_s und E_d bei vorgegebenen Strecken s, d und l , die jeweils durch potentialführende hochtransparente Metallnetze begrenzt sind, der aus [WM55] angepassten Fokusbefingung $(\partial T/\partial s)_{s/2} = 0$:

$$l = sk_0^{3/2} \left(1 - \frac{1}{k_0 + \sqrt{k_0}} \frac{2d}{s} \right), \quad (4.1)$$

$$k_0 = \frac{\frac{U_s}{U_d} + 1}{\frac{U_s}{U_d} - 1}, \quad (4.2)$$

welche nur vom Verhältnis E_s/E_d abhängt, so erreichen alle Ionen der Masse $m_f = m_u A$, die sich in der ersten Beschleunigungsstufe befinden, nach Durchlaufen des Flugrohres (3) zum Zeitpunkt T_A :

$$T_A = \sqrt{\frac{m_u A}{2W}} \left(\sqrt{k_0} s + \frac{2\sqrt{k_0}}{\sqrt{k_0} + 1} d + l \right), \quad (4.3)$$

$$W = e \left(\frac{U_s - U_d}{2} + U_d \right) \quad (4.4)$$

den mittels einer Turbomolekularpumpe (4) auf Hochvakuumbedingungen gehaltenen *multi-sphere-plate*(MSP)-Detektor (5), wobei die Flugzeiten von Spezies, die um ΔA Masseneinheiten differieren, um

$$T_{A+\Delta A} - T_A = \left(\sqrt{1 + \frac{\Delta A}{A}} - 1 \right) T_A \quad (4.5)$$

unterschiedlich sind. Die maximal erreichbare Auflösung, die häufig durch die höchste Massenzahl A_{max} charakterisiert wird, deren Flugzeit $T_{A_{max}}$ von derjenigen der benachbarten Massenzahl $A + 1$ unterschieden werden kann, ergibt sich durch den verbleibenden Abbildungsfehler ΔT zwischen den Ionen nahe des Zentrums und an der Peripherie der Extraktionszone mit $\Delta T \approx 1/2(\partial^2 T/\partial^2 s)_{s/2}(s/2)^2 \leq T_{A_{max}+1} - T_{A_{max}}$ zu

$$A_{max} \approx 16k_0. \quad (4.6)$$

Mit der hier vorgestellten Geometrie wird ein Auflösungsvermögen von $A_{max} = 224$ erreicht, die ausreicht, um Pb-Atome isotopenaufgelöst zu registrieren. Diese Auflösung ist für Zwecke der Strahldiagnose völlig ausreichend.

Der dafür erforderliche Transientenrekorder muss dann gemäß Gleichung 4.5 ein Abtastintervall von $T \leq (T_{225} - T_{224})/2 = 25ns$ ermöglichen, um die zeitlich benachbarten Signale an der Anode des Detektors auflösen zu können.

4.2.2 Mikrogravimetrie

Eine einfache Möglichkeit, den Fortgang der LASER-Verdampfung über längere Zeitperioden zu verfolgen, kann mit der Wiederabscheidung des verdampften Materials realisiert werden. Dazu eignen sich zum Beispiel Quarz-Mikrowaagen, die häufig als Schichtdickenmonitore Verwendung finden, deren Messprinzip auf der Massenzunahme eines Schwingkristalls und damit der Veränderung der Eigenfrequenz des schwingenden Systems durch die Abscheidung beruht. Hinter einer zentralen Apertur des rückwärtigen Spiegels auf der Expansionsachse positioniert, kann die Mikrowaage gleichzeitig zum spektroskopischen Experiment betrieben werden.

Mit der Anzahl der durch gepulste LASER-Verdampfung präparierten Spezies, die in dem von der Mikrowaage erfassten Raumwinkel zum Beispiel für das System Ga_nAs_m typischerweise [SB97] abgeschieden werden, kann über Gleichung A.427 eine Gesamtzahl von in der Expansionswolke befindlichen Teilchen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{14}/\text{Puls}$ abgeschätzt werden.

Da die Methode nur ein integrales Signal, aber keine speziesaufgelösten Informationen liefert, eignet sich das Verfahren nur bedingt zur Optimierung der Verdampfungsbedingungen im Hinblick auf bestimmte Aggregate. Nach erfolgter Optimierung mit anderen Verfahren, zum Beispiel massenspektrometrisch oder - soweit Übergangsfrequenzen bereits bekannt waren oder im Fortgang der Untersuchung identifiziert wurden - spektroskopisch, kann jedoch die Stabilität des Experiments kontrolliert und beurteilt werden. Die Überwachung der Quellbedingungen, insbesondere bei längeren Messungen zur Aufnahme von Übersichtsspektren, kann somit, zusammen mit der Kontrolle der Drücke in Quelle und Expansionskammer, automatisiert erfolgen.

Kapitel 5

Große isolierte Moleküle

Die Lage der Rotationsübergänge von molekularen Systemen im elektromagnetischen Spektrum hängt über den inversen Trägheitstensor von der Masse und deren Verteilung in der betrachteten Spezies ab. Dabei verlagern sich die intensivsten Übergänge im Rotationsspektrum für größere Moleküle oder Aggregate zu tieferen Frequenzen ν . Jedoch erhöht sich gemäß den Gleichungen 3.1 bis 3.3 die Nachweisgrenze des Absorptionsexperiments reziprok proportional zu $\nu^{3/2}$, da für Übergänge im Mikrowellengebiet mit $h\nu \ll k_B T$ nach Reihenentwicklung der Besetzungsdifferenz ${}^1Nw^0 \propto \nu$ folgt. Somit wird die Methode im Allgemeinen für große Spezies unempfindlicher, so dass vor allem kleinere Moleküle im cm- bis zum sub-mm-Wellenlängenbereich charakterisiert wurden. Andererseits besteht in der Astrophysik, Materialchemie oder Biologie Bedarf an einer physikalisch-chemischen Charakterisierung von größeren oder schwereren Spezies, als solchen, die bisher routinemäßig in der hochauflösenden Spektroskopie zugänglich waren.

Da mit wachsender Größe der Systeme auch eine Vergrößerung der rotatorischen Zustandssumme und auch damit eine Verringerung der Besetzungsdifferenz einhergeht, ist neben dem oben angesprochenen Empfindlichkeitsverlust durch die spektrale Lage der Übergänge eine weitere Schwächung der Signalintensität zu verzeichnen. Durch Kühlung der zu untersuchenden Spezies, das heißt mit einem Populationstransfer und der entsprechenden Verringerung der Zustandssumme, läßt sich die Intensität der Übergänge aus niederenergetischen Zuständen steigern. Zu diesem Zweck wurden zunächst gekühlte Substanzzellen, die mit einem Gas statisch oder quasi-statisch gefüllt sind, entwickelt. Diese werden jedoch in letzter Zeit immer mehr durch Molekularstrahlverfahren verdrängt, die eine adiabatische Überschallexpansion für einen sehr effektiven Populationstransfer auf rotatorische Maxwell-Boltzmann-Besetzungen nutzen, die einer Temperatur von wenigen Kelvin entsprechen. Neben einem erheblichen Intensitätsgewinn kann zudem eine außerordentliche Steigerung der spektralen Auflösung erzielt werden, da mit der Expansion auch eine Geschwindigkeitsäquibrierung eintritt, das heißt die Doppler-Verbreiterung wird soweit verringert, dass sie einer translatorischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung von ebenfalls wenigen Kelvin entspricht.

Der Populationstransfer führt ebenfalls zu einer Verschiebung der spektralen Position der intensivsten Übergänge zu niedrigeren Frequenzen, so dass dieser Frequenzbereich für den empfindlichen Nachweis größerer Systeme weiter an Bedeutung gewinnt. Das in Abschnitt 3 vorgestellte Resonatorspektrometer berücksichtigt diesen Sachverhalt. So ist die Erhöhung der Nachweisgrenze gemäß Gleichung A.414 mit $^1Nw^0 \propto \nu$ nur noch zu $\nu^{5/4}$ reziprok proportional. Dies setzt jedoch vernachlässigbare Beugungsverluste voraus, die mit der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Resonatorgeometrie bis zu $2GHz$ hinab gewährleistet sind. Eine Reihe weiterer Maßnahmen zur generellen Verbesserung der Empfindlichkeit sind im Detail ebenfalls in Abschnitt 3 erörtert.

Die Technik erlaubt generell auch die Beobachtung gewöhnlicher Moleküle, einschließlich solcher, die in ihrem Rotationsspektrum Feinstrukturen zeigen, welche durch die Kopplung interner Beweglichkeiten oder von Kernmomenten an den Drehimpuls des Systems hervorgerufen werden. Die Methode erlaubt dann neben der Bestimmung von Gleichgewichtsgeometrien starrer Spezies, wie sie in ihrer Präzision von keiner anderen Methode auch nur annähernd erreicht wird, auch die exakte Charakterisierung der internen Dynamik über die quantitative Bestimmung von Potentialkurven sowie genaue Aussagen zur chemischen Bindung einzelner Atome über die Bestimmung von Symmetrie und Größe lokaler Feldgradienten. Die vorliegende Arbeit widmet sich bewusst größeren Spezies oder Aggregaten, wobei das Studium von schwach gebundenen Systemen, wie Wasserstoffbrücken- oder van-der-Waals-Komplexen - seit Beginn der Molekularstrahlspektroskopie eine der Stärken der FT-MW-Technik - hier nicht betrachtet werden soll. Ausserhalb dieser Zielsetzung ist jedoch die Art der zu untersuchenden Systeme keiner prinzipiellen Beschränkung unterworfen.

5.1 Kohlenstoffverbindungen

5.1.1 Kohlenstoffketten-Moleküle

Interessanterweise findet man in interstellaren und zirkumstellaren molekularen Wolken hochungesättigte Kohlenstoffverbindungen in einem Regime, das durch das Vorkommen von Wasserstoff dominiert wird. Die meisten der in signalreichen astronomischen Quellen bis heute identifizierten größeren polyatomaren Moleküle sind Kohlenstoffketten mit alternierenden Einfach- und Dreifachbindungen, wobei der Nachweis weiterer Spezies unter anderem von der Bestimmung der nicht Dopplerverschobenen Ruhfrequenzen im Labor abhängt.

Für viele Jahre lag die Laborspektroskopie beim Nachweis reaktiver Moleküle dieser Art hinter der Radioastronomie zurück. Nicht zuletzt dank der Fortschritte in der Rotationsspektroskopie hat sich dieser Sachverhalt jetzt umgekehrt, so dass die astronomische Suche nach solchen Spezies auf der Basis nunmehr verfügbarer präziserer Daten für Polyinnitrile [TMK⁺96a, TMK⁺96b, MGT⁺98], Methyl-

polyine [TCG⁺98], Methylpolyinnitrile [CGT⁺98], Polyinisonitrile [BHC⁺98], Kumulen-Carbene [MTK⁺97b], Kohlenwasserstoffradikal-Ketten [MTK⁺96a, MTK⁺96b, TMGT96, MTK⁺97a, GMT⁺98], Cyanokohlenwasserstoffradikal-Ketten [CMT⁺98], Carben-Ring-Ketten [MTGT97, TMGT97, MTC⁺98] und Cyanocarben-Ring-Ketten [MGT⁺99] viel effizienter durchgeführt werden kann. Vor einiger Zeit gelang mit der Aufnahme eines rotationsaufgelösten Infrarotspektrums des linearen C_{13} die spektroskopische Charakterisierung eines reinen Kohlenstoff-*clusters* mit mehr als zehn Atomen [GvOH⁺94].

Recht starke elektronische Übergänge der geradzahigen Radikale HC_m , $m = 6, 8, 10, 12$ konnten zunächst in einer Neon-Matrix im optischen Bereich identifiziert werden [FFJ⁺95]; in der Folge gelang auch der Nachweis des in einer Hohlkathodenentladung erzeugten freien HC_6 durch *Cavity-Ring-Down*(CRD)-Spektroskopie [KM97], HC_4 wurde in einer Überschallexpansion durch LASER-induzierte Fluoreszenz (LIF) nachgewiesen [HKOE98]. Wenig war über die ungeradzahigen Radikale HC_m oder die isoelektronischen Spezies NC_{m-1} bekannt, lediglich drei elektronische Übergänge des CCN -Radikals wurden vor der Beobachtung der Radikale HC_m , $m = 10, 12, 13, 14$ identifiziert [KOE97].

Die einzigen laborspektroskopischen Beobachtungen freier Radikale HC_m größer als CCH vor 1996 wurden mittels Millimeterwellenspektroskopie von reinen Rotationsübergängen in Niederdruckglimmentladungen gewonnen [TMGT96, MTK⁺96b]. Danach gelang zunächst der Nachweis von in einer Gleichspannungsentladungsquelle erzeugten HC_7 , HC_8 , HC_9 und HC_{11} Radikalen mit der FT-MW-Resonatorspektroskopie [MTK⁺96a, MTK⁺97a]. Die Weiterentwicklung des Spektrometers ermöglichte schließlich auch die Beobachtung der in Abbildung 5.1 dargestellten Radikale HC_m , $m = 10, 12, 13, 14$, genauso wie auch das Studium der bis heute größten Vertreter der Polyinnitrile $H(C\equiv C)_nCN$, $n = 7, 8$. Mittlerweile konnten auch die elektronischen Übergänge ${}^2\Pi - X^2\Pi$ der geradzahigen Radikale HC_m , $m = 8 - 12$ mittels CRD-Spektroskopie in einem Überschallschlitzdüsenplasma beobachtet werden [KLG⁺98].

Die Radikale [GMT⁺98] und Polyinnitrile [MGT⁺98] wie auch weitere hier nicht explizit vorgestellte Kohlenstoff-Ketten/Ring-Ketten-Spezies [TCG⁺98, CGT⁺98, BHC⁺98, MGT⁺99] wurden in einer in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Gleichspannungsentladungsquelle erzeugt und im Molekularstrahl nachgewiesen. Zur Erzeugung der Radikale wurde eine verdünnte Butadiin(0.5%)/Neon- und zur Herstellung der Polyinnitrile, ähnlich den Bedingungen zur Erzeugung kürzerer Ketten [WCW78], eine verdünnte Propinnitril(0.5%)/Butadiin(0.5%)/Neon-Mischung bei einem Gesamtdruck von 200kPa beziehungsweise 250kPa verwendet. Die Linienintensitäten zeigen eine erhebliche Abhängigkeit von der Gaspulslänge sowie den elektrischen und geometrischen Eigenschaften der gepulsten Entladungsdüse. Die HC_m -Radikale erfordern generell kürzere Gaspulse und einen geringen Abstand zwischen der Entladungskathode und der Expansionsöffnung, während die Bildung der Polyinnitrile durch längere Gaspulse und einen längeren Weg bis zum Expansionsauslass begünstigt wird. Stabile Produk-

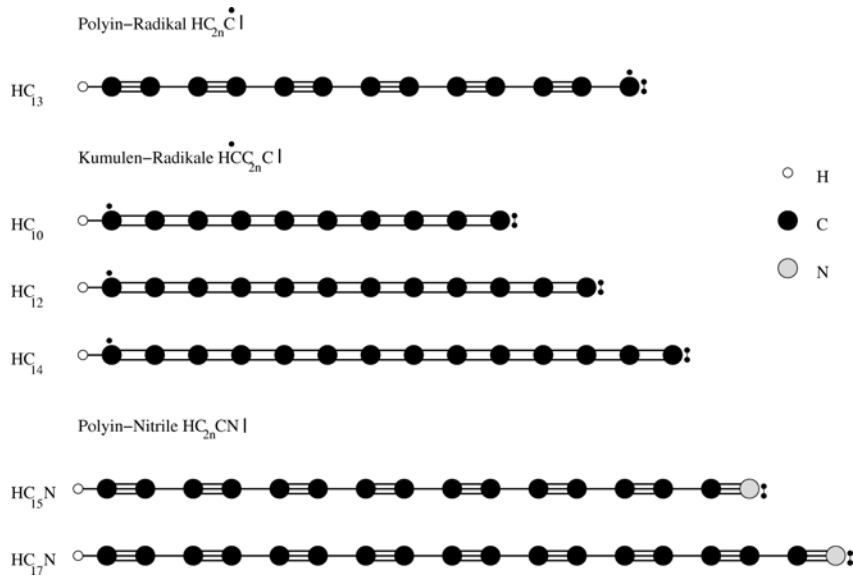


Abbildung 5.1: Kohlenstoffkettenmoleküle HC_m und $H(C\equiv C)_nCN$.

tionsbedingungen werden mit einem Potential von bis zu $2kV$ für die Kathode und Erdpotential für die Anode erzielt.

Charakteristisch für Moleküle mit nicht abgeschlossenen Schalen, wie in Kapitel 3.2.2 angesprochen, zeigen auch die HC_m -Radikale in einem statischen äußeren magnetischen Feld einen starken Zeeman-Effekt. Um die Nachweisgrenze durch die kleinere Intensität von Zeeman-aufgespaltenen Übergängen nicht zu erhöhen, ist es günstig, das an der Apparatur herrschende erdmagnetische Feld zu eliminieren. Dazu wurden Helmholtz-Spulen gemäß der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Anordnung verwendet.

Polyinnitrile besitzen mit einer abgeschlossenen Elektronenkonfiguration $^1\Sigma$ -Grundzustände. Das experimentelle Spektrum kann somit durch Anpassung der spektroskopischen Konstanten eines Standardausdrucks für lineare Moleküle reproduziert werden:

$$\nu_{J+1\leftarrow J} = 2B_0(J+1) - 4D_J(J+1)^3, \quad (5.1)$$

wobei J die Drehimpulsquantenzahl des unteren Rotationszustandes des Übergangs, B die Rotationskonstante und D_J die quartische Zentrifugalverzerungskonstante darstellen. Mit großen Trägheitsmomenten sind höhere Terme der Zentrifugalverzerrung für die bei den niedrigen rotatorischen Temperaturen nach der Überschall-expansion besetzten Niveaus vernachlässigbar. Für die kürzeren Kohlenstoffradikal-Ketten HC_m , $m = 2, 4$ werden $^2\Sigma$ -Grundzustände gefunden [TMT⁺98]; mit einem Elektronenspin \mathbf{S} bei einer Spinquantenzahl $S = 1/2$ und einem Bahndrehimpuls \mathbf{L} bei einer Bahndrehimpulsquantenzahl $L = 1$ sowie

den entsprechenden Projektionsquantenzahlen bezüglich der Molekülachse von $\Sigma = S, S - 1, \dots, -S$ beziehungsweise $\Lambda = L, L - 1, \dots, -L$ besitzen die längeren Ketten ${}^2\Pi_Q$ -Zustände. Die Projektionsquantenzahl des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} auf die Molekülachse nimmt Absolutwerte von $\Omega = |\Lambda + \Sigma| = \Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, |\Lambda - S|$ an. Effektive spektroskopische Konstanten können durch Anpassungsrechnung an einen Standard-Hamiltonian für lineare Moleküle in einem ${}^2\Pi$ -Zustand mit Hundischem Kopplungsfall (a) unter Vernachlässigung der sehr kleinen Kopplung zwischen den beiden ${}^2\Pi$ -Leitern bestimmt werden [BCWW79]:

$$\begin{aligned} \nu_{J+1 \leftarrow J} &= 2B_{3/2}(J+1) - 4D_{3/2}(J+1)^3 \pm \frac{p_{3/2}}{2} 3(J+1/2)(J+3/2) \\ \nu_{J+1 \leftarrow J} &= 2B_{1/2}(J+1) - 4D_{1/2}(J+1)^3 \pm \frac{p_{1/2}}{2} \\ B_{3/2,1/2} &= B_0 \left(1 \pm \frac{B_0}{A} \right). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Für alle im Molekularstrahl beobachteten Übergänge kann mit $|A| \gg 2BJ$ tatsächlich der Hundische Kopplungsfall (a) angenommen werden. Man findet eine negative Feinstrukturkonstante A , also eine invertierte Feinstruktur, für gerade m und eine positive Feinstrukturkonstante A , also eine normale Feinstruktur, für ungerade m . Damit ist die elektronische Konfiguration der längeren HC_m -Radikale mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen π^3 , während mit ungerader Anzahl die Konfiguration π^1 für den Grundzustand resultiert. Bei den niedrigen rotatorischen Temperaturen des Molekularstrahls von weniger als $2.5K$ ist nur die jeweils niedrigere der beiden Feinstrukturleitern besetzt, also die ${}^2\Pi_{3/2}$ -Leiter für gerade Kohlenstoffkettenlängen und die ${}^2\Pi_{1/2}$ -Leiter für ungerade Kohlenstoffkettenlängen. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante A ist deshalb wie die Rotationskonstante B_0 nicht direkt aus dem Molekularstrahlexperiment zu ermitteln. Für $HC_m, m = 7, 8$, also Vertreter ungerader und gerader Ketten kürzerer Länge, konnte die Spin-Bahn-Konstante jedoch an statischen Gasen in Freiraumzellen durch mm-Wellen-Absorptionsspektroskopie zu $769.735(16)GHz$ [TMGT96] beziehungsweise $579.900(25)GHz$ [MTK⁺96b] ermittelt werden.

Mit einer teilweisen Entkopplung des Bahndrehimpulses \mathbf{L} von der Molekülachse ist jeder Rotationsübergang der beiden Leitern gemäß Gleichung 5.2 in zwei so genannte Λ -Verdopplungskomponenten e und f der ansonsten degenerierten Niveaus $|\Lambda| > 0$ aufgespalten; im vorliegenden Kopplungsfall (a) der Π -Zustände kann diese Aufspaltung sinnvoller als Ω -Verdopplung aufgefasst werden. Die $p_{3/2,1/2}$ -Terme sind positiv für die f - und negativ für die e -Komponente; die Drehimpulsquantenzahl J , welche naturgemäß nicht kleiner als ihre Projektionsquantenzahl Ω werden kann, nimmt für die Radikal-Ketten mit $J = \Omega, \Omega + 1, \dots$ halbzahlige Werte an. Die in Abbildung 5.2 aufgetragenen Λ -Verdopplungskonstanten entsprechen im betrachteten Kopplungsfall (a) für ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustände der Kombination $p_{1/2} = p + 2q$, für ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustände der Kon-

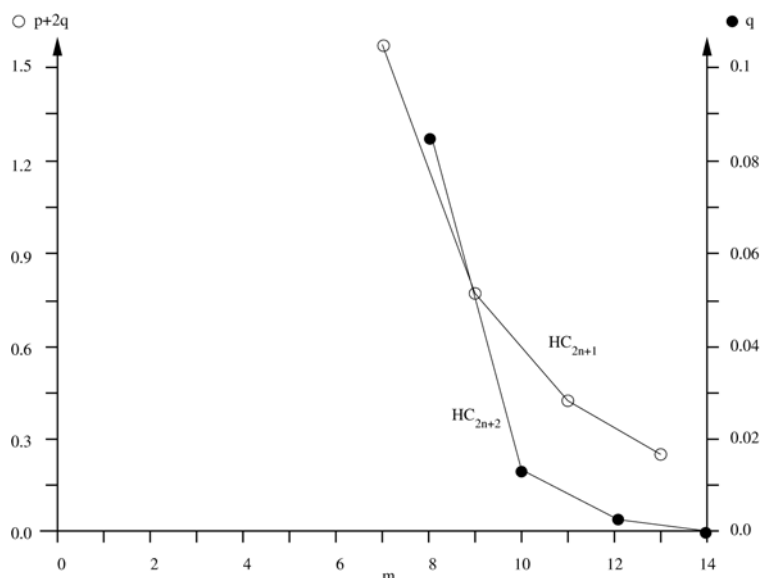


Abbildung 5.2: Λ -Verdopplungskonstanten $p + 2q$ und q der ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustände der geradzahligen beziehungsweise der ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustände der ungeradzahligen radikalischen Kohlenstoffkettenmoleküle HC_m .

stanten $p_{3/2} = 2B_0q/(A - 2B_0)$. Die Λ -Verdopplungskonstante q ist folglich nicht aus dem ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand allein bestimmbar; für A und das Vorzeichen von q wurden daher die bekannten Werte für die längste geradzahlige Kette angenommen. Mit $p \gg q$ ist die Λ -Verdopplungsaufspaltung dann für ungerade Radikal-Ketten $HC_m, m = 9, 11, 13$ [MTK⁺96a, GMT⁺98] sehr viel größer als für die geraden Ketten $HC_m, m = 10, 12, 14$ [GMT⁺98].

Relative Häufigkeiten der Kohlenwasserstoffradikal-Ketten lassen sich bei Berücksichtigung von Übergangsdipolmomenten und Boltzmann-Verteilung durch Intensitätsmessungen von - um Einflüsse des instrumentellen Frequenzganges zu minimieren - möglichst nahe beieinander liegenden Übergängen bestimmen. Die Relationen können durch Vergleich der Linienintensität mit derjenigen eines weniger häufigen COS-Isotopomers in bekannter natürlicher Konzentration einer 1%-igen Neon-Mischung ohne Gleichspannungsentladung in absolute Häufigkeiten konvertiert werden. Für HC_{13} und HC_{14} kann so eine Häufigkeit von $\geq 5 \cdot 10^{-9}$ Radikalen je Gaspuls abgeschätzt werden. Wie Abbildung 5.3 zeigt, sind die Häufigkeiten der geradzahligen Radikale $HC_m, m = 6 - 14$ nahezu gleich, während für die ungeradzahligen Radikale erst mit HC_{14} eine Verflachung des Häufigkeitsabfalls zwischen aufeinanderfolgenden Mitgliedern einer Serie aufzutreten scheint. Die Bildungsmechanismen der geradzahligen und ungeradzahligen Kohlenstoffketten scheinen also signifikant zu differieren. Gleichwohl detaillierte kinetische Modelle erarbeitet wurden, fehlen experimentelle Reaktionsraten. Zwar können Reaktionsraten aus thermodynamischen Daten über Näherungen berechnet werden, deren Zulässigkeit [KSK⁺92] für hochungesättigte Radikale

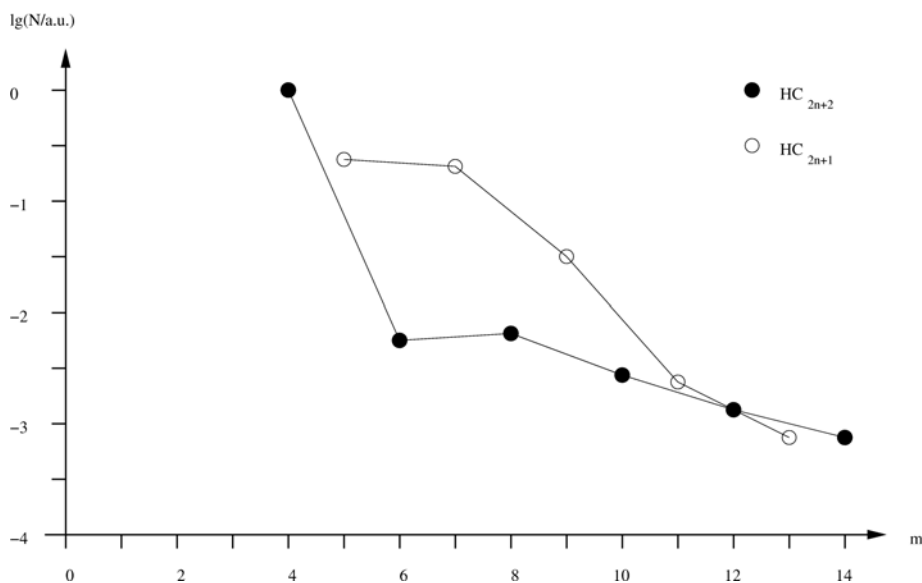


Abbildung 5.3: Relative Häufigkeiten der radikalischen Kohlenstoffkettenmoleküle HC_m .

jedoch nicht gesichert ist. Die Bildungswärmen können proportional zur Dissoziationsenergie der $C-H$ -Bindung angenommen werden, welche für CCH , nicht aber für längere Spezies bestimmt wurde [MVJ⁺90]. Auch für die Entropien bestehen aufgrund tiefliegender elektronischer Zustände, deren Energien schwierig zu berechnen sind, große Unsicherheiten.

Ein ähnlicher Gang lässt sich auch für die in Abbildung 5.4 dargestellten Häufigkeiten der Polyinnitrile feststellen. In der Folge sind die Intensitäten der Übergänge des $H(C\equiv C)_8CN$ nahezu eine Größenordnung stärker, als dies durch lineare Extrapolation der Häufigkeiten kürzerer Polyinnitrile vorhergesagt wird. Die Häufigkeiten wurden aus den ebenfalls in Abbildung 5.4 aufgetragenen Intensitäten der jeweils stärksten Übergänge gewonnen. Da sich die spektrale Position der intensivsten Linien mit dem Trägheitsmoment, das heißt der Kettenlänge der Spezies, verschiebt, muss bei der Konversion der Intensitäten in Häufigkeiten zusätzlich zu den Übergangsdipolmomenten und der Boltzmann-Verteilung auch der Frequenzgang des FT-MW-Resonatorexperiments berücksichtigt werden. Abbildung 5.5 zeigt die gemäß Gleichung A.453 berechneten Hüllkurven der relativen Signalintensitäten der verschiedenen Polyinnitrile, die zur Bestimmung der Häufigkeiten aus den experimentellen Intensitäten verwendet wurden.

Die hier vorgestellten asymmetrischen Kohlenstoffketten sind extrem polar; einer der Gründe, weshalb solche Moleküle im Labor sowie einige bereits im Weltraum gefunden wurden. Dipolmomente wurden bisher für keine der in Abbildung 5.1 gezeigten Spezies gemessen. Allerdings existieren *ab initio*-Rechnungen sowohl für die geraden und ungeraden Kohlenstoffradikal-Ketten [Woo95, Sch04a], als auch für die Polyinnitrile [Ave80, Bot97], die vermutlich bis auf einige Prozent

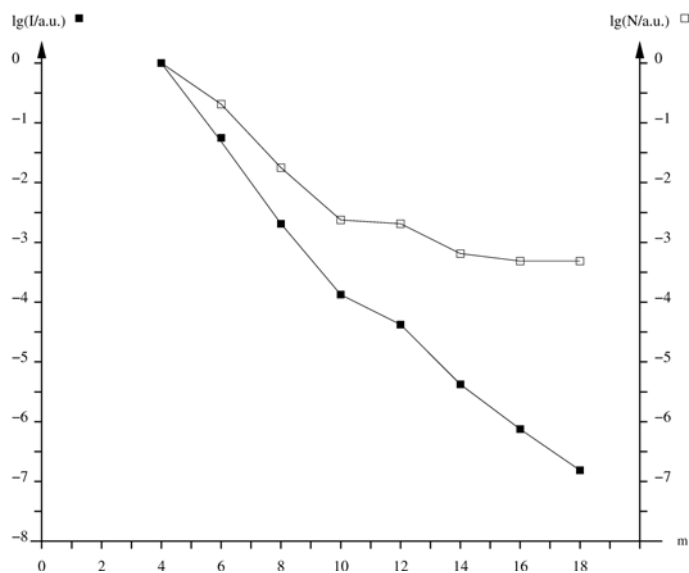


Abbildung 5.4: Relative experimentelle Intensitäten I der stärksten Rotationsübergänge der Polyinnitrile $H(C\equiv C)_{(m-2)/2}CN$ und deren relative Häufigkeiten N .

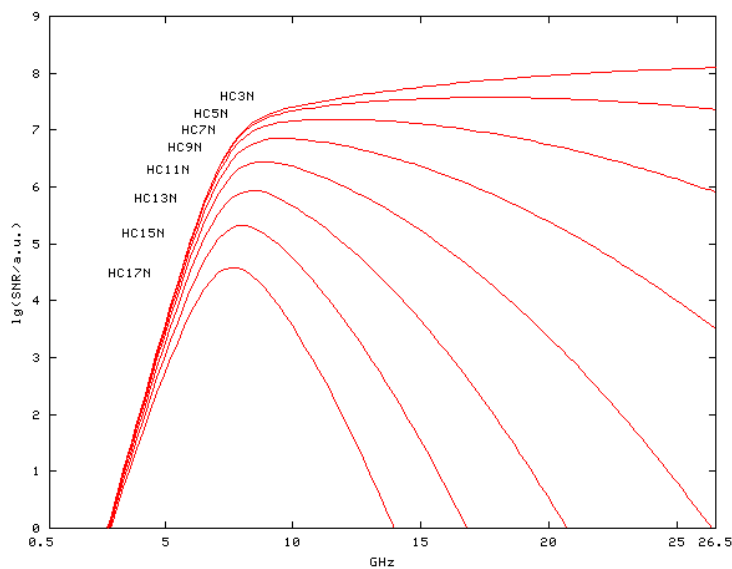


Abbildung 5.5: Hüllkurven der relativen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der Rotationsübergänge von Polyinnitrilen $H(C\equiv C)_nCN$ bei gegebener Häufigkeit für die Kugel-Flygare-Geometrie mit Flüssigstickstoff-gekühlten Reflektoren bei einer rotatorischen Strahltemperatur von $2.5K$.

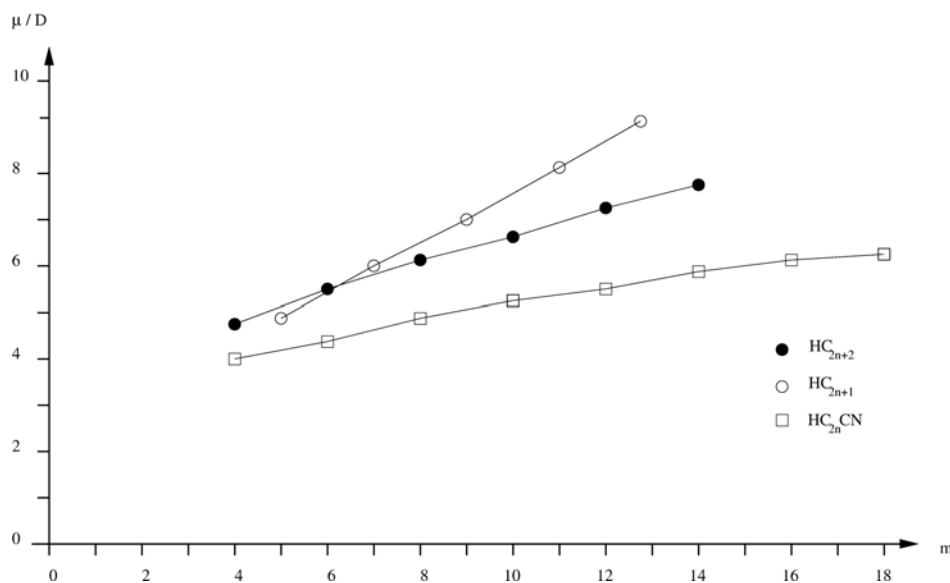


Abbildung 5.6: Berechnete Dipolmomente μ vs. m für die Kohlenstoffkettenmoleküle HC_m und $H(C\equiv C)_{(m-2)/2}CN$.

genau sind. In allen drei Familien findet man, wie in Abbildung 5.6 dargestellt, monoton mit der Kettenlänge steigende Dipolmomente.

Die Zentrifugalverzerrung gestreckter Moleküle wie $H(C\equiv C)_{(m-2)/2}CN$ und HC_m kann erstaunlich einfach über die halbklassische Elastizitätstheorie dünner Stäbe erklärt werden [LL59]. In Abbildung 5.7 ist das Verhältnis der Zentrifugalverzerrungskonstanten zur Rotationskonstanten doppelt-logarithmisch gegen die Kettenlänge der schweren Atome aufgetragen. Die Anpassung der Geraden an die experimentellen Daten erfordert nur einen Parameter: Lediglich der Achsenabschnitt wurde zur Minimierung der Abweichungsquadrate angepasst, während die Steigung auf dem Wert -4 festgehalten ist.

Dieses Verhalten lässt sich mit der Annahme erklären, dass die Ketten gleichförmige elastische Stäbe der Länge $l = r \cdot m$ vom Querschnitt A mit einer Masse je Einheitslänge $\rho_l = m_a/r$ darstellen und einen von der Art der Kette mit mittleren Atommassen m_a und Bindungsabständen r unabhängigen Young-Modulus E besitzen. Dann lässt sich die Rotationsenergie W_J einer starren Kette mit dem Trägheitsmoment I und dem Drehimpuls L schreiben als

$$W_L = \frac{L^2}{2I}, \quad (5.3)$$

$$I = \frac{\rho_l l^3}{12}. \quad (5.4)$$

Die relative Änderung des Trägheitsmomentes unter Zentrifugalverzerrung der um ihren Schwerpunkt rotierenden Kette ist dann

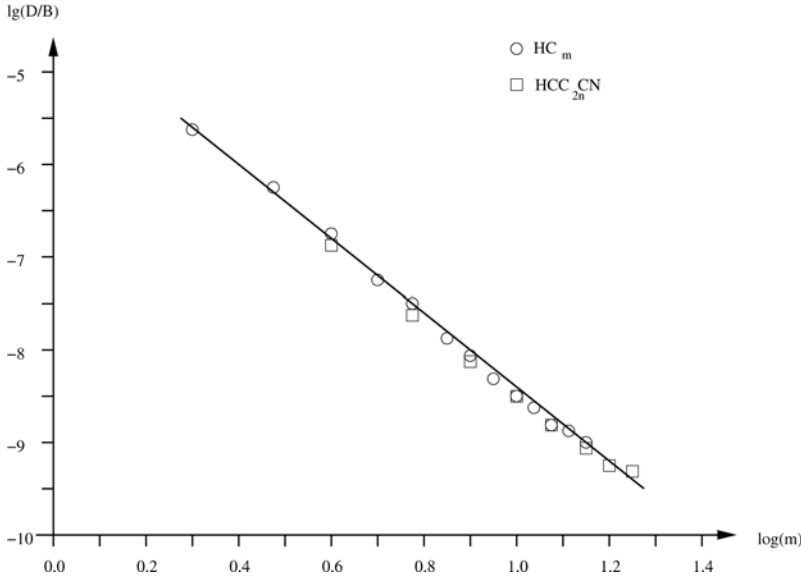


Abbildung 5.7: Doppelt-logarithmische Auftragung von D_J/B vs. m für die Kohlenstoffkettenmoleküle HC_m und $H(C\equiv C)_{(m-2)/2}CN$.

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\rho_l l^2}{5EA} \left(\frac{L}{I}\right)^2 = \frac{12^2}{5EA\rho_l^4} L^2, \quad (5.5)$$

wodurch die rotatorische Energie W_L in erster Näherung eine Änderung von

$$\Delta W_L = \frac{\Delta I/I}{2I} L^2 = \frac{12^2 \cdot 6}{5EA\rho_l^2 l^7} L^4 \quad (5.6)$$

erfährt. Unter Annahme von Energie- und Drehimpulserhaltung verteilt sich jeweils die Hälfte der Energieänderung ΔW_L auf die elastische Deformation und die Vibration der Kette. Mit dem Übergang vom klassischen Grenzwert

$$L^2 \rightarrow \hbar^2 J(J+1) \quad (5.7)$$

zur quantenmechanischen Formulierung ergibt sich also die Gesamtenergie

$$\begin{aligned} W_J &= \frac{6\hbar^2}{\rho_l l^3} J(J+1) - \frac{72 \cdot 6\hbar^4}{5EA\rho_l^2 l^7} J^2(J+1)^2 \\ &\doteq BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2 \end{aligned} \quad (5.8)$$

als Funktion von Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstante, so dass

$$\begin{aligned}\log \frac{D_J}{B} &= \log \frac{72\hbar}{5EA\rho_l} l^{-4} \\ &= -4 \log m + \log \frac{72\hbar^2}{5EA\rho_l r^4}\end{aligned}\tag{5.9}$$

unmittelbar die Steigung -4 der doppelt-logarithmischen Auftragung ergibt. Bemerkenswert ist, dass dieser Ausdruck über einen so großen Längenbereich bis hin zu sehr kurzen, verschieden terminierten Ketten mit einem einzigen Wert für den Young-Modulus E gültig ist. Unter der Annahme, dass ein hypothetischer Festkörper aus dicht gepackten Kohlenstoffketten dieselbe Dichte $\rho = \rho_l/A$ wie Diamant besitzen würde, lässt sich mit einem mittleren Bindungsabstand von $r = 130\text{pm}$ ein Young-Modulus $E = 1.7 \cdot 10^{12} \text{N/m}^2$ aus dem Achsenabschnitt -4.44 berechnen. Dies entspricht dem achtfachen Wert von Stahl, $E = 0.205 \cdot 10^{12} \text{N/m}^2$, und dem eineinhalbfachen Wert von Diamant [TMT⁺98]. Der praktische Wert der Gleichung 5.9 liegt in der Vorhersage von Zentrifugalverzerrungskonstanten für andere Kohlenstoffketten-Spezies als Funktion der Rotationskonstanten. Daneben gelingt bei der Zuordnung gemessener Spektren die einfache Unterscheidung von schwach gebundenen quasi-linearen Komplexen, wie van-der-Waals- oder Wasserstoffbrücken-Komplexen, die auch im Molekularstrahl angetroffen werden.

5.1.2 Fulleren-Fragmente

Die Einführung eines Fünfecks in ein Mosaik von Sechsecken verursacht ein Aufwerfen der Oberfläche. Eine geschlossene Oberfläche wie im Buckminsterfulleren, dem *Bucky-ball* C_{60} [KHO⁺85], erhält man schließlich durch eine Anordnung von zwölf Fünfecken. Corannulen, $C_{20}H_{10}$ [SHMW91], ist mit einem Fünf- und fünf Sechsringen der einfachste Vertreter von derartigen gewellten Fullerenfragmenten. Durch Anfügen von fünf weiteren Fünfringen zu Corannulen erhält man den Prototyp einer Hemisphäre $C_{30}H_{10}$. Werden, ausgehend von dieser Struktur mit insgesamt sechs Fünfringen, ausschließlich weitere Sechsringe sukzessive angefügt, so erhält man, wie in Abbildung 5.8 dargestellt, eine wachsende, einseitig geschlossene Röhre.

Der Übergang von der Schale zur Röhre geschieht nicht abrupt. Vielmehr wird ein intermediäres Regime von Schalen mit zunehmender Tiefe durchlaufen. In diesem Regime verändern sich mit der unterschiedlichen Krümmung des Kohlenstoffgitters auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die chemische Bindung, das Ionisierungspotential und die Ladungsverteilung. Mit der Beobachtung der physikalisch-chemischen Eigenschaftsänderungen der polyzyklischen Ringsysteme stellt sich die Frage: Wann werden aus den Schalen, den *Bucky-bowls*, schließlich Röhren, die *Bucky-tubes*?

Im Falle flacher polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH), wie z. B. Coronen $C_{24}H_{12}$, oder geschlossener Ful-

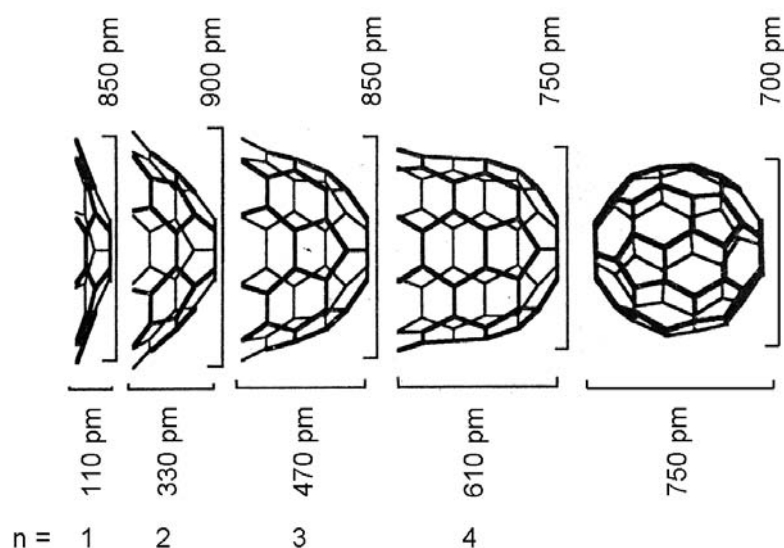


Abbildung 5.8: Steigende Krümmung und Schalentiefe der Fulleren-Fragmente $C_{10(n+1)}H_{10}$, $n = 1 - 4$ im Vergleich zum Buckminster-Fulleren C_{60} .

lerene wird die intramolekulare Ladungsverteilung nach außen nicht unmittelbar sichtbar, da Dipolmomente durch die Symmetrie verborgen werden. Für Schalen oder konische Röhren können jedoch erstaunlich große Dipolmomente vorhergesagt werden. Wie in Abbildung 5.9 für die Fulleren-Fragmente $C_{10(n+1)}H_{10}$, $n = 1 - 4$ dargestellt [BS97], zeigt das Dipolmoment einen steilen Anstieg zwischen $C_{10(n+1)}H_{10}$, $n = 1 - 3$, während dieser Anstieg zwischen $C_{10(n+1)}H_{10}$, $n = 3 - 4$, anders als bei den in Abbildung 5.6 für die Kohlenstoffkettenmoleküle dargestellten Dipolmomente, deutlich verflacht. Der Vergleich mit Abbildung 5.8 zeigt, dass der Gang dieser Eigenschaft als Semaphor für Schalen- und Röhrencharakter gut mit den geometrischen Veränderungen korreliert. Während sich im Falle der konjugierten Kettensysteme eine mit deren Länge wachsende Möglichkeit der Ladungstrennung im Dipolmoment manifestiert, führt die Symmetrie der Fulleren-Fragmente über die vektorielle Addition der Beiträge aller $H-C$ -Bindungen zu einer Dominanz der geometrischen Parameter. Allerdings waren experimentelle Daten bisher nicht verfügbar.

Trotz der vielfältigen Möglichkeiten in der chemischen Synthese sind, mit der Ausnahme des Corannulens, bisher keine der größeren Fulleren-Fragmente verfügbar [NS96]. Da das in Abbildung 5.10 wiedergegebene Corannulen keine ebene Struktur mehr besitzt [GSL⁺04], wird ein permanentes Dipolmoment entlang der Symmetrieachse möglich. Somit ist es dem rotationsspektroskopischen Nachweis zugänglich. Die Aufnahme des Spektrums ist jedoch schwierig, da das als Festkörper vorliegende Corannulen zunächst intakt in die Gasphase überführt werden muss. Dies gelingt mit einer gepulsten Hochtemperaturmole-

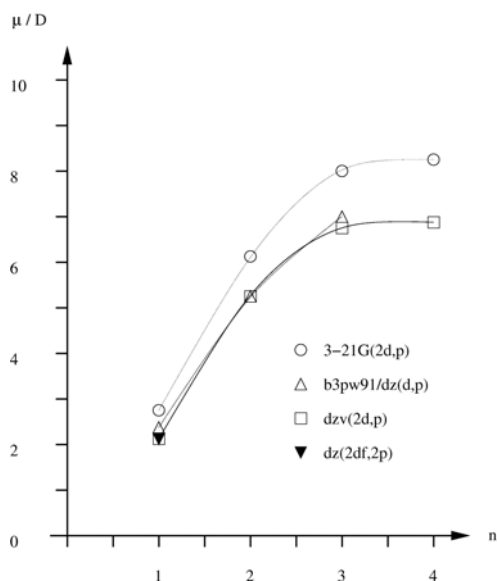


Abbildung 5.9: Berechnete Dipolmomente der Fulleren-Fragmente $C_{10(n+1)}H_{10}$, $n = 1 - 4$ nach verschiedenen Methoden.

kularstrahldüse, wie sie in Kapitel 4.1.2 beschrieben ist. Dabei wurden Düsentemperaturen von bis zu $520K$ bei Ne-Trägergasdrücken von $140kPa$ verwandt.

Zudem besitzt die Spezies ein beträchtliches Trägheitsmoment, das heißt Übergänge mit niedrigen J-Quantenzahlen, deren Messung zur Bestimmung des Dipolmomentes über den Rotationsstarkeffekt notwendig sind, liegen bei schwerer zugänglichen niedrigen Frequenzen. Die Messung des Rotationsspektrums gelang mit einem COBRA-Mikrowellenspektrometer, das gemäß Kapitel 3.1.2 für eine hohe Empfindlichkeit in diesem Frequenzbereich, wie in Abbildung 5.11 sichtbar, optimiert ist. Zusätzlich zeichnet sich dieses Spektrometer durch die in Kapitel 3.2.1 vorgestellte, neuartige CAESAR-Anordnung aus, welche die sehr genaue Bestimmung des Dipolmoments über den Stark-Effekt erst ermöglicht.

Neben dem physikalisch-chemischen sowie dem technischen Interesse [DLW⁺93, DHR⁺96] an solchen polyzyklischen Ringsystemen wird auch ihre Präsenz im interstellaren Medium diskutiert. PAHs und Fullerene werden in *asymptotic giant branch* (AGB) Sternen vermutet, die als Verbrennungsöfen benötigt werden, um PAHs unter hochenergetischen, kohlenstoffreichen Bedingungen in Fullerene zu überführen, ähnlich den Darstellungsbedingungen für solche Moleküle bei der Gasphasenpyrolyse von PAHs im Labor.

Da Corannulen sowohl ein PAH als auch ein wichtiges Fragment eines *Buckyballs* ist, ist die Suche nach diesem Schlüsselmolekül von großem Interesse und hoher Bedeutung. Diese Suche ist nunmehr mit der erfolgreichen Beobachtung und Zuordnung [GSL⁺04] des reinen Rotationsspektrums von Corannulen im Labor möglich. Die Bestimmung des Rotationsspektrums von Corannulen, einem

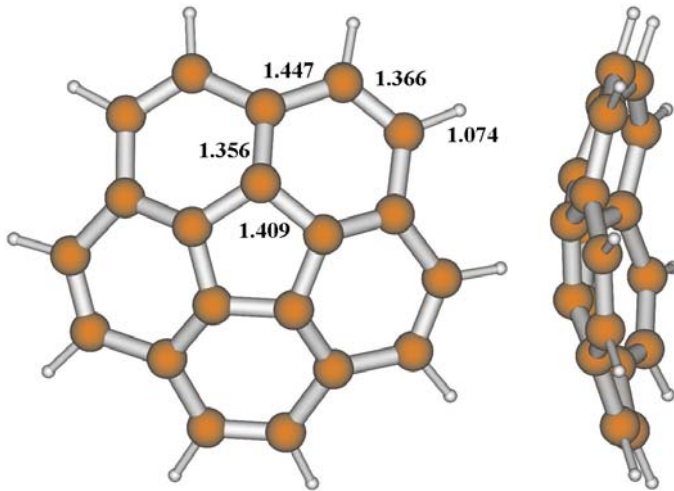


Abbildung 5.10: Optimierte Struktur (MP2/def-TZVPP) von $C_{20}H_{10}$.

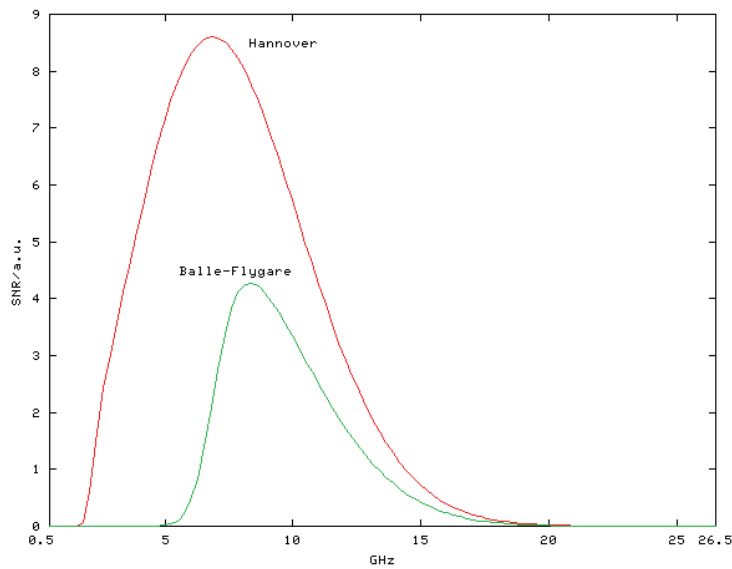


Abbildung 5.11: Hüllkurve der relativen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der Rotationsübergänge von $C_{20}H_{10}$ für die Hannoversche und Balle-Flygare-Geometrie bei einer rotatorischen Strahltemperatur von $1K$.

abgeflachten symmetrischen Kreisel mit C_5 -Symmetrie, liefert den Fingerabdruck für die unzweifelhafte Identifizierung der Spezies über das eindeutige Muster der Übergänge eines *oblate top*:

$$\nu_{J+1, K \leftarrow J, K} = 2(B_0 - D_{JK}K^2)(J+1) - 4D_J(J+1)^3, \quad (5.10)$$

wobei J die Drehimpulsquantenzahl des unteren Rotationszustandes des Übergangs, K die Projektionsquantenzahl auf die Symmetrieachse des Moleküls, B die Rotationskonstante und D_J sowie D_{JK} quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten darstellen. Im vorliegenden Fall koinzidieren alle K-Komponenten aufgrund einer äußerst geringen Zentrifugalverzerrung in der Position von $K = 0$. Mit der fehlenden K-Struktur ist das Spektrum äußerst einfach, ähnlich dem eines zweiatomigen oder eines linearen Moleküls, so dass zu seiner Beschreibung lediglich zwei Parameter, $B_0 = 509.842717(48) \text{ MHz}$ und $D_J = 0.004414(191) \text{ kHz}$, benötigt werden, wobei in Klammern Typus-A-expandierte Unsicherheiten [TK94] mit einem Vertrauensfaktor $k = 2$, das heißt 2 Standardabweichungen, angegeben sind. Folglich genügt der Nachweis von zwei oder drei gut aufgelösten spektralen Linien, um eine eindeutige Identifizierung der Spezies sicherzustellen. Zudem wurde das Dipolmoment von Corannulen experimentell zu $\mu = 2.07D$ bestimmt [GSL⁺04]; ein für Kohlenwasserstoffe außergewöhnlich hoher Wert, während das Buckminsterfulleren wie auch viele polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aufgrund ihrer Symmetrie kein Dipolmoment besitzen und sich damit einem radioteleskopischen Nachweis entziehen.

Die Bestimmung des Dipolmoments erfolgt über den Stark-Effekt, der über die Aufhebung der $(2J+1)$ -fachen Richtungsentartung in der Projektionsquantenzahl M_J durch ein externes, statisches elektrisches Feld, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, zu einer Aufspaltung der Übergänge im Rotationspektrum führt. Die Spektren gehorchen in der CAESAR-Anordnung, konsistent mit der hier realisierten Polarisationsrichtung des MW-Feldes senkrecht zum Feldvektor des statischen Feldes, den Auswahlregeln $\Delta M = \pm 1$, so dass man das Aufspaltungsmuster

$$\Delta\nu_{J+1, K=0, M \pm 1 \leftarrow J, K=0, M} = \frac{\mu^2 E^2}{2h^2 B_0} \left[\frac{(J+1)(J+2) - 3(M_J \pm 1)^2}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+5)} - \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \right] \quad (5.11)$$

für den quadratischen Stark-Effekt der Komponenten mit $K = 0$ erhält, wobei J und M_J die Quantenzahlen vom unteren Zustand des Überganges angeben. Abbildung 5.12 und 5.13 zeigen das berechnete beziehungsweise das experimentell für verschiedene elektrische Feldstärken gemessene Muster der Stark-Effekt-Aufspaltung des Rotationsübergangs $J'_{K'} \leftarrow J''_{K''} = 6_0 \leftarrow 5_0$ von $C_{20}H_{10}$.

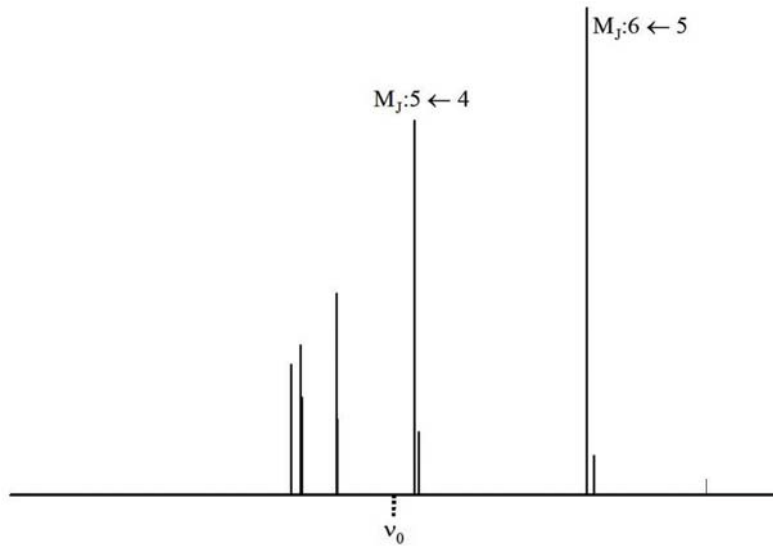


Abbildung 5.12: Berechnetes Muster der Stark-Effekt-Aufspaltung des Rotationsübergangs $J'_{K'} \leftarrow J''_{K''} = 6_0 \leftarrow 5_0$ von $C_{20}H_{10}$ für die Auswahlregeln $\Delta M = \pm 1$.

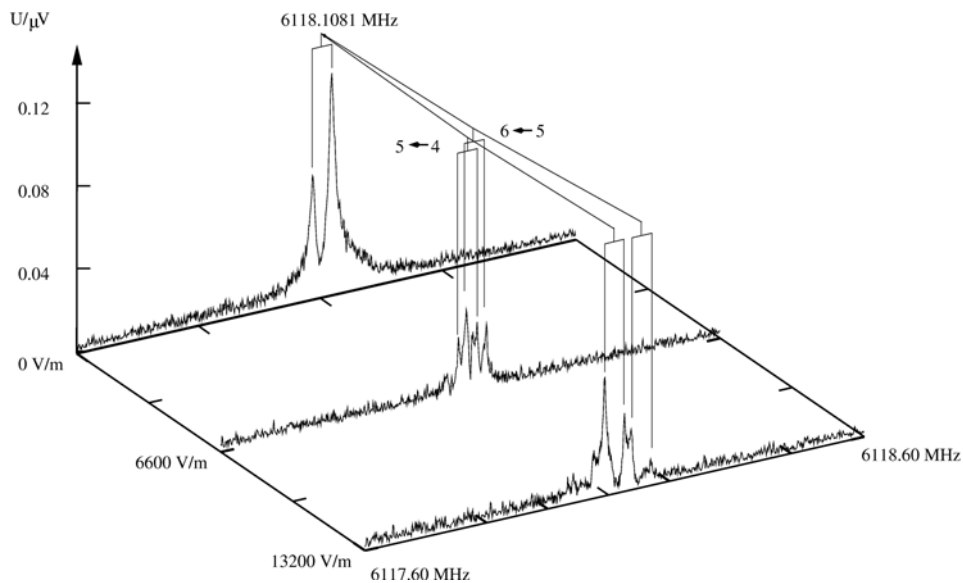


Abbildung 5.13: Stark-Effekt-Messung des Rotationsübergangs $J'_{K'} \leftarrow J''_{K''} = 6_0 \leftarrow 5_0$ von $C_{20}H_{10}$ mit $M'_{J'} \leftarrow M''_{J''}$ -Zuordnung.

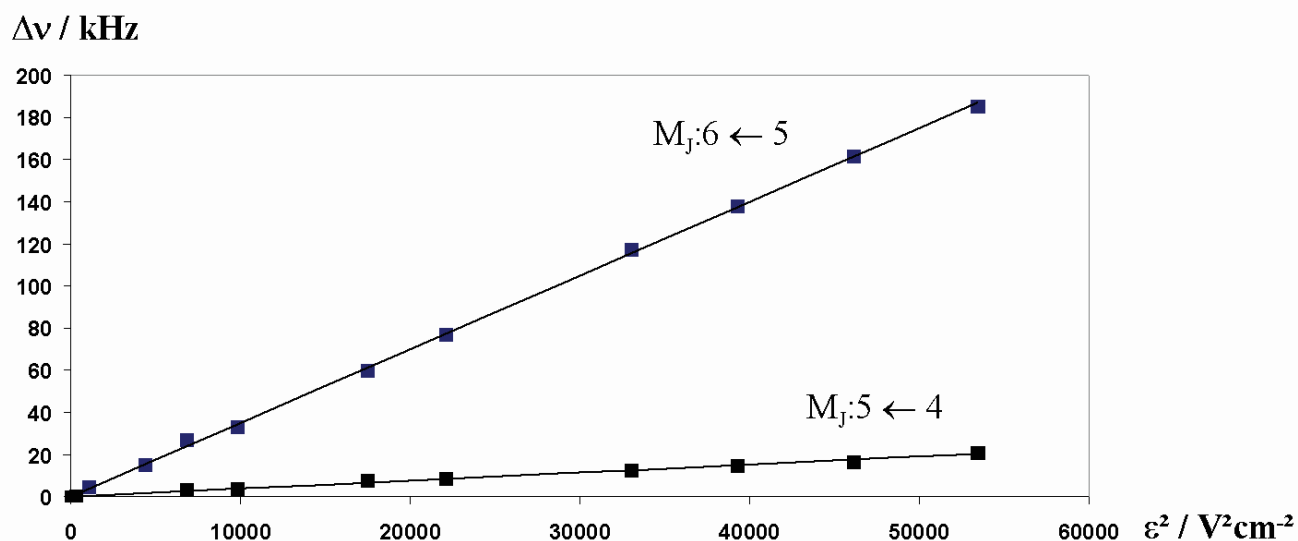


Abbildung 5.14: Stark-Effekt zweier M_J -Komponenten des Rotationsübergangs $J'_{K'} \leftarrow J''_{K''} = 6_0 \leftarrow 5_0$ von $C_{20}H_{10}$.

Unter Benutzung von Gleichung 5.11 kann durch Anpassungsrechnung an das in Abbildung 5.14 für verschiedene Feldstärken aufgetragene Aufspaltungsmuster das zu $\mu = 6.908(60) \cdot 10^{-30} \text{Cm}(2.07D)$ bestimmte Dipolmoment des Corannulens in guter Übereinstimmung zu dem theoretisch vorhergesagten Wert ermittelt werden, wobei in Klammern die Typus-A-expandede Unsicherheit [TK94] mit einem Vertrauensfaktor $k = 2$ angegeben ist.

5.1.3 Chemische Kampfstoffe

Ein im Vergleich zu anderen Methoden besonderer Aspekt der FT-MW-Spektroskopie ist die Möglichkeit, Übergänge mit extrem hoher spektraler Auflösung zu messen. Hochauflösende Techniken verleihen spektroskopischen Methoden die Fähigkeit, vielfache aber ähnliche Analyte in einer komplexen Mischung über unterschiedliche Übergangsfrequenzen zu trennen und zu detektieren; eine Eigenschaft, die auch als Spezifität bezeichnet wird. Da die Anzahl der Verbindungen, die bei einem tatsächlichen oder vorgetäuschten Einsatz von chemischen Kampfstoffen (*chemical warfare agent*, CWA) beziehungsweise deren Mimetika verwendet werden können, in die Tausende geht [dod98], sind Methoden, die eine hohe Spezifität aufweisen, essentiell für den positiven wie negativen Nachweis solcher Stoffe. Die komplexen Umgebungen, in der CWAs eingesetzt werden können, mögen außerdem eine Vielzahl von interferierenden Agenzien beinhalten, die entweder den CWA-Nachweis behindern oder, wie die Mimetika, bei Instrumenten mit niedriger Spezifität irrtümlich vortäuschen.

Die Verteilung der Rotationsübergänge im Spektrum ist charakteristisch für

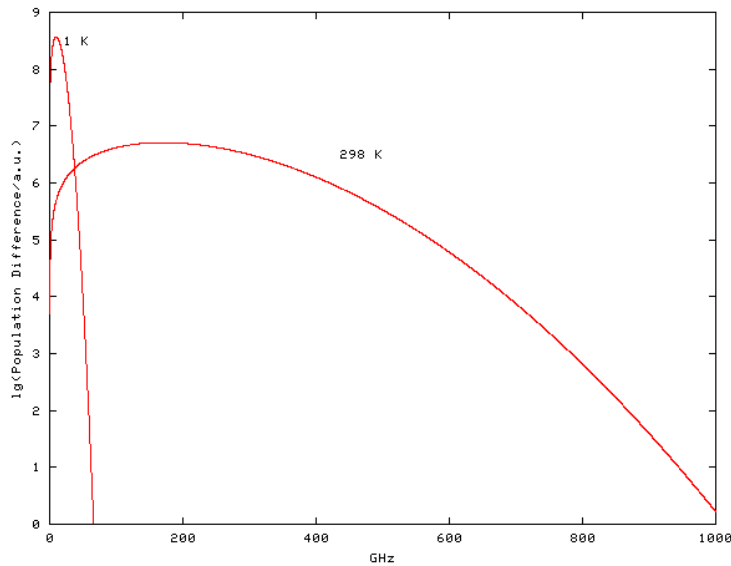


Abbildung 5.15: Berechnete Hüllkurve der anteiligen Besetzungsdifferenz w^0 für Rotationsübergänge des Isopropyl-Methyl-Phosphonoffluoridat (Sarin, GB) bei den Temperaturen $298K$ und $1K$.

ein gegebenes Molekül und variiert mit internen Beweglichkeiten, Größe, Gestalt und Massenverteilung. Im Allgemeinen wächst mit der Anzahl der internen Freiheitsgrade eines Moleküls auch die Anzahl der rotatorischen Zustände und damit die Komplexität des Spektrums. Im Gegensatz zu den MW-Absorptionstechniken können transiente Emissionsmethoden in der Form der Überschallexpansions-FTMW-Spektroskopie unter Ausnutzung des Populationstransfers während der adiabatischen Expansion empfindlich bei niedrigeren Frequenzen eingesetzt werden, wobei mit der Lokalisierung der rotatorischen Population auf relativ wenige niederenergetische Zustände der Wert für die Besetzungszahldifferenz je Volumeneinheit ${}^1Nw^0$ zwischen den beteiligten Niveaus a, b eines gegebenen Übergangs bei $\omega_{ab} = \nu_{ab}/2\pi$ aus einem dieser Niveaus gesteigert wird. Die Größe des Temperatureffekts hängt von den molekularen Eigenschaften und dem spezifischen Übergang ab. Wie in Abbildung 5.15 für Sarin illustriert [BCD⁺04], erhöht sich für typische CWAs bei Kühlung von $298K$ auf $1K$ der Wert von w^0 für die stärksten Übergänge um zwei Größenordnungen. Entsprechend der mit Gleichung A.414 gegebenen Abhängigkeiten vermindert sich die Nachweisgrenze um denselben Faktor.

Das Interesse an der Mikrowellenspektroskopie als analytisches Werkzeug für die Detektion von CWAs verlangt nach einem kompakteren, im Feldeinsatz einfacher handhabbaren Instrument [HBAR95, SGZL99]. Gleichung A.414 zeigt auch, dass die Empfindlichkeit in einem gegebenen Frequenzbereich von der Resonatorgeometrie abhängt. CWAs sind im Allgemeinen schwerere molekulare Systeme und weisen deshalb kleinere Rotationskonstanten entsprechend ihrer größeren

Trägheitsmomente auf. Deshalb muss eine hohe Empfindlichkeit bei niedrigen Frequenzen, wo sich der intensivste Teil des Spektrums befindet, gesichert sein. In diesem Regime wird die Empfindlichkeit für Fabry-Pérot-Typus-Resonatoren von moderater Größe durch Beugungsverluste gemäß Gleichung A.261 begrenzt. Die Abbildungen A.21 und A.22 zeigen, dass sich auch erheblich kleinere Resonatorgeometrien [SGZL99] als das ursprüngliche Balle-Flygare-Design [BF81] für die Messung von typischen CWAs [HWSS⁺01, SDHW⁺04] und deren Mimetika [SLP⁺02, DSL⁺04, SPL⁺04, XLS⁺04] eignen. Diese Situation besteht allerdings nur solange, wie der durch $w^0(\nu)$ bestimmte intensivste Teil des Spektrums mit dem beugungsverlustarmen Frequenzbereich des Resonators überlappt.

Ein zukünftiger alternativer Zugang ist die Verwendung eines geschlossenen, zylindrischen Resonators, der inherent frei von Beugungsverlusten ist. Die verlustärmsten Modi, TE_{01q} , solcher Resonatoren erreichen gemäß Gleichung A.419 außerordentlich hohe Güten Q_r in der Größenordnung derjenigen von Fabry-Pérot-Typus-Resonatoren nach Gleichung A.252. Da zudem mit Gleichung A.416 ausgedehnte Volumina $1/U_0^2$ der Modi erreicht werden, resultiert, wie in Abbildung A.24 ablesbar, auch eine vergleichbare Apparateamplitude oberhalb der kritischen Frequenz. Gelingt es, einen solchen Resonator auf der Temperatur des flüssigen Heliums zu betreiben, kann nicht nur die Empfindlichkeit des Einzelerperimentes durch die Verminderung des thermischen Rauschhintergrundes um einen Faktor 50 im Vergleich zu einem Fabry-Pérot-Typus-Resonator ähnlicher Größe erhöht werden [BCD⁺04]. Außerdem kann der Resonator die Funktion einer Kryopumpe einnehmen. Auch wenn der kryogene Resonator zunächst eine höhere Komplexität für die Apparatur zu bedeuten scheint, ergeben sich noch weitere Vorteile: Es entfällt die Notwendigkeit großer Pumpen, so dass ein kompakteres Gerät verwirklicht werden kann. Mit einer größeren Wiederholrate bei gegebener Messzeit sollte zudem eine weitere Erniedrigung der Nachweisgrenze erreichbar sein.

5.2 Metallverbindungen

5.2.1 Metallorganische Verbindungen

Mit zunehmender Größe einer molekularen Spezies steigt auch die Anzahl der internen Freiheitsgrade. Neben lokalisierten Schwingungen einzelner Gruppen oder des gesamten Gerüsts können zudem multidimensionale interne Tunnelbewegungen mit großer Amplitude auftreten. Im Falle niedriger Tunnelbarrieren können letztere, insbesondere bei Molekülen mit biologischer Funktion, bedeutsam sein; ein experimentelles Studium ist jedoch schwierig. Die Aktivierungsenergie für solche Beweglichkeiten hängt von der Bindungssituation wie auch von sterischen Faktoren ab, wobei letztere nicht nur durch direkte Wechselwirkung, sondern auch über die chemische Bindung vermittelt werden [PL63, FA67]. So hängt die Höhe der Barriere zur internen Rotation von Molekülgruppen stark vom Kova-

lenzradius des bindenden Gerüstatoms ab. In der Folge können bei metallorganischen Verbindungen außerordentlich große Effekte, die auf interne Beweglichkeiten zurückzuführen sind, beobachtet werden. Die Spektren solcher Systeme werden äußerst kompliziert, wenn mehrere interne Beweglichkeiten und niedrige Barrieren zusammen auftreten.

Die Anwendung gruppentheoretischer Methoden ermöglicht die Zuordnung von hochaufgelösten Spektren, da die qualitativen Aufspaltungsmuster und spinstatistischen Gewichte vorhergesagt werden können, falls die Molekülsymmetrie bekannt ist. Für die Analyse von Bewegungen mit großer Amplitude (*large amplitude motions*, LAM) genügt die Punktgruppentheorie nach Schönflies häufig nicht mehr. Stattdessen hat sich die Permutations-Inversions(PI)-Gruppentheorie für die Behandlung von LAM über Konfigurationen, die verschiedenen Punktgruppen angehören, etabliert [Hou62, Hou63, LH63, BJ98]. Es müssen nur diejenigen Symmetrioperationen berücksichtigt werden, die das betrachtete Molekül innerhalb der Beobachtungszeit des Experimentes mit nicht verschwindender Wahrscheinlichkeit durchlaufen kann. Dieser Zeitraum ist der spektralen Auflösung des Experimentes reziprok proportional. Die Gesamtheit dieser Operationen, die als *feasible* bezeichnet werden, bildet eine Untergruppe der PI-Gruppe, die Molekulare-Symmetrie(MS)-Gruppe, welche für unterschiedliche Experimente in der Anzahl der *feasible* Operationen variieren kann. Die Ordnung der anzuwendenden Gruppen erhöht sich dramatisch mit der Anzahl der beweglichen Molekülgruppen, insbesondere wenn auch das Gerüst eine eigene Symmetrie aufweist.

Einige MS-Gruppen mit drei internen Rotoren sind bekannt, darunter die Gruppe G_{324} für $B(CH_3)_3$ [LH63], die Gruppe G_{162} für $HC(CH_3)_3$ [MA63, LP90] und die Gruppe G_{54} für Dimethyl-Methylphosphonat, $CH_3 - P(=O) - (OCH_3)_2$, [OH02]. Daneben existieren abstrakte, systematische Analysen für die PI-Gruppen von Spezies mit zwei [GD77] und drei [Gro93] internen Rotoren. Molekulare Systeme mit mehr als drei internen Rotoren wurden dagegen bisher in der Literatur nicht behandelt.

Die in Abbildung 5.16 dargestellte metallorganische Verbindung Dimethylsilyl-Trimethylstannan, $(CH_3)_3Sn - SiH(CH_3)_2$, [SU03] stellt mit insgesamt fünf rotierenden Methylgruppen ein Prototypsystem für das Studium der internen Dynamik in größeren, komplexen Verbindungen dar.

Basierend auf dieser *ab-initio*-Struktur und den in Abbildung 5.17 wiedergegebenen Berechnungen der Hinderungsbarrieren zur internen Rotation kann das Auftreten von Torsionstunnelbewegungen für alle fünf Methylgruppen angenommen werden, wobei die Barrieren zur internen Rotation von 238cm^{-1} und 213cm^{-1} für die beiden nicht äquivalenten Positionen der *Sn*-Methylgruppen deutlich niedriger liegen als die für die *Si*-Methylgruppen mit 594cm^{-1} vorhergesagte [Sch04b]. Der Befund ist im Einklang mit dem größeren Kovalenzradius des *Sn*-Atoms bei einem starken Einfachbindungscharakter, der sich auch im größeren *C - Sn*-Bindungsabstand manifestiert.

Aufgrund des erheblichen Unterschiedes in der Tunnelbarriere kann die PI-

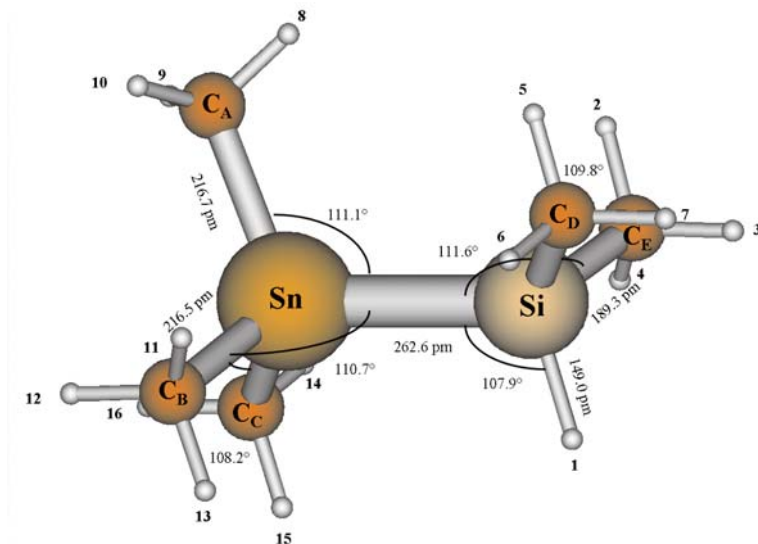


Abbildung 5.16: Optimierte (MP2/def-TZVPP; ecp-46-mwb(Sn)) Gleichgewichtsstruktur von $(CH_3)_3Sn - SiH(CH_3)_2$.

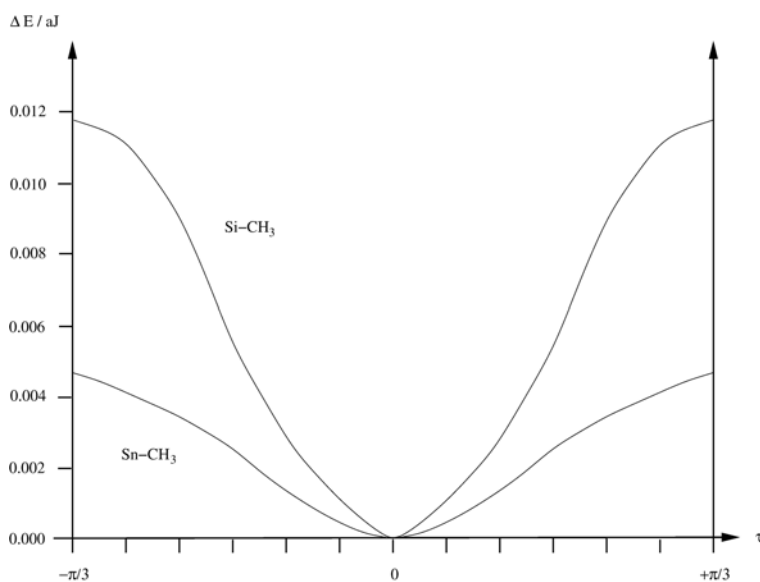


Abbildung 5.17: Optimierte (MP2/def-TZVPP; ecp-46-mwb(Sn)) Potentialkurven der behinderten internen Rotation für die *Sn*- und *Si*-Methylgruppen in $(CH_3)_3Sn - SiH(CH_3)_2$.

gruppentheoretische Betrachtung mittels des *feasibility*-Konzeptes in zwei Stufen erfolgen: Wenn die interne Rotation der *Sn*-Methylgruppen als *feasible*, aber diejenige der *Si*-Methylgruppen als *non-feasible* angenommen wird, kann die MS-Gruppe G_{54} , die dem direkten Produkt $G'_{18} \otimes C_3$ entspricht [Gro93], herangezogen werden. Diese MS-Gruppe enthält 54 Symmetrieelemente, die durch die $2 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 = 54$ Produkte der Spiegelung und der internen Rotation der drei *Sn*-Methylgruppen gebildet werden. Wären lediglich LAM der beiden äquivalenten *Sn*-Methylgruppen *feasible*, ergäbe sich die MS-Gruppe $G_{18} = C_{3v} \otimes C_3$. Die Charaktertafeln und Symmetrieelemente der Gruppen C_3 , C_{3v} , G_{18} und G'_{18} sind in den Tabellen G.1 bis G.6 angegeben. Die Symmetrieelemente der MS-Gruppe G_{54} sind in Tabelle G.7 zusammengefasst, wobei die Nummerierung der Kerne in Abbildung 5.16 verwendet wird. Die Charaktertafel der Gruppe G_{54} in Tabelle G.8 enthält irreduzible Darstellungen von Symmetriespezies, deren Charaktere zueinander konjugiert komplex sind. Die korrespondierenden Eigenfunktionen solcher Paare sind entartet, wenn der Hamilton-Operator unter Zeitumkehr invariant ist [Wig59]; diese nicht PI-gruppentheoretische Entartung wird als trennbare Entartung, *separable degeneracy*, bezeichnet [Her45]. Diese Paare können, wie ebenfalls in der Tabelle G.8 angegeben, zu reduziblen Darstellungen kombiniert werden, die lediglich reelle Charaktere besitzen. Diese Darstellungen sind für die spektroskopische Analyse sinnvoller, da die resultierenden statistischen Gewichte [BJ98] mit den relativen spektralen Intensitäten korrespondieren.

Ohne LAM ist jeder Vibrations-Rotations-Zustand des $(CH_3)_3SnSiH(CH_3)_2$ 729-fach entartet. Tunnelbewegungen erlauben aus einer Konfiguration den Zugang zu allen 27 Minima der drei internen *Sn*-Methylrotoren und heben deren 27-fache Entartung auf. Der qualitative Effekt der multi-dimensionalen Tunnelbewegungen kann durch die Konstruktion der in Abbildung 5.18 wiedergegebenen LAM-Hamilton-Matrix für $J_{K_a K_c} = J_{0J}$ aufgezeigt werden, in der $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{27}$ die Vibrationswellenfunktionen der 27 Konfigurationen darstellen, wobei sich der Index ausgehend von einer Startkonfiguration mit $+2\pi/3$ -Rotation im Uhrzeigersinn der äquivalenten Methylgruppen C_B und C_C um 1 beziehungsweise 3 erhöht. Rotation der Methylgruppe C_A erhöht den Index um 9; h_R ist das LAM-Hamilton-Matrixelement für die Kopplung zwischen benachbarten Minima bei Rotation einer Methylgruppe; h_G ist das Matrixelement für die verzahnte, *gearing*, interne Rotation zweier Methylgruppen; h_A ist das Matrixelement für die korrespondierende nicht verzahnte, *anti-gearing*, Bewegung zweier Rotatoren; h_F und h_I bezeichnen die Matrixelemente der einfach beziehungsweise dreifach nicht verzahnten gleichzeitigen Rotation aller Methylgruppen. Die Koeffizienten der Matrixelemente sind positiv, um sicherzustellen, dass die totalsymmetrische Spezies die niedrigste Energie besitzt; gestrichene und ungestrichene Koeffizienten unterscheiden zwischen den äquivalenten und der weiteren Methylgruppe. Eigenvektoren und Eigenwerte der Matrix erhält man durch ihre Diagonalisierung, wobei E_0 die Energie des degenerierten, nicht tunnelnden Zustandes angibt.

Die Vibrationswellenfunktionen der 27 Konfigurationen generie-

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_8	ϕ_9	ϕ_{10}	ϕ_{11}	ϕ_{12}	ϕ_{13}	ϕ_{14}	ϕ_{15}	ϕ_{16}	ϕ_{17}	ϕ_{18}	ϕ_{19}	ϕ_{20}	ϕ_{21}	ϕ_{22}	ϕ_{23}	ϕ_{24}	ϕ_{25}	ϕ_{26}	ϕ_{27}		
ϕ_1	E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	
ϕ_2		E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_A$	$-h_R$	$-h_G$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_F$	
ϕ_3			E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_F$	
ϕ_4				E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_F$
ϕ_5					E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$
ϕ_6						E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_G$
ϕ_7							E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_A$	
ϕ_8								E_0	$-h_R$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_R$	$-h'_G$	$-h'_G$	
ϕ_9									E_0	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h_I$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_R$
ϕ_{10}										E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	
ϕ_{11}											E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_A$	$-h_R$	$-h_G$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	
ϕ_{12}												E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_G$	
ϕ_{13}													E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_F$	
ϕ_{14}														E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h_I$	
ϕ_{15}															E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_A$	
ϕ_{16}																E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_R$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_G$	
ϕ_{17}																	E_0	$-h_R$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_R$	$-h'_A$
ϕ_{18}																		E_0	$-h_I$	$-h'_F$	$-h'_A$	$-h'_F$	$-h'_F$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_A$	$-h'_G$	$-h'_R$
ϕ_{19}																			E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h_A$	
ϕ_{20}																				E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_A$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_G$	
ϕ_{21}																					E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_G$	$-h_A$	$-h_R$	$-h_R$	
ϕ_{22}																						E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_G$	$-h_G$	
ϕ_{23}																							E_0	$-h_R$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_A$	$-h_A$	
ϕ_{24}																								E_0	$-h_A$	$-h_G$	$-h_R$	$-h_R$	
ϕ_{25}																									E_0	$-h_R$	$-h_R$	$-h_R$	
ϕ_{26}																										E_0	$-h_R$	$-h_R$	
ϕ_{27}																												E_0	

Abbildung 5.18: LAM-Hamilton-Matrix der behinderten internen Rotation für die Sn -Methylgruppen in $(CH_3)_3SnSiH(CH_3)_2$. Nur eine Hälfte der symmetrischen Matrix ist dargestellt.

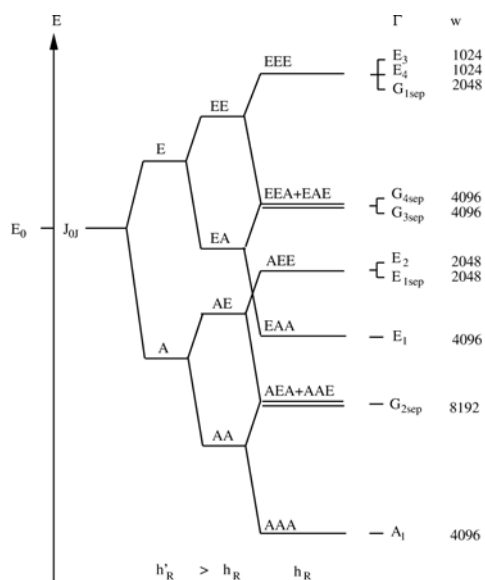


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung der Eigenwerte E der LAM-Hamilton-Matrix mit statistischen Gewichten w . Die Symmetriespezies Γ der behinderten internen Rotation für die Sn -Methylgruppen in $(CH_3)_3Sn-SiH(CH_3)_2$ bezeichnen die Tunnelsymmetrie bezüglich $J = 0$.

ren eine 27-dimensionale reduzible Darstellung der Gruppe G_{54} als $A_1 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3 \oplus E_4 \oplus E_{1sep} \oplus G_{1sep} \oplus G_{2sep} \oplus G_{3sep} \oplus G_{4sep}$. Die LAM zwischen allen Konfigurationen spaltet einen Vibrationszustand mit $J = 0$ in 10 Tunnelunterniveaus der Symmetrien A_1 , E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_{1sep} , G_{1sep} , G_{2sep} , G_{3sep} und G_{4sep} auf. Abbildung 5.19 zeigt das vorhergesagte Energiediagramm unter der Annahme, dass die Tunnelmatrixelemente der Abfolge $h_R > h'_R, h_G = h_A = h_F = h_I = h'_G = h'_A = h'_F = 0$ genügen. Die Angabe der statistischen Gewichte für die einzelnen Symmetriespezies setzt ein vollständig protoniertes $(CH_3)_3SnSiH(CH_3)_2$ voraus. Ist mit nicht verschwindenden Matrixelementen $h_G, h_A, h_F, h_I, h'_G, h'_A, h'_F > 0$ die Wechselwirkung der rotierenden Gruppen untereinander berücksichtigt, wird die verbleibende Entartung einiger Symmetriespezies ebenfalls aufgehoben.

Sind die drei internen Rotoren äquivalent, wie dies für das in Abbildung 5.20 gezeigte Trimethylchlorstannan, $(CH_3)_3Sn-Cl$, der Fall ist [Sch04b], gilt $h_R = h'_R, h_G = h'_G, h_A = h'_A, h_F = h'_F$. Die Vibrationswellenfunktionen der 27 Konfigurationen generieren eine 27-dimensionale reduzible Darstellung der in den Tabellen G.8 und G.10 gegebenen Gruppe G_{162} als $A_1 \oplus I_1 \oplus I_2 \oplus I_3 \oplus I_4 \oplus E_2$. Die LAM zwischen allen Konfigurationen spaltet einen Vibrationszustand mit $J = 0$ in 6 Tunnelunterniveaus der Symmetrien A_1 , I_1 , I_2 , I_3 , E_4 und E_1 auf. Abbildung 5.21 zeigt das für diesen Fall vorhergesagte Energiediagramm unter der Annahme, dass die Elemente der Tunnelmatrix der Abfolge $h_R > h_G > h_A > h_F > h_I > 0$ genügen, wobei die Kopplungen der einzelnen Tunnelpfade nacheinander in der

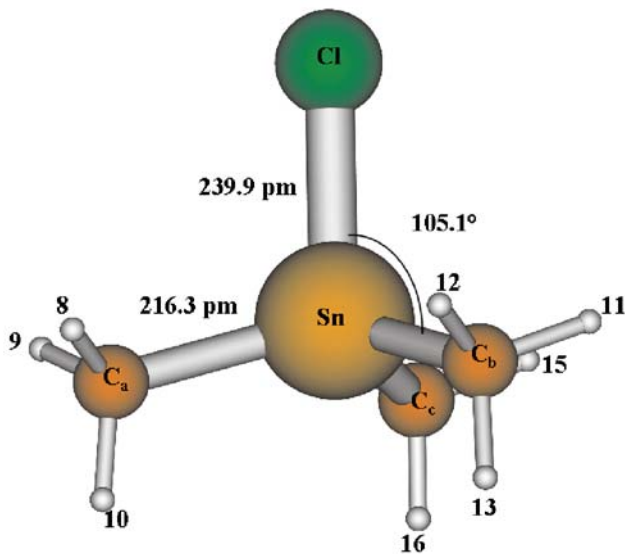


Abbildung 5.20: Optimierte (MP2/def-TZVPP; ecp-46-mwb(Sn)) Gleichgewichtsstruktur von $(CH_3)_3Sn - Cl$.

angegebenen energetischen Abfolge berücksichtigt werden [Sch04b]. Die statistischen Gewichte der einzelnen Symmetriespezies beziehen sich auf ein vollständig protoniertes $(CH_3)_3Sn - Cl$ [LP90].

Wie erwartet, steigt die Weite des Aufspaltungsmusters in den Verbindungen des Typus $(CH_3)_3X - Cl$ mit dem Kovalenzradius des Atoms X in der Reihe $X = C, Si, Ge, Sn$ an: Im Falle des Kohlenstoffes wird kein Hinweis auf eine Aufspaltung gefunden [KPW00]; für das Aufspaltungsmuster der Silizium-Verbindung wird eine Gesamtbreite von weniger als $0.4 MHz$ beobachtet [MSK⁺02]; die Zinn-Spezies zeigt Aufspaltungen mit einer Breite von $400 MHz$ [Sch04b].

Neben der Torsionsfeinstruktur findet man bei den $(CH_3)_3X - Cl$ -Verbindungen eine weitere Hyperfeinstruktur (hfs), die von der Kopplung des Kernspins \mathbf{I} mit einer Spinquantenzahl $I = 3/2$ an den Gesamtdrehimpuls ausschließlich Kernspin \mathbf{J} des Moleküls über die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem molekülfesten Feldgradienten an der Position des Cl-Atoms vermittelt wird. Für die Kernquadrupolenergien eines symmetrischen Kreisels gilt unter Vernachlässigung der Effekte höherer Ordnung [TS75a]:

$$\Delta W_{I,J,F} = -eQq_z f(I, J, F) \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right)$$

$$f(I, J, F) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \quad (5.12)$$

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1),$$

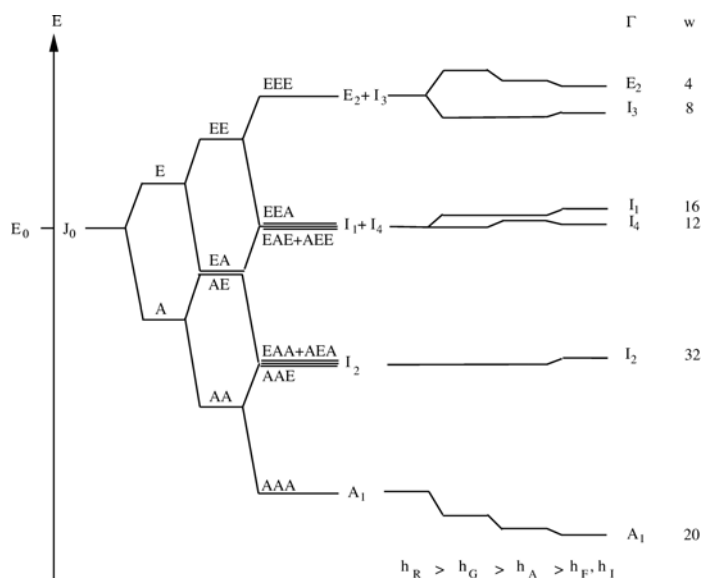


Abbildung 5.21: Eigenwerte E der LAM-Hamilton-Matrix mit statistischen Gewichten w . Die Symmetriespezies Γ der behinderten internen Rotation für die Sn -Methylgruppen in $(CH_3)_3Sn-Cl$ bezeichnen die Tunnelsymmetrie bezüglich $J = 0$.

mit der Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses ausschließlich Kernspin, seiner Projektionsquantenzahl K auf die Symmetrieachse des Moleküls, der Quantenzahl $F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|$ des Gesamtdrehimpulses einschließlich Kernspin $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$ und der Casimirschen Funktion $f(I, J, F)$, wobei e die Elementarladung, q_z den Feldgradienten entlang der Symmetrieachse am Kernort und eQ das Quadrupolmoment des Kerns angeben.

Für $(CH_3)_3X-Cl$, $X = C$, wurde die ^{35}Cl -Kernquadrupolkopplungskonstante eQq/h zu $-67.312(3)MHz$ bestimmt [ELRM89]. Ähnlich zur Si -Spezies mit einer ^{35}Cl -Kopplungskonstanten von $-34.81134(83)MHz$ [MSK⁺02] wird für A-Symmetriespezies-Übergänge mit $K = 0$ der ^{120}Sn -Verbindung eine Kopplungskonstante von $-35.7733(80)MHz$ gefunden [Sch04b]. Diese für die Cl -Kernquadrupolkopplung vergleichsweise kleinen Konstanten können mit einem starken ionischen Charakter der $X-Cl$ -Bindung für die Metalle und Halbmetalle der obigen Reihe gedeutet werden, da bei einer sphärischen Ladungsverteilung, wie sie im Grenzfall des Cl^- -Ions vorliegt, der Feldgradient am Ort des Cl -Kernes und damit auch die Kernquadrupolkopplung verschwindet.

Der Beitrag eines Elektrons mit dem Abstand r vom Kern in einem Orbital $|nlm_l\rangle$ zum Feldgradienten am Kernort lautet bei Vernachlässigung von Spin-Effekten [GC84b]

$$q_{nlm_l} = \langle nlm_l | q_z | nlm_l \rangle = \left\langle nlm_l \left| \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right| nlm_l \right\rangle = -2e \frac{3m_l^2 - l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \quad (5.13)$$

wobei n, l beziehungsweise m_l die Haupt-, Bahn- und magnetische Quantenzahlen der Atomwellenfunktion angeben. Die beobachtete Feinstruktur von Atomspektren entspricht in der Regel einer maximalen Projektion von l auf die raumfeste Z -Achse, so dass eine effektive Kopplungskonstante eQq_J/h mit $q_J = q_{nlm_l}, m_l = l$ resultiert. Mit Gleichung 5.13 folgt dann für Elektronen in Orbitalen mit anderer Projektion m_l :

$$q_{nlm_l} = \frac{3m_l^2 - l(l+1)}{l(2l-1)} q_{nll}. \quad (5.14)$$

Der Vergleich der molekularen Kopplungskonstanten eQq/h mit dem für Chlor ermittelten atomaren Wert von $eQq_{311}/h = 54.87 \text{ MHz}$ [JK51] erlaubt eine quantitative Abschätzung des $X - Cl$ -Bindungscharakters. Für den Gesamtwert des Feldgradienten q entlang der Bindungsachse am Ort des Cl -Atoms erhält man mit der $3s^2 3p^5$ -Elektronenkonfiguration bei Berücksichtigung einer Hybridisierung des p -Orbitals, welches mit $m_l = 0$ die σ -Bindung formt, mit einem Anteil s der s -Wellenfunktionen und einem Anteil d der d -Wellenfunktion mit Gleichung 5.14:

$$|a\rangle = \sqrt{1-s-d}|310\rangle + \sqrt{s}|300\rangle + \sqrt{d}|320\rangle \quad (5.15)$$

$$\begin{aligned} q_z &= 2((1-s)q_{300} + sq_{310}) + 2q_{311} + 2q_{31-1} \\ &\quad + 2a((1-s-d)q_{310} + sq_{300} + dq_{320}) + 0((1-d)q_{320} + dq_{310}) \\ &\approx -2 \left[\frac{4-\pi_c}{4} - a(1-s-d) - s \right] q_{310} \end{aligned} \quad (5.16)$$

wobei die Atomwellenfunktion $|a\rangle$ den Anteil a am Molekülorbital $|\sigma\rangle = a|a\rangle + b|b\rangle$ besitzt und q_{320} mit $q_{n10} \gg q_{n20}$ vernachlässigt wurde; Mischterme zwischen s - und d -Orbitalen wurden nicht berücksichtigt. Eine π -Bindung führt zu einer Verringerung der Elektronendichte in den $|n, 1, \pm 1\rangle$ Orbitalen und wird entsprechend ihres Anteils π_c berücksichtigt. Zum kovalenten muss auch der ionische Anteil $i_\sigma = |a-b|$ der σ -Bindung berücksichtigt werden:

$$|\sigma\rangle = \sqrt{\frac{1+i_\sigma}{2}}|a\rangle + \sqrt{\frac{1-i_\sigma}{2}}|b\rangle, \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} q_z &= -2 \left[\frac{4-\pi_c}{4} - \frac{1+i_\sigma}{2}(1-s-d) - s \right] q_{310} \\ &= - \left[\left(1 - \frac{\pi_c}{2} - s + d\right) - i_\sigma(1-s-d) \right] q_{310}, \end{aligned} \quad (5.18)$$

wobei mit $a > b$ eine negative Partialladung für das Cl -Atom angenommen ist. Sofern d -Hybridisierung ausgeschlossen wird, geht Gleichung 5.18 in

$$q_z = -\frac{(1-s)(1-i_\sigma) - \frac{\pi_c}{2}}{1+i_c\epsilon} q_{310}, \quad (5.19)$$

$$i_c = i_\sigma - \pi_c,$$

über, wenn mit $1/(1+i_c\epsilon)$ die durch die negative Ladung erhöhte Kernabschirmung berücksichtigt wird. Die Abschirmkonstanten ϵ sind tabelliert [TS75c]; für das Cl -Atom wird ein Wert von 0.15 angegeben. Der ionische Bindungsanteil kann durch die Elektronegativitätsdifferenz $\Delta\chi_r$ der Bindungspartner auf der von Pauling eingeführten Skala [Pau39], empirisch abgeschätzt werden [GC84g]:

$$i_\sigma = \left| \frac{\Delta\chi_r}{2} \right|, \quad (5.20)$$

$$\chi_r = 31 \frac{n+1+\Delta}{r/1pm} + 0.5,$$

wobei die Bestimmung von Atomelektonegativitäten χ_r aus der Anzahl der Valenzelektronen n und dem Einfachbindungskovalenzradius r in pm möglich ist [Gor46], so dass sich $\chi_r(Cl)$ zu 3.0 ergibt. Die Berücksichtigung von Partialladungen Δ durch polar am Atom gebundene Reste R ermöglicht auch die Berechnung von Gruppenelektonegativitäten χ_r [GC84h]:

$$\Delta = \sum \pm i_c(R) \quad (5.21)$$

Da CH_3 -Gruppen weder d -Orbitale haben noch zur Hyperkonjugation befähigt sind, ist i_σ hier auch der gesamte ionische Anteil i_c , so dass sich rekursiv $\chi_r(Si(CH_3)_3)$ zu 1.97 und $\chi_r(Sn(CH_3)_3)$ zu 1.79 ergeben. Für neutrale oder negative Halogene kann die s -Hybridisierung vernachlässigt werden [GC84i]. Für $(CH_3)_3X - Cl$, $X = C$, wird ein verschwindender Doppelbindungscharakter angenommen, da das C -Atom weder über d -Orbitale verfügt noch seine Bindungssituation die Möglichkeit zur Hyperkonjugation bietet. Im Rahmen dieses Modells findet man für die $C - Cl$ -Bindung in $(CH_3)_3C - Cl$ 35.4% Ionenbindungs- und 64.6% σ -Bindungscharakter. Demgegenüber können für die $Si - Cl$ -Bindung in $(CH_3)_3Si - Cl$ $i_c = 19.8\%$ Ionenbindungs-, $(1-i_\sigma) = 48.5\%$ σ -Bindungs- und $\pi_c = 31.7\%$ π -Bindungs-Charakter sowie für die $Sn - Cl$ -Bindung in $(CH_3)_3Sn - Cl$ 51.8% Ionenbindungs- bei 39.5% σ -Bindungs- und 8.7% π -Bindungs-Charakter abgeschätzt werden. Für die Gruppe-14 Elemente unterhalb von C weicht die Doppelbindungsfähigkeit also einer ionischen Bindung.

Über die mit Abbildung 5.19 gegebenen Energieniveaufspaltungen hinaus finden sich, wie in Abbildung 5.23 illustriert, im Spektrum des $(CH_3)_3Sn -$

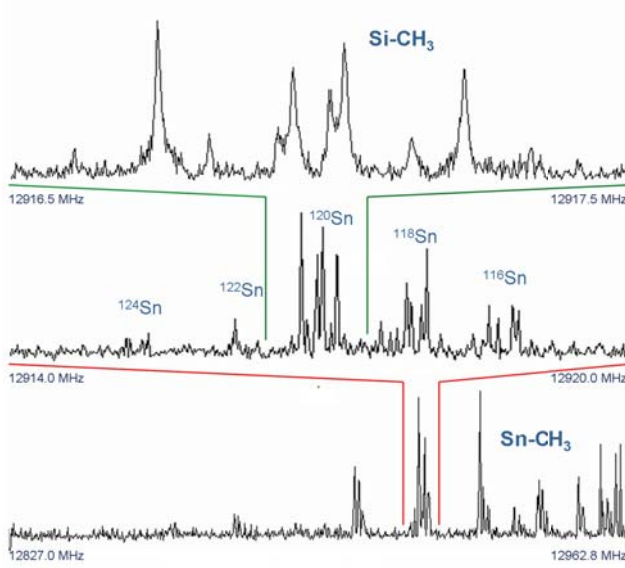


Abbildung 5.22: Isotopen- und Tunnelaufspaltung der behinderten internen Rotation für die Sn - und Si -Methylgruppen in $(CH_3)_3Sn - SiH(CH_3)_2$.

$G'_{54} \otimes G_9$	K_1 $\otimes K_n$	K_{16} $\otimes K_n$	K_{31} $\otimes K_n$	K_{46} $\otimes K_n$	K_{61} $\otimes K_n$	K_{76} $\otimes K_n$	K_{91} $\otimes K_n$	K_{106} $\otimes K_n$	K_{121} $\otimes K_n$
G_{486}	$O_1 \dots$ $\dots O_{54}$	$O_{55} \dots$ $\dots O_{108}$	$O_{109} \dots$ $\dots O_{162}$	$O_{163} \dots$ $\dots O_{216}$	$O_{217} \dots$ $\dots O_{270}$	$O_{271} \dots$ $\dots O_{324}$	$O_{325} \dots$ $\dots O_{378}$	$O_{379} \dots$ $\dots O_{432}$	$O_{433} \dots$ $\dots O_{486}$
A_1	$1 \otimes G'_{54}$	$1 \otimes G'_{54}$	$1 \otimes G'_{54}$	$1 \otimes G'_{54}$	$1 \otimes G'_{54}$	$1 \otimes G'_{54}$	$1 \otimes G'_{54}$	$1 \otimes G'_{54}$	$1 \otimes G'_{54}$
$E_{1sep} =$ $A_{1+} \oplus A_{1-}$	$2 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$2 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$2 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$
$E_{2sep} =$ $A_2 \oplus A_3$	$2 \otimes G'_{54}$	$2 \otimes G'_{54}$	$2 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$
$E_{3sep} =$ $A_{2+} \oplus A_{3-}$	$2 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$2 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$2 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$
$E_{4sep} =$ $A_{2-} \oplus A_{3+}$	$2 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$2 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$-1 \otimes G'_{54}$	$2 \otimes G'_{54}$

Tabelle 5.1: Schematische Darstellung der Charaktertafel der MS-Gruppe G_{486} mit trennbaren Entartungen.

$SiH(CH_3)_2$ weitere, erheblich kleinere Aufspaltungen. Deshalb ist es notwendig, die MS-Gruppe G_{486} zu betrachten [Sch04b], welche die LAM der beiden Si -Methylgruppen als *feasible* einschließt. In Abbildung 5.22 wird ebenfalls deutlich, dass das Spektrum durch die Anwesenheit der ^{124}Sn -, ^{122}Sn -, ^{120}Sn -, ^{119}Sn -, ^{118}Sn -, ^{117}Sn - und ^{116}Sn -Isotopomere außerordentlich komplex wird.

Die MS-Gruppe G_{486} ist das direkte Produkt $G'_{54} \otimes C_9$ der in den Tabellen G.11 und G.12 beziehungsweise G.13 und G.14 gegebenen Gruppen. Aufgrund ihrer außerordentlichen Größe - die Gruppe G_{486} ist die größte bisher aufgefundene MS-Gruppe - kann sie hier nur noch schematisch mit Tabelle 5.1 wiedergegeben werden.

In dem mit Abbildung 5.23 gegebenen Energiediagramm für LAM aller Methylgruppen in $(CH_3)_3Sn - SiH(CH_3)_2$ sind die in Abbildung 5.19 angegebenen

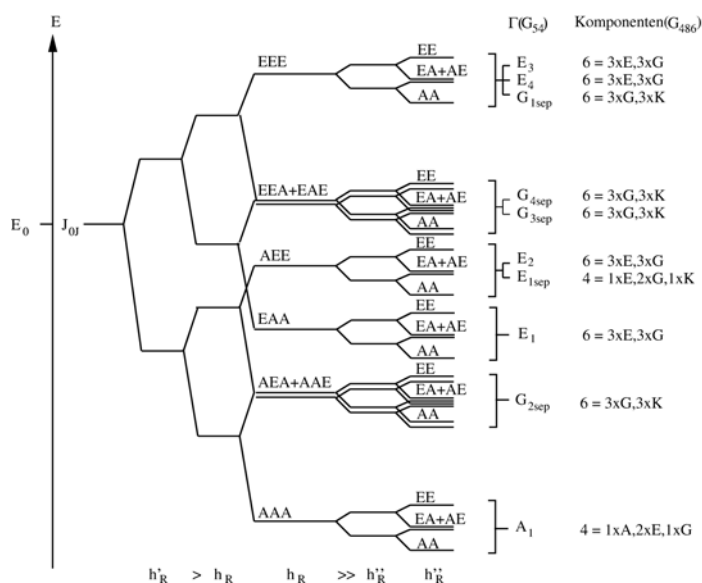


Abbildung 5.23: Schematische Darstellung der Eigenwerte E der LAM-Hamilton-Matrix der behinderten internen Rotation für die S_n - und S_i -Methylgruppen in $(CH_3)_3Sn - SiH(CH_3)_2$ und Korrelation des G_{486} -Aufspaltungsmusters mit Tunnelkomponenten der G_{54} -Symmetriespezies Γ , welche die Tunnelsymmetrie bezüglich $J = 0$ angeben.

Symmetriespezies mit den zusätzlichen Aufspaltungen, welche mit der *feasibility* der internen Rotation beider S_i -Methylgruppen im Spektrum erscheinen, korreliert.

Die Abbildung zeigt unmittelbar, dass die A_1 - und E_{1sep} -Spezies von anderen Symmetriespezies qualitativ über die unterschiedliche Anzahl der Komponenten in ihren Aufspaltungsmustern unterschieden werden können, wobei im Einklang mit dem in Abbildung 5.22 illustrierten experimentellen Spektrum in der relativen energetischen Abfolge $h_R \approx h'_R \gg h''_R$ ein sehr kleines Tunnelmatrixelement h''_R für die LAM der S_i -Methylgruppen angenommen wird.

5.2.2 Intermetallische Verbindungen

Die LASER-Ablation, das heißt die Verdampfung einer Probe mittels der Energie eines hochintensiven LASER-Pulses, in Kombination mit Molekularstrahlmethoden ist seit geraumer Zeit ein effektiver Weg, um intermetallische Verbindungen, welche als strukturelle Bausteine in Legierungen, in dotierten Halbleitern oder als Nanopartikel von Bedeutung sind, zu erzeugen und zu studieren. Die LASER-Verdampfung in Verbindung mit der Mikrowellenspektroskopie als eine präzise Methode für strukturelle Untersuchungen solcher Spezies ist jedoch ein neues Feld.

Die Bestimmung präziser Strukturen mittels der Rotationsspektroskopie an

anorganischen Aggregaten in Molekularstrahlen war bisher nicht möglich, da intensive, langzeitstabile Quellen fehlten. Deshalb wurde die Methode neben dem Studium stabiler Moleküle und einer Reihe von Radikalen nahezu ausschließlich für die Untersuchung schwach gebundener Molekülanhäufungen [Leg90, Bau96], wie van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Komplexe, verwandt. Der konventionelle Ansatz für Quellen hochschmelzender Materialien basiert auf Heiztechniken. Beheizte Quellen, wie in Abschnitt 4.1.2 näher beschrieben, werden auch in der MW-Spektroskopie eingesetzt, jedoch für organische Moleküle mit niedrigem Dampfdruck oder biologische Moleküle, wie kleinere Aminosäuren.

Gleichwohl die LASER-Verdampfung bereits häufig in Verbindung mit spektroskopischen Beobachtungen an Überschallexpansionen eingesetzt wird, ist diese Kombination in der MW-Spektroskopie noch selten [SLF⁺89, WG97]. Neben dem Studium nichtflüchtiger organischer oder biologischer Moleküle wurden jedoch bisher nur eine begrenzte Anzahl relativ kleiner anorganischer Systeme wie Hydroxide, Chalkogenide und Halogenide untersucht. Neben einer geringen Anzahl von *molecular beam electric resonance* (MBER) Untersuchungen mit beheizten Quellen und MW-absorptionsspektroskopischen Studien unter Verwendung geheizter Substanzzellen, ist das Spektrum des *PtSi* [CGBS03] das bisher einzige Beispiel für eine FT-MW-Studie, die einer intermetallischen Verbindung nahekommt. Dennoch hat die FT-MW-Spektroskopie in der Kombination mit einer gepulsten LASER-Verdampfung als zeitaufgelöste Methode einen intrinsischen Vorteil: Die gesamte spektrale Information eines Einzelexperiments wird zeitgleich erfasst; Variationen der Quellintensität berühren daher nicht die Linearität eines Spektrums, welches zur Verringerung der Nachweisgrenze aus der Addition mehrerer Einzelexperimente erstellt werden kann.

Die Bereitstellung einer intermetallischen Spezies, zum Beispiel heteronukleare Aggregate von Gruppe-16-Elementen wie Te_nSe_m , in einem Molekularstrahl mittels einer in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten LASER-Verdampfungsquelle und anschließender Überschallexpansion kann durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst werden. Für die Untersuchung wurde eine pulverisierte *TeSe*-Legierung, durch Aufschmelzen eines stöchiometrischen Gemenges von *Te*- und *Se*-Pulvern für 24 Stunden bei 1100K hergestellt, unter Verwendung geringer Mengen eines Acrylklebstoffes zu den Stabproben auf eine Edelstahlseele verpresst. Als Träger der Überschallexpansion wurden Edelgase bei 600kPa eingesetzt. Zur Optimierung und Kontrolle der Produktionsbedingungen kann die in Abschnitt 4.2.1 vorgestellte TOF-Anordnung verwendet werden. Die Größenverteilung und Zusammensetzung hängt, wie in den Abbildungen 5.24 und 5.25 demonstriert [BSG⁺04], neben der zeitlichen Sequenz von Gas-, LASER-, und MW-Puls sowie Gasdruck und LASER-Leistung entscheidend von der Wahl des Trägergases ab.

Die Messung des rotatorischen *TeSe*-Spektrums gelingt, wie in Abbildung 5.26 deutlich wird, mit einem COBRA-Mikrowellenspektrometer, das gemäß Kapitel 3.1.2 für einen Betrieb bis in den unteren Frequenzbereich optimiert ist, ohne signifikanten Empfindlichkeitsverlust bis hinab zu den tieffrequenten Übergängen

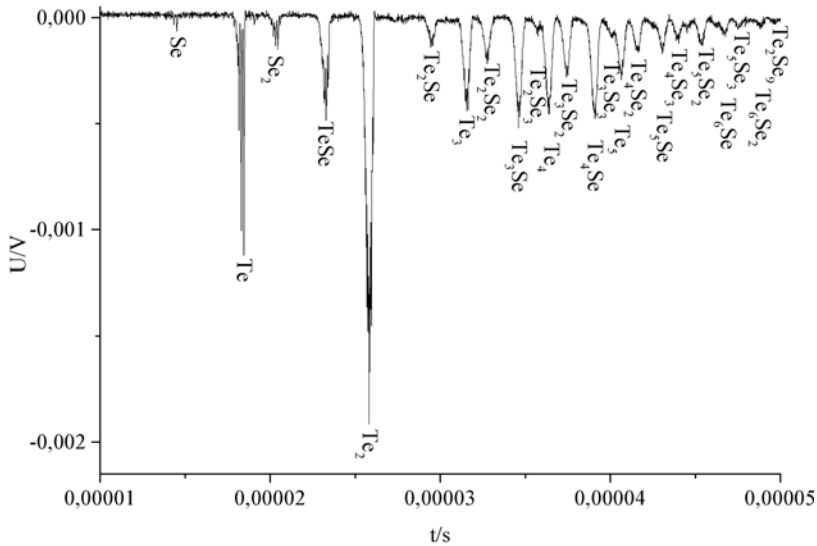


Abbildung 5.24: Flugzeit-Massenspektrum von durch LASER-Verdampfung in einer Ne-Überschall-expansion erzeugten Te_nSe_m -Spezies.

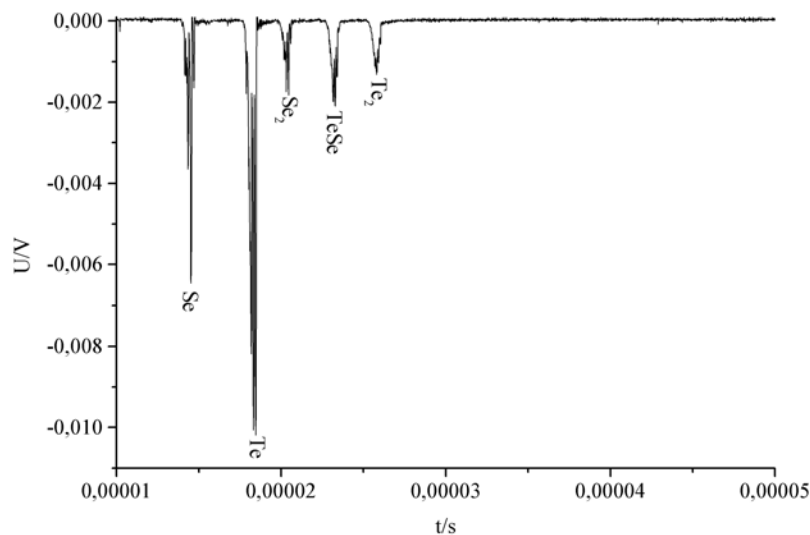


Abbildung 5.25: Flugzeit-Massenspektrum von durch LASER-Verdampfung in einer He-Überschall-expansion erzeugten Te_nSe_m -Spezies.

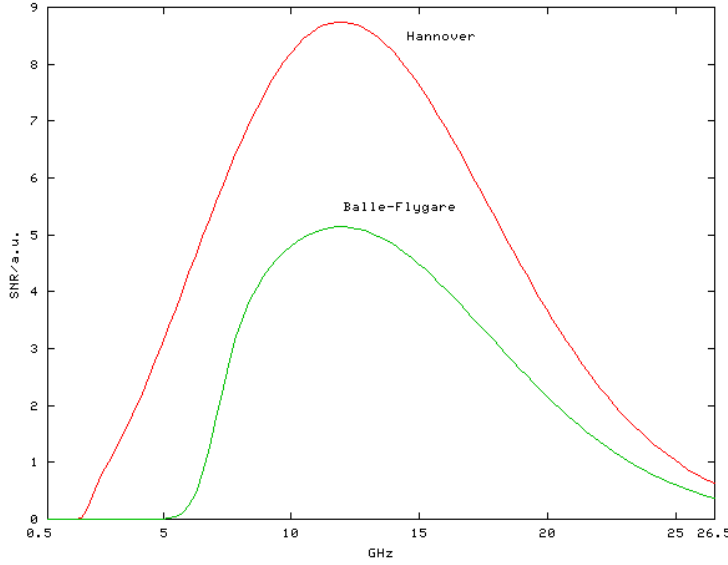


Abbildung 5.26: Hüllkurve der relativen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der Rotationsübergänge von $TeSe$ für die Hannoversche und Balle-Flygare-Geometrie bei einer rotatorischen Strahltemperatur von $1K$.

$$J' \leftarrow J'' = 1 \leftarrow 0.$$

Ein nichtstarres, zweiatomiges Molekül, wie das in Abbildung 5.27 repräsentierte $TeSe$, unterliegt sowohl einer Zentrifugalverzerrung als auch einer Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung, deren Effekte im Spektrum direkt mit einer Potentialfunktion der beiden Atome verknüpft werden können. Am häufigsten verwendet ist das in Abbildung 5.28 skizzierte Morse-Potential [Mor29].

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung unter den Randbedingungen dieses Potentials, welches über Gleichung 5.22 definiert ist, liefert die mit Gleichung 5.23 gegebenen Energieeigenwerte [Pek34]:

$$U(\xi) = D \left\{ (1 - \exp[-a\xi])^2 - 1 \right\}; \xi = \frac{r - r_e}{r_e}, \quad (5.22)$$

$$\begin{aligned} W(v, J) &= h \sum_{m=0} K_m(v) [J(J+1)]^m \\ &= h(G_v + B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + \dots), \\ G_v &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \\ B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \\ D_v &= D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \end{aligned} \quad (5.23)$$

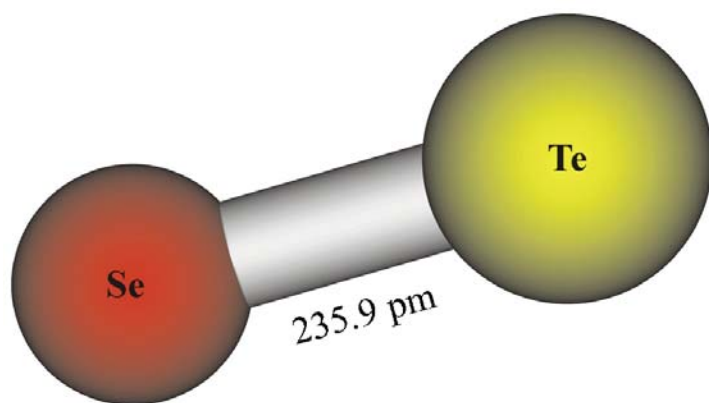


Abbildung 5.27: Gleichgewichtsstruktur von $TeSe$.

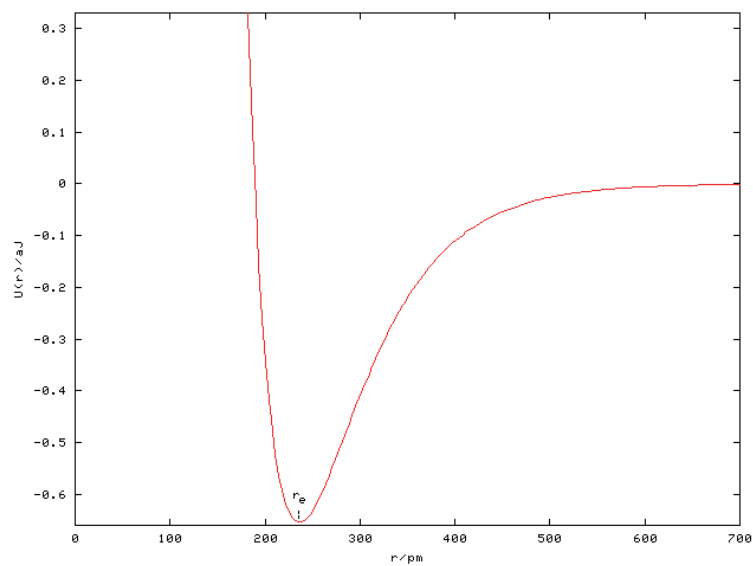


Abbildung 5.28: $TeSe$ -Potentialfunktion entsprechend den Morse-Potential-Koeffizienten aus Tabelle 5.3.

wobei v und J die Schwingungs- beziehungsweise Rotationsquantenzahl angeben. Den spektroskopischen Konstanten, also der Fundamentalschwingungsfrequenz ω_e , der Anharmonizitätskonstanten $\omega_e x_e$, der Rotationskonstanten B_v , den Zentrifugalverzerrungskonstanten D_v, H_v, \dots , den Rotations-Vibrations-Wechselwirkungskonstanten α_e, γ_e etc., kann über die Parameter des Morse-Potentials eine physikalische Bedeutung zugemessen werden. Insbesondere erhält man:

$$D = \frac{h\omega_e^2}{4\omega_e x_e}; a = \sqrt{\frac{\omega_e x_e}{B_e}}; r_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 B_e \mu}}; \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \quad (5.24)$$

Können für ein schwereres Molekül eine Reihe von vibratorisch angeregten Zuständen gemessen werden, ist es vorteilhaft oder auch notwendig, ein verfeinertes Potential zu verwenden. Eine effektive Potentialfunktion eines vibrierenden Rotors wird von Dunham mit Gleichung 5.25 angegeben [Dun32]; die Lösung der Wellengleichung liefert dann die mit Gleichung 5.26 in generalisierter Form für verschiedene Isotopomere (α) gegebenen Energieeigenwerte:

$$U(\xi) = a_0 \xi^2 \left(1 + \sum_{i=1} a_i \xi^i \right) + B_e J(J+1) \left(1 + \sum_{i=1} (i+1)(-\xi)^i \right), \quad (5.25)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2}.$$

$$\begin{aligned} W^{(\alpha)}(v, J) &= h \sum_{m=0} K_m^{(\alpha)}(v) [J(J+1)]^m \\ &= h \sum_{m=0} \sum_{l=0} Y_{l,m}^{(\alpha)} \left(v + \frac{1}{2} \right)^l [J(J+1)]^m, \end{aligned} \quad (5.26)$$

$$Y_{l,m}^{(\alpha)} = \left(Y_{l,m}^{(1)} + T_{l,m}^{(\alpha)} \right) \left(\frac{\mu^{(1)}}{\mu^{(\alpha)}} \right)^{m+\frac{l}{2}}$$

$$T_{l,m}^{(\alpha)} = \frac{m_A^{(\alpha)} - m_A^{(1)}}{m_A^{(\alpha)}} \delta_{l,m}^A + \frac{m_B^{(\alpha)} - m_B^{(1)}}{m_B^{(\alpha)}} \delta_{l,m}^B$$

mit den Potentialkonstanten B_e, a_i und den Dunham-Konstanten $Y_{l,m}$, wobei in den Termen $T_{l,m}$ mit den isotopenabhängigen Parametern $\delta_{l,m}^A, \delta_{l,m}^B$ ein Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung (*Born-Oppenheimer breakdown*, BOB) für die verschiedenen Isotope der beiden Atomsorten A, B mit den Massen m_A beziehungsweise m_B berücksichtigt wird [LeR99]. Im Allgemeinen sind die Beziehungen zwischen den spektroskopischen und den Potentialparametern kompliziert. Für den speziellen Fall eines Morse-Potentials kann jedoch gezeigt werden [Dun32], dass alle $Y_{l,0}$, mit Ausnahme von $Y_{1,0}$ und $Y_{2,0}$, verschwinden. Für den

Fall $B_e \ll \omega_e$, der in aller Regel gilt, können die Dunham-Konstanten mit den gewöhnlichen spektroskopischen Konstanten in Beziehung gesetzt werden:

$$\begin{aligned} 0 &\equiv Y_{0,0}; \omega_e = Y_{1,0}; \omega_e x_e = -Y_{2,0}; \omega_e y_e = Y_{3,0}, \\ B_e &\approx Y_{0,1}; \alpha_e = -Y_{1,1}; \gamma_e = Y_{2,1}; \epsilon_e = Y_{3,1}, \\ D_e &= -Y_{0,2}; \beta_e = -Y_{1,2}, \\ H_e &= Y_{0,3}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Die Koeffizienten $\delta_{l,m}^A, \delta_{l,m}^B$ sind isotopomerenunabhängig; gleichwohl hängen sie von der speziellen Wahl des Referenzisotopomeren (α) = (1) ab. Sowohl die spektroskopischen Konstanten $Y_{l,m}$ wie auch die BOB-Parameter $\delta_{l,m}^A, \delta_{l,m}^B$ können jedoch in die von einem Referenzisotopomeren unabhängige Konstanten $U_{l,m}$ beziehungsweise $\Delta_{l,m}^A, \Delta_{l,m}^B$ der mathematisch äquivalenten, empirischen Gleichung 5.28 überführt werden [REK74]:

$$\begin{aligned} W^{(\alpha)}(v, J) &= h \sum_{m=0} \sum_{l=0} \frac{U_{l,m}}{(\mu^{(\alpha)})^{m+\frac{l}{2}}} \left[1 + \frac{m_e}{m_A^{(\alpha)}} \Delta_{l,m}^A + \frac{m_e}{m_B^{(\alpha)}} \Delta_{l,m}^B \right] \left(v + \frac{1}{2} \right)^l [J(J+1)]^m, \\ \Delta_{l,m}^A &= -\frac{\delta_{l,m}^A m_A^{(1)} (\mu^{(1)})^{m+\frac{l}{2}}}{U_{l,m} m_e}, \\ U_{l,m} &= (\mu^{(1)})^{m+\frac{l}{2}} \left(Y_{l,m}^{(1)} + \delta_{l,m}^A + \delta_{l,m}^B \right), \end{aligned} \quad (5.28)$$

deren Form später theoretisch bestätigt werden konnte [Wat80], wobei m_e die Elektronenmasse angibt. Eine weitere Isotopenabhängigkeit durch Feldeffekte aufgrund effektiver, endlicher Atomradien, wie sie insbesondere für sehr schwere Kerne in Erscheinung tritt [ST82], ist nicht berücksichtigt. Da das Potential über die Konstanten $U_{l,m}$, $m \leq 1$ bereits vollständig bestimmt ist, sind alle Konstanten $U_{l,m}$, $m \geq 2$ abhängige Größen [Wat80]. In der Folge finden sich Beziehungen der Form

$$\begin{aligned} U_{1,0} &= 2\sqrt{-\frac{U_{0,1}^3}{U_{0,2}}}, \\ U_{2,0} &= \frac{6U_{1,2}U_{1,0}^3 + 120U_{1,1}U_{1,0}U_{0,1}^2 - U_{1,1}^2U_{1,0}^2}{192U_{0,1}^3}, \end{aligned} \quad (5.29)$$

die verwendet werden können, die rotationsspektroskopisch nicht direkt zugänglichen Konstanten $\omega_e, \omega_e x_e$ zu bestimmen. Dabei gelten die Beziehungen

$U_{0,1}$ /uMHz	$U_{0,2}$ /u ² MHz	$U_{1,1}$ /u ^{3/2} MHz	$U_{1,2}$ /u ^{5/2} MHz	$U_{2,1}$ /u ² MHz	$U_{3,1}$ /u ^{5/2} MHz	$U_{1,0}$ /u ^{1/2} GHz	$U_{2,0}$ /uGHz
90812.702(65)	-0.6869(12)	-1862.960(84)		-11.56(22)	-0.88(16)	66015(55)	-1103.7(26)
$\Delta_{0,1}^{Te}$ -21.023(86)	$\Delta_{0,2}^{Te}$	$\Delta_{1,1}^{Te}$	$\Delta_{1,2}^{Te}$	$\Delta_{2,1}^{Te}$	$\Delta_{3,1}^{Te}$	$\Delta_{1,0}^{Te}$ -	$\Delta_{2,0}^{Te}$ -
$\Delta_{0,1}^{Se}$ -20.981(39)	$\Delta_{0,2}^{Se}$	$\Delta_{1,1}^{Se}$	$\Delta_{1,2}^{Se}$	$\Delta_{2,1}^{Se}$	$\Delta_{3,1}^{Se}$	$\Delta_{1,0}^{Se}$ -	$\Delta_{2,0}^{Se}$ -

Tabelle 5.2: Isotopomeren-invariante Dunham- und *Born-Oppenheimer breakdown*(BOB)-Parameter des *TeSe*. Typus-A-expandierte Unsicherheiten mit einem Vertrauensfaktor $k = 1$, das heißt 1 Standardabweichung, sind in Klammern angegeben.

5.29 unter Annahme eines Morse-Potentials im Gegensatz zu den korrespondierenden Ausdrücken der $Y_{l,m}$ exakt, da keine zusätzlichen Korrekturterme auftreten [Wat80]. Die isotopomerenunabhängigen Dunham- und BOB-Konstanten der spektroskopischen Analyse von 43 Isotopomeren des *TeSe* in den Schwingungszuständen $v = 0 - 6$ für die Rotationszustände $J = 0 - 7$ sind in Tabelle 5.2 wiedergegeben [BSG⁺04].

Die globale Anpassung an 231 Linien gelingt mit einer Standardabweichung von 1.5kHz . Aus diesen Parametern lassen sich umgekehrt mittels der Beziehungen 5.26 bis 5.28 die spektroskopischen Konstanten aller Isotopomeren bestimmen. Für das Hauptisotopomer $^{130}\text{Te}^{80}\text{Se}$ ergeben sich so $\omega_e = 9.3849(77)\text{THz}$, $\omega_e x_e = 22.306(51)\text{GHz}$, $B_e = 1.83498076(11)\text{GHz}$, $\alpha_e = 5.35282(24)\text{MHz}$, $\gamma_e = -4.723(90)\text{kHz}$, $\epsilon_e = -0.0512(91)\text{kHz}$, $D_e = 0.28060(46)\text{kHz}$ [BSG⁺04], wobei in Klammern Typus-A-expandierte Unsicherheiten [TK94] mit einem Vertrauensfaktor $k = 1$, das heißt eine Standardabweichung, angegeben sind. Die nicht direkt zugänglichen Konstanten $\omega_e, \omega_e x_e$ sind in guter Übereinstimmung mit den Werten des $X_1 0^+$ -Zustandes aus einer Studie der *TeSe*-Infrarotchemilumineszenz von 9.383THz beziehungsweise 21GHz [FSR⁺89]. Schließlich ergeben sich die Parameter des Born-Oppenheimer korrigierten Morse-Potentials anstelle aus Gleichung 5.24 mit den Konstanten $U_{l,m}$ durch [Bun77]:

$$D = \frac{hU_{1,0}^2}{-4U_{2,0}}; a = \sqrt{\frac{-U_{2,0}}{U_{0,1}}}; r_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 U_{0,1}}}. \quad (5.30)$$

Die damit Isotopomeren-invarianten Parameter des *TeSe*-Morse-Potentials sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt [BSG⁺04].

Für Isotopomere mit ungeraden Massenzahlen eines der Atome wird in den hochaufgelösten Spektren zudem eine Aufspaltung der Übergänge beobachtet. Die Feinstruktur wird durch die Spin-Rotations-Kopplung des Kernspins \mathbf{I} dieser

D/aJ	0.6541(26)
a	3.4862(40)
r_e/pm	235.903997(86)

Tabelle 5.3: Isotopomeren-invariante *TeSe*-Morse-Potentialkoeffizienten. Typus-A-expandede Unsicherheiten mit einem Vertrauensfaktor $k = 1$, das heißt 1 Standardabweichung, sind in Klammern angegeben.

Atome mit einer Spinquantenzahl $I = 1/2$ an den Gesamtdrehimpuls ausschließlich Kernspin \mathbf{J} des Systems vermittelt. Diese beruht auf der Wechselwirkung des magnetischen Dipolmomentes des Kerns mit dem durch die Rotation der Ladungsträger um den Schwerpunkt des Moleküls erzeugten magnetischen Feld [GC84c]. Für symmetrische Kreiselmoleküle ergeben sich bei einem koppelnden Kern die Energieniveaus

$$\begin{aligned}\Delta W_{J,K,F} &= \frac{C_{J,K}}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)], \\ C_{J,K} &= C_N + (C_K - C_N) \frac{3K^2}{J(J+1)}\end{aligned}\quad (5.31)$$

mit der Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses ausschließlich Kernspin, seiner Projektionsquantenzahl K auf die Symmetrieachse des Moleküls, der Quantenzahl $F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|$ des Gesamtdrehimpulses einschließlich Kernspin $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$ und den Diagonalelementen C_{gg} des kernmagnetischen Kopplungstensors, welche mit der Zuordnung $g = z$ für die Richtung der Symmetrieachse des Moleküls $C_{xx} = C_{yy} = C_N, C_{zz} = C_K$ gehorchen. Durch einen zweiten schwach koppelnden Kern ergeben sich, wie in Abbildung 5.29 wiedergegeben, mit dem Kopplungsschema $\mathbf{F}_1 = \mathbf{J} + \mathbf{I}_1, \mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{I}_2$ anstelle Gleichung 5.31 weitere Aufspaltungen:

$$\begin{aligned}\Delta W_{J,K,F_1,F} &= \frac{(C_{J,K})_1}{2} [F_1(F_1+1) - I_1(I_1+1) - J(J+1)] \\ &\quad + \frac{C_{F_1}}{2} [F(F+1) - I_2(I_2+1) - F_1(F_1+1)], \\ C_{F_1} &= (C_{J,K})_2 \frac{F_1(F_1+1) - I_1(I_1+1) + J(J+1)}{2F_1(F_1+1)},\end{aligned}\quad (5.32)$$

wobei die Hyperfeinquantenzahlen Werte von $F_1 = J + I_1, J + I_1 - 1, \dots, |J - I_1|, F = F_1 + I_2, F_1 + I_2 - 1, \dots, |F_1 - I_2|$ einnehmen.

Für das lineare Aggregat *TeSe*, das als Spezialfall eines symmetrischen Kreisel mit $K = 0$ behandelt werden kann, wurden die Konstanten $C_I = C_N$ der häufigeren Isotopomeren eines gegebenen Kerns mit Spin-Rotations-Kopplung zu

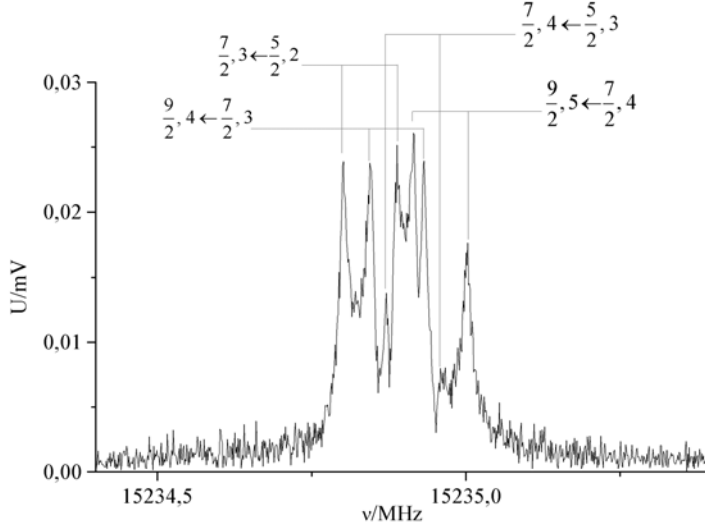


Abbildung 5.29: Hochauflösende Messung des Rotationsübergangs $J' \leftarrow J'' = 4 \leftarrow 3$ von $^{125}\text{Te}^{77}\text{Se}$ mit magnetischer Hyperfeinstruktur $F', F'_1 \leftarrow F'', F''_1$ zweier Kerne.

$C_I(^{123}\text{Te}, ^{123}\text{Te}^{78}\text{Se})/h = 58.55(41)\text{kHz}$, $C_I(^{125}\text{Te}, ^{125}\text{Te}^{80}\text{Se})/h = 69,25(63)\text{kHz}$ und $C_I(^{77}\text{Se}, ^{130}\text{Te}^{77}\text{Se})/h = 45.27(39)\text{kHz}$ bestimmt [BSG⁺04], wobei in Klammern Typus-A-expandierte Unsicherheiten [TK94] mit einem Vertrauensfaktor $k = 1$, das heißt eine Standardabweichung, angegeben sind.

Aus den beobachteten Kopplungskonstanten C_I lässt sich das molekulare magnetische Feld \mathbf{B} am Ort des koppelnden Kerns für die rotatorischen Zustände berechnen:

$$\langle B \rangle = \frac{C_I}{g_N \mu_N} \sqrt{J(J+1)}, \quad (5.33)$$

wobei μ_N das Kernmagneton ist und $g_N = \mu/(I\mu_N)$ den g-Faktor des koppelnden Kerns mit einem magnetischen Dipolmoment μ angibt. Zur Illustration können mittels Gleichung 5.33 die am Te und Se -Atom auftretenden intramolekularen Felder für den Rotationszustand $J = 1$ berechnet werden. Man findet Felder von $B(^{123}\text{Te}, ^{123}\text{Te}^{78}\text{Se}, J = 1) = 7.370(52)\text{T}$, $B(^{125}\text{Te}, ^{125}\text{Te}^{80}\text{Se}, J = 1) = 7.230(66)\text{T}$ sowie $B(^{77}\text{Se}, ^{130}\text{Te}^{77}\text{Se}, J = 1) = 7.848(68)\text{T}$ [BSG⁺04], wobei in Klammern Typus-A-expandierte Unsicherheiten [TK94] mit einem Vertrauensfaktor $k = 1$, das heißt eine Standardabweichung, angegeben sind.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit dient der Untersuchung von Struktur, Bindung und Dynamik größerer Moleküle mit der Methode der Rotationspektroskopie. Im Mittelpunkt dieser Studien stehen Stellvertreter von Verbindungen, die unter ganz unterschiedlichen Aspekten ein physikalisch-chemisches Interesse besitzen.

Die Aufklärung der Struktur langgestreckter Moleküle auf der Basis von Kohlenstoffketten, die eine außergewöhnliche Bedeutung in der Astrochemie und -physik besitzen, stellt die elektronische und mechanische Charakterisierung in den Vordergrund. Bei radikalischen Spezies HC_m solcher Systeme wird beobachtet, wie mit der Kettenlänge die Aufspaltung der beobachteten Λ -Verdopplungskomponenten alterniert. Diese Beobachtung lässt sich mit einem einfachen Valenzstrukturmodell in Verbindung bringen, in dem die elektronische Konfiguration für die Ketten mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen π^3 ist, während mit ungerader Anzahl die Konfiguration π^1 für den Grundzustand resultiert. Die Verzerrung langgestreckter Moleküle wie HC_m und $H(C\equiv C)_{(m-2)/2}CN$ bei der Rotation um ihren Schwerpunkt kann erstaunlich einfach mit der halbklassischen Elastizitätstheorie dünner Stäbe erklärt werden.

Am polyzyklischen Ringsystem Corannulen $C_{20}H_{10}$, ein Fragment der technisch interessanten Buckminsterfullerene, konnte das elektrische Dipolmoment studiert und mit der geometrischen Struktur in Verbindung gesetzt werden. Da die Präsenz solcher Systeme im interstellaren Medium nicht zuletzt aufgrund der Abwesenheit spektraler Daten kontrovers diskutiert wird, kann mit der Zuordnung des Rotationspektrums nunmehr gegebenenfalls der eindeutige radioastronomische Nachweis erfolgen.

Metallorganische Verbindungen wie das Dimethylsilyl-Trimethylstannan, $(CH_3)_3Sn - SiH(CH_3)_2$, und das Trimethylchlorstannan, $(CH_3)_3Sn - Cl$, mit insgesamt fünf beziehungsweise drei rotierenden Methylgruppen, stellen Prototypsysteme für das Studium der Dynamik multidimensionaler interner Tunnelbewegungen mit großer Amplitude in größeren, komplexen Verbindungen dar. Im Falle niedriger Tunnelbarrieren können diese insbesondere bei Molekülen mit biologischer Funktion bedeutsam sein. Die MS-Gruppen G_{486} beziehungsweise G_{162}

liefern mit den qualitativen Aufspaltungsmustern und spinstatistischen Gewichten den Schlüssel für die Zuordnung der dichten, hochauflösenden Spektren dieser Spezies. Beim Trimethylchlorstannan erlaubt die Diskussion der ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Kernquadrupolkopplung eine quantitative Charakterisierung der $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sn}-\text{Cl}$ -Bindung.

Intermetallische Teilchen wie das Te_nSe_m können mittels LASER-Verdampfung im Molekularstrahl nach einer Überschallexpansion in wenigen niederenergetischen Rotationszuständen verschiedener Schwingungszustände präpariert werden. Die präzise Beobachtung der reinen Rotationspektren von 43 Isotopomeren des Interchalkogens TeSe in sieben verschiedenen Schwingungszuständen erlaubt über die Bestimmung der spektroskopischen Konstanten, d.h. Fundamentalschwingungsfrequenz, Anharmonizitätskonstante, Rotationskonstante, Zentrifugalverzerrungskonstante und Rotations-Vibrations-Wechselwirkungskonstanten, hinaus die Charakterisierung der Potentialkurve einschließlich Korrekturterme für die Born-Oppenheimer-Näherung. Kerne mit ungerader Zahl von Nukleonen erlauben über die Spin-Rotations-Kopplung die Bestimmung des internen Magnetfeldes.

Essentiell, um die vorgestellten molekularen oder molekülartigen Systeme überhaupt untersuchen zu können, war die experimentelle und technische Weiterentwicklung der Präparation im Molekularstrahl wie auch der spektroskopischen Methode selbst. Dazu gehören die CATS-Quelle zur LASER-Verdampfung wie auch inkrementelle Verbesserungen in zahlreichen Details des in Hannover realisierten COBRA-FT-MW-Spektrometers. Für die präzise Messung des Dipolmomentes von Corannulen über den Stark-Effekt waren mit der Entwicklung der CAESAR-Anordnung aber auch neue Wege notwendig. Für eine methodisch konsequente Weiterentwicklung des Molekularstrahl-Resonator-MW-Experimentes fehlte bisher auch eine durchgehende quantitative Beschreibung der apparativen wie molekularen Zusammenhänge von Signalform und -intensität, die im Anhang dieser Arbeit bereitgestellt wird. Analytische Entwicklungen, wie sie zur Zeit insbesondere im Hinblick auf chemische Kampfstoffe, die in der Regel ebenfalls größere Moleküle darstellen, verfolgt werden, werden dadurch erst möglich. Daneben wird mit den Grundlagen zu einer besseren Linienformanalyse auch die ohnehin hohe Genauigkeit der Methode noch weiter verbessert. Viele der hier vorgestellten Entwicklungen wurden bereits von anderen Laboratorien übernommen.

Anhang A

Molekularstrahl-Resonator-Experiment

Die Linienform des Strahlungsübergangs zwischen zwei Rotationsniveaus eines molekularen Systems innerhalb eines statischen Gases ist sowohl bei absorptions- wie auch bei kohärenzspektroskopischen Methoden nahezu ausschließlich durch Molekülstöße und Dopplereffekt bestimmt. Zusätzlich trägt bei niedrigem Druck und kleinen Gefäßdimensionen auch der Wandstoß der Moleküle bei. Im zeitaufgelösten Kohärenzexperiment führt die intramolekulare Stoßwechselwirkung zu einem einfach exponentiellen Abfall des Signals, die stationäre Bewegung der Moleküle verursacht einen Abfall mit quadratischem Exponenten. Dies entspricht der Konvolution zum Lorentz- beziehungsweise Gauß-Profil in der Frequenzdomäne, deren Kombination wird häufig als Voigt-Profil bezeichnet. In bestimmten Druck- und Temperaturbereichen kann aufgrund der Stoßwechselwirkung auch eine Verschmälerung der Linie, die so genannte Dicke-Verschmälerung, oder eine Verschiebung der Übergangsfrequenz beobachtet werden.

Wird nicht ein ruhendes, sondern ein strömendes Gas betrachtet, so muss der Beitrag seiner Bewegung durch die räumliche Verteilung des elektromagnetischen Feldes zur Linienform ebenfalls berücksichtigt werden.

Entsprechende Überlegungen zur FT-MW Spektroskopie an statischen Gasen in Wellenleiter [Mä84] und Resonator [CBBF81] sowie an einem Überschallmolekularstrahl senkrecht zur Achse eines Fabry-Pérot-Typus Resonators [CBB⁺81] sind in der Literatur angegeben. Hier wird ein Experiment mit einer zur Fabry-Pérot-Typus Anordnung koaxialen Überschallexpansion umfassend betrachtet. Einige grundlegende Aspekte wurden bereits früher erörtert [Gra93], die vorliegende Diskussion geht darüber hinaus und berücksichtigt die Anwesenheit eines statischen Gashintergrundes im Resonator, die ortsabhängige Teilchendichte der Expansionswolke, die der Detektion tatsächlich zugängliche Leistung des Strahlungsübergangs sowie die Richtungsentartung der quantenmechanischen Systeme. Benutzte mathematische Symbole, Laplace-Transformierte, Koordinatentransformationen, Vektordifferentialoperatoren und spezielle Integrale sind in den

Anhängen B bis F angegeben.

A.1 Optische Bloch-Gleichungen

A.1.1 Dichtematrix-Formulierung

Der Zustand eines Vielteilchensystems kann in der quantenmechanischen Formulierung vorzugsweise durch seine Dichtematrix $\rho(t)$ charakterisiert werden [SSL74]. Diese hat sich in den Kohärenzspektroskopischen Methoden weitgehend gegenüber den früher überwiegend gebräuchlichen Zustandsvektoren $\psi(t)$ durchgesetzt. Ausgangspunkt für die Betrachtung rotatorischer Übergänge in einem Überschallmolekularstrahl ist ein Volumenelement rotierender Moleküle, das sich unbeschleunigt durch ein Strahlungsfeld [Jac75] bewegt. Für die Wellenfunktion ψ des j -ten mit der Strahlung wechselwirkenden Teilchens lautet die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in Dirac-Notation:

$$i\hbar \frac{d}{dt'} |\psi'_j(t')\rangle = \hat{H} |\psi'_j(t')\rangle, \quad (\text{A.1})$$

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_e + \hat{H}_i, \quad (\text{A.2})$$

$$|\psi'_j(t')\rangle = \sum_{n=1}^M [\phi'_{nj}(t') |n\rangle], \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{H}_s |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad (\text{A.4})$$

wobei \hat{H}_s den Operator der stationären Energiezustände, \hat{H}_e den Operator der Strahlungswechselwirkung und \hat{H}_i den Operator der Stoßwechselwirkung bezeichnen. ϕ_n ist der zeitabhängige Koeffizient des n -ten Zustandes. $|n\rangle$ und E_n geben die stationären Eigenfunktionen beziehungsweise stationären Energieeigenwerte der M Zustände an. Gestrichene Größen beziehen sich hierbei auf ein mit dem Molekularstrahl mitbewegtes Koordinatensystem. Die Relativgeschwindigkeit zwischen diesem Koordinatensystem und dem Volumenelement sei Null. Die Darstellung der gesuchten Ensembleeigenschaften beruht, wie noch gezeigt wird, auf Linearkombinationen von Dichtematrixelementen. Die Definition dieser Elemente lautet:

$$\rho'_{mm'}(t') \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\phi'^*_{m'j}(t') \phi'_{mj}(t')], \quad (\text{A.5})$$

wobei N die Anzahl der molekularen Systeme angibt. Um die zeitliche Evolution des gesamten Systems verfolgen zu können, wird die Zeitabhängigkeit der

Dichtematrix betrachtet. Die Elemente der Dichtematrix $\rho_{mm'}(t)$ folgen der zeitlichen Entwicklung der Koeffizienten $\phi_n(t)$. Entsprechend Gleichung A.5 gilt für das j -te Molekül:

$$\frac{d}{dt'} [\rho_{m'j}^*(t') \rho'_{mj}(t')] = \rho_{m'j}^*(t') \frac{d}{dt'} \rho'_{mj}(t') + \frac{d}{dt'} \rho_{m'j}^*(t') \rho'_{mj}(t'). \quad (\text{A.6})$$

Ausgehend von der Schrödinger-Gleichung erhält man die zeitliche Ableitung der Koeffizienten $\phi_n(t)$. Aus den Gleichungen A.1 und A.3 folgt:

$$i\hbar \sum_{n=1}^M \left[\frac{d}{dt'} \phi'_{nj}(t') |n\rangle \right] = \sum_{n=1}^M \left[\phi'_{nj}(t') \hat{H} |n\rangle \right]. \quad (\text{A.7})$$

Durch Multiplikation der Gleichung von links mit $\langle m|$ erhält man:

$$i\hbar \sum_{n=1}^M \left[\frac{d}{dt'} \phi'_{nj}(t') \langle m|n\rangle \right] = \sum_{n=1}^M \left[\phi'_{nj}(t') \langle m|\hat{H}|n\rangle \right]. \quad (\text{A.8})$$

Da die Wellenfunktionen orthonormiert sein sollen, vereinfacht sich der Ausdruck. Mit der Definition der Elemente der Hamilton-Matrix schreibt sich Gleichung A.8:

$$i\hbar \frac{d}{dt'} \phi'_{mj}(t') = \sum_{n=1}^M [\phi'_{nj}(t') H_{mn}], \quad (\text{A.9})$$

$$H_{mn} \equiv \langle m|\hat{H}|n\rangle, \quad (\text{A.10})$$

$$\langle m|n\rangle \equiv \delta_{mn}. \quad (\text{A.11})$$

Die Hamilton-Matrix repräsentiert einen Hermiteschen Operator. Dann gilt entsprechend für die konjugiert komplexen Ausdrücke:

$$-i\hbar \frac{d}{dt'} \phi_{mj}^*(t') = \sum_{n=1}^M [\phi_{nj}^*(t') H_{mn}]. \quad (\text{A.12})$$

Wird nun mit Gleichung A.6 die Summation über alle Moleküle durchgeführt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt'} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\rho_{m'j}^{\prime*}(t') \rho'_{mj}(t')] \right\} &= \sum_{n=1}^M \left\{ H_{mn} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\rho_{m'j}^{\prime*}(t') \rho'_{nj}(t')] \right\} \\
&\quad - \sum_{n=1}^M \left\{ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\rho_{nj}^{\prime*}(t') \rho'_{mj}(t')] H_{nm'} \right\}.
\end{aligned} \tag{A.13}$$

Der Vergleich mit Gleichung A.5 liefert dann den Ausdruck für die Zeitabhängigkeit der gesamten Dichtematrix $\rho(t)$. Die von Neumann-Zeitentwicklungsgleichung lautet:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt'} \rho'(t') &= \sum_{n=1}^M [H_{mn} \rho'_{nm'}(t')] - \sum_{n=1}^M [\rho'_{m'n}(t') H_{nm'}] \\
&= \mathbf{H} \cdot \rho'(t') - \rho'(t') \cdot \mathbf{H} \\
&= [\mathbf{H}, \rho'(t')].
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Die Gegenüberstellung mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung A.1 zeigt, dass nicht nur die Dichtematrix ρ an die Stelle des Zustandsvektors ψ tritt, sondern auch der Kommutator $[\mathbf{H}, \rho'(t')]$ den auf die Wellenfunktion ψ wirkenden Hamilton-Operator \mathbf{H} ersetzt.

A.1.2 Zwei-Niveau-Zeitentwicklungsgleichung

Zur theoretischen Betrachtung der Dipolwechselwirkung eines molekularen Systems mit elektromagnetischer Strahlung soll dieses durch ein Ensemble nicht-entarteter Zwei-Niveau Systeme approximiert werden. Es werden also nur die beiden Rotationsniveaus, zwischen denen der Strahlungsübergang stattfindet, betrachtet; die Besetzung aller anderen Niveaus soll unbeeinflusst bleiben. Zunächst wird auch die Stoßwechselwirkung vernachlässigt. Sie kann später durch phänomenologische Relaxationsterme berücksichtigt werden. Das externe Strahlungsfeld \mathbf{E} im Resonator oszilliert mit der Frequenz ω_e bei einer Phasenlage von θ . Der Hamilton-Operator lautet somit:

$$\hat{H} = \hat{H}_s - \hat{\mu} \cdot \mathbf{E}'(\mathbf{r}', t'), \tag{A.15}$$

$$\mathbf{E}'(\mathbf{r}', t') = \mathbf{E}'_0(\mathbf{r}', t') \cos(\omega_e t' + \theta), \tag{A.16}$$

$$\mathbf{E}'_0(\mathbf{r}', t') = \epsilon'_z(\mathbf{r}', t') \mathbf{e}_z. \tag{A.17}$$

Das externe elektrische Feld wurde als z -polarisierte, stehende Welle angesetzt. Die elektrische Feldamplitude ϵ_z bezeichnet hier die Hüllkurve der noch zu spezifizierenden Schwebung. Mit der entsprechend orientierten raumfesten Komponente des Dipolmomentoperators $\hat{\mu}$ erhält man für die Hamilton-Matrix des Zwei-Niveau Systems:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_s - \mu_z \epsilon'_z(\mathbf{r}', t') \cos(\omega_e t' + \theta), \quad (\text{A.18})$$

$$\mathbf{H}_s \equiv \begin{pmatrix} E_a & 0 \\ 0 & E_b \end{pmatrix}, \quad (\text{A.19})$$

$$\mu_z \equiv \begin{pmatrix} \mu_{aa} & \mu_{ab} \\ \mu_{ba} & \mu_{bb} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.20})$$

Die Dipolmatrix berücksichtigt hier auch Diagonalelemente, welche bei symmetrischen Kreiselmolekülen zusätzlich zu den Außerdiagonalelementen auftreten. Die Verknüpfung mit der von Neumann-Gleichung A.14 ist der Ausgangspunkt für die Entwicklung der Blochgleichungen [Blo46], welche die transienten Phänomene des Molekularstrahl-Resonator-Experimentes beschreiben:

$$i\hbar \frac{d}{dt'} \rho'(\mathbf{r}', t') = [\mathbf{H}_s - \mu_z \epsilon'_z(\mathbf{r}', t') \cos(\omega_e t' + \theta) , \rho'(\mathbf{r}', t')]. \quad (\text{A.21})$$

Die getrichenen Orts- und Zeitangaben beziehen sich auf ein mit dem Molekularstrahl bewegtes Koordinatensystem. Die stehende elektromagnetische Welle im Fabry-Pérot-Typus Resonator sowie die zur Anregung und zur Detektion des molekularen Signals benutzten Mikrowellenantennen sind ortsfest. Da die transiente Antwort des molekularen Systems auf die anregende Mikrowellenstrahlung ihrerseits ein ortsfestes elektromagnetisches Stehwellenfeld erzeugt, soll in der folgenden Betrachtung das bewegte System zugunsten eines raumfesten Systems verlassen werden. Der Übergang erfolgt mit der nichtrelativistischen Gallilei-Transformation [Kuc88]:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{v}t', \quad (\text{A.22})$$

$$t = t', \quad (\text{A.23})$$

$$F'(\mathbf{r}', t') = F(\mathbf{r}, t) = F(\mathbf{r}' + \mathbf{v}t', t') = F'(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, t), \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{d}{dt'} F' = \frac{\partial}{\partial t} F + \mathbf{v} \cdot \nabla F, \quad (\text{A.25})$$

$$\mathbf{v} \equiv \frac{d}{dt} \mathbf{r}, \quad (\text{A.26})$$

\mathbf{v} ist die Relativgeschwindigkeit des bewegten im festen Koordinatensystem. Die Geschwindigkeitsverteilung der Translationsbewegung wird zunächst ebenfalls vernachlässigt. Sie kann später durch die Integration über die normierte Geschwindigkeitsverteilungsfunktion berücksichtigt werden. Der Differentialoperator ∇ ist in Gleichung E.1 definiert. Anstelle von Gleichung A.21 im bewegten Koordinatensystem gilt nun für die zeitliche und örtliche Entwicklung der Dichtematrix im raumfesten System:

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = [\mathbf{H}_s - \mu_z \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta) , \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)]. \quad (\text{A.27})$$

Damit berechnen sich die expliziten Ausdrücke für die Elemente der Dichtematrix eines festgelegten Volumenelements am Ort \mathbf{r} im Fabry-Pérot-Typus Resonator wie folgt:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \rho_{aa} = \frac{i}{\hbar} (\mu_{ab}\rho_{ba} - \mu_{ba}\rho_{ab}) \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta), \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \rho_{ab} &= \frac{i}{\hbar} (E_b - E_a) \rho_{ab} \\ &+ \frac{i}{\hbar} (\mu_{aa} - \mu_{bb}) \rho_{ab} \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta) \\ &+ \frac{i}{\hbar} \mu_{ab} (\rho_{bb} - \rho_{aa}) \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta), \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \rho_{ba} &= \frac{i}{\hbar} (E_a - E_b) \rho_{ba} \\ &+ \frac{i}{\hbar} (\mu_{bb} - \mu_{aa}) \rho_{ba} \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta) \\ &+ \frac{i}{\hbar} \mu_{ba} (\rho_{aa} - \rho_{bb}) \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta), \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \rho_{bb} = \frac{i}{\hbar} (\mu_{ba}\rho_{ab} - \mu_{ab}\rho_{ba}) \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta). \quad (\text{A.31})$$

Diese vier Differentialgleichungen lassen sich erheblich einfacher lösen, wenn sie an die Strahlungswechselwirkung adaptiert werden. Dazu wird die Dichtematrix ρ in ein mit der Frequenz ω_e der anregenden elektromagnetischen Strahlung rotierendes Bezugssystem transformiert. Diese Transformation in den *rotating frame* erzeugt die Dichtematrix ϱ in der *interaction representation* [MSF74]:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{S} \left(t + \frac{\theta}{\omega_e} \right) \right] \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{S} \left(t + \frac{\theta}{\omega_e} \right) \right], \quad (\text{A.32})$$

$$\mathbf{S} \equiv \begin{pmatrix} E_a & 0 \\ 0 & E_a + \hbar\omega_e \end{pmatrix}. \quad (\text{A.33})$$

Diese Transformation berücksichtigt neben der Frequenz ω_e zusätzlich auch die Phase θ der externen Strahlung. Die Gleichungen A.28 bis A.31 gehen in einen neuen Satz von Differentialgleichungen über:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \varrho_{aa} &= \frac{i}{\hbar} \{ \mu_{ab} \varrho_{ba} \exp[-i(\omega_e t + \theta)] - \mu_{ba} \varrho_{ab} \exp[i(\omega_e t + \theta)] \} \\ &\quad \cdot \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta), \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \{ \varrho_{ab} \exp[i(\omega_e t + \theta)] \} &= \frac{i}{\hbar} (E_b - E_a) \varrho_{ab} \exp[i(\omega_e t + \theta)] \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \mu_{ab} (\varrho_{bb} - \varrho_{aa}) \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta) \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} (\mu_{aa} - \mu_{bb}) \varrho_{ab} \exp[i(\omega_e t + \theta)] \\ &\quad \cdot \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta), \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \{ \varrho_{ba} \exp[-i(\omega_e t + \theta)] \} &= \frac{i}{\hbar} (E_a - E_b) \varrho_{ba} \exp[-i(\omega_e t + \theta)] \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \mu_{ba} (\varrho_{aa} - \varrho_{bb}) \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta) \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} (\mu_{bb} - \mu_{aa}) \varrho_{ba} \exp[-i(\omega_e t + \theta)] \\ &\quad \cdot \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta), \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \varrho_{bb} &= \frac{i}{\hbar} \{ \mu_{ba} \varrho_{ab} \exp[i(\omega_e t + \theta)] - \mu_{ab} \varrho_{ba} \exp[-i(\omega_e t + \theta)] \} \\ &\quad \cdot \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta). \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Nach teilweiser Differentiation, Darstellung einiger Kreisfunktionen durch Exponentialterme entsprechend der Euler-Beziehung und Umordnen ergibt sich schließlich für die Elemente der Dichtematrix im rotierenden Bezugssystem:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \varrho_{aa} &= \frac{i}{\hbar} \left(\mu_{ab} \varrho_{ba} \{ 1 + \exp[-2i(\omega_e t + \theta)] \} \right. \\ &\quad \left. - \mu_{ba} \varrho_{ab} \{ 1 + \exp[2i(\omega_e t + \theta)] \} \right) \frac{\epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{2}, \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) \varrho_{ab} &= \frac{i}{\hbar} [(E_b - E_a) - \hbar\omega_e] \varrho_{ab} \\
&+ \frac{i}{\hbar} \mu_{ab} (\varrho_{bb} - \varrho_{aa}) \{1 + \exp[-2i(\omega_e t + \theta)]\} \frac{\epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{2} \\
&+ \frac{i}{\hbar} (\mu_{aa} - \mu_{bb}) \varrho_{ab} \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta),
\end{aligned} \tag{A.39}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) \varrho_{ba} &= \frac{i}{\hbar} [(E_a - E_b) - \hbar\omega_e] \varrho_{ba} \\
&+ \frac{i}{\hbar} \mu_{ba} (\varrho_{aa} - \varrho_{bb}) \{1 + \exp[2i(\omega_e t + \theta)]\} \frac{\epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{2} \\
&+ \frac{i}{\hbar} (\mu_{bb} - \mu_{aa}) \varrho_{ba} \epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta),
\end{aligned} \tag{A.40}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) \varrho_{bb} &= \frac{i}{\hbar} (\mu_{ba} \varrho_{ab} \{1 + \exp[2i(\omega_e t + \theta)]\} \\
&- \mu_{ab} \varrho_{ba} \{1 + \exp[-2i(\omega_e t + \theta)]\}) \frac{\epsilon_z(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{2}.
\end{aligned} \tag{A.41}$$

Die Darstellung der transienten Ensembleeigenschaften einer makroskopischen Observablen des molekularen Systems beruht auf geeigneten Linearkombinationen dieser Differentialgleichungen.

A.1.3 Makroskopische Observable

Das transiente Verhalten eines molekularen Systems wird im Experiment durch Beobachtung einer oder mehrerer makroskopischer Observablen charakterisiert. Der makroskopische mittlere Erwartungswert eines Operators \hat{O} ist direkt von der Dichtematrix abhängig. Der Ensemblemittelwert $\langle \hat{O} \rangle$ des bewegten N-Teilchen Systems berechnet sich mit Gleichung A.3 wie folgt:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O}'(t') \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \hat{O}'(t') \rangle_j \\
&= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \psi'_j(t') | \hat{O}'(t') | \psi'_j(t') \rangle \\
&= \sum_{n=1}^M \sum_{m=1}^M \left\{ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\phi'_{mj}(t') \phi'_{nj}(t')] \langle m | \hat{O} | n \rangle \right\}.
\end{aligned} \tag{A.42}$$

Mit Gleichung A.5 und der Definition der Operatormatrix \mathbf{O} lässt sich der mittlere Erwartungswert als Spur eines Matrixproduktes schreiben. Im raumfeinsten System gilt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rangle &= \sum_{n=1}^M \sum_{m=1}^M [\rho_{nm}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) O_{mn}] \\ &= \text{Tr} [\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cdot \mathbf{O}], \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

$$O_{mn} \equiv \langle m | \hat{O} | n \rangle. \quad (\text{A.44})$$

Mit Gleichung A.32 erhält man die Verknüpfung der auf eine Volumeneinheit bezogenen makroskopischen Observablen O mit den Elementen der Zwei-Niveau Dichtematrix im rotierenden Bezugssystem:

$$\begin{aligned} {}^1O(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= {}^1N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \langle \hat{O}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rangle \\ &= \frac{O_{aa} + O_{bb}}{2} {}^1N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) [\varrho_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \varrho_{bb}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] \\ &\quad + \frac{O_{aa} - O_{bb}}{2} {}^1N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) [\varrho_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - \varrho_{bb}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] \\ &\quad + [O_{ba} \varrho_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + O_{ab} \varrho_{ba}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] {}^1N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cos(\omega_e t + \theta) \\ &\quad + i [O_{ba} \varrho_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - O_{ab} \varrho_{ba}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] {}^1N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \sin(\omega_e t + \theta). \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Entsprechend den hier auftretenden Termen werden reelle, dimensionslose Linearkombinationen der Elemente der Dichtematrix ϱ definiert:

$$s(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \varrho_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \varrho_{bb}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{\Sigma N_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}, \quad (\text{A.46})$$

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \varrho_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - \varrho_{bb}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{\Delta N_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}, \quad (\text{A.47})$$

$$u(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{O_{ba} \varrho_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + O_{ab} \varrho_{ba}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\sqrt{O_{ab} O_{ba}}} = \frac{O_r(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) |O_{ab}|}, \quad (\text{A.48})$$

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = -i \frac{O_{ba} \varrho_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - O_{ab} \varrho_{ba}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\sqrt{O_{ab} O_{ba}}} = \frac{O_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) |O_{ab}|}, \quad (\text{A.49})$$

wobei ΣN_{ab} die Besetzungssumme und ΔN_{ab} die Besetzungsdifferenz der beiden Energieniveaus angeben. O_r und O_i bezeichnen den Real- beziehungsweise Imaginärteil des oszillierenden Observablenanteils. Entsprechend ihrer physikalischen Bedeutung werden die beiden ersten Linearkombinationen als Besetzungsterme, die beiden anderen als Kohärenzterme bezeichnet.

Die transiente Systemantwort des Molekularstrahls im Fabry-Pérot-Typus Resonator ist das vom Molekülensemble erzeugte elektromagnetische Strahlungsfeld.

Dieses ist über die Maxwell-Gleichungen von der elektrischen Polarisation \mathbf{P} , also dem makroskopischen Dipolmoment der Volumenelemente, abhängig. Bei Annahme eines stationären Molekularstrahls, das heißt, jeder Ortskoordinate \mathbf{r} lässt sich zu jedem Zeitpunkt immer dieselbe Geschwindigkeit $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ zuordnen, schreibt sich Gleichung A.45 für den Dipoloperator $\hat{\mu}$ unter Verwendung der Definition von κ :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) &= {}^1N(\mathbf{r}, t) \text{Tr} [\rho(\mathbf{r}, t) \cdot \mu], \\ &= {}^1N(\mathbf{r}, t) \left\{ \frac{\mu_{aa} + \mu_{bb}}{2} s(\mathbf{r}, t) + \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{2} w(\mathbf{r}, t) \right. \\ &\quad \left. + \hbar\kappa [u(\mathbf{r}, t) \cos(\omega_e t + \theta) - v(\mathbf{r}, t) \sin(\omega_e t + \theta)] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.51})$$

$$\kappa^2 \equiv \frac{\mu_{ab}\mu_{ba}}{\hbar^2}. \quad (\text{A.52})$$

A.1.4 Bloch-Vektor

Durch dieselben Linearkombinationen A.46 bis A.49 erhält man aus den Differentialgleichungen A.38 bis A.41 die Bloch-Gleichungen. Mit der Definition der Übergangsfrequenz ω_{ab} zwischen den beiden betrachteten Energieniveaus lauten diese:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) u &= -(\omega_{ab} - \omega_e) v - \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{\hbar} \epsilon_z(\mathbf{r}, t) \cos(\omega_e t + \theta) v \\ &\quad - \kappa \epsilon_z(\mathbf{r}, t) \sin[2(\omega_e t + \theta)] w, \end{aligned} \quad (\text{A.53})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) v &= (\omega_{ab} - \omega_e) u + \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{\hbar} \epsilon_z(\mathbf{r}, t) \cos(\omega_e t + \theta) u \\ &\quad - \kappa \epsilon_z(\mathbf{r}, t) \{1 + \cos[2(\omega_e t + \theta)]\} w, \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) w &= \kappa \epsilon_z(\mathbf{r}, t) \{1 + \cos[2(\omega_e t + \theta)]\} v \\ &\quad + \kappa \epsilon_z(\mathbf{r}, t) \sin[2(\omega_e t + \theta)] u, \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) s = 0, \quad (\text{A.56})$$

$$\omega_{ab} \equiv \frac{E_b - E_a}{\hbar}. \quad (\text{A.57})$$

Die von den anderen entkoppelte vierte Differentialgleichung resultiert aus der Annahme eines isolierten Zwei-Niveau Systems; die Besetzungssumme ΣN_{ab}

der beiden betrachteten Niveaus bleibt notwendigerweise konstant. Die drei gekoppelten Differentialgleichungen beinhalten neben den Termen, die Proportionalitätskonstanten enthalten, auch oszillierende Ausdrücke. Diese Terme tragen lediglich zu einer hochfrequenten Überlagerung der Zeitentwicklung der Dichtematrix bei. Die *rotating wave approximation* berücksichtigt nur die niederfrequenten Hüllkurve der Zeitableitung [SH78]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) u + (\omega_{ab} - \omega_e) v = 0, \quad (\text{A.58})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) v - (\omega_{ab} - \omega_e) u + \kappa \epsilon_z(\mathbf{r}, t) w = 0, \quad (\text{A.59})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) w - \kappa \epsilon_z(\mathbf{r}, t) v = 0, \quad (\text{A.60})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) s = 0. \quad (\text{A.61})$$

Mit der Einführung phänomenologischer Relaxationsterme wird nun die anfangs vernachlässigte Stoßwechselwirkung der Moleküle wieder berücksichtigt [Mä79]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) u + (\omega_{ab} - \omega_e) v + \frac{u}{T_2} = 0, \quad (\text{A.62})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) v - (\omega_{ab} - \omega_e) u + \kappa \epsilon_z(\mathbf{r}, t) w + \frac{v}{T_2} = 0, \quad (\text{A.63})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) w - \kappa \epsilon_z(\mathbf{r}, t) v + \frac{w - w^s}{T_1} = 0, \quad (\text{A.64})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) s + \frac{s - s^*}{T_0} = 0. \quad (\text{A.65})$$

$$w^s \equiv w^0 \frac{s}{s^0} \equiv \frac{\Delta N_{ab}^0}{N} \frac{s}{s^0}, \quad (\text{A.66})$$

$$s^0 \equiv \frac{\Sigma N_{ab}^0}{N}, \quad (\text{A.67})$$

$$s^* \equiv \frac{\Sigma N_{ab}^*}{N}, \quad (\text{A.68})$$

wobei T_2 und T_1 die Relaxationszeit der Kohärenzterme beziehungsweise Besetzungsdifferenz sowie T_0 die Zeitkonstante der Besetzungssumme bezeichnen. ΣN_{ab}^0 und ΔN_{ab}^0 geben die quasistationäre Besetzungssumme beziehungsweise Besetzungsdifferenz der beiden Energieniveaus ohne Strahlungswechselwirkung nach

erfolgter Überschall-expansion an. Diese Besetzungsterme entsprechen nicht notwendigerweise denjenigen eines thermischen Gleichgewichts, da der durch Stoßwechselwirkung während der Expansion des Molekularstrahls vermittelte Energietransfer für die Freiheitsgrade der Translation, Rotation und Vibration unterschiedlich effektiv ist. Weil phasenbeeinflussende Molekülstöße, die zum Verlust der Kohärenz führen, nicht notwendigerweise die Besetzung der Energieniveaus ändern, werden unterschiedliche Relaxationsraten eingeführt. Die Besetzungssumme kann für statische Gase im thermischen Gleichgewicht als stationär angenommen werden [MMH⁺74]. Für den Molekularstrahl jedoch, der nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung steht, darf lediglich Quasistationarität angenommen werden, da die Stoßwechselwirkung mit dem Hintergrundgas in der Expansionskammer zu einer Rückstellung des expansionsvermittelten Populationstranfers zu den Werten des thermischen Gleichgewichts ΣN_{ab}^* und ΔN_{ab}^* bei Umgebungstemperatur führen. Diese Rückkehr wird mit der dritten Zeitkonstante berücksichtigt.

Mit der Definition der Rabi-Kreisfrequenz x [Rab37] und des Resonanzabstandes $\Delta\omega$ lauten die Bloch-Gleichungen im raumfesten Koordinatensystem schließlich:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla + \frac{1}{T_2}\right) u + \Delta\omega v = 0, \quad (\text{A.69})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla + \frac{1}{T_2}\right) v - \Delta\omega u + x(\mathbf{r}, t) w = 0, \quad (\text{A.70})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla + \frac{1}{T_1}\right) w - x(\mathbf{r}, t) v = \frac{w^s}{T_1}, \quad (\text{A.71})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla + \frac{1}{T_0}\right) s = \frac{s^*}{T_0}. \quad (\text{A.72})$$

$$x(\mathbf{r}, t) \equiv \kappa \epsilon_z(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A.73})$$

$$\Delta\omega \equiv \omega_{ab} - \omega_e. \quad (\text{A.74})$$

oder nach Umstellung und Formulierung als Matrixmultiplikation [FBB76]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) \Theta(\mathbf{r}, t) = \mathbf{\Lambda}(\mathbf{r}, t) \cdot \Theta(\mathbf{r}, t) + \Theta^T, \quad (\text{A.75})$$

$$\Theta(\mathbf{r}, t) \equiv \begin{pmatrix} u(\mathbf{r}, t) \\ v(\mathbf{r}, t) \\ w(\mathbf{r}, t) \\ s(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.76})$$

$$\Theta^T \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{w^s}{T_1} \\ \frac{s^*}{T_0} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.77})$$

$$\Lambda(\mathbf{r}, t) \equiv \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2} & -\Delta\omega & 0 & 0 \\ \Delta\omega & -\frac{1}{T_2} & -x(\mathbf{r}, t) & 0 \\ 0 & x(\mathbf{r}, t) & -\frac{1}{T_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{T_0} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.78})$$

Die Blochgleichungen können geometrisch anschaulicher repräsentiert werden. Sie beschreiben die Präzession des Vektors Θ um den Vektor Ω im reellen, dimensionslosen Raum der Linearkombinationen u, v, w ; die quasi-stationäre Linearkombination s wird in der Regel graphisch nicht dargestellt:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \Theta(\mathbf{r}, t) = \Omega(\mathbf{r}, t) \times \Theta(\mathbf{r}, t) - \mathbf{T} \cdot [\Theta(\mathbf{r}, t) - \Theta^0], \quad (\text{A.79})$$

$$\Theta^0 \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ w^s \\ s^* \end{pmatrix}, \quad (\text{A.80})$$

$$\Omega(\mathbf{r}, t) \equiv \begin{pmatrix} x(\mathbf{r}, t) \\ 0 \\ \Delta\omega \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.81})$$

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}, t) \equiv \begin{pmatrix} \frac{1}{T_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{T_0} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.82})$$

Die analytischen Ausdrücke der Zeitentwicklung des Bloch-Vektors Θ erhält man durch Lösung des Differentialgleichungssystems unter den Randbedingungen des FT-MW Experiments.

A.1.5 Richtungsentartung

Die transiente Systemantwort des Molekularstrahls im Fabry-Pérot-Typus Resonator ist das vom Molekülensemble erzeugte elektromagnetische Strahlungsfeld. Dieses ist über die Maxwell-Gleichungen von der elektrischen Polarisierung \mathbf{P} , also

dem makroskopischen Dipolmoment der Volumenelemente, abhängig. Die bisherige Diskussion hat sich auf die Annahme eines isolierten, nichtentarteten Zwei-Niveau Systems beschränkt. Tatsächlich sind die einzelnen rotatorischen Niveaus jedoch $(2J + 1)$ -fach entartet. Erst die Anwesenheit externer, statischer Felder führt zu einer Anisotropie des Raumes. Dementsprechend heben elektrische oder magnetische Felder die Richtungsentartung auf: Es wird der Stark-Effekt beziehungsweise der Zeeman-Effekt beobachtet. Liegt bei Abwesenheit externer Felder Entartung vor, können alle Niveaus zur makroskopischen Observablen beitragen. Zur Berechnung der Polarisation muss daher mit Gleichung A.50 die Summation über alle richtungsentarteten Zustände durchgeführt werden:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t) \sum_{M=-J}^J \sum_{M'=-J}^J \left\{ \frac{\mu_{aa}(M) + \mu_{bb}(M')}{2} s_{MM'}(\mathbf{r}, t) + \frac{\mu_{aa}(M) - \mu_{bb}(M')}{2} w_{MM'}(\mathbf{r}, t) + \hbar \kappa_{MM'} [u_{MM'}(\mathbf{r}, t) \cos(\omega_e t + \theta) - v_{MM'}(\mathbf{r}, t) \sin(\omega_e t + \theta)] \right\}, \quad (\text{A.83})$$

$$\kappa_{MM'}^2 \equiv \frac{\mu_{ab}(MM')\mu_{ba}(M'M)}{\hbar^2}, \quad (\text{A.84})$$

$$\mu_{mn}(MM') \equiv \langle mM | T_z | nM' \rangle. \quad (\text{A.85})$$

Ohne Verlust an Allgemeingültigkeit kann die Quantisierungsachse parallel zur Polarisationsrichtung der elektromagnetischen Strahlung gewählt werden. Es gilt dann:

$$\mathbf{e}_z \parallel \mathbf{E}, \quad (\text{A.86})$$

$$M = M', \quad (\text{A.87})$$

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_z, \quad (\text{A.88})$$

$$\mu_{ab} = \mu_{ab}^*, \quad (\text{A.89})$$

das heißt die Richtungsquantenzahl M bleibt während des Übergangs erhalten. Das zugehörige Übergangsmoment ist über die z -Komponente des im allgemeinen Hermiteschen Dipoloperators μ gegeben. Die Matrixelemente sind für diese Achsenwahl reell.

Für Matrixelemente von sphärischen Tensoroperatoren gilt unter Verwendung des Wigner-Eckard Theorems [Edm60]:

$$\langle mM'|T_Q^K|nM\rangle = (-1)^{J_m-M'} \begin{pmatrix} J_m & K & J_n \\ -M' & Q & M \end{pmatrix} \langle m||T^K||n\rangle. \quad (\text{A.90})$$

Insbesondere gilt mit Gleichung A.87 für die z-Komponente eines Operators:

$$\begin{aligned} \langle mM|T_0^1|nM\rangle &= (-1)^{J_m-M} \begin{pmatrix} J_m & 1 & J_n \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \langle m||T^1||n\rangle \\ &= \langle mM|T_z|nM\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.91})$$

unter Berücksichtigung der Dreiecksrelation für das Wigner'sche 3j-Symbol, welche für die Randbedingung A.87 nur Ausdrücke mit $Q = 0$ zulässt. Der Operator wird in einen geometrischen und physikalischen Anteil zerlegt. Letzterer wird durch das so genannte reduzierte Matrixelement $\langle aM||T^1||bM\rangle$ ausgedrückt. Der Ausdruck für die reduzierten Matrixelemente hängt von der Symmetrie des beobachteten Systems ab. Für die reduzierten Dipolmatrixelemente von linearen und symmetrischen Kreiselmolekülen existieren analytische Ausdrücke [GC84]:

linearer Kreisel:

$$\langle J||\mu^1||J+1\rangle = \mu\sqrt{J+1}, \quad (\text{A.92})$$

$$\langle J, l_L||\mu^1||J, l_U\rangle = \mu\sqrt{\frac{l^2(2J+1)}{J(J+1)}}, \quad (\text{A.93})$$

symmetrischer Kreisel:

$$\langle J, K||\mu^1||J+1, K\rangle = \mu\sqrt{\frac{(J+1)^2 - K^2}{J+1}}, \quad (\text{A.94})$$

$$\langle J, K||\mu^1||J, K\rangle = \mu\sqrt{\frac{K^2(2J+1)}{J(J+1)}}, \quad (\text{A.95})$$

$$\langle J, K, (1)||\mu^1||J, K, (2)\rangle = \mu\sqrt{\frac{K^2(2J+1)}{J(J+1)}}, \quad (\text{A.96})$$

Die Polarisation nach Gleichung A.83 geht demnach durch Verwendung von Gleichung A.91 über in:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = & {}^1N(\mathbf{r}, t) \sum_{M=-J}^J \\
& \left\{ \left[(-1)^{J_a-M} \begin{pmatrix} J_a & 1 & J_a \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \bar{\mu}_{aa} + (-1)^{J_b-M} \begin{pmatrix} J_b & 1 & J_b \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \bar{\mu}_{bb} \right] \frac{s_M(\mathbf{r}, t)}{2} \right. \\
& + \left[(-1)^{J_a-M} \begin{pmatrix} J_a & 1 & J_a \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \bar{\mu}_{aa} - (-1)^{J_b-M} \begin{pmatrix} J_b & 1 & J_b \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \bar{\mu}_{bb} \right] \frac{w_M(\mathbf{r}, t)}{2} \\
& \left. + (-1)^{J_a-M} \begin{pmatrix} J_a & 1 & J_b \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \bar{\mu}_{ab} [u_M(\mathbf{r}, t) \cos(\omega_e t + \theta) - v_M(\mathbf{r}, t) \sin(\omega_e t + \theta)] \right\}, \tag{A.97}
\end{aligned}$$

$$\bar{\mu}_{mn} \equiv \langle m || \mu^1 || n \rangle. \tag{A.98}$$

Die Dichtematrix ρ kann in einer irreduziblen Tensorbasis entwickelt werden. Die erhaltenen, so genannten *state multipoles* $\rho(K, Q)$ lauten [LM75]:

$$\rho_{mn}(K, Q) = \sum_{M=-J}^J \sum_{M'=-J}^J (-1)^{J_m-M'} \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} J_m & K & J_n \\ -M' & Q & M \end{pmatrix} \rho_{mn}(MM'). \tag{A.99}$$

Für die Randbedingung A.87, welche mit Dreiecksrelation für das Wigner'sche 3j-Symbol wiederum nur Ausdrücke mit $Q = 0$ erlaubt, erhält man:

$$\rho_{mn}(K, 0) = \sum_{M=-J}^J (-1)^{J_m-M} \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} J_m & K & J_n \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \rho_{mn}(M). \tag{A.100}$$

Auch die Matrix $\rho(K, 0)$ wird günstigerweise in ein mit der Frequenz ω_e der anregenden elektromagnetischen Strahlung rotierendes Bezugssystem transformiert. Diese Transformation in den *rotating frame* gemäß den Gleichungen A.32 und A.33 erzeugt hier die Matrix $\varrho(K, 0)$ in der *interaction representation*

$$\varrho_{aa}^K = \rho_{aa}^K \tag{A.101}$$

$$\varrho_{bb}^K = \rho_{bb}^K \tag{A.102}$$

$$\varrho_{ab}^K = (-1)^{J_a-J_b} \rho_{ab}^K \exp[-i(\omega_e t + \theta)] \tag{A.103}$$

$$\varrho_{ba}^K = \rho_{ba}^K \exp[i(\omega_e t + \theta)] \tag{A.104}$$

$$\rho_{ab}^{K*} = (-1)^{J_a-J_b} \rho_{ab}^K \tag{A.105}$$

$$\rho_{ab}^K \equiv \rho_{ab}(K, 0) \quad (\text{A.106})$$

In Analogie zu den Linearkombinationen des Feynman-Vernon-Hellworth Raums u, v, w, s aus den Elementen der Dichtematrix $\rho(MM')$ gemäß den Gleichungen A.46 bis A.49 lassen sich auch über die Elemente der Matrix $\rho(K, 0)$ reelle, dimensionslose Linearkombinationen definieren:

$$s^K = \varrho_{aa}^K + \varrho_{bb}^K \quad (\text{A.107})$$

$$w^K = \varrho_{aa}^K - \varrho_{bb}^K \quad (\text{A.108})$$

$$u^K = \varrho_{ab}^K + \varrho_{ba}^K \quad (\text{A.109})$$

$$v^K = -i(\varrho_{ab}^K - \varrho_{ba}^K) \quad (\text{A.110})$$

Der Vergleich dieser Linearkombinationen mit dem Ausdruck A.97 für die Polarisation liefert:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{{}^1N(\mathbf{r}, t)}{\sqrt{3}} \left\{ \frac{\bar{\mu}_{aa} + \bar{\mu}_{bb}}{2} s^1(\mathbf{r}, t) + \frac{\bar{\mu}_{aa} - \bar{\mu}_{bb}}{2} w^1(\mathbf{r}, t) + \bar{\mu}_{ab} [u^1(\mathbf{r}, t) \cos(\omega_e t + \theta) - v^1(\mathbf{r}, t) \sin(\omega_e t + \theta)] \right\}. \quad (\text{A.111})$$

Mit der Annahme einer Gleichbesetzung von solchen Niveaus, die sich lediglich im Vorzeichen der Richtungsquantenzahl unterscheiden, und der Eigenschaft des Wigner'schen 3j-Symbols gilt außerdem:

$$s_M(\mathbf{r}, t) = s_{-M}(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A.112})$$

$$w_M(\mathbf{r}, t) = w_{-M}(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A.113})$$

$$\begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ M & 0 & -M \end{pmatrix}. \quad (\text{A.114})$$

Somit verschwinden die mit den Besetzungstermen assoziierten Beiträge zur Polarisation und Gleichung A.111 reduziert sich zu:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{{}^1N(\mathbf{r}, t) \bar{\mu}_{ab}}{\sqrt{3}} [u^1(\mathbf{r}, t) \cos(\omega_e t + \theta) - v^1(\mathbf{r}, t) \sin(\omega_e t + \theta)]. \quad (\text{A.115})$$

Gemäß der mit Gleichung A.100 gegebenen Entwicklung lassen sich auch die Bloch-Gleichungen A.58 bis A.61 umschreiben. Unter Anwendung von

$$\rho_{mn}(1, 0) = \sum_{M=-J}^J (-1)^{J_m-M} \sqrt{3} \begin{pmatrix} J_m & 1 & J_n \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix} \rho_{mn}(M), \quad (\text{A.116})$$

$$\rho_{mm}(0, 0) = \sum_{M=-J}^J (-1)^{J_m-M} \begin{pmatrix} J_m & K & J_m \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix} \rho_{mm}(M) \quad (\text{A.117})$$

auf die Gleichungen A.58 und A.59 beziehungsweise A.60 und A.61 und Berücksichtigung der Gleichung A.91 und A.98 sowie

$$\begin{pmatrix} J & 0 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} (-1)^{J-M} \quad (\text{A.118})$$

und Division aller Gleichungen mit $\sqrt{2J_a+1}$ erhält man mit der Definition der mittleren Größen \bar{s} und \bar{w} :

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \frac{u^1}{\sqrt{2J+1}} + (\omega_{ab} - \omega_e) \frac{v^1}{\sqrt{2J+1}}, \quad (\text{A.119})$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \frac{v^1}{\sqrt{2J+1}} - (\omega_{ab} - \omega_e) \frac{u^1}{\sqrt{2J+1}} + \frac{\bar{\mu}_{ab} \epsilon_z(\mathbf{r}, t)}{\hbar} \sqrt{\frac{3}{2J_a+1}} \sum_{M=-J}^J \begin{pmatrix} J_a & 1 & J_b \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix}^2 w_M, \quad (\text{A.120})$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{w} - \frac{\bar{\mu}_{ab} \epsilon_z(\mathbf{r}, t)}{\hbar} \sqrt{\frac{1}{3(2J_a+1)}} \frac{v^1}{\sqrt{2J+1}}, \quad (\text{A.121})$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{s}, \quad (\text{A.122})$$

$$\bar{s} \equiv \frac{1}{2J_a+1} \sum_{M=-J}^J s_M, \quad (\text{A.123})$$

$$\bar{w} \equiv \frac{1}{2J_a+1} \sum_{M=-J}^J w_M. \quad (\text{A.124})$$

Vereinfachend kann angenommen werden, dass die individuelle Besetzungsdifferenz der einzelnen richtungsentarteten Niveaus näherungsweise dem Mittelwert entspricht. Mit dieser Annahme und der Summe über alle M des Wigner'schen 3j-Symbols:

$$w_M \approx \bar{w}, \quad (\text{A.125})$$

$$\sum_{M=-J}^J \begin{pmatrix} J_a & 1 & J_b \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3} \quad (\text{A.126})$$

erhält man mit der Definition der Größen \bar{u} und \bar{v} :

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{u} + (\omega_{ab} - \omega_e) \bar{v}, \quad (\text{A.127})$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{v} - (\omega_{ab} - \omega_e) \bar{u} + \frac{\bar{\mu}_{ab} \epsilon_z(\mathbf{r}, t)}{\hbar} \sqrt{\frac{1}{3(2J_a + 1)}} \bar{w}, \quad (\text{A.128})$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{w} - \frac{\bar{\mu}_{ab} \epsilon_z(\mathbf{r}, t)}{\hbar} \sqrt{\frac{1}{3(2J_a + 1)}} \bar{v} \quad (\text{A.129})$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{s}, \quad (\text{A.130})$$

$$\bar{u} \equiv \frac{1}{2J_a + 1} u^1, \quad (\text{A.131})$$

$$\bar{v} \equiv \frac{1}{2J_a + 1} v^1. \quad (\text{A.132})$$

Die bisher hier vernachlässigte Stoßwechselwirkung kann schließlich durch phänomenologische Relaxationsterme berücksichtigt werden:

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{u} + (\omega_{ab} - \omega_e) \bar{v} + \frac{\bar{u}}{T_2}, \quad (\text{A.133})$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{v} - (\omega_{ab} - \omega_e) \bar{u} + \bar{\kappa} \epsilon_z(\mathbf{r}, t) \bar{w} + \frac{\bar{v}}{T_2}, \quad (\text{A.134})$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{w} - \bar{\kappa} \epsilon_z(\mathbf{r}, t) \bar{v} + \frac{\bar{w} - \bar{w}^s}{T_1} \quad (\text{A.135})$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \bar{s} + \frac{\bar{s} - \bar{s}^*}{T_0}, \quad (\text{A.136})$$

$$\bar{\kappa} \equiv \frac{\bar{\mu}_{ab}}{\hbar \sqrt{3(2J_a + 1)}} \quad (\text{A.137})$$

$$\bar{w}^s \equiv \bar{w}^0 \frac{\bar{s}}{\bar{s}^0} \equiv \frac{1}{2J_a + 1} \sum_{M=-J}^J \frac{\Delta N_{ab}^0(M)}{N} \frac{\bar{s}}{\bar{s}^0}, \quad (\text{A.138})$$

$$\bar{s}^0 \equiv \frac{1}{2J_a + 1} \sum_{M=-J}^J \frac{\Sigma N_{ab}^0(M)}{N}, \quad (\text{A.139})$$

$$\bar{s}^* \equiv \frac{1}{2J_a + 1} \sum_{M=-J}^J \frac{\Sigma N_{ab}^*(M)}{N}. \quad (\text{A.140})$$

Unter Verwendung der hier mit den Gleichungen A.131, A.132 und A.137 eingeführten Größen erhält man schließlich aus Gleichung A.115 für die Polarisation eines richtungsentarteten Ensembles:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \hbar^{-1} N(\mathbf{r}, t) (2J + 1) \bar{\kappa} [\bar{u}(\mathbf{r}, t) \cos(\omega_e t + \theta) - \bar{v}(\mathbf{r}, t) \sin(\omega_e t + \theta)]. \quad (\text{A.141})$$

A.2 Lösungen der Bloch-Gleichungen

A.2.1 Kurze Pulsstörungen

Die Lösung des gekoppelten Differentialgleichungssystems erfolgt entsprechend den experimentellen Randbedingungen der FT-MW Resonator-Molekularstrahl Spektroskopie. Nachdem der Molekularstrahl in einem evakuierten Fabry-Pérot-Typus Resonator expandiert ist, wird er einem energiereichen Strahlungspuls ausgesetzt. Anschließend erfolgt bei Abwesenheit eines externen Strahlungsfeldes die Beobachtung der makroskopischen Pulsantwort des molekularen Systems. Ausschlaggebend für die gesamte mikroskopische Zeitentwicklung der Kohärenzterme u , v und der Besetzungsterme w , s , welche die Pulsantwort entsprechend Gleichung A.50 beschreiben, sind die Anregungsbedingungen zu Beginn des Experiments. Die Mikrowellenpulse zur Anregung des molekularen Ensembles erfüllen die folgenden Nebenbedingungen:

1. Der Polarisationspuls ist ein steilflankiger Strahlungspuls der Länge τ_P , so dass er mit einer Rechteckschaltfunktion S_e beschrieben werden kann:

$$\epsilon_z(\mathbf{r}, t) = \epsilon_z(\mathbf{r}) S_e(t), \quad (\text{A.142})$$

$$S_e = 1, \quad t \geq 0 \wedge t \leq \tau_P, \quad (\text{A.143})$$

$$S_e = 0, \quad t < 0 \vee t > \tau_P. \quad (\text{A.144})$$

2. Der Strahlungspuls ist so kurz, dass die Ortsänderung der Moleküle während der Anregung klein ist im Vergleich zur Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung; mit der Lichtgeschwindigkeit c gilt dann:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) \tau_P \ll \frac{2\pi c}{\omega_e}. \quad (\text{A.145})$$

3. Der Polarisationspuls ist kurz gegen die Relaxationszeiten des molekularen Ensembles:

$$\tau_P \ll T_0, T_1, T_2. \quad (\text{A.146})$$

4. Die Polarisationsbedingungen sind effektiv gegenüber der Relaxation des molekularen Systems:

$$x(\mathbf{r}) \gg \frac{1}{T_0}, \frac{1}{T_1}, \frac{1}{T_2}. \quad (\text{A.147})$$

Mit dem Ansatz A.142 bis A.144 unter Berücksichtigung der Bedingung A.145 ist die Rabi-Frequenz x nach Gleichung A.73 für ein gegebenes Volumenelement des Molekularstrahls innerhalb der beiden Fallunterscheidungen, Präparationsphase und Evolutionsphase, keine Funktion der Zeit. Die Lösung der Bloch-Gleichungen erfolgt im bewegten Koordinatensystem. Ausgangspunkt der folgenden Berechnungen ist damit, nach der Koordinatentransformation der Gleichungen A.69 bis A.72 gemäß Gleichung A.25, das als Matrixmultiplikation formulierte Differentialgleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} \frac{d}{dt'} + \frac{1}{T_2} & \Delta\omega & 0 & 0 \\ -\Delta\omega & \frac{d}{dt'} + \frac{1}{T_2} & x'(\mathbf{r}') & 0 \\ 0 & -x'(\mathbf{r}') & \frac{d}{dt'} + \frac{1}{T_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{d}{dt'} + \frac{1}{T_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u'(\mathbf{r}', t') \\ v'(\mathbf{r}', t') \\ w'(\mathbf{r}', t') \\ s'(\mathbf{r}', t') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{w^s}{T_1} \\ \frac{s^s}{T_0} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.148})$$

Zur Lösung des Differentialgleichungssystems erster Ordnung gelangt man durch Laplace-Transformation C.1, welche zu einem linearen Gleichungssystem führt. Die verwendeten Transformationspaare sind im Anhang C zusammengestellt. Mit partieller Integration lautet die Laplace-Transformierte von Gleichung A.148:

$$\begin{pmatrix} p' + \frac{1}{T_2} & \Delta\omega & 0 & 0 \\ -\Delta\omega & p' + \frac{1}{T_2} & x'(\mathbf{r}') & 0 \\ 0 & -x'(\mathbf{r}') & p' + \frac{1}{T_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p' + \frac{1}{T_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{u}'(\mathbf{r}', p') \\ \underline{v}'(\mathbf{r}', p') \\ \underline{w}'(\mathbf{r}', p') \\ \underline{s}'(\mathbf{r}', p') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u'(\mathbf{r}', 0) \\ v'(\mathbf{r}', 0) \\ [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] + \frac{w^s}{p'} \left(p' + \frac{1}{T_1}\right) \\ [s'(\mathbf{r}', 0) - s^*] + \frac{s^*}{p'} \left(p' + \frac{1}{T_0}\right) \end{pmatrix}. \quad (\text{A.149})$$

Zum Auffinden der Lösungen des linearen Gleichungssystems der Laplace-Transformierten erhält man demnach:

$$\begin{aligned} \Delta'(\mathbf{r}', p') \underline{u}'(\mathbf{r}', p') &= \left(p' + \frac{1}{T_1} \right) \left[u'(\mathbf{r}', 0) \left(p' + \frac{1}{T_2} \right) + \Delta\omega x'(\mathbf{r}') \frac{w^s}{p'} - v'(\mathbf{r}', 0) \Delta\omega \right] \\ &\quad + \Delta\omega x'(\mathbf{r}') [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] + x'^2(\mathbf{r}') u'(\mathbf{r}', 0), \end{aligned} \quad (\text{A.150})$$

$$\begin{aligned} \Delta'(\mathbf{r}', p') \underline{v}'(\mathbf{r}', p') &= \left(p' + \frac{1}{T_1} \right) \left[v'(\mathbf{r}', 0) \left(p' + \frac{1}{T_2} \right) - x'(\mathbf{r}') \frac{w^s}{p'} \left(p' + \frac{1}{T_2} \right) + u'(\mathbf{r}', 0) \Delta\omega \right] \\ &\quad - [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] x'(\mathbf{r}') \left(p' + \frac{1}{T_2} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.151})$$

$$\begin{aligned} \Delta'(\mathbf{r}', p') \underline{w}'(\mathbf{r}', p') &= \left(p' + \frac{1}{T_1} \right) \left[\frac{w^s}{p'} \left(p' + \frac{1}{T_2} \right)^2 + \Delta\omega^2 \frac{w^s}{p'} \right] \\ &\quad + [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] \left(p' + \frac{1}{T_2} \right)^2 + u'(\mathbf{r}', 0) \Delta\omega x'(\mathbf{r}') \quad (\text{A.152}) \\ &\quad + x'(\mathbf{r}') v'(\mathbf{r}', 0) \left(p' + \frac{1}{T_2} \right) + [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] \Delta\omega^2, \end{aligned}$$

$$\Delta'(\mathbf{r}', p') = \left(p' + \frac{1}{T_2} \right)^2 \left(p' + \frac{1}{T_1} \right) + x'^2(\mathbf{r}') \left(p' + \frac{1}{T_2} \right) + \Delta\omega^2 \left(p' + \frac{1}{T_1} \right), \quad (\text{A.153})$$

$$\Delta'_*(\mathbf{r}', p') \underline{s}'(\mathbf{r}', p') = \left(p' + \frac{1}{T_0} \right) \left[\frac{s^*}{p'} \right] + [s'(\mathbf{r}', 0) - s^*], \quad (\text{A.154})$$

$$\Delta'_*(\mathbf{r}', p') = \left(p' + \frac{1}{T_0} \right). \quad (\text{A.155})$$

Mit der Beschränkung A.146 auf kurze Pulse ist die Relaxation während der Präparationsphase für alle Größen gering. Somit kann für diejenigen Summanden, die nur in der kurzen Präparationsphase auftreten, in der anschließenden längeren Evolutionsphase mit $x = 0$ jedoch verschwinden, vereinfachend $\left(p' + \frac{1}{T_k} \right) / \left(p' + \frac{1}{T_l} \right) \approx 1$ verwendet werden. Durch Anbringen entsprechender Vereinfachungen werden die Gleichungen A.150 bis A.155 ersetzt durch:

$$\begin{aligned} \Delta'(\mathbf{r}', p') \underline{u}'(\mathbf{r}', p') &= \left(p' + \frac{1}{T_1} \right) \left\{ \frac{u'(\mathbf{r}', 0)}{p' + \frac{1}{T_2}} \left(p' + \frac{1}{T_2} \right)^2 + \Delta\omega x'(\mathbf{r}') \frac{w^s}{p'} \right. \\ &\quad \left. - v'(\mathbf{r}', 0) \Delta\omega + \Delta\omega x'(\mathbf{r}') \frac{w'(\mathbf{r}', 0) - w^s}{p' + \frac{1}{T_2}} + \frac{u'(\mathbf{r}', 0)}{p' + \frac{1}{T_2}} x'^2(\mathbf{r}') \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.156})$$

$$\begin{aligned} \Delta'(\mathbf{r}', p') \underline{v}'(\mathbf{r}', p') &= \left(p' + \frac{1}{T_1} \right) \left\{ v'(\mathbf{r}', 0) \left(p' + \frac{1}{T_2} \right) - x'(\mathbf{r}') \frac{w^s}{p'} \left(p' + \frac{1}{T_2} \right) \right. \\ &\quad \left. + u'(\mathbf{r}', 0) \Delta\omega - [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] x'(\mathbf{r}') \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.157})$$

$$\begin{aligned} \Delta'(\mathbf{r}', p') \underline{w}'(\mathbf{r}', p') &= \left(p' + \frac{1}{T_1} \right) \left\{ \frac{w^s}{p'} \left(p' + \frac{1}{T_2} \right)^2 + \Delta\omega^2 \frac{w^s}{p'} \right. \\ &\quad \left. + \frac{w'(\mathbf{r}', 0) - w^s}{p' + \frac{1}{T_1}} \left(p' + \frac{1}{T_2} \right)^2 + \frac{u'(\mathbf{r}', 0)}{p' + \frac{1}{T_2}} \Delta\omega x'(\mathbf{r}') \right. \\ &\quad \left. + x'(\mathbf{r}') v'(\mathbf{r}', 0) + \frac{w'(\mathbf{r}', 0) - w^s}{p' + \frac{1}{T_1}} \Delta\omega^2 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.158})$$

$$\Delta'(\mathbf{r}', p') = \left(p' + \frac{1}{T_1} \right) \left[\left(p' + \frac{1}{T_2} \right)^2 + x'^2(\mathbf{r}') + \Delta\omega^2 \right], \quad (\text{A.159})$$

$$\Delta'_*(\mathbf{r}', p') \underline{s}'(\mathbf{r}', p') = \left(p' + \frac{1}{T_0} \right) \left\{ \frac{s^*}{p'} + \frac{s'(\mathbf{r}', 0) - s^*}{p' + \frac{1}{T_0}} \right\}, \quad (\text{A.160})$$

$$\Delta'_*(\mathbf{r}', p') = \left(p' + \frac{1}{T_0} \right). \quad (\text{A.161})$$

Die approximierten Lösungen der Laplace-Transformierten sind also gegeben durch:

$$\begin{aligned} \underline{u}'(\mathbf{r}', p') &= \frac{1}{\Gamma'(\mathbf{r}', p')} \left\{ \frac{u'(\mathbf{r}', 0)}{p' + \frac{1}{T_2}} [\Gamma'(\mathbf{r}', p') - \Delta\omega^2(\mathbf{r}')] - v'(\mathbf{r}', 0) \Delta\omega \right. \\ &\quad \left. + \frac{w^s}{p'} \Delta\omega x'(\mathbf{r}') + \frac{w'(\mathbf{r}', 0) - w^s}{p' + \frac{1}{T_2}} \Delta\omega x'(\mathbf{r}') \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.162})$$

$$\begin{aligned} \underline{v}'(\mathbf{r}', p') &= \frac{1}{\Gamma'(\mathbf{r}', p')} \left\{ u'(\mathbf{r}', 0) \Delta\omega + v'(\mathbf{r}', 0) \left(p' + \frac{1}{T_2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{w^s}{p'} x'(\mathbf{r}') \left(p' + \frac{1}{T_2} \right) - [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] x'(\mathbf{r}') \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.163})$$

$$\underline{w}'(\mathbf{r}', p') = \frac{1}{\Gamma'(\mathbf{r}', p')} \left\{ \frac{u'(\mathbf{r}', 0)}{p' + \frac{1}{T_2}} \Delta\omega x'(\mathbf{r}') + v'(\mathbf{r}', 0)x'(\mathbf{r}') \right. \\ \left. + \frac{w^s}{p'} [\Gamma'(\mathbf{r}', p') - x'^2(\mathbf{r}')] + \frac{w'(\mathbf{r}', 0) - w^s}{p' + \frac{1}{T_1}} [\Gamma'(\mathbf{r}', p') - x'^2(\mathbf{r}')] \right\}, \quad (\text{A.164})$$

$$\Gamma'(\mathbf{r}', p') = \left(p' + \frac{1}{T_2} \right)^2 + x'^2(\mathbf{r}') + \Delta\omega^2, \quad (\text{A.165})$$

$$\underline{s}'(\mathbf{r}', p') = s^* \left[\frac{1}{p'} - \frac{1}{p' + \frac{1}{T_0}} \right] + s^0 \frac{1}{p' + \frac{1}{T_0}} + [s'(\mathbf{r}', 0) - s^0] \frac{1}{p' + \frac{1}{T_0}}. \quad (\text{A.166})$$

Die Rücktransformation dieser Lösungen mit den in Anhang C gegebenen Ausdrücken liefert mit der nachfolgend angegebenen Definition von Ω :

$$u'(\mathbf{r}', t') = u'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \left\{ 1 - \frac{\Delta\omega^2}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \{1 - \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t']\} \right\} \right\} \\ - v'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \frac{\Delta\omega}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \\ + w^s \left\{ \frac{\Delta\omega x'(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}') + \frac{1}{T_2^2}} \right. \\ \left. \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \left\{ \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t'] + \frac{\frac{1}{T_2}}{\Omega'(\mathbf{r}')} \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \right\} \right\} \\ + [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] \left\{ \frac{\Delta\omega x'(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \{1 - \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t']\} \right\}, \quad (\text{A.167})$$

$$v'(\mathbf{r}', t') = u'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \frac{\Delta\omega}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \\ + v'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \\ - w^s \left\{ \frac{x'(\mathbf{r}')}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] + \frac{x'(\mathbf{r}') \frac{1}{T_2}}{\Omega'^2(\mathbf{r}') + \frac{1}{T_2^2}} \right. \\ \left. \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \left\{ \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t'] + \frac{\frac{1}{T_2}}{\Omega'(\mathbf{r}')} \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \right\} \right\} \\ - [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] \left\{ \frac{x'(\mathbf{r}')}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\}, \quad (\text{A.168})$$

$$\begin{aligned}
w'(\mathbf{r}', t') = & u'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \frac{\Delta\omega x'(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \{1 - \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t']\} \right\} \\
& + v'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \frac{x'(\mathbf{r}')}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \\
& + w^s \left\{ 1 - \frac{x'^2(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}') + \frac{1}{T_2^2}} \right. \\
& \cdot \left. \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \left\{ \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t'] + \frac{\frac{1}{T_2}}{\Omega'(\mathbf{r}')} \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \right\} \right\} \\
& + [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] \left\{ \exp \left[-\frac{t'}{T_1} \right] - \frac{x'^2(\mathbf{r}')}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^2 + \Omega'^2(\mathbf{r}')} \right. \\
& \left. \left\{ \exp \left[-\frac{t'}{T_1} \right] - \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \left\{ \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t'] + \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}{\Omega'(\mathbf{r}')} \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \right\} \right\}, \tag{A.169}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
s'(\mathbf{r}', t') = & s^* \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t'}{T_0} \right] \right\} \\
& + s^0 \exp \left[-\frac{t'}{T_0} \right] \tag{A.170} \\
& + [s'(\mathbf{r}', 0) - s^0] \exp \left[-\frac{t'}{T_0} \right],
\end{aligned}$$

$$\Omega'^2(\mathbf{r}') \equiv x'^2(\mathbf{r}') + \Delta\omega^2. \tag{A.171}$$

Mit der Festlegung A.147 auf effiziente Polarisationsbedingungen können diejenigen Summanden, die mit $1/T_k\Omega$ gegen 1 skalieren, vernachlässigt werden. Man erhält schließlich die vereinfachten allgemeinen Ausdrücke für die Zeitentwicklung der Kohärenzen u und v sowie der Besetzungsdifferenz w :

$$\begin{aligned}
u'(\mathbf{r}', t') = & u'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \left\{ 1 - \frac{\Delta\omega^2}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \{1 - \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t']\} \right\} \right\} \\
& - v'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \frac{\Delta\omega}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \\
& + w^s \left\{ \frac{\Delta\omega x'(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \right\} \\
& + [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] \left\{ \frac{\Delta\omega x'(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \{1 - \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t']\} \right\}, \tag{A.172}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
v'(\mathbf{r}', t') = & u'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \frac{\Delta\omega}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp\left[-\frac{t'}{T_2}\right] \sin[\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \\
& + v'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \exp\left[-\frac{t'}{T_2}\right] \cos[\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \\
& - w^s \left\{ \frac{x'(\mathbf{r}')}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp\left[-\frac{t'}{T_2}\right] \sin[\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \\
& - [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] \left\{ \frac{x'(\mathbf{r}')}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp\left[-\frac{t'}{T_2}\right] \sin[\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\},
\end{aligned} \tag{A.173}$$

$$\begin{aligned}
w'(\mathbf{r}', t') = & u'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \frac{\Delta\omega x'(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \exp\left[-\frac{t'}{T_2}\right] \{1 - \cos[\Omega'(\mathbf{r}')t']\} \right\} \\
& + v'(\mathbf{r}', 0) \left\{ \frac{x'(\mathbf{r}')}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp\left[-\frac{t'}{T_2}\right] \sin[\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \\
& + w^s \left\{ 1 - \frac{x'^2(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t'}{T_2}\right] \cos[\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \right\} \\
& + [w'(\mathbf{r}', 0) - w^s] \left\{ \exp\left[-\frac{t'}{T_1}\right] - \frac{x'^2(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \right. \\
& \cdot \left. \left\{ \exp\left[-\frac{t'}{T_1}\right] - \exp\left[-\frac{t'}{T_2}\right] \cos[\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \right\}.
\end{aligned} \tag{A.174}$$

Zusammen mit den entsprechenden Startbedingungen beschreiben die Gleichungen A.172 bis A.174 sowie Gleichung A.170 die verschiedenen Phasen des FT-MW Resonator-Molekularstrahl Experiments bei Bezug auf ein mitbewegtes Koordinatensystem.

A.2.2 Präparation der molekularen Kohärenz

Alle zeitaufgelösten Fourier-Transform Experimente in der Spektroskopie beobachten das transiente Verhalten einer makroskopischen Observablen nach einer Störung des betrachteten Systems. Im Falle der FT-MW Spektroskopie erzeugt ein energiereicher Strahlungspuls im Ensemble einen Mischzustand aus zwei Niveaus, deren Energiedifferenz näherungsweise resonant zur Frequenz der anregenden elektromagnetischen Strahlung ist. Die so erzeugte Polarisation des molekularen Ensembles während der Präparationsphase entsprechend Gleichung A.143 folgt aus den Gleichungen A.172 bis A.174 und Gleichung A.170 unter Berücksichtigung der Startbedingungen. Nach der Expansion des Molekularstrahls in die evakuierte Expansionskammer sollen sich die Spezies in einem quasistationären Zustand befinden. Das heißt, die Besetzungsterme besitzen in erster Näherung einen stationären Wert, dem entsprechend der Boltzmann-Statistik eine Rotationsstemperatur zugeordnet werden kann. Ferner besteht zwischen den Molekülen keine Phasenbeziehung, so dass die Kohärenzen u und v verschwinden. Mit dieser *hypothesis of random phases* erhält man [Tol62]:

$$u'(\mathbf{r}', 0) = u'(\mathbf{r}', t' = 0) = 0, \quad (\text{A.175})$$

$$v'(\mathbf{r}', 0) = v'(\mathbf{r}', t' = 0) = 0, \quad (\text{A.176})$$

$$w'(\mathbf{r}', 0) = w'(\mathbf{r}', t' = 0) = w^s, \quad (\text{A.177})$$

$$s'(\mathbf{r}', 0) = s'(\mathbf{r}', t' = 0) = s^* \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\tau'(\mathbf{r}', t' = 0)}{T_0} \right] \right\} + s^0 \exp \left[-\frac{\tau'(\mathbf{r}', t' = 0)}{T_0} \right], \quad (\text{A.178})$$

wobei τ die Zeit bezeichnet, die das Volumenelement benötigt, um von der Expansionsöffnung zum Ort \mathbf{r} zu gelangen. Somit berechnen sich die Linearkombinationen u, v, w und s nach einer Pulsanregung der Länge τ_p zu:

$$u'(\mathbf{r}', t' = \tau_p) = w^s \frac{\Delta\omega x'(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\}, \quad (\text{A.179})$$

$$v'(\mathbf{r}', t' = \tau_p) = -w^s \frac{x'(\mathbf{r}')}{\Omega'(\mathbf{r}')} \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \sin [\Omega'(\mathbf{r}')t'], \quad (\text{A.180})$$

$$w'(\mathbf{r}', t' = \tau_p) = w^s \left\{ 1 - \frac{x'^2(\mathbf{r}')}{\Omega'^2(\mathbf{r}')} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \cos [\Omega'(\mathbf{r}')t'] \right\} \right\}, \quad (\text{A.181})$$

$$s'(\mathbf{r}', t' = \tau_p) = s^* \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\tau'(\mathbf{r}', t' = 0) + t'}{T_0} \right] \right\} + s^0 \exp \left[-\frac{\tau'(\mathbf{r}', t' = 0) + t'}{T_0} \right]. \quad (\text{A.182})$$

Die optimale Polarisation der molekularen Probe ist erreicht, wenn die Besetzungsdifferenz vollständig in Kohärenz transformiert wurde, die Besetzung der Energieniveaus somit äquilibriert worden ist:

$$w'(\mathbf{r}', t'_{opt} = \tau_p) = 0. \quad (\text{A.183})$$

Unter Vernachlässigung der Relaxation während der Anregung erhält man also mit Gleichung A.181 für die optimale Länge des Polarisationspulses:

$$t'_{opt} = \frac{\arccos \left[\frac{\Delta\omega^2}{x'^2(\mathbf{r}')} \right]}{\Omega'(\mathbf{r}')} \quad (\text{A.184})$$

Hierbei ist entsprechend dem Wertebereich des Arcuskosinus zu beachten, dass eine vollständige Äquilibrierung nur erreicht werden kann, wenn der Resonanzabstand $\Delta\omega$ nicht größer als die Rabi-Frequenz x ist. Im Fall der resonanten

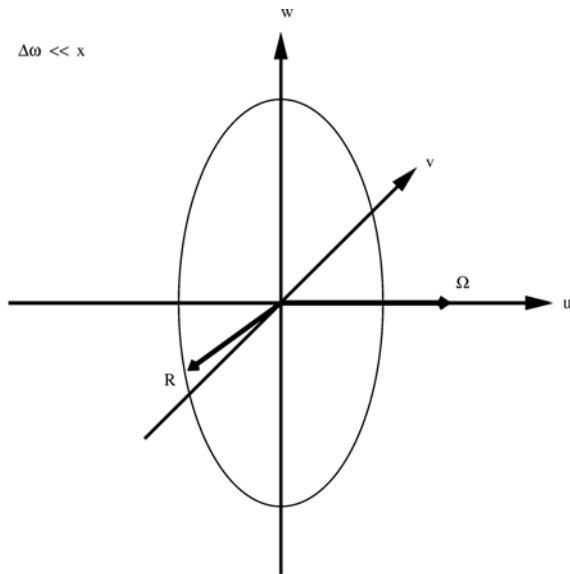


Abbildung A.1: Anregung bei exakter Resonanz des externen Feldes.

Anregung verschwindet das Argument des Arcuskosinus. Entsprechend dem speziellen Wert, den die zyklometrische Funktion dann besitzt, spricht man von der $\pi/2$ -Bedingung. Dieser Begriff wird häufig auch über den Spezialfall der resonanten Anregung hinaus zur Bezeichnung der optimalen Polarisationsbedingungen verwendet.

Die Abbildungen A.1 bis A.3 zeigen die geometrische Repräsentation gemäß Gleichung A.75 der Anregungsphase in einem mit ω_e rotierenden System ausgehend von den Gleichungen A.175 bis A.177 für ein bewegtes Volumenelement des Molekularstrahls. Wird exakt resonant angeregt, so präzidiert der Bloch-Vektor nur in der v,w -Ebene. Bei einem großen Resonanzabstand $\Delta\omega$ reduziert sich die Präzessionsbewegung des Bloch-Vektors auf eine stationäre Position kollinear zur w -Achse. Dies ist gleichbedeutend mit einer ausbleibenden Anregung.

A.2.3 Evolution der molekularen Kohärenz

Der Molekularstrahl wird nur für die Zeit τ_p , die kurz gegen die Relaxationszeiten T ist, einem energiereichen Strahlungspuls ausgesetzt. Nach dieser Anregungsphase wird das molekulare Ensemble unter Abwesenheit von externen elektromagnetischen Feldern beobachtet. Da das durch die molekulare Kohärenz initiierte transiente Emissionssignal, also das elektromagnetische Eigenfeld des Ensembles, im Vergleich zur Amplitude des erregenden Mikrowellenfeldes sehr klein ist, erhält man die Zeitentwicklung der Polarisation entsprechend Gleichung A.144 aus den Gleichungen A.172 bis A.174 und Gleichung A.170 bei verschwindender Rabi-Frequenz x gemäß den Gleichungen A.73 und A.142. Die Startbedingungen der Evolutionsphase sind gleichbedeutend mit den Ergebnissen der Präparationspha-

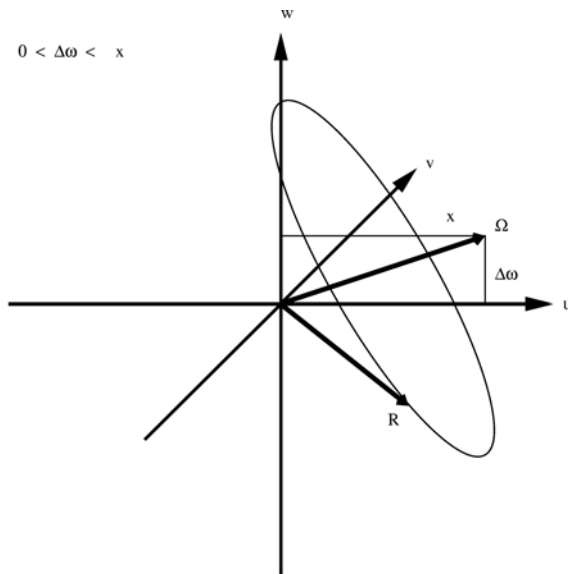


Abbildung A.2: Anregung bei naher Resonanz des externen Feldes.

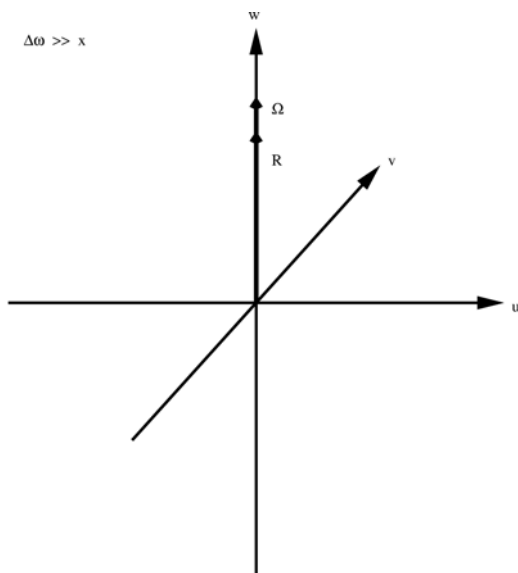


Abbildung A.3: Anregung bei großem Resonanzabstand des Feldes.

se:

$$u'(\mathbf{r}', 0) = u'(\mathbf{r}', t' = \tau_p), \quad (\text{A.185})$$

$$v'(\mathbf{r}', 0) = v'(\mathbf{r}', t' = \tau_p), \quad (\text{A.186})$$

$$w'(\mathbf{r}', 0) = w'(\mathbf{r}', t' = \tau_p), \quad (\text{A.187})$$

$$s'(\mathbf{r}', 0) = s'(\mathbf{r}', t' = \tau_p). \quad (\text{A.188})$$

Bei Zeitbezug auf den Beginn der Detektionsphase lauten die Kohärenzen u, v und die Besetzungen w, s demnach während der Detektion der Systemantwort :

$$\begin{aligned} u'(\mathbf{r}', t' + \tau_p) = & u'(\mathbf{r}', \tau_p) \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \cos(\Delta\omega t') \\ & - v'(\mathbf{r}', \tau_p) \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \sin(\Delta\omega t'), \end{aligned} \quad (\text{A.189})$$

$$\begin{aligned} v'(\mathbf{r}', t' + \tau_p) = & u'(\mathbf{r}', \tau_p) \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \sin(\Delta\omega t') \\ & + v'(\mathbf{r}', \tau_p) \exp \left[-\frac{t'}{T_2} \right] \cos(\Delta\omega t'), \end{aligned} \quad (\text{A.190})$$

$$w'(\mathbf{r}', t' + \tau_p) = w^s + [w'(\mathbf{r}', \tau_p) - w^s] \exp \left[-\frac{t'}{T_1} \right], \quad (\text{A.191})$$

$$s'(\mathbf{r}', t' + \tau_p) = s^* \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\tau'(\mathbf{r}', \tau_p) + t'}{T_0} \right] \right\} + s^0 \exp \left[-\frac{\tau'(\mathbf{r}', \tau_p) + t'}{T_0} \right]. \quad (\text{A.192})$$

Die Detektion des molekularen Feldes erfolgt in einem ruhenden Resonator. Dementsprechend erfolgt die Rücktransformation der Ausdrücke in ein raumfestes Koordinatensystem. Bei Bezug der Zeitskala auf den Beginn des Präparationspulses berechnen sich für Zeiten $t > \tau_p$ die Linearkombinationen u, v, w und s im ortsfesten System wie folgt:

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}, t) = & \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \left(u(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) \cos[\Delta\omega(t - \tau_p)] \right. \\ & \left. - v(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) \sin[\Delta\omega(t - \tau_p)] \right), \end{aligned} \quad (\text{A.193})$$

$$\begin{aligned} v(\mathbf{r}, t) = & \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \left(u(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) \sin[\Delta\omega(t - \tau_p)] \right. \\ & \left. + v(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) \cos[\Delta\omega(t - \tau_p)] \right), \end{aligned} \quad (\text{A.194})$$

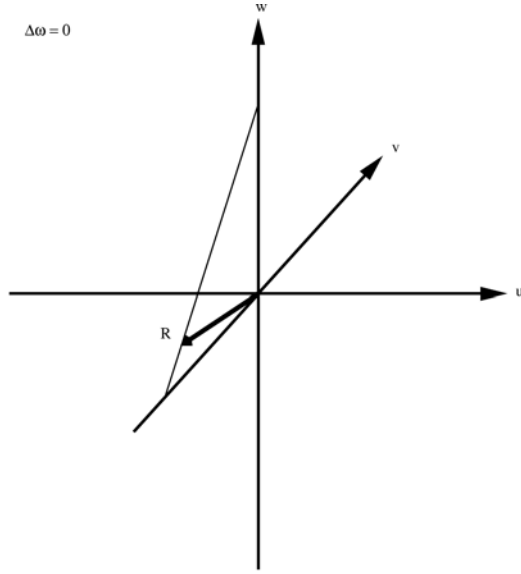


Abbildung A.4: Relaxation nach exakt resonanter Anregung.

$$w(\mathbf{r}, t) = w^s + [w(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) - w^s] \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right], \quad (\text{A.195})$$

$$s(\mathbf{r}, t) = s^* \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\tau(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) + (t - \tau_p)}{T_0} \right] \right\} + s^0 \exp \left[-\frac{\tau(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) + (t - \tau_p)}{T_0} \right]. \quad (\text{A.196})$$

Diese Lösungen beziehen sich auf ein Volumenelement am Ort \mathbf{r} des Fabry-Pérot-Typus Resonators, welches sich nach Gleichung A.145 während der Präparationsphase an der Position $\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)$ befunden hat. Die molekulare Systemantwort erhält man durch Integration über die Feldbeiträge aller polarisierten Volumenelemente des Molekularstrahls im Resonator.

Die Abbildungen A.4 und A.5 verdeutlichen die Präzession des Bloch-Vektors gemäß Gleichung A.75 in einem mit ω_e rotierenden System während der Detektionsphase für die Startbedingungen A.185 bis A.187. Der Bloch-Vektor folgt den Gleichungen A.189 bis A.191 in ihrer zeitlichen Entwicklung für ein Volumenelement des Molekularstrahls.

Je resonanter das anregende externe Feld zur Übergangsfrequenz des molekularen Systems gewesen ist, desto geringer ist die Frequenz $\Delta\omega$ der Präzessionsbewegung. Bei exakt resonanter Anregung verschwindet schließlich die Präzessionsfrequenz, so dass der Bloch-Vektor ausschließlich in der v, w -Ebene relaxiert, also keine Anteile von u enthält. Durch die Relaxation kann sich der Betrag des Bloch-Vektors verringern; eine Vergrößerung seines Betrages wäre für Systeme, die aus einem stationären Gleichgewichtszustand erzeugt wurden, gleichbedeu-

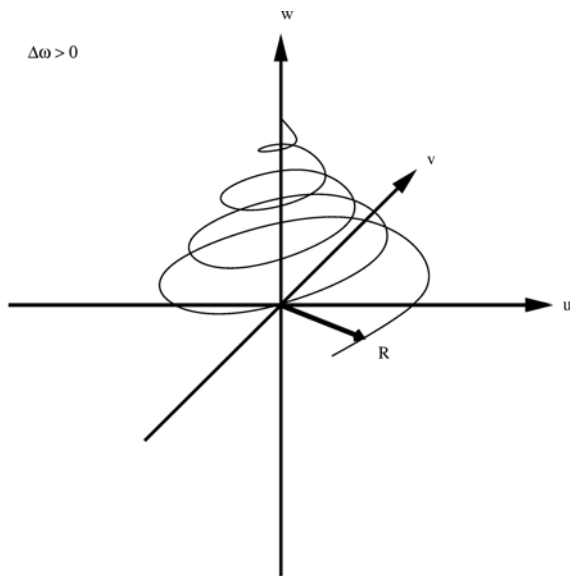


Abbildung A.5: Relaxation nach annähernd resonanter Anregung.

tend mit Relaxationszeiten $T_2 > T_1$ und somit physikalisch nicht denkbar, da dies eine Wechselwirkung unter Änderung der Besetzungsdifferenz jedoch ohne Kohärenzverlust bedeuten würde. Für solche Systeme, also ein Ensemble ohne T_0 -Relaxation, kehrt der Blochvektor nach vollständiger Relaxation zudem in seine Ausgangslage zurück, das heißt auch sein Betrag erhält wieder den Ausgangswert. Lag lediglich Quasistationarität vor, relaxiert der Bloch-Vektor zwar wieder in die zur w -Achse kollineare Ausgangsrichtung, er nimmt jedoch gemäß Gleichung A.66 einen anderen Betrag an. Im Überschallmolekularstrahl entspricht diese Betragsänderung der Rückstellung des expansionsvermittelten Populationstransfers. Da in der Regel Übergänge beobachtet werden, die durch den Populationstransfer zusätzlich bevölkert wurden, führt die Rückstellung zu einem verringerten Betrag des Blochvektors.

A.2.4 Anregung der Moleküle

Um das von einem oszillierenden makroskopischen Dipolmoment eines molekularen Systems erzeugte elektrische Feld zu berechnen, muss über die ortsabhängigen Beiträge aller Volumenelemente des Molekularstrahls im Fabry-Pérot-Typus Resonator integriert werden. Die Polarisation eines Volumenelementes berechnet sich nach den Gleichungen A.50 und A.193 bis A.196 zu:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t) & \left\{ \frac{\mu_{aa} + \mu_{bb}}{2} s \right. \\
& + \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{2} \left\{ w^s + \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right] [w(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) - w^s] \right\} \\
& + \hbar\kappa \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \left(u(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) (\cos [\Delta\omega(t - \tau_p)] \cos (\omega_e t + \theta) \right. \\
& \qquad \qquad \qquad - \sin [\Delta\omega(t - \tau_p)] \sin (\omega_e t + \theta)) \\
& \qquad \qquad \qquad - v(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) (\sin [\Delta\omega(t - \tau_p)] \cos (\omega_e t + \theta) \\
& \qquad \qquad \qquad \left. \left. + \cos [\Delta\omega(t - \tau_p)] \sin (\omega_e t + \theta) \right) \right) \left. \right\}, \tag{A.197}
\end{aligned}$$

wobei Gleichung A.66 benutzt und eine gleichförmige Expansion, das heißt eine invariante Expansionszeit τ , die lediglich von den raumfesten Koordinaten abhängt, angenommen wurde:

$$s = s^0 \left\{ s^* \left(1 - \exp \left[-\frac{\tau(\mathbf{r})}{T_0} \right] \right) + s^0 \exp \left[-\frac{\tau(\mathbf{r})}{T_0} \right] \right\}, \tag{A.198}$$

$$w^s = w^0 \left\{ s^* \left(1 - \exp \left[-\frac{\tau(\mathbf{r})}{T_0} \right] \right) + s^0 \exp \left[-\frac{\tau(\mathbf{r})}{T_0} \right] \right\}, \tag{A.199}$$

$$\tau(\mathbf{r}) = \tau(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) + (t - \tau_p). \tag{A.200}$$

Unter Beachtung der Additionstheoreme der Kreisfunktionen und der Definition A.74 des Resonanzabstandes $\Delta\omega$ lässt sich diese Gleichung umschreiben. Es ergibt sich ein Ausdruck, der sich in je zwei stationäre und mit der Übergangsfrequenz ω_e des molekularen Übergangs oszillierende Summanden gliedert. Erstere sind der Besetzungssumme und der Besetzungsdifferenz zugeordnet sowie der Summe beziehungsweise Differenz der Diagonalelemente der Dipolmatrix proportional. Letztere folgen den beiden mikroskopischen Kohärenzen u und v und sind über die Definition von κ gemäß Gleichung A.52 mit dem Betrag der Außerdiagonalelemente der Dipolmatrix verknüpft. Man erhält für die Zeitentwicklung der Polarisation eines Volumenelementes am Ort \mathbf{r} im raumfesten Koordinatensystem:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t) & \left\{ \frac{\mu_{aa} + \mu_{bb}}{2} s \right. \\
& + \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{2} \left\{ w^s + \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right] [w(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) - w^s] \right\} \\
& + \hbar \kappa \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \left(u(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \\
& \quad \left. \left. - v(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right) \right\}, \tag{A.201}
\end{aligned}$$

Die von u und v angeführten Terme oszillieren dabei in Phase beziehungsweise in Quadratur zum anregenden Feld gemäß Gleichung A.16. Die Mikrowellenanregung des Molekularstrahls soll so erfolgen, dass im Zentrum des Resonators, dem Ort der größten Feldstärke, die optimalen Polarisationsbedingungen für einen resonanten Rotationsübergang annähernd erreicht, aber nicht überschritten werden. Mit Gleichung A.184 gilt dann für den gesamten Fabry-Pérot-Typus Resonator:

$$x'(\mathbf{r}') > \Delta\omega, \tag{A.202}$$

$$x'(\mathbf{r}') \tau_p < \frac{\pi}{2} \tag{A.203}$$

Somit lassen sich die Keisfunktionen in den Ausdrücken zur Berechnung der Terme u, v, w und s durch Taylor-Reihenentwicklungen approximieren, welche bereits nach dem quadratischen Glied abgebrochen werden können. Insbesondere gehen die folgenden Ausdrücke im Rahmen dieser Entwicklung ineinander über:

$$1 - \cos [x'(\mathbf{r}') \tau_p] \approx \frac{x'(\mathbf{r}') \tau_p}{2} \sin (x'(\mathbf{r}') \tau_p) \approx \frac{(x'(\mathbf{r}') \tau_p)^2}{2} \tag{A.204}$$

Unter Vernachlässigung der Relaxation während der Präparationsphase mit Gleichung A.146 folgt dann aus den Gleichungen A.179 bis A.181 für die orts- und zeitabhängigen Startwerte der Kohärenzen u, v und der Besetzung w nach Übersetzung in das raumfeste Koordinatensystem für ein Volumenelement am Ort \mathbf{r} zur Zeit t :

$$u(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) = w^s \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \sin [x(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p], \tag{A.205}$$

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) = -w^s \sin [x(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p], \tag{A.206}$$

$$w(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) = w^s \cos [x(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p]. \quad (\text{A.207})$$

Bei resonanter Anregung enthält die Polarisation somit keine Anteile von u . Die Rabi-Frequenz x überträgt die Ortsabhängigkeit der Feldstärke im Fabry-Pérot-Typus Resonator auf die drei Linearkombinationen der Elemente der Dichtematrix. Mit Gleichung A.201 erhält man für die Polarisation der einzelnen Volumenelemente des Molekularstrahls:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t) & \left\{ \frac{\mu_{aa} + \mu_{bb}}{2} s \right. \\ & + \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{2} w^s \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right] \{ \cos [x(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p] - 1 \} \right\} \\ & + \hbar \kappa w^s \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \sin [x(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p] \\ & \left. \left\{ \frac{\Delta \omega \tau_p}{2} \cos (\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) - \sin (\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right\} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.208})$$

Die Summation der einzelnen Volumenelementbeiträge zum Gesamtfeld des Molekularstrahls im Resonator erfolgt durch Integration der auf das Experiment angewendeten Maxwell-Gleichungen.

A.3 Fabry-Pérot-Typus-Resonator

Dieser Abschnitt beschreibt einige wichtige Charakteristiken eines nahezu konfokalen Resonators vom Fabry-Pérot-Typus. Dabei werden die Eigenschaften betont, welche das Verhalten im Mikrowellenspektralbereich beeinflussen, wenn der Resonator unterhalb der Umgebungstemperatur betrieben wird. Eine allgemeinere Betrachtung der Theorie optischer Resonatoren findet sich in der Literatur [KL66]. Eine sorgfältige Berücksichtigung der hier gegebenen Ausdrücke ist die Voraussetzung für die erfolgreiche Implementierung eines Resonatorspektrometers.

A.3.1 Maxwell-Gleichungen

Die Lösungen der Bloch-Gleichungen unter den Randbedingungen des FT-MW Resonator-Molekularstrahl Experiments beschreiben die mikroskopische Zeitabhängigkeit der Kohärenzen u , v und der Besetzungen w und s eines molekularen Subensembles in einem Volumenelement innerhalb des Fabry-Pérot-Typus-Resonators. Aus diesen ergibt sich das transiente Verhalten der makroskopischen

Observablen, der Polarisation des angeregten Molekularstrahls. Tatsächlich beobachtet wird jedoch nicht die Polarisation \mathbf{P} , sondern eine elektromagnetische Strahlung mit der Feldstärke \mathbf{E} , deren Leistung P am Ort des Detektors dissipiert wird. Deshalb ist es notwendig einen Zusammenhang zwischen der Polarisation des molekularen Systems im Resonator, der Feldstärke und der Leistungsdisipation im Detektor herzustellen. Die grundlegenden Gleichungen zur Beschreibung von elektromagnetischen Feldern sind die Maxwell-Gleichungen. Werden SI-Einheiten verwendet, so schreiben sich die hier benötigten Beziehungen [GV99b]:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}, \quad (\text{A.209})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{\text{Verschiebung}} + \mathbf{j}_{\text{Leitung}}, \quad (\text{A.210})$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}, \quad (\text{A.211})$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (\text{A.212})$$

$$\mathbf{j}_{\text{Leitung}} = \sigma \mathbf{E}, \quad (\text{A.213})$$

$$\mathbf{j}_{\text{Verschiebung}} = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}, \quad (\text{A.214})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} \equiv \rho_{\text{frei}}, \quad (\text{A.215})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{P} \equiv -\rho_{\text{gebunden}}, \quad (\text{A.216})$$

wobei \mathbf{B} und \mathbf{H} die magnetische Induktion beziehungsweise Feldstärke, \mathbf{D} die dielektrische Verschiebung, \mathbf{j} die Stromdichte, μ_r und μ_0 die magnetische Permeabilität beziehungsweise Feldkonstante, ϵ_r und ϵ_0 die dielektrische Permeabilität beziehungsweise elektrische Feldkonstante, σ und ρ die elektrische Leitfähigkeit beziehungsweise Ladungsdichte bezeichnen. Wird nun die doppelte Rotation der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} gebildet, erhält man mit den Gleichungen A.209 bis A.214 den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) &= -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}) \\ &= -\mu_0 \mu_r \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{H}) \\ &= -\mu_0 \mu_r \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) + \sigma \mathbf{E} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.217})$$

Der vektoralgebraischen Beziehung E.10 entsprechend gilt außerdem:

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) &= \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \\ &= \frac{1}{\epsilon_0} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{D} - \nabla \cdot \mathbf{P}) - \nabla^2 \mathbf{E} \\ &= \frac{1}{\epsilon_0} \nabla \rho - \nabla^2 \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (\text{A.218})$$

$$\rho \equiv \rho_{frei} + \rho_{gebunden}. \quad (\text{A.219})$$

Die Verknüpfung der Gleichungen A.217 und A.218 liefert also:

$$\left(\nabla^2 - \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \mu_0 \mu_r \sigma \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{E} = \mu_0 \mu_r \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P} + \frac{1}{\epsilon_0} \nabla \rho \quad (\text{A.220})$$

Der nichtionisierte Molekularstrahl stellt ein neutrales, isolierendes Medium dar; seine elektrische Ladungsdichte und Leitfähigkeit verschwinden somit. Das molekulare Ensemble stört zudem die Hochvakuumbedingungen in der Resonator-kammer nur geringfügig. Entsprechend lässt sich ansetzen:

$$\sigma = \sigma_{Vakuum} = 0, \quad (\text{A.221})$$

$$\rho = \rho_{Vakuum} = 0, \quad (\text{A.222})$$

$$\mu_r = \mu_{Vakuum} = 1. \quad (\text{A.223})$$

Wird das Produkt aus elektrischer und magnetischer Feldkonstante außerdem durch die Lichtgeschwindigkeit ausgedrückt, reduziert sich der Ausdruck A.220 demnach zu:

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E} = \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}, \quad (\text{A.224})$$

$$\mu_0 \epsilon_0 = \frac{1}{c^2}. \quad (\text{A.225})$$

Um das Abklingen des elektrischen Feldes nach Abschalten einer externen Quelle zu berücksichtigen, ist ein Relaxationsterm einzuführen. Phänomenologisch wird angesetzt [Dem81]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T} \right) W = 0, \quad (\text{A.226})$$

Da die gespeicherte Energie W dem Quadrat der Feldamplitude \mathbf{E}_0 proportional ist, folgt für die Relaxationszeit T :

$$W \propto \mathbf{E}_0^2(t) = \mathbf{E}_0^2(0) \exp \left[-\frac{t}{T} \right], \quad (\text{A.227})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2T} \right) \mathbf{E} = 0, \quad (\text{A.228})$$

Mit der phänomenologischen Felddämpfung, die an die Stelle des Leitungsverlusttermes in Gleichung A.220 tritt, schreibt sich Gleichung A.224 also:

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{1}{c^2 2T} \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{E} = \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}. \quad (\text{A.229})$$

Befindet sich im evakuierten Resonator, also bei Abwesenheit eines polarisierbaren Mediums, ein stationäres elektromagnetisches Feld nach Gleichung A.16 mit der Kreisfrequenz ω_e , so liefert seine teilweise Differentiation:

$$\left[\left(\nabla^2 + \frac{\omega_e^2}{c^2} \right) \cos(\omega_e t + \theta) - \left(\frac{\omega_e^2}{c^2} \frac{1}{2T_e \omega_e} \right) \sin(\omega_e t + \theta) \right] \mathbf{E}_0 = 0. \quad (\text{A.230})$$

wobei die Resonanzkreisfrequenz ω_c des Resonators auf das externe Strahlungsfeld abgestimmt sein soll:

$$\omega_e = \omega_c, \quad (\text{A.231})$$

$$T_c = \frac{Q_L}{\omega_c}. \quad (\text{A.232})$$

Der Gütefaktor Q_L beinhaltet alle Verluste, die bei Kopplung, Reflektion und Streuung der elektromagnetischen Strahlung auftreten. Wird eine hohe Güte angenommen, so gilt mit Gleichung A.232:

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{T_c \omega_c} \ll 1. \quad (\text{A.233})$$

Damit führt der letzte Summand in Gleichung A.230 nur zu einer vernachlässigbaren Phasenverschiebung. Die Resonanzbedingung bei nicht zu geringer Güte lautet dann:

$$\left(\nabla^2 + \frac{\omega_e^2}{c^2} \right) \mathbf{E} = 0. \quad (\text{A.234})$$

Der Gasphasenspektroskopie im Mikrowellengebiet entsprechend wird die Polarisation eines optisch dünnen Mediums angenommen. Gleichung A.234 ist folglich auch bei Anwesenheit eines Molekularstrahls gültig, der ein mit der Relaxationszeit T_{ab} abklingendes Eigenfeld mit der Kreisfrequenz ω_{ab} vermittelt. Somit erhält man schließlich durch Einsetzen in Gleichung A.229 eine nur noch zeitabhängige Differentialgleichung:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right) \mathbf{E} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}. \quad (\text{A.235})$$

Diese Wellengleichung ist der Ausgangspunkt für die Berechnung des anregenden wie des molekularen Emissionsfeldes, das heißt der zeit- und ortsabhängigen Amplitude im Fabry-Pérot-Typus Resonator.

A.3.2 Stabilität sphärischer Resonatoren

Sphärische Resonatoren mit den im allgemeinen Fall ungleichen Krümmungsradien b_1 und b_2 in einem Abstand d können sich als stabil oder instabil erweisen. Mittels geometrischer Optik lässt sich zeigen, dass die Randbedingungen für die stabilen Regionen gegeben sind durch [GK64, FL63]:

$$0 \leq g_1 g_2 \leq 1, \quad (\text{A.236})$$

$$g_i = 1 - \frac{d}{b_i}, \quad (\text{A.237})$$

unter Verwendung der Parameter g_i . Diese Parameter spielen eine durchgehend bedeutende Rolle in der Theorie der optischen Resonatoren und finden im weiteren eine ausgedehnte Verwendung. Ein zweidimensionales Stabilitätsdiagramm, in dem jeder Punkt eine bestimmte Geometrie repräsentiert, zeigt auf, welche Resonatortypen stabil und welche instabil sind. Die Grenzlinien in diesem, in Abbildung A.6 dargestellten, Diagramm werden durch die linke oder rechte Seite der Ungleichung A.236 beschrieben und erweisen sich als gerade beziehungsweise hyperbolische Linien. Resonatorgeometrien mit koinzidierenden Foki, also konfokale Resonatoren, werden durch eine weitere Hyperbel ausgewiesen:

$$\left(g_1 - \frac{1}{2} \right) \left(g_2 - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{4}. \quad (\text{A.238})$$

Es ist unmittelbar ablesbar, dass sich der wirkliche konfokale Resonator mit identischen Krümmungsradien, $g_1 = g_2 = 0$, auf der Grenze zur Instabilität befindet. So können - obwohl diese Geometrie die, wie nachfolgend behandelt, geringsten Beugungsverluste besitzt - geringe Abweichungen von der idealen Geometrie in hohen Beugungsverlusten resultieren. Deshalb sind nahezu konfokale Anordnungen in einem sicheren Abstand zur Instabilität ratsam. Alternativ können semikonfokale Resonatoren mit einem sphärischen Reflektor, $g_1 = 0.5$, und einem planen Reflektor, $g_2 = 1$, benutzt werden. Die semikonfokale Anordnung bewahrt die spektrale Charakteristik eines konfokalen Systems und besitzt im Vergleich

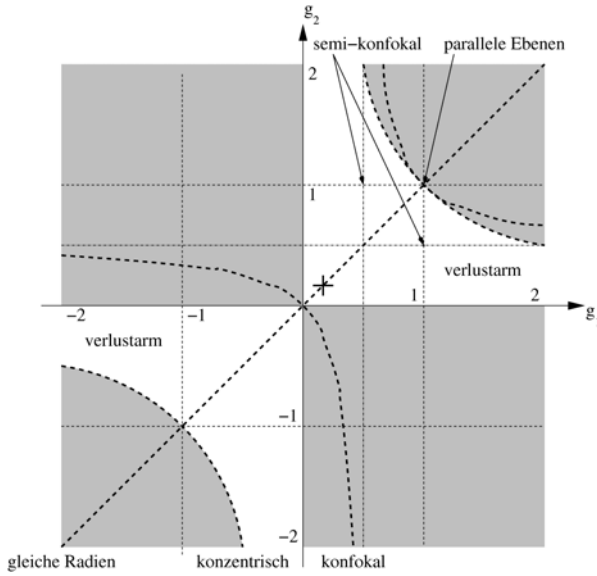


Abbildung A.6: Zweidimensionales Stabilitätsdiagramm eines sphärischen Resonators: Reflektorpaare mit identischen Krümmungsradien sind durch die Diagonale, konfokale und konzentrische Reflektoren durch die Hyperbeln gegeben. Dunkle Regionen bedeuten instabile Resonatoren, also hohe Beugungsverluste. Das Kreuz markiert die Balle-Flygare Resonatorgeometrie.

zu diesem bei gegebenem Abstand d das zweifache Volumen eines Modus. Es kann also die doppelte molekulare Signalleistung erhalten werden; andererseits aber treten, wie noch behandelt, größere Beugungsverluste auf. Für das Design eines Resonators im Mikrowellenbereich bedeutet dies: Bei sehr niedrigen Frequenzen sollte ein nahezu konfokaler Resonator benutzt werden, um die Dimensionen der Reflektoren als auch der Vakuummkammer auf ein vertretbares Maß zu beschränken. Ein semikonfokaler Resonator wäre die Wahl für alle anderen Frequenzbereiche.

A.3.3 Lösungen der Maxwell-Gleichungen

Die relative Feldverteilung, die Modusstruktur, zwischen den Reflektoren eines im Allgemeinen nicht konfokalen Resonators mit großen zirkularen Reflektoren gleicher Krümmungsradien b' und Abstand d ist gegeben durch [KL66, BK62]:

$$U_{plq}(r, \phi, y) = U_0 R_{pl}(r, y) \cos \left[ky \left(1 + \frac{r^2}{2yb'(y)} \right) - \Phi_{pl}(y) + \frac{\pi}{2}q \right] \cos(l\phi),$$

(A.239)

$$R_{pl}(r, y) = \frac{w_0}{w'(y)} \left(\sqrt{2} \frac{r}{w'(y)} \right)^l L_p^l \left[2 \left(\frac{r}{w'(y)} \right)^2 \right] \exp \left[- \left(\frac{r}{w'(y)} \right)^2 \right], \quad (\text{A.240})$$

$$\Phi_{pl}(y = \pm|y|) = (2p + l + 1) \arctan \left[\pm \sqrt{\left(\frac{w'(y)}{w_0} \right)^2 - 1} \right] \quad (\text{A.241})$$

$$= (2p + l + 1) \arccos \left[\pm \frac{w_0}{w'(y)} \right],$$

$$b'(y) = \frac{db'}{2y} \left(\frac{w'(y)}{w'_s} \right)^2 = \frac{k^2 w'^2(y) w_0^2}{4y}, \quad (\text{A.242})$$

$$w'^2(y) = w'_s{}^2 \left[\frac{1+g}{2} + \left(\frac{2y}{d} \right)^2 \frac{1-g}{2} \right], \quad (\text{A.243})$$

$$w'_s{}^2 = w'^2(y = \pm d/2) = \frac{2d}{k} \frac{1}{\sqrt{1-g^2}} = \frac{d\lambda}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1-g^2}} = \frac{2w_0^2}{1+g}, \quad (\text{A.244})$$

$$w_0^2 = w'^2(y = 0) = \frac{b'}{k} \sqrt{1-g^2} = \frac{b'\lambda}{2\pi} \sqrt{1-g^2}, \quad (\text{A.245})$$

$$k \equiv \frac{\omega_c}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (\text{A.246})$$

Hier wurden die bekannten Gleichungen umformuliert, um Ausdrücke als Funktion der Stabilitätszahl $g_1 = g_2 = g$ zu erhalten. Das stabile Gebiet wird dabei durch die planparallele, $g = 1$, und die konzentrische, $g = -1$, Geometrie begrenzt. Es wurden die zylindrischen Koordinaten r, ϕ, y ($x = r \sin(\phi), z = r \cos(\phi)$), wie in Abbildung A.7 angegeben, verwendet. Die y -Achse koinzidiert mit der optischen Achse des Resonators (definiert durch die Verbindungslinie der Mittelpunkte der beiden Sphären). Die Reflektoren definieren den Krümmungsradius $b' = b'(y = d/2)$ einer Fläche konstanter Phase. L_p^l sind die assoziierten Laguerreschen Polynome, w'_s und w_0 sind die Radien der Strahldurchmesser für den fundamentalen Modus an den Reflektoren beziehungsweise im Zentrum des Resonators, definiert durch den radialen Abstand von der Achse des Resonators zu den $1/e$ Punkten der Feldstärke im Vergleich zum Achsenwert. Gemäß den in Abbildung A.8 wiedergegebenen Gaußprofilen der Feldamplitude ist die Feldstärke im Abstand w_0 von der Resonatorachse zwischen den Reflektoren nahezu konstant. Φ repräsentiert die Phasenverschiebung zwischen dem Gaußschen Strahl und einer idealen ebenen Welle. k definiert die Wellenkonstante des Resonators. Beachtenswert ist, dass bei gegebenem Abstand d der Strahldurchmesser w'_s ein Minimum und bei gegebenem Krümmungsradius b' der Strahldurchmesser w_0 ein Maximum jeweils für $g = 0$ wird, also für einen Resonator mit dem konfokalen Krümmungsradius $b = b'$ und damit seinem Abstand $d = b'$.

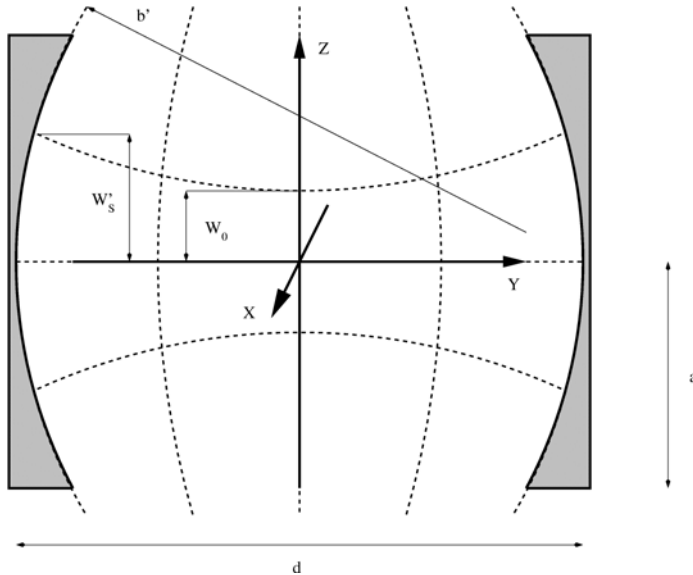


Abbildung A.7: Nahezu konfokaler Resonator mit sphärischen Reflektoren zirkularer Apertur.

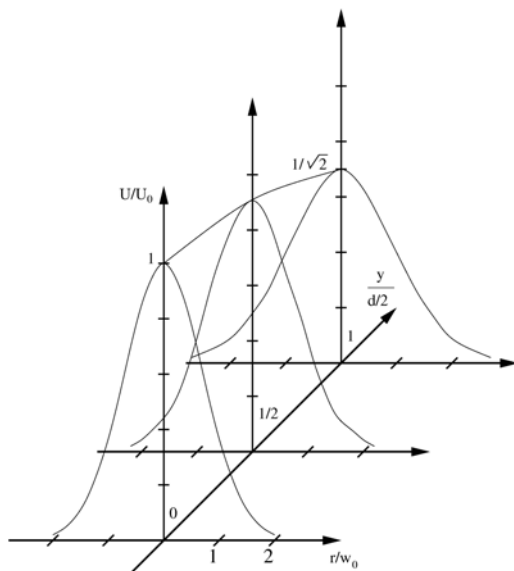


Abbildung A.8: Knotenfreie Feldamplitudenprofile des Fundamentalmodus eines nahezu konfokalen Resonators mit sphärischen Reflektoren zirkularer Apertur.

A.3.4 Resonanzbedingung

Die Lösungen A.239 der Differentialgleichung A.234 bilden ein orthogonales Funktionensystem. Die beschriebene elektromagnetische Welle besitzt vernachlässigbare axiale elektrische und magnetische Feldkomponenten, das heißt sowohl der ELEKTRISCHE als auch der MAGNETISCHE Feldvektor sind TRANSVERSAL zur Ausbreitungsrichtung orientiert. Deshalb werden sie als TEM_{plq} Modi bezeichnet. Unter Verwendung der Parameter g_1 und g_2 kann die Resonanzbedingung für diese Modi entsprechend Gleichung A.241 unter Berücksichtigung der Identität D.2 geschrieben werden als:

$$\pi(q + 1) = kd - 2\Phi_s, \quad (\text{A.247})$$

$$\begin{aligned} \Phi_s &= \Phi(y = d/2; \pm|g_i|) \\ &= \frac{1}{2}(2p + l + 1) \arccos(\pm\sqrt{g_1 g_2}), \end{aligned} \quad (\text{A.248})$$

wobei beide Parameter g_i stets dasselbe Vorzeichen aufweisen müssen, damit die Forderung A.236 erfüllt ist. Die Modi sind also resonant bei Wellenlängen gegeben durch:

$$\frac{2d}{\lambda} = (q + 1) + \frac{1}{\pi}(2p + l + 1) \arccos(\pm\sqrt{g_1 g_2}), \quad (\text{A.249})$$

wobei die Modizahlen p , l und q auf die Feldvariationen in Bezug auf die r -, ϕ - und y -Koordinate verweisen [BG61, BK62]. Dabei gibt q die Anzahl der Knotenflächen an, die senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verlaufen. Die Lage der p und l zugeordneten Knotenflächen ist in Abbildung A.9 verdeutlicht. Die Modi für einen konfokalen Resonator mit gleichen Krümmungsradien sind gegeben durch $g_1 = g_2 = g$, während die Modi eines semikonfokalen Resonators berechnet werden können, indem g_2 gleich Eins gesetzt wird.

A.3.5 Güte

Die im Resonator gespeicherte Energie W kann als eine zwischen den beiden Reflektoren hin und her propagierende elektromagnetische Welle betrachtet werden. Dann lässt sich die ungefähre Güte Q wie folgt bestimmen [FL61]:

$$Q_0 = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2\pi Wc}{\lambda \frac{dW}{dt}} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d}{\alpha_r + \alpha_d}, \quad (\text{A.250})$$

wobei der relative Energieverlust durch Reflektion und Beugung bei jedem Durchgang mittels α_r beziehungsweise α_d berücksichtigt wird. $\Delta\lambda$ bezeichnet die spektrale Breite des Modus an den Leistungshalbwertpunkten. Folglich:

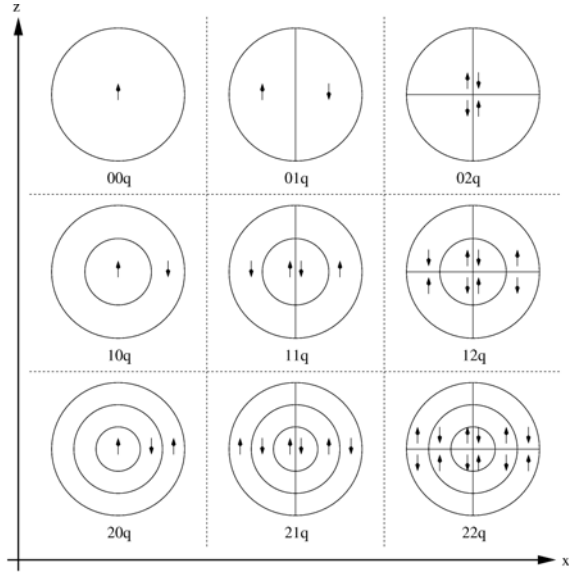


Abbildung A.9: Knotenflächen des z-polarisierten Strahlungsfeldes für niedrige TEM_{plq} Modi eines Resonators mit zirkularer Apertur.

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_d} \quad (\text{A.251})$$

$$Q_r = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d}{\alpha_r}, \quad (\text{A.252})$$

$$Q_d = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d}{\alpha_d}. \quad (\text{A.253})$$

Durch Umstellen des ersten und letzten Terms in Gleichung A.250 lässt sich die Linienbreite an den Leistungshalbwerpunkten als Phasenverschiebung $\Delta\phi$ entsprechend einer Veränderung der optischen Länge δ_d des Resonators schreiben als:

$$\Delta\phi = \alpha_r + \alpha_d = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d}{Q_0} = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_d. \quad (\text{A.254})$$

Bei den Reflektionsverlusten wird die Leistung als Ohmscher Verlust entsprechend der endlichen Leitfähigkeit σ der metallischen Spiegel dissipiert. Gleichwohl es im Detail schwierig ist, die Oberflächenrauigkeit oder ihre chemische Veränderung zu berücksichtigen, kann der Oberflächenwiderstand R_s entsprechend dem beobachteten Verlust für eine effektive Leitfähigkeit angesetzt werden [Poz98]:

$$R_s = \frac{1}{\sigma\delta} = \sqrt{\frac{\pi c \mu_0 \mu_r}{\lambda \sigma}}, \quad (\text{A.255})$$

wobei die magnetische Permeabilität μ_r für nicht ferroelektrische Materialien durch die Permeabilität des Vakuums $\mu_{\text{Vakuum}} = 1$ genähert werden kann. Die Eindringtiefe δ gibt den Abstand an, an welcher die Amplitude der elektromagnetischen Welle auf $1/e$ ihres Oberflächenwertes gefallen ist. Über die Eindringtiefe δ ergibt sich dann der Reflektionsverlust zu [JB68]:

$$\alpha_r = \frac{2\pi}{\lambda} 2\delta, \quad (\text{A.256})$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi c \mu_0 \mu_r \sigma}}, \quad (\text{A.257})$$

Um eine Verringerung der Güte Q durch Oberflächenfehler zu vermeiden, sollten räumliche Abweichungen $\delta_{b'}$ der beiden Reflektoren vom Radius b' der idealen Sphäre begrenzt werden auf

$$2\delta_{b'} < \delta_d, \quad (\text{A.258})$$

was bei Vergleich der Gleichungen A.254 und A.256, unter Abwesenheit von Beugungsverlusten, impliziert:

$$\delta_{b'} < \delta. \quad (\text{A.259})$$

Beugungsverluste können numerisch berechnet werden [Li65]. Analytische Ausdrücke sind für den speziellen Fall der konfokalen Geometrie mit zirkularen Spiegeln bei nicht zu geringen Fresnel-Zahlen N , das heißt die Apertur der Reflektoren überschreitet den Strahldurchmesser w_s , bekannt [Sle64]:

$$\alpha_d = \frac{2\pi(8\pi N)^{2p+l+1}}{p!(p+l+1)!} \exp(-4\pi N), \quad (\text{A.260})$$

$$N = \frac{a^2}{d\lambda} > \frac{1}{\pi}. \quad (\text{A.261})$$

Für den Verlust eines nicht oder nahezu konfokalen Resonators wird angenommen [BG61, GK64, FL63], dass dieser einer konfokalen Geometrie mit demselben Strahldurchmesser w_0 bei dem Abstand b gleicht, wobei die Reflektordimensionen a' und a entsprechend dem Verhältnis der Strahldurchmesser w'_s beziehungsweise w_s skaliert sind. Unter Verwendung der Stabilitätszahl g lässt sich schreiben:

$$\frac{a^2}{b\lambda} = \frac{a'^2}{d\lambda} \sqrt{1-g^2}. \quad (\text{A.262})$$

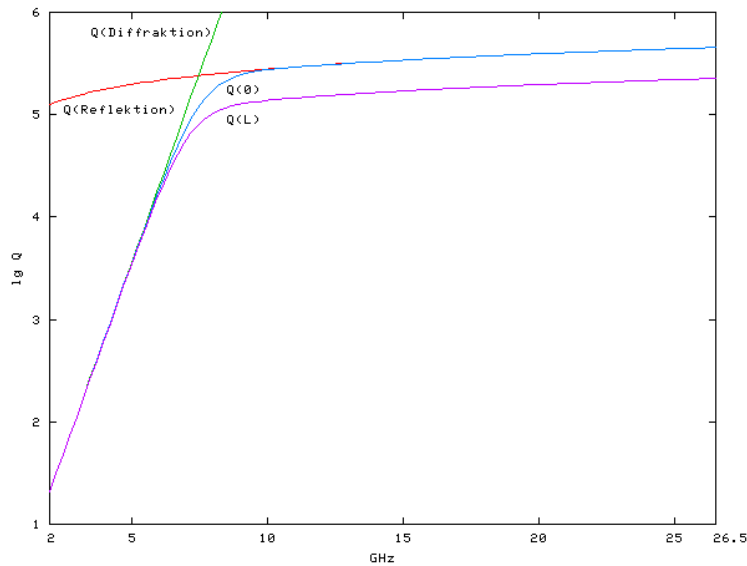


Abbildung A.10: Frequenzgang der Reflektions-, Beugungs-, unbelasteten (Q_0) und kritisch belasteten (Q_L) Resonatorgüte für die Balle-Flygare Geometrie.

Bei gegebenen Werten von a' und d wird die Fresnel-Zahl für $g = 0$ maximiert, das heißt Verluste minimiert. Dies ist gerade der konfokale Fall, der minimale Strahldurchmesser auf der Spiegeloberfläche und so minimale Verluste für einen gegebenen Abstand ergibt. Die Bedingung für den Spiegelradius a' als Voraussetzung für eine große Güte Q lässt sich dann durch Festlegung der Fresnel-Zahl auf den Wert Eins auffinden. Um darüber hinaus die Güte Q zu bewahren, die allein durch Ohmsche Verluste verursacht wird, muss sichergestellt werden, dass:

$$\alpha_d < \alpha_r, \quad (\text{A.263})$$

wodurch im Falle hochreflektiver Resonatorspiegeln auch erheblich größere Fresnel-Zahlen N erstrebenswert werden können.

A.3.6 Rauschhintergrund

Da ein Austausch von Rauschleistung zwischen dem Resonator und seiner Umgebung stattfindet, stellt sich gemäß Abbildung A.11 innerhalb des Resonators eine effektive Gleichgewichtstemperatur ein, falls die Reflektoren nicht auf der Umgebungstemperatur gehalten werden. Diese Rauschtemperatur ist frequenzabhängig, da der Energiefluss der Frequenzabhängigkeit der Beugung entspricht. Der Wert der effektiven Rauschtemperatur wird durch das stationäre Gleichgewicht zwischen Rauschleistungsabgang und Rauschleistungszugang bestimmt. Der Rauschleistungsabgang mit der Gleichgewichtstemperatur T_n erfolgt

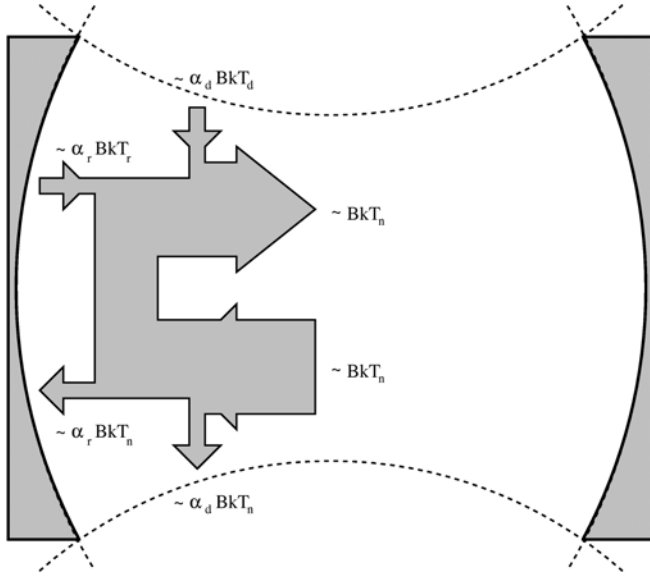


Abbildung A.11: Verlust und Gewinn von Strahlungsleistung mit Reflektion und Beugung.

durch reflektive Dissipation und Beugungsverluste. Umgekehrt wird ein Rauschleistungszugang mit der Reflektortemperatur T_r sowie der Umgebungstemperatur T_d durch Strahlung der Reflektoren beziehungsweise der Umgebung verzeichnet. Für die Rauschleistung in einem Frequenzband der Breite B erhält man:

$$\begin{aligned}
 kT_n B &= k_B \{T_n [1 - (\alpha_r + \alpha_d)] + T_r \alpha_r + T_d \alpha_d\} B \\
 &= k_B \left(\frac{T_r \alpha_r + T_d \alpha_d}{\alpha_r + \alpha_d} \right) B \\
 &= k_B \left(T_r \frac{Q_0}{Q_r} + T_d \frac{Q_0}{Q_d} \right) B.
 \end{aligned} \tag{A.264}$$

Entsprechend ist der Wert der Gleichgewichtstemperatur T_n durch das Verhältnis von reflektiven Leistungsverlusten und Beugungsverlusten bestimmt. Deshalb sind im Falle eines guten elektrischen Leiters, also bei sehr geringer Leistungsdissipation durch Ohmsche Verluste, erheblich größere Fresnel-Zahlen N als Eins erforderlich, um eine große Temperaturdifferenz, zum Beispiel eine Temperatur T_n nahe der Temperatur $T_r = 77K$ von Flüssigstickstoff-gekühlten Reflektoren, gegenüber der Umgebung aufrecht zu erhalten.

Für den Betrieb in Spektrometern muss der Resonator außerdem an das Anregungs- und Detektionssystem angekoppelt werden, wodurch zusätzlich die Lasten R_1 beziehungsweise R_2 eingefügt werden. Unter Berücksichtigung dieser Kopplung erhält man:

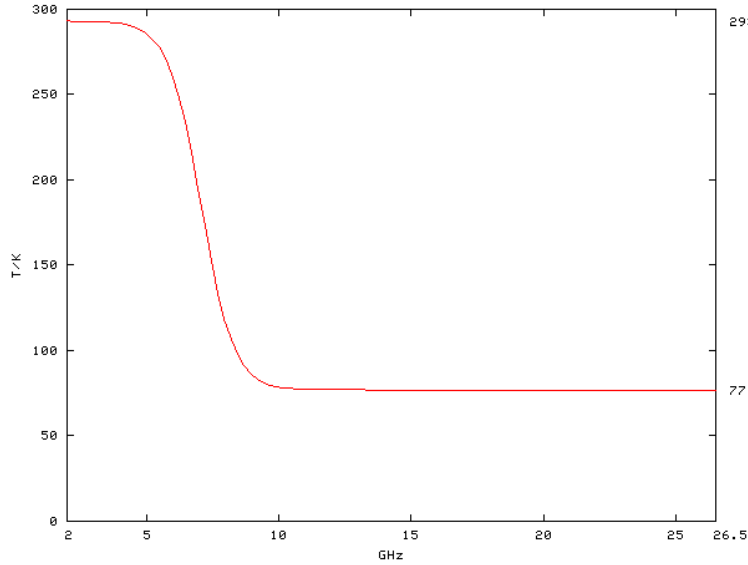


Abbildung A.12: Frequenzgang der effektiven Rauschtemperatur der Balle-Flygare Geometrie für Flüssigstickstoff-gekühlte Reflektoren.

$$\begin{aligned}
 T_n &= \frac{T_r \alpha_r + T_d \alpha_d + T_{R_1} \alpha_{R_1} + T_{R_2} \alpha_{R_2}}{\alpha_r + \alpha_d + \alpha_{R_1} + \alpha_{R_2}} \\
 &= \frac{T_r + T_d \alpha_d \alpha_r + T_{R_1} \frac{\alpha_{R_1}}{\alpha_r} + T_{R_2} \frac{\alpha_{R_2}}{\alpha_r}}{1 + \alpha_d \alpha_r + \frac{\alpha_{R_1}}{\alpha_r} + \frac{\alpha_{R_2}}{\alpha_r}}
 \end{aligned} \tag{A.265}$$

Im Gegensatz zu α_d , also der Beugung, ist es kontraproduktiv den durch die Kopplung vermittelten Leistungsaustausch zu minimieren, denn es ist, wie später beschrieben, eine impedanzangepaßte Kopplung erforderlich, um das optimale Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Deshalb müssen die externen Lasten ebenfalls auf der Resonatortemperatur T_r gehalten werden, um $T_n \approx T_r$ aufrecht erhalten zu können.

A.4 Strahlungsfeld im Resonator

Der nahezu konfokale Resonator ist das zentrale Element des Spektrometers. Dazu ist es notwendig, den Resonator an ein System für die gepulste Mikrowellenanregung und an ein System für die Detektion des transienten Signals anzukoppeln. Eine gute Kopplung ist essentiell für die Effektivität der Anregung und mehr noch für die Detektion. Wie nachfolgend gezeigt, koinzidiert weder eine Kopplung, die der maximalen Güte Q entspricht, noch eine Kopplung, aus der die geringsten Übertragungsverluste resultieren, mit dem größtmöglichen Signal am Detektor. Mittels klassischer Schaltkreistheorie lassen sich Ausdrücke herleiten,

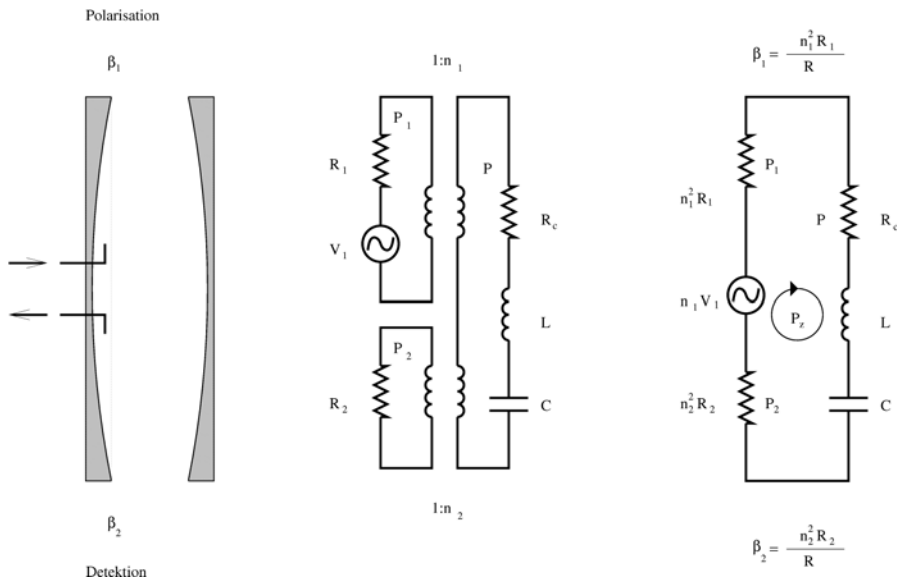


Abbildung A.13: Äquivalentschaltbilder für einen an einen Generator und an eine Last angeschlossenen Resonator.

die sowohl eine Optimierung des Anregungsfeldes als auch des zu detektierenden Signals ermöglichen. Auf dem nachfolgenden Signalweg muss das beste Detektionssystem zudem das anfängliche Signal-zu-Rausch-Verhältnis bewahren und zugleich einen breitbandigen Betrieb ermöglichen.

A.4.1 Kopplung

Ein Resonator, wie zum Beispiel eine Mikrowellenkavität vom Fabry-Pérot-Typus, der an einen Generator und eine Last, wie zum Beispiel ein Oszillator beziehungsweise ein Detektor, gekoppelt ist, kann mittels eines in Abbildung A.13 dargestellten Äquivalentschaltbildes repräsentiert werden [SF68]. Der Oszillator generiert eine Spannung V_1 über seinen Innenwiderstand R_1 , während derjenige des Detektors R_2 ist. Die Kopplungselemente, also die Mikrowellenantennen zur Ein- und Auskopplung, sind durch Transformatoren mit dem Wicklungsverhältnis n_1 beziehungsweise n_2 repräsentiert. Der Resonator selbst entspricht einer Reihenschaltung des Widerstands R_c , der Induktivität L und der Kapazität C , welche die verschiedenen Mechanismen der Leistungsdissipation beziehungsweise die in den elektrischen wie magnetischen Feldern gespeicherte Energie berücksichtigen. Die Überführung der Darstellung von drei gekoppelten Schaltungen in einen einzelnen in Abbildung A.13 dargestellten Schaltkreis führt zu einem generatorgetriebenen RLC -Schaltkreis mit der komplexen Impedanz:

$$Z = R + iX = n_1^2 R_1 + R_c + n_2^2 R_2 + i \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right). \quad (\text{A.266})$$

Für die Resonanzkreisfrequenz ω_c verschwindet die Reaktanz X . Daher ist:

$$L\omega_c = \frac{1}{C\omega_c}, \quad (\text{A.267})$$

während die Leistungsdissipation an der rein Ohmschen Last des Resonators ergibt:

$$\frac{W\omega_c}{\frac{dW}{dt}} = \frac{L\omega_c}{R_c} = \frac{1}{RC_c\omega_c} \quad (\text{A.268})$$

Nahe der Resonanz kann vereinfachend verwendet werden:

$$\omega + \omega_c \approx 2\omega_c, \quad (\text{A.269})$$

$$\omega\omega_c \approx \omega_c^2, \quad (\text{A.270})$$

so dass man erhält:

$$|Z|^2 = \left(\frac{L\omega}{|Q_z|} \right)^2 = R_c^2 \left[(1 + \beta_1 + \beta_2)^2 + \left(\frac{2(\omega - \omega_c) L\omega_c}{\omega_c R_c} \right)^2 \right] \quad (\text{A.271})$$

$$\beta_i = \frac{n_i^2 R_i}{R_c}, \quad (\text{A.272})$$

wobei β_i der Kopplungskoeffizient ist. Bei Resonanz ist die Impedanz rein reell und somit sind die belastete oder unbelastete Güte, Q_L oder Q_0 , dann gegeben durch

$$\frac{L\omega_c}{Q_L} = R_c(1 + \beta_1 + \beta_2), \quad (\text{A.273})$$

$$\frac{L\omega_c}{Q_0} = R_c, \quad (\text{A.274})$$

unter Berücksichtigung aller dissipativen Elemente im gesamten Schaltkreis beziehungsweise allein im Resonator. Einsetzen von A.274 in Gleichung A.271 ergibt unter Berücksichtigung von A.270 nach Umstellen:

$$|Q_Z|^2 = \left(\frac{Q_0}{1 + \beta_1 + \beta_2} \right)^2 L(\omega - \omega_c) \quad (\text{A.275})$$

$$L(\omega - \omega_c) = \frac{\left(\frac{\omega_c(1+\beta_1+\beta_2)}{2Q_0} \right)^2}{\left(\frac{\omega_c(1+\beta_1+\beta_2)}{2Q_0} \right)^2 + (\omega - \omega_c)^2}. \quad (\text{A.276})$$

Dies ist die vertraute Lorentz-Funktion mit einer vollen Breite $2(\omega - \omega_c)$ bei halber Höhe $|Q_L|^2/2$ nach Gleichung A.273 von:

$$2(\omega - \omega_c) = \omega_c \frac{1 + \beta_1 + \beta_2}{Q_0} = \frac{\omega_c}{Q_L}. \quad (\text{A.277})$$

Der Energiefluss durch die Schaltung kann nun evaluiert werden. Die gesamte Leistungsdissipation P_Z und ihre Anteile P_1 , P und P_2 , welche in den Widerständen R_1 , R beziehungsweise R_2 dissipiert werden, sind:

$$P_1 = \left(\frac{n_1 V_1}{|Z|} \right)^2 n_1^2 R_1 = P_Z \frac{\beta_1}{1 + \beta_1 + \beta_2} \sqrt{L(\omega - \omega_c)} \quad (\text{A.278})$$

$$P = \left(\frac{n_1 V_1}{|Z|} \right)^2 R_c = P_Z \frac{1}{1 + \beta_1 + \beta_2} \sqrt{L(\omega - \omega_c)} \quad (\text{A.279})$$

$$P_2 = \left(\frac{n_1 V_1}{|Z|} \right)^2 n_2^2 R_2 = P_Z \frac{\beta_2}{1 + \beta_1 + \beta_2} \sqrt{L(\omega - \omega_c)} \quad (\text{A.280})$$

$$P_Z = \left(\frac{n_1 V_1}{|Z|} \right)^2 |Z| = \frac{V_1^2 \beta_1}{R_1 (1 + \beta_1 + \beta_2)} \sqrt{L(\omega - \omega_c)}. \quad (\text{A.281})$$

Die Leistungsdissipation in der Schaltung steht zur gesamten im elektromagnetischen Feld des Resonators gespeicherten Energie in Beziehung; es gilt:

$$\begin{aligned} P_Z &= \frac{\omega W}{|Q_Z|} = \frac{\omega W}{|Q_Z|} (W_{E_z} + W_{H_x}) \\ &= \frac{\omega}{|Q_Z|} \iiint_c \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} E_0^2(\mathbf{r}) + \frac{\mu_0 \mu_r}{2} H_0^2(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}^3 \langle \cos^2(\omega t + \theta) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.282})$$

Die im elektrischen und magnetischen Feld E beziehungsweise H enthaltenen Energien gleichen sich. Somit folgt:

$$P_Z = \frac{\omega W}{|Q_Z|} = \frac{\omega}{|Q_Z|} \iiint_c \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} E_0^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3, \quad (\text{A.283})$$

$$W_{E_z} = W_{H_x}, \quad (\text{A.284})$$

$$\langle \cos^2(\omega t + \theta) \rangle = \frac{1}{2}. \quad (\text{A.285})$$

Dem Experiment entsprechend wurde eine z-polarisierte Verteilung des Mikrowellenfeldes E_z angesetzt als:

$$\begin{aligned} E_z(r, t) &= E_0(\mathbf{r}) \cos(\omega t + \phi) \\ &= \epsilon_z \frac{U(\mathbf{r})}{U_0} \cos(\omega t + \phi), \end{aligned} \quad (\text{A.286})$$

$$\iiint_c U^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \doteq 1, \quad (\text{A.287})$$

wobei $U(\mathbf{r})$ ein TEM_{plq} Modus ist. U_0 ist durch die Integration über das gesamte Resonatorvolumen, also seine Normierung, definiert. Da für Vakuumbedingungen $\epsilon_r = 1$ gilt, erhält man nach Integration von Gleichung A.283 unter Berücksichtigung von Gleichung A.286:

$$P_Z = \frac{\omega \epsilon_0 \epsilon_z^2}{2|Q_Z|U_0^2}. \quad (\text{A.288})$$

Bei impedanzangepaßter Kopplung wird, wie in Abbildung A.14 dargestellt, keine Strahlungsleistung am Kopplungselement reflektiert. Man spricht dann von kritischer Kopplung, gleichbedeutend mit $\beta_i = 1$ für ein einzelnes Kopplungselement, das heißt alle weiteren $\beta_j = 0$. Die belastete Güte Q_L ergibt sich bei Vergleich der Gleichungen A.273 und A.274. Die bei Über- ($\beta_i > 1$) und Unterkopplung ($\beta_i < 1$) auftretenden Reflektionen werden daher von einer Verbreiterung beziehungsweise Verschmälerung der durch die Lorentz-Funktion beschriebenen Resonanz begleitet. Die maximal erreichbare Güte ist demnach durch Q_0 limitiert. Andererseits lässt sich die Güte durch Überkopplung beliebig reduzieren. Die kritisch belastete Güte ergibt sich zu:

$$2Q_L = Q_0. \quad (\text{A.289})$$

Wie später gezeigt ist, wird das optimale Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der kritischen Kopplung und nicht im Falle einer in maximaler Güte resultierenden Kopplung erzielt. Da die weitgehende Impedanzanpassung idealerweise über den gesamten Frequenzbereich des Spektrometers sicherzustellen ist, sollte die Kopplung möglichst breitbandig realisiert werden, das heißt der Kopplungskoeffizient β sollte bei Frequenzänderungen über weite Bereiche konstant bleiben, ohne dass

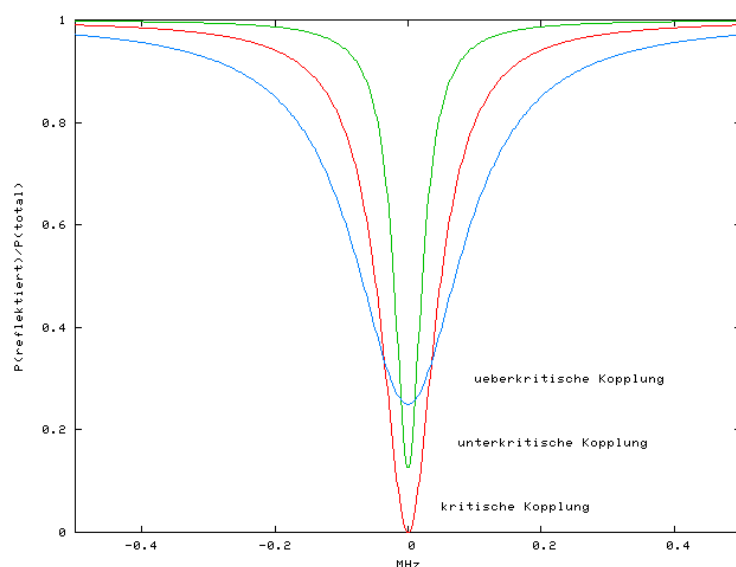


Abbildung A.14: Kritische, über- und unterkritische Kopplung.

eine mechanische Änderung am Kopplungselement erforderlich ist. Eine gemäß Abbildung A.15 neben der Symmetrieachse des Resonators positionierte L-förmige Antenne ermöglicht die impedanzangepaßte Kopplung über eine Oktave, da durch die gegenläufigen Veränderungen des Wellenbauchabstandes und Strahldurchmessers der Frequenzgang der Feldstärke am Ort der Antenne nur wenig variiert. Die Größenordnung des Antennenabstandes entspricht dabei dem Radius des Strahlentaille, gleichbedeutend mit einer größeren Entfernung für tiefer liegende Oktavbänder. Die kritische Kopplung entsprechend Abbildung A.15 wird durch den Abstand der Antenne von der Spiegeloberfläche eingestellt. Während die nahe-kritische Kopplung über der angegebenen oberen Grenzfrequenz abrupt zusammenbricht, verliert sich die Anpassung jenseits der unteren Frequenzgrenze kontinuierlich, so dass der Betrieb des Spektrometers auch bei erheblich tieferen Frequenzen möglich ist, wenn auch bei einer dem Kopplungsfaktor β entsprechenden verminderten Empfindlichkeit. Da der kritisch koppelnde Abstand von der Länge der Antenne abhängt, kann der Empfindlichkeitsverlust durch Nachführung des Antennenabstands aufgefangen und der nutzbare Frequenzbereich weiter vergrößert werden.

A.4.2 Polarisationsfeld

Die elektrische Feldamplitude $\epsilon_z = \epsilon_{z,e}$ innerhalb des Resonators während der Anregung des molekularen Systems kann jetzt berechnet werden. Bei einem an die Schaltung impedanzangepassten Oszillator, das heißt $R_{innen} = R_1 = R_{außen}$, halbiert sich dessen Amplitude V_1 . Mit der Ausgangsleistung P_0 , die also vom Mikrowellengenerator verfügbar ist:

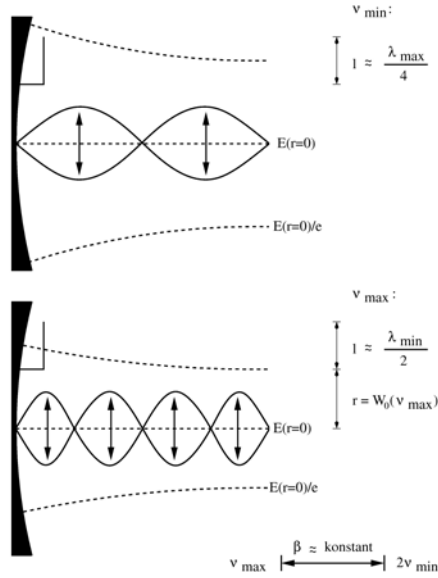


Abbildung A.15: Reflektorzentrum mit symmetrieachsennaher Antennenanordnung zur breitbandigen, impedanzangepassten Kopplung: Feldverteilung für (a) höhere und (b) tiefere Frequenzen.

$$P_0 = \frac{\left(\frac{V_1}{2}\right)^2}{R_1}, \quad (\text{A.290})$$

erhält man nach Einsetzen in Gleichung A.281 und Gleichsetzen mit Gleichung A.288:

$$\epsilon_{z,e}^2 = \frac{8P_0 Q_0 U_0^2 \beta_1}{\omega_e \epsilon_0 (1 + \beta_1 + \beta_2)^2} L(\Delta\omega_e). \quad (\text{A.291})$$

mit der Frequenzverstimmung $\Delta\omega_e$ des Polarisationsfeldes:

$$\Delta\omega_e \equiv \omega_e - \omega_c. \quad (\text{A.292})$$

Wird eine genügende Güte vorausgesetzt, ist die Breite der einzelnen Modi gering im Vergleich zu deren Abstand. Deshalb genügt es, bei gegebener Frequenz einen einzelnen Modus zu betrachten, auf den der Resonator abgestimmt sein soll. Die elektrische Feldamplitude $\epsilon_z(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p)$ eines Volumenelementes während der Präparationsphase kann somit unter Berücksichtigung von Gleichung A.286 angesetzt werden als:

$$\begin{aligned}
\epsilon_z(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) &= \frac{\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \\
&= \sqrt{\frac{8P_0Q_0}{\omega_e\epsilon_0} \frac{\beta_1}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2}} L(\Delta\omega_e) U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)).
\end{aligned} \tag{A.293}$$

Somit folgt für die Rabi-Frequenz x gemäß der Definition A.73:

$$x(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p), \tau_p) = \frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)). \tag{A.294}$$

Mit Gleichung A.208 erhält man schließlich für die Polarisation der einzelnen Volumenelemente als Funktion eines Resonatormodus $U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p))$:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t) &\left\{ \frac{\mu_{aa} + \mu_{bb}}{2} s \right. \\
&+ \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{2} w^s \left\{ 1 + \exp\left[-\frac{t - \tau_p}{T_1}\right] \left(\cos\left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p\right] - 1 \right) \right\} \\
&+ \hbar\kappa w^s \exp\left[-\frac{t - \tau_p}{T_2}\right] \sin\left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p\right] \\
&\left. \left\{ \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) - \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right\} \right\}.
\end{aligned} \tag{A.295}$$

A.4.3 Emissionsleistung

Umgekehrt kann man die am Detektor zur Verfügung stehende Leistung $P_2 = P_{2,ab}$ des molekularen Signals zu dem innerhalb des Resonators herrschenden elektrischen Feld $\epsilon_z = \epsilon_{z,ab}$, hervorgerufen durch das makroskopische Dipolmoment des molekularen Systems nach der Anregung, in Beziehung setzen. Mit Gleichung A.288 erhält man nach Einsetzen in Gleichung A.280 unter Verwendung von A.275:

$$P_{2,ab} = \frac{\omega_{ab}\epsilon_0\epsilon_{z,ab}^2\beta_2}{2Q_0U_0^2}. \tag{A.296}$$

A.4.4 Beugung

Um zu verdeutlichen, dass der optimale Betrieb des Spektrometers nur erreicht wird, wenn Beugungsverluste vernachlässigbar sind, also $Q_0 \approx Q_r$, lässt sich

Gleichung A.275 mit Gleichung A.251 unter Beachtung der Gleichungen A.252 und A.253 umschreiben:

$$|Q_Z|^2 = \left(\frac{Q_r}{(1 + \beta_1 + \beta_2) \left(1 + \frac{Q_r}{Q_d}\right)} \right)^2 L(\omega - \omega_c) = \left(\frac{Q_r}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)} \right)^2 L(\omega - \omega_c) \quad (\text{A.297})$$

$$\beta'_i = \beta_i \left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r}\right) \quad (\text{A.298})$$

mit den redefinierten Kopplungskoeffizienten β' , die sich auf den unbelasteten Resonator bei Abwesenheit von Beugung beziehen. Für das Anregungsfeld $\epsilon_{z,e}$ und die molekulare Leistung $P_{2,ab}$ bekommt man:

$$\epsilon_{z,e}^2 = \frac{8P_0 Q_r U_0^2}{\omega_e \epsilon_0} \frac{\beta'_1}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)^2} L(\Delta\omega_e). \quad (\text{A.299})$$

$$P_{2,ab} = \frac{\omega_{ab} \epsilon_0}{2Q_r U_0^2} \epsilon_{z,ab}^2 \beta'_2. \quad (\text{A.300})$$

Hier wird deutlich, dass die effektivste Anregung, also maximale Feldstärke, für $\beta'_1 = 1 + \beta'_2$ bei Abwesenheit von Beugung erreicht wird. Da das molekulare Feld $\epsilon_{z,ab}$, wie später gezeigt, proportional zu $|Q_Z|$ ist, mit $|Q_Z|^2 \propto 1/[1 + (\alpha_d/\alpha_r) + \beta'_1 + \beta'_2]^2$, wird das maximale Signal in ähnlicher Weise wie die effektivsten Anregungsbedingungen bei $\beta'_2 = 1 + \beta'_1$ erhalten. In beiden Fällen sollte der Nenner $1 + (\alpha_d/\alpha_r) + \beta'_1 + \beta'_2$ möglichst klein gehalten werden.

A.4.5 Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Für die Rauschleistung des an den Detektor gekoppelten Resonators (siehe Abbildung A.11) innerhalb eines Frequenzbandes der Breite B gilt [HH89]:

$$\frac{V_n^2(rms)}{4R} = \frac{v_n^2 B}{4R} = k_B T_n B. \quad (\text{A.301})$$

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis S/N wird häufig in einer logarithmischen Skala SNR ausgedrückt. Das SNR_n eines Signals mit der Amplitude v_s gegen den thermischen Rauschhintergrund des Resonators bei der Temperatur T_n lautet:

$$\begin{aligned} SNR_n &= 10 \lg [S/N] = 10 \lg \left[\frac{P_s}{P_n} \right] \\ &= 10 \lg \left[\frac{v_s^2(rms)}{4Rk_B T_n} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.302})$$

Da die molekulare Antwort nach der Anregung extrem schwach sein kann, muss das Signal verstärkt werden. Folglich wird das Signal durch einen zusätzlichen Verstärkerrauschanteil v_a^2 kontaminiert. Analog zum SNR wird die Anhebung des Rauschniveaus häufig in einer logarithmischen Skala ausgedrückt, der Rauschzahl NF . Für die Rauschzahl NF_a des Verstärkers gilt:

$$\begin{aligned} NF_a &= 10 \lg \left[\frac{(S/N)_{\text{Eingang}}}{(S/N)_{\text{Ausgang}}} \right] \\ &= 10 \lg \left[\frac{v_n^2 + v_a^2}{v_n^2} \right] = 10 \lg \left[1 + \frac{T_a}{T_n} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.303})$$

wobei T_a die Temperatur des Verstärkerrauschens bezeichnet. Damit berechnet sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR des gesamten Spektrometeraufbaus zu:

$$\begin{aligned} SNR &= SNR_n - NF_a - (\dots) \\ &= 10 \lg \left[\frac{v_s^2}{4Rk_B(T_n + T_a)} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.304})$$

Damit dieser Ausdruck gültig bleibt, müssen die Verstärkungen des führenden und der nachfolgenden Verstärker im Detektionssystem ausreichend groß sein, um das Rauschniveau davor zu bewahren, in irgendeiner Stufe der weiteren Signalprozessierung in die Nähe des thermischen Niveaus zurückzufallen. Wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR des Gesamtsystems durch Rauschbeiträge der nachfolgenden Komponenten vermindert [GSD96]. Darüber hinaus muss beim Herabmischen des Mikrowellensignals in den Radiofrequenzbereich Bildunterdrückung, *image-rejection down-conversion*, erfolgen, um zu verhindern, dass das Spiegelfrequenzband in das Signalband konvertiert wird und so das Signal-zu-Rausch-Verhältnis um den Faktor Zwei vermindert.

A.5 Molekulares Signal

A.5.1 Polarisation

Das durch ein externes Strahlungsfeld induzierte makroskopische Dipolmoment eines molekularen Ensembles resultiert in ein molekulares Emissionsfeld. Die Kausalität zwischen der elektrischen Feldamplitude und der molekularen Polarisation wird mathematisch durch die Maxwell-Gleichungen vermittelt. Zunächst wurden die infinitesimalen Volumenelemente des Molekularstrahls einem TEM_{plq} Modus entsprechend ortsabhängig polarisiert. Das elektromagnetische Feld des mo-

lekularen Emissionssignals ist ebenfalls demselben TEM_{plq} Modus folgend ortsabhängig. Die elektrische Feldamplitude an einem beliebigen Ort des Fabry-Pérot-Typus Resonators ist dabei eine Funktion aller polarisierten Volumenelemente. Ihr Wert berechnet sich durch die Integration der aus den Maxwell-Gleichungen entwickelten Beziehungen über den Raum des Resonators. Gemäß der Wellengleichung A.235 ist zur Berechnung des molekularen Emissionsfeldes \mathbf{E} , das heißt der zeit- und ortsabhängigen Amplitude dieses Feldes im Fabry-Pérot-Typus Resonator, die Kenntnis der zeitlichen zweiten Ableitung der Polarisation \mathbf{P} Voraussetzung.

Solange die Linienbreite des molekularen Strahlungsübergangs klein ist im Vergleich zur spektralen Breite des TEM_{plq} Modus, kann die Emissionsantwort des Systems als quasistationäre Quelle aufgefasst werden. Damit die Zeitabhängigkeit der elektrischen Feldamplitude durch Stoßrelaxation und Emigration in den Maxwell-Gleichungen vernachlässigt werden kann, muss also gelten:

$$T_2, T_1, T_0 \gg T_c, \quad (\text{A.305})$$

$$\frac{w_0}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2}} \gg T_c. \quad (\text{A.306})$$

Beide Bedingungen sind im FT-MW Resonator-Molekularstrahl-Experiment erfüllt. Es wird nur die Zeitabhängigkeit der oszillierenden Terme betrachtet. Mit der *slowly varying amplitude approximation* nach den Gleichungen A.305 und A.366 ergibt Gleichung A.295:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t) & \left\{ \frac{(\mu_{aa} - \mu_{bb}) w^s}{2} \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right] \right. \\ & \frac{\partial^2}{\partial t^2} \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \\ & \left. + \hbar \kappa w^s \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \right. \\ & \left. \left(\frac{\Delta \omega \tau_p}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left\{ \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right\} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left\{ \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right\} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.307})$$

Teilweise Differentiation mit D.1 ergibt:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t) \left\{ -\frac{(\mu_{aa} - \mu_{bb}) w^s}{2} \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right] \right.$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{U_0} \sin \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \right. \\
& + \left. \left(\frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{U_0} \right)^2 \cos \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \left(\frac{\partial}{\partial t} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \right)^2 \right) \\
& \quad + \hbar\kappa\omega^s \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \\
& \quad \left\{ \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \left[\sin \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \right. \\
& + 2 \frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{U_0} \cos \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \frac{\partial}{\partial t} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \\
& \quad \left. \left. \frac{\partial}{\partial t} \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \right. \\
& \quad \left. \left(\frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{U_0} \cos \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \right. \right. \\
& - \left. \left. \left(\frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{U_0} \right)^2 \sin \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \left(\frac{\partial}{\partial t} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \right)^2 \right) \right] \\
& \quad + \sin \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& + 2 \frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{U_0} \cos \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \frac{\partial}{\partial t} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \\
& \quad \left. \frac{\partial}{\partial t} \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \\
& \quad \left. + \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \\
& \quad \left(\frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{U_0} \cos \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \right. \\
& - \left. \left(\frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{U_0} \right)^2 \sin \left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \tau_p \right] \left(\frac{\partial}{\partial t} U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \right)^2 \right) \left. \right\} \left. \right\}.
\end{aligned} \tag{A.308}$$

Der Fabry-Pérot-Typus Resonator soll auf einen fundamentalen TEM_{plq} -Modus abgestimmt sein. Wie die Quantenzahlen p, l, q bei Vergleich mit Gleichung A.239 angeben, besitzt dieser Modus transversale, jedoch keine longitudinalen oder koaxialen Knotenflächen zwischen den Spiegeln. Man erhält:

$$\frac{U_{00q}(\mathbf{r})}{U_0} = R_{00}(r, y) \cos \left[ky \left(1 + \frac{r^2}{2yb'(y)} \right) + \Phi_{00}(y) + \frac{\pi}{2}q \right], \tag{A.309}$$

$$R_{00}(r, y) = \frac{w_0}{w'(y)} \exp \left[- \left(\frac{r}{w'(y)} \right)^2 \right], \quad (\text{A.310})$$

$$\Phi_{00}(y) = \arccos \left(\frac{w_0}{w'(y)} \right). \quad (\text{A.311})$$

Der Ausdruck beschreibt im Wesentlichen die Hüllkurve einer stehenden Welle mit q Knotenflächen zwischen den beiden Spiegeln. Der Feldverlauf senkrecht zur Resonatorachse entspricht einem Gauß-Profil, das im Abstand $w'(y)$ auf $1/e$ des Achsenwertes gefallen ist. Für Gleichung A.308 erhält man bei Vernachlässigung der transversalen und longitudinalen Phasenkorrekturen $r^2/2yb'(y)$ beziehungsweise $\Phi_{00}(r, y)$ in Gleichung A.309:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = & {}^1N(\mathbf{r}, t) \left\{ - \frac{(\mu_{aa} - \mu_{bb}) w^s}{2} \exp \left[- \frac{t - \tau_p}{T_1} \right] \right. \\ & \left(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e} U(\mathbf{r}, t) \tau_p}{U_0} \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right. \\ & \left. + (\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t))^2 \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e} U(\mathbf{r}, t) \tau_p}{U_0} \right] \left(\frac{\partial}{\partial t} \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right)^2 \right) \\ & \left. + \hbar \kappa w^s \exp \left[- \frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \right. \\ & \left\{ \frac{\Delta \omega \tau_p}{2} \left[\sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e} U(\mathbf{r}, t) \tau_p}{U_0} \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \right. \\ & \left. + 2 \kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e} U(\mathbf{r}, t) \tau_p}{U_0} \right] \frac{\partial}{\partial t} \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right. \\ & \left. \left. \frac{\partial}{\partial t} \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \right. \\ & \left. + \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \\ & \left. \left(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e} U(\mathbf{r}, t) \tau_p}{U_0} \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right. \right. \\ & \left. \left. - (\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t))^2 \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e} U(\mathbf{r}, t) \tau_p}{U_0} \right] \left(\frac{\partial}{\partial t} \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right)^2 \right) \right) \\ & \left. + \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e} U(\mathbf{r}, t) \tau_p}{U_0} \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \\ & \left. + 2 \kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e} U(\mathbf{r}, t) \tau_p}{U_0} \right] \frac{\partial}{\partial t} \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right. \\ & \left. \left. \frac{\partial}{\partial t} \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \right. \\ & \left. + \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} & \left(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \frac{\partial^2}{\partial t^2} \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right. \\ & \left. - (\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t))^2 \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \left(\frac{\partial}{\partial t} \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right)^2 \right) \left. \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.312})$$

$$R_{00}(\mathbf{r}, t) = \frac{w_0}{w'(y)} \exp \left[- \frac{(x - v_x(\mathbf{r})(t - \tau_p))^2 + (z - v_z(\mathbf{r})(t - \tau_p))^2}{w'(y)^2} \right], \quad (\text{A.313})$$

$$U(\mathbf{r}, t) = U(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)). \quad (\text{A.314})$$

Nach Differenzieren der für ein Volumenelement am Ort \mathbf{r} gültigen Gleichung A.312 erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = & \ ^1N(\mathbf{r}, t) \left\{ \frac{(\mu_{aa} - \mu_{bb}) w^s}{2} \exp \left[- \frac{t - \tau_p}{T_1} \right] \right. \\ & \left(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r}))^2 \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right. \\ & \left. - (\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t))^2 (k v_y(\mathbf{r}))^2 \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \sin^2 \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right) \\ & \left. - \hbar \kappa w^s \exp \left[- \frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \right. \\ & \left. \left\{ \frac{\Delta \omega \tau_p}{2} \left[\omega_{ab}^2 \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \right. \right. \\ & - 2 \kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r})) \omega_{ab} \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \sin \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \\ & \left. \left. \left. \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \right. \right. \\ & \left. \left(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r}))^2 \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right. \right. \\ & \left. \left. + (\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t))^2 (k v_y(\mathbf{r}))^2 \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \sin^2 \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right) \right] \\ & \left. + \omega_{ab}^2 \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \\ & \left. + 2 \kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r})) \omega_{ab} \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \sin \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right. \\ & \left. \left. \left. \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \right. \right. \right. \end{aligned}$$

$$\left. \left(\begin{aligned} & \left(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r}))^2 \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right. \right. \\ & \left. \left. + (\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t))^2 (k v_y(\mathbf{r}))^2 \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \sin^2 \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] \right) \right\}. \end{aligned} \right) \quad (\text{A.315})$$

Die Projektion der Polarisation auf den TEM_{00p} -Modus erfolgt durch Integration über das Volumen des Resonators in den vorangestellten Grenzen, nach Multiplikation von Gleichung A.315 mit der Feldverteilung $U(\mathbf{r})$ gemäß Gleichung A.309:

$$C : \quad -\frac{d}{2} < y < \frac{d}{2} \quad , \quad -\infty < x, z < \infty, \quad (\text{A.316})$$

$$\begin{aligned} \iiint_c U(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}^3 = & \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{2} \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right] \\ & \left(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p \iiint_c w^s {}^1 N(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r}))^2 \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \right. \\ & \left. \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] d\mathbf{r}^3 \right. \\ & - (\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p)^2 \iiint_c w^s {}^1 N(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r}))^2 \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \\ & \left. \sin^2 \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] d\mathbf{r}^3 \right) \\ & - \hbar \kappa \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \\ & \left\{ \frac{\Delta \omega \tau_p}{2} \left(\omega_{ab}^2 \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \iiint_c w^s {}^1 N(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r}) \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] d\mathbf{r}^3 \right. \right. \\ & - 2 \kappa \epsilon_{z,e} \tau_p \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \iiint_c w^s {}^1 N(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r})) \omega_{ab} \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \\ & \left. \sin \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] d\mathbf{r}^3 \right. \\ & + \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \left(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p \iiint_c w^s {}^1 N(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r}))^2 \cos \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \right. \\ & \left. \cos \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] d\mathbf{r}^3 \right. \\ & \left. + (\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p)^2 \iiint_c w^s {}^1 N(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) (k v_y(\mathbf{r}))^2 \sin \left[\frac{\kappa \epsilon_{z,e}}{U_0} U(\mathbf{r}, t) \tau_p \right] \right. \\ & \left. \left. \sin^2 \left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2} q \right] d\mathbf{r}^3 \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \omega_{ab}^2 \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \iiint_c w^s {}^1N(\mathbf{r},t)U(\mathbf{r}) \sin\left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0}U(\mathbf{r},t)\tau_p\right] d\mathbf{r}^3 \\
& + 2\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \iiint_c w^s {}^1N(\mathbf{r},t)U(\mathbf{r})R_{00}(\mathbf{r},t) (kv_y(\mathbf{r})) \omega_{ab} \cos\left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0}U(\mathbf{r},t)\tau_p\right] \\
& \quad \sin\left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2}q\right] d\mathbf{r}^3 \\
& + \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \left(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p \iiint_c w^s {}^1N(\mathbf{r},t)U(\mathbf{r})R_{00}(\mathbf{r},t) (kv_y(\mathbf{r}))^2 \cos\left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0}U(\mathbf{r},t)\tau_p\right] \right. \\
& \quad \left. \cos\left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2}q\right] d\mathbf{r}^3 \right. \\
& \quad \left. + (\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p)^2 \iiint_c w^s {}^1N(\mathbf{r},t)U(\mathbf{r})R_{00}^2(\mathbf{r},t) (kv_y(\mathbf{r}))^2 \sin\left[\frac{\kappa\epsilon_{z,e}}{U_0}U(\mathbf{r},t)\tau_p\right] \right. \\
& \quad \left. \sin^2\left[k(y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2}q\right] d\mathbf{r}^3 \right) \Bigg\}. \tag{A.317}
\end{aligned}$$

Die Integration über den Raum des Fabry-Pérot-Typus Resonators erfordert ein Modell, welches die Ausbreitung des Molekularstrahls beschreibt. Für die Geschwindigkeit und Teilchendichte des Molekulpulses soll gelten:

1. Der Molekularstrahl breitet sich mit einem stationären und homogenen Geschwindigkeitsfeld koaxial zur Resonatorsachse aus, das heißt alle Moleküle entfernen sich mit konstanter Geschwindigkeit auf geraden Linien von der Düsenöffnung. Man erhält:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) \cdot \nabla v_i = 0, \quad i = x, y, z \tag{A.318}$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = v_\infty \frac{x\mathbf{e}_x + z\mathbf{e}_z + \left(y + \frac{d}{2}\right)\mathbf{e}_y}{\sqrt{r^2 + \left(y + \frac{d}{2}\right)^2}} \tag{A.319}$$

$$v_x^2(\mathbf{r}) + v_y^2(\mathbf{r}) = v_r^2(\mathbf{r}) \tag{A.320}$$

wobei ein ideales Gas mit dem Adiabatenkoeffizienten γ angenommen wird, das sich substanziell abkühlt; das heißt die maximale oder terminale Geschwindigkeit v_∞ wird nahezu erreicht:

$$v_\infty = v(T_t) = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m_f} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right)} = v_0 \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \tag{A.321}$$

$$T_0 \gg T_t \approx 0 \tag{A.322}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}, \tag{A.323}$$

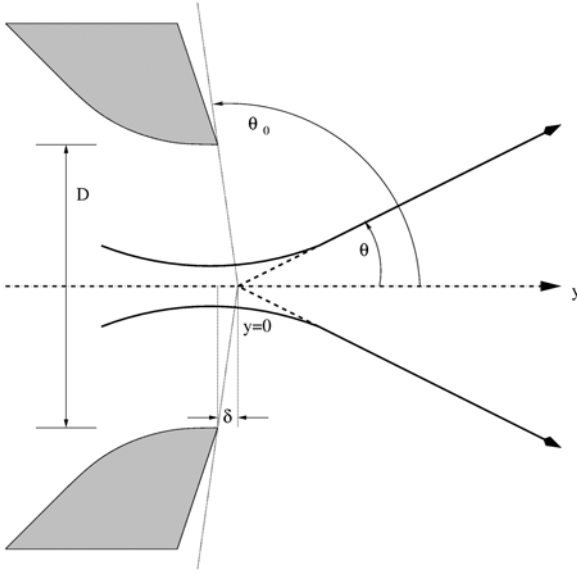


Abbildung A.16: Strömungslinien an der Austrittsöffnung einer Überschallexpansion.

mit der charakteristischen Geschwindigkeit v_0 einer Spezies mit der molekularen Masse m_f vor der Düse mit der Temperatur T_0 .

2. Der aus einer Düse mit dem Durchmesser D expandierte Molekularstrahl ist eine definiert begrenzte Molekülwolke, so dass seine Ausdehnung mit einer Rechteckschaltfunktion beschrieben werden kann. Jedem Volumenelement ist ein bewegtes Koordinatensystem zugeordnet. Am Ende des Polarisationspulses sollen die Ursprünge des raumfesten und aller bewegten Koordinatensysteme entsprechend Abbildung A.7 in der Mitte des Resonators zusammenfallen. Die Relativgeschwindigkeit zwischen den infinitesimalen Volumenelementen der Molekülwolke und den korrespondierenden bewegten Koordinatensystemen wird verschwindend gewählt. Für die Dichte der Volumenelemente, deren Trajektorien wie in Abbildung A.16 dargestellt auf einem Kegel mit dem Halbwinkel θ zur Resonatorachse liegen, soll damit gelten [BV81]:

$$\begin{aligned}
 {}^1N(\mathbf{r}, t) &= {}^1N(\mathbf{r}) S_N(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \\
 &= {}^1N_0 \frac{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}{\pi \left(r^2 + \left(y + \frac{d}{2}\right)^2\right)} a^2 \cos^b\left(\frac{\pi}{2} \frac{\theta}{\theta_0}\right) S_N(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \quad (\text{A.324})
 \end{aligned}$$

$$\theta_0 = \frac{\pi}{2} \left(\sqrt{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} - 1 \right) \quad (\text{A.325})$$

$$\begin{aligned}
S_N = 1, \quad & y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p) \geq -\frac{d}{2} + v_y(\tau_E + \tau_p) \\
& \wedge y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p) \leq -\frac{d}{2} + v_y(\tau_M + \tau_E + \tau_p) \quad (\text{A.326})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \wedge r - v_r(\mathbf{r})(t - \tau_p) \leq v_r(\tau_M + \tau_E + \tau_p), \\
S_N = 0, \quad & y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p) < -\frac{d}{2} + v_y(\tau_E + \tau_p) \\
& \vee y - v_y(\mathbf{r})(t - \tau_p) > -\frac{d}{2} + v_y(\tau_M + \tau_E + \tau_p) \quad (\text{A.327}) \\
& \vee r - v_r(\mathbf{r})(t - \tau_p) > v_r(\tau_M + \tau_E + \tau_p),
\end{aligned}$$

τ_M und τ_E bezeichnen die Öffnungszeit der Düse sowie die Expansionszeit, welche zwischen dem Schließen der Düse und der Pulsanregung vergeht. Der Exponent b der Kreisfunktion und der Winkel θ_0 charakterisieren die Expansion und nehmen für effusive Quellen den Wert 1 beziehungsweise $\pi/2$ an [SG63]. Bei Überschallquellen wird für die Expansion einatomiger idealer Gase der Wert $b = 3$ vorhergesagt. Wird, wie dies in der Regel zutrifft, die molekulare Probe in großer Verdünnung mit einem Edelgas, das heißt $\gamma = 5/3$, expandiert, ergibt sich gemäß Gleichung A.325:

$${}^1N(\mathbf{r}, t) = {}^1N_0 \frac{\left(\frac{D}{2}\right)^2 \left(y + \frac{d}{2}\right)^b}{\left(r^2 + \left(y + \frac{d}{2}\right)^2\right)^{\frac{b}{2}+1}} a^2 S_N(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)) \quad (\text{A.328})$$

Letzteres bedeutet, dass der Ursprung der linearen Trajektorien in die Überschallaustrittsebene fällt, das heißt der relative Abstand der virtuellen Quelle mit $\delta/D = 0$ verschwindet. Die resultierende Dichteverteilung des Expansionfeldes ist in Abbildung A.17 wiedergegeben.

Wird mit Gleichung A.310 berücksichtigt, dass aufgrund der durch das radiale Profil $R_{00}(r, y)$ des TEM_{plq} Modus vermittelten Gewichtung des aktiven Resonatorvolumens achsenferne Volumenelemente des Molekularstrahls nur wenig zum Resonatorfeld beitragen, kann zusammen mit Gleichung A.326 vereinfachend für die innerhalb der Strahlentaille $w(y)$ befindlichen Volumenelemente angenommen werden:

$$r < v_y(\mathbf{r})(\tau_E + \tau_p) \leq y + \frac{d}{2}. \quad (\text{A.329})$$

Somit vereinfachen sich die Gleichungen A.319 und A.324 zu:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = v_\infty \frac{x\mathbf{e}_x + z\mathbf{e}_z + \left(y + \frac{d}{2}\right)\mathbf{e}_y}{y + \frac{d}{2}} \quad (\text{A.330})$$

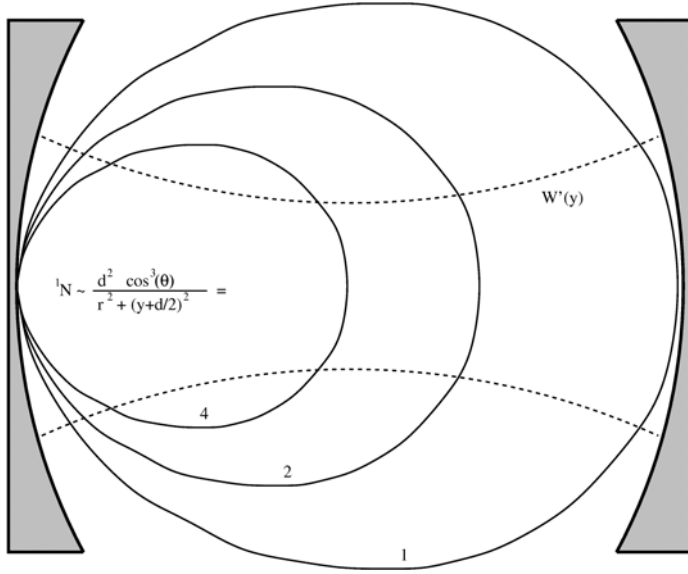


Abbildung A.17: Dichteverteilung der Überschallexpansion einatomiger idealer Gase.

$$v_y(\mathbf{r}) = v_y = v_\infty, \quad (\text{A.331})$$

$$v_r(\mathbf{r}) = v_r(r, y) = v_\infty \frac{r}{y + \frac{d}{2}} = v_\infty \tan(\theta), \quad (\text{A.332})$$

$${}^1N(\mathbf{r}, t) = {}^1N_0 \frac{d^2 \left(\frac{D}{2}\right)^2}{\left(y + \frac{d}{2}\right)^2} S_N(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{r})(t - \tau_p)), \quad (\text{A.333})$$

Zur Vereinfachung der Integration der Gleichung A.317 werden die Kreisfunktionen wie angegeben teilweise umgeschrieben und die Integrationsvariablen substituiert. Es gilt mit Gleichung A.331 :

$$\sin\left(u + \frac{\pi}{2}(q+1)\right) = \cos\left(u + \frac{\pi}{2}q\right), \quad (\text{A.334})$$

$$-\cos\left(u + \frac{\pi}{2}(q+1)\right) = \sin\left(u + \frac{\pi}{2}q\right), \quad (\text{A.335})$$

$$Y \equiv k(y - v_\infty(t - \tau_p)) + \frac{\pi}{2}(q+1), \quad (\text{A.336})$$

$$\frac{dY}{dy} = k. \quad (\text{A.337})$$

Zusammen mit A.333 erhält man für Gleichung A.317, unter Verwendung der substituierten Integrationsgrenzen:

$$C : k \left(-\frac{d}{2} - v_\infty(t - \tau_p) \right) + \frac{\pi}{2}(q+1) < Y < k \left(\frac{d}{2} - v_\infty(t - \tau_p) \right) + \frac{\pi}{2}(q+1), \quad (\text{A.338})$$

$$\begin{aligned} \iiint_c U(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}^3 = & \quad {}^1N_0 a^2 \left(\frac{D}{2} \right)^2 \left\{ \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{2} \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right] \right. \\ & \left((kv_\infty)^2 \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r}, t)}{\left(y + \frac{d}{2} \right)^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \right. \\ & \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \sin[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos(Y) dY dx dz \\ & - (kv_\infty)^2 \frac{(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p)^2}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r}, t)}{\left(y + \frac{d}{2} \right)^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) \\ & \left. \left. \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^2(Y) dY dx dz \right) \right. \\ & \quad \left. - \hbar \kappa \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \right. \\ & \left. \left\{ \frac{\Delta \omega \tau_p}{2} \left(\omega_{ab}^2 \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \frac{1}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r}, t)}{\left(y + \frac{d}{2} \right)^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) \right. \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \sin[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] dY dx dz \right. \right. \\ & + 2 (kv_\infty) \omega_{ab} \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r}, t)}{\left(y + \frac{d}{2} \right)^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \\ & \quad \left. \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos(Y) dY dx dz \right. \\ & + (kv_\infty)^2 \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \left(\frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r}, t)}{\left(y + \frac{d}{2} \right)^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \right. \\ & \quad \left. \left. \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \sin(Y) dY dx dz \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p)^2}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r}, t)}{\left(y + \frac{d}{2} \right)^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \sin[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^2(Y) dY dx dz \right) \right) \\ & \quad \left. + \omega_{ab}^2 \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \frac{1}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r}, t)}{\left(y + \frac{d}{2} \right)^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) \right. \\ & \quad \left. \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \sin[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] dY dx dz \right. \\ & - 2 (kv_\infty) \omega_{ab} \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r}, t)}{\left(y + \frac{d}{2} \right)^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \\ & \quad \left. \left. \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos(Y) dY dx dz \right. \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (kv_\infty)^2 \sin(\omega_{abt} - \Delta\omega\tau_p + \theta) \left(\frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r},t)}{(y + \frac{d}{2})^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r},t) \right. \\
& \quad \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \cos[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r},t) \sin(Y)] \sin(Y) dY dx dz \\
& \quad + \frac{(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p)^2}{k} \iiint \frac{w^s S(\mathbf{r},t)}{(y + \frac{d}{2})^2} U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r},t) \\
& \quad \left. \sin(Y + kv_\infty(t - \tau_p)) \sin[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r},t) \sin(Y)] \cos^2(Y) dY dx dz \right) \Bigg\}. \tag{A.339}
\end{aligned}$$

Da lediglich der vom Molekularstrahl erfüllte Teil des Resonators zum Integral beiträgt, können die Integrationsgrenzen unter Fortfall der Schaltfunktionen S_M auf den durch die Ungleichung A.326 gegebenen Bereich festgelegt werden. Unter Verwendung der vereinfachten Resonanzbedingung $(q+1)\pi = kd$ gilt dann mit Gleichung A.332:

$$C : \quad \frac{v_\infty(\tau_E + \tau_p)}{\frac{\lambda}{2}}\pi < Y < \frac{v_\infty(\tau_M + \tau_E + \tau_p)}{\frac{\lambda}{2}}\pi, \tag{A.340}$$

$$0 < r < v_\infty(\tau_M + \tau_E + \tau_p) \tan(\theta). \tag{A.341}$$

Zunächst soll die Integration über den Molekulpuls entlang der Achse des Fabry-Pérot-Typus Resonators betrachtet werden. Vereinfachend soll angenommen werden, dass die Dichte ${}^1N(y)$ des Molekularstrahls sowie die Strahlentaille $w(y)$ des TEM -Modus entlang der Ausbreitungsrichtung zwischen zwei benachbarten Knotenflächen durch ihren mittleren Wert genähert werden kann. Die Integration entlang der Achse kann dann in zwei Schritten durchgeführt werden. Zunächst erfolgt die Integration zwischen zwei Knotenflächen, wobei diejenigen Terme, die keine von Y abhängigen Kreisfunktionen sind, als konstant angenommen werden. Nachfolgend wird die Summe über alle $(q+1)$ Volumensegmente gebildet. Bei einer hinreichend ausgedehnten Expansion, das heißt die Dicke einzelner Segmente ist klein gegen die Länge des Molekularstrahls, kann diese Summation durch Integration genähert werden. Für die Integrationsgrenzen ergibt sich nach Umschreiben von y für die Summation:

$$v_\infty\tau_M \gg \frac{\lambda}{2}, \tag{A.342}$$

$$y = \frac{\lambda}{2}m - \frac{d}{2}, \tag{A.343}$$

$$C : \quad 0 < Y < \pi \quad , \quad \frac{v_\infty(\tau_E + \tau_p)}{\frac{\lambda}{2}} < m < \frac{v_\infty(\tau_M + \tau_E + \tau_p)}{\frac{\lambda}{2}} \leq q + 1. \tag{A.344}$$

Mit der Substitution:

$$n \equiv m - v_\infty(\tau_E + t) \frac{2}{\lambda}, \quad (\text{A.345})$$

$$\frac{dn}{d(q+1)} = 1. \quad (\text{A.346})$$

erhält man schließlich unter Berücksichtigung von A.326 die Integrationsgrenzen:

$$C: \quad 0 < Y < \pi, \quad 0 < n < \frac{v_\infty \tau_M}{\frac{\lambda}{2}} \leq \frac{d - v_\infty(\tau_E + \tau_p + (t - \tau_p))}{\frac{\lambda}{2}}, \quad (\text{A.347})$$

wobei die letzte Bedingung der rechten Ungleichung nur bei kurzen Resonatoren von Bedeutung ist. Werden gute Expansionsbedingungen für die Ausbreitung des Überschallmolekularstrahls vorausgesetzt, dominiert die Ortsabhängigkeit der Dichte durch den quadratischen Term im Nenner der Gleichung A.333 die durch Stoßwechselwirkung bedingte Ortsabhängigkeit der Besetzungszahldifferenz w^s nach Gleichung A.199. Daher kann die ortsabhängige Besetzungszahldifferenz vereinfachend durch den für die Gesamtintensität entscheidenden Wert $w^s(n=0)$ am zeitabhängigen Ort der größten Dichte ausgedrückt werden. Wird außerdem berücksichtigt, dass in der Rotationsspektroskopie in der Regel Übergänge beobachtet werden, deren Besetzungssumme im thermischen Gleichgewicht s^* gegenüber dem quasistationären Wert unmittelbar nach der Überschalllexpansion s^0 verschwindet, gilt mit Gleichung A.200:

$$w^s = w^0 \exp \left[-\frac{y + \frac{d}{2}}{v_\infty T_0} \right] = w^0 \exp \left[-\frac{\tau_E + t + \frac{\lambda}{2v_\infty} n}{T_0} \right] \quad (\text{A.348})$$

Damit folgt für Gleichung A.339 nach Umformung mit den Additionstheoremen der Kreisfunktionen:

$$\begin{aligned} \iiint_c U(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}^3 = & w^0 \exp \left[-\frac{\tau_E + t}{T_0} \right] {}^1N_0 a^2 \left(\frac{D}{2} \right)^2 \left\{ \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{2} \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right] \right. \\ & \left(\left[(kv_\infty)^2 \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \right. \\ & \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \sin[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \sin^2(Y) dY dx dz dn \right. \right. \\ & \left. \left. + (kv_\infty)^2 \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[\iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \sin[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \sin(Y) \cos(Y) dY dx dz dn \right] \\
& - \left[(kv_\infty)^2 \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \\
& \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^2(Y) \sin(Y) dY dx dz dn \\
& + (kv_\infty)^2 \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \\
& \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^3(Y) dY dx dz dn \right] \\
& - \hbar \kappa \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \\
& \left\{ \frac{\Delta \omega \tau_p}{2} \left(\omega_{ab}^2 \cos(\omega_{ab}t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \left[\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{1}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \right. \right. \\
& \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) \int \sin[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \sin(Y) dY dx dz dn \\
& + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{1}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \\
& \left. \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) \int \sin[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos(Y) dY dx dz dn \right] \right. \right. \\
& + 2 (kv_\infty) \omega_{ab} \sin(\omega_{ab}t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \left[\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \\
& \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos(Y) \sin(Y) dY dx dz dn \\
& + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \\
& \left. \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^2(Y) dY dx dz dn \right] \right. \right. \\
& + (kv_\infty)^2 \cos(\omega_{ab}t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \left(\left[\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \right. \\
& \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \sin^2(Y) dY dx dz dn \\
& + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \\
& \left. \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \sin(Y) \cos(Y) dY dx dz dn \right] \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \left(\frac{(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p)^2}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \right. \\
& \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) \int \sin[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^2(Y) \sin(Y) dY dx dz dn \right. \right. \\
& \left. \left. + (\sin(kv_\infty(t - \tau_p))) \left(\frac{(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p)^2}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) \int \sin[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^3(Y) dY dx dz dn \right) \right) \right] \\
& + \omega_{ab}^2 \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \left[\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{1}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \\
& \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) \int \sin[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \sin(Y) dY dx dz dn \right. \\
& \left. + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{1}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \\
& \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) \int \sin[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos(Y) dY dx dz dn \right] \right. \\
& - 2(kv_\infty) \omega_{ab} \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \left[\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \\
& \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos(Y) \sin(Y) dY dx dz dn \right. \\
& \left. + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \\
& \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^2(Y) dY dx dz dn \right] \right. \\
& + (kv_\infty)^2 \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \left(\left[\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \right. \\
& \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \sin^2(Y) dY dx dz dn \right. \right. \\
& \left. \left. + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \frac{\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \right. \\
& \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) \int \cos[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \sin(Y) \cos(Y) dY dx dz dn \right] \right. \\
& \left. + \left[\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \left(\frac{(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p)^2}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) \int \sin[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^2(Y) \sin(Y) dY dx dz dn \right) \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \left(\frac{(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p)^2}{k} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \right. \\
& \left. \iint U_0 R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}^2(\mathbf{r}, t) \int \sin[\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t) \sin(Y)] \cos^3(Y) dY dx dz dn \right) \Bigg\} \Bigg\}.
\end{aligned}
\tag{A.349}$$

Die benötigten Stammfunktionen für die Integration über Y sind in Anhang F angegeben. Man erhält:

$$\begin{aligned}
\iiint_c U(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}^3 = w^0 \exp \left[-\frac{\tau_E + t}{T_0} \right] & {}_1N_0 a^2 \left(\frac{D}{2} \right)^2 \left\{ \frac{\mu_{aa} - \mu_{bb}}{2} \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_1} \right] (kv_\infty)^2 \right. \\
& [\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) (0 + 0) + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) (0 + 0)] \\
& \quad \left. - \hbar\kappa \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \right. \\
& \quad \left(\frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \left\{ \omega_{ab}^2 \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \right. \\
& \quad [\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) I + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) 0] \\
& \quad \quad + 2(kv_\infty) \omega_{ab} \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& \quad [\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) 0 + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) I] \\
& \quad \quad \left. + (kv_\infty)^2 \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \\
& \quad \left. [\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) (I_1 + I_2) + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) (0 + 0)] \right\} \\
& \quad \quad \left. + \omega_{ab}^2 \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \\
& \quad [\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) I + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) 0] \\
& \quad \quad - 2(kv_\infty) \omega_{ab} \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& \quad [\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) 0 + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) I] \\
& \quad \quad \left. + (kv_\infty)^2 \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right. \\
& \quad \left. [\cos(kv_\infty(t - \tau_p)) (I_1 + I_2) + \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) (0 + 0)] \right) \Bigg\}.
\end{aligned}
\tag{A.350}$$

Die Integrale I_1 und I_2 entsprechen komplizierteren Ausdrücken, deren Wert in der Größenordnung des Integrals I liegt. Da das Quadrat der Übergangsfrequenz ω_{ab}^2 sehr viel größer als das Quadrat der Dopplermodulationsfrequenz $(kv_\infty)^2$ ist, können die von $(kv_\infty)^2$ angeführten Terme gegenüber den von ω_{ab}^2 angeführten Summanden, welche ansonsten dieselbe funktionelle Form aufweisen, vernachlässigt werden. Der Integrand über die übrigen Variablen x, z, n ist für

alle verbleibenden Summanden identisch. Da die Mikrowellenanregung des Molekularstrahls gemäß Ungleichung A.203 so erfolgen soll, dass im Zentrum des Resonators, dem Ort der größten Feldstärke, die optimalen Polarisationsbedingungen für einen resonanten Rotationsübergang annähernd erreicht, aber nicht überschritten werden, kann der Integrand vereinfacht werden:

$$\begin{aligned}
I &= \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} U_0 \iint R_{00}(\mathbf{r}) J_1[\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p R_{00}(\mathbf{r}, t)] dx dz dn \\
&= \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} U_0 \iint R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p) dx dz dn \quad (\text{A.351}) \\
&= J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} U_0 \iint R_{00}(\mathbf{r}) R_{00}(\mathbf{r}, t) dx dz dn.
\end{aligned}$$

Für die Integration über die Koordinaten x, z senkrecht zur Achse des Fabry-Pérot-Typus Resonators erhält man mit den Gleichungen A.310, A.313 und A.332:

$$\begin{aligned}
I &= J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \\
&\quad \cdot U_0 \iint \left(\frac{w_0}{w' (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})} \right)^2 \exp \left[-\frac{x^2 + z^2}{w'^2 (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})} \right] \\
&\quad \cdot \exp \left[-\frac{\left(x - \frac{x}{v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n} v_\infty(t - \tau_p) \right)^2 + \left(z - \frac{z}{v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n} v_\infty(t - \tau_p) \right)^2}{w'^2 (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})} \right] dx dz dn. \quad (\text{A.352})
\end{aligned}$$

Umformung ergibt:

$$\begin{aligned}
I &= J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \\
&\quad \cdot U_0 \iint \left(\frac{w_0}{w' (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})} \right)^2 \exp \left[-\frac{x^2 + z^2}{w'^2 (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})} \right] \\
&\quad \cdot \exp \left[-\frac{(x^2 + z^2) \left(1 - \frac{v_\infty(t - \tau_p)}{v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n} \right)^2}{w'^2 (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})} \right] dx dz dn. \quad (\text{A.353})
\end{aligned}$$

Durch Zusammenfassung der Exponentialterme erhält man schließlich:

$$\begin{aligned}
I = & J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \\
& \cdot U_0 w_0^2 \iint \frac{1}{w'^2 (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})} \exp \left[-\frac{1 + \left(1 - \frac{v_\infty(t-\tau_p)}{v_\infty(\tau_E+t) + \frac{\lambda}{2}n}\right)^2}{w'^2 (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})} (x^2 + z^2) \right] dx dz dn.
\end{aligned} \tag{A.354}$$

Zur Lösung des Intergals über die Koordinaten x, z wird der Substitutionsansatz gewählt:

$$A^2 = \frac{1 + \left(1 - \frac{v_\infty(t-\tau_p)}{v_\infty(\tau_E+t) + \frac{\lambda}{2}n}\right)^2}{w'^2 (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})} a^2 \quad ; \quad A = X, Z, R \quad ; \quad a = x, z, r \tag{A.355}$$

$$\frac{dA}{da} = \frac{\sqrt{1 + \left(1 - \frac{v_\infty(t-\tau_p)}{v_\infty(\tau_E+t) + \frac{\lambda}{2}n}\right)^2}}{w' (v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n - \frac{d}{2})}, \tag{A.356}$$

wobei die Zylinderkoordinaten R und Φ durch die Transformation D.6 der kartesischen Substitutionskoordinaten X und Z festgelegt sind. Es folgt:

$$\begin{aligned}
I = & J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \\
& \cdot U_0 w_0^2 \iint \frac{1}{1 + \left(1 - \frac{v_\infty(t-\tau_p)}{v_\infty(\tau_E+t) + \frac{\lambda}{2}n}\right)^2} \exp [-(X^2 + Z^2)] dX dZ dn \\
= & J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \frac{U_0 w_0^2}{1 + \left(1 - \frac{v_\infty(t-\tau_p)}{v_\infty(\tau_E+t) + \frac{\lambda}{2}n}\right)^2} \iint R \exp [-R^2] d\Phi dR dn.
\end{aligned} \tag{A.357}$$

unter Berücksichtigung der transformierten Integrationsgrenzen:

$$C : \quad 0 < \Phi < 2\pi \quad , \quad 0 < R < \infty, \tag{A.358}$$

$$v_\infty (\tau_M + \tau_E + \tau_p) \tan(\theta) > w(y). \tag{A.359}$$

wobei angenommen wurde, dass die Molekülwolke im Vergleich zur Strahlentaille $w(y)$, das heißt dem aktiven Bereich des Resonators, hinreichend ausgedehnt

ist, so dass die obere Integrationsgrenze unbeschadet ins Unendliche verlegt werden kann. Mit dem in Gleichung F.16 angeführten Integral erhält man:

$$\begin{aligned}
I &= J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \frac{U_0 w_0^2}{1 + \left(1 - \frac{v_\infty(t-\tau_p)}{v_\infty(\tau_E+t) + \frac{\lambda}{2}n}\right)^2} \int R \exp[-R^2] \int d\Phi dR dn \\
&= J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2} \frac{U_0 w_0^2}{1 + \left(1 - \frac{v_\infty(t-\tau_p)}{v_\infty(\tau_E+t) + \frac{\lambda}{2}n}\right)^2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right) \cdot (2\pi) dn \\
&= J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{U_0 w_0^2 \pi}{(v_\infty(\tau_E + t) + \frac{\lambda}{2}n)^2 + (v_\infty(\tau_E + t_p) + \frac{\lambda}{2}n)^2} dn.
\end{aligned} \tag{A.360}$$

Die rationale Funktion im Nenner des Integranden besitzt genau ein komplexes Lösungspaar als einfache Nullstelle. Umformung und Zerlegung führt zu:

$$\begin{aligned}
I &= J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{U_0 w_0^2 \pi}{(v_\infty((\tau_E + \tau_p) + (t - \tau_p)) + \frac{\lambda}{2}n)^2 + (v_\infty(\tau_E + t_p) + \frac{\lambda}{2}n)^2} dn \\
&= J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{\lambda}{2} \int \frac{U_0 w_0^2 \pi}{2 \left((v_\infty \left(\frac{t-\tau_p}{2} + (\tau_E + \tau_p) \right) + \frac{\lambda}{2}n)^2 + (v_\infty \frac{t-t_p}{2})^2 \right)} dn.
\end{aligned} \tag{A.361}$$

Bei ausreichend langen Molekularstrahlpulsen τ_M , das heißt ausgedehnten Expansionswolken, kann der zweite quadratische Term in der Summe des Nenners, welcher die imaginäre Komponente der Nullstelle repräsentiert, vernachlässigt werden. Man erhält dann mit F.18 für die Integration unter Anwendung der mit Ungleichung A.347 gegebenen Grenzen:

$$\begin{aligned}
I &= J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{U_0 w_0^2 \pi}{2} \frac{\lambda}{2} \int \frac{1}{(v_\infty \left(\frac{t-\tau_p}{2} + (\tau_E + \tau_p) \right) + \frac{\lambda}{2}n)^2} dn \\
&= J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{U_0 w_0^2 \pi}{2} \frac{\lambda}{2} \left[-\frac{1}{\frac{\lambda}{2} (v_\infty (\tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}) + \frac{\lambda}{2}n)} \right]_0^n \\
&= J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \frac{U_0 w_0^2 \pi}{2} \frac{v_\infty \tau_M}{v_\infty^2 (\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}) (\tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2})}
\end{aligned} \tag{A.362}$$

$$\left(v_\infty \left(\frac{t-\tau_p}{2} + (\tau_E + \tau_p) \right) + \frac{\lambda}{2}n \right)^2 \gg \left(v_\infty \frac{t-t_p}{2} \right)^2. \tag{A.363}$$

Für Gleichung A.350 erhält man schließlich:

$$\begin{aligned}
\iiint_c U(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}^3 = & - {}^1N_0 \hbar \kappa w^0 \exp \left[-\frac{\tau_E + t}{T_0} \right] a^2 \left(\frac{D}{2} \right)^2 \frac{U_0 w_0^2 \pi}{2} J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p) \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \\
& \frac{v_\infty \tau_M}{v_\infty^2 \left(\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2} \right) \left(\tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2} \right)} \\
& \left\{ \frac{\Delta \omega \tau_p}{2} \left(\omega_{ab}^2 \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \cos(k v_\infty (t - \tau_p)) \right. \right. \\
& + 2(k v_\infty) \omega_{ab} \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \sin(k v_\infty (t - \tau_p)) \\
& \left. \left. + \omega_{ab}^2 \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \cos(k v_\infty (t - \tau_p)) \right. \right. \\
& \left. \left. - 2(k v_\infty) \omega_{ab} \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \sin(k v_\infty (t - \tau_p)) \right) \right\} \\
& \tag{A.364}
\end{aligned}$$

Diese Gleichung ist der Ausgangspunkt für die Berechnung der zeit- und orts-abhängigen Amplitude des molekularen Emissionsfeldes \mathbf{E} im Fabry-Pérot-Typus Resonator gemäß der Wellengleichung A.235.

A.5.2 Elektrisches Feld

Aus der Kenntnis der Polarisation ergibt sich unmittelbar das molekulare Feld: Zu bestimmen sind die zeitabhängigen Koeffizienten $\varepsilon(t)$ eines Feldansatzes für einen *TEM*-Modus nach Gleichung A.239. Die Form des Feldansatzes wird so gewählt, dass er der integralen Zeitevolution der Polarisation über den Raum des Resonators entsprechend Gleichung A.364 angepasst ist:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{U(\mathbf{r})}{U_0} \{ \epsilon_s(t) + \epsilon_r(t) \cos(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) - \epsilon_i(t) \sin(\omega_{ab} t - \Delta \omega \tau_p + \theta) \}, \tag{A.365}$$

$$\epsilon_k(t) = \varepsilon_{kr}(t) \cos(k v_\infty (t - \tau_p)) - \varepsilon_{ki}(t) \sin(k v_\infty (t - \tau_p)) \quad ; \quad k = s, r, i. \tag{A.366}$$

Damit beschreiben die Koeffizienten ε dieses Ansatzes lediglich eine Hüllkurve und ihre Ableitung kann wie bereits diejenige der Polarisation im Rahmen der *slowly varying amplitude approximation* gemäß den Gleichungen A.305 und A.306 gegenüber der Zeitabhängigkeit der oszillierenden Terme unberücksichtigt bleiben. Differenzieren des Feldansatzes entsprechend der rechten Seite der Resonatorgleichung A.235 liefert damit:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = & \\
& \frac{U(\mathbf{r})}{U_0} \left\{ \varepsilon_{sr}(t) \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right] \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \right. \\
& - \varepsilon_{si}(t) \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right] \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \\
& + \varepsilon_{rr}(t) \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right] \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& - \varepsilon_{ri}(t) \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right] \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& - \varepsilon_{ir}(t) \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right] \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& \left. + \varepsilon_{ii}(t) \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right] \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \right\}. \tag{A.367}
\end{aligned}$$

Differenzieren und Umordnen der Terme nach den trigonometrischen Funktionen der Summanden führt zu:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = & \\
& \frac{U(\mathbf{r})}{U_0} \left\{ \left[(\omega_c^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{sr}(t) - \frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{si}(t) \right] \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \\
& + \left[-\frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{sr}(t) - (\omega_c^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{si}(t) \right] \\
& \qquad \qquad \qquad \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \\
& + \left[(\omega_c^2 - \omega_{ab}^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{rr}(t) - \frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{ri}(t) - \frac{\omega_{ab}}{2T_{ab}} \varepsilon_{ir}(t) + (2kv_\infty\omega_{ab}^2) \varepsilon_{ii}(t) \right] \\
& \qquad \qquad \qquad \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& + \left[-\frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{rr}(t) - (\omega_c^2 - \omega_{ab}^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{ri}(t) + (2kv_\infty\omega_{ab}^2) \varepsilon_{ir}(t) + \frac{\omega_{ab}}{2T_{ab}} \varepsilon_{ii}(t) \right] \\
& \qquad \qquad \qquad \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& + \left[-\frac{\omega_{ab}}{2T_{ab}} \varepsilon_{rr}(t) + (2kv_\infty\omega_{ab}^2) \varepsilon_{ri}(t) - (\omega_c^2 - \omega_{ab}^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{ir}(t) + \frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{ii}(t) \right] \\
& \qquad \qquad \qquad \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[(2kv_\infty\omega_{ab}^2) \varepsilon_{rr}(t) + \frac{\omega_{ab}}{2T_{ab}} \varepsilon_{ri}(t) + \frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{ir}(t) + (\omega_c^2 - \omega_{ab}^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{ii}(t) \right] \\
& \qquad \qquad \qquad \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \Big\}.
\end{aligned} \tag{A.368}$$

Die Projektion der Polarisation auf den TEM_{00p} -Modus erfolgt durch Integration über das Volumen des Resonators in den Gleichung A.316 entsprechenden Grenzen, nach Multiplikation von Gleichung A.368 mit der Feldverteilung $U(\mathbf{r})$ gemäß Gleichung A.309:

$$\begin{aligned}
& \iiint_c U(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{2T_{ab}} \frac{\partial}{\partial t} + \omega_c^2 \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}^3 = \\
& \qquad \qquad \qquad \frac{1}{U_0} \left\{ \left[(\omega_c^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{sr}(t) - \frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{si}(t) \right] \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \\
& \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \left. + \left[-\frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{sr}(t) - (\omega_c^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{si}(t) \right] \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \left. \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \right. \\
& + \left[(\omega_c^2 - \omega_{ab}^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{rr}(t) - \frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{ri}(t) - \frac{\omega_{ab}}{2T_{ab}} \varepsilon_{ir}(t) + (2kv_\infty\omega_{ab}^2) \varepsilon_{ii}(t) \right] \\
& \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& + \left[-\frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{rr}(t) - (\omega_c^2 - \omega_{ab}^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{ri}(t) + (2kv_\infty\omega_{ab}^2) \varepsilon_{ir}(t) + \frac{\omega_{ab}}{2T_{ab}} \varepsilon_{ii}(t) \right] \\
& \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& + \left[-\frac{\omega_{ab}}{2T_{ab}} \varepsilon_{rr}(t) + (2kv_\infty\omega_{ab}^2) \varepsilon_{ri}(t) - (\omega_c^2 - \omega_{ab}^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{ir}(t) + \frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{ii}(t) \right] \\
& \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \cos(kv_\infty(t - \tau_p)) \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\
& + \left[(2kv_\infty\omega_{ab}^2) \varepsilon_{rr}(t) + \frac{\omega_{ab}}{2T_{ab}} \varepsilon_{ri}(t) + \frac{kv_\infty}{2T_{ab}} \varepsilon_{ir}(t) + (\omega_c^2 - \omega_{ab}^2 - (kv_\infty)^2) \varepsilon_{ii}(t) \right] \\
& \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \sin(kv_\infty(t - \tau_p)) \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \Big\} \iiint_c U^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3.
\end{aligned} \tag{A.369}$$

Unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung A.287 und nach Zusammenführung der Gleichungen A.364 und A.369 gemäß Resonatorgleichung A.235 erhält man durch Vergleich der zeitabhängigen Kreisfunktionen der Summanden ein lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Koeffizienten $\varepsilon_{kj}(t)$. Multiplikation der Gleichungen mit U_0/ω_{ab} liefert:

$$\Gamma_a \varepsilon_{sr}(t) - \Gamma_b \varepsilon_{si}(t) = 0 \quad (\text{A.370})$$

$$-\Gamma_a \varepsilon_{sr}(t) - \Gamma_b \varepsilon_{si}(t) = 0 \quad (\text{A.371})$$

$$\Gamma_c \varepsilon_{rr}(t) - \Gamma_b \varepsilon_{ri}(t) - \Gamma_d \varepsilon_{ir}(t) + \Gamma_e \varepsilon_{ii}(t) = \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} F(t) \quad (\text{A.372})$$

$$-\Gamma_b \varepsilon_{rr}(t) - \Gamma_c \varepsilon_{ri}(t) + \Gamma_e \varepsilon_{ir}(t) + \Gamma_d \varepsilon_{ii}(t) = -\left(1 - \frac{\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right) \frac{v_\infty}{c} 2F(t) \quad (\text{A.373})$$

$$-\Gamma_d \varepsilon_{rr}(t) + \Gamma_e \varepsilon_{ri}(t) - \Gamma_c \varepsilon_{ir}(t) + \Gamma_b \varepsilon_{ii}(t) = F(t) \quad (\text{A.374})$$

$$\Gamma_e \varepsilon_{rr}(t) + \Gamma_d \varepsilon_{ri}(t) + \Gamma_b \varepsilon_{ir}(t) + \Gamma_c \varepsilon_{ii}(t) = \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \left(1 - \frac{\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right) \frac{v_\infty}{c} 2F(t) \quad (\text{A.375})$$

$$\Gamma_a = \left(1 - \frac{\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right)^2 \left(1 - \left(\frac{v_\infty}{c}\right)^2\right) \quad (\text{A.376})$$

$$\Gamma_b = \left(1 - \frac{\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right) \frac{v_\infty}{2Q_{ab}c} \quad (\text{A.377})$$

$$\Gamma_c = \left(\frac{\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right)^2 - \frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} - \left(1 - \frac{\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right)^2 \left(\frac{v_\infty}{c}\right)^2 \quad (\text{A.378})$$

$$\Gamma_d = \frac{1}{2Q_{ab}} \quad (\text{A.379})$$

$$\Gamma_e = \left(1 - \frac{\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right) \frac{2v_\infty}{c} \quad (\text{A.380})$$

$$(\text{A.381})$$

mit der Frequenzverstimmung $\Delta\omega_{ab}$ des molekularen Feldes

$$\Delta\omega_{ab} \equiv \omega_{ab} - \omega_c, \quad (\text{A.382})$$

sowie der Definition der Hüllfunktion $F(t)$:

$$F(t) \equiv \frac{{}^1N_0 \hbar \kappa \omega^0}{\epsilon_0} \exp\left[-\frac{\tau_E + t}{T_0}\right] a^2 \left(\frac{D}{2}\right)^2 \frac{U_0^2 \omega_0^2 \pi}{2} J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p) \exp\left[-\frac{t - \tau_p}{T_2}\right] \frac{v_\infty \tau_M}{v_\infty^2 (\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2}) (\tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2})} \quad (\text{A.383})$$

Das als Matrixmultiplikation übersichtlich darstellbare Gleichungssystem A.370 bis A.375:

$$\begin{pmatrix} \Gamma_a & -\Gamma_b & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\Gamma_b & -\Gamma_a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_c & -\Gamma_b & -\Gamma_d & \Gamma_e \\ 0 & 0 & -\Gamma_b & -\Gamma_c & \Gamma_e & \Gamma_d \\ 0 & 0 & -\Gamma_d & \Gamma_e & -\Gamma_c & \Gamma_b \\ 0 & 0 & \Gamma_e & \Gamma_d & \Gamma_b & \Gamma_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{sr}(t) \\ \varepsilon_{si}(t) \\ \varepsilon_{rr}(t) \\ \varepsilon_{ri}(t) \\ \varepsilon_{ir}(t) \\ \varepsilon_{ii}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} F(t) \\ -\left(1 - \frac{\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right) \frac{v_\infty}{c} 2F(t) \\ F(t) \\ \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \left(1 - \frac{\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right) \frac{v_\infty}{c} 2F(t) \end{pmatrix} \quad (\text{A.384})$$

lässt sich durch Vernachlässigung sehr kleiner Summanden in Koeffizientenmatrix und Ergebnisvektor vereinfachen:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} & 0 & -\frac{1}{2Q_{ab}} & \frac{2v_\infty}{c} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} & \frac{2v_\infty}{c} & \frac{1}{2Q_{ab}} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2Q_{ab}} & \frac{2v_\infty}{c} & \frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2v_\infty}{c} & \frac{1}{2Q_{ab}} & 0 & -\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{sr}(t) \\ \varepsilon_{si}(t) \\ \varepsilon_{rr}(t) \\ \varepsilon_{ri}(t) \\ \varepsilon_{ir}(t) \\ \varepsilon_{ii}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} F(t) \\ 0 \\ F(t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.385})$$

Die Koeffizientenmatrix des Gleichungssystems A.385 zerfällt in zwei entkoppelte Subsysteme, eines für das durch das statische und eines für das durch das mit ω_{ab} oszillierende makroskopische Dipolmoment des molekularen Ensembles initiierte elektromagnetische Feld gemäß Gleichung A.365. Die Lösungsgleichungen für die einzelnen Koeffizienten $\varepsilon_{kj}(t)$ lauten explizit:

$$\Delta_{stat} \varepsilon_{sj}(t) = 0 \quad ; \quad j = r, i \quad (\text{A.386})$$

$$\Delta_{stat} = -1 \quad (\text{A.387})$$

$$\Delta_{osz} \varepsilon_{kj}(t) = \Lambda_{kj} F(t) \quad ; \quad j, k = r, i \quad (\text{A.388})$$

$$\begin{aligned} \Delta_{osz} &= \left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right)^2 \left[\left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2Q_{ab}}\right)^2 - \left(\frac{2v_\infty}{c}\right)^2 \right] \\ &+ \left(\frac{1}{2Q_{ab}}\right)^2 \left[\left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2Q_{ab}}\right)^2 + \left(\frac{2v_\infty}{c}\right)^2 \right] \\ &+ \left(\frac{2v_\infty}{c}\right)^2 \left[-\left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2Q_{ab}}\right)^2 + \left(\frac{2v_\infty}{c}\right)^2 \right] \\ \Lambda_{rr} &= -\frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right) \left[\left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2Q_{ab}}\right)^2 - \left(\frac{2v_\infty}{c}\right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.389})$$

$$- \left(\frac{1}{2Q_{ab}} \right) \left[\left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2Q_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{2v_{\infty}}{c} \right)^2 \right] \quad (\text{A.390})$$

$$\Lambda_{ri} = -2 \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} \right) \left(\frac{1}{2Q_{ab}} \right) \left(\frac{2v_{\infty}}{c} \right) - \left(\frac{2v_{\infty}}{c} \right) \left[- \left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2Q_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{2v_{\infty}}{c} \right)^2 \right] \quad (\text{A.391})$$

$$\Lambda_{ir} = - \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \left(\frac{1}{2Q_{ab}} \right) \left[\left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2Q_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{2v_{\infty}}{c} \right)^2 \right] + \left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} \right) \left[\left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2Q_{ab}} \right)^2 - \left(\frac{2v_{\infty}}{c} \right)^2 \right] \quad (\text{A.392})$$

$$\Lambda_{ii} = - \frac{\Delta\omega\tau_p}{2} \left(\frac{2v_{\infty}}{c} \right) \left[- \left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2Q_{ab}} \right)^2 + \left(\frac{2v_{\infty}}{c} \right)^2 \right] + 2 \left(\frac{2\Delta\omega_{ab}}{\omega_{ab}} \right) \left(\frac{1}{2Q_{ab}} \right) \left(\frac{2v_{\infty}}{c} \right) \quad (\text{A.393})$$

Mit den Gleichungen A.365, A.366 und A.383 berechnet sich das zeitabhängige molekulare elektrische Feld also zu:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{U(\mathbf{r})}{U_0} \frac{{}^1N_0 \hbar k w^0 Q_{ab}}{\epsilon_0} \exp \left[- \frac{\tau_E + t}{T_0} \right] a^2 \left(\frac{D}{2} \right)^2 \frac{U_0^2 w_0^2 \pi}{2} 2J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p) \exp \left[- \frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \frac{v_{\infty} \tau_M}{v_{\infty}^2 (\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2}) (\tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2})} \frac{1}{\Delta_0} \left\{ \begin{aligned} & \{ \Lambda_{rr} \cos(kv_{\infty}(t - \tau_p)) - \Lambda_{ri} \sin(kv_{\infty}(t - \tau_p)) \} \cos(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \\ & - \{ \Lambda_{ir} \cos(kv_{\infty}(t - \tau_p)) - \Lambda_{ii} \sin(kv_{\infty}(t - \tau_p)) \} \sin(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.394})$$

$$\Delta_0 = 2Q_{ab} \Delta_{osz} \quad (\text{A.395})$$

Das durch das relaxierende statische Dipolmoment des nichtentarteten molekularen Systems erwartete Feld, vergleiche Gleichung A.365 mit A.208, ist also im Resonator vom Fabry-Pérot-Typus nicht ausbreitungsfähig. Es verbleiben die hochfrequenten Anteile, deren Koeffizienten von zwei Termen in Gleichung A.208 herrühren, die den Linearkombinationen u und v der Elemente der Dichtematrix zugeordnet sind. Der zweite mit ω_{ab} oszillierende Summand in Gleichung A.208 ist der Kohärenz v , der erste der Kohärenz u zugeordnet. Letzterer beschreibt die

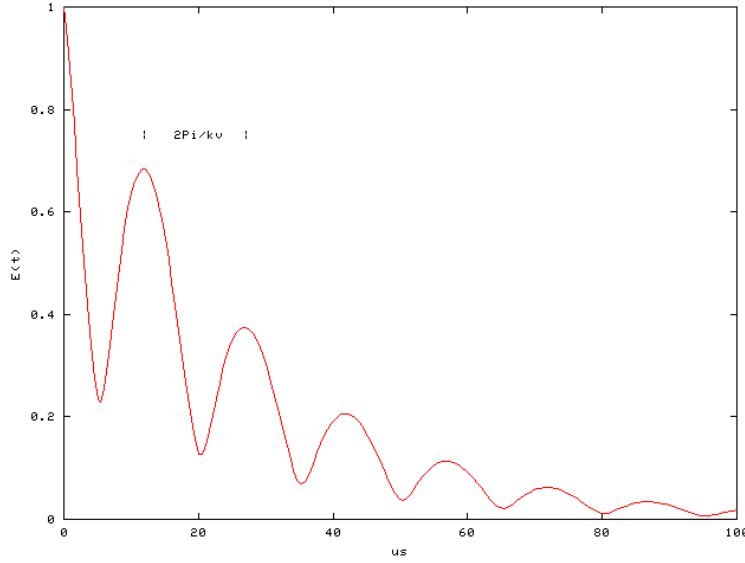


Abbildung A.18: Hüllkurve des transienten molekularen Signals nach nicht resonanter Anregung.

Anteile der Polarisation des molekularen Ensembles, die bei nichtresonanter Anregung auftreten. Wird mit einem kurzen Mikrowellenpuls resonant polarisiert, das heißt $\Delta\omega = \omega_{ab} - \omega_e = 0$, so besitzen das molekulare Feld nach Gleichung A.394 und das anregende Feld gemäß Gleichung A.16 dieselbe Phase, da die beiden Koeffizienten Λ_{ij} verschwinden, sofern auch der Resonator auf die molekulare Übergangsfrequenz gemäß $\Delta\omega_{ab} = \omega_{ab} - \omega_c = 0$ abgestimmt war. Dabei wird das Emissionssignal mit der Bewegung des Molekularstrahls durch die Knotenflächen des TEM_{plq} Modus moduliert, so dass man ein symmetrisches Duplett erhält, dessen Aufspaltung den Frequenzverschiebungen einer relativ zur Expansion vorwärts- und rückwärts-gerichteten Emission durch den Doppler-Effekt entspricht. Bei nichtresonanter Anregung oder verstimmttem Resonator erhält man die in Abbildung A.18 dargestellte Hüllkurve für das transiente Signal, dass mit nichtverschwindenden Λ_{ij} auch Feldanteile in Quadratur zur Phase der anregenden Mikrowelle enthält. Es resultiert ebenfalls ein Duplett, das nun jedoch, wie in Abbildung A.19 wiedergegeben, eine asymmetrische Signalhöhe aufweist. Würde ein statisches Gas anstelle des Überschalljets resonant angeregt erhält man mit

$$\frac{\Lambda_{rr}(\Delta\omega = 0, \Delta\omega_{ab} = 0, v_\infty = 0)}{\Delta_0} = 1 \quad (\text{A.396})$$

$$\frac{\Lambda_{ri}(\Delta\omega = 0, \Delta\omega_{ab} = 0, v_\infty = 0)}{\Delta_0} = 0 \quad (\text{A.397})$$

$$\frac{\Lambda_{ir}(\Delta\omega = 0, \Delta\omega_{ab} = 0, v_\infty = 0)}{\Delta_0} = 0 \quad (\text{A.398})$$

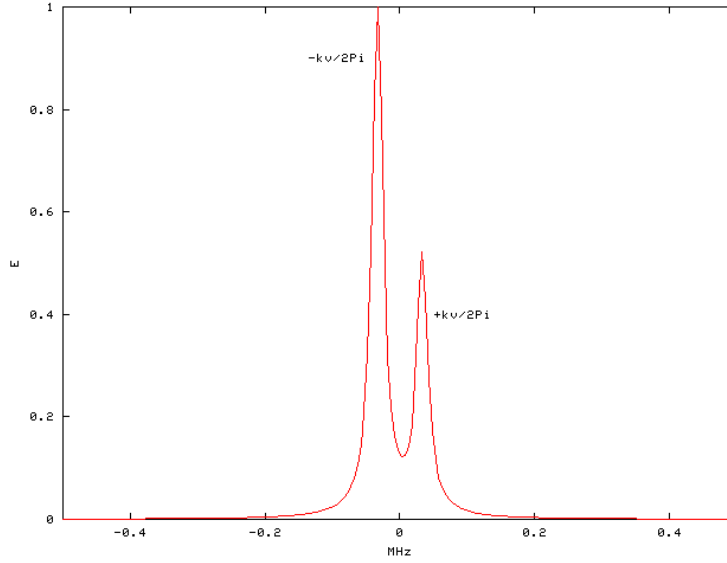


Abbildung A.19: Spektrale Linienform des molekularen Signals nach nicht resonanter Anregung.

$$\frac{\Lambda_{ii}(\Delta\omega = 0, \Delta\omega_{ab} = 0, v_{\infty} = 0)}{\Delta_0} = 0 \quad (\text{A.399})$$

statt des Dupletts wieder ein einzelnes Signal mit der molekularen Übergangsfrequenz ω_{ab} .

A.5.3 Molekulare Signalleistung

Entscheidend für die empfindliche Aufnahme eines Spektrums ist nicht das molekulare Feld, welches sich im Resonator aufbaut, sondern die tatsächlich nutzbare Signalleistung. Zu ihrer Berechnung wird Gleichung A.394 mittels der Additionstheoreme der Kreisfunktionen umgeschrieben:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{U(\mathbf{r})}{U_0} \frac{{}^1N_0 \hbar \kappa \omega^0 Q_{ab}}{\epsilon_0} \exp\left[-\frac{\tau_E + t}{T_0}\right] a^2 \left(\frac{D}{2}\right)^2 \frac{U_0^2 \omega_0^2 \pi}{2} 2J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p) \exp\left[-\frac{t - \tau_p}{T_2}\right] \frac{v_{\infty} \tau_M}{v_{\infty}^2 (\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2}) (\tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2})}$$

$$\frac{1}{\Delta_0} \sqrt{(\Lambda_{rr}^2 + \Lambda_{ri}^2) \cos^2\left(kv_{\infty}(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ri}}{\Lambda_{rr}}\right) + (\Lambda_{ir}^2 + \Lambda_{ii}^2) \cos^2\left(kv_{\infty}(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ir}}\right)}$$

$$\cos\left(\omega_{ab}t - \Delta\omega\tau_p + \theta + \arctan\left(\frac{\Lambda_{ir} \cos(kv_{\infty}(t - \tau_p)) - \Lambda_{ii} \sin(kv_{\infty}(t - \tau_p))}{\Lambda_{rr} \cos(kv_{\infty}(t - \tau_p)) - \Lambda_{ri} \sin(kv_{\infty}(t - \tau_p))}\right)\right) \quad (\text{A.400})$$

Durch Vergleich mit Gleichung A.286 folgt unmittelbar für die instantane Feldamplitude $\epsilon_z = \epsilon_{z,ab}$ im Zentrum des Resonators:

$$\epsilon_{z,ab}(t) = \frac{{}^1N_0 \hbar \kappa w^0 Q_{ab}}{\epsilon_0} \exp \left[-\frac{\tau_E + t}{T_0} \right] a^2 \left(\frac{D}{2} \right)^2 \frac{U_0^2 w_0^2 \pi}{2} 2J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p) \exp \left[-\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \frac{v_\infty \tau_M}{v_\infty^2 \left(\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2} \right) \left(\tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2} \right)}$$

$$\frac{1}{\Delta_0} \sqrt{(\Lambda_{rr}^2 + \Lambda_{ri}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ri}}{\Lambda_{rr}} \right) + (\Lambda_{ir}^2 + \Lambda_{ii}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ir}} \right)}$$

(A.401)

Einsetzen in Gleichung A.300 liefert die am Detektor verfügbare Leistung $P_{2,ab}$ des molekularen Signals:

$$P_{2,ab} = \frac{\omega_{ab} \beta_2' ({}^1N_0 \hbar \kappa w^0 Q_{ab})^2}{2Q_r \epsilon_0} \exp \left[-2\frac{\tau_E + t}{T_0} \right] \left(a^2 \left(\frac{D}{2} \right)^2 \frac{U_0 w_0^2 \pi}{2} \right)^2 \{2J_1(\kappa \epsilon_{z,e} \tau_p)\}^2 \exp \left[-2\frac{t - \tau_p}{T_2} \right] \left(\frac{v_\infty \tau_M}{v_\infty^2 \left(\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2} \right) \left(\tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2} \right)} \right)^2$$

$$\frac{(\Lambda_{rr}^2 + \Lambda_{ri}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ri}}{\Lambda_{rr}} \right) + (\Lambda_{ir}^2 + \Lambda_{ii}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ir}} \right)}{\Delta_0^2}$$

(A.402)

Mit den Gleichungen A.297 und A.299 sowie A.52 erhält man schließlich unter Beachtung von $|Q_Z| = Q_{ab}$:

$$P_{2,ab} = \left(\frac{\mu_{ab}}{d} \right)^2 2 \frac{\omega_{ab}}{\epsilon_0} \left(\frac{U_0 d w_0^2 \pi}{4} \right)^2 Q_r \frac{\beta_2'}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta_1' + \beta_2' \right)^2} L(\Delta \omega_{ab})$$

$$\left\{ 2J_1 \left(\sqrt{\left(\frac{\mu_{ab} \tau_p}{\hbar} \right)^2 2 \frac{4P_0}{\omega_e \epsilon_0} U_0^2 Q_r \frac{\beta_1'}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta_1' + \beta_2' \right)^2} L(\Delta \omega_e)} \right) \right\}^2$$

$$\left(\frac{{}^1N_0 w^0 a^2 \left(\frac{D}{2} \right)^2 \tau_M}{v_\infty \left(\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2} \right) \left(\tau_E + \tau_p + \frac{t - \tau_p}{2} \right)} \right)^2 \exp \left[-2 \left(\frac{\tau_E + t}{T_0} + \frac{t - \tau_p}{T_2} \right) \right]$$

$$\frac{(\Lambda_{rr}^2 + \Lambda_{ri}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ri}}{\Lambda_{rr}} \right) + (\Lambda_{ir}^2 + \Lambda_{ii}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ir}} \right)}{\Delta_0^2}$$

(A.403)

Die Größe U_0 ist durch die Integration über das gesamte Resonatorvolumen gemäß Gleichung A.287, also der Normierung eines TEM_{plq} -Modus $U(\mathbf{r})$, definiert. Für den Grundmodus gilt zusammen mit den Gleichungen A.309 bis A.311:

$$1 = \iiint_c \left(U_0 R_{00}(r, y) \cos \left[ky \left(1 + \frac{r^2}{2yb'(y)} \right) + \Phi_{00}(y) + \frac{\pi}{2}q \right] \right)^2 d\mathbf{r}^3 \quad (\text{A.404})$$

Zur Lösung des Integrals über die Koordinaten x, z wird der Substitutionsansatz gewählt:

$$A^2 = \frac{2}{w^2(y)} a^2 \quad ; \quad A = X, Z, R \quad ; \quad a = x, z, r \quad (\text{A.405})$$

$$\frac{dA}{da} = \frac{\sqrt{2}}{w(y)}, \quad (\text{A.406})$$

wobei die Zylinderkoordinaten R und Φ durch die Transformation D.6 der kartesischen Substitutionskoordinaten X und Z festgelegt sind. Es folgt

$$\begin{aligned} 1 &= U_0^2 w_0^2 \iiint \cos^2 \left[ky \left(1 + \frac{x^2 + y^2}{2yb'(y)} \right) + \Phi_{00}(y) + \frac{\pi}{2}q \right] \frac{1}{w^2(y)} \exp \left[-2 \frac{x^2 + y^2}{w^2(y)} \right] dx dz dy, \\ &\approx U_0^2 w_0^2 \int \cos^2 \left[ky + \frac{\pi}{2}q \right] \iint \frac{1}{2} \exp \left[- (X^2 + Z^2) \right] dX dZ dy \\ &= \frac{U_0^2 w_0^2}{2} \int \cos^2 \left[ky + \frac{\pi}{2}q \right] \iint R \exp \left[-R^2 \right] d\Phi dR dy, \end{aligned} \quad (\text{A.407})$$

wobei im zweiten Schritt die kleinen Korrekturterme im Argument der Kreisfunktion vernachlässigt wurden, in den Integrationsgrenzen:

$$C: \quad 0 < \Phi < 2\pi \quad , \quad 0 < R < \infty \quad , \quad -\frac{d}{2} < y < \frac{d}{2} \quad (\text{A.408})$$

Mit dem in Gleichung F.16 angeführten Integral gilt:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{U_0^2 w_0^2}{2} \int \cos^2 \left[ky + \frac{\pi}{2}q \right] \int R \exp \left[-R^2 \right] \int d\Phi dR dy \\ &= \frac{U_0^2 w_0^2}{2} \cdot \left(\frac{d}{2} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} \right) \cdot (2\pi). \end{aligned} \quad (\text{A.409})$$

Durch Umstellen erhält man

$$U_0^2 = \frac{4}{dw_0^2\pi}, \quad (\text{A.410})$$

wodurch sich Gleichung A.403 vereinfacht zu:

$$P_{2,ab} = \left(\frac{\mu_{ab}}{d}\right)^2 2 \frac{\omega_{ab}}{\epsilon_0} \frac{1}{U_0^2} Q_r \frac{\beta_2'}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta_1' + \beta_2'\right)^2} L(\Delta\omega_{ab})$$

$$\left\{ 2J_1 \left(\sqrt{\left(\frac{\mu_{ab}\tau_p}{\hbar}\right)^2 2 \frac{4P_0}{\omega_e\epsilon_0} U_0^2 Q_r \frac{\beta_1'}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta_1' + \beta_2'\right)^2} L(\Delta\omega_e)} \right) \right\}^2$$

$$\left(\frac{{}^1N_0 w^0 a^2 \left(\frac{D}{2}\right)^2 \tau_M}{v_\infty} \frac{1}{\left(\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}\right) \left(\tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}\right)} \right)^2 \exp \left[-2 \left(\frac{\tau_E + t}{T_0} + \frac{t - \tau_p}{T_2} \right) \right]$$

$$\frac{(\Lambda_{rr}^2 + \Lambda_{ri}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ri}}{\Lambda_{rr}} \right) + (\Lambda_{ir}^2 + \Lambda_{ii}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ir}} \right)}{\Delta_0^2} \quad (\text{A.411})$$

Wird das molekulare Ensemble so polarisiert, dass für den angeregten Übergang das Argument der Besselfunktion einen Wert nahe 1.8 besitzt, nimmt die Besselfunktion ihren Maximalwert von 0.58 an. Mit dieser optimalen Anregung für das gesamte Ensemble, die leicht von der $\pi/2$ -Bedingung nach Gleichung A.184 für ein individuelles Volumenelement abweicht, nimmt der Term $2J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p)$ ungefähr den Wert 1 an. Wird mit $\Delta\omega = 0$ und $\Delta\omega_{ab} = 0$ sowohl resonant als auch mit abgestimmtem Resonator polarisiert, entsprechen auch die Lorentzterme dem Wert 1. Die Amplitude der vom abschließenden Faktor vermittelten Doppler-Modulation des Signals reduziert sich gemäß den Gleichungen A.396 bis A.399 ebenfalls zu 1.

Die Leistung des transienten Emissionssignals $P_{2,ab}$ ist nach optimalen Polarisationsbedingungen somit fünf Größen proportional, von denen zwei das molekulare System charakterisieren. Dies sind das Quadrat des Dipolmatrixelements μ_{ab}^2 und das Quadrat der Besetzungszahldifferenz ${}^1N_0 w^0$ zwischen den beteiligten Niveaus nach Gleichung A.47. Die drei weiteren Größen charakterisieren den Resonator: Der dem Volumen des vom Feld eines TEM-Modus eingenommenen Raumes entsprechende Term $1/U_0^2$ ist über die Gleichungen A.245 und A.410 durch die Geometrie des Resonators festgelegt; die Güte Q_r des Resonators hängt nach Gleichung A.252 sowohl vom Material als auch der Separation der sphärischen Reflektoren ab; der dritte Term berücksichtigt neben eventuellen Beugungsverlusten vor allem die Kopplung des Resonators an die Mikrowellenapparatur. Wie bereits zuvor angesprochen, wird das maximale Signal, in analoger Weise wie die effektivsten Anregungsbedingungen, bei $\beta_2' = 1 + \beta_1'$ erhalten, wobei der Nenner $1 + (\alpha_d/\alpha_r) + \beta_1' + \beta_2'$ möglichst klein zu halten ist.

Das Dipolmatrixelement μ_{ab} beinhaltet Betrag und Lage des Dipolmomentvektors im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls sowie die Wellenfunktionen der betrachteten Niveaus [TS75d]. Unter Beachtung der Symmetrieeigenschaften von Wellenfunktionen und Richtungskosinus sind die Übergangsmomente den Dipolmomentkomponenten bezüglich des Hauptträgheitsachsensystems proportional. Ist bei sehr kleinen Übergangsmomenten κ die verfügbare Feldamplitude $\epsilon_{z,e}$ der anregenden Strahlung zu gering, um bei Bedingungen gemäß den Gleichungen A.145 bis A.147 eine optimale Polarisation entsprechend $2J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \approx 1$ zu erzielen, kann der Besselterm mit $2J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \approx \kappa\epsilon_{z,e}\tau_p$ durch sein Argument approximiert werden. Bei maximal erreichbarer Polarisationsleistung P_0 folgt die Amplitude eines gegebenen Strahlungsüberganges, das heißt $\sqrt{P_{2,ab}}$, dem Quadrat des elektrischen Dipolmoments. Dies entspricht dem Intensitätsübergang der konventionellen *continuous wave* (CW) -Spektroskopie [TS75e]. Im Fall der zuerst diskutierten optimalen Anregung ist die Intensität dem elektrischen Dipolmoment jedoch einfach proportional. Damit zeigt die Fouriertransform (FT) -Spektroskopie einen entscheidenden Empfindlichkeitsgewinn bei der Beobachtung von molekularen Spezies mit geringem Dipol- oder Übergangsmoment. Die Angabe eines minimalen Absorptionskoeffizienten als Maß für die Empfindlichkeit eines FT-Spektrometers ist aus demselben Grund nur unvollkommen und nicht allgemeingültig übertragbar, da seine Größe hier nicht konstant ist, sondern eine Funktion der unterschiedlichen Dipolmomente verschiedener Spezies darstellt.

A.5.4 Resonatorgeometrie

Das Volumen des TEM-Modus $1/U_0^2$ und die beugungsverlustfreie Resonatorgüte Q_r sind durch die Geometrie des Resonators festgelegt. Um den Einfluss der Resonatorgeometrie auf das molekulare Signal betrachten zu können, müssen diese Größen in Gleichung A.411 direkt durch die funktionellen Zusammenhänge ausgedrückt werden. Mit den Gleichungen A.410, A.245 und A.246 erhält man für das Volumen:

$$\frac{1}{U_0^2} = \frac{\pi cb'd\sqrt{1-g^2}}{4\omega_c}. \quad (\text{A.412})$$

Für die Resonatorgüte ergibt sich mit den Gleichungen A.252 und A.256:

$$Q_r = \frac{d}{2\delta}. \quad (\text{A.413})$$

Einsetzen der beiden Ausdrücke in Gleichung A.411 führt zu:

$$\begin{aligned}
P_{2,ab} = & \left(\frac{\mu_{ab}}{d} \right)^2 2 \frac{\omega_{ab}}{\epsilon_0} \frac{\pi c b' d \sqrt{1-g^2}}{4\omega_c} \frac{d}{2\delta} \frac{\beta'_2}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)^2} L(\Delta\omega_{ab}) \\
& \left\{ 2J_1 \left(\sqrt{\left(\frac{\mu_{ab}\tau_p}{\hbar} \right)^2 2 \frac{4P_0}{\omega_e \epsilon_0} \frac{4\omega_c}{\pi c b' d \sqrt{1-g^2}} \frac{d}{2\delta} \frac{\beta'_1}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)^2} L(\Delta\omega_e)} \right) \right\}^2 \\
& \left(\frac{{}^1N_0 w^0 a^2 \left(\frac{D}{2}\right)^2 \tau_M}{v_\infty} \frac{1}{\left(\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}\right) \left(\tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}\right)} \right)^2 \exp \left[-2 \left(\frac{\tau_E + t}{T_0} + \frac{t - \tau_p}{T_2} \right) \right] \\
& \frac{(\Lambda_{rr}^2 + \Lambda_{ri}^2) \cos^2 \left(k v_\infty (t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ri}}{\Lambda_{rr}} \right) + (\Lambda_{ir}^2 + \Lambda_{ii}^2) \cos^2 \left(k v_\infty (t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ir}} \right)}{\Delta_0^2}.
\end{aligned} \tag{A.414}$$

Bei optimaler Polarisierung, das heißt $2J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \approx 1$, ist das molekulare Signal dem Krümmungsradius b' der sphärischen Reflektoren proportional und ist in erster Näherung vom Abstand d unabhängig. Lediglich der Term $\sqrt{1-g^2}$ beinhaltet gemäß Gleichung A.237 eine Abstandsabhängigkeit, die für nahe konfokale Anordnungen jedoch gering ist. Der Term nimmt in diesem Regime den Wert 1 an. Mit Einsetzen der Beugungsverluste des Anregungsfeldes zu tiefen Frequenzen lässt sich die für optimale Polarisationsbedingungen erforderliche Feldamplitude nur noch in Ausnahmefällen, das heißt für hohe Übergangsmomente in Verbindung mit großen Polarisationsleistungen, aufrechterhalten. Die Frequenzgänge der Apparateamplitudenfunktion $A \propto \sqrt{P_{2,ab}/|\mu_{ab}|} {}^1N w^0$ gemäß Gleichung A.414 für optimale Polarisationsbedingungen im gesamten und im beugungsverlustfreien Frequenzbereich ist in Abbildung A.20 für die Balle-Flygare Geometrie dargestellt.

Unterschiedliche konfokale Anordnungen sind mit $b' \approx d$ gleichbedeutend mit einer Proportionalität zum Abstand der Reflektoren, das heißt die molekulare Signalleistung skaliert linear mit der Größe des Resonators. Für diese Proportionalität muss jedoch sichergestellt sein, dass der Durchmesser der Reflektoren gemäß den Gleichungen A.260 und A.263 ausreichend ist, damit Beugungsverluste vernachlässigt werden können. Diese können sonst über den Nenner $1 + (\alpha_d/\alpha_r) + \beta'_1 + \beta'_2$ zu einem erheblichen Signalverlust führen. Abbildung A.21 zeigt die Apparateamplitudenfunktion für konfokale Geometrien mit unterschiedlichen Aperturen. Für semi-konfokale Anordnungen ist der Abstand d in den Gleichungen A.237 und A.262 zur Berechnung von g beziehungsweise α_d jeweils zu verdoppeln. Das Volumen der Modi erhöht sich bei gegebenem Abstand d um den Faktor 2; aber es treten höhere Beugungsverluste auf, die zu dem in Abbildung A.22 wiedergegebenen Frequenzgang führen. Semi-konfokale Anordnungen sind somit vorteilhaft bei höheren Frequenzen, während sich konfokale Anordnungen bei tieferen Frequenzen besser eignen.

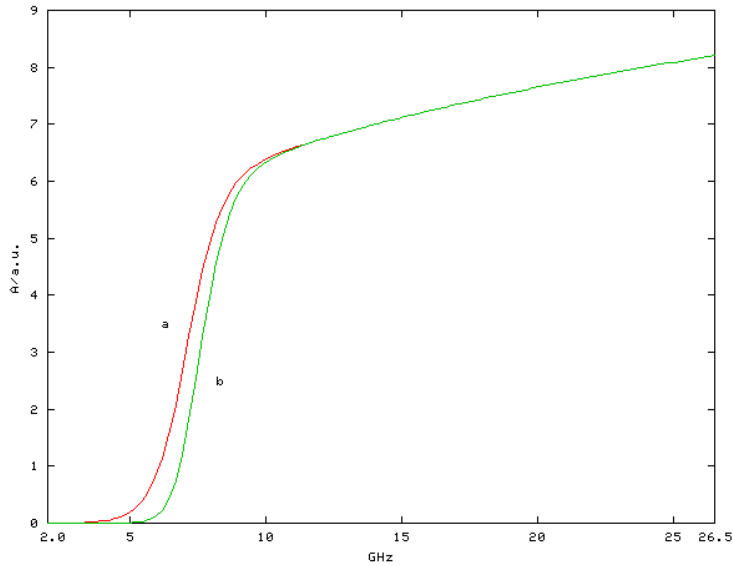


Abbildung A.20: Frequenzgang der Apparateamplitudenfunktion für die Balle-Flygare Geometrie bei optimalen Polarisationsbedingungen: (a) einschließlich Kompensation von Beugungsverlusten, (b) ausschließlich Kompensation von Beugungsverlusten im Anregungsfeld.

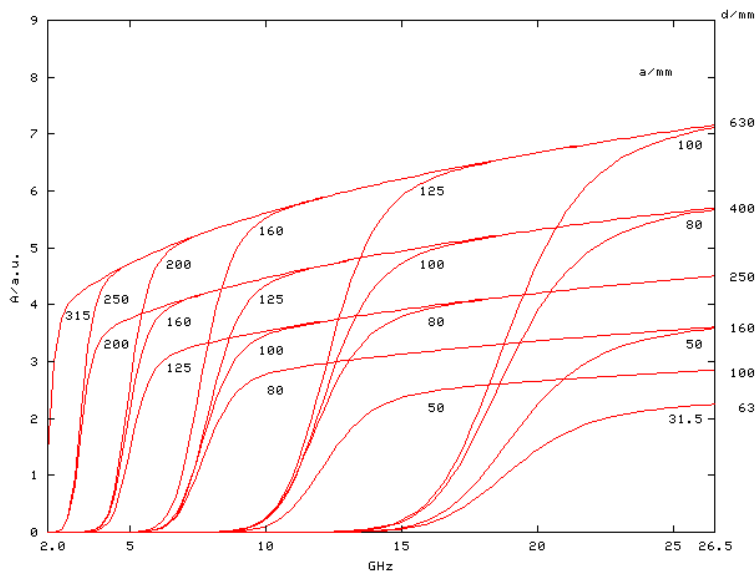


Abbildung A.21: Frequenzgang der Apparateamplitudenfunktion für konfokale Resonatorgeometrien $R = d$ mit unterschiedlichen Reflektoraperturradien bei optimaler Polarisation im beugungsverlustfreien Frequenzbereich.

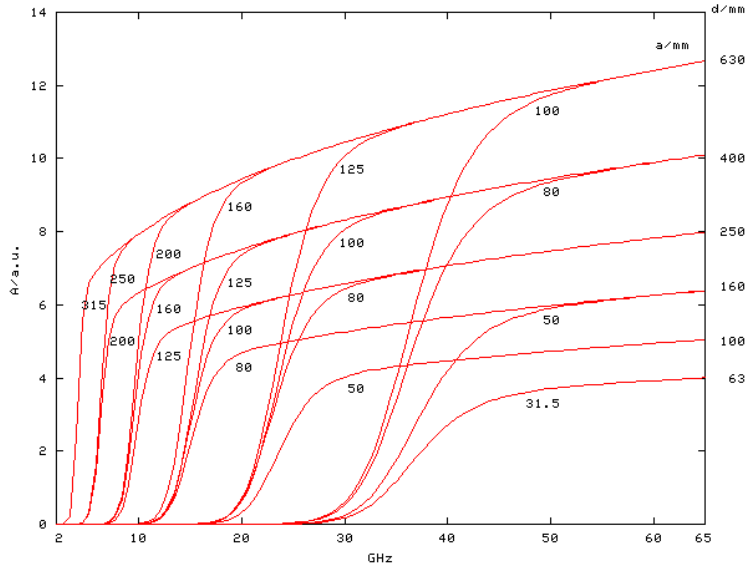


Abbildung A.22: Frequenzgang der Apparateamplitudenfunktion für semi-konfokale Resonatorgeometrien $R = 2d$ mit unterschiedlichen Reflektoraperturradien bei optimaler Polarisation im beugungsverlustfreien Frequenzbereich.

In Gleichung A.414 wird außerdem ersichtlich, dass die erreichbare Feldamplitude zur Anregung des Überganges mit $1/b'$ reziprok zum Krümmungsradius der sphärischen Reflektoren des Resonators skaliert und auch hier in erster Näherung vom Abstand d unabhängig ist. Die Abstandsabhängigkeit im Term $\sqrt{1-g^2}$ ist hier ebenfalls für nahezu konfokale Anordnungen vernachlässigbar. Da eine solche Anordnung mit $b' \approx d$ eine reziproke Proportionalität zum Abstand der Reflektoren aufweist, sollte insbesondere für die Beobachtung von Spezies mit geringen Übergangsmomenten kein zu großer Resonator verwendet werden, da sich andernfalls keine optimalen Polarisationsbedingungen, d.h wie oben erwähnt $(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p) \approx 1.8$, erreichen lassen. Da dann der gesamte Besselterm $(2J_1(\kappa\epsilon_{z,e}\tau_p))^2$ durch den Ausdruck unter der Quadratwurzel approximiert werden kann, heben sich mit R , d und $\sqrt{1-g^2}$ alle Terme, die geometrische Parameter des Resonators enthalten, weg. Mit der Eindringtiefe δ der Oberflächenströme verbleibt lediglich über Gleichung A.257 die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Reflektormaterials. Der Frequenzgang der Apparateamplitudenfunktion für diesen Fall ist in Abbildung A.23 dargestellt. Das Signal wird also für Spezies mit geringen Übergangsmomenten von der Resonatorgeometrie unabhängig, so dass auch sehr kleine Resonatoren in diesem Regime zunächst zu keinem Signalverlust führen würden. Allerdings muss ein so geringer Abstand der Reflektoren vermieden werden, dass eine Ausbreitung des Überschalljets nicht mehr ausreichend gegeben ist, das heißt ein früher Stoß von spektroskopisch aktiven Molekülen auf den gegenüberliegenden Reflektor zum dominanten Mechanismus des Signalverlustes wird.

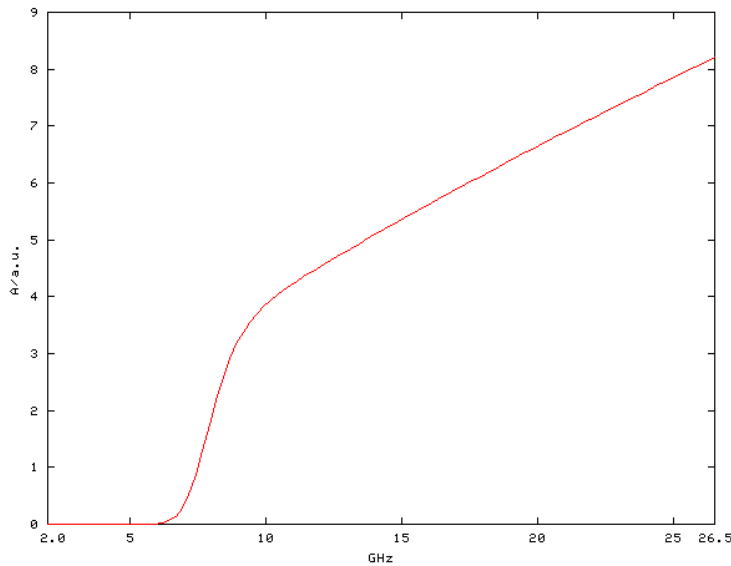


Abbildung A.23: Frequenzgang der Apparateamplitudenfunktion für die Balle-Flygare Geometrie bei nicht optimalen Polarisationsbedingungen.

Wie in den Abbildungen A.21 und A.22 ersichtlich werden die offenen Anordnungen des Fabry-Pérot-Typus für Anwendungen in niedrigen Frequenzbereichen zunehmend unhandlich, da die Vermeidung von Beugungsverlusten im unteren Mikrowellenfrequenzbereich zu erheblichen Dimensionen zwingt. Damit wird die Untersuchung sehr schwerer Spezies, deren Spektren die stärksten Übergänge aufgrund der wachsenden Trägheitsmomente bei tieferen Frequenzen aufweisen, mit handhabbaren Resonatoren schwierig. Eine vielversprechende Alternative sind geschlossene Hohlraumresonatoren, die inherent keine Beugungsverluste aufweisen [SDC⁺96]. Insbesondere Hohlraumresonatoren mit Kreisquerschnitt, in denen sich der äußerst verlustarme TE_{01} -Modus ausbreiten kann, eignen sich als Resonatoren [MG92]. Dieser Wellentyp, der die geringste Dämpfung von allen Hohlleiterwellen aufweist, besitzt lediglich Kreisströme. Entlang der umlaufenden Kanten sind die Wandströme Null, so dass eine Abstimmung durch kontaktfreies Verschieben eines Deckels im zylindrischen Rohr ohne Verminderung der Güte erreicht werden kann. Die Empfindlichkeit eines solchen Resonators kann nach Einsetzen des Volumens des TE -Modus für $1/U_0^2$ und dessen Güte Q_r in Gleichung A.411 abgeschätzt werden. Diese Abschätzung berücksichtigt jedoch nicht die unterschiedliche Feldverteilung von TEM -Modus und TE -Modus. Da die Achse des Hohlraumresonators eine Knotenlinie darstellt sowie die Feldamplitude des TE_{01} -Modus zwischen der Achse und dem Mantel das Maximum annimmt, sollte die Düse auf dem halben Radius des Zylinders positioniert sein. In der Folge überlappt die Expansion vor allem mit dem Feld in einem Quadranten des Resonatorquerschnitts. Gleichung A.411 wird deshalb noch mit einer hier einzuführenden Stellgröße κ_{TE} , für die ein Wert von $\frac{1}{4}$ angenommen wird, multipliziert, um

die komplizierten Symmetrieverhältnisse halbquantitativ zu berücksichtigen. Für den TE_{01q} -Modus erhält man mit Gleichung A.287:

$$R_{01}(r) = J_1\left(\frac{\kappa_{11}r}{a}\right), \quad (\text{A.415})$$

$$\begin{aligned} 1 &= \iiint_c \left(U_0 R_{01}(r) \cos \left[ky + \frac{\pi}{2}q \right] \right)^2 d\mathbf{r}^3 \\ &\approx \frac{U_0^2}{4} \frac{d}{2} \frac{a^2}{2} 2\pi, \end{aligned} \quad (\text{A.416})$$

worin J_1 eine Besselfunktion erster Art und $\kappa_{11} = 3.832$ der Wert ihrer ersten Nullstelle ist. Für die Resonatorgüte ergibt sich mit Gleichung A.252:

$$\alpha_d = \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{1 - \left(\frac{\kappa_{11}}{ka} \right)^2}, \quad (\text{A.417})$$

$$\alpha_r = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d\delta}{a}, \quad (\text{A.418})$$

$$Q_r = \frac{a}{\delta}. \quad (\text{A.419})$$

Der Verlustfaktor α_d berücksichtigt die Hohlleiterdämpfung unterhalb der kritischen Frequenz und tritt formal an die Stelle des Beugungsverlustes. Abbildung A.24 zeigt die Apparateamplitudenfunktion für Hohlraumresonatoren mit unterschiedlichen Kreisquerschnitten.

Da bei gleichen äußeren Abmessungen die Hohlleiterdämpfung später eintritt als die Beugungsverluste in den offenen Resonatoren, besitzen die Hohlleiterresonatoren Vorteile bei tieferen Frequenzen. Da der TE_{01q} -Modus jedoch nicht die Grundwelle darstellt, ist die Wellentypumwandlung durch Symmetrieabweichungen des Hohlraumes in verlustreichere Modi problematisch und muss nachdrücklich verhindert werden. Da lediglich der TE_{01q} -Modus ausschließlich Kreisströme aufweist, kann die Ausbreitung anderer Modi unterdrückt werden, indem der Resonator aus isolierten Drahtringen oder -spiralen aufgebaut wird, die keine longitudinalen Ströme zulassen. Die theoretisch mit zunehmender Frequenz steigende Empfindlichkeit stößt praktisch auf Stabilitätsschwierigkeiten.

Hohlraumresonatoren haben zunächst gegenüber Reflektoranordnungen in Molekularstrahlanwendungen den Nachteil, dass sie sich schwieriger evakuieren lassen als offene Strukturen. Da sie allerdings kleiner realisiert werden können, wird eine Kühlung mit Flüssighelium denkbar. Es sinkt dann nicht nur der Rauschhintergrund; der Resonator kann auch als eigene Kryopumpe dienen und höhere Experimentwiederholraten zulassen.

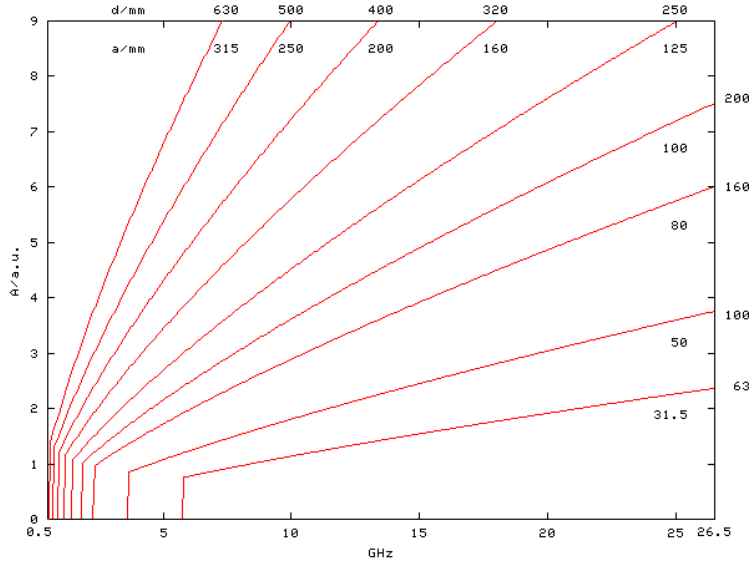


Abbildung A.24: Frequenzgang der Apparateamplitudenfunktion für Hohlraumresonatoren mit unterschiedlichen Kreisquerschnitten $a_2 = d$ bei optimaler Polarisation.

A.5.5 Überschallexpansion

Zur Berechnung des molekularen Signals muss die Gesamtzahl der im Strahl befindlichen Spezies bekannt sein. Bei einer Anzahldichte 1N_0 in der Strahlquelle mit der Temperatur T_0 gilt für die absolute Anzahl N von molekularen Systemen im Überschallstrahl der Pulslänge τ_M :

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{dN}{dt} \tau_M = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{1/(\gamma-1)} {}^1N_0 \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma + 1}} v_0 \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \tau_M \\
 &= {}^1N_1 v_1 \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \tau_M
 \end{aligned} \tag{A.420}$$

$${}^1N_1 = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{1/(\gamma-1)} {}^1N_0 \tag{A.421}$$

$$v_1 = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma + 1}} v_0 \tag{A.422}$$

Die Größen 1N_1 und v_1 beziehen sich hier auf die Bedingungen an der Überschallaustrittsebene mit der Mach-Zahl $Ma = 1$. Allerdings führt die Bildung von Grenzschichten dazu, dass der Fluss für reale Gase kleiner ist als durch Gleichung A.420 vorhergesagt. Der effektive Durchmesser D der Quelle ist dann mit der Reynolds-Zahl Re gegeben durch [BV81]:

$$D = D_0 \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{Re}} \right) \quad (\text{A.423})$$

$$Re = F(\gamma) \frac{D m_f {}^1N_0 v_0}{\eta}, \quad (\text{A.424})$$

mit dem geometrischen Düsendurchmesser D_0 und der Viskosität η eines Gases der molekularen Masse m_f . Die Anzahldichte 1N_0 lässt sich nun angeben als:

$${}^1N_0 = \frac{N}{F(\gamma) \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 v_0 \tau_M}, \quad (\text{A.425})$$

$$F(\gamma) = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma+1}} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{1/(\gamma-1)}, \quad (\text{A.426})$$

wobei sich N bei Verwendung einer Gasmischung über deren Verbrauch bestimmt. Werden die Spezies in-situ, zum Beispiel durch Plasmasynthese, Komplexbildung, LASER-Ablation oder pyrolytisch, bereitgestellt, kann der Wert mittels kalibrierter, strahldiagnostischer Verfahren, zum Beispiel Massenspektrometrie oder Mikrogravimetrie, bestimmt werden.

Der Wert des Koeffizienten a^2 lässt sich im Rahmen des Expansionsmodells über die Teilchenzahlerhaltung bestimmen. Mit Gleichung A.420 gilt für den gesamten Teilchenfluss dN/dt durch eine in Abbildung A.25 dargestellte hemisphärische Fläche mit dem konstanten Radius $|\mathbf{r}|$ im vollständig expandierten Gebiet:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= {}^1N_1 v_1 \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} {}^1N(|\mathbf{r}|, \theta) v_\infty |\mathbf{r}|^2 \sin(\theta) d\theta d\phi \end{aligned} \quad (\text{A.427})$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^{\pi/2} {}^1N(|\mathbf{r}|, \theta) v_\infty 2\pi |\mathbf{r}|^2 \sin(\theta) d\theta \\ |\mathbf{r}| &= \sqrt{r^2 + \left(y + \frac{d}{2}\right)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.428})$$

Mit den Gleichungen A.324 und A.325 folgt dann:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \int_0^{\pi/2} {}^1N_0 \left(\frac{D}{2}\right)^2 a^2 \cos^b(\theta) v_\infty 2\pi \sin(\theta) d\theta \\ &= {}^1N_0 \left(\frac{D}{2}\right)^2 a^2 v_\infty 2\pi \int_0^{\pi/2} \cos^b(\theta) \sin(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (\text{A.429})$$

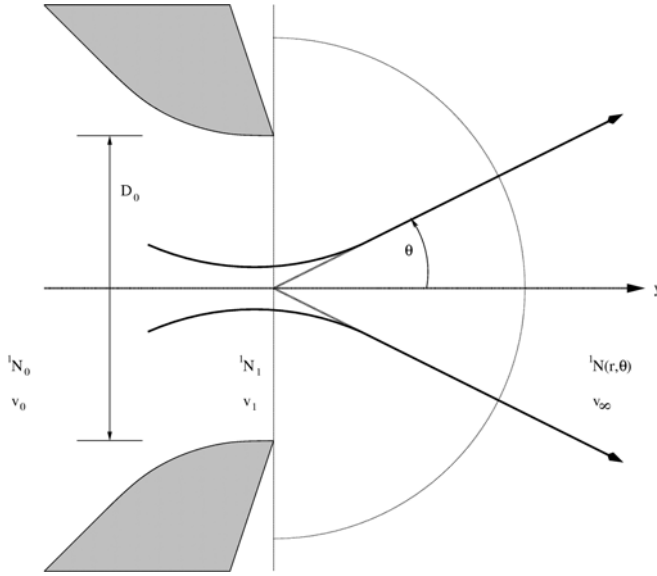


Abbildung A.25: Teilchenfluss der Überschall-Expansion atomarer Trägergase.

so dass man mit Gleichung A.321 und den in den Gleichungen F.13 und F.14 angeführten Integralen für a erhält:

$$\begin{aligned}
 a^2 &= \frac{F(\gamma)}{2\sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \frac{1}{\int_0^{\pi/2} \cos^b(\theta) \sin(\theta) d\theta} \\
 &= \frac{F(\gamma)}{2\sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} (b+1)
 \end{aligned} \tag{A.430}$$

Anstatt die Winkelverteilung der molekularen Expansion durch den Koeffizienten b zu charakterisieren, soll der entlang der Strahlachse bequemer handhabbare *peaking factor* κ_p eingeführt werden [BV75]:

$$\kappa_p \equiv \pi \frac{I_0}{\frac{dN}{dt}} \tag{A.431}$$

$$I_0 = {}^1N(|\mathbf{r}|, \theta = 0) v(|\mathbf{r}|) |\mathbf{r}|^2, \tag{A.432}$$

wobei I_0 den Fluss auf der Strahlachse je Raumwinkeleinheit angibt. κ_p ist so definiert, dass er für ideal effusive Quellen den Wert 1 annimmt. Für den Koeffizienten a gilt dann mit den Gleichungen A.321, A.324, A.325 und A.420, sowie nach vollständiger Expansion, das heißt mit $v(|\mathbf{r}|) \approx v_\infty$:

$$\kappa_p = a^2 \frac{\sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{F(\gamma)} = \frac{b+1}{2} \tag{A.433}$$

Der Koeffizient b nimmt für effusive Quellen den Wert 1 an. Bei Überschallexpansionsquellen wird für die Expansion einatomiger idealer Gase der Wert $b = 3$ gefunden. κ_p nimmt also im letzteren Falle für achsennahe Volumenelemente den Wert 2 an. Dies, das heißt ein Adiabatenkoeffizient $\gamma = 5/3$, stellt bereits den günstigsten Fall dar. Höhere Werte als $\kappa > 2$ werden nicht erreicht [Mil88]. Die hohen Intensitäten, die sich mit Strahlquellen erzielen lassen, sind also im Wesentlichen auf hohe Flussraten und nicht auf einen hohen *peaking factor* zurückzuführen.

A.5.6 Population

Die Besetzungszahldifferenz ${}^1N_0w^0$ der betrachteten Energieniveaus entspricht der stationären Besetzung der Zustände nach weitgehend abgeschlossener adiabatischer Stoßwechselwirkung zu Beginn der Expansion des Überschalljets. Ihrem energetischen Abstand entsprechend kann ihnen über die Boltzmann-Statistik eine Rotationstemperatur zugeordnet werden, die in der Regel einige wenige Kelvin beträgt. Da eine Erhöhung der Besetzungsdifferenz für tiefliegende Niveaus gleichbedeutend mit einer Erniedrigung der rotatorischen Temperatur ist, sind für ein optimales Signal die Expansionsbedingungen so zu wählen, dass sich ein möglichst kalter Überschalljet ausbildet. Da die hochliegenden Rotationsniveaus nunmehr unbesetzt sind, werden Übergänge zwischen diesen Zuständen ohne spezielle Maßnahmen nicht mehr beobachtet. Die Besetzungsdifferenz ${}^1N_0w^0$ zwischen den beteiligten Niveaus nach Gleichung A.47 kann über die Boltzmannverteilung mit der Besetzung des unteren Niveaus in Beziehung gesetzt werden [TS75f]:

$$\Delta^1N_{ab} = {}^1N_0w^0 = \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega_{ab}}{k_B T}\right]\right) {}^1N_0 f_{J,K} f_v \quad (\text{A.434})$$

mit dem Anteil f_v in einem bestimmten Schwingungszustand. Von diesen befindet sich der Anteil $f_{J,K}$ im unteren Niveau des rotatorischen Übergangs. Für das Molekularstrahlexperiment müssen verlängerte Kreisel, *prolate tops*, und abgeflachte Kreisel, *oblate tops*, unterschieden werden. Wenn statistische Gewichte durch Kernmomente vernachlässigt werden können, gilt für den rotatorischen Anteil im *prolate-top*-Fall,

$$f_{J,K,M} = \frac{\exp\left[-\frac{(BJ(J+1)+(A-B)K^2)h}{k_B T}\right]}{\sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{+j} (2j+1) \exp\left[-\frac{(Bj(j+1)+(A-B)k^2)h}{k_B T}\right]}, \quad (\text{A.435})$$

wobei der Nenner die rotatorische Zustandssumme darstellt. Der Faktor $2J+1$ berücksichtigt dort die M -Entartung. Für lineare Moleküle als Spezialfall des symmetrischen Kreisels mit $K = 0$ entfällt die Summation über K -Niveaus. Die

Zustandssumme erstreckt sich dann nur über die J-Niveaus. Unter Beachtung von $hB < k_B T$ kann die Summe durch ein Integral ersetzt werden:

$$\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left[-\frac{Bj(j+1)h}{k_B T}\right] = \int_{n=0}^{\infty} (2n+1) \exp\left[-\frac{Bn(n+1)h}{k_B T}\right] dn = \frac{kT}{hB}, \quad (\text{A.436})$$

so dass man erhält:

$$f_{J,M} = \frac{hB}{k_B T} \exp\left[-\frac{hBJ(J+1)}{k_B T}\right] \quad (\text{A.437})$$

Für symmetrische Kreisel mit $hB < k_B T < hA$ liegen die K-Niveaus energetisch weit entfernt, so dass die Summe nicht mehr durch Integrale genähert werden kann. Bei Temperaturen von wenigen Kelvin würden dann nahezu nur Zustände mit $K = 0$ besetzt sein. Allerdings liegt im Überschalljet nicht notwendigerweise ein thermodynamisches Gleichgewicht vor. Insbesondere konvertieren unterschiedliche Symmetriespezies nur schwer und können bei tiefer Temperatur metastabil nebeneinander vorliegen. Unterschiedliche Symmetriespezies findet man bei symmetrischen Kreiseln für Niveaus, deren K-Quantenzahl 0 oder ein Vielfaches np der Zähligkeit der Drehachse C_n ist, und Niveaus, deren K-Quantenzahl $np \pm 1, np \pm 2, \dots$ kein Vielfaches der Zähligkeit n darstellt. Der Populationstransfer endet dann bei der K-Quantenzahl, die dem energetisch niedrigsten Niveau der jeweiligen Symmetriespezies entspricht. Die spin-statistischen Gewichte der K-Zustände variieren [Web82]; da bei Raumtemperatur in der Regel viele K-Niveaus bevölkert sind müssen die Symmetriespezies zudem mit der relativen Häufigkeit, in der sie auftreten, gewichtet werden. Für die häufig anzutreffenden Moleküle mit C_{3V} -Symmetrie und drei identischen Kernen mit einem Kernspin $I = 1/2$ haben Niveaus mit $|K| = 3p$ ein spin-statistisches Gewicht von 8, während die doppelt so häufigen Niveaus mit $|K| = 3p \pm 1$ eines von 4 besitzen. Für $K = 0$ und $|K| = 1$ gilt deshalb nach dem Populationstransfer gleichermaßen:

$$f_{J,|K|,M} = \frac{1}{2} \frac{hB}{k_B T} \exp\left[-\frac{hBJ(J+1)}{k_B T}\right], \quad (\text{A.438})$$

wobei die unterschiedliche K-Entartung der Niveaus mit $K = 0$ und $|K| = 1$ bereits berücksichtigt ist.

Für den rotatorischen Anteil im *oblate-top*-Fall gilt:

$$f_{J,K,M} = \frac{\exp\left[-\frac{(BJ(J+1)+(C-B)K^2)h}{k_B T}\right]}{\sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{+j} (2j+1) \exp\left[-\frac{(Bj(j+1)+(C-B)k^2)h}{k_B T}\right]} \quad (\text{A.439})$$

Unter Beachtung von $hB, hC < k_B T$ kann die Summe hier wieder durch ein Integral ersetzt werden. Man erhält,

$$f_{J,|K|,M} = \frac{hB}{k_B T} \exp \left[-\frac{hBJ(J+1)}{k_B T} \right] \sqrt{\frac{2\hbar C}{k_B T}} \exp \left[-\frac{h(C-B)K^2}{k_B T} \right] (2 - \delta_{0,K}) \quad (\text{A.440})$$

wobei das Kroneckersymbol $\delta_{0,K}$ die unterschiedliche K-Entartung der Niveaus mit $K = 0$ und $|K| > 0$ berücksichtigt.

Da der durch Stoßwechselwirkung vermittelte Energietransfer für die verschiedenen Bewegungsfreiheitsgrade unterschiedlich effizient ist, ist die rotatorische Temperatur T nicht notwendigerweise mit der Vibrationstemperatur T_v identisch. Hier werden lediglich einige zehn Kelvin erreicht. Wenn auch fast ausschließlich der Schwingungsgrundzustand besetzt ist, so können doch für Spezies mit großen Dipolmomenten bei ausreichender Konzentration auch rotatorische Übergänge aus schwingungsangeregten Niveaus beobachtet werden. Der Anteil der Spezies im Niveau mit der Schwingungsenergie $\sum_m h\nu_m(v_m + 1/2)$ ergibt sich nach Umformen der geometrischen Reihe im Nenner zu

$$\begin{aligned} f_v &= \prod_m f_{vm} = \prod_m \left(\frac{\exp \left[-\frac{h\nu_m(v_m+1/2)}{k_B T_v} \right]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{h\nu_m(n+1/2)}{k_B T_v} \right]} \right)^{d_m} \\ &= \prod_m \left(\exp \left[-\frac{h\nu_m v_m}{k_B T_v} \right] \left(1 - \exp \left[-\frac{h\nu_m}{k_B T_v} \right] \right) \right)^{d_m}. \end{aligned} \quad (\text{A.441})$$

$$f_{0m}(k_B T_v < h\nu_m) \approx 1. \quad (\text{A.442})$$

Hier gibt d_m die Entartung des Schwingungsmodus mit der Frequenz ν_m an. das heißt, bei Temperaturen von wenigen zehn Kelvin nimmt f_v für den Grundzustand aller typischen Schwingungen einen Wert von nahe 1 an.

A.5.7 Geschwindigkeitsverteilung

Die translatorische Temperatur T_t , die im Allgemeinen noch unter der rotatorischen Temperatur T liegt, äußert sich in der thermischen Geschwindigkeitsverteilung, welche bisher noch nicht berücksichtigt wurde. Ihren Einfluss auf das Profil des transienten molekularen Signals wird durch Integration über die normierte Verteilungsfunktion aller Geschwindigkeitsgruppen [MMH⁺74] bestimmt. Mit den in den Gleichungen F.15 und F.17 angeführten Integralen erhält man:

$$\begin{aligned}
G(T_t) &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{m_f \Delta^2 v_y}{2k_B T_t}\right] \cos(k(v_y + \Delta v_y)(t - \tau_p) + \theta) d\Delta v_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{m_f \Delta^2 v_y}{2k_B T_t}\right] d\Delta v_y} \\
&= \frac{\sqrt{\frac{\pi 2k_B T_t}{m_f}} \exp\left[-\frac{(k(t - \tau_p))^2 2k_B T_t}{4m_f}\right] \cos(kv_y(t - \tau_p) + \theta)}{\sqrt{\frac{\pi 2k_B T_t}{m_f}}} \\
&= \exp\left[-\left(\frac{kv_t(t - \tau_p)}{2}\right)^2\right] \cos(kv_y(t - \tau_p) + \theta)
\end{aligned} \tag{A.443}$$

$$v_t = \sqrt{\frac{2k_B T_t}{m_f}}, \tag{A.444}$$

Man erhält damit einen Gaußbeitrag zur Linienform, wobei vorausgesetzt wird, dass die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Verteilung v_t zu einer Dopperverschiebung führt, die klein gegen die maximale Rabi-Frequenz $x = \kappa \epsilon_z$ im Zentrum des Resonators, dem Ort der größten Feldstärke, ist:

$$kv_t \ll \kappa \epsilon_z. \tag{A.445}$$

Anderenfalls hätte die Doppler-Verschiebung des Resonanzabstandes $\Delta\omega = \omega_{ab} - \omega_e$ um kv_y bereits bei Lösung der Gleichungen A.69 - A.72 berücksichtigt werden müssen.

A.5.8 Zwei-Niveau-System

Für symmetrische Kreisel und lineare Moleküle als deren Spezialfall mit $K = 0$ kann das Übergangsmatrixelement μ_{ab} analytisch ausgedrückt werden [GC84k]:

$$\mu_{ab} = \langle J, K, M || \mu || J + 1, K, M \rangle = \mu \sqrt{\frac{((J + 1)^2 - K^2)((J + 1)^2 - M^2)}{(J + 1)^2(2J + 1)(2J + 3)}}, \tag{A.446}$$

Einsetzen der Gleichung A.434 mit den Ausdrücken A.437, A.438, A.440, A.442, A.443, A.446 sowie der Gleichungen A.425 und A.433 unter Berücksichtigung von A.321 und Einfügen von Gleichung A.443 in Gleichung A.414 ergibt schließlich die Signalleistung einer einzelnen M -Komponente mit $\Delta M = 0, \Delta K = 0$:

$$\begin{aligned}
P_{2,ab} = & \left(\frac{\mu}{d}\right)^2 \frac{2((J+1)^2 - K^2)((J+1)^2 - M^2) \omega_{ab}}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \frac{1}{\epsilon_0} \\
& \frac{\pi c b' d \sqrt{1-g^2} d}{4\omega_c} \frac{\beta'_2}{2\delta \left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)^2} L(\Delta\omega_{ab}) \\
& \left\{ 2J_1 \left(\sqrt{\left(\frac{\mu\tau_p}{\hbar}\right)^2 \frac{2((J+1)^2 - K^2)((J+1)^2 - M^2) 4P_0}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \frac{1}{\omega_e \epsilon_0}} \right. \right. \\
& \left. \left. \sqrt{\frac{4\omega_c}{\pi c b' d \sqrt{1-g^2} 2\delta} \frac{\beta'_1}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)^2} L(\Delta\omega_e)} \right) \right\}^2 \\
& \left[\frac{1}{2(J+1)} \frac{\hbar\omega_{ab}}{kT} \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega_{ab}}{k_B T}\right] \right) \right]^2 \exp\left[-\frac{\hbar\omega_{ab}}{k_B T} \left(\frac{\omega_{ab}}{4\pi B} - 1\right)\right] f_{ABC} \\
& \left(\frac{\kappa_p N}{v_\infty^2 \pi} \frac{1}{(\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}) (\tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2})} \right)^2 \\
& \exp\left[-2 \left(\frac{\tau_E + t}{T_0} + \frac{t - \tau_p}{T_2} + \left(\frac{kv_t(t - \tau_p)}{2}\right)^2 \right)\right] \\
& \frac{(\Lambda_{rr}^2 + \Lambda_{ri}^2) \cos^2\left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ri}}{\Lambda_{rr}}\right) + (\Lambda_{ir}^2 + \Lambda_{ii}^2) \cos^2\left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ir}}\right)}{\Delta_0^2},
\end{aligned} \tag{A.447}$$

$$\omega_{ab} = 4\pi B(J+1) \tag{A.448}$$

wobei die Funktion f_{ABC} von der Symmetrie und Massenverteilung der untersuchten Spezies abhängig ist:

1. lineares Molekül:

$$f_{ABC} = 1 \quad ; \quad K = 0 \quad ; \quad hB < k_B T \tag{A.449}$$

2. *prolate-top*-Molekül:

$$f_{ABC} = \frac{1}{4} \quad ; \quad K = 0, 1 \quad ; \quad hB < k_B T < hA \tag{A.450}$$

3. *oblate-top*-Molekül:

$$f_{ABC} = \sqrt{\frac{2\hbar C}{k_B T}} \exp\left[-\frac{h(C-B)K^2}{k_B T}\right] (2 - \delta_{0,K}) \quad ; \quad hC, hB < k_B T \tag{A.451}$$

Für asymmetrische Kreisel lassen sich im Allgemeinen keine analytischen Ausdrücke angeben. Die Intensitäten lassen sich für nahe-symmetrische Kreisel jedoch unter Beachtung des Wegfalls der K-Entartung durch die Ausdrücke der entsprechenden symmetrischen Grenzfälle nähern. Der hier angegebene Ausdruck gilt jedoch nur, wenn die Richtungsentartung durch die Präsenz äußerer elektrischer oder magnetischer Felder, wie sie bei der Messung des Stark- beziehungsweise des Zeeman-Effektes Verwendung finden, aufgehoben wird. Zudem sind bei der Beobachtung des Stark-Effektes die obigen Ausdrücke für $|M| > 0$ mit zwei zu multiplizieren, da die Entartung der betragsgleichen M -Niveaus, deren Übergänge auch dieselben Dipolmatrixelemente besitzen, nicht aufgehoben wird. Der allgemeine, feldfreie Fall wird im nächsten Kapitel erörtert.

Die Signale sind durch drei prinzipielle Mechanismen verbreitert. Diese sind der Verlust von spektroskopisch aktiven Spezies durch intermolekulare Wechselwirkung, Signalverlust durch destruktive Interferenz sowie Emigration der Spezies im Verlaufe der Expansion. Da die typische Lebensdauer der rotatorischen Zustände einige Monate beträgt, spielt die natürliche Linienbreite durch spontane Emission keine Rolle. Die Projektion des Polarisationsmusters des Molekularstrahls auf den TEM -Modus während des Transits führt zu einer Modulation der Signalleistung, die in der letzten Zeile von Gleichung A.447 repräsentiert ist. Im Spektrum resultiert ein Duplett.

Mit den phänomenologisch eingeführten Relaxationszeiten T_0 und T_2 wird der frequenzunabhängige Kohärenzverlust durch Stoßwechselwirkung im Molekularstrahl identifiziert. Die Relaxationszeit T_0 berücksichtigt die Stoßwechselwirkung spektroskopisch aktiver Moleküle mit dem im Resonator befindlichen Gashintergrund, da in der Resonator kammer bei den zur Verringerung der integralen Messzeit erforderlichen Repetitionsraten keine ausgezeichneten Hochvakuumbedingungen herrschen. Die Relaxationszeit T_2 berücksichtigt Stöße innerhalb des Überschalljets. Beide Exponentialterme führen zu einem Lorentzbeitrag in der spektralen Linienform. Da sich die zur Polarisation beitragenden Moleküle anderen Wechselwirkungspartnern annähern müssen, hängt die Stoßwahrscheinlichkeit von deren Relativgeschwindigkeit ab. Eine kleine Relaxationsrate $1/T_2$ ist somit ein Indiz für eine große Effektivität der Geschwindigkeitsäquibrierung. Die bei der Spektroskopie von verdünnten Gasen in einem Wellenleiter zu beachtende Linienverbreiterung durch Wandstoß entfällt, solange der Resonator, wie oben erwähnt, groß genug dimensioniert ist. Bei kleineren Anordnungen sollte deshalb der Molekulpuls verkürzt werden. Dennoch wird durch die hier begrenzte Transitzeit die in größeren Resonatoren erzielbare Linienbreite nicht erreicht.

Der quadratische Exponentialterm rührt von einer im Überschalljet noch bestehenden Geschwindigkeitsverteilung her, ist also ein Maß für die erreichte Äquibrierung der thermischen Maxwell-Boltzmann'schen Ausgangsverteilung im Verlaufe der Expansion. Da der durch die Restverteilung hervorgerufene Signalverlust durch die destruktive Interferenz der auseinanderlaufenden Phasen der unterschiedlichen Geschwindigkeitsgruppen bewirkt wird, ist dieser Term frequenz-

abhängig. Er führt zu einem Lorentzbeitrag in der spektralen Linienform.

Gute Expansionsbedingungen vorausgesetzt sind die bisher genannten Beiträge zur Verbreiterung des Linienprofils jedoch nicht dominant. Der wesentliche Beitrag wird durch die Expansion des Molekularstrahls selbst geliefert. Die dem Abstand der einzelnen Volumenelemente von der Expansionsquelle reziprok proportionale Dichteverminderung führt während des Transits zu einem Signalabfall, der in der sechsten Zeile von Gleichung A.447 repräsentiert ist. Bei nicht zu kurzen Molekularstrahlpulsen wird der zeitliche Verlauf dieses Terms einem exponentiellen Abfall sehr ähnlich. Die beobachtete spektrale Linienform lässt sich deshalb gut als Lorentzprofil beschreiben. Zudem wird in dem Term deutlich, dass bei gegebener Substanzmenge N , zum Beispiel bei durch LASER-Ablation erzeugten Spezies, kurze Molekularstrahlpulse zu einer größeren Ausgangsamplitude führen. Da in diesem Fall auch keine homogene Mischung der Spezies über die gesamte Molekulpulslänge erzielt wird, lässt sich ein langer Molekulpuls effektiv als verlängerte Expansionszeit verstehen. Hingegen verläuft der Signalabfall bei längeren Pulsen τ_M oder größeren Expansionszeiten vor dem anregenden Mikrowellenpuls T_E langsamer, jedoch auf Kosten der Signalamplitude. Insbesondere bei langgestreckten Düsenaustrittsöffnungen, wie sie zum Beispiel bei LASER-Verdampfungs- und Gleichspannungsentladungsdüsen verwendet werden, kann eine bestimmte minimale Pulslänge jedoch nicht unterschritten werden, da anderenfalls die Bedingungen für die Ausbildung einer adiabatischen Überschall-expansion nur noch unzulänglich erreicht werden. Ist die Substanzmenge, zum Beispiel bei Gasmischungen, von der Länge des Molekularstrahlpulses abhängig, verliert sich, wie im äquivalenten Term der Gleichung A.414 ersichtlich, der Vorteil für kurze Molekularstrahlpulse - allerdings insgesamt bei, im Vergleich zu kurzen Pulsen mit derselben Substanzmenge, verringerter Amplitude. Zugleich verläuft der Signalabfall für längere Pulse oder Expansionszeiten langsamer; man erhält also geringfügig schmälere Linien im Spektrum.

A.5.9 Richtungsentartung

Bei der Abwesenheit äußerer Felder muss außerdem berücksichtigt werden, dass die rotatorischen Niveaus richtungsentartet sind. Entsprechend erhält man durch Vergleich der Gleichungen A.50 und A.141 unter Verwendung von Gleichung A.52 und A.137 anstelle von Gleichung A.411

$$\begin{aligned}
P_{2,ab} = & \left(\frac{\bar{\mu}_{ab}}{\sqrt{3}d} \right)^2 2(2J+1) \frac{\omega_{ab}}{\epsilon_0} \frac{1}{U_0^2} Q_r \frac{\beta'_2}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)^2} L(\Delta\omega_{ab}) \\
& \left\{ 2J_1 \left(\sqrt{\left(\frac{\bar{\mu}_{ab}\tau_p}{\sqrt{3}\hbar} \right)^2 \frac{2}{2J+1} \frac{4P_0}{\omega_e\epsilon_0} U_0^2 Q_r \frac{\beta'_1}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)^2} L(\Delta\omega_e)} \right) \right\}^2 \\
& \left(\frac{{}^1N_0\omega^0 a^2 \left(\frac{D}{2}\right)^2 \tau_M}{v_\infty} \frac{1}{\left(\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}\right) \left(\tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}\right)} \right)^2 \exp \left[-2 \left(\frac{\tau_E + t}{T_0} + \frac{t - \tau_p}{T_2} \right) \right] \\
& \frac{(\Lambda_{rr}^2 + \Lambda_{ri}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ri}}{\Lambda_{rr}} \right) + (\Lambda_{ir}^2 + \Lambda_{ii}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ir}} \right)}{\Delta_0^2},
\end{aligned} \tag{A.452}$$

wobei $\bar{\mu}_{ab}$ gemäß Gleichung A.98 das reduzierte Dipolmatrixelement $\langle m || \mu^1 || n \rangle$ angibt, dessen Form von der Symmetrie des beobachteten Systems abhängt. Für die reduzierten Dipolmatrixelemente von linearen und symmetrischen Kreiselmolekülen existieren analytische Ausdrücke, welche mit den Gleichungen A.92 bis A.96 wiedergegeben sind. Wie dort ersichtlich, sind die Matrixelemente jeweils dem Dipolmoment des molekularen Systems μ proportional. Für symmetrische Kreisel und lineare Moleküle als deren Spezialfall mit $K = 0$ erhält man unter Verwendung von Gleichung A.94 schließlich anstelle von Gleichung A.447:

$$\begin{aligned}
P_{2,ab} = & \left(\frac{\mu}{\sqrt{3}d} \right)^2 \frac{2((J+1)^2 - K^2)}{(2J+1)(J+1)} \frac{\omega_{ab}}{\epsilon_0} \frac{\pi cb' d \sqrt{1-g^2}}{4\omega_c} \frac{d}{2\delta} \frac{\beta'_2}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)^2} L(\Delta\omega_{ab}) \\
& \left\{ 2J_1 \left(\sqrt{\left(\frac{\bar{\mu}_{ab}\tau_p}{\sqrt{3}\hbar} \right)^2 \frac{2((J+1)^2 - K^2)}{(2J+1)(J+1)} \frac{4P_0}{\omega_e\epsilon_0} \frac{4\omega_c}{\pi cb' d \sqrt{1-g^2}} \frac{d}{2\delta} \frac{\beta'_1}{\left(1 + \frac{\alpha_d}{\alpha_r} + \beta'_1 + \beta'_2\right)^2} L(\Delta\omega_e)} \right) \right\}^2 \\
& \left[\frac{2J+1}{2(J+1)} \frac{\hbar\omega_{ab}}{kT} \left(1 - \exp \left[-\frac{\hbar\omega_{ab}}{k_B T} \right] \right) \right]^2 \exp \left[-\frac{\hbar\omega_{ab}}{k_B T} \left(\frac{\omega_{ab}}{4\pi B} - 1 \right) \right] f_{ABC} \\
& \left(\frac{\kappa_p N}{v_\infty^2 \pi} \frac{1}{\left(\tau_M + \tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}\right) \left(\tau_E + \tau_p + \frac{t-\tau_p}{2}\right)} \right)^2 \\
& \exp \left[-2 \left(\frac{\tau_E + t}{T_0} + \frac{t - \tau_p}{T_2} + \left(\frac{kv_t(t - \tau_p)}{2} \right)^2 \right) \right] \\
& \frac{(\Lambda_{rr}^2 + \Lambda_{ri}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ri}}{\Lambda_{rr}} \right) + (\Lambda_{ir}^2 + \Lambda_{ii}^2) \cos^2 \left(kv_\infty(t - \tau_p) + \arctan \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ir}} \right)}{\Delta_0^2},
\end{aligned} \tag{A.453}$$

Bei Betrachtung der entsprechenden Terme ist ersichtlich, dass sich für K -Quantenzahlen, die klein gegen J sind, die direkte J -Abhängigkeit der molekularen Signalleistung in erster Näherung weghebt. Nur für *oblate-top*-Spezies ist der Fall relevant, dass J und K vergleichbar sind, da anderenfalls die kleinen Besetzungszahlen hoher K -Niveaus die Beobachtung des Übergangs verhindern. In diesem Fall nimmt die Leistung bei optimaler Polarisierung linear mit J ab. Kann, wie oben erläutert, nicht optimal polarisiert werden, hebt sich im ersten Fall die J -Abhängigkeit ebenfalls weitgehend weg, während die Signalleistung für den letzten Fall nun quadratisch mit J abnimmt, das heißt die Beobachtung dieser Übergänge wird bei geringer Polarisationsleistung zunehmend schwieriger.

Optimale Polarisierung vorausgesetzt, wird der Frequenzgang der Intensität eines Spektrums im Wesentlichen durch die Frequenzabhängigkeit der Besetzungsterme in der dritten Zeile von Gleichung A.453 bestimmt. Ihr Verlauf ist nicht monoton; die Lage des Maximums wird durch die Massenverteilung im Molekül, das heißt durch den Wert der Rotationskonstanten B , bestimmt. Gemäß Gleichung A.257 ist zudem die Frequenzabhängigkeit der Resonatorgüte zur Quadratwurzel der Frequenz proportional, im Regime geringer Polarisationsleistung trägt auch der Güte-term im Argument der Besselfunktion bei und die Abhängigkeit wird linear.

Die theoretische Form des molekularen Signals gemäß Gleichung A.453 reproduziert die experimentell gewonnenen Linienprofile in ausgezeichneter Übereinstimmung, so dass es sich im Rahmen von Anpassungsrechnungen zur genauen Bestimmung von Linienparametern eignet, da die Fouriertransformation für enge Aufspaltungsmuster durch Phaseninterferenzeffekte fehlerbehaftet ist.

Anhang B

Mathematische Symbole

\equiv	<i>identisch gleich</i>
\doteq	<i>gleich per definitionem</i>
\approx	<i>ungefähr gleich</i>
\propto	<i>proportional zu</i>
\rightarrow	<i>nähert sich</i>
$\leq; \geq$	<i>kleiner oder gleich; größer oder gleich</i>
$\ll; \gg$	<i>klein gegen; groß gegen</i>
$\hat{=}$	<i>entspricht</i>
∞	<i>unendlich</i>
$\pm; \mp$	<i>plus oder minus; minus oder plus</i>
$ a $	<i>Betrag von a</i>
$\langle a \rangle$	<i>Mittelwert von a</i>
$n!$	<i>nFakultät</i>
i	<i>Quadratwurzel von minus 1</i>
$ z = (a^2 + b^2)^{1/2}$	<i>Betrag von $z = a + ib$</i>
$z^* = a - ib$	<i>konjugiert komplexe Zahl von $z = a + ib$</i>
Δx	<i>Änderung in x</i>
δf	<i>infinitesimale Änderung von f</i>
$d^n f/dx^n$	<i>n - te Ableitung von f</i>
$\partial f/\partial x$	<i>partielle Ableitung von f</i>
df	<i>totales Differential von f</i>
δ_{ij}	<i>Kronecker - Symbol</i>
$\gamma; \Gamma$	<i>Matrix, Spaltenvektor, Skalar (im Kontext definiert)</i>

Vektoren:

$\mathbf{a}; \mathbf{e}_i$	<i>Spaltenvektor der Komponenten a_i; Einheitsvektor</i>
$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$	<i>Skalarprodukt</i>
$\mathbf{a} \times \mathbf{b}$	<i>Vektorprodukt</i>
$\nabla = \sum_i [\mathbf{e}_i \partial / \partial i]$	<i>Nabla – Operator</i>
$\nabla^2 = \Delta = \sum_i [\partial^2 / \partial i^2]$	<i>Laplace – Operator</i>
∇V	<i>Gradient eines Skalarfeldes V</i>
$\nabla \cdot \mathbf{A}$	<i>Divergenz eines Vektorfeldes \mathbf{A}</i>
$\nabla \times \mathbf{A}$	<i>Rotation eines Vektorfeldes \mathbf{A}</i>

Matrizen:

$\mathbf{A}; \mathbf{E}$	<i>Matrix der Elemente A_{ij}; Einheitsmatrix</i>
$\mathbf{A}\mathbf{B}, (AB)_{ik} = \sum_j [A_{ij}B_{jk}]$	<i>Produkt</i>
$\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum_{i,j} [A_{ij}B_{ji}]$	<i>(doppeltes) Skalarprodukt</i>
\mathbf{A}^{-1}	<i>inverse Matrix zu \mathbf{A}</i>
$\mathbf{A}^T, (A^T)_{ij} = A_{ji}$	<i>transponierte Matrix zu \mathbf{A}</i>
$\mathbf{A}^*, (A^*)_{ij} = (A_{ij})^*$	<i>konjugiert komplexe Matrix zu \mathbf{A}</i>
$\mathbf{A}^\dagger = (\mathbf{A}^T)^*, (A^\dagger)_{ij} = (A_{ji})^*$	<i>adjungierte Matrix zu \mathbf{A}</i>
$Tr(\mathbf{A}) = \sum_i A_{ii}$	<i>Spur der Matrix \mathbf{A}</i>
$Det(\mathbf{A}), \mathbf{A} $	<i>Determinante der Matrix \mathbf{A}</i>

logische Operatoren:

$p \wedge q$	<i>Konjunktion (p und q)</i>
$p \vee q$	<i>Disjunktion (p oder q oder beide)</i>

Anhang C

Laplace-Transformation

$$F(p) = \int_0^{\infty} \exp(-pt) f(t) dt \Leftrightarrow f(t) \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{1}{p} \Leftrightarrow 1 \quad (\text{C.2})$$

$$\frac{1}{p + \gamma} \Leftrightarrow \exp(-\gamma t) \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{1}{(p + \beta)^2 + \alpha^2} \Leftrightarrow \frac{1}{\alpha} \exp(-\beta t) \sin(\alpha t) \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{p}{(p + \beta)^2 + \alpha^2} \Leftrightarrow \exp(-\beta t) \cdot \left[\cos(\alpha t) - \frac{\beta}{\alpha} \sin(\alpha t) \right] \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{1}{p [(p + \beta)^2 + \alpha^2]} \Leftrightarrow \frac{1}{\alpha^2 + \beta^2} \cdot \left[1 - \exp(-\beta t) \left(\cos(\alpha t) + \frac{\beta}{\alpha} \sin(\alpha t) \right) \right] \quad (\text{C.6})$$

$$\frac{1}{(p + \gamma) [(p + \beta)^2 + \alpha^2]} \Leftrightarrow \frac{1}{(\beta - \gamma)^2 + \alpha^2} \cdot \left[\exp(-\gamma t) - \exp(-\beta t) \left(\cos(\alpha t) - \frac{\gamma - \beta}{\alpha} \sin(\alpha t) \right) \right] \quad (\text{C.7})$$

Die Laplace-Transformationspaare wurden [BS83] entnommen.

Anhang D

Differentiation, zyklometrische Funktionen, trigonometrische Funktionen, Koordinatentransformation

Kettenregel der 2. Ableitung:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} f(u) = \frac{\partial}{\partial u} f(u) \frac{\partial^2}{\partial x^2} u + \left(\frac{\partial}{\partial x} u \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial u^2} f(u) \quad (\text{D.1})$$

Beziehung zwischen zyklometrischen Funktionen:

$$2 \arccos(x) = \arccos(2x^2 - 1) \quad , \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (\text{D.2})$$

Beziehungen zwischen trigonometrischen Funktionen:

$$2 \sin^2(x) = 1 - \cos(2x) \quad (\text{D.3})$$

$$2 \cos^2(x) = 1 + \cos(2x) \quad (\text{D.4})$$

$$2 \sin(x) \cos(x) = \sin(2x) \quad (\text{D.5})$$

kartesische Koordinaten \Leftrightarrow Zylinderkoordinaten:

$$\begin{array}{cccc} & r_x & r_z & r_y \\ r_\rho & \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ r_\phi & -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ r_y & 0 & 0 & 1 \end{array} \quad (\text{D.6})$$

$$r^2 = r_x^2 + r_z^2 = r_\rho^2 + r_\phi^2 \quad (\text{D.7})$$

Anhang E

Vektordifferentialoperatoren

Kartesische Koordinaten:

$$\nabla f = \sum_{i=x,y,z} \left[\mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial r_i} f \right] \quad (\text{E.1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \sum_{i=x,y,z} \left[\frac{\partial}{\partial r_i} A_i \right] \quad (\text{E.2})$$

$$\nabla \times \mathbf{A} = \sum_{i=x,y,z} \left[\mathbf{e}_i \left(\frac{\partial}{\partial r_j} A_k - \frac{\partial}{\partial r_k} A_j \right) \right] \quad (\text{E.3})$$

$$\nabla^2 f = \sum_{i=x,y,z} \left[\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} f \right] \quad (\text{E.4})$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \sum_{i=x,y,z} \left[\mathbf{e}_i \nabla^2 A_i \right] \quad (\text{E.5})$$

Zylinderkoordinaten:

$$\nabla f = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r_r} f + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r_r} \frac{\partial}{\partial r_\phi} f + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial r_y} f \quad (\text{E.6})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r_r} \frac{\partial}{\partial r_r} (r_r A_r) + \frac{1}{r_r} \frac{\partial}{\partial r_\phi} A_\phi + \frac{\partial}{\partial r_y} A_y, \quad (\text{E.7})$$

$$\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{e}_r \left(\frac{1}{r_r} \frac{\partial}{\partial r_\phi} A_y - \frac{\partial}{\partial r_y} A_\phi \right) + \mathbf{e}_\phi \left(\frac{\partial}{\partial r_y} A_r - \frac{\partial}{\partial r_r} A_y \right) + \mathbf{e}_y \frac{1}{r_r} \left(\frac{\partial}{\partial r_r} (r_r A_\phi) - \frac{\partial}{\partial r_\phi} A_r \right) \quad (\text{E.8})$$

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r_r} \frac{\partial}{\partial r_r} \left(r_r \frac{\partial}{\partial r_r} f \right) + \frac{1}{r_r^2} \frac{\partial^2}{\partial r_\phi^2} f + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} f, \quad (\text{E.9})$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{E.10})$$

Anhang F

Integrale

$$\int_a^b f(x) dx = I \quad (\text{F.1})$$

Trigonometrische Funktionen mit komplizierten Argumenten:

$$\int_0^\pi \sin [z \sin (x)] \sin [nx] dx = [1 - (-1)^n] \frac{\pi}{2} J_n(z) \quad (\text{F.2})$$

$$\int_0^{\pi/2} \sin [z \sin (x)] \sin [2x] dx = \frac{2}{z^2} (\sin [z] - z \cos [z]) \quad (\text{F.3})$$

$$\int_0^\pi \sin [z \sin (x)] \cos [(2n + 1)x] dx = 0 \quad (\text{F.4})$$

$$\int_0^\pi \cos [z \sin (x)] \sin [2nx] dx = 0 \quad (\text{F.5})$$

$$\int_0^\pi \cos [z \sin (x)] \cos [nx] dx = [1 + (-1)^n] \frac{\pi}{2} J_n(z) \quad (\text{F.6})$$

$$\int_0^{\pi/2} \cos [z \sin (x)] \cos^{2m} [x] dx = \frac{\pi}{2} \frac{(2m - 1)!!}{z^m} J_m(z) \quad (\text{F.7})$$

$$\int_0^{\pi/2} \sin [z \cos (x)] \sin [2x] dx = \frac{2}{z^2} (\sin [z] - z \cos [z]) \quad (\text{F.8})$$

$$\int_0^\pi \sin [z \cos (x)] \cos [nx] dx = \pi \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) J_n(z) \quad (\text{F.9})$$

$$\int_0^\pi \cos [z \cos (x)] \cos [nx] dx = \pi \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) J_n(z) \quad (\text{F.10})$$

$$\int_0^{\pi/2} \cos [z \cos (x)] \cos [2nx] dx = (-1)^n \frac{\pi}{2} J_{2n}(z) \quad (\text{F.11})$$

$$\int_0^{\pi/2} \cos [z \cos (x)] \sin^{2m} [x] dx = \frac{\pi}{2} \frac{(2m - 1)!!}{z^m} J_m(z) \quad (\text{F.12})$$

Potenzen trigonometrischer Funktionen:

$$\int_0^{\pi/2} \sin^{\mu-1}[x] \cos^{\nu-1}[x] dx = \frac{1}{2} B\left(\frac{\mu}{2}, \frac{\nu}{2}\right) \quad (\text{F.13})$$

$$B(x, y) = B(y, x) = \int_0^1 t^{x-1} (1-t)^{y-1} dt \quad (\text{F.14})$$

Exponentialfunktionen mit komplizierten Argumenten:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-p^2 x^2 \pm qx] dx = \frac{\sqrt{\pi}}{p} \exp\left[-\frac{q^2}{4p^2}\right] \quad (\text{F.15})$$

Exponentialfunktionen mit komplizierten Argumenten und Potenzen:

$$\int_0^{\infty} x^{2m+1} \exp[-px^2] dx = \frac{m!}{2 p^{m+1}} \quad (\text{F.16})$$

Trigonometrische Funktionen und Exponentialfunktionen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-p^2 x^2] \sin[q(x+z)] dx = \frac{\sqrt{\pi}}{p} \exp\left[-\frac{q^2}{4p^2}\right] \sin[qz] \quad (\text{F.17})$$

Gebrochen-rationale Funktionen von quadratischen Trinomen:

$$\int \frac{1}{(x-a)^2 + b^2} dx = \begin{cases} \frac{1}{b} \arctan\left(\frac{x-a}{b}\right) & , [b^2 > 0] \\ -\frac{1}{x-a} & , [b^2 = 0] \end{cases} \quad (\text{F.18})$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$m = 0, 1, 2, \dots$$

$$l = 1, 2, \dots$$

$$p > 0$$

$J_\nu(z)$: Bessel – Funktion

$B(x, y)$: Beta – Funktion

Die Integrale wurden [GA94] entnommen.

Anhang G

Charaktertafeln

C_3	E	C_3	C_3^2
	E	$(8\ 9\ 10)$	$(8\ 9\ 10)^2 = (8\ 10\ 9)$
A	1	1	1
A_+	1	ϵ^*	ϵ
A_-	1	ϵ	ϵ^*
$E = A_+ \oplus A_-$	2	-1	-1

Tabelle G.1: Punktgruppe C_3 mit äquivalenten Permutations-Inversions-Operationen und trennbaren Entartungen; $\epsilon = \exp 2\pi i/3$.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	E	$(8\ 9\ 10)$ $(8\ 10\ 9)$	$(9\ 10)^*$ $(8\ 10)^*$ $(8\ 9)^*$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Tabelle G.2: Punktgruppe C_{3v} mit äquivalenten Permutations-Inversions-Operationen.

O_1	E
O_2	$(11\ 12\ 13)(14\ 15\ 16)$
O_3	$(11\ 13\ 12)(14\ 16\ 15)$
O_4	$(14\ 15\ 16)$
O_5	$(11\ 12\ 13)(14\ 16\ 15)$
O_6	$(11\ 13\ 12)$
O_7	$(14\ 16\ 15)$
O_8	$(11\ 12\ 13)$
O_9	$(11\ 13\ 12)(14\ 15\ 16)$
O_{10}	$(11\ 15\ 13\ 16\ 12\ 14)(B\ C)(9\ 10)^*$
O_{11}	$(11\ 16\ 13\ 14\ 12\ 15)(B\ C)(9\ 10)^*$
O_{12}	$(11\ 15\ 13\ 16\ 12\ 14)(B\ C)(9\ 10)^*$
O_{13}	$(11\ 16\ 12\ 15\ 13\ 14)(B\ C)(9\ 10)^*$
O_{14}	$(11\ 14\ 13\ 15\ 12\ 16)(B\ C)(9\ 10)^*$
O_{15}	$(11\ 15\ 12\ 14\ 13\ 16)(B\ C)(9\ 10)^*$
O_{16}	$(11\ 14)(12\ 16)(13\ 15)(B\ C)(9\ 10)^*$
O_{17}	$(11\ 15)(12\ 14)(13\ 16)(B\ C)(9\ 10)^*$
O_{18}	$(11\ 16)(12\ 15)(13\ 14)(B\ C)(9\ 10)^*$

Tabelle G.3: Symmetrieelemente der MS-Gruppe G_{18} .

$C_{3v} \otimes C_3$	E \otimes E	E \otimes $2C_3$	E \otimes $3\sigma_v$	C_3 \otimes E	C_3 \otimes $2C_3$	C_3^2 \otimes $3\sigma_v$	C_3^2 \otimes E	C_3^2 \otimes $2C_3$	C_3^2 \otimes $3\sigma_v$
G_{18}	E	O_2 O_3	O_{16} O_{17} O_{18}	O_9	O_7 O_8	O_{13} O_{14} O_{15}	O_5	O_4 O_6	O_{10} O_{11} O_{12}
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0
A_{1+}	1	1	1	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*
A_{2+}	1	1	-1	ϵ	ϵ	$-\epsilon$	ϵ^*	ϵ^*	$-\epsilon^*$
E_+	2	-1	0	2ϵ	$-\epsilon$	0	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	0
A_{1-}	1	1	1	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ	ϵ	ϵ
A_{2-}	1	1	-1	ϵ^*	ϵ^*	$-\epsilon^*$	ϵ	ϵ	$-\epsilon$
E_-	2	-1	0	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	0	2ϵ	$-\epsilon$	0
$E_{1sep} = A_{1+} \oplus A_{1-}$	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$E_{2sep} = A_{2+} \oplus A_{2-}$	2	2	-2	-1	-1	1	-1	-1	1
$G_{sep} = E_+ \oplus E_-$	4	-2	0	-2	1	0	-2	1	0

Tabelle G.4: Molekulare-Symmetrie-Gruppe G_{18} mit trennbaren Entartungen; $\epsilon = \exp 2\pi i/3$.

O'_i	E
O'_2	(11 12 13)(14 15 16)
O'_3	(11 13 12)(14 16 15)
O'_4	(8 9 10)
O'_5	(8 10 9)
O'_6	(8 9 10)(11 12 13)(14 15 16)
O'_7	(8 10 9)(11 13 12)(14 16 15)
O'_8	(8 9 10)(11 13 12)(14 16 15)
O'_9	(8 10 9)(11 12 13)(14 15 16)
O'_{10}	(11 14)(12 16)(13 15)(B C)(9 10)*
O'_{11}	(11 15)(12 14)(13 16)(B C)(9 10)*
O'_{12}	(11 16)(12 15)(13 14)(B C)(9 10)*
O'_{13}	(8 9 10)(11 14)(12 16)(13 15)(B C)(9 10)*
O'_{14}	(8 9 10)(11 15)(12 14)(13 16)(B C)(9 10)*
O'_{15}	(8 9 10)(11 16)(12 15)(13 14)(B C)(9 10)*
O'_{16}	(8 10 9)(11 14)(12 16)(13 15)(B C)(9 10)*
O'_{17}	(8 10 9)(11 15)(12 14)(13 16)(B C)(9 10)*
O'_{18}	(8 10 9)(11 16)(12 15)(13 14)(B C)(9 10)*

Tabelle G.5: Symmetrieelemente der MS-Gruppe G'_{18} .

$G'_{18} =$	K_1	$2K_2$	$2K_3$	$2K_4$	$2K_5$	$9K_6$
E	O'_2	O'_3	O'_4	O'_5	O'_6	O'_7
						O'_8
						O'_9
						O'_{10}
						O'_{11}
						O'_{12}
						O'_{13}
						O'_{14}
						O'_{15}
						O'_{16}
						O'_{17}
						O'_{18}
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	-1
E_1	2	2	-1	-1	-1	0
E_2	2	-1	2	-1	-1	0
E_3	2	-1	-1	2	-1	0
E_4	2	-1	-1	-1	2	0

Tabelle G.6: Molekulare-Symmetrie-Gruppe G'_{18} .

$O_n, 1 \leq n \leq 18$	$E O_n(G_{18})$
$O_{18+n}, 1 \leq n \leq 18$	(8 9 10) $O_n(G_{18})$
$O_{36+n}, 1 \leq n \leq 18$	(8 10 9) $O_n(G_{18})$

Tabelle G.7: Symmetrieelemente der MS-Gruppe G_{54} .

$G'_{18} \otimes C_3$	$E \otimes K_1$	$E \otimes K_2$	$E \otimes K_3$	$E \otimes K_4$	$E \otimes K_5$	$E \otimes K_6$	$C_3 \otimes K_1$	$C_3 \otimes K_2$	$C_3 \otimes K_3$	$C_3 \otimes K_4$	$C_3 \otimes K_5$	$C_3 \otimes K_6$	$C_3^2 \otimes K_1$	$C_3^2 \otimes K_2$	$C_3^2 \otimes K_3$	$C_3^2 \otimes K_4$	$C_3^2 \otimes K_5$	$C_3^2 \otimes K_6$		
G_{54}	E	O_2 O_3	O_{19} O_{37}	O_{20} O_{39}	O_{21} O_{38}	O_{16} O_{34} O_{17} O_{18} O_{35} O_{36} O_{52} O_{53} O_{54}	O_9	O_7 O_8	O_{27} O_{45}	O_{25} O_{44}	O_{26} O_{34}	O_{13} O_{31} O_{14} O_{15} O_{32} O_{33} O_{49} O_{50} O_{51}	O_5	O_4 O_6	O_{23} O_{41}	O_{24} O_{40}	O_{22} O_{42}	O_{10} O_{28} O_{11} O_{12} O_{29} O_{30} O_{46} O_{47} O_{48}	w	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4096
A_2	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	1	4096
E_1	2	2	-1	-1	-1	0	2	2	-1	-1	-1	0	2	2	-1	-1	-1	-1	0	4096
E_2	2	-1	2	-1	-1	0	2	-1	2	-1	-1	0	2	-1	2	-1	-1	-1	0	2048
E_3	2	-1	-1	2	-1	0	2	-1	-1	2	-1	0	2	-1	-1	2	-1	-1	0	1024
E_4	2	-1	-1	-1	2	0	2	-1	-1	-1	2	0	2	-1	-1	-1	2	0	1024	
A_{1+}	1	1	1	1	1	1	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	1024
A_{2+}	1	1	1	1	1	-1	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	$-\epsilon$	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	1024
E_{1+}	2	2	-1	-1	-1	0	2ϵ	2ϵ	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	0	$2\epsilon^*$	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	0	1024
E_{2+}	2	-1	2	-1	-1	0	2ϵ	$-\epsilon$	2ϵ	$-\epsilon$	$-\epsilon$	0	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	0	4096
E_{3+}	2	-1	-1	2	-1	0	2ϵ	$-\epsilon$	$-\epsilon$	2ϵ	$-\epsilon$	0	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	0	2048
E_{4+}	2	-1	-1	-1	2	0	2ϵ	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	2ϵ	0	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$2\epsilon^*$	0	2048	
A_{1-}	1	1	1	1	1	1	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	1024
A_{2-}	1	1	1	1	1	-1	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ	$-\epsilon^*$	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	$-\epsilon$	1024
E_{1-}	2	2	-1	-1	-1	0	$2\epsilon^*$	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	0	2ϵ	2ϵ	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	0	1024
E_{2-}	2	-1	2	-1	-1	0	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	0	2ϵ	$-\epsilon$	2ϵ	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	0	4096
E_{3-}	2	-1	-1	2	-1	0	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	0	2ϵ	$-\epsilon$	$-\epsilon$	2ϵ	$-\epsilon$	$-\epsilon$	0	2048
E_{4-}	2	-1	-1	-1	2	0	$2\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$	$2\epsilon^*$	0	2ϵ	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	2ϵ	0	2048	
$E_{1sep} = A_{1+} \oplus A_{1-}$	2	2	2	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2048
$E_{2sep} = A_{2+} \oplus A_{2-}$	2	2	2	2	2	-2	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	2048
$G_{1sep} = E_{1+} \oplus E_{1-}$	4	4	-2	-2	-2	0	-2	-2	1	1	1	0	-2	-2	1	1	1	1	0	2048
$G_{2sep} = E_{2+} \oplus E_{2-}$	4	-2	4	-2	-2	0	-2	1	-2	1	1	0	-2	1	-2	1	1	1	0	8192
$G_{3sep} = E_{3+} \oplus E_{3-}$	4	-2	-2	4	-2	0	-2	1	1	-2	1	0	-2	1	1	-2	1	1	0	4096
$G_{4sep} = E_{4+} \oplus E_{4-}$	4	-2	-2	-2	4	0	-2	1	1	1	-2	0	-2	1	1	1	-2	0	4096	

Tabelle G.8: Molekulare-Symmetrie-Gruppe G_{54} mit trennbaren Entartungen und spin-statistischen Gewichten; $\epsilon = \exp 2\pi i/3$.

O_1	E
O_2	(8 9 10)(11 12 13)(14 15 16)
O_4	(8 9 10)(11 13 12)
O_7	(8 10 9)(11 12 13)
O_{10}	(8 9 10)
O_{16}	(8 9 10)(11 12 13)
O_{22}	(8 10 9)(11 12 13)(14 15 16)
O_{28}	(A B C)(8 11 14)(9 12 15)(10 13 16)
O_{46}	(8 9 10)(A B C)(8 11 14)(9 12 15)(10 13 16)
O_{64}	(8 10 9)(A B C)(8 11 14)(9 12 15)(10 13 16)
O_{82}	(B C)(9 10)(11 14)(12 16)(13 15)*
O_{109}	(11 12 13)(B C)(9 10)(11 14)(12 16)(13 15)*
O_{136}	(11 13 12)(B C)(9 10)(11 14)(12 16)(13 15)*

Tabelle G.9: Repräsentative Symmetrieelemente der MS-Gruppe G_{162} zusätzlich zu C_{3v} -Punktgruppen-Operationen.

G_{162}	K_1	$2K_2$	$3K_3$	$3K_4$	$6K_5$	$6K_6$	$6K_7$	$18K_8$	$18K_9$	$18K_{10}$	$27K_{11}$	$27K_{12}$	$27K_{13}$	w
	E	$O_{2\dots}$ $\dots O_3$	$O_{4\dots}$ $\dots O_6$	$O_{7\dots}$ $\dots O_9$	$O_{10\dots}$ $\dots O_{15}$	$O_{16\dots}$ $\dots O_{21}$	$O_{22\dots}$ $\dots O_{27}$	$O_{28\dots}$ $\dots O_{45}$	$O_{46\dots}$ $\dots O_{63}$	$O_{64\dots}$ $\dots O_{81}$	$O_{82\dots}$ $\dots O_{108}$	$O_{109\dots}$ $\dots O_{135}$	$O_{136\dots}$ $\dots O_{162}$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	20
A_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	4
E_1	2	2	2	2	2	2	2	-1	-1	-1	0	0	0	20
E_2	2	2	2	2	-1	-1	-1	2	-1	-1	0	0	0	4
E_3	2	2	2	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	0	0	0	2
E_4	2	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	2	0	0	0	2
I_1	6	-3	0	0	0	-3	3	0	0	0	0	0	0	16
I_2	6	-3	0	0	3	0	-3	0	0	0	0	0	0	32
I_3	6	-3	0	0	-3	3	0	0	0	0	0	0	0	8
F_{4+}	3	3	$3\epsilon^*$	3ϵ	0	0	0	0	0	0	1	ϵ	ϵ^*	6
F_{4-}	3	3	3ϵ	$3\epsilon^*$	0	0	0	0	0	0	1	ϵ^*	ϵ	6
F_{5+}	3	3	$3\epsilon^*$	3ϵ	0	0	0	0	0	0	-1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	2
F_{5-}	3	3	3ϵ	$3\epsilon^*$	0	0	0	0	0	0	-1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	2
$I_4 =$	6	6	-3	-3	0	0	0	0	0	0	2	-1	-1	12
$F_{4+} \oplus F_{4-}$	6	6	-3	-3	0	0	0	0	0	0	-2	1	1	4
$I_5 =$	6	6	-3	-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
$F_{5+} \oplus F_{5-}$	6	6	-3	-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4

Tabelle G.10: Molekulare-Symmetrie-Gruppe G_{162} mit trennbaren Entartungen und spin-statistischen Gewichten; $\epsilon = \exp 2\pi i/3$.

O_1	E
O_{55}	(11 12 13)(14 16 15)
O_{109}	(11 13 12)(14 15 16)
O_{163}	(11 12 13)(14 16 15)(2 3 4)(5 7 6)
O_{217}	(11 13 12)(14 15 16)(2 3 4)(5 7 6)
O_{271}	(2 3 4)(5 7 6)
O_{325}	(11 13 12)(14 15 16)(2 4 3)(5 6 7)
O_{379}	(2 4 3)(5 6 7)
O_{433}	(11 12 13)(14 16 15)(2 4 3)(5 6 7)

Tabelle G.11: Symmetrieelemente der MS-Gruppe G_9 .

$C_3 \otimes C_3$	E	E	E	C_3	C_3	C_3	C_3^2	C_3^2	C_3^2
	\otimes	\otimes	\otimes	\otimes	\otimes	\otimes	\otimes	\otimes	\otimes
	E	C_3	C_3^2	E	C_3	C_3^2	E	C_3	C_3^2
	K_1	K_{16}	K_{31}	K_{46}	K_{61}	K_{76}	K_{91}	K_{106}	K_{121}
G_9	O_1	O_{55}	O_{109}	O_{163}	O_{217}	O_{271}	O_{325}	O_{379}	O_{433}
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1+}	1	ϵ	ϵ^*	1	ϵ	ϵ^*	1	ϵ	ϵ^*
A_{1-}	1	ϵ^*	ϵ	1	ϵ^*	ϵ	1	ϵ^*	ϵ
A_2	1	1	1	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*
A_{2+}	1	ϵ	ϵ^*	ϵ	ϵ^*	1	ϵ^*	1	ϵ
A_{2-}	1	ϵ^*	ϵ	ϵ	1	ϵ^*	ϵ^*	ϵ	1
A_3	1	1	1	ϵ^*	ϵ^*	ϵ^*	ϵ	ϵ	ϵ
A_{3+}	1	ϵ	ϵ^*	ϵ^*	1	ϵ	ϵ	ϵ^*	1
A_{3-}	1	ϵ^*	ϵ	ϵ^*	ϵ	1	ϵ	1	ϵ^*
$E_{1sep} =$ $A_{1+} \oplus A_{1-}$	2	-1	-1	2	-1	-1	2	-1	-1
$E_{2sep} =$ $A_2 \oplus A_3$	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{3sep} =$ $A_{2+} \oplus A_{3-}$	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	-1
$A_{4sep} =$ $A_{2-} \oplus A_{3+}$	2	-1	-1	-1	2	-1	-1	-1	2

Tabelle G.12: Molekulare-Symmetrie-Gruppe G_9 mit trennbaren Entartungen; $\epsilon = \exp 2\pi i/3$.

O'_i	E
O'_1	
O'_2	(11 12 13)(14 15 16)
O'_3	(11 13 12)(14 16 15)
O'_4	(2 4 3)(5 7 6)
O'_5	(2 3 4)(5 6 7)
O'_6	(8 9 10)
O'_7	(8 10 9)
O'_8	(8 9 10)(11 12 13)(14 15 16)
O'_9	(8 10 9)(11 13 12)(14 16 15)
O'_{10}	(8 10 9)(11 12 13)(14 15 16)
O'_{11}	(8 9 10)(11 13 12)(14 16 15)
O'_{12}	(8 10 9)(2 4 3)(5 7 6)
O'_{13}	(8 9 10)(2 3 4)(5 6 7)
O'_{14}	(8 9 10)(2 4 3)(5 7 6)
O'_{15}	(8 10 9)(2 3 4)(5 6 7)
O'_{16}	(11 12 13)(14 15 16)(2 3 4)(5 6 7)
O'_{17}	(11 13 12)(14 16 15)(2 4 3)(14 16 15)
O'_{18}	(11 12 13)(14 15 16)(2 4 3)(5 7 6)
O'_{19}	(11 13 12)(14 16 15)(2 3 4)(5 6 7)
O'_{20}	(8 10 9)(11 12 13)(14 15 16)(2 3 4)(5 6 7)
O'_{21}	(8 9 10)(11 13 12)(14 16 15)(2 4 3)(5 7 6)
O'_{22}	(8 9 10)(11 12 13)(14 15 16)(2 3 4)(5 6 7)
O'_{23}	(8 10 9)(11 13 12)(14 16 15)(2 4 3)(5 7 6)
O'_{24}	(8 10 9)(11 12 13)(14 15 16)(2 4 3)(5 7 6)
O'_{25}	(8 9 10)(11 13 12)(14 16 15)(2 3 4)(5 6 7)
O'_{26}	(8 9 10)(11 12 13)(14 15 16)(2 4 3)(5 7 6)
O'_{27}	(8 10 9)(11 13 12)(14 16 15)(2 3 4)(5 6 7)
$O'_{27+n}, 1 \leq n \leq 27$	(2 5)(3 7)(4 6)(B C)(D E)(9 10)(11 14)(12 16)(13 15)* O_n

Tabelle G.13: Symmetrieelemente der MS-Gruppe G'_{54} .

G'_{54}	K_1	$2K_2$	$2K_3$	$2K_4$	$2K_5$	$2K_6$	$2K_7$	$2K_8$	$2K_9$	$2K_{10}$	$2K_{11}$	$2K_{12}$	$2K_{13}$	$2K_{14}$	$27K_{15}$
	E	O'_2 O'_3	O'_4 O'_5	O'_6 O'_7	O'_8 O'_9	O'_{10} O'_{11}	O'_{12} O'_{13}	O'_{14} O'_{15}	O'_{16} O'_{17}	O'_{18} O'_{19}	O'_{20} O'_{21}	O'_{22} O'_{23}	O'_{24} O'_{25}	O'_{26} O'_{27}	O'_{27+n}
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1
E_1	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	-1	2	-1	2	-1	-1	0
E_2	2	-1	-1	-1	-1	2	2	-1	2	-1	-1	-1	-1	2	0
E_3	2	-1	-1	-1	2	-1	-1	2	2	-1	-1	-1	2	-1	0
E_4	2	-1	-1	-1	2	-1	2	-1	-1	2	2	-1	-1	-1	0
E_5	2	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	-1	2	-1	-1	2	2	0
E_6	2	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	2	-1	1	0
E_7	2	-1	2	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	-1	0
E_8	2	-1	2	-1	2	-1	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	2	0
E_9	2	-1	2	2	-1	1	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0
E_{10}	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0
E_{11}	2	2	-1	-1	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	2	2	-1	0
E_{12}	2	2	-1	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0
E_{13}	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-2	2	-1	-1	-1	-1	0

Tabelle G.14: Molekulare-Symmetrie-Gruppe G'_{54} .

Anhang H

Schaltungen

H.1 Experimentreferenzsignale

Die mit dem Stromlaufplan in Abbildung H.1 dargestellte Schaltung versorgt das FT-MW Experiment mit gegeneinander phasenstarreren TTL-Takten der Frequenzen 10 MHz, 20 MHz und 100 kHz durch Umformung und Teilung eines sinusoidalen 20 MHz Eingangssignals.

Die Lage der Bauteile auf der gedruckten Schaltung ist in Abbildung H.2 wiedergegeben.

H.2 Experimentsequenz und -synchronisation

Die mit dem Stromlaufplan in Abbildung H.3 dargestellte Schaltung generiert die synchronisierten TTL-Pulse und statischen TTL-Signale für das FT-MW Experiment durch logische Kombination der von generischen Zählern bereitgestellten TTL-Eingangssignale.

Die Lage der Bauteile auf der gedruckten Schaltung ist in Abbildung H.4 wiedergegeben.

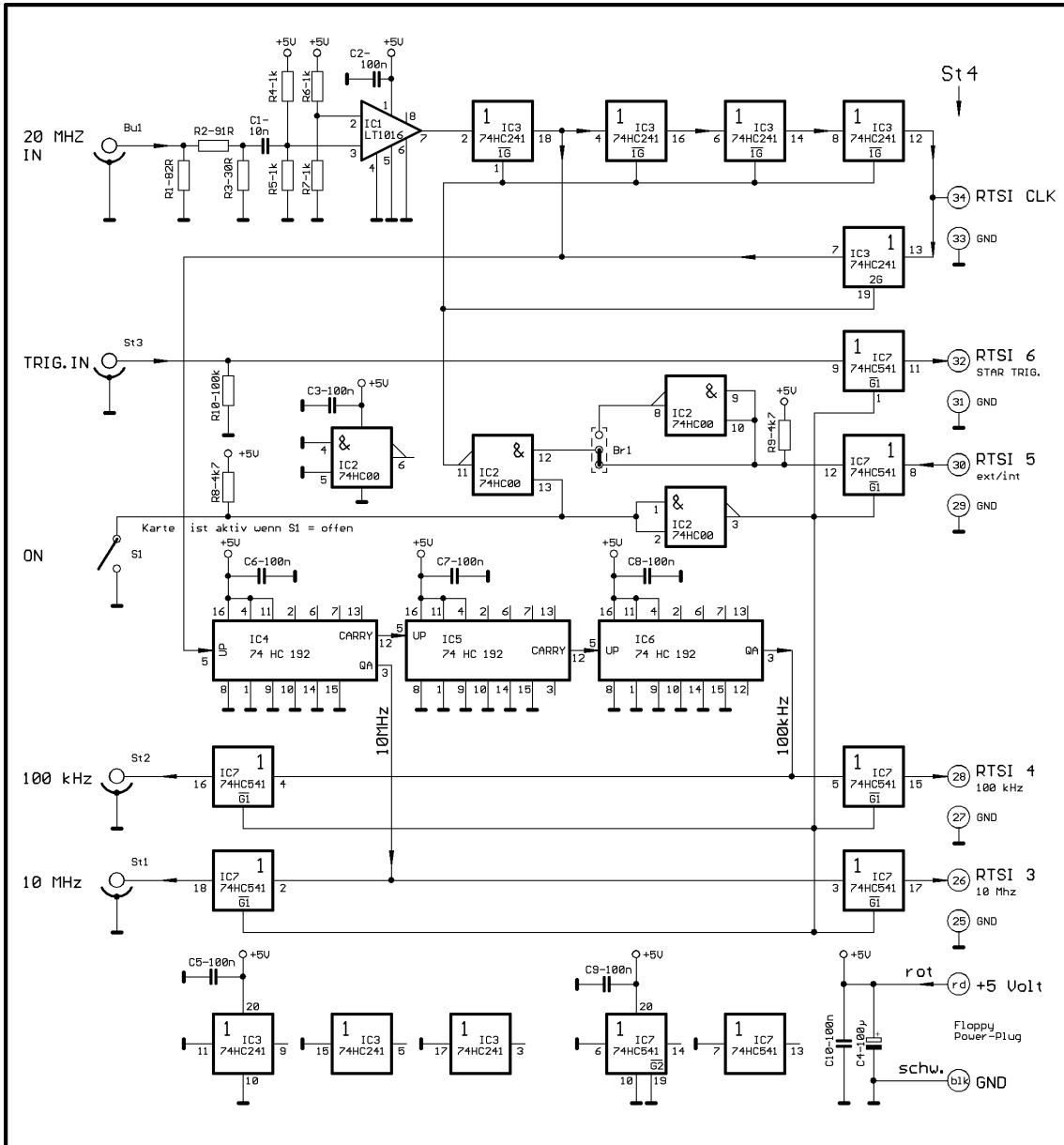


Abbildung H.1: Stromlaufplan der Systemfrequenzerzeugung.

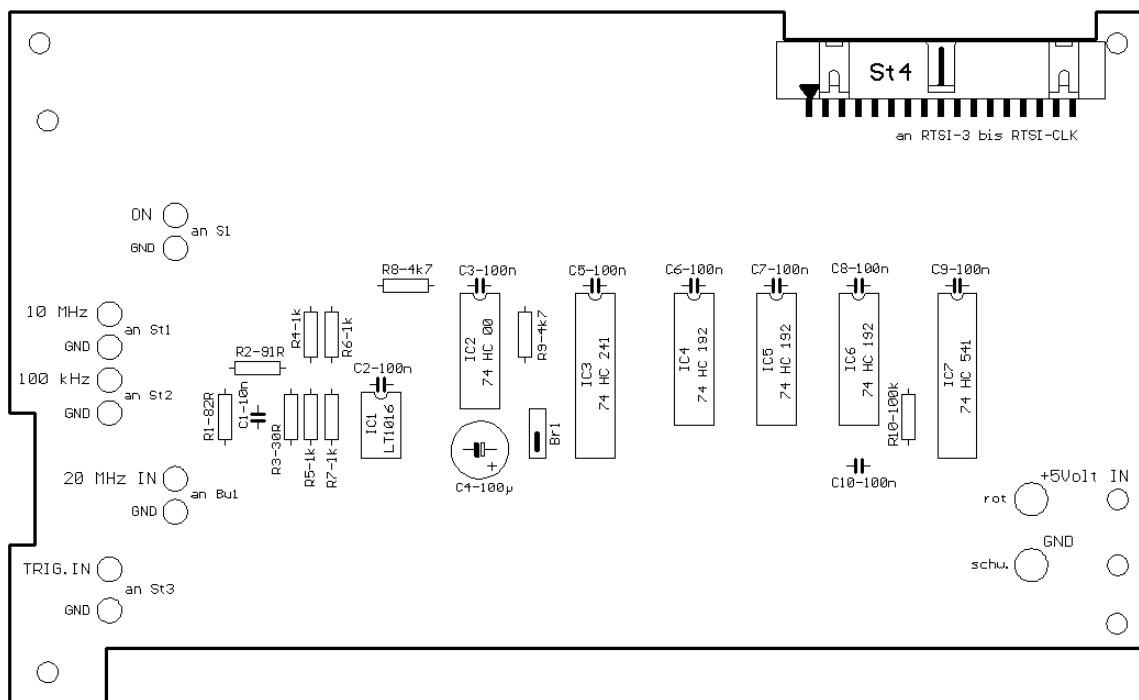


Abbildung H.2: Bauteillage der Systemfrequenzerzeugung.

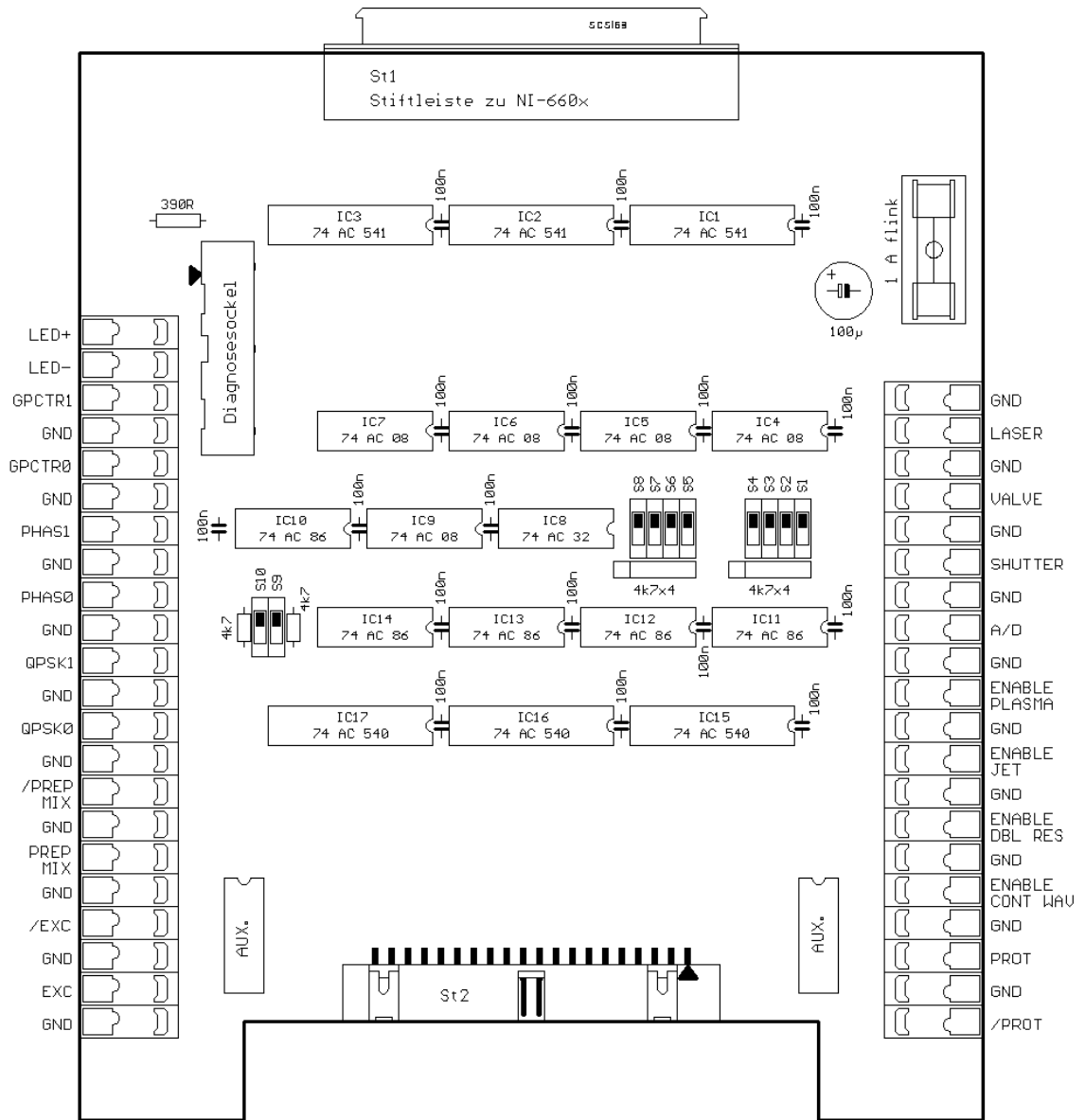


Abbildung H.4: Bauteillage der Steuersignal- und Pulsfolgenerzeugung.

Anhang I

Physikalische Größen

Raum, Zeit:

x, y, z	<i>kartesische Koordinaten</i>
ρ, ϕ, y	<i>Zylinderkoordinaten</i>
$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z$	<i>Ortsvektor</i>
l	<i>Länge</i>
d	<i>Entfernung</i>
s	<i>Strecke</i>
a	<i>Radius</i>
b	<i>Krümmungsradius</i>
D	<i>Durchmesser</i>
A	<i>Fläche</i>
V	<i>Volumen</i>
${}^1X = X/V$	<i>volumenbezogene Größe</i>
t	<i>Zeit</i>
T	<i>Zeitkonstante</i>
τ	<i>Zeitintervall</i>
$\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$	<i>Geschwindigkeit</i>

Chemische Thermodynamik:

T	<i>thermodynamische Temperatur</i>
C_p	<i>Wärmekapazität bei konstantem Druck</i>
C_V	<i>Wärmekapazität bei konstantem Volumen</i>
$\gamma = C_p/C_V$	<i>Wärmekapazitätsverhältnis</i>

Klassische Mechanik:

m	<i>Masse</i>
$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$	<i>reduzierte Masse</i>
$\mathbf{p} = m\mathbf{v}$	<i>Impuls</i>
$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$	<i>Drehimpuls</i>
$\mathbf{I}, I_{\alpha\alpha} = \sum_i [m_i \beta_i^2 + \gamma_i^2], I_{\alpha\beta} = \sum_i [m_i \alpha_i \beta_i]$	<i>Trägheitstensor</i>
W	<i>Arbeit</i>
$p = F/A$	<i>Druck</i>
$\sigma = F/A$	<i>Normalspannung</i>
$\epsilon = \Delta l/l$	<i>Dehnung</i>
$E = \sigma/\epsilon$	<i>Elastizitätsmodul, Young'scher Modulus</i>
$P = dW/dt$	<i>Leistung</i>

Quantenmechanik:

$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$	<i>Impulsoperator</i>
$\hat{T} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 = -\hat{\mathbf{p}}^2/2m$	<i>Operator der kinetischen Energie</i>
\hat{V}	<i>Operator der potentiellen Energie</i>
$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$	<i>Hamilton – Operator</i>
Ψ, ψ, ϕ	<i>Wellenfunktion, Zustandsfunktion</i>
$d\tau$	<i>Integrationselement</i>
$\langle i $	<i>bra – Vektor</i>
$ j \rangle$	<i>ket – Vektor</i>
$A_{i,j} = \langle i A j \rangle = \int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau$	<i>Matrizelement des Operators \hat{A}</i>
$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$	<i>Erwartungswert des Operators \hat{A}</i>
$\hat{A}^\dagger, (A^\dagger)_{ij} = (A_{ji})^*$	<i>adjungierter Operator zu \hat{A}</i>
$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$	<i>Kommutator</i>
ρ	<i>Dichtematrix</i>
$\begin{pmatrix} J & 0 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}$	<i>Wigner'sches 3j – Symbol</i>

Elektrizität, Magnetismus:

Q	<i>elektrische Ladung</i>
$\rho = Q/V$	<i>Ladungsdichte</i>
$V = dW/dQ$	<i>elektrisches Potential</i>
$U = \Delta V$	<i>elektrische Potentialdifferenz</i>
$\mathbf{E} = -\nabla V$	<i>elektrische Feldstärke</i>
$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$	<i>elektrische Verschiebung</i>
$C = Q/U$	<i>Kapazität</i>
ϵ	<i>Permittivität</i>
ϵ_0	<i>Permittivität des Vakuums</i>
$\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$	<i>relative Permittivität</i>
$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E}$	<i>dielektrische Polarisation</i>
$I = dQ/dt$	<i>elektrischer Strom</i>
$\mathbf{j} = \int \mathbf{I} \cdot d\mathbf{A}$	<i>elektrische Stromdichte</i>
\mathbf{H}	<i>magnetische Feldstärke</i>
$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$	<i>magnetische Induktion</i>
μ	<i>Permeabilität</i>
μ_0	<i>Permeabilität des Vakuums</i>
$\mu_r = \mu/\mu_0$	<i>relative Permeabilität</i>
$\mathbf{M} = \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{H}$	<i>Magnetisierung</i>
R	<i>elektrischer Widerstand</i>
X	<i>Reaktanz</i>
$Z = R + iX$	<i>Impedanz</i>
$\rho = E/j$	<i>elektrische Resistivität</i>
$\sigma = 1/\rho$	<i>elektrische Leitfähigkeit</i>
$L, W = -LdI/dt$	<i>Induktivität</i>

Transporteigenschaften:

$\rho = m/V$	<i>Massendichte</i>
η	<i>Viskosität</i>
c	<i>Schallgeschwindigkeit</i>
$Re = \rho v l / \eta$	<i>Reynolds – Zahl</i>
$Ma = v/c$	<i>Mach – Zahl</i>

Atome, Moleküle:

A	<i>Massenzahl</i>
m_e	<i>Ruhemasse des Elektronens</i>
m_p	<i>Ruhemasse des Protons</i>
m_n	<i>Ruhemasse des Neutrons</i>
e	<i>Elementarladung</i>
h	<i>Planck'sches Wirkungsquantum</i>
$\hbar = h/2\pi$	<i>Planck – Konstante</i>
E_i	<i>Ionisierungsenergie</i>
E_{ea}	<i>Elektronenaffinität</i>
$\chi = 1/2(E_i + E_{ea})$	<i>Elektronegativität</i>
E_d	<i>Dissoziationsenergie</i>
D_0	<i>~ vom Grundzustand</i>
D_e	<i>~ vom Potentialminimum</i>
n	<i>Hauptquantenzahl</i>
l	<i>Nebenquantenzahl</i>
m_l	<i>magnetische Quantenzahl</i>
$\mu, W = -\mu \cdot \mathbf{B}$	<i>magnetisches Dipolmoment eines Moleküls</i>
$\mu_B = e\hbar/2m_e$	<i>Bohr'sches Magneton</i>
μ_e	<i>magnetisches Moment des Elektrons</i>
$\mu_N = e\hbar/2m_p = (m_e/m_p)\mu_B$	<i>Kernmagneton</i>
μ_p	<i>magnetisches Moment des Protons</i>
$g = 2\mu/\mu_B$	<i>g – Faktor</i>
$g_e = 2\mu_e/\mu_B$	<i>g – Faktor des Elektrons</i>
$g_N = \mu/I\mu_N$	<i>Kern – g – Faktor</i>
$\mu, W = -\mu \cdot \mathbf{E}$	<i>elektrisches Dipolmoment eines Moleküls</i>
$eQ = 2 \langle \Theta_{zz} \rangle$	<i>Kernquadrupolmoment</i>
$\mathbf{q}, q_{\alpha\beta} = -\partial^2 V / \partial\alpha\partial\beta$	<i>elektrischer Feldgradiententensor</i>
$\chi, \chi_{\alpha\beta} = eQq_{\alpha\beta}$	<i>Quadrupolkopplungstensor</i>

Statistische Thermodynamik:

k_B	<i>Boltzmann – Konstante</i>
g	<i>Entartungsgrad</i>
q	<i>Zustandssumme eines Moleküls</i>

Spektroskopie:

$\nu = (W' - W'')/h$	Übergangsfrequenz
$A, W = hA \langle \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \rangle$	Spin – Bahn – Kopplungskonstante
$I_A \leq I_B \leq I_C$	Hauptträgheitsmomente
$A \geq I_B \geq I_C, A = h/8\pi^2 c I_A$	Rotationskonstanten
$D_J, D_{JK}, D_K, d_1, d_2$	Zentrifugalkonstanten (S – Reduktion)
$\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$	Zentrifugalkonstanten (A – Reduktion)
ω_e	Fundamentalschwingungsfrequenz
$\omega_e x_e$	Anharmonizitätskonstante
v, l	Schwingungsquantenzahl
$\mu_{ij} = \langle i \mu_Z j \rangle$	molekulares Übergangsdipolmatrixelement
$\kappa \hbar = (\mu_{ij} \mu_{ji})^{1/2}$	molekulares Übergangsdipolmoment
r_e	Atomabstand im Potentialminimum
r_0	Atomabstand im Grundzustand
r_s	Atomabstand in der Substitutionsstruktur

Symmetrieoperationen in raumfesten Koordinaten:

E	Identität
$P = (ij)$	Permutation
E^*	raumfeste Inversion
$P^* = PE^*$	Permutation – Inversion

Symmetrieoperationen in molekülfesten Koordinaten (Schönflies-Symbole):

E	Identität
C_n	Drehung um $2\pi/n$
$\sigma, \sigma_v, \sigma_d, \sigma_h$	Spiegelung
i	Inversion
$S_n = C_n \sigma_h$	Drehspiegelung

Empirische Termsymbole für elektronische Molekülzustände:

X	Grundzustand
A, B, C, \dots	angeregte Zustände gleicher Multiplizität
a, b, c, \dots	angeregte Zustände anderer Multiplizität

Elektromagnetische Strahlung:

λ	<i>Wellenlänge</i>
c_0	<i>Lichtgeschwindigkeit im Vakuum</i>
$c = c_0/n$	<i>Lichtgeschwindigkeit</i>
$\nu = c/\lambda$	<i>Frequenz</i>
$\omega = 2\pi\nu$	<i>Kreisfrequenz</i>
$k = 2\pi/\lambda = \omega/c$	<i>Wellenkonstante</i>
$n = c_0/c$	<i>Brechungsindex</i>
W	<i>Strahlungsenergie</i>
$\rho = W/V$	<i>Strahlungsenergiedichte</i>
$A_{ij}, dN_j/dt = - \sum_i [A_{ij}N_j]$	<i>spontane Emission</i>
$B_{ij}, dN_j/dt = - \sum_i [\rho(\nu_{ij})B_{ij}N_j]$	<i>stimulierte Emission</i>
$B_{ji}, dN_i/dt = - \sum_j [\rho(\nu_{ij})B_{ji}N_i]$	<i>Absorption</i>
$P = dW/dt$	<i>Strahlungsleistung</i>
$Q = \omega W / - (dW/dt)$	<i>Gütefaktor</i>
N	<i>Fresnel – Zahl</i>
$\alpha_i = 1 - P/P_0 = 1 - \tau_i$	<i>Absorptionsgrad</i>
$\tau_i = P/P_0 = 1 - \alpha_i$	<i>Transmissionsgrad</i>
$\alpha = - \ln [\tau_i] / l$	<i>Absorptionskoeffizient</i>
N	<i>Rauschzahl</i>

Allgemeine Chemie:

N	<i>Teilchenzahl</i>
$n = N/N_A$	<i>Stoffmenge</i>
N_A	<i>Avogadro – Konstante</i>
m_a	<i>Atommasse</i>
$m_u = m_a(^{12}\text{C})/12$	<i>atomare Massenkostante</i>
m_f	<i>Teilchenmasse</i>
$M = m_f/n$	<i>molare Masse</i>
$M_r = m_f/m_u$	<i>relative Molekülmasse</i>
$A_r = m_a/m_u$	<i>relative Atommasse</i>

Anhang J

Drehimpuls

Eigenwertgleichungen:

$$\hat{\mathbf{A}}^2\psi = A(A+1)\psi \quad (\text{J.1})$$

$$\hat{A}_Z\psi = M_A\psi \quad (\text{J.2})$$

$$\hat{A}_z\psi = K_A\psi \quad (\text{J.3})$$

Operatoren, Quantenzahlen:

<i>Drehimpuls</i>	$\hat{\mathbf{A}}$	<i>Gesamt</i>	<i>Z – Achse</i>	<i>z – Achse</i>
		A	M_A	K_A
<i>Gesamtelektronenbahn</i>	$\hat{\mathbf{L}}$	L	M_L	Λ
<i>Elektronenbahn</i>	$\hat{\mathbf{l}}$	l	m_l	λ
<i>Gesamtelektronenspin</i>	$\hat{\mathbf{S}}$	S	M_S	Σ
<i>Elektronenspin</i>	\hat{s}	s	m_s	σ
<i>Elektronenbahn & – spin</i>	$\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$			$\Omega = \Lambda + \Sigma$
<i>Gesamtkernbahn</i>	$\hat{\mathbf{R}}$	R		K_R, k_R
<i>Kernspin</i>	$\hat{\mathbf{I}}$	I	M_I	
<i>innerer</i>	$\hat{\mathbf{i}}$	l		K_l
<i>Gesamtbahn</i>	$\hat{\mathbf{N}} = \hat{\mathbf{R}} + \hat{\mathbf{L}}(+\hat{\mathbf{I}})$	N		K, k
<i>Gesamtbahn & – elektronenspin</i>	$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{N}} + \hat{\mathbf{S}}$	J	M_J	K, k
<i>Gesamtbahn & – spin</i>	$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{I}}$	F	M_F	

Die Operatoren und Quantenzahlen wurden [MCH+93] entnommen.

Anhang K

Abkürzungen, Akronyme

<i>A/D</i>	<i>analog – zu – digital</i>
<i>AGB</i>	<i>asymptotischer Riesenast (engl., asymptotic giant branch)</i>
<i>AM</i>	<i>Amplitudenmodulation</i>
<i>BOB</i>	<i>Born – Oppenheimer – Näherungsabweichung (engl., Born – Oppenheimer breakdown)</i>
<i>CAESAR</i>	<i>koaxiale Elektrodenanordnung zum Stark – Effekt in Resonatoren (engl., coaxially arranged electrodes for Stark – effect applied in resonators)</i>
<i>CATS</i>	<i>koaxiale Zwillingsverdampfungsquelle (engl., coaxial ablation twin source)</i>
<i>COBRA</i>	<i>koaxiale Strahl – Resonator – Anordnung (engl., coaxially oriented beam – resonator arrangement)</i>
<i>CRD</i>	<i>Resonanzabfall (engl., cavity – ring – down)</i>
<i>CW</i>	<i>kontinuierliche Strahlung (engl., continuous wave)</i>
<i>CWA</i>	<i>chemischer Kampfstoff (engl., chemical warfare agent)</i>
<i>CYCLOPS</i>	<i>zyklische Phasensequenz (engl., cyclically ordered phase sequence)</i>
<i>D/A</i>	<i>digital – zu – analog</i>
<i>ESR</i>	<i>Elektronenspinresonanz</i>

<i>FEM</i>	<i>finite – Elemente Methode</i>
<i>FFT</i>	<i>schnelle Fourier – Transformation (engl., fast Fourier transform)</i>
<i>FID</i>	<i>freier Induktionszerfall (engl., free induction decay)</i>
<i>FIR</i>	<i>fernes Infrarot</i>
<i>FM</i>	<i>Frequenzmodulation</i>
<i>FT</i>	<i>Fourier – Transformation</i>
<i>GPIB</i>	<i>engl., general purpose interface bus</i>
<i>GPS</i>	<i>globales Positionssystem</i>
<i>hfs</i>	<i>Hyperfeinstruktur</i>
<i>IC</i>	<i>integrierter Schaltkreis (engl., integrated circuit)</i>
<i>I/O</i>	<i>Eingabe – Ausgabe (engl., input – output)</i>
<i>IR</i>	<i>Infrarot</i>
<i>IVI</i>	<i>engl., interchangeable virtual instruments</i>
<i>LAM</i>	<i>großamplitudige Schwingungen (engl., large amplitude motions)</i>
<i>LASER</i>	<i>Laser (engl., light amplification by stimulated emission of radiation)</i>
<i>LIF</i>	<i>LASER – induzierte Fluoreszenz</i>
<i>LMR</i>	<i>LASER – magnetische Resonanz</i>
<i>MASER</i>	<i>Maser (engl., microwave amplification by stimulated emission of radiation)</i>
<i>MBER</i>	<i>elektrische Molekularstrahlresonanz (engl., molecular beam electric resonance)</i>
<i>MCD</i>	<i>Vielkanaldetektor (engl., multi – channel detector)</i>
<i>MIR</i>	<i>mittleres Infrarot</i>
<i>MS</i>	<i>molekulare Symmetrie</i>
<i>MS</i>	<i>Massenspektrometrie</i>
<i>MSP</i>	<i>Viefachsphärenplatte (engl., multi – sphere plate)</i>
<i>MW</i>	<i>Mikrowelle</i>

<i>NF</i>	<i>Rauschzahl (engl., noise figure)</i>
<i>NIR</i>	<i>nahes Infrarot</i>
<i>NMR</i>	<i>kernmagnetische Resonanz (engl., nuclear magnetic resonance)</i>
<i>NQR</i>	<i>Kernquadrupolresonanz</i>
<i>PAH</i>	<i>polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (engl., polycyclic aromatic hydrocarbons)</i>
<i>PCI</i>	<i>engl., peripheral components interface</i>
<i>PI</i>	<i>Permutation – Inversion</i>
<i>RADAR</i>	<i>Radar (engl., radiowave detection and ranging)</i>
<i>RF</i>	<i>Radiofrequenz</i>
<i>rms</i>	<i>Mittelwert (engl., root mean square)</i>
<i>RS</i>	<i>Raman – Spektroskopie</i>
<i>S/N</i>	<i>Signal – zu – Rauschen (engl., signal – to – noise)</i>
<i>SNR</i>	<i>Signal – zu – Rauschverhältnis (engl., signal – to – noise ratio)</i>
<i>SAM</i>	<i>kleinamplitudige Schwingungen (engl., small amplitude motions)</i>
<i>TE</i>	<i>transversal – elektrisch</i>
<i>TEM</i>	<i>transversal – elektrisch – magnetisch</i>
<i>TM</i>	<i>transversal – magnetisch</i>
<i>TOF</i>	<i>Flugzeit (engl., time – of – flight)</i>
<i>TTL</i>	<i>Transistor – Transistor – Logik</i>
<i>UV</i>	<i>Ultraviolett</i>

VIS *sichtbar (engl., visible)*

VISA *engl., virtual instruments software architecture*

YAG *Yttrium – Aluminium – Granat*

Anhang L

Schriften

(1) Heiko Ehrlichmann, Jens-Uwe Grabow, Helmut Dreizler, Nils Heineking, Rudolf Schwarz, and Uwe Andresen, *A Microwave Fourier Transform Spectrometer in the Region from 4 to 6 GHz with Double Resonance Modulation*, Z. Naturforsch. 44a, 751(1989).

(2) Jens-Uwe Grabow, Heiko Ehrlichmann, and Helmut Dreizler, *Nitrogen and Deuterium Hyperfine Structure in the Rotational Spectrum of Morpholine*, Z. Naturforsch. 44a, 833(1989).

(3) Heiko Ehrlichmann, Jens-Uwe Grabow, and Helmut Dreizler, *^{14}N - and D -Hyperfine Structure in the Rotational Spectrum of Pyrrolidine*, Z. Naturforsch. 44a, 837(1989).

(4) Heiko Ehrlichmann, Jens-Uwe Grabow, Helmut Dreizler, Nils Heineking, and Marcello Andolfatto, *Nitrogen and Deuterium Hyperfine Structure in the Rotational Spectrum of Piperidine*, Z. Naturforsch. 44a, 841(1989).

(5) Uwe Andresen, Helmut Dreizler, Jens-Uwe Grabow, and Wolfgang Stahl, *An automatic molecular beam microwave Fourier transform spectrometer*, Rev. Sci. Instrum. 61, 3694(1990).

(6) Jens-Uwe Grabow and Wolfgang Stahl, *A Pulsed Molecular Beam Microwave Fourier Transform Spectrometer with Parallel Molecular Beam and Resonator Axes*, Z. Naturforsch. 45a, 1043(1990).

(7) Jens-Uwe Grabow, Nils Heineking, and Wolfgang Stahl, *The Microwave Spectrum and Dipole Moment of Hexafluoropropanone*, Z. Naturforsch. 46a, 229(1991).

(8) Hans-Werner Nicolaisen, Jens-Uwe Grabow, Nils Heineking, and Wolf-

gang Stahl, *The Microwave Spectrum of 4-Methylisothiazol*, Z. Naturforsch. 46a, 635(1991).

(9) Ilona Merke, Jens-Uwe Grabow, Nils Heineking, and Wolfgang Stahl, *The Microwave Spectrum of 1,1-Dichloro-2,2,2-trifluoroethane*, Z. Naturforsch. 46a, 799(1991).

(10) Jens-Uwe Grabow, Nils Heineking, and Wolfgang Stahl, *A Molecular Beam Microwave Fourier Transform (MB-MWFT) Spectrometer with an Electric Discharge Nozzle*, Z. Naturforsch. 46a, 914(1991).

(11) Nils Heineking, Jens-Uwe Grabow, Kirsten Vormann, and Wolfgang Stahl, *^{14}N Nuclear Quadrupole Hyperfine Structure in the Rotational Spectrum of Thionyl Aniline*, Z. Naturforsch. 46a, 989(1991).

(12) Michael Meyer, Jens-Uwe Grabow, Helmut Dreizler, and Heinz Dieter Rudolph, *Structure, Methyl Internal Rotation, Centrifugal Distortion, and Dipole Moment of 2-Chloropropane*, J. Mol. Spectrosc. 151, 217(1992).

(13) Jens-Uwe Grabow, Nils Heineking, and Wolfgang Stahl, *Interdependence of Parameters in Multivariate Fits*, J. Mol. Spectrosc. 152, 168(1992).

(14) Jens-Uwe Grabow, Nils Heineking, and Wolfgang Stahl, *The Microwave Spectrum of Tert-Butyl Isocyanate*, J. Mol. Spectrosc. 154, 129(1992).

(15) Wolfgang Stahl and Jens-Uwe Grabow, *The Rotational Spectrum of the Fluorobenzene-Argon van der Waals Complex*, Z. Naturforsch. 47a, 681(1992).

(16) Marek Kreglewski, Wolfgang Stahl, Jens-Uwe Grabow, and Georges Wlodarczak, *The quadrupole coupling tensor of methyl amine*, Chem. Phys. Lett. 196, 155(1992).

(17) Rudolf Schwarz, Antonio Guarnieri, Jens-Uwe Grabow, and Jens Doose, *A new Fourier transform millimeter wave spectrometer*, Rev. Sci. Instrum. 63, 4108(1992).

(18) Eckard Jochims, Jens-Uwe Grabow, and Wolfgang Stahl, *Microwave Spectrum and Molecular Structure of the 1,2-Difluorobenzene-Argon van der Waals Complex*, J. Mol. Spectrosc. 158, 278(1992).

(19) Nils Heineking, Jens-Uwe Grabow, and Wolfgang Stahl, *The Microwave Spectrum and Molecular Structure of Ethylisocyanate*, Mol. Phys. 81, 1177(1994).

(20) Jens-Uwe Grabow, Alan S. Pine, Gerald T. Fraser, Francis J. Lovas, Richard D. Suenram, Tryggvi Emilson, E. Arunan, and H. S. Gutowski, *Rotational Spectra and van der Waals Potentials of Ne-Ar*, J. Chem. Phys. 102, 1181(1995).

(21) Francis J. Lovas, Wilmert Pereyra, Richard D. Suenram, Gerald T. Fraser, Jens-Uwe Grabow, and Angela R. Hight Walker, *Using Fourier Transform Microwave Spectroscopy to Detect Hazardous Air Pollutants* in Proceedings of optical Sensing for Enviromental and Process Monitoring, Orman A. Simpson, Editor, A&WMA Vol. VIP-37 (Spie Vol. 2365), 58(1995).

(22) Francis J. Lovas, Yoshi Kawashima, Jens-Uwe Grabow, Richard D. Suenram, Gerald T. Fraser, and E. Hirota, *Microwave Spectra, Hyperfine Structure, and electric Dipole Moments for Conformers I and II of Glycine*, Astrophys. J. Lett. 455, L201(1995).

(23) Volker Storm, Helmut Dreizler, Daniela Consalvo, Jens-Uwe Grabow, and Ilona Merke, *A newly designed molecular beam Fourier transform microwave spectrometer in the range 1 to 4 GHz*, Rev. Sci. Instrum. 67, 2714(1996).

(24) Isabelle Kleiner, Jon T. Hougen, Jens-Uwe Grabow, Sergej P. Belov, Misha Yu. Tretyakov, and Jean Cosleou, *The Third and Fourth Torsional States of Acetaldehyde*, J. Mol. Spectrosc. 179, 41(1996).

(25) Jens-Uwe Grabow, Anne M. Andrews, Karl K. Irikura, Gerald T. Fraser, Richard D. Suenram, Francis J. Lovas, Walter J. Lafferty, and Jose L. Domenech, *Microwave Spectrum, large-amplitude Motions, and ab-initio Calculations for N_2O_5* , J. Chem. Phys. 105, 7249(1996).

(26) Jose L. Alonso, Alberto Lesarri, Santiago Mata, Juan C. Lopez, Jens-Uwe Grabow, and Helmut Dreizler, *A Fourier Transform Microwave Study on 2-Methyloxetane and 3-Methyloxetane*, Chem. Phys. 208, 391(1996).

(27) Felipe Lorenzo, Jens-Uwe Grabow, and Helmut Dreizler, *Methane as Carrier Gas for Molecular Beam Fourier-Transform Microwave Spectroscopy to Observe Transitions of Higher Rotational Energy Levels*, Z. Naturforsch. 51a, 1091(1996).

(28) Felipe Lorenzo, Jose L. Alonso, Jens-Uwe Grabow, and Helmut Dreizler, *The ^{33}S Nuclear Quadrupole Coupling in the Rotational Spectrum of Methylthiirane*, Z. Naturforsch. 51a, 1096(1996).

- (29) Jens-Uwe Grabow and Helmut Dreizler, *The ^{33}S Nuclear Quadrupole Coupling in the Rotational Spectrum of anti-2,3-Dimethylthiirane*, Z. Naturforsch. 51a, 1107(1996).
- (30) Jens-Uwe Grabow, Masao Onda, and Helmut Dreizler, *The ^{33}S Nuclear Quadrupole Coupling in the Rotational Spectrum of 2,2-Dimethylthiirane*, Z. Naturforsch. 51a, 1110(1996).
- (31) Jens-Uwe Grabow, Wolfgang Stahl, and Helmut Dreizler, *A Multi octave Coaxially-Oriented-Beam-Resonator-Arrangement Fourier-Transform Microwave (COBRA-FTMW) Spectrometer*, Rev. Sci. Instrum. 67, 4072(1996).
- (32) Richard D. Suenram, Francis J. Lovas, Jens-Uwe Grabow, Angela R. Hight Walker, Catherine L. Lugez, and Pamela M. Chu, *Analytical Applications of the Fourier Transform Microwave (FTMW) Spectroscopy to Trace Gas Analysis*, Proceedings of 1996 On-site Analysis Conference, Vol. 3, Orlando, Florida, 61 (1996).
- (33) Jennifer Z. Gillies, Charles W. Gillies, Jens-Uwe Grabow, Holger Hartwig, and Eric Block, *The Rotational Spectra, Molecular Structure, Methyl Internal Rotation, and Electric Dipole Moment of Methyl Sulfine*, J. Phys. Chem. 100, 18708(1996).
- (34) Barbara Kirchner, Hanspeter Huber, Gerold Steinebrunner, Helmut Dreizler, Jens-Uwe Grabow, and Ilona Merke, *ab-initio Calculation of ^{33}S Quadrupole Coupling Constants. Reanalysis of the ^{33}S Hyperfine Structure in the Rotational Spectrum of Thiirane*, Z. Naturforsch. 52a, 297(1997).
- (35) Gerald T. Fraser, Jose L. Domenech, Jens-Uwe Grabow, Anne M. Andrews, Karl K. Irikura, Richard D. Suenram, Francis J. Lovas, Angela R. Hight-Walker, and Walter J. Lafferty, *Microwave and Infrared Investigations of N_2O_5* , Proceedings OSA Winter Topical Meeting on Optical Remote Sensing of the Atmosphere, 46(1997).
- (36) Li-Hong Xu, Anne M. Andrews, Richard R. Cavanagh, Gerald T. Fraser, Karl K. Irikura, Francis J. Lovas, Jens-Uwe Grabow, Wolfgang Stahl, Michael K. Crawford, and Robert J. Smalley, *Rotational and Vibrational Spectroscopy and Ideal Gas Heat Capacity of HFC 134a (CF_3CFH_2)*, J. Phys. Chem. A 101, 2288(1997).
- (37) Helen Leung, Deepa Gangwani, and Jens-Uwe Grabow, *Nuclear Quadrupole Hyperfine Structure in the Microwave spectrum of Ar - N_2O* , J. Mol. Spectrosc. 184, 106(1997).

-
- (38) Michael C. McCarthy, Jens-Uwe Grabow, Michael J. Travers, Wei Chen, Carl A. Gottlieb, and Patrick Thaddeus, *Laboratory Detection of the Carbon Chains $HC_{15}N$ and $HC_{17}N$* , *Astrophys. J. Lett.* 494, L231(1998).
- (39) Nils Hansen, Uwe Andresen, Helmut Dreizler, Jens-Uwe Grabow, Heinrich Mäder, and Friedrich Temps, *Fourier Transform Microwave Observation of SO ($X^3\Sigma$, $v = 0-2$) Produced by 193nm Photodissociation of SO_2 in a Pulsed Supersonic Free Jet Expansion*, *Chem. Phys. Lett.* 289, 311(1998).
- (40) Wei Chen, Jens-Uwe Grabow, Michael J. Travers, Michael R. Munrow, Stewart E. Novick, Michael C. McCarthy, and Patrick Thaddeus, *Microwave Spectra of the Methylcyanopolyynes $CH_3(CC)_nCN$ ($n=2,3,4,5$)*, *J. Mol. Spectrosc.* 192, 1(1998).
- (41) Michael J. Travers, Wei Chen, Jens-Uwe Grabow, Michael C. McCarthy, and Patrick Thaddeus, *Microwave Spectra of the Methylpolyyne Carbon Chains $CH_3(CC)_nH$ ($n=4,5$)*, *J. Mol. Spectrosc.* 192, 12(1998).
- (42) Peter Botschwina, Ä. Heyl, Wei Chen, Michael C. McCarthy, Jens-Uwe Grabow, Michael J. Travers, and Patrick Thaddeus, *The Isocyanopolyynes HC_4NC and HC_6NC : Microwave Spectra and ab-initio calculations*, *J. Chem. Phys.* 109, 3108(1998).
- (43) Carl A. Gottlieb, Michael C. McCarthy, Michael J. Travers, Jens-Uwe Grabow, and Patrick Thaddeus, *Rotational Spectra of the Free Radicals $C_{10}H$, $C_{12}H$, $C_{13}H$, and $C_{14}H$ in a Supersonic Jet*, *J. Chem. Phys.* 109, 5433(1998).
- (44) Helmut Dreizler, Uwe Andresen, Jens-Uwe Grabow, Dieter H. Sutter, *On the Measurement of Rotational Spectra of Monodeuterated Asymmetric Top Molecules in Natural Abundance Demonstrated for Monofluorobenzene*, *Z. Naturforsch.* 53a, 887(1998).
- (45) Richard D. Suenram, Jens-Uwe Grabow, Andrei Zuban, and Igor Leonov, *A portable, pulsed-molecular-beam, Fourier-transform microwave spectrometer designed for chemical analysis*, *Rev. Sci. Instrum.* 70, 2127(1999).
- (46) Michael C. McCarthy, Jens-Uwe Grabow, Michael J. Travers, Wei Chen, Carl A. Gottlieb, and Patrick Thaddeus, *Laboratory Detection of the Ring-Chain Carbenes HC_4N and HC_6N* , *Astrophys. J.* 513, 305(1999).
- (47) Nils Heineking, Jens-Uwe Grabow, and Ilona Merke, *Molecular Beam Fourier Transform Microwave Spectra of (chloromethyl)cyclopropane and (chloro-*

romethyl)oxirane, *J. Mol. Struct.* 612, 231(2002).

(48) Jens-Uwe Grabow, Holger Hartwig, Nils Heineking, Wolfgang Jäger, Heinrich Mäder, Hans-Werner Nicolaisen, and Wolfgang Stahl, *The Microwave Spectrum of 2-Methylthiazole: Methyl Internal Rotation and ^{14}N Nuclear Quadrupole Coupling*, *J. Mol. Struct.* 612, 349(2002).

(49) Berit Wessler, V. Jéhanno, Wolfgang Rossner, W. F. Maier, Jörg-Rüdiger Hill, J. Tucker, Georg Löwenhauser and Jens-Uwe Grabow, *Combinatorial Methods for the Development of Microwave Dielectrics*, Proceedings of the Materials Week, München(2002).

(50) Melanie Schnell, Deike Banser, and Jens-Uwe Grabow, *Coaxially aligned electrodes for Stark-effect applied in resonators (CAESAR) using a COBRA Fourier-transform microwave spectrometer*, *Rev. Sci. Instrum.* 75, 2111(2004).

(51) Robert R. Bousquet, Pamela M. Chu, Ryan S. DaBell, Jens-Uwe Grabow, and Richard D. Suenram, *Trends in Microwave Spectroscopy for the Detection of Chemical Agents*, *IEEE Sensors J.*, angenommen(2004).

(52) Paolo Ottaviani, Sonia Melandri, Walther Caminati, Deike Banser, Melanie Schnell, and Jens-Uwe Grabow, *Molecular Complexes of Organo-metallic Molecules with Rare Gases: The Rotational Spectrum of Dimethylsilane-Argon*, *ChemPhysChem*, angenommen(2004).

(53) Melanie Schnell, Jens-Uwe Grabow, Holger Hartwig, Nils Heineking, Michael Meyer, Wolfgang Stahl, and Walther Caminati, *Structure and Methyl Groups Internal Rotation of Difluorodimethylsilane*, *J. Mol. Spectrosc.*, angenommen(2004).

(54) Michela Giuliano, Paolo Ottaviani, Walther Caminati, Melanie Schnell, Deike Banser, and Jens-Uwe Grabow, *Conformation of Difluorodimethylsilane-Argon from the Pattern of the Methyl-Group Internal Rotation Splittings*, *J. Mol. Spectrosc.*, in Vorbereitung(2004).

(55) Jens-Uwe Grabow, E. Samuel Palmer, Michael C. McCarthy, and Patrick Thaddeus, *A Cryogenic COBRA Fourier-transform microwave spectrometer*, *Rev. Sci. Instrum.*, in Vorbereitung(2004).

(56) Deike Banser, Melanie Schnell, Jens-Uwe Grabow, Emilio J. Cocineiro, Alberto Lesarri, and Jose L. Alonso, *The Structure of Isolated TeSe from Rotational Investigations: Bond Length, Rotational Parameter, and Hyperfine*

Constant, Angew. Chem. Int. Ed., in Vorbereitung(2004).

(57) Jens-Uwe Grabow, Melanie Schnell, Francis J. Lovas, Robert J. McMahon, J. Mack, Lawrence T. Scott, and Robert L. Kuczkowski, *Microwave Spectrum of Corannulene, C₂₀H₁₀*, J. Am. Chem. Soc., in Vorbereitung(2004).

Literaturverzeichnis

- [ADGS90] U. Andresen, H. Dreizler, J.-U. Grabow, and W. Stahl, *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990), 3694.
- [Ave80] L. W. Avery, *International Astronomical Union Symposium 87, Interstellar Molecules*, p. 47f, Reidel, Dordrecht, 1980.
- [Bau96] A. Bauder, *Low temperature molecular spectroscopy*, p. 271, Kluwer, Dordrecht, 1996.
- [BCD⁺04] R. R. Bousquet, P. M. Chu, R. S. DaBell, J.-U. Grabow, and Richard D. Suenram, *IEEE Sensors J.* **accepted** (2004).
- [BCKF79] T. J. Balle, E. J. Campbell, M. R. Keenan, and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **71** (1979), 2723.
- [BCWW79] J. M. Brown, E. A. Colburn, J. K. G. Watson, and F. D. Wayne, *J. Mol. Spectrosc.* **74** (1979), 294.
- [BD93] K. Balasubramanian and D. Dai, *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 5239.
- [BF81] T. J. Balle and W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **52** (1981), 33.
- [BG60] B. N. Bhattacharya and W. Gordy, *Phys. Rev.* **119** (1960), 144.
- [BG61] G. D. Boyd and J. P. Gordon, *Bell Sys. Tech. J.* **40** (1961), 489.
- [BH82] J. D. Bittner and J. B. Howard, *Nineteenth Symposium (International) on Combustion* (1982), 211.
- [BHC⁺98] P. Botschwina, A. Heyl, Wei Chen, M. C. McCarthy, J.-U. Grabow, M. J. Travers, and P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 3108.
- [BJ98] P. R. Bunker and P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, Ottawa, 1998.
- [BK62] G. D. Boyd and H. Kogelnik, *Bell Sys. Tech. J.* **41** (1962), 1347.
- [Blo46] F. Bloch, *Phys. Rev.* **70** (1946), 460.

- [Bon85] V. E. Bondybey, *Science* **227** (1985), 125.
- [Bot97] P. Botschwina, private communication (1997).
- [BRM97] L. C. Balbas, A. Rubio, and J. L. Martins, *Z. Phys. D* **40** (1997), 182.
- [BS83] I. N. Bronstein and K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, p. 634ff, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1983.
- [BS97] K. K. Baldridge and J. S. Siegel, *Theor. Chem. Acc.* **97** (1997), 67.
- [BSG⁺04] D. Banser, M. Schnell, J.-U. Grabow, E. J. Cocinero, A. Lesarri, and J. L. Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **in Vorbereitung** (2004).
- [Bun77] P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **68** (1977), 367.
- [BV75] H. C. W. Beijerinck and N. F. Verster, *J. Appl. Phys.* **46** (1975), 2083.
- [BV81] ———, *Physica* **111C** (1981), 327.
- [CBB⁺81] E. J. Campbell, L. W. Buxton, T. J. Balle, M. R. Keenan, and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **74** (1981), 829.
- [CBBF81] E. J. Campbell, L. W. Buxton, T. J. Balle, and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **74** (1981), 813.
- [CG96] J. Cernicharo and M. Guélin, *Astron. Astrophys.* **309** (1996), L27.
- [CGBS03] S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, D. J. Brugh, and R. D. Suenram, *J. Mol. Spectrosc.* **223** (2003), 185.
- [CGM93] I. Cherchneff, A. E. Glassgold, and G. A. Mamon, *Astrophys. J.* **410** (1993), 188.
- [CGT⁺98] W. Chen, J.-U. Grabow, M. J. Travers, M. R. Munrow, S. E. Novick, M. C. McCarthy, and P. Thaddeus, *J. Mol. Spectrosc.* **192** (1998), 1.
- [CHEG90] C. Chuang, C. J. Hawley, T. Emilsson, and H. S. Gutowsky, *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990), 1629.
- [CMT⁺98] W. Chen, M. C. McCarthy, M. J. Travers, E. W. Gottlieb, M. R. Munrow, S. E. Novick, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **492** (1998), 849.
- [Con98] D. Consalvo, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998), 3136.

- [CRS83] E. J. Campbell, W. G. Read, and J. A. Schea, *Chem. Phys. Lett.* **94** (1983), 69.
- [DDK00] B. J. Drouin, J. J. Dannemiller, and S. G. Kukolich, *Inorg. Chem.* **39** (2000), 827.
- [DDPS81] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74** (1981), 6511.
- [Dem81] W. Demtroeder, *Laser Spectroscopy*, p. 235, Springer Verlag, Berlin, 1981.
- [DHR⁺96] H. J. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Nature* **384** (1996), 147.
- [Dic54] R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **93** (1954), 99.
- [DLW⁺93] V. P. Dravid, X. Lin, Y. Wang, X. K. Wang, A. Lee, J. B. Ketterson, and R. P. H. Chang, *Science* **259** (1993), 1601.
- [dod98] *The Military Critical Technology List, Part ii, Weapons of Mass Destruction Technologies*, Office of the Under Secretary of Defense for Acquisition and Technology, Washington, 1998.
- [DR55] R. H. Dicke and R. H. Romer, *Rev. Sci. Instrum.* **26** (1955), 915.
- [DSL⁺04] R. S. DaBell, R. D. Suenram, R. J. Lavrich, J. M. Lochner, M. W. Ellzy, K. Sumpter, J. O. Jensen, and A. C. Samuels, *J. Mol. Spectrosc.* **submitted** (2004).
- [Dun32] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41** (1932), 721.
- [Edm60] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, p. 47, Princeton University Press, Princeton, 1960.
- [EF76] J. Eggers and W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **47** (1976), 448.
- [EGOD00] T. Emilsson, H. S. Gutowsky, G. De Oliveira, and C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 1287.
- [ELRM89] M. C. Ellis, A. C. Legon, C. A. Rego, and D. J. Millen, *J. Mol. Struct.* **200** (1989), 353.
- [FA67] W. H. Fink and L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* **46** (1967), 2261.
- [FBB76] C. Feuillade, J. G. Baker, and C. Bottcher, *Chem. Phys. Lett.* **40** (1976), 121.

- [FD87] E. Fliege and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **42a** (1987), 72.
- [FFJ+95] P. Freivogel, J. Fulara, M. Jakobi, D. Forney, and J. P. Maier, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 54.
- [FL61] A. G. Fox and T. Li, *Bell Sys. Tech. J.* **40** (1961), 453.
- [FL63] ———, *Proc. IEEE* **51** (1963), 80.
- [FSR+89] E. H. Fink, K. D. Setzer, D. A. Ramsay, M. Vervloet, and G. Z. Xu, *J. Mol. Spek.* **136** (1989), 218.
- [GA94] I. S. Gradshteyn and I. M. Ayzhik, *Tables of Integrals, Series, and Products*, 5 ed., pp. 32, 35, 58, 67, 382, 440ff, Academic Press, London, 1994.
- [GAI+96] J.-U. Grabow, A. M. Andrews, K. K. Irikura, G. T. Fraser, R. D. Suenram, F. J. Lovas, W. J. Lafferty, and J. L. Domenech, *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 7249.
- [GC84a] W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 647pp, John Wiley & Sons, 1984.
- [GC84b] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 731pp, John Wiley & Sons, 1984.
- [GC84c] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 429pp, John Wiley & Sons, 1984.
- [GC84d] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 452, John Wiley & Sons, 1984.
- [GC84e] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 506, John Wiley & Sons, 1984.
- [GC84f] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 37pp, John Wiley & Sons, 1984.
- [GC84g] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 754, John Wiley & Sons, 1984.
- [GC84h] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 786, John Wiley & Sons, 1984.
- [GC84i] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 751, John Wiley & Sons, 1984.

- [GC84j] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 839, John Wiley & Sons, 1984.
- [GC84k] ———, *Microwave Molecular Spectra*, 3 ed., p. 31, John Wiley & Sons, 1984.
- [GCT⁺97] M. Guélin, J. Cernicharo, M. J. Travers, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Ohishi, S. Saito, and S. Yamamoto, *Astron. Astrophys.* **317** (1997), L1.
- [GD77] P. Groner and J. R. Durig, *J. Chem. Phys.* **66** (1977), 1856.
- [GHS91] J.-U. Grabow, N. Heineking, and W. Stahl, *Z. Naturforsch.* **46a** (1991), 914.
- [GK64] J.P. Gordon and H. Kogelnik, *Bell Sys. Tech. J.* **43** (1964), 2873.
- [GMT⁺98] C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, M. J. Travers, J.-U. Grabow, and P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 5433.
- [Gor46] W. Gordy, *Phys. Rev.* **69** (1946), 604.
- [GPMT04] J.-U. Grabow, E. S. Palmer, M. C. McCarthy, and P. Thaddeus, *Rev. Sci. Instrum.* **in Vorbereitung** (2004).
- [Gra93] J.-U. Grabow, *Dissertation*, p. 24ff, Kiel, 1993.
- [Gro93] P. Groner, *Spectrochim. Acta* **49a** (1993), 1935.
- [GS90] J.-U. Grabow and W. Stahl, *Z. Naturforsch.* **45a** (1990), 1043.
- [GSD96] J.-U. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996), 4072.
- [GSL⁺04] J.-U. Grabow, M. Schnell, F. J. Lovas, R. J. McMahon, J. Mack, L.T. Scott, and R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **in Vorbereitung** (2004).
- [GV99a] C. Gerthsen and H. Vogel, *Physik, 20. Aufl.*, p. 452, Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [GV99b] ———, *Physik, 20. Aufl.*, p. 423ff, Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [GvOH⁺94] T. F. Giesen, A. van Orden, H. J. Hwang, R. S. Fellers, R. A. Provencal, and R. J. Saykally, *Science* **265** (1994), 756.
- [HBAR95] M. D. Harmony, K. A. Beran, D. M. Angst, and K. L. Ratzlaff, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995), 5196.

- [Her45] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1945.
- [HH89] P. Horowitz and W. Hill, *The Art of Electronics*, 2 ed., p. 433, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [HJCP87] D. Hohl, R. O. Jones, R. Char, and M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* **139** (1987), 540.
- [HKOE98] K. Hoshina, H. Kohguchi, Y. Ohshima, and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 3465.
- [HLTT69] S. Höft, F. J. Lovas, E. Tiemann, and T. Törring, *Z. Naturforsch.* **24a** (1969), 1843.
- [HLTT70] ———, *Z. Naturforsch.* **25a** (1970), 539.
- [Hou62] J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **37** (1962), 1433.
- [Hou63] ———, *J. Chem. Phys.* **39** (1963), 358.
- [HSD⁺92] F. Hagelberg, N. Sahoo, T. P. Das, K. G. Weil, and K.-H. Speidel, *Phys. Rev. A* **46** (1992), 6087.
- [HW47] R. H. Hughes and E. B. Wilson, *Phys. Rev.* **71** (1947), 562.
- [HW67] K. H. Homann and H. Gg. Wagner, *Eleventh Symposium (International) on Combustion* (1967), 371.
- [HWSS⁺01] A. R. Hight-Walker, R. D. Suenram, A. C. Samuels, J. O. Jensen, M. W. Ellzy, J. M. Lochner, and D. Zeroka, *J. Mol. Spectrosc.* **207** (2001), 77.
- [IOE91] M. Iida, Y. Ohshima, and Y. Endo, *Astrophys. J.* **371** (1991), L45.
- [IS00a] O. Indris and W. Stahl, *Mol. Phys.* **98** (2000), 1495.
- [IS00b] ———, *J. Mol. Spectrosc.* **199** (2000), 259.
- [Jac75] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, p. 22ff, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [JB68] C. Jordan and K. G. Balmain, *Electro-magnetic Waves and Radiating Systems*, p. xx, Prentice Hall, Englewood, NJ, 1968.
- [JHJ49] K. B. McAfee Jr., R. H. Hughes, and E. B. Wilson Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **20** (1949), 821.
- [JK51] V. Jaccarino and J. G. King, *Phys. Rev.* **83** (1951), 471.

- [JPP⁺97] K. Jackson, M. R. Pederson, D. Porezag, Z. Hajnal, and T. Frauenheim, Phys. Rev. B **55** (1997), 2549.
- [KHO⁺85] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, Nature **318** (1985), 162.
- [KKPP00] Z. Kisiel, J. Kosarzewski, B. A. Pietrewicz, and L. Pszczolkowski, Chem. Phys. Lett. **325** (2000), 523.
- [KL66] H. Kogelnik and T. Li, Proc. IEEE **54** (1966), 1312.
- [KLG⁺98] D. A. Kirkwood, H. Linnartz, M. Grutter, O. Dopfer, T. Motylewski, M. Pachkov, M. Tuley, M. Wyss, and J. P. Maier, Faraday. Discuss. **109** (1998), 109.
- [KM97] M. Kotterer and J. P. Maier, Chem. Phys. Lett. **266** (1997), 342.
- [KNI⁺96] R. Kishi, A. Nakajima, S. Iwata, , and K. Kaya, Surf. Rev. Lett. **3** (1996), 365.
- [KOE97] H. Kohguchi, Y. Ohshima, and Y. Endo, J. Chem. Phys. **106** (1997), 5429.
- [KPW00] S. Kassi, D. Petitprez, and G. Wlodarczak, J. Mol. Struct. **517** (2000), 375.
- [KSK⁺92] J. H. Kiefer, S. S. Sidhu, R. D. Kern, K. Xie, H. Chen, and L. B. Harding, Combust. Sci. Technol. **82** (1992), 101.
- [Kuc88] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, 11 ed., p. 562ff, Verlag Harry Deutsch, Thun, 1988.
- [LB92] D. W. Liao and K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. **96** (1992), 8938.
- [Leg90] A. C. Legon, vol. 19, p. 197, 1990.
- [LeR99] R. L. LeRoy, J. Mol. Spectrosc. **194** (1999), 189.
- [LH63] H. C. Longuet-Higgins, Mol. Phys. **6** (1963), 445.
- [Li65] Tingye Li, Bell Sys. Tech. J. **44** (1965), 917.
- [LL59] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, p. 76, Pergamon Press, 1959.
- [LM75] Wing-Ki Liu and R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **63** (1975), 272.
- [LP90] K. K. Lehmann and B. H. Pate, J. Mol. Spectrosc. **144** (1990), 443.

- [LSF⁺88] F. J. Lovas, R. D. Suenram, G. T. Fraser, C. W. Gillies, and J. Zozom, *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 722.
- [MA63] K. D. Möller and H. G. Andresen, *J. Chem. Phys.* **39** (1963), 17.
- [Mä79] H. Mäder, *Habilitationsschrift*, p. 35, Kiel, 1979.
- [Mä84] ———, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **32** (1984), 129.
- [MCH⁺93] I. Mills, T. Cvitâs, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitzo, *Quantities, units and symbols in physical chemistry*, 2 ed., p. 26, Blackwell Science, Oxford, 1993.
- [Mei41] K. W. Meissner, *J. Opt. Soc. Am.* **31** (1941), 405.
- [Mei42] ———, *J. Opt. Soc. Am.* **32** (1942), 185.
- [MG92] H. Meinke and F. W. Gundlach, *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*, p. L47, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [MGT⁺98] M. C. McCarthy, J.-U. Grabow, M. J. Travers, W. Chen, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **494** (1998), L231.
- [MGT⁺99] ———, *Astrophys. J.* **513** (1999), 305.
- [Mil88] D. R. Miller, *Atomic and Molecular Beam Sources*, p. 33, Oxford University Press, New York, 1988.
- [MMH⁺74] J. G. McGurck, H. Mäder, R. T. Hoffmann, T. G. Schmalz, and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **61** (1974), 3759.
- [Mor29] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929), 57.
- [Mor86] M. D. Morse, *Chem. Rev.* **86** (1986), 1049.
- [MPG91] U. Meier, S. D. Peyerimhoff, and F. Grein, *Chem. Phys.* **150** (1991), 331.
- [MS95] G. Igel Mann and H. Stoll, *Mol. Phys.* **84** (1995), 663.
- [MSF74] C. J. McGurck, T. G. Schmalz, and W. H. Flygare, *Adv. Chem. Phys.* **25** (1974), 1.
- [MSK⁺02] I. Merke, W. Stahl, S. Kassi, D. Petitprez, and G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* **216** (2002), 437.
- [MSP93a] G. Igel Mann, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.* **80** (1993), 325.
- [MSP93b] ———, *Mol. Phys.* **80** (1993), 341.

- [MSS95] G. Igel Mann, R. Schlunk, and H. Stoll, *Mol. Phys.* **84** (1995), 679.
- [MTC⁺98] M. C. McCarthy, M. J. Travers, W. Chen, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **498** (1998), L89.
- [MTGT97] M. C. McCarthy, M. J. Travers, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **483** (1997), L139.
- [MTK⁺96a] M. C. McCarthy, M. J. Travers, P. Kalmus, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **467** (1996), L125.
- [MTK⁺96b] M. C. McCarthy, M. J. Travers, A. Kovács, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Astron. Astrophys* **309** (1996), L31.
- [MTK⁺97a] M. C. McCarthy, M. J. Travers, P. Kalmus, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Chem. Phys. Lett.* **264** (1997), 252.
- [MTK⁺97b] M. C. McCarthy, M. J. Travers, A. Kovács, W. Chen, S. E. Novick, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Science* **275** (1997), 518.
- [MTR90] V. Musolino, M. Toscana, and N. Russo, *J. Comput. Chem.* **11** (1990), 924.
- [MVJ⁺90] J. A. Miller, J. V. Volponi, J. L. Durant Jr., J. E. M. Goldsmith, G. A. Fisk, and R. J. Kee, *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion* (1990), 187.
- [NS96] K. C. Nicolaou and E. J. Sorenson, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, 1996.
- [OH02] N. Ohashi and J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **211** (2002), 119.
- [Pau39] L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, 1939.
- [Pek34] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **45** (1934), 98.
- [PL63] R. M. Pitzer and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **39** (1963), 1995.
- [Poz98] D. M. Pozar, *Microwave Engineering*, p. 37, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [Rab37] I. I. Rabi, *Phys. Rev.* **51** (1937), 652.
- [RD55] R. H. Romer and R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **99** (1955), 532.
- [RD74] J. M. Reinartz and A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* **24** (1974), 346.

- [REK74] A. H. M. Ross, R. S. Eng, and H. Kildal, *Opt. Commun.* **12** (1974), 433.
- [RSB01] M. Rosemeyer, R. Schfer, and J.A. Becker, *Chem. Phys. Lett.* **339** (2001), 323.
- [SB97] R. Schäfer and J. A. Becker, *Z. Phys. D* **40** (1997), 490.
- [SBG04] M. Schnell, Deike Banser, and J.-U. Grabow, *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004), 2111.
- [Sch04a] M. Schnell, private Mitteilung (2004).
- [Sch04b] ———, *Dissertation*, p. (in Vorbereitung), Hannover, 2004.
- [SDC⁺96] V. Storm, H. Dreizler, D. Consalvo, J.-U. Grabow, and I. Merke, *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996), 2714.
- [SDHW⁺04] R. D. Suenram, R. S. DaBell, A. R. Hight-Walker, R. J. Lavrich, D. F. Plusquellic, M. W. Ellzy, J. M. Lochner, L. Cash, J. O. Jensen, and A. C. Samuels, *J. Mol. Spectrosc.* **in press** (2004).
- [SF68] J. Sucher and J. Fox, *Handbook of Microwave Measurements*, Polytechnic Press, New York, NY, 1968.
- [SF78] T. G. Schmalz and W. H. Flygare, *Laser and Coherence Spectroscopy*, p. 146ff, Plenum Press, New York, 1978.
- [SG63] M. Silbukin and W. H. Gallaher, *AIAA J.* **1** (1963), 1452.
- [SGZL99] R. D. Suenram, J.-U. Grabow, A. Zuban, and I. Leonov, *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999), 2127.
- [SH78] J. I. Steinfeld and P. L. Houston, *Laser and Coherence Spectroscopy*, p. 15, Plenum Press, New York, 1978.
- [SHDJ01] A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, P. Dugourd, and M. F. Jarrold, *Chem. Soc. Rev.* **30** (2001), 26.
- [SHMW91] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, and H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991), 7082.
- [Sle64] D. Slepian, *Bell Sys. Tech. J.* **43** (1964), 3009.
- [SLF⁺89] R. D. Suenram, F. J. Lovas, G. T. Fraser, J. Z. Gillies, C. W. Gillies, and M. Onda, *J. Mol. Spectrosc.* **137** (1989), 127.

- [SLP⁺02] R. D. Suenram, F. J. Lovas, D. F. Plusquellic, A. Lesarri, Y. Kawashima, J. O. Jensen, and A. C. Samuels, *J. Mol. Spectrosc.* **211** (2002), 110.
- [SPF⁺97] A. Siek, D. Porezag, T. Frauenheim, M. R. Pederson, and K. Jackson, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 4890.
- [SPL⁺04] R. D. Suenram, D. F. Plusquellic, F. J. Lovas, A. R. Hight-Walker, Q. Liu, L.-H. Xu, J. O. Jensen, and A. C. Samuels, *J. Mol. Spectrosc.* **221** (2004), 9.
- [SPW75] R. M. Somers, T. O. Poehler, and P. E. Wagner, *Rev. Sci. Instrum.* **48** (1975), 719.
- [SSL74] M. Sargent, M. O. Scully, and W. W. Lamb, *Laser Physics*, p. 79ff, Addison Wesley, London, 1974.
- [SSWB96] R. Schfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus, and J. A. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 471.
- [ST82] J. Schlemback and E. Tiemann, *Chem. Phys.* **68** (1982), 21.
- [SU03] T. Schollmeier and F. Uhlig, private Mitteilung (2003).
- [TCG⁺98] M. J. Travers, W. Chen, J.-U. Grabow, M. C. McCarthy, and P. Thaddeus, *J. Mol. Spectrosc.* **192** (1998), 12.
- [TK94] B. N. Taylor and C. E. Kuyatt, *Nist tech. note 1297*, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 1994.
- [TMGT96] M. J. Travers, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **465** (1996), L77.
- [TMGT97] ———, *Astrophys. J.* **483** (1997), L135.
- [TMK⁺96a] M. J. Travers, M. C. McCarthy, P. Kalmus, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **469** (1996), L65.
- [TMK⁺96b] ———, *Astrophys. J.* **472** (1996), L61.
- [TMT⁺98] P. Thaddeus, M. C. McCarthy, M. J. Travers, C. A. Gottlieb, and W. Chen, *Faraday Discuss.* **109** (1998), 121.
- [Tol62] R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, p. 342ff, Oxford University Press, London, 1962.
- [TS75a] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, p. 154, McGraw-Hill, New York, 1975.

- [TS75b] ———, *Microwave Spectroscopy*, p. 411ff, Dover Publications, New York, 1975.
- [TS75c] ———, *Microwave Spectroscopy*, p. 239, McGraw-Hill, New York, 1975.
- [TS75d] ———, *Microwave Spectroscopy*, p. 92ff, Dover Publications, New York, 1975.
- [TS75e] ———, *Microwave Spectroscopy*, p. 343ff, Dover Publications, New York, 1975.
- [TS75f] ———, *Microwave Spectroscopy*, pp. 19ff, 74ff, 342ff, Dover Publications, New York, 1975.
- [Wat80] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **80** (1980), 411.
- [WCW78] G. Winnewisser, R. A. Creswell, and M. Winnewisser, *Z. Naturforsch.* **33a** (1978), 1169.
- [Web82] A. Weber, *J. Chem. Phys.* **76** (1982), 3694.
- [WG97] K. A. Walker and M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **182** (1997), 178.
- [Wig59] E. P. Wigner, *Group Theory*, Academic Press, New York, 1959.
- [WM55] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26** (1955), 1150.
- [Woo95] D. E. Woon, *Chem. Phys. Lett.* **244** (1995), 45.
- [XLS⁺04] L.-H. Xu, K. Q. Lin, R. D. Suenram, D. F. Plusquellic, F. J. Lovas, A. R. Hight-Walker, J. O. Jensen, and A. C. Samuels, *J. Mol. Spectrosc.* **submitted** (2004).
- [YH92] C. Yamada and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **153** (1992), 91.
- [ZB92] H. Zhang and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 3437.