Kapitel 4

Millimeterwellen-Spektroskopie in der Frequenzdomäne

Wenngleich im Rahmen der vorliegenden Dissertation auch rotationsaufgelöste Vibrationsspektren diskutiert werden, lag das Schwergewicht der experimentellen Arbeiten doch bei der Aufnahme reiner Rotationsspektren. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß reine Rotationsübergänge leichter, zwei- und dreiatomiger Moleküle vom Bereich der Millimeterwellen bis ins ferne Infrarot hinein beobachtet werden können, wohingegen sich reine Rotationsübergänge mittelschwerer, drei- und mehratomiger Moleküle vom Bereich der Mikrowellen bis in den Bereich der Submillimeterwellen beobachten lassen. Eine ungefähre Einordnung der einzelnen Bereiche in das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung nach Frequenz ν, Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ kann Tabelle 4.1 entnommen werden. Keinesfalls handelt es sich hierbei jedoch um feststehende

Tabelle 4.1 Untergliederung des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung zwischen 30 cm und 50 μm.

	ν /GHz	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	λ /mm
Mikrowellen	1 - 60	0.03 - 2	300 - 5
Millimeterwellen	30 - 600	1 - 20	10 - 0.5
Submillimeterwellen	300 - 1500	10 - 50	1 - 0.2
fernes Infrarot	600 - 6000	20 - 200	0.5 - 0.05

Definitionen, vielmehr werden die Grenzen von verschiedenen Autoren mitunter recht unterschiedlich gezogen, je nachdem, welche Problemstellung im Vordergrund steht, ob die Einteilung anhand bestimmter Arten von Übergängen oder anhand technischer Kriterien getroffen wird.

Bedingt durch die derzeitige apparative Ausstattung des Molekülspektroskopischen Laboratoriums am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität wurden Rotationsspektren der kovalenten Fulminate BrCNO, ClCNO und NCCNO jeweils in verschiedenen Intervallen im Millimeterwellen-Bereich zwischen 52 und 230 GHz aufgezeichnet, wohingegen keine Möglichkeit zur Aufnahme von Rotationsspektren im Mikrowellen-Bereich bestand, die gerade im Falle der Halogenfulminate eine sehr viel genauere Analyse der Kernhyperfeinaufspaltung ermöglicht hätten. Auf der anderen Seite konnten jedoch im Rahmen loser Kollaborationen mit der Universität zu Köln und mit der Ohio State University einige Rotationsspektren bei höheren Frequenzen bis zum Teil oberhalb von 600 GHz aufgezeichnet werden. Nach einem kurzen Abriß über die historische Entwicklung der Laborspektroskopie vom Mikrowellen- bis zum Submillimeterwellen-Bereich soll daher zunächst auf einige Grundlagen insbesondere der

Millimeterwellen-Spektroskopie eingegangen werden, und anschließend sollen die einzelnen Spektrometer vorgestellt werden.

Die Entwicklungen in der Hochfrequenztechnik während des Zweiten Weltkriegs ermöglichten ab Ende der vierziger Jahre die routinemäßige Aufzeichnung von Rotationsspektren mit kontinuierlich durchgestimmten Strahlungsquellen im Bereich der Mikrowellen. In den beiden folgenden Jahrzehnten gelangt es GORDY und Mitarbeitern, durch Frequenzvervielfachung auch den gesamten Bereich der Millimeterwellen und teilweise sogar den Bereich der Submillimeterwellen bis etwa 800 GHz zugänglich zu machen, wobei allerdings auf den höheren Harmonischen die emittierte Leistung nicht nur um Größenordnungen schwächer war als auf der Grundfrequenz, sondern zudem stark frequenzabhängig.

Einen grundlegenden Wandel erfuhr die Mikrowellen-Spektroskopie ab Mitte der siebziger Jahre, als FLYGARE und Mitarbeiter aus der NMR-Spektroskopie das FOURIER-Transform-Konzept übernahmen. Hierbei wird das Spektrum nicht mehr in der Frequenzdomäne mit einer kontinuierlich durchgestimmten Strahlungsquelle aufgezeichnet, sondern durch einen kurzen, intensiven Puls werden RABI-Oszillationen erzeugt und deren Abklingverhalten in der Zeitdomäne untersucht, woraus anschließend durch FOURIER-Transformation das Spektrum in der Frequenzdomäne errechnet wird. Nach EKKERS und FLYGARE kann auf diesem Wege bei gleicher Meßzeit eine bis zu zwanzigfache Verbesserung der Empfindlichkeit erzielt werden [1]. Durch die Synchronisation dieses Meßprinzips mit einem gepulsten Molekularstrahl erhält man eine Apparatur, die in verschiedenen Varianten bis heute mit großem Erfolg zur Aufnahme der Rotationsspektren von kalten Molekülen im Mikrowellen-Bereich eingesetzt wird [2]. Im Millimeterwellen-Bereich läßt sich dieses Konzept hingegen mangels geeigneter Strahlungsquellen mit hinreichender Leistung bisher nicht einsetzen.

Dennoch haben sich in den zurückliegenden Jahren auch in der Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Spektroskopie einschneidende Veränderungen ergeben. Durch das Ende des Kalten Krieges und die damit verbundene Öffnung der Sowjetunion gegen Ende der achziger und Beginn der neunziger Jahre stehen nunmehr in Gestalt der vom ehemaligen sowjetischen Kombinat ISTOK zunächst für militärische Zwecke entwickelten hochfrequenten Rückwärtswellenoszillatoren (BWO, von engl. *Backward Wave Oscillator*) weltweit relativ preiswerte, über einen weiten Bereich kontinuierlich durchstimmbare Strahlungsquellen hoher spektraler Reinheit für die Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Spektroskopie bis deutlich oberhalb der Terahertz-Marke zur Verfügung. Die Ausgangsleistung eines solchen Rückwärtswellenoszillators liegt mit einigen Milliwatt zwar nicht erheblich über der maximalen Ausgangsleistung eines Vervielfachers nach GORDY im entsprechenden Frequenzbereich, ist jedoch wesentlich weniger stark frequenzabhängig. Durch den Einsatz dieser Rückwärtswellenoszillatoren können Spektren im Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Bereich jetzt vergleichsweise schnell und ohne Unterbrechungen auch über größere Frequenzintervalle mit gleichbleibend hoher Empfindlichkeit aufgezeichnet werden.

4.1 Grundlagen der Millimeterwellen-Spektroskopie

Beträgt die Energie eines Photons im sichtbaren Bereich rund 2 eV und im mittleren Infrarot immerhin noch rund $\frac{1}{4}$ eV, so liegt sie im Millimeterwellen-Bereich nur noch um 1 meV und im Mikrowellen-Bereich bereits unterhalb von $\frac{1}{4}$ meV, was die Detektion zunehmend schwieriger macht. Da zudem insbesondere im Mikrowellen-Bereich die Absorptionskoeffizienten von Rotationsübergängen sehr klein sind und im allgemeinen weniger als 0.1 % der eingestrahlten Leistung absorbiert wird, ist das Verhältnis von Signal zu Rauschen gerade im Mikrowellen-Bereich sehr ungünstig. Aufgrund der höheren Energie der Photonen, der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Quadrat der Übergangsfrequenz und der höheren Population der Rotationsniveaus ist die grundsätzliche Situation im Millimeterwellen-Bereich etwas günstiger, andererseits nimmt aber mit zunehmender Frequenz die Ausgangsleistung der Strahlungsquellen deutlich ab. Die übliche Vorgehensweise in der Mikrowellen- und Millimeterwellen-Spektroskopie mit kontinuierlich durchgestimmten Strahlungsquellen ist daher diejenige, das Signal zu modulieren und das Rauschen durch phasenempfindliche Detektion soweit wie möglich zu unterdrücken. Hierzu stehen im wesentlichen zwei Verfahren zur Verfügung, die Stark-Modulation und die Frequenz-Modulation. Bei der Stark-Modulation wird die gasförmige Probe einem elektrischen Wechselfeld einer Frequenz in der Größenordnung von 100 kHz ausgesetzt, wodurch die Rotationsniveaus und damit auch die Rotationsübergänge periodisch aufgespalten werden. Als Konsequenz daraus oszillieren das Signal bei der Übergangsfrequenz des nicht aufgespaltenen Übergangs und die Signale bei den Übergangsfrequenzen des aufgespaltenen Übergangs mit bekannter Frequenz in entgegengesetzter Phase. Bei der Frequenz-Modulation wird die Oszillation des Signals hingegen durch Modulation der eingestrahlten Frequenz als Trägerfrequenz erzeugt.

Je nach Frequenzbereich und Modulationsart stehen verschiedene Typen von Absorptionszellen zur Verfügung. Für die Untersuchung von reaktiven Molekülen im Millimeterwellen-Bereich ist jedoch eine freistehende Absorptionszelle aus Glas in jedem Fall den verschiedenen Typen von Hohlleitern vorzuziehen [3]. Durch die verglichen mit den in diesem Frequenzbereich sehr klein dimensionierten Hohlleitern sehr viel geringere Häufigkeit von Wandstößen verspricht dieser Aufbau generell eine deutlich erhöhte Lebensdauer der Moleküle, und insbesondere solcher Moleküle, deren Zersetzung durch Metalloberflächen katalysiert wird. Aus praktischen Erwägungen scheidet damit gleichzeitig die Stark-Modulation aus. Nachstehend sollen nun kurz verschiedene Strahlungsquellen und Detektoren für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich diskutiert werden, und zum Abschluß erscheinen einige Anmerkungen zu Linienbreiten und Linienprofilen von Rotationsübergängen im Millimeterwellen-Bereich sowie zur phasenempfindlichen Detektion angebracht.

4.1.1 Strahlungsquellen für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich

Die gängigsten Strahlungsquellen für den Mikrowellen-Bereich sind Reflex-Klystrons, die bis zu etwa 80 GHz eingesetzt werden können. In einem solchen Klystron werden Elektronen mit Spannungen von etwa 300 bis 3000 V durch einen Resonator beschleunigt und von einem Reflektor, einer Elektrode mit einem Potential von bis zu −300 V, zurückreflektiert. Sind die Resonatordimensionen und die Beschleunigungsspannung geeignet aufeinander abgestimmt, so wird im Resonator ein elektromagnetisches Wechselfeld erzeugt, unter dessen Einfluß die Elektronen je nach Phase beschleunigt oder abgebremst und so zu Paketen gebündelt werden. Die vom Reflektor zurückkommenden Pakete verstärken ihrerseits das elektromagnetische Wechselfeld im Resonator, so daß elektromagnetische Strahlung ausgekoppelt werden kann. Klystrons haben mit bis zu einigen Watt vergleichsweise hohe Ausgangsleistungen, zum Durchstimmen der Frequenz müssen jedoch die Resonatordimensionen und die Beschleunigungsspannung simultan verändert werden. Durch Verändern der Beschleunigungsspannung alleine kann die Frequenz nur um wenige Megahertz variiert werden, da ansonsten die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt ist.

Rückwärtswellenoszillatoren sind eine Variante der Wanderfeldröhre. In einem Rückwärtswellenoszillator werden mit Spannungen von einigen Kilovolt beschleunigte Elektronen mittels eines starken Magnetfelds in der Größenordnung von bis zu einem Tesla durch eine Verzögerungsleitung mit wellenförmig strukturierter Oberfläche geführt. Durch die periodische Änderung des Querschnitts wird in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung ein elektromagnetisches Wechselfeld aufgebaut, wodurch die Elektronen ähnlich wie im Klystron zu Paketen gebündelt werden und ihrerseits das elektromagnetische Wechselfeld verstärken. Die Bezeichnung Rückwärtswellenoszillator rührt daher, daß die für den Energietransport maßgebliche Gruppengeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle im Gegensatz zur Phasengeschwindigkeit dem Elektronenstrahl entgegengerichtet ist. Entsprechend wird die elektromagnetische Strahlung an der Kathodenseite der Verzögerungsleitung ausgekoppelt. Anders als Klystrons können Rückwärtswellenoszillatoren durch Verändern der Beschleunigungsspannung über einen weiten Bereich von bis zu $\pm 20\,\%$ durchgestimmt werden, wobei die spektrale Reinheit der ausgekoppelten elektromagnetischen Strahlung zum Teil besser als 10 kHz ist. Auch lassen sich mit Rückwärtswellenoszillatoren sehr viel höhere Frequenzen als mit Klystrons erzielen. Allerdings haben Rückwärtswellenoszillatoren bei niedrigen Frequenzen eine deutlich geringere Ausgangsleitung als Klystrons; bei hohen Frequenzen, die mit Klystrons nur über Frequenzvervielfachung zugänglich sind, sind die Ausgangsleistungen hingegen vergleichbar.

Ein schwerwiegenderer Nachteil der Rückwärtswellenoszillatoren ist hingegen die hohe Empfindlichkeit der bei gegebener Beschleunigungsspannnung erzeugten Frequenz gegenüber externen Einflüssen. Durch die steile Frequenz-Spannungs-Charakteristik insbesondere der von ISTOK gefertigten Rückwärtswellenoszillatoren von bis zu 100 MHz/V führen insbesondere bereits geringfügige Instabilitäten in der Beschleunigungsspannung zu merklichen Schwankungen der Frequenz. Anders als Klystrons, die auch unstabilisiert betrieben werden können, werden Rückwärtswellenoszillatoren daher in aller Regel über einen phasenstabilen Regelkreis (PLL, von engl. *Phase-Lock Loop*) in Frequenz und Phase gegen einen Referenzoszillator abgeglichen.

Eine alternative Strahlungsquelle für niedrigere Frequenzen sind GUNN-Dioden. Diese GaAs-Halbleiter zeichnen sich durch niedrige Betriebsspannungen und hohe Ausgangsleistungen aus, können jedoch nur über einen kleinen Bereich durchgestimmt werden.

Als Strahlungsquelle für höhere Frequenzen besteht schließlich auch die Möglichkeit, die Seitenbänder zu nutzen, die in nichtlinearen Bauelementen beim Mischen der Frequenzen von Lasern im optischen oder infraroten Bereich mit der Frequenz einer Strahlungsquelle im Mikrowellen-Bereich erzeugt werden. Aufgrund des hohen experimentellen Aufwands und vergleichsweise geringer Ausgangsleistungen werden solche System jedoch eher im fernen Infrarot als im Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Bereich eingesetzt.

4.1.2 Detektoren für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich

Im Mikrowellen-Bereich werden üblicherweise SCHOTTKY-Punktkontaktdioden als Detektoren verwendet. Eine solche Diode besteht aus einem dünnen Metalldraht, zumeist Wolfram, der über einen Punktkontakt mit einem Halbleiter wie Silicium verbunden ist. Aufgrund ihrer extrem kleinen Kapazität sind diese Dioden auch bei hohen Frequenzen als Gleichrichter geeignet, so daß durch die auftreffenden Mikrowellen ein Gleichstrom erzeugt wird. Im allgemeinen liegt dieser bei ungefähr einem Milliampere pro Milliwatt. Das Rauschen eines solchen Detektors wird von zwei additiven Beiträgen bestimmt, dem thermischen Rauschen und dem Diodenrauschen. Das thermische Rauschen oder JOHNSON-Rauschen P_T wird durch thermische Fluktuation der Elektronen im Halbleiter hervorgerufen und ist proportional zur Temperatur:

$$P_T \sim T \,, \tag{4.1}$$

wohingegen das Diodenrauschen P_D im wesentlichen unabhängig von der Temperatur, aber proportional zum Quadrat des Diodenstroms I und näherungsweise antiproportional zur verwendeten Modulationsfrequenz ν_{mod} ist:

$$P_D \sim \frac{I^2}{\nu_{\mathrm{mod}}} \,. \tag{4.2}$$

Durch die Wahl hinreichend hoher Modulationsfrequenzen, typischerweise in der Größenordnung von 100 kHz, kann das Diodenrauschen daher weitgehend unterdrückt werden.

SCHOTTKY-Punktkontaktdioden können auch im Millimeterwellen-Bereich verwendet werden, als Alternative lassen sich aber bereits hier Photoleiter in Form von *Hot-Electron*-Bolometern einsetzen. Im Prinzip funktioniert ein solcher Detektor so, daß durch die auftreffende elektromagnetische Strahlung die mittlere Temperatur T_e der Elektronen im Leitungsband eines Halbleiters erhöht wird, wodurch deren Beweglichkeit mit $T_e^{3/2}$ ansteigt. Gemessen wird die resultierende Änderung der Leitfähigkeit bzw. des Widerstands. Aufgrund dieses Meßprinzips können diese Bolometer anders als SCHOTTKY-Punktkontaktdioden nicht bei Raumtemperatur betrieben werden, sondern müssen auf möglichst tiefe Temperaturen abgekühlt werden. Ein geeignetes Halbleiter-Material, daß auch bei Temperaturen von wenigen Kelvin noch eine ausreichende Elektronendichte im Leitungsband aufweist, ist insbesondere Indiumantimonit InSb; im Millimeterwellen-Bereich werden daher üblicherweise InSb-Bolometer verwendet, die mit flüssigem Helium auf 4.3 K abgekühlt werden. Gegenüber SCHOTTKY-Punktkontaktdioden haben solche Bolometer allerdings den Nachteil, daß die realisierbare Modulationsfrequenz auf einige Kilohertz begrenzt bleibt. Als Faustregel läßt sich formulieren, daß unterhalb von etwa 150 GHz die SCHOTTKY-Punktkontaktdioden ein günstigeres Verhältnis von Signal zu Rauschen bieten, wohingegen oberhalb von etwa 200 GHz die InSb-Bolometer die besseren Eigenschaften haben.

4.1.3 Linienbreiten und Linienprofile

Im Millimeterwellen-Bereich liegt die durch spontane Emission begrenzte natürliche Lebensdauer eines angeregten Zustands etwa zwischen einem Tag und einer Minute, und entsprechend ist die natürliche Linienbreite eines Rotationsübergangs im Absorptionsspektrum mit $2\,\mu$Hz bis 2 mHz vernachlässigbar klein. Folglich wird das homogene Linienprofil von der Druck-Verbreiterung bestimmt, und da Rotationsübergänge bei Drücken weit unterhalb von 10 mbar untersucht werden, kann hier anstelle des recht komplexen VAN VLECK-WEISSKOPF-Profils das einfachere LORENTZ-Profil zur Beschreibung des homogenen Linienprofils herangezogen werden:

$$\frac{\alpha(\nu)}{p} = C_p\,\nu^2 \left[\frac{(\Delta\nu)_p}{(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu)_p^2}\right] , \tag{4.3}$$

wobei für $(\Delta\nu)_p$, die halbe Linienbreite in halber Höhe als Funktion des Drucks p gilt:

$$(\Delta\nu)_p = (\Delta\nu)_1 \cdot p \,. \tag{4.4}$$

Indem nun die Druckverbreiterungskoeffizienten $(\Delta\nu)_1$ bei nicht zu hohen Drücken üblicherweise um 10 MHz/mbar liegen, ergibt sich bei einem typischen Druck von 10^{-2} mbar für die Linienbreite in halber Höhe ein Richtwert von 200 kHz.

Zusätzlich zur Druck-Verbreiterung ist noch ein inhomogener Beitrag in Form der DOPPLER-Verbreiterung zu berücksichtigen, die sich aus den unterschiedlichen Geschwindigkeiten der absorbierenden Moleküle ergibt. Unter dem alleinigen Einfluß der DOPPLER-Verbreiterung nimmt das Linienprofil die Form eines GAUSS-Profils an:

$$\frac{\alpha(\nu)}{p} = C_D\,\nu^2 \exp\left[-\ln 2\left(\frac{\nu-\nu_0}{(\Delta\nu)_D}\right)^2\right] , \tag{4.5}$$

wobei $(\Delta\nu)_D$, die halbe Linienbreite in halber Höhe als Funktion der Übergangsfrequenz ν_0 bei einer Temperatur T und einer Molekülmasse M näherungsweise gegeben ist durch:

$$(\Delta\nu)_D = 3.58\cdot 10^{-7}\cdot\sqrt{\frac{T\,/\mathrm{K}}{M\,/\mathrm{u}}}\cdot\nu_0 . \tag{4.6}$$

Gemäß Tabelle 4.2 errechnen sich aus dieser Beziehung bei 300 K für die hier behandelten Moleküle im Millimeterwellen-Bereich Linienbreiten in halber Höhe zwischen 100 kHz und 1 MHz,

Tabelle 4.2 DOPPLER-Breiten der untersuchten kovalenten Fulminate und Heterokumulene bei 300 K.

Molekül	M /u	$2\,(\Delta\nu)_D$
NCCNO	68.0011	$1.50\cdot10^{-6}\cdot\nu_0$
^{35}ClCNO	76.9668	$1.41\cdot10^{-6}\cdot\nu_0$
^{79}BrCNO	120.9163	$1.13\cdot10^{-6}\cdot\nu_0$
OC_3S	83.9670	$1.35\cdot10^{-6}\cdot\nu_0$
OC_5S	107.9670	$1.19\cdot10^{-6}\cdot\nu_0$

womit DOPPLER-Verbreiterung und Druck-Verbreiterung in derselben Größenordnung liegen. In diesem Fall wird das Linienprofil durch die Faltung eines GAUSS-Profils und eines LORENTZ-Profils, durch ein VOIGT-Profil beschrieben, für das kein einfacher analytischer Ausdruck mehr angegeben werden kann.

4.1.4 Phasenempfindliche Detektion

Die phasenempfindlichen Detektion eines modulierten Signals wird durch einem phasenempfindlichen Verstärker (LIA, von engl. *Lock-In Amplifier*) erreicht, der technisch gesehen einen Überlagerungsempfänger auf die Zwischenfrequenz Null darstellt. Vereinfacht kann man sich vorstellen, daß über eine definierte Integrationszeit nur diejenigen Komponenten des eingehenden Signals aufaddiert werden, die in gleicher Frequenz und Phase wie ein Bezugssignal oszillieren. Auf diese Weise wird das statistische Rauschen weitgehend herausgefiltert.

Ist bei Frequenzmodulation der Modulationshub $\Delta\nu$, also der Betrag, um den die Trägerfrequenz ν mit der Modulationsfrequenz ν_{mod} variiert wird, klein gegenüber der Linienbreite eines

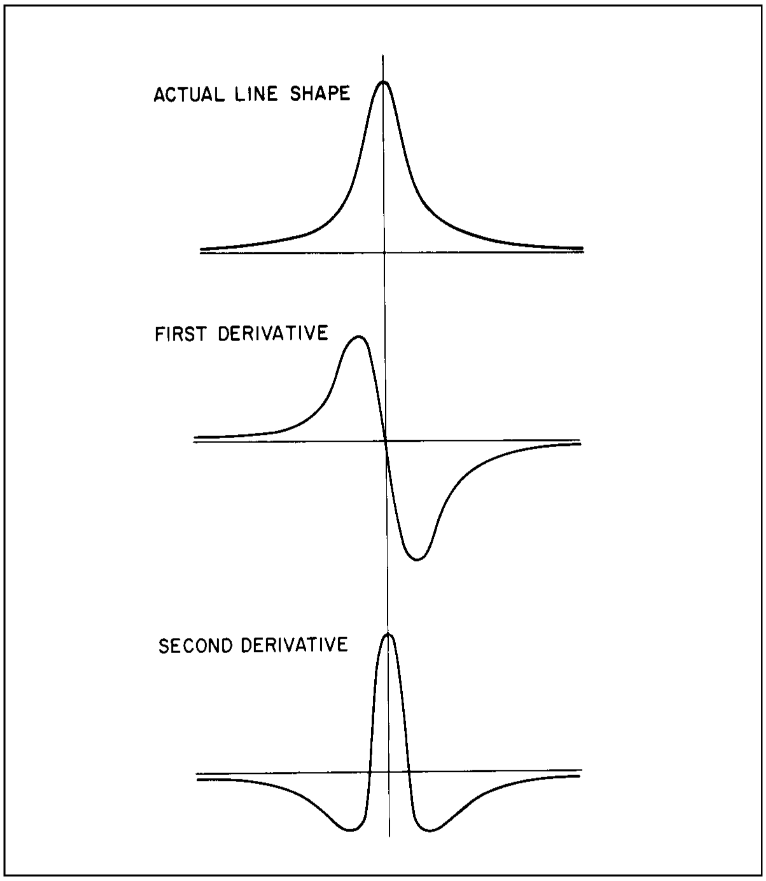

Abbildung 4.1 Linienformen in nullter bis zweiter Ableitung. Entnommen aus [5].

Rotationsübergangs, so kann man für die Änderung ΔS des Signals mit der Zeit formulieren [4]:

$$\Delta S \sim \Delta\nu \left[\frac{\Delta\nu}{4} \cdot \frac{d^2\alpha}{d\nu^2} + \frac{d\alpha}{d\nu} \sin\omega t - \frac{\Delta\nu}{4} \cdot \frac{d^2\alpha}{d\nu^2} \cos 2\omega t - \frac{(\Delta\nu)^2}{24} \cdot \frac{d^3\alpha}{d\nu^3} \sin 3\omega t + \ldots \right] , \qquad (4.7)$$

wobei ω als Abkürzung für $2\pi\nu_{\mathrm{mod}}$ steht. Sind also Bezugsfrequenz und Modulationsfrequenz identisch, so erhält man in $1f$-Demodulation ein Signal, das bei übereinstimmenden oder um 180° verschobenen Phasen der ersten Ableitung des Linienprofils entspricht, und mithin wird das Absorptionsspektrum als Derivativspektrum erster Ordnung aufgezeichnet. Ist die Bezugsfrequenz hingegen doppelt so groß wie die Modulationsfrequenz, so entspricht das in $2f$-Demodulation erhaltene Signal der zweiten Ableitung des Linienprofils und man erhält ein Derivativspektrum zweiter Ordnung. Zur näheren Erläuterung mag Abbildung 4.1 dienen.

Um im Derivativspektrum möglichst intensive Signale zu erhalten, wird der Modulationshub in der Praxis allerdings so gewählt, daß er in der gleichen Größenordnung wie die Linienbreite liegt. Bei noch größeren Modulationshüben nimmt die Intensität der Signale hingegen kaum noch zu, wohingegen die Linienform im Derivativspektrum merklich verbreitert wird. Verglichen mit $1f$-Demodulation erhält man in $2f$-Demodulation grundsätzlich merklich schwächere Signale, gleichzeitig werden im Derivativspektrum zweiter Ordnung aber Schwebungen des Untergrunds, die im Absorptionsspektrum durch stehende Wellen hervorgerufen werden, weitgehend unterdrückt [6].

4.2 Die Millimeterwellen-Spektrometer der Baureihe AM-MSP

Kommerzielle Hochfrequenzgeneratoren auf der Basis der von ISTOK gebauten Rückwärtswellenoszillatoren werden seit etwa fünf Jahren von der russischen Firma KVARZ[1] vertrieben. Mit einem aufgekauften Vorführgerät dieser Firma für den Frequenzbereich von 78 bis 118 GHz wurde von WAGENER in Gießen das erste Millimeterwellen-Spektrometer außerhalb des ehemaligen Ostblocks aufgebaut, das einen Rückwärtswellenoszillator als Strahlungsquelle verwendet [7]. Aufgrund der bereits diskutierten Vorteile dieses Konzepts gegenüber der bisherigen Technik der Vervielfachung der Grundfrequenz eines Klystrons wurde bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft die Finanzierung mehrerer Hochfrequenzgeneratoren für verschiedene Frequenzbereiche beantragt. Diese Geräte wurden dann allerdings nicht bei KVARZ, sondern jeweils zusammen mit einem Detektorsystem bei der in Chemnitz ansässigen Firma AMC[2] in Auftrag gegeben, da hier die Möglichkeit bestand, auf die technische Konzeption Einfluß zu nehmen. Wichtige Punkte waren hierbei das Vermeiden langer Totzeiten bei Schaltvorgängen und die einfache Anbindung des Spektrometers an einen handelsüblichen Rechner. Die für Frequenzmodulation ausgelegten Spektrometer der Baureihe AM-MSP wurden schließlich so konzipiert, daß sie problemlos mit jeder freistehenden Absorptionszelle kombiniert werden können: Die Spektrometer bestehen aus drei Einheiten, einem Referenzoszillator des Typs 2032 der Firma Marconi[3,4], einem Hochfrequenzgenerator, der gleichzeitig einen phasenempfindlichen Verstärker und den elektronischen Controller des Spektrometers enthält, und einem auf den jeweiligen Frequenzbereich abgestimmten Detektormodul, das sich aus einer SCHOTTKY-Punktkontaktdiode und einem Vorverstärker zusammensetzt. Zusätzlich wird ein Steuerprogramm mitgeliefert, mit dem sich der Controller mit einem *Personal Computer* über eine GPIB-Schnittstelle nach IEEE-488.2 -Standard ansteuern und auslesen läßt. Dieses Programm ist mittlerweile von JABS um einige Routinen zur Nachbearbeitung der aufgezeichneten Spektren erweitert worden [8].

Als erstes Spektrometer der Baureihe AM-MSP wurde Ende April 1996 das AM-MSP 3 für den Frequenzbereich zwischen 117 und 179 GHz ausgeliefert und insbesondere in den ersten Monaten sehr intensiv genutzt [9–11, 8, 12]. Anfang April 1997 folgten die anschließend bestellten Spektrometer AM-MSP 2 für den Frequenzbereich zwischen 77 und 119 GHz und AM-MSP 1 für den Frequenzbereich zwischen 52 und 79 GHz. Technisch unterscheiden sich diese Spektrometer nur in wenigen Details und sollen daher im folgenden gemeinsam beschrieben werden. Zuvor ist jedoch noch anzumerken, daß seit Herbst 1997 auch ein Frequenzvervielfacher auf der Basis einer planaren SCHOTTKY-Diode für das AM-MSP 2 zur Verfügung steht, der von MAIWALD in Köln entworfen und gebaut worden ist [13, 8]. Somit kann mit der derzeit vorhandenen Ausrüstung nicht nur der Frequenzbereich von 52 bis 179 GHz abgedeckt werden, sondern es sind, wenngleich mit rasch abnehmender Leistung, auch höhere Harmonische einer Grundfrequenz um 100 GHz zugänglich.

4.2.1 Technische Beschreibung der Spektrometer

Die Ausgangsleistung der in den Spektrometern der Baureihe AM-MSP eingesetzten Rückwärtswellenoszillatoren liegt bei einige Milliwatt, nimmt jedoch zu höheren Frequenzen recht deutlich ab. Liegt die abgestrahlte Leistung des Oszillators OB-70 im AM-MSP 1 noch zwischen 10

[1] KVARZ Institute of Electronic Measurement, 176 Prospect Gagarina, Nizhny Novgorod, 603009 Russia
[2] AMC Analytik & Meßtechnik GmbH, Stollberger Straße 4a, 09119 Chemnitz
[3] Marconi Meßtechnik GmbH, Landsberger Straße 65, 82110 Germering
[4] Marconi Instruments Ltd, Longacres House, Norton Green Road, Stevenage, Hertfordshire SG1 2BA, UK

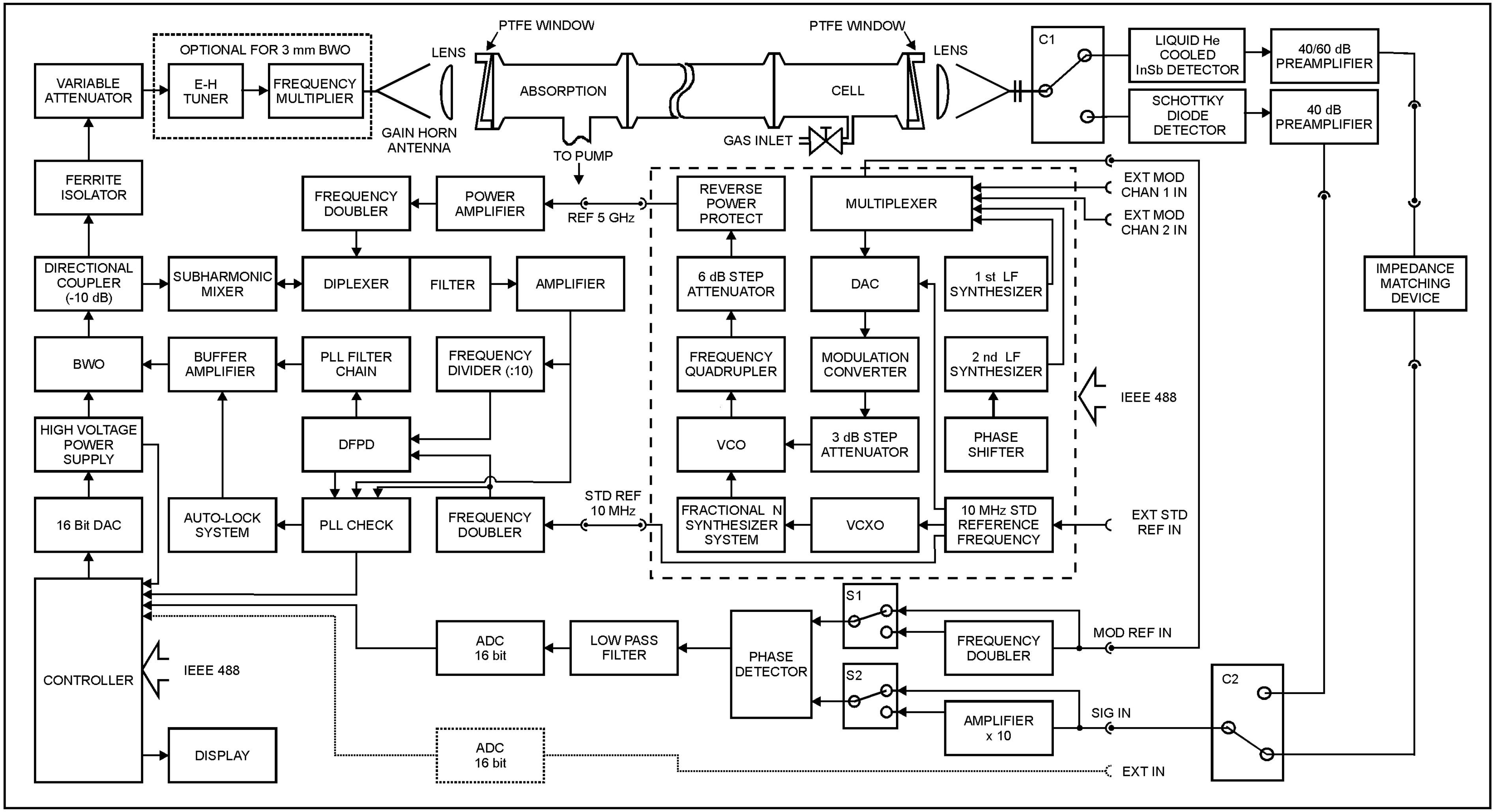

Abbildung 4.2 Blockschaltbild der Millimeterwellen-Spektrometer der Baureihe AM-MSP. Im großen gestrichelten Kasten sind die wesentlichen Bauteile des Referenzoszillators gezeigt, im kleinen gestrichelten Kasten die zur Vervielfachung der vom AM-MSP 2 abgestrahlten Frequenz notwendigen Komponenten. Berücksichtigt ist ferner die Wahlmöglichkeit zwischen der Schottky-Punktkontaktdiode und dem InSb-Bolometer als Detektor. Die gepunktete Sektion deutet die Möglichkeit zur Verwendung eines externen phasenempfindlichen Verstärkers an. Entnommen aus [8].

und 40 mW und diejenige des Oszillators OB-71 im AM-MSP 2 immerhin noch zwischen 8 und 24 mW, so liegt bereits die abgestrahlte Leistung des Oszillators OB-79 im AM-MSP 3 über dem gesamten Frequenzbereich von 117 bis 179 GHz deutlich unterhalb von 10 mW. Wie bereits eingangs erläutert, hängt die Frequenz eines Rückwärtswellenoszillators ausschließlich von der angelegten Beschleunigungsspannung ab. Die Frequenz-Spannungs-Kurve wird daher während der Fertigung experimentell bestimmt und als charakteristische Eigenschaft des betreffenden Oszillators in den Speicher des Controllers übertragen. Unter Verwendung eines digital/analog-Wandlers (DAC, von engl. *Digital-to-Analog Converter*) kann die Frequenz des freilaufenden Oszillators so mit einem Fehler von weniger als 10 MHz eingestellt werden. Da sich die Frequenz-Spannungs-Charakteristik durch Alterung des Oszillators im Laufe der Zeit etwas verschiebt, muß die abgespeicherte Frequenz-Spannungs-Kurve in Abständen von sechs bis zwölf Monaten korrigiert werden.

Zur präzisen Einregelung und zur Stabilisierung der gewünschten Frequenz werden in einem phasenstabilen Regelkreis $-10\,\mathrm{dB}$[5] des Ausgangssignals des Oszillators ausgekoppelt und auf den ersten Eingang eines Mischers gegeben, wohingegen an den zweiten Eingang des Mischers ein Referenzsignal bekannter Frequenz angelegt wird. Dieses Referenzsignal wird erzeugt, indem das Ausgangssignal des Referenzoszillators mit einer Leistung von $+13\,\mathrm{dBm}$[6] und einer definierten Frequenz zwischen 4.0 und 5.4 GHz verstärkt und anschließend verdoppelt wird. Stimmen die Frequenzen beider Eingangssignale genau überein, so liegt eine der beim Mischen entstehenden Frequenzen bei exakt 200 MHz, ansonsten weicht sie etwas von diesem Wert ab. Diese Frequenz wird nun mit einem Bandpassfilter herausgefiltert und nach Verstärken mit einem Frequenzteiler auf ein Zehntel reduziert. Die resultierende Frequenz um 20 MHz wird dann in einem digitalen Frequenz- und Phasendetektor (DFPD, von engl. *Digital Frequency and Phase Detector*) mit einer Referenzfrequenz verglichen, die durch Verdoppeln aus den 10 MHz eines Frequenzstandards gebildet wird. Je nach Ausgangssignal dieses Detektors wird dann die Beschleunigungsspannung am Oszillator durch Addition einer Korrekturspannung geringfügig modifiziert, bis beide Frequenzen abgeglichen sind. Auf diese Weise kann eine spektrale Reinheit der erzeugten Millimeterwelle von deutlich unterhalb 5 kHz erzielt werden.

Die relative Drift des im Referenzoszillator integrierten Frequenzstandards, der gleichzeitig auch für den phasenstabilen Regelkreis verwendet werden kann, wird werksseitig mit maximal $5\cdot10^{-10}$ pro Tag bzw. $2\cdot10^{-7}$ pro Jahr angegeben [14]. Der letztgenannte Wert bietet gleichzeitig eine Abschätzung für den relativen Fehler des Frequenzstandards im Routinebetrieb des Spektrometers. Die über einen Bereich von 0 bis 50 °C mit lediglich $5\cdot10^{-8}$ angegebene Temperaturabhängigkeit des Frequenzstandards kann demgegenüber vernachlässigt werden. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, den Referenzoszillator und den phasenstabilen Regelkreis mit einem externen Frequenzstandard zu betreiben.

Die vom Oszillator erzeugte Millimeterwelle wird durch eine kurze, an den jeweiligen Frequenzbereich angepaßte Hohlleiter-Sektion abgeführt und passiert einen Ferrit-Isolator und einen von außen mechanisch regelbaren Abschwächer. Der Ferrit-Isolator absorbiert einen nicht unbeträchtlichen Anteil der Leistung, wird jedoch benötigt, um den Oszillator von zurücklaufenden Wellen abzuschirmen, die die spektrale Reinheit negativ beeinflussen könnten. Die Hohlleiter-Sektion geht schließlich in eine runde Kupferhorn-Antenne über, über die die Millimeterwelle in die Zelle

[5]Die Einheit dB, gesprochen Dezibel, bezeichnet das 10fache des dekadischen Logarithmus eines Verhältnisses.
[6]Die Einheit dBm gibt das 10fache des dekadischen Logarithmus einer in Milliwatt gemessenen Leistung an.

abgestrahlt wird.

Der Oszillator wird durchgestimmt, indem die Frequenz des Referenzoszillators in vorgewählten Schrittweiten und Zeitintervallen erhöht oder erniedrigt wird. Solange die Schrittweite einen Schwellenwert von 10 MHz nicht wesentlich überschreitet, bleibt der phasenstabile Regelkreis hierbei aktiv und ein zeitaufwendiges Einfangen des Oszillators nach jedem Frequenzschritt, wie es etwa noch bei dem Aufbau von Wagener notwendig war [7], wird vermieden. Da die Linienbreite eines Rotationsübergangs im Millimeterwellen-Bereich lediglich in der Größenordnung von 1 MHz liegt und für molekülspektroskopische Zwecke Schrittweiten von wesentlich mehr als 100 kHz daher kaum sinnvoll sind, kann diese Bedingung als immer erfüllt angesehen werden. Entsprechend wird die Frequenzmodulation der erzeugten Millimeterwelle durch Modulation der Frequenz des Referenzoszillators erreicht. Üblicherweise wird hierzu einer der beiden baugleichen, im Referenzoszillator integrierten Modulationsoszillatoren verwendet, wohingegen der andere als Bezugsoszillator für den phasenempfindlichen Verstärker dient. Auf diesem Wege lassen sich Modulationsfrequenzen von 5 bis 500 kHz und Modulationshübe von maximal 2 MHz realisieren. Die initiale Phasenverschiebung zwischen beiden Modulationsoszillatoren kann in Schritten von 0.1° programmiert werden. Alternativ zur sinusförmigen Modulation kann bis zu einer Modulationsfrequenz von 100 kHz auch dreiecksförmig moduliert werden. Hiervon wurde jedoch bisher ebensowenig Gebrauch gemacht wie von der Möglichkeit, ein externes Modulationssignal einzuspeisen.

Nach Passieren der Zelle wird die abgestrahlte Millimeterwelle im mitgelieferten Detektormodul wieder über eine runde Kupferhorn-Antenne und eine kurze Hohlleiter-Sektion auf eine Schottky-Punktkontaktdiode geleitet, deren Arbeitspunkt durch eine angelegte Vorspannung etwas verschoben ist, um das Verhältnis von Signal zu Rauschen zu optimieren. Das durch die auftreffende elektromagnetische Strahlung an der Diode erzeugte Signal wird mittels eines rauscharmen Vorverstärkers, dessen -3 dB -Bandbreite zwischen 5 kHz und 2 MHz liegt, in zwei Stufen um insgesamt $+40$ dB verstärkt. Das Rauschen des Signals bleibt hierbei im wesentlichen vom Rauschen der Diode bestimmt, wohingegen das Rauschen des Vorverstärkers nur einen untergeordneten Beitrag leistet.

Außer den mitgelieferten Detektormodulen wurde auch ein mit flüssigem Helium gekühlter InSb-Detektor des Typs QFI/2 der Firma QMC[7] eingesetzt. In diesem Bolometer ist ein etwa 5×5 mm großes Plättchen von hochreinem n-InSb in einen Kryostaten des Typs MD1813 eingebettet. Vor Inbetriebnahme muß zunächst durch Auspumpen ein Isolationsvakuum von unter 10^{-3} mbar erzeugt werden, dann können beide Kammern des Kryostaten mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden. Nach einigen Stunden wird dann die Füllung der äußeren Kammer erneuert, wohingegen die innere Kammer ausgeleert und unmittelbar anschließend mit flüssigem Helium gefüllt wird. Zum Herunterkühlen werden etwa 3 l flüssiges Helium benötigt, und weitere 3 l sind zum Auffüllen der Kammer nötig. Im Routinebetrieb hält die Stickstofffüllung der äußeren Kammer etwa zwölf Stunden vor, die Heliumfüllung der inneren Kammer etwa 48 Stunden. Dieser Wert ist verglichen mit anderen Detektoren dieses Typs eindeutig zu niedrig und deutet auf ein Isolationsproblem hin, das jedoch nur mit sehr großem Aufwand zu beheben wäre. Der zugehörige Vorverstärker, der gleichzeitig auch die Spannungsversorgung des InSb-Halbleiters beinhaltet, kann auf Verstärkungen von $+40$ dB und von $+60$ dB eingestellt werden werden.

[7]QMC Instruments Ltd, Department of Physics, Queen Mary and Westfield College, 327 Mile End Road, London E1 4NS, UK

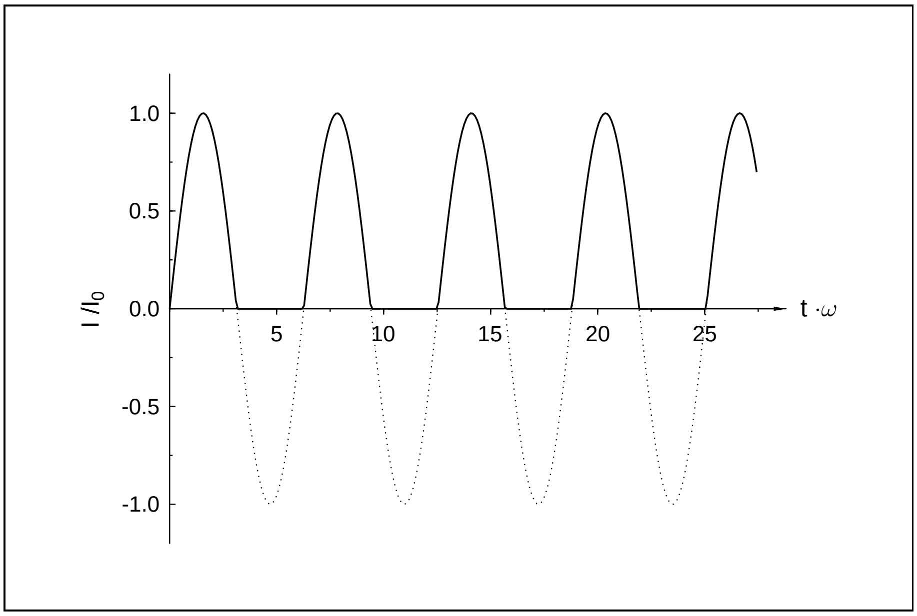

Abbildung 4.3 Verlauf der Stromstärke in einer Diode. Das auftreffende, sinusförmige Signal wird nur in einer Richtung durchgelassen.

Die Akkumulatoren, die den Vorverstärker mit Spannung versorgen, müssen nach etwa zwölf Betriebsstunden neu aufgeladen werden, wozu wieder etwa zwölf Stunden notwendig sind. Um diesen Vorverstärker zusammen mit dem internen phasenempfindlichen Verstärker des Spektrometers nutzen zu können, muß die Ausgangsimpedanz des Vorverstärkers an die abweichende Eingangsimpedanz des phasenempfindlichen Verstärkers angepaßt werden. Der Prototyp einer hierzu geeigneten Schaltung wurde von LEWEN in Köln gebaut [8], mittlerweile ist durch den Elektroniker des Instituts auch eine etwas robustere Variante dieser Schaltung angefertigt worden.

$2f$-Demodulation läßt sich in den Spektrometern der Baureihe AM-MSP auf zwei unterschiedlichen Wegen erzielen: Einerseits können die Frequenzen beider Modulationsoszillatoren von vorneherein entsprechend gewählt werden, andererseits besteht auch die Möglichkeit, die Referenzfrequenz mit einem integrierten Verdoppler zu verdoppeln. Auf dem ersten Weg lassen sich im Prinzip auch $3f$- und höhere Demodulationen erzielen, allerdings sind die Signale hier schon erheblich schwächer. Zur Abstimmung der Phasen am phasenempfindlichen Verstärker muß aufgrund unterschiedlicher imaginärer Widerstände im allgemeinen eine von Null verschiedene initiale Phasenverschiebung beider Modulationsoszillatoren eingestellt werden. Anzumerken ist noch, daß vor dem phasenempfindlichen Verstärker noch ein zusätzlicher Verstärker eingebaut ist, der optional zugeschaltet werden kann.

Im Betrieb des Spektrometers erfolgt die Aufzeichnung von Meßwerten synchron mit den Frequenzschritten des Oszillators: Nach dem Befehl zum Verändern der Frequenz wird eine vordefinierte Zeit, im Routinebetrieb zumeist 35 ms, abgewartet, bis die neue Frequenz eingeregelt ist. Danach wird am phasenempfindlichen Verstärker mit einer vorgewählten Integrationszeit von mindestens 20 ms ein Meßwert aufgezeichnet, mittels eines analog/digital-Wandlers (ADC, von engl. *Analog-to-Digital Converter*) ausgelesen und über den Controller an den Rechner geliefert, von wo dann der Befehl zum nächsten Frequenzschritt erfolgt. Bei der minimalen Integrationszeit von 20 ms liegt der Zeitbedarf für die Aufzeichnung eines Meßwertes bei knapp 100 ms.

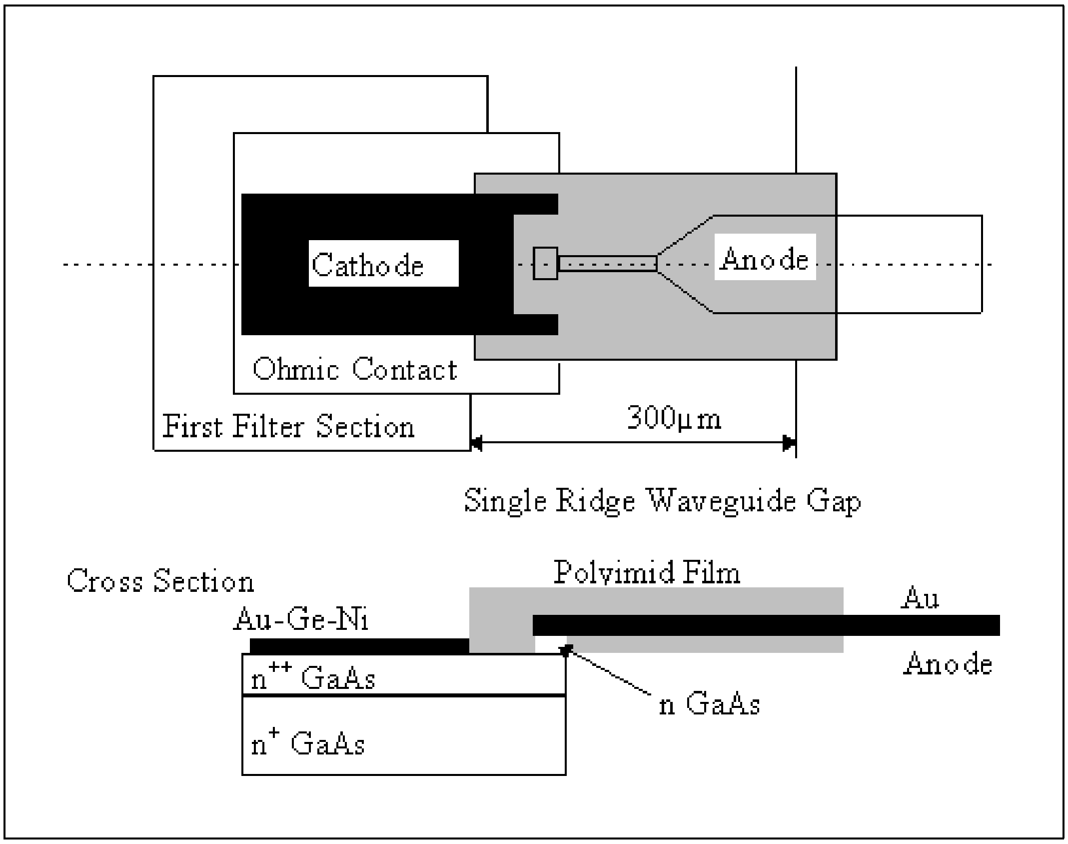

Abbildung 4.4 Schematische Darstellung der planaren Schottky-Diode. Entnommen aus [8].

Abschließend sind noch einige Worte über den Frequenzvervielfacher angebracht. Abgesehen von der planaren Anordnung, die ein deutlich größere mechanische Stabilität verspricht, funktioniert dieser Vervielfacher im Prinzip analog den als Detektoren eingesetzten Schottky-Punktkontaktdioden. Auch hier wird durch die auftreffenden Millimeterwellen ein Gleichstrom erzeugt, indem das sinusförmige Signal der Frequenz ν etwas vereinfacht betrachtet nur in einer Richtung durchgelassen wird, wodurch sich mit $\omega = 2\pi\nu$ der in Abbildung 4.3 gezeigte Verlauf der Stromstärke I ergibt. Dieser periodische Gleichstrom läßt sich auch als Überlagerung von Wechselströmen verschiedener Frequenz beschreiben; durch Fourier-Analyse erhält man [15]:

$$I(t) \;=\; I_0 \cdot \left[\frac{1}{\pi} + \frac{1}{2}\sin\omega t - \frac{2}{\pi}\left(\frac{\cos 2\omega t}{3} + \frac{\cos 4\omega t}{15} + \frac{\cos 6\omega t}{35} + \ldots\right)\right] . \qquad (4.8)$$

Entsprechend werden neben der Grundfrequenz selbst auch ganzahlige Vielfache der Grundfrequenz wieder abgestrahlt, wenngleich auch, wie bereits eingangs erwähnt, mit rasch abnehmender Intensität.

Nach einem von Lewen und anderen erdachten Konzept [16] besteht die Diode wie in Abbildung 4.4 gezeigt aus einem etwa $170 \times 100\,\mu\mathrm{m}^2$ großen Plättchen aus n-GaAs als Kathode, das auf einer weniger als $2 \times 1\,\mu\mathrm{m}^2$ großen Fläche mit einem $300\,\mu$m langen Metallfinger aus Gold als Anode kontaktiert ist. Zur mechanischen Stabilisierung ist dieser Schottky-Kontakt durch Auftragen eines Films aus Polyimid geringer Dielektrizitätszahl fixiert. Der großflächige Ohmsche Kontakt des Halbleiters wird über eine Gold-Germanium-Nickel-Legierung hergestellt und ist lediglich $8\,\mu$m vom Schottky-Kontakt entfernt, wodurch der Realanteil des Diodenwiderstands erheblich herabgesetzt wird.

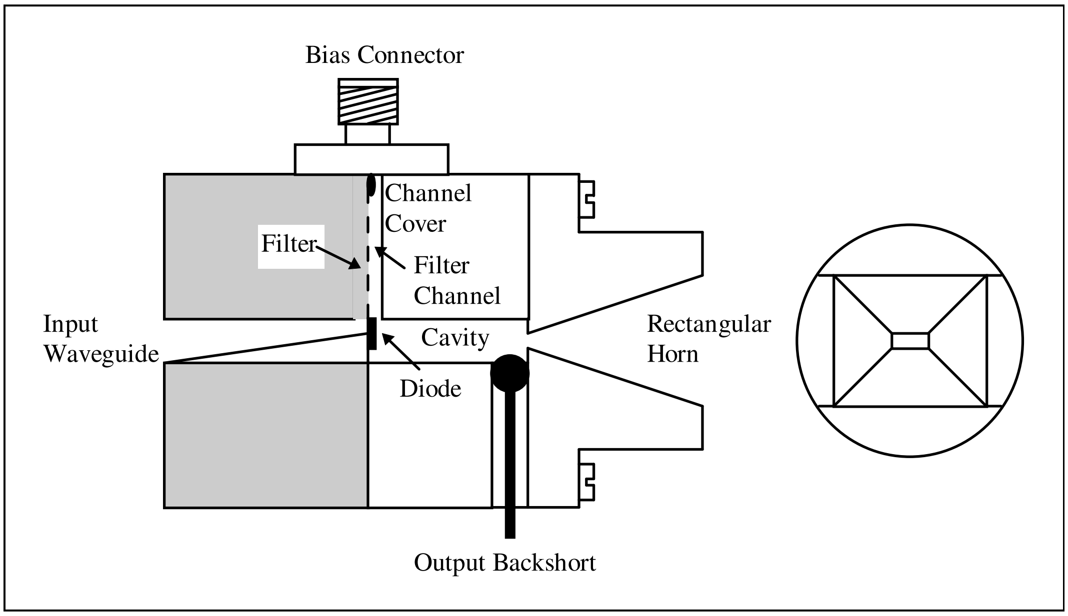

Abbildung 4.5 Schematische Darstellung des Frequenzvervielfachers. Entnommen aus [8].

Wie Abbildung 4.5 zu entnehmen, bildet die Diode im Vervielfacher den Abschluß des für Wellenlängen um 3 mm konzipierten Eingangshohlleiters, der sich innerhalb einer Strecke von 15 mm bis auf einen Spalt von 300 μm verjüngt. Auf der Ausgangsseite geht die Diode über in einen Hohlraum-Resonator, der von einem Backshort-Schieber abgeschlossen wird. An den Hohlraum-Resonator schließt sich eine Hornantenne an, über die die erzeugte elektromagnetische Welle abgestrahlt wird. Der rechteckige Eingang dieser Hornantenne ist mit $930 \times 420\,\mu$m so dimensioniert, daß er nur von Komponenten mit einer Frequenz größer als 161 GHz passiert werden kann. Auf diese Weise wird vermieden, daß neben den vervielfachten Frequenzen auch die sehr viel intensivere Grundfrequenz abgestrahlt wird. Zum Einstellen des Arbeitspunktes wird über eine ebene Filterstruktur eine Vorspannung an die Kathode angelegt. Ein möglichst verlustarmes Einkoppeln der Leistung in den Vervielfacher kann durch den Einbau eines E-H-Abstimmers zwischen den Ausgangshohlleiter des Oszillators im AM-MSP 2 und den Eingangshohlleiter des Vervielfachers erzielt werden.

Das Optimieren der einzelnen Parameter des Vervielfachers ist vergleichsweise komplex und kann nur anhand des beobachteten Spektrums, anhand einer Absorptionslinie vorgenommen werden. Die übliche Vorgehensweise ist diejenige, zunächst die Intensität der Linie ohne angelegte Vorspannung durch Drehen an den Mikrometerschrauben des E-H-Abstimmers und vorsichtiges Bewegen des Backshort-Schiebers zu maximieren und dann die Vorspannung zu optimieren. Für den Betrieb als Verdoppler liegt der optimale Diodenstrom nach MAIWALD *et al.* bei 3 mA [13]. Auf keinen Fall sollte der Diodenstrom 4 mA überschreiten.

4.2.2 Wahl der Aufnahmebedingungen

Für die Aufnahme der Rotationsspektren der kovalenten Fulminate und Heterokumulene wurde eine Absorptionszelle aus Glas mit einer Länge von 2.5 m und einem Innendurchmesser von 10 cm verwendet, die auf beiden Seiten mit Teflonfenstern abgeschlossen war. Um die Ausbil-

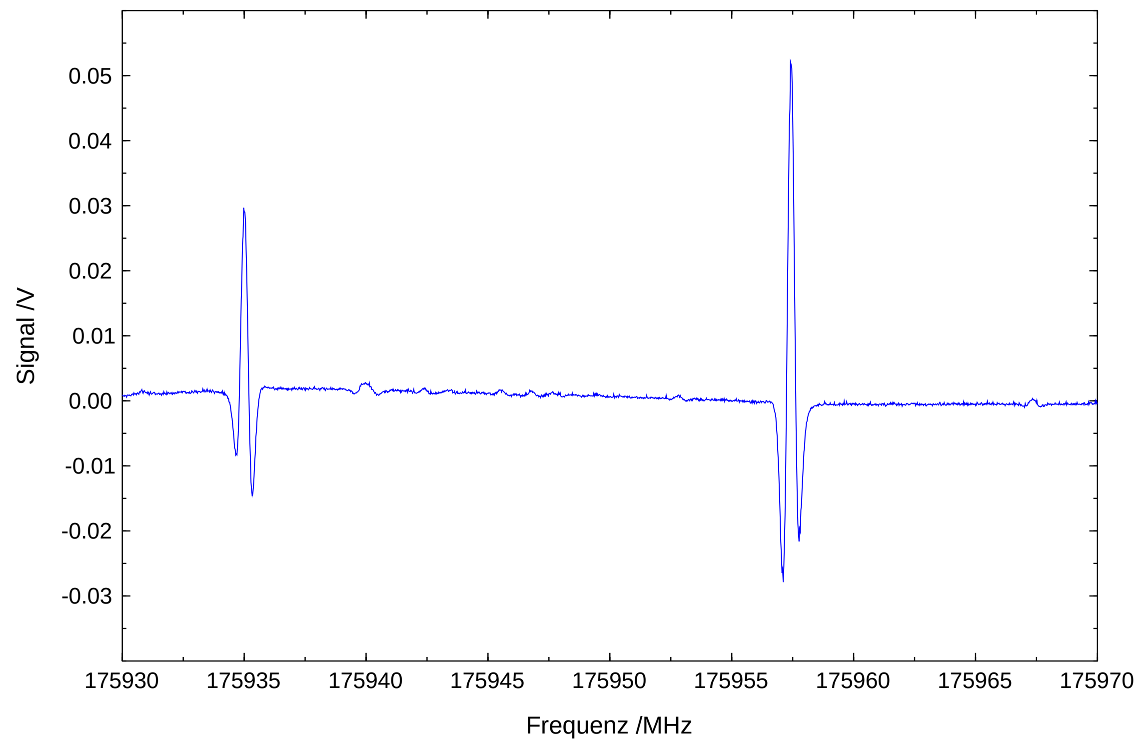

Abbildung 4.6 Schwebungsbedingt asymmetrische Linienformen im Übersichtsspektrum von NCCNO. Obwohl in $2f$-Demodulation die Schwebungen des Untergrunds selbst fast vollständig unterdrückt sind, bleiben die Linienformen deutlich asymmetrisch.

dung von stehenden Wellen etwas zu vermindern, waren die Teflonfenster in einem Winkel von etwa 8.5° angeschrägt. Um während der Justage nicht nur die Position des Detektor, sondern auch die Position der Strahlungsquelle verändern zu können, wurden Hochfrequenzgenerator und Referenzoszillator auf einen in allen drei Raumrichtungen verstellbaren Tisch gestellt. Da kein präziser, an eine Atomuhr gekoppelter Frequenzstandard zur Verfügung stand, mußten alle Messungen mit dem internen Frequenzstandard des Referenzoszillators durchgeführt werden.

Aufgrund der in Abschnitt 4.2.1 dargelegten Vorteile wurden wie auch in allen vorangegangenen Untersuchungen [9–11, 8, 12] sämtliche Spektren in $2f$-Demodulation aufgezeichnet. Anders als die Schwebungen des Untergrunds selbst läßt sich jedoch mitunter der Einfluß dieser Schwebungen auf die Symmetrie der Linienform weniger gut unterdrücken. Besonders kritisch ist in diesem Zusammenhang die Phasendifferenz zwischen dem modulierten Signal und dem Bezugssignal am phasenempfindlichen Detektor. Ein nicht unbedingt typisches, dafür aber instruktives Beispiel hierfür findet sich in Abbildung 4.6.

Grundsätzlich wird die Reproduzierbarkeit einer Linienposition, einer dem Spektrum entnommenen Übergangsfrequenz von zwei Beiträgen bestimmt, einem Beitrag durch das Rauschen und gegebenenfalls einem Beitrag durch die eben diskutierte leichte Asymmetrie der Linienform. Wohingegen der letztgenannte Beitrag nur schwierig zu quantifizieren ist, ist für den erstgenannten eine einfache Abschätzung möglich: Bezeichnet man die Intensität des Signals mit S und diejenige des Rauschens mit N, so gilt mit einer Linienbreite W und einer Anzahl n_W von

Datenpunkten pro Linie nach BRAULT [17] für den Beitrag $\delta\nu_R$ des Rauschens näherungsweise:

$$\frac{\delta\nu_R}{W} \approx \frac{1}{\sqrt{n_W}} \frac{S}{N} . \tag{4.9}$$

Mithin wird man bei der gezielten Aufnahme eines einzelnen Rotationsübergangs durch eine hohe Dichte von Datenpunkten sowie durch eine hohe Integrationszeit am phasenempfindlichen Verstärker und durch Mitteln mehrerer Messungen, was beides das Verhältnis von Signal zu Rauschen erhöht, potentiell eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit erzielen können als das aus zeitlichen Gründen bei der Aufnahme eines Übersichtspektrums möglich ist. Da es aber entsprechend den in Kapitel 1 dargelegten Zielsetzungen bei den Untersuchungen der Rotationsspektren der kovalenten Fulminate BrCNO, ClCNO und NCCNO und des Heterokumulens OC_5S weniger auf eine möglichst genaue Charakterisierung bestimmter, ausgewählter Übergänge ankam, sondern vielmehr eine möglichst umfassende Charakterisierung des gesamten Spektrums im Vordergrund stand, wurden fast ausschließlich Übersichtsspektren aufgezeichnet und ausgewertet. Die einzige Ausnahme, die gezielte Aufnahme von einigen Rotationsübergängen von BrCNO, soll später in Kapitel 6 behandelt werden.

Nahezu alle Übersichtsspektren wurden in Portionen von 500 MHz oder 1 GHz gemessen. Für sämtliche auf der Grundfrequenz der Spektrometer AM-MSP 1 bis AM-MSP 3 zwischen 52 und 179 GHz aufgezeichneten Spektren wurde hierbei eine Schrittweite von 25 kHz eingestellt, für alle mit dem Frequenzvervielfacher auf der zweiten Harmonischen des Spektrometers AM-MSP 2 oberhalb von 179 GHz aufgezeichneten Spektren eine Schrittweite von $2 \cdot 25$ kHz, womit nach den in Abschnitt 4.1.3 angestellten Betrachtungen über Linienbreiten und Linienprofile in jedem Fall deutlich mehr als zehn Datenpunkte pro Linie zur Verfügung stehen sollten. Für die Integrationszeit am phasenempfindlichen Verstärker wurden durchweg 100 ms gewählt, woraus sich ein mittlerer Zeitbedarf von etwa 190 ms für die Aufnahme eines Datenpunktes ergab. Im kontinuierlichen Betrieb lag die Aufzeichnungsgeschwindigkeit damit bei etwas unter 500 MHz pro Stunde. Bereits mit diesen Einstellungen sollte sich erfahrungsgemäß mit geeigneten Modulationsparametern für nicht zu schwache Linien eine Reproduzierbarkeit von 10 kHz oder besser erzielen lassen [10, 8]. Anders als Schrittweite und Integrationszeit mußten diese Modulationsparameter je nach Frequenzbereich, untersuchtem Molekül und eingestelltem Druck variiert werden.

Zu Beginn der rotationsspektroskopischen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in März und April 1997 in Zusammenarbeit mit C. W. GILLIES und J. Z. GILLIES mit dem AM-MSP 3 das Rotationsspektrum von BrCNO bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar zwischen 117 und 148 GHz und zwischen 160 und 179 GHz aufgezeichnet. Als Detektor wurde die entsprechende SCHOTTKY-Punktkontaktdiode verwendet, und um das Diodenrauschen weitgehend zu unterdrücken, wurde eine Modulationsfrequenz von 100 kHz gewählt. Für den Modulationshub wurde ein optimaler Wert von 250 kHz gefunden. Nachdem das AM-MSP 1 ausgeliefert worden war, wurde direkt anschließend in April und Mai 1997 das Rotationsspektrum von BrCNO zwischen 52 und 79 GHz aufgezeichnet. Die Modulationsfrequenz von 100 kHz wurde beibehalten, der Modulationshub wurde zunächst versuchsweise erniedrigt, um der geringeren DOPPLER-Verbreiterung Rechnung zu tragen. Auch hier machte sich eine erhebliche Modulationsverbreiterung der Linienform jedoch erst bei Modulationshüben von mehr als 250 kHz bemerkbar, was darauf hindeutet, daß das Linienprofil eher von der Druck-Verbreiterung als von der DOPPLER-Verbreiterung bestimmt war. Die aus beiden Meßreihen resultierenden Daten finden sich auf der beigefügten *Compact Disc* im Verzeichnis BrCNO.c01. Eine Zusammenfassung aller Angaben kann Tabelle 4.3 entnommen werden.

Tabelle 4.3 Parameter aller Meßkampagnen zu den Rotationsspektren kovalenter Fulminate.

Verzeichnis	Datum	Frequenz	ν_{mod}	$\Delta\nu$	Detektor	Verstärker	$\delta\nu$
BrCNO.c01	03.97-	117-148 GHz	100 kHz	250 kHz	Schottky	aus	10 kHz
		160-179 GHz	100 kHz	250 kHz	Schottky	aus	10 kHz
	04.97-	52- 79 GHz	100 kHz	250 kHz	Schottky	aus	10 kHz
BrCNO.c03	10.97-	79-117 GHz	10 kHz	250 kHz	Schottky	aus	10 kHz
BrCNO.c04	01.98	210-230 GHz	10 kHz	400 kHz	InSb	ein	10 kHz
ClCNO.c01	07.97	77- 84 GHz	100 kHz	250 kHz	Schottky	aus	10 kHz
		84-119 GHz	10 kHz	250 kHz	Schottky	aus	10 kHz
ClCNO.c02	01.98	210-230 GHz	10 kHz	400 kHz	InSb	ein	10 kHz
ClCNO.c03	04.98	52- 62 GHz	20 kHz	150 kHz	Schottky	aus	10 kHz
ClCNO.c04	04.98	52- 77 GHz	50 kHz	250 kHz	Schottky	aus	10 kHz
ClCNO.c05	01.98	159-164 GHz	10 kHz	250 kHz	InSb	aus	10 kHz
ClCNO.c06	06.98	164-179 GHz	100 kHz	250 kHz	Schottky*	aus	20 kHz
NCCNO.c01	08.97-	77-119 GHz	10 kHz	250 kHz	Schottky	aus	10 kHz
NCCNO.c02	01.98	210-230 GHz	10 kHz	300 kHz	InSb	ein	10 kHz
NCCNO.c03	04.98	52- 77 GHz	50 kHz	250 kHz	Schottky	aus	10 kHz
NCCNO.c05	07.98	159-179 GHz	100 kHz	250 kHz	Schottky*	aus	20 kHz

* Bei den Messungen mit dem AM-MSP 3 in Juni und Juli 1998 mußte eine unzureichend adaptierte Kupferhorn-Antenne verwendet werden.

Anders als oberhalb von 100 GHz traten mit dem verwendeten Aufbau unterhalb von 60 GHz trotz $2f$-Demodulation im Spektrum mitunter doch recht massive Schwebungen des Untergrunds auf. Diese ließen sich jedoch beträchtlich verringern, als um beide Kupferhorn-Antennen Blenden aus absorbierendem Schaumstoff angebracht wurden. Ein ebener Hintergrund konnte allerdings auch hierdurch nicht erzielt werden. Zur Illustration sei auf Abbildung 4.7 verwiesen.

Im Sommer und Herbst 1997 folgten dann eine Reihe von Messungen mit dem AM-MSP 2. Zuerst wurde im Juli das Rotationsspektrum von ClCNO zwischen 77 und 119 GHz aufgezeichnet. Zunächst wurde wieder mit einer Modulationsfrequenz von 100 kHz und einem Modulationshub von 250 kHz gearbeitet. Trotz eines fast ebenen, schwebungsfreien Untergrunds traten jedoch wie in Abbildung 4.8 gezeigt bei sehr intensitätsstarken Übergängen deutlich asymmetrische Linienformen auf, die sich auch durch Verändern der initialen Phasenverschiebung nicht verbessern ließen. Eher zufällig stellte sich dann heraus, daß dieses Problem durch eine deutlich geringere Modulationsfrequenz vollständig behoben werden kann. Trotz eines bei gleichbleibender Signalintensität um 50 bis 100 % stärkeren Rauschens wurde daher oberhalb von 84 kHz eine Modulationsfrequenz von 10 kHz eingestellt und auch für die in August und September bzw. in Oktober und November folgenden Aufnahmen der Rotationsspektren von NCCNO und BrCNO in diesem Frequenzbereich beibehalten. Da entsprechende, wenn auch schwächere Asymmetrien bereits im Rotationsspektrum von BrCNO unterhalb von 55 GHz festgestellt wurden, scheint es generell so zu sein, daß hohe Modulationsfrequenzen bei intensitätsstarken Übergängen im längerwelligen Bereich zu zunehmend asymmetrischeren Linienformen führen. Die Ursachen hierfür liegen vermutlich in den Spezifikationen der im Detektortrakt des Spektrometers verwendeten Bauteile verborgen, möglicherweise in der Schottky-Punktkontaktdiode selbst.

Im Januar 1998 wurden dann einige Messungen mit dem AM-MSP 2 und dem Frequenzvervielfa-

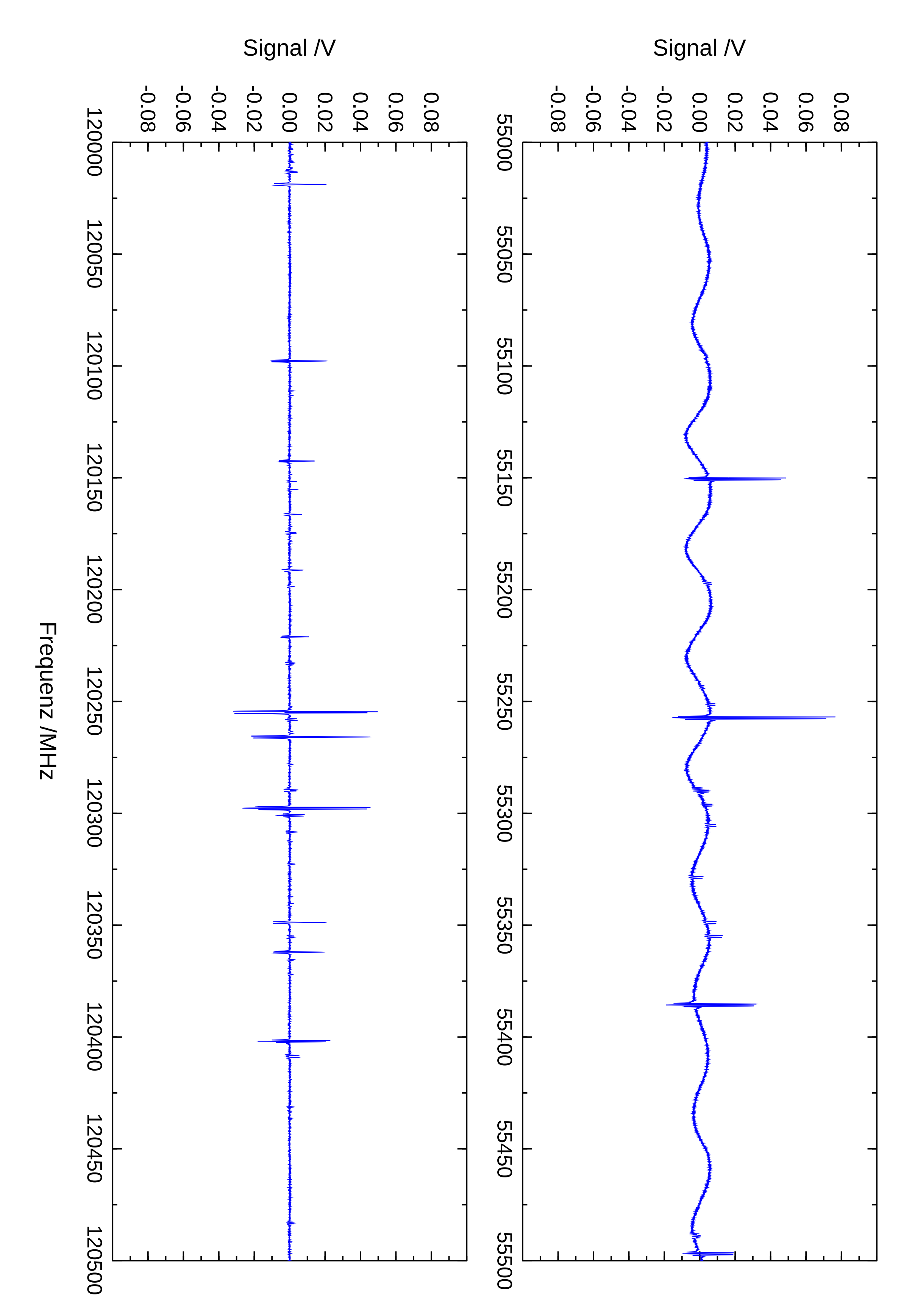

Abbildung 4.7 Schwebungen des Untergrunds um 55 GHz und um 120 GHz, illustriert am Beispiel des Übersichtsspektrums von BrCNO. Ist der Untergrund um 120 GHz fast eben, so sind um 55 GHz trotz Absorbermaterial noch deutliche Schwebungen zu erkennen.

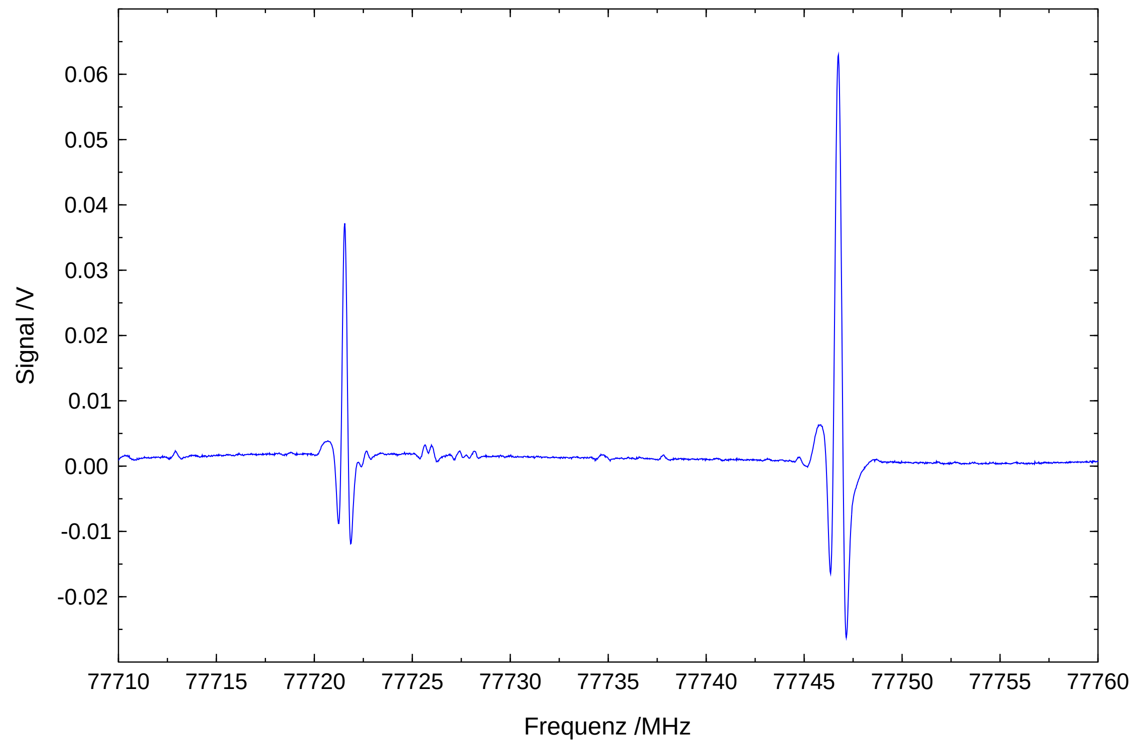

Abbildung 4.8 Modulationsbedingt asymmetrische Linienformen im Übersichtsspektrum von ClCNO. Diese bei niedrigen Frequenzen an intensitätsstarken Übergängen auftretenden Asymmetrien lassen sich beheben, wenn die Modulationsfrequenz auf deutlich weniger als 100 kHz verringert wird.

cher durchgeführt. Gemessen wurde jeweils auf der zweiten Harmonischen von Grundfrequenzen zwischen 105 und 115 GHz, also bei Frequenzen zwischen 210 und 230 GHz. Da für diesen Frequenzbereich keine geeignete Schottky-Punktkontaktdiode zur Verfügung stand, wurde für alle Messungen das InSb-Bolometer verwendet. Die Modulationsfrequenz blieb daher auf 10 kHz beschränkt. Im Fall von BrCNO und ClCNO wurde ein Modulationshub von $2 \cdot 200$ kHz gewählt, im Fall von NCCNO ein etwas kleinerer Modulationshub von $2 \cdot 150$ kHz. Um eine optimale Strahlführung und damit Signalintensität zu gewährleisten, wurde sowohl nach dem Vervielfacher als auch vor dem Detektor eine Teflon-Linse postiert. Andererseits führte das wie Abbildung 4.9 zu entnehmen selbst in diesem Frequenzbereich noch zu merklichen Schwebungen des Untergrunds. Insbesondere die Sammellinse vor dem Detektor mit einer Brennweite von 150 mm mußte hierbei je nach Frequenz häufiger nachjustiert werden. Noch sehr viel kritischer waren allerdings die Parameter des Vervielfachers: Wurden E-H-Abstimmer und Backshort-Schieber für eine Grundfrequenz optimiert, so fiel die Leistung mitunter bereits bei einer Änderung der Frequenz um 300 MHz auf etwa -7 dB ab, so daß mit einer Einstellung lediglich Intervalle von 500 MHz aufgezeichnet werden konnten.

Nachdem von AMC die im Controller des AM-MSP 1 abgespeicherte Frequenz-Spannungs-Kurve den durch Alterung des Oszillators geänderten Verhältnissen angepaßt worden war, konnte im April 1998 das Rotationsspektrum von NCCNO auch zwischen 52 und 77 GHz aufgezeichnet werden. Der Modulationshub von 250 kHz wurde beibehalten, als Modulationsfrequenz wurden diesmal 50 kHz gewählt. In Anbetracht der doch schon vergleichsweise intensitätsschwachen Übergänge war dieser Wert niedrig genug, um jegliche modulationsbedingte Asymmetrie der

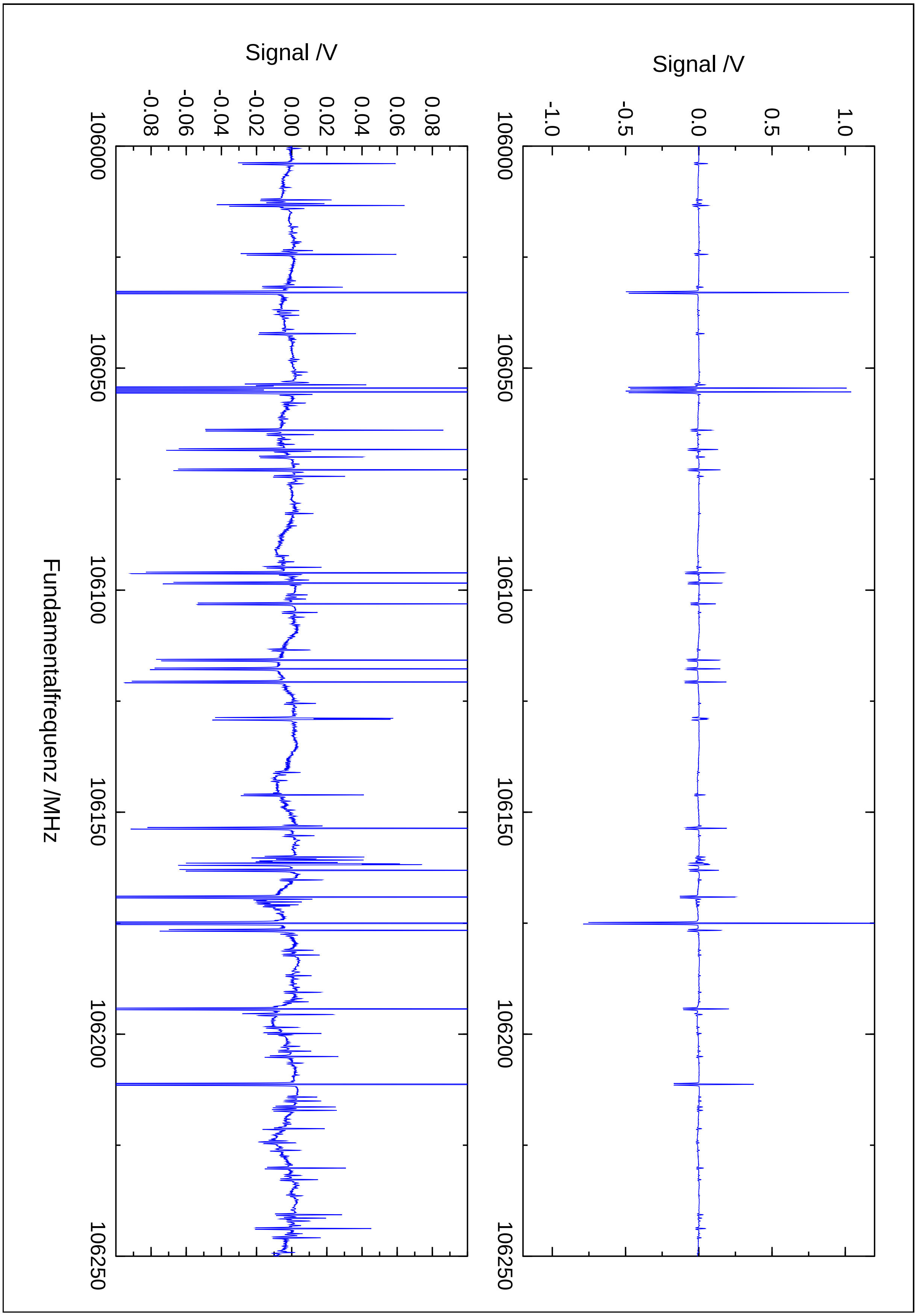

Abbildung 4.9 Schwebungen des Untergrunds im Vervielfacherbetrieb, hervorgerufen durch die Teflon-Linsen. Gezeigt ist in zwei verschiedenen Skalierungen ein Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum von NCCNO, das mit dem als Verdoppler optimierten Vervielfacher aufgezeichnet wurde.

Linienform auch bei den niedrigsten Frequenzen auszuschließen, andererseits aber doch hoch genug, um das Diodenrauschen weitgehend zu unterdrücken. Diese Einstellungen wurden auch für die Aufnahme des Rotationsspektrums von ClCNO zwischen 52 und 77 GHz verwendet; aufgrund vieler gerade noch nicht aufgelöster Kernquadrupolaufspaltungen wurde das Rotationsspektrum zwischen 52 und 62 GHz zusätzlich auch mit einem Modulationshub von 150 kHz aufgenommen. In Abbildung 4.10 sind zwei einander entsprechende Ausschnitte aus beiden Spektren gegenübergestellt. Anzumerken ist an dieser Stelle noch, daß in den aufgezeichneten Spektren häufiger auch Übergänge mit inverser Linienform beobachtet werden konnten. Bei einer näheren Analyse zeigte sich, daß diese offenbar der zweiten Harmonischen zuzuordnen sind, wobei die inverse Linienform durch eine andere Phasendifferenz der zweiten Harmonischen zustande kommt.

Bereits unmittelbar anschließend an die Messungen mit dem Frequenzvervielfacher wurde Ende Januar 1998 auch versucht, mit dem AM-MSP 3 das Rotationsspektrum von ClCNO oberhalb von 159 GHz aufzuzeichnen. Da die passende Kupferhorn-Antenne für das entsprechende Detektormodul jedoch bei der Überprüfung des Spektrometers durch AMC in Chemnitz verlorengegangen war und bis dahin kein Ersatz beschafft werden konnte, wurde hierzu trotz der erheblich stärkeren Schwebungen des Untergrunds wieder das InSb-Bolometer verwendet. Nach der Aufnahme von etwas mehr als 5 GHz trat jedoch ein schwerwiegender Defekt am Controller auf, der erst zum Juni 1998 behoben werden konnte. Da jedoch just zu diesem Zeitpunkt ein Defekt am Vorverstärker des InSb-Bolometers auftrat und weiterhin keine passende Kupferhorn-Antenne für das Detektormodul des AM-MSP 3 zur Verfügung stand, mußte stattdessen die Kupferhorn-Antenne vom Detektormodul des AM-MSP 2 verwendet werden. Um den damit verbundenen Intensitätsverlust zumindest teilweise auszugleichen, wurde auch hier eine Teflon-Linse mit einer Brennweite von 150 mm vor dem Detektor postiert. Das allerdings führte wiederum wie beim InSb-Bolometer zu merklichen Schwebungen des Untergrunds. Zusätzlich trat jetzt wie in Abbildung 4.12 gezeigt bei großen Signalamplituden ein anomales Rauschen auf, so daß die Reproduzierbarkeit der Linienpositionen in diesem Spektrum bestenfalls noch mit 20 kHz angesetzt werden kann. Unter den gleichen, keineswegs optimalen Bedingungen mußte dann auch im Juli das Rotationsspektrum von NCCNO zwischen 159 und 179 GHz aufgezeichnet werden.

Für alle in Zusammenhang mit der Suche nach Rotationsübergängen von OC_5S ebenfalls bei Drücken um $1 \cdot 10^{-2}$ mbar mit dem AM-MSP 1 und der zugehörigen Schotty-Punktkontaktdiode aufgezeichneten Spektren wurde zunächst eine Modulationsfrequenz von 10 kHz gewählt, um jegliche Artefakte mit Sicherheit ausschließen zu können. Der Modulationshub wurde anhand eines Rotationsübergangs von OC_3S auf 150 kHz eingestellt, also deutlich weniger als bei den kovalenten Fulminaten. Im wesentlichen läßt sich das wohl auf eine geringere Druck-Verbreiterung zurückführen. Da die Suche nach Rotationsübergängen von OC_5S jedoch vollkommen erfolglos verlief, worauf in Kapitel 11 noch näher einzugehen sein wird, wurden diese initialen Modulationsparameter auch nicht mehr weiter optimiert.

Zusätzlich zu dem oben als Reproduzierbarkeit diskutierten statistischen Fehler ist jede Linienposition noch mit einem systematischen Fehler behaftet. Auch für den systematischen Fehler sind im wesentlichen wieder zwei Beiträge zu berücksichtigen, ein frequenzunabhängiger Beitrag durch die Trägheit des Detektortrakts, durch den eine Linienposition im Übergangsspektrum tendenziell zu höheren Frequenzen verschoben wird, und ein linear von der Frequenz abhängiger Beitrag durch den Fehler des Frequenzstandards. Der erste Beitrag hängt sehr stark davon ab, wie schnell die Frequenz des Oszillators erhöht wird: Wurde bei einer Meßzeit von insgesamt nur

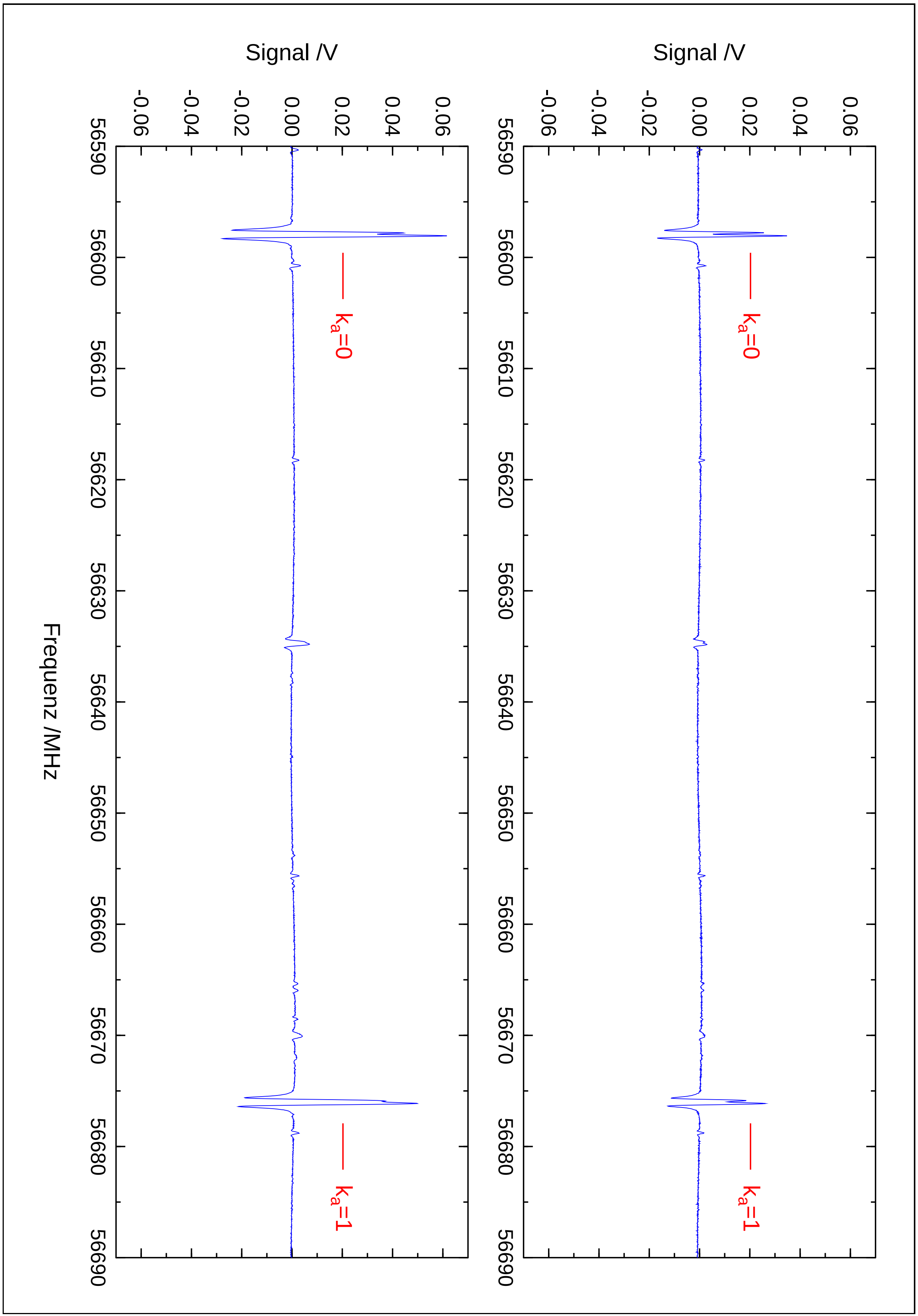

Abbildung 4.10 Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.6 GHz. Das untere Spektrum wurde mit einem Modulationshub von 250 kHz aufgezeichnet, das obere mit einem Modulationshub von 150 kHz, wodurch die Kernquadrupolaufspaltung sehr viel deutlicher hervortritt.

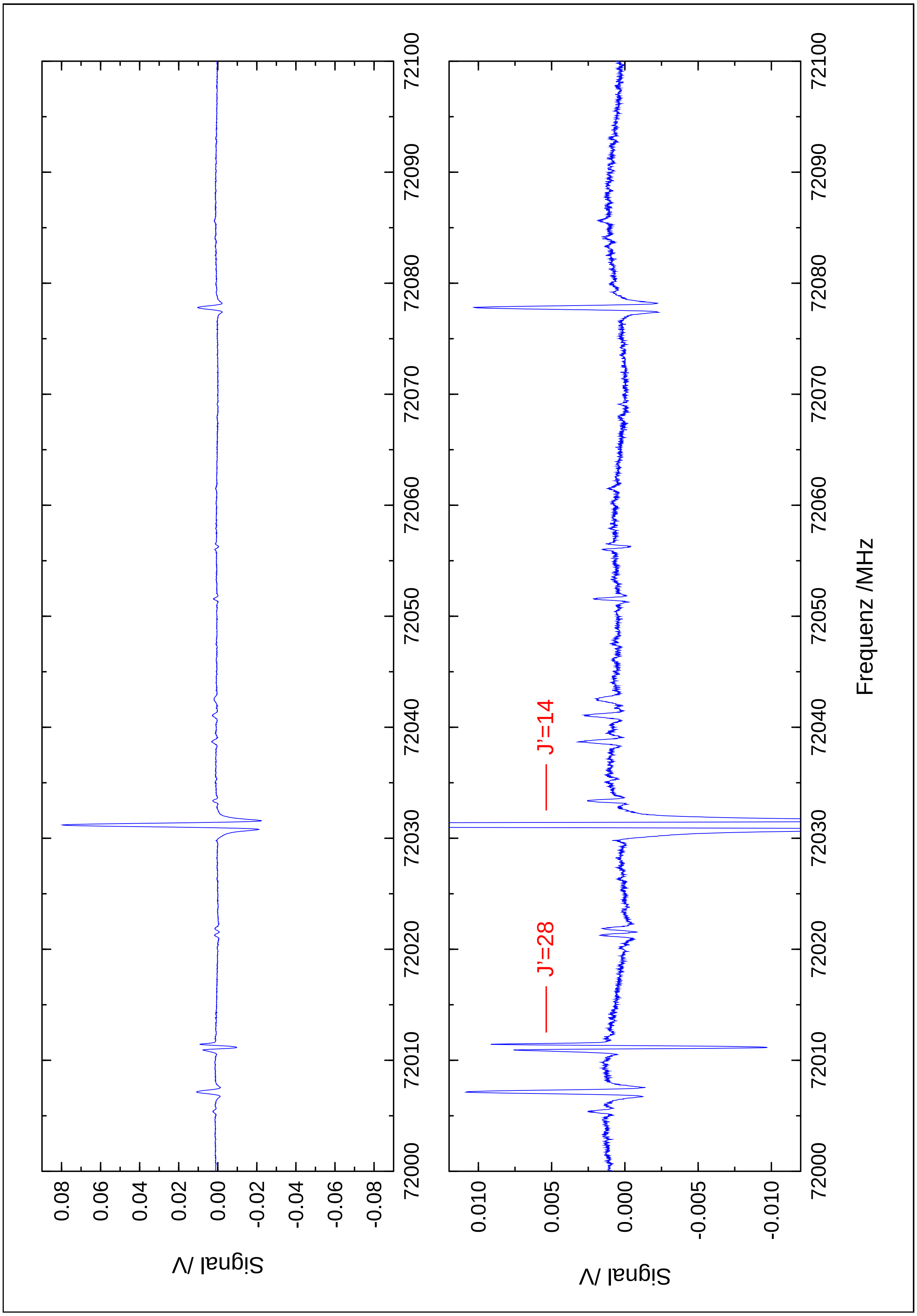

Abbildung 4.11 Übersichtsspektrum von ClCNO um 72.0 GHz. Die Linie bei 72 032 MHz entspricht einem a-Typ-Rotationsübergang $J = 14 \leftarrow 13$, die inverse Linie bei 72 011 MHz dem analogen a-Typ-Rotationsübergang $J = 28 \leftarrow 27$ auf der zweiten Harmonischen.

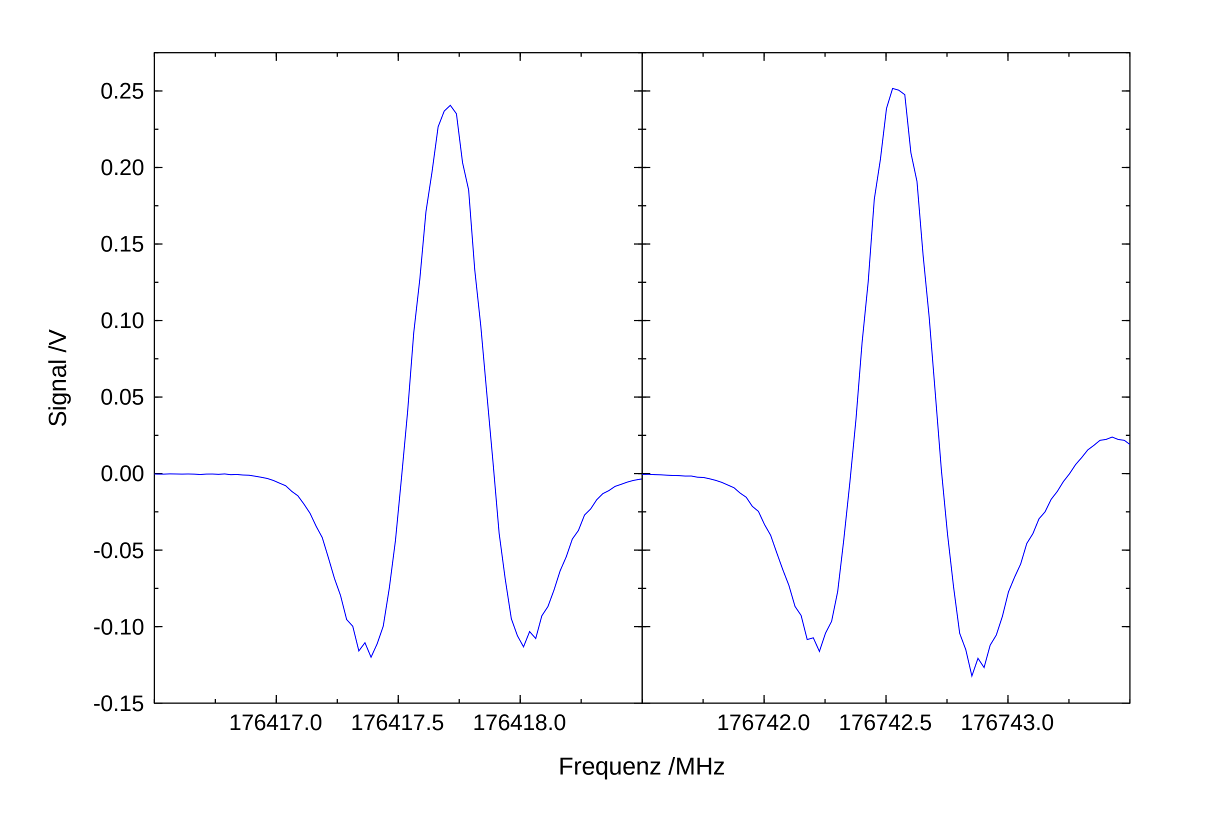

Abbildung 4.12 Anomales Rauschen bei großen Signalamplituden bei den Messungen mit einer unzureichend adaptierten Kupferhorn-Antenne, gezeigt am Beispiel von NCCNO.

100 ms pro Datenpunkt noch ein Versatz von mehr als +10 kHz gefunden [10], so kann der Versatz bei einer Meßzeit von knapp 200 ms pro Datenpunkt nahezu vernachlässigt werden [8]. Für den relativen Fehler des internen Frequenzstandards wurde in Kapitel 4.2.1 ein Maximalwert von $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ abgeschätzt. Bei der höchsten hier untersuchten Frequenzen von 230 GHz ergibt sich daraus ein maximaler Fehler von immerhin schon ±50 kHz, der keinesfalls mehr vernachlässigt werden kann.

Um den systematischen Fehler zu quantifizieren, wurden parallel zu den beschriebenen Messungen immer auch einzelne Rotationsübergänge von Carbonylsulfid OCS im gleichen Frequenzbereich aufgezeichnet, deren Linienpositionen aus der Literatur [18] sehr genau bekannt sind. Konkret wurde dabei in der bereits zuvor beschriebenen Weise [10] so vorgegangen, daß jeder Rotationsübergang geeigneter Intensität einerseits bei reduzierter Aufnahmegeschwindigkeit sowohl mit aufsteigender als auch mit absteigender Frequenz aufgezeichnet wurde und andererseits nur mit aufsteigender Frequenz unter genau denselben Bedingungen wie die Übersichtspektren.

4.2.3 Aufarbeitung der Spektren

Nach der Aufzeichnung wurden alle in den Unterverzeichnissen rls im ASCII-Format abgelegten Übersichtsspektren in Portionen zu 100 MHz zerlegt, die Frequenzen in den mit dem Verdoppler aufgezeichneten Übersichtsspektren zusätzlich mit einem Faktor zwei multipliziert. Mit Ausnahme der mit niedrigem Modulationshub aufgezeichneten Spektren im Verzeichnis ClCNO.c03 wurden die so erhaltenen Spektren dann in das Programm Bigdata von PREUSSER eingelesen und

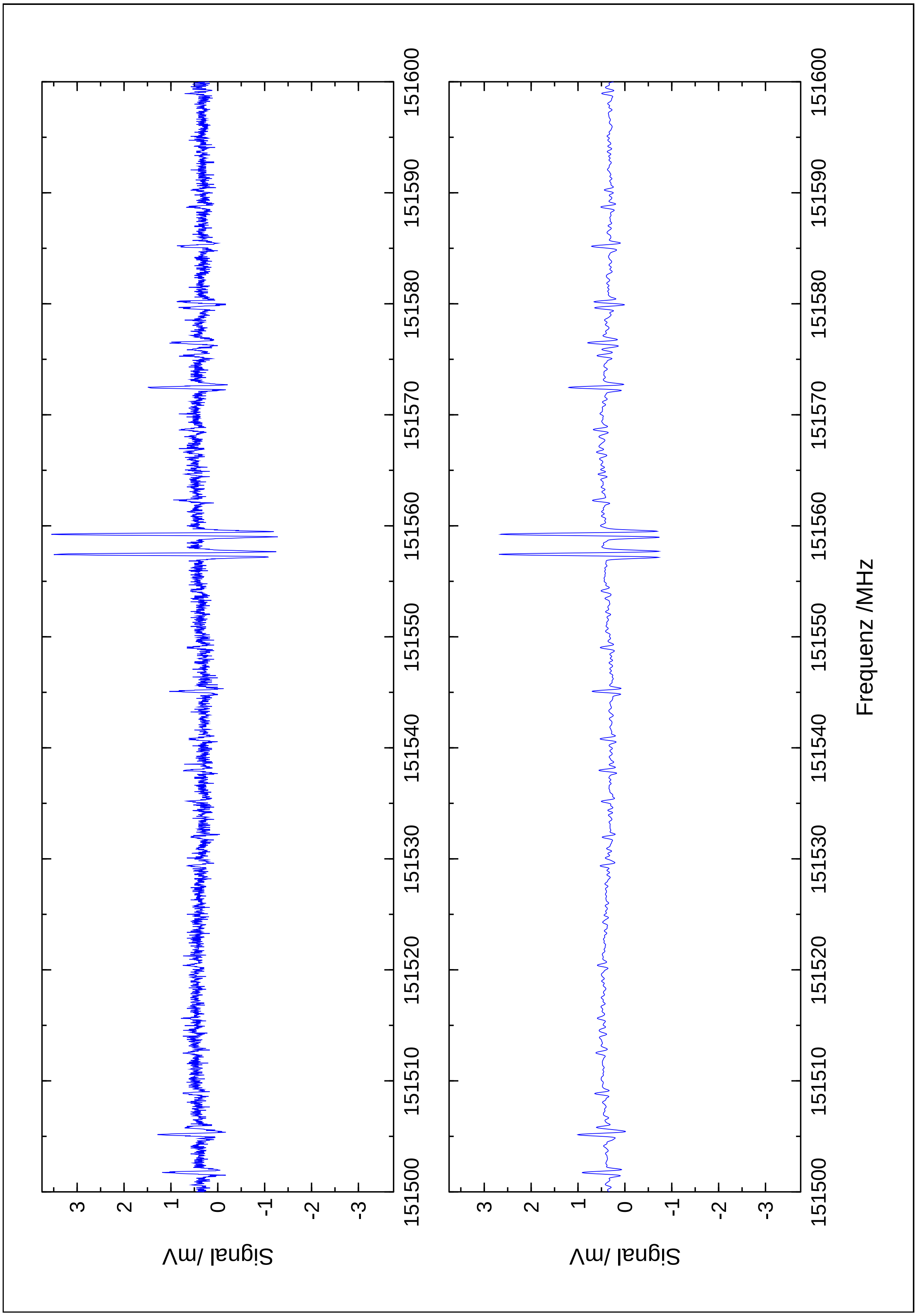

Abbildung 4.13 Glättung eines Übersichtsspektrums nach Savitzky und Golay [19] mit einem Fenster von elf Datenpunkten, demonstriert anhand eines der ersten mit dem AM-MSP 3 aufgezeichneten Spektren von OC_3S [10].

Tabelle 4.4 Linienpositionen der gemessenen Rotationsübergänge von OCS.

ν_{lit} /MHz	$\nu_{\text{r,u}}$ /MHz	$\nu_{\text{r,d}}$ /MHz	$\nu_{\text{r,a}}$ /MHz	ν_{o} /MHz
83 057.978 (10)	83 057.9732	83 057.9729	83 057.97305	83 057.9744
84 067.083 (10)*	84 067.0945	84 067.0940	84 067.09425	84 067.0945
84 865.1650 (42)	84 865.1487	84 865.1484	84 865.14855	84 865.1499
84 885.1918 (48)	84 885.1758	84 885.1756	84 885.1757	84 885.1774
85 242.7869 (47)	85 242.7754	85 242.7751	85 242.77525	85 242.7767
85 331.8395 (47)	85 331.8382	85 331.8379	85 331.83805	85 331.8402
85 401.1668 (48)	85 401.1632	85 401.1629	85 401.16305	85 401.1646
94 922.808 (11)	94 922.7972	94 922.7969	94 922.79705	94 922.7996
95 039.509 (10)	95 039.5021	95 039.5018	95 039.50195	95 039.5034
95 136.600 (10)	95 136.5912	95 136.5910	95 136.5911	95 136.5931
96 076.056 (11)*	96 076.0463	96 076.0461	96 076.0462	96 076.0491
96 988.1365 (46)	96 988.1180	96 988.1178	96 988.1179	96 988.1196
97 011.0094 (53)	97 010.9950	97 010.9947	97 010.99485	97 010.9963
97 419.6939 (52)	97 419.6883	97 419.6881	97 419.6882	97 419.6909
97 521.4663 (52)	97 521.4609	97 521.4608	97 521.46085	97 521.4625
97 600.8069 (53)	97 600.8053	97 600.8050	97 600.80515	97 600.8064
97 637.9282 (53)	97 637.8956	97 637.8954	97 637.8955	97 637.8994
97 638.3827 (53)	97 638.3895	97 638.3891	97 638.3893	97 638.3885
106 787.398 (12)	106 787.3875	106 787.3874	106 787.38745	106 787.3886
106 918.676 (11)	106 918.6660	106 918.6657	106 918.66585	106 918.6677
107 027.901 (11)	107 027.8930	107 027.8928	107 027.8929	107 027.8940
108 084.786 (12)	108 084.7721	108 084.7719	108 084.7720	108 084.7736
109 110.8587 (50)	109 110.8372	109 110.8369	109 110.83705	109 110.8387
109 136.5715 (57)	109 136.5542	109 136.5539	109 136.55405	109 136.5560
109 596.3473 (56)	109 596.3375	109 596.3373	109 596.3374	109 596.3395
109 710.8387 (56)	109 710.8300	109 710.8297	109 710.82985	109 710.8319
109 800.2366 (58)	109 800.2344	109 800.2341	109 800.23425	109 800.2354
109 841.7066 (57)	109 841.6817	109 841.6813	109 841.6815	109 841.6840
109 842.3577 (57)	109 842.3465	109 842.3464	109 842.34645	109 842.3474
114 092.616 (13)	114 092.6103	114 092.6100	114 092.61015	114 092.6116
118 651.721 (13)	118 651.7112	118 651.7109	118 651.71105	118 651.7124
118 797.571 (12)	118 797.5636	118 797.5635	118 797.56355	118 797.5653
118 918.929 (12)	118 918.9254	118 918.9250	118 918.9252	118 918.9269

* Übergänge von $OC^{33}S$, die durch nicht aufgelöste Kernquadrupolaufspaltung eine stark asymmetrische Linienform zeigten, wurden nicht für die Kalibration verwendet.

mit dem von SAVITZKY und GOLAY vorgeschlagenen Algorithmus [19] geglättet. Im allgemeinen wurde hierfür ein Fenster von elf Datenpunkten gewählt, bei allen mit dem Verdoppler aufgezeichneten Spektren hingegen nur eines von neun Datenpunkten, im Fall von NCCNO sogar nur von sieben Datenpunkten, um der doppelt so großen Schrittweite Rechnung zu tragen. Durch die Glättung wird das Rauschen im Spektrum größtenteils eliminiert, wodurch wie Abbildung 4.13 zu entnehmen insbesondere intensitätsschwache Übergänge sehr viel deutlicher zum Vorschein treten. Nicht verbessert wird hingegen die Reproduzierbarkeit einer Linienposition! Bestimmt wurden die Linienpositionen mittels der ebenfalls in Bigdata integrierten *Peakfinder*-Routine, wobei die Parameter für das automatischen Erkennen eines Übergangs je nach Frequenzbereich

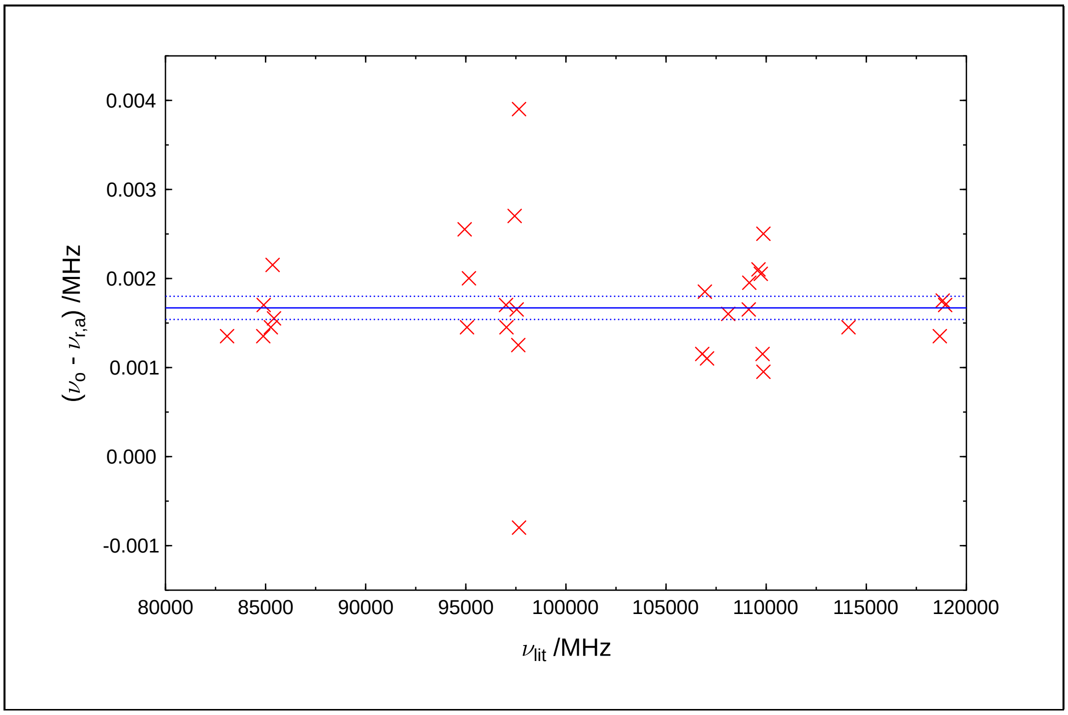

Abbildung 4.14 Versatz im Übersichtsspektrum. Aufgetragen ist die Differenz der unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienpositionen ν_o und der gemittelten, versatzfreien Linienpositionen $\nu_{r,a}$. Die durchgezogene blaue Linie bezeichnet den gefundenen Mittelwert, die gestrichelten blauen Linien seinen Vertrauensbereich (1σ).

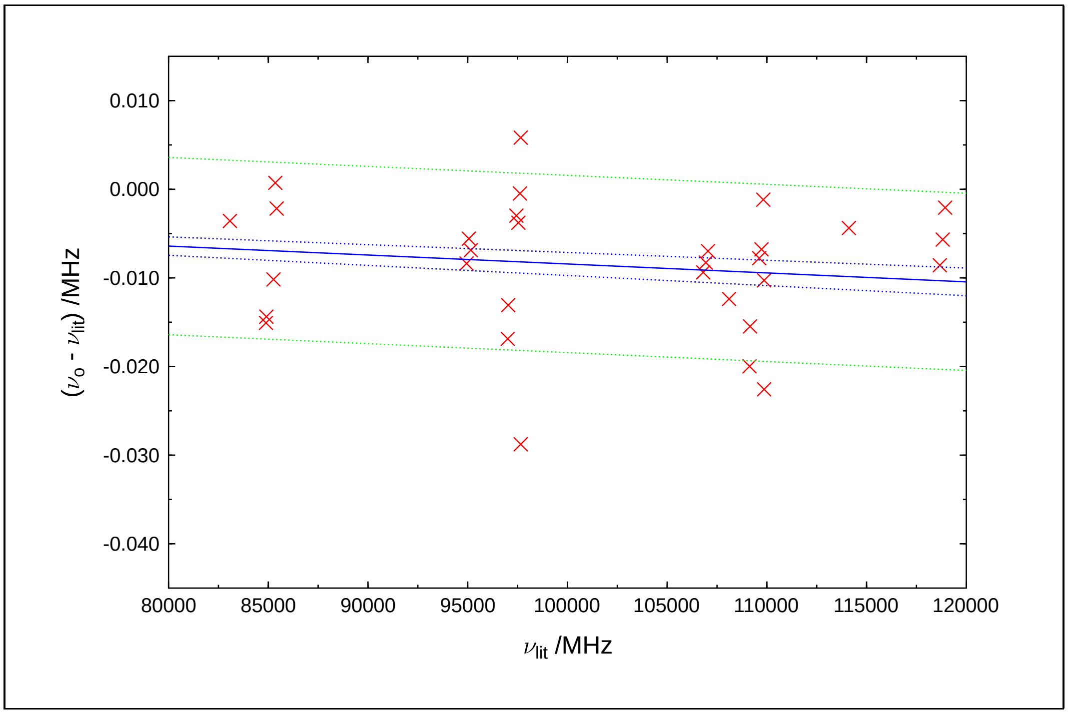

Abbildung 4.15 Systematischer Fehler im Übersichtsspektrum. Gezeigt ist die Differenz der unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienpositionen ν_o und der Literaturwerte ν_{lit}. Die durchgezogene blaue Linie gibt die bei festgehaltenem Versatz bestimmte Kalibrationsfunktion an, die gestrichelten blauen Linien ihren Vertrauensbereich (1σ). Die gestrichelten grünen Linien erfassen einen statistischen Fehler von 10 kHz.

Tabelle 4.5 Zusammenstellung aller Kalibrationsfunktionen.

Verzeichnis	Datum	Frequenz	$\delta\nu_{\mathrm{syst}}$
BrCNO.c01	03.97-	117-148 GHz 160-179 GHz	1.96 (81) kHz – 0.768 (66) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
	04.97-	52- 79 GHz	
BrCNO.c03	10.97-	79-117 GHz	1.67 (13) kHz – 1.01 (13) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
BrCNO.c04	01.98	210-230 GHz	3.78 (10) kHz – 0.533 (27) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
ClCNO.c01	07.97	77-119 GHz	1.56 (20) kHz – 1.05 (11) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
ClCNO.c02	01.98	210-230 GHz	3.78 (10) kHz – 0.533 (27) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
ClCNO.c04	04.98	52- 77 GHz	1.812 (74) kHz – 1.19 (14) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
ClCNO.c05	01.98	159-164 GHz	2.31 (91) kHz – 0.62 (37) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
ClCNO.c06	06.98	164-179 GHz	2.31 (91) kHz – 0.62 (37) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
NCCNO.c01	08.97-	77-119 GHz	1.801 (63) kHz – 1.17 (15) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
NCCNO.c02	01.98	210-230 GHz	3.78 (10) kHz – 0.533 (27) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
NCCNO.c03	04.98	52- 77 GHz	1.812 (74) kHz – 1.19 (14) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$
NCCNO.c05	07.98	159-179 GHz	2.31 (91) kHz – 0.62 (37) $\cdot 10^{-7} \cdot \nu$

mitunter stark variiert werden mußten. Alle geglätteten Spektren finden sich in den Unterverzeichnissen xy, die Linienpositionen aller erkannten Übergänge in den Unterverzeichnissen pl.

In der gleichen Weise wie die Übersichtsspektren wurden auch die zur Kalibration aufgezeichneten Rotationsübergänge von OCS bearbeitet. Da ein Rotationsübergang im Verlauf einer Meßkampagne im allgemeinen mehrmals untersucht wurde, wurden die effektiven Linienpositionen für jedes der drei oben diskutierten Meßverfahren durch Mitteln bestimmt. Die weitere Vorgehensweise bei der Kalibration soll im folgenden exemplarisch anhand der im Verzeichnis BrCNO.c03 abgespeicherten Meßkampagne an BrCNO zwischen 79 und 117 GHz beschrieben werden: In Tabelle 4.4 sind für die betrachteten Rotationsübergänge die in der Literatur [18] angegebenen Linienposition ν_{lit}, die mit reduzierter Aufnahmegeschwindigkeit aufsteigend und absteigend gemessenen Linienpositionen $\nu_{\mathrm{r,u}}$ und $\nu_{\mathrm{r,d}}$ sowie die unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienposition ν_{o} gegebenübergestellt. Die mit reduzierter Aufnahmegeschwindigkeit gemessenen Linienpositionen wurden zunächst zu versatzfreien Linienpositionen $\nu_{\mathrm{r,a}}$ gemittelt. Durch Vergleich dieser Linienpositionen mit den unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienpositionen ν_{o} konnte der Versatz im Übersichtsspektrum zu 1.67 (13) kHz bestimmt werden. Eine graphische Darstellung findet sich in Abbildung 4.14. Demnach liegt der frequenzunabhängige Anteil des systematischen Fehlers nahezu eine Größenordnung unter dem statistischen Fehler. Sehr viel größer ist demgegenüber der frequenzabhängige Anteil des systematischen Fehlers: Unter Berücksichtigung des eben bestimmten Versatzes von 1.67 kHz erbringt ein Vergleich der unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienpositionen mit den Literaturwerten einen relativen Fehler von $-1.01\,(13) \cdot 10^{-7}$, was in dem fraglichen Frequenzbereich einem absoluten Fehler um -10 kHz gleichkommt. Eine entsprechende Graphik ist in Abbildung 4.15 wiedergegeben. Für den systematischen Fehler $\delta\nu_{\mathrm{syst}}$ einer Linienposition im Übersichtsspektrum folgt damit:

$$\delta\nu_{\mathrm{syst}} \;=\; 1.67\,(13)\,\mathrm{kHz} - 1.01\,(13) \cdot 10^{-7} \cdot \nu_{\mathrm{lit}}\,, \tag{4.10}$$

und anhand dieser Funktion wurden sämtliche hier gemessenen Linienpositionen von BrCNO korrigiert. Die entsprechenden Beziehungen für alle anderen Meßkampagnen an BrCNO, ClCNO und NCCNO finden sich in Tabelle 4.5. Für zeitlich unmittelbar aufeinanderfolgende Messungen wurde jeweils eine gemeinsame Kalibrationsfunktion bestimmt. Im Januar 1998 waren bei der Aufzeichnung des Rotationsspektrums von ClCNO mit dem AM-MSP 3 und dem InSb-Bolometer noch keine Rotationsübergänge von OCS aufgezeichnet worden, bevor der oben beschriebene Defekt auftrat. Daher wurde hier die Kalibrationsfunktion der im Juni im gleichen Frequenzbereich durchgeführten Meßkampagnen verwendet. Diese Vorgehensweise erscheint insofern unkritisch, als die Kalibrationsfunktion der ebenfalls im Januar mit dem InSb-Bolometer durchgeführten Meßkampagnen mit dem Verdoppler nur wenig von dieser Kalibrationsfunktion abweicht.

4.3 Das Submillimeterwellen-Spektrometer in Köln

Außer den in den kommerziellen Hochfrequenzgeneratoren von KVARZ und von AMC für den Frequenzbereich von etwa 50 bis 180 GHz eingesetzten Rückwärtswellenoszillatoren OB-70, OB-71 und OB-79 werden von ISTOK auch Rückwärtswellenoszillatoren für höhere Frequenzen hergestellt, für deren Betrieb jedoch zunehmend stärkere Magnetfelder notwendig sind. Auf der Basis dieser Oszillatoren wurde in den zurückliegenden Jahren am I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln ein leistungsfähiges Spektrometer für den Submillimeterwellen-Bereich aufgebaut [20]. Derzeit stehen dort Oszillatoren mit Ausgangsleistungen zwischen 1 und 10 mW für den gesamten Frequenzbereich von etwa 230 bis 1500 GHz entsprechend 8 bis 50 cm^{-1} zur Verfügung [21], so daß jetzt eine hinreichende Überlappung mit dem durch herkömmliche Infrarot-Spektrometer im fernen Infrarot zugänglichen Bereich gewährleistet ist [22–24]. Wurden die ersten Messungen noch mit einem freilaufenden Oszillator durchgeführt [25], so gelang bald danach auch die Stabilisierung des Oszillators gegen einen kommerziellen Hochfrequenzgenerator mit Ausgangsfrequenzen um 100 GHz [26]. Im folgenden soll das Spektrometer in seiner jetzigen Ausbaustufe kurz beschrieben und danach auf die Messungen im Verlauf der vorliegenden Arbeit eingegangen werden.

4.3.1 Technische Beschreibung des Spektrometers

Anders als die Oszillatoren für den Millimeterwellen-Bereich, die von ISTOK mit einem integrierten Permanentmagneten ausgeliefert werden, müssen die Oszillatoren für den Submillimeterwellen-Bereich mit einem externen, wassergekühlten Elektromagneten betrieben werden, da nur so die benötigten starken Magnetfelder erzeugt werden können. Besonders kritisch ist hierbei die Justage des Oszillators zwischen den beiden Polschuhen des Elektromagneten.

Die im Kölner Submillimeterwellen-Spektrometer als Referenzoszillatoren verwendeten Hochfrequenzgeneratoren der Firma KVARZ entsprechen in ihren grundlegenden Funktionen den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Hochfrequenzgeneratoren der Firma AMC, jedoch wird jetzt die zumeist im Frequenzbereich zwischen 78 und 118 GHz erzeugte Millimeterwelle nicht durch eine Absorptionszelle abgestrahlt, sondern in eine planare Schottky-Diode eingekoppelt, die sich am Ende eines Hohlleiters im Fokus eines Parabolspiegels befindet. Über diesen Parabolspiegel wird gleichzeitig ein kleiner Teil der vom hochfrequenten Oszillator über eine Kupferhorn-Antenne abgestrahlten Submillimeterwelle auf die planare Schottky-Diode geführt. Um an der Diode eine maximale Leistung zu erzielen, wird die Intensität der Millimeterwelle über einen E-H-Abstimmer, die Intensität der Submillimeterwelle über eine Teflon-Linse optimiert. Die Beschleunigungsspannung des hochfrequenten Oszillators wird nun so korrigiert, daß eine in der planaren Schottky-Diode durch Frequenzmischung erzeugte Zwischenfrequenz um 350 MHz

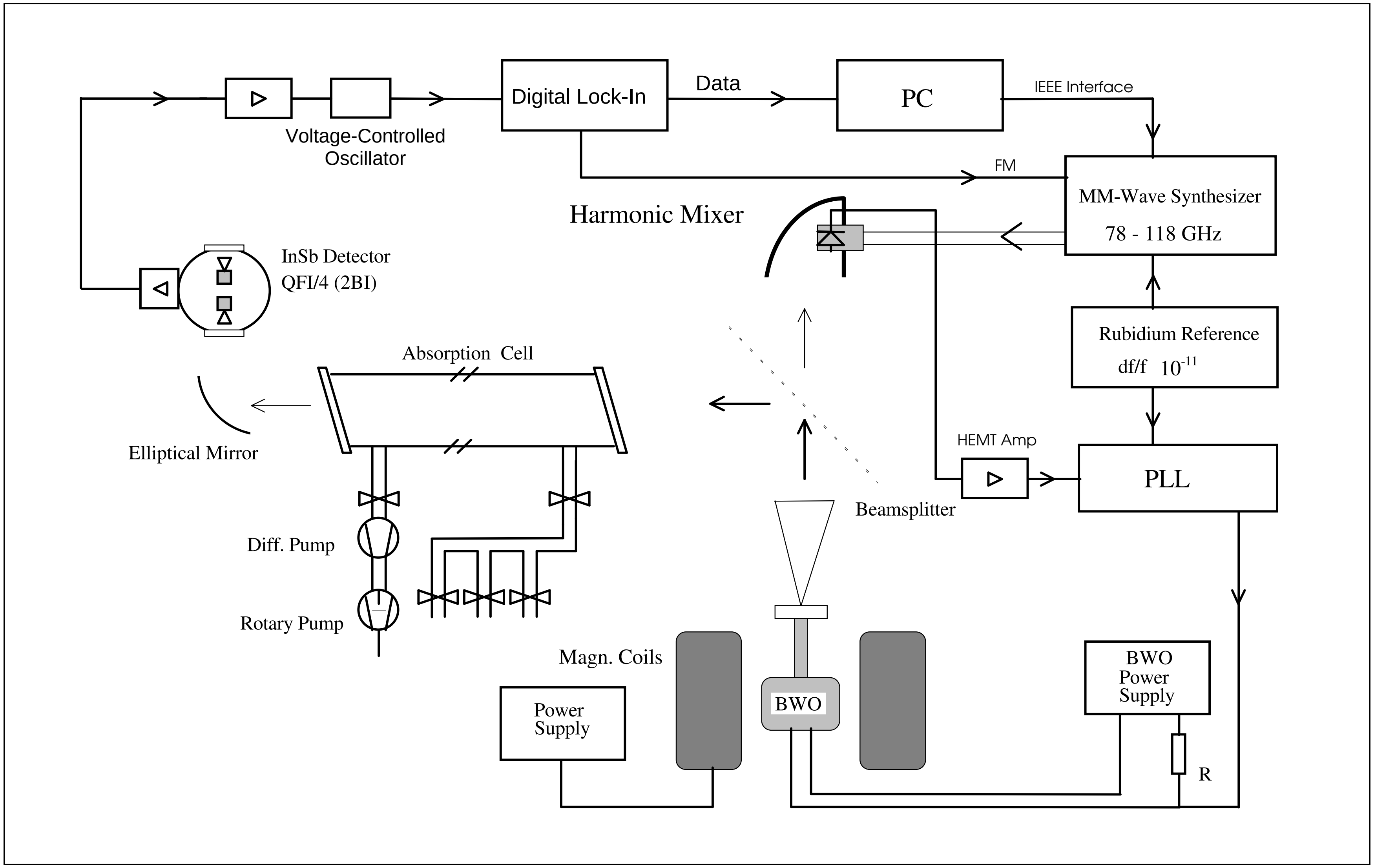

Abbildung 4.16 Blockschaltbild des Submillimeterwellen-Spektrometers in Köln. Entnommen aus [8].

gegen die 5 MHz eines Frequenzstandards abgeglichen ist. Damit dieser phasenstabile Regelkreis zuverlässig arbeitet, muß das Verhältnis von Signal zu Rauschen auf der Zwischenfrequenz besser als 30 dB sein [23]. Um das zu erreichen, wird die Impedanz der Diode auf 50 Ω angepaßt und ein möglichst rauscharmer Vorverstärker in Form eines HEMT-Bauelements (von engl. *High Electron Mobility Transistor*), eines speziell konstruierten Feldeffekt-Transistors (FET, von engl. *Field Effect Transistor*), verwendet.

Als Frequenzstandard sowohl für den eben beschriebenen phasenstabilen Regelkreis als auch für den Referenzoszillator dient eine hochgenaue Rubidum-Atomuhr der Firma RHODE & SCHWARZ[8], deren Kurzzeitstabilität mit $1 \cdot 10^{-11}$ Hz angegeben ist [23].

Der größere Teil der abgestrahlten Submillimeterwelle durchläuft eine Absorptionszelle der Länge 3.90 m mit einem Innendurchmesser von 10 cm und trifft auf ein InSb-Bolometer der Firma QMC, das in seinem grundlegenden Aufbau in etwa mit dem bereits in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen übereinstimmt. Zur optimalen Strahlführung befindet sich sowohl zwischen Oszillator und Absorptionszelle als auch zwischen Absorptionszelle und Detektor je eine Teflon-Linse. Schließlich wird auch hier das Prinzip von Frequenzmodulation und phasenempfindlicher Detektion mit einem phasenempfindlichen Verstärker angewendet. Die schrittweise Aufnahme eines Spektrums erfolgt im Prinzip analog wie bei den Millimeterwellen-Spektrometern der Baureihe AM-MSP. In beiden Fällen erfolgen Ansteuerung des Spektrometers und Aufzeichnung der Meßwerte von einem Rechner aus, wobei das hier verwendete Programm auf Liedtke zurückgeht [27].

4.3.2 Wahl der Aufnahmebedingungen

Ziel der gegen Ende Oktober 1997 in Köln durchgeführten Messungen war es, zusätzlich zu den in Gießen aufgezeichneten a-Typ-Rotationsübergängen auch b-Typ-Rotationsübergänge zunächst von BrCNO aufzuzeichnen. Da der ${}^rQ_0$-Zweig um 21 cm^{-1} entsprechend 630 GHz vermutet wurde, wurde hierzu ein Oszillator für den Frequenzbereich von 530 bis 714 GHz eingesetzt, dessen Ausgangsleistung zwischen 1.2 und 4 mW liegt [8]. Bei den durchgeführten Messungen konnte allerdings nur der Frequenzbereich von 563.4 bis 672.1 GHz, also 60 % des gesamten Frequenzbereichs abgedeckt werden, da sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Frequenzen aufgrund einer zu geringen Ausgangsleistung des Oszillators Probleme mit dem Mischer, mit dem phasenstabilen Regelkreis auftraten. Auch im mittleren Frequenzbereich mußte die Justage bereits nach kleinen Frequenzintervallen nachoptimiert werden, so daß das Spektrum in Portionen von lediglich rund 150 MHz aufgezeichnet wurde.

Aufgrund der vermutlich eher geringen Intensität der gesuchten b-Typ-Rotationsübergänge wurde trotz der sehr viel höheren Empfindlichkeit des InSb-Bolometers in diesem Frequenzbereich für den phasenempfindlichen Verstärker wie in Gießen eine Integrationszeit von 100 ms gewählt. Um jedoch in angemessener Zeit einen möglichst großen Frequenzbereich abdecken zu können, wurde eine Schrittweite von 480 kHz vorgegeben, ein Wert, der gerade noch ausreichen sollte, um bei $2f$-Demodulation einen Übergang sicher zu erkennen und zuverlässige Informationen über seine Intensität zu erhalten. Die Modulationsfrequenz lag bei allen Messungen bei 8 kHz.

Aus den erwähnten Gründen wurden sämtliche Messungen zunächst mit möglichst hoher Verstärkung durchgeführt. In denjenigen Fällen, in denen intensitätsstarke a-Typ-Rotationsübergänge

[8] RHODE & SCHWARZ GmbH & Co. KG, Mühldorfstraße 15, 81671 München

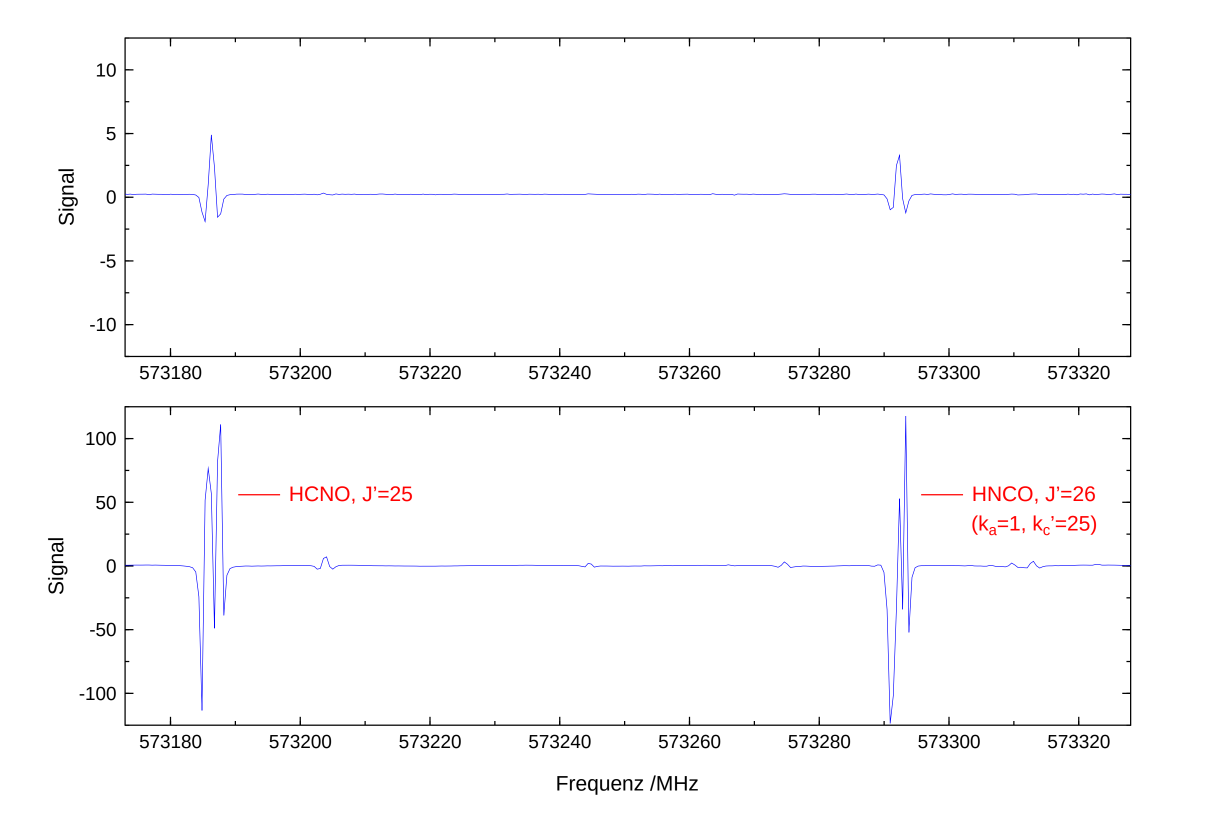

Abbildung 4.17 Spektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH um 573.2 GHz. Die a-Typ-Rotationsübergänge $J = 25 \leftarrow 24$ von HCNO und $J = 26 \leftarrow 25$ mit $k_a = 1$ und $k_c = 25 \leftarrow 24$ von HNCO im jeweiligen Schwingungsgrundzustand sind im unten gezeigten, mit hoher Verstärkung aufgezeichneten Spektrum angeschlagen, weswegen zusätzlich das oben gezeigte Spektrum mit niedriger Verstärkung aufgezeichnet wurde.

von Knallsäure HCNO oder Isocyansäure HNCO zur Sättigung des Detektorsystems führten, erfolgte zusätzlich eine Messung mit niedrigerer Verstärkung. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.17 gezeigt.

4.3.3 Aufarbeitung der Spektren

Die Aufarbeitung der in Köln gemessenen Spektren gestaltete sich erheblich aufwendiger als die der in Gießen gemessenen. In den vom Steuerprogramm angelegten Dateien mit der Erweiterung .dat werden lediglich die Signalamplituden aufgezeichnet, nicht jedoch die zugehörigen Frequenzen. Diese können aber aus den parallel angelegten Dateien mit der Erweiterung .lis errechnet werden, die alle Informationen über Frequenzbereich und Schrittweite enthalten. Auf diese Weise wurden zunächst Dateien mit der Erweiterung .xy erzeugt, die im ASCII-Format Frequenz und zugehörige Signalamplitude beinhalten[9]. Alle Dateien aus den Messungen mit hoher Verstärkung wurden dann zu einer einzigen Datei amp_high.xy zusammengezogen, wobei die Wertepaare anschließend noch nach aufsteigender Frequenz sortiert werden mußten, da die Frequenzbereiche der einzelnen Messungen etwas überlappten. Abbildung 4.18 zeigt einen kleinen Ausschnitt des so erhaltenen Übersichtsspektrums. Das gesamte Übersichtsspektrum wurde danach wieder in kleinere Dateien mit der Erweiterung .xy aufgeteilt, die jeweils einen Frequenzbereich von 1 GHz

[9]Sämtliche Dateien sind auf der beigefügten *Compact Disc* im Verzeichnis BrCNO.c02 abgelegt.

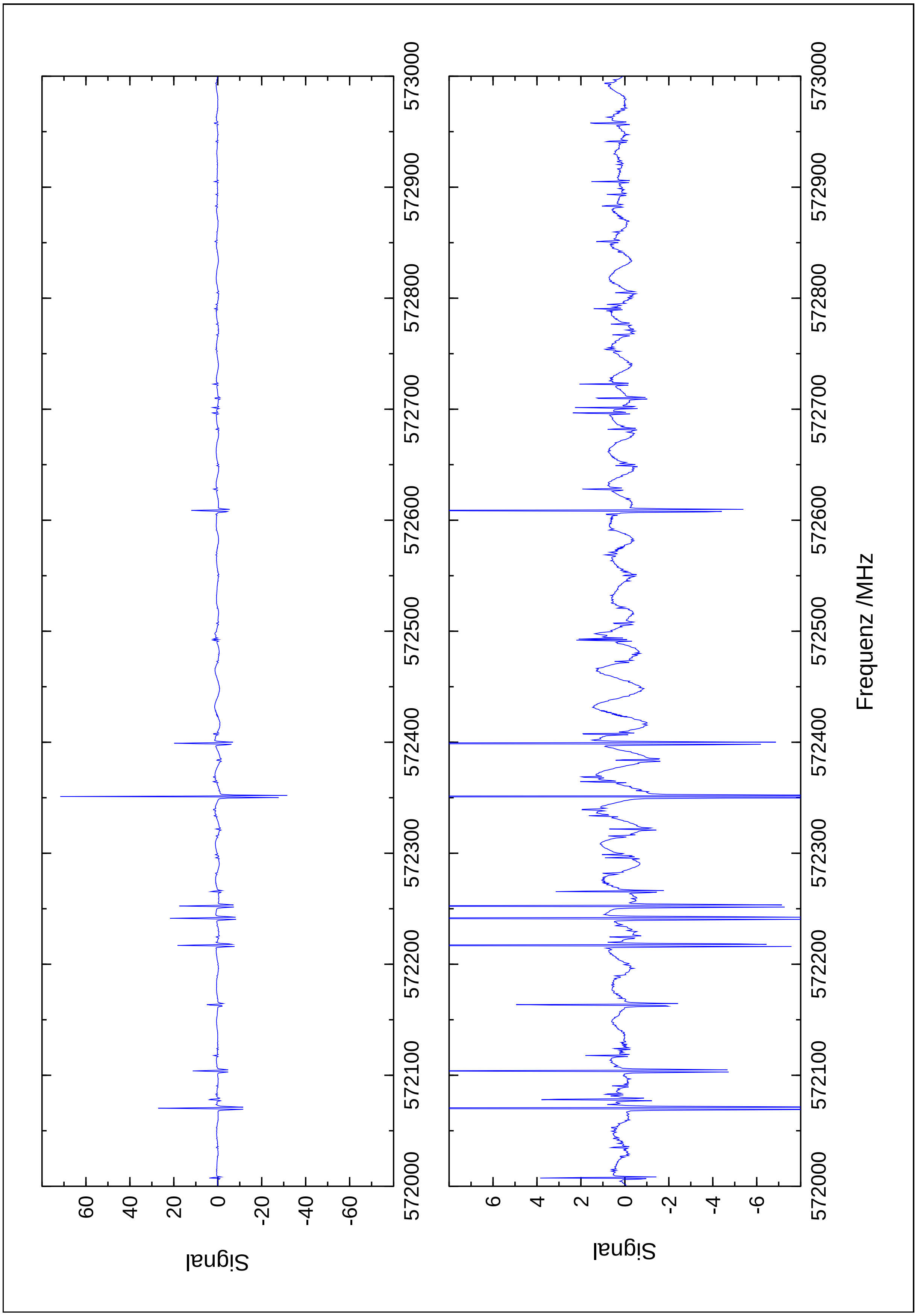

Abbildung 4.18 Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH zwischen 572 und 573 GHz. Zur besseren Übersicht ist das Spektrum wieder in zwei verschiedenen Skalierungen gezeigt.

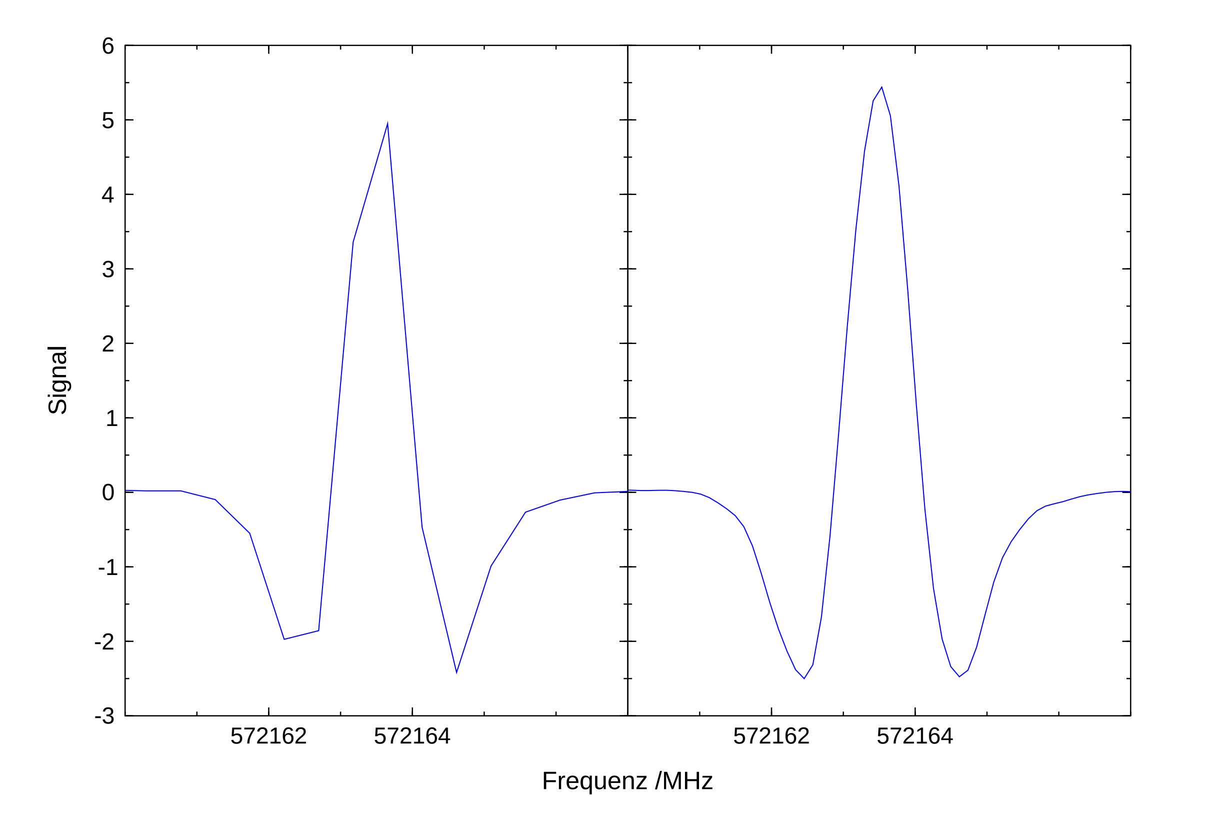

Abbildung 4.19 Darstellung eines Übergangs vor und nach *Postzerofilling* mit einer Vervierfachung der Anzahl von Datenpunkten. Durch diese Prozedur läßt sich der Zaunlatteneffekt ohne Verlust an Intensität oder Genauigkeit kompensieren.

umfassen.

Wegen des aus der großen Schrittweite resultierenden Zaunlatteneffekts, einer zu geringen Anzahl von Datenpunkten zur Beschreibung der Linienform, konnten diese Spektren jedoch noch nicht zum Bestimmen von Linienpositionen herangezogen werden. Daher wurde jedes einzelne Spektrum in das im nächsten Kapitel näher beschriebene Programm OPUS eingelesen und die Anzahl der Datenpunkten durch den dort implementierten *Postzerofilling*-Algorithmus vervielfacht. Hierbei ist noch auf eine kleine Besonderheit hinzuweisen: Legt man einen konstanten Punktabstand von 480 kHz zugrunde, so erhält man für jedes Spektrum ein Anzahl von 2084 oder $2^{11} + 36$ Datenpunkten. Da der eigentliche *Postzerofilling*-Algorithmus jedoch eine Anzahl von 2^n Datenpunkten voraussetzt, und im Programm OPUS daher entsprechende Korrekturen vorgenommen werden, führte ein *Postzerofilling*-Faktor von zwei in aller Regel nahezu zu einer Vervierfachung der Anzahl von Datenpunkten. Hinzu kommt, daß die Dichte der Datenpunkte innerhalb eines Spektrums durch das Überlappen der Frequenzbereiche der einzelnen Messungen nicht konstant war, sondern neben großen Bereichen mit einem Punktabstand von 480 kHz immer auch kleine Bereiche mit einem mittleren Punktabstand von 240 kHz auftraten, wohingegen für den *Postzerofilling*-Algorithmus ein konstanter Punktabstand erforderlich ist, so daß im Programm OPUS zusätzlich auch eine Umskalierung erfolgte. In denjenigen Fällen, in denen im Spektrum größere Bereiche mit einem mittleren Punktabstand von 240 kHz auftraten, führte das dazu, daß nach *Postzerofilling* eine noch zwei- bis dreimal größere Anzahl von Datenpunkten erhalten wurde. In diesen Spektren wurde die Dichte der Datenpunkte anschließend durch das Löschen von Datenpunkten wieder auf das „normale“ Maß reduziert. Zur Illustration des

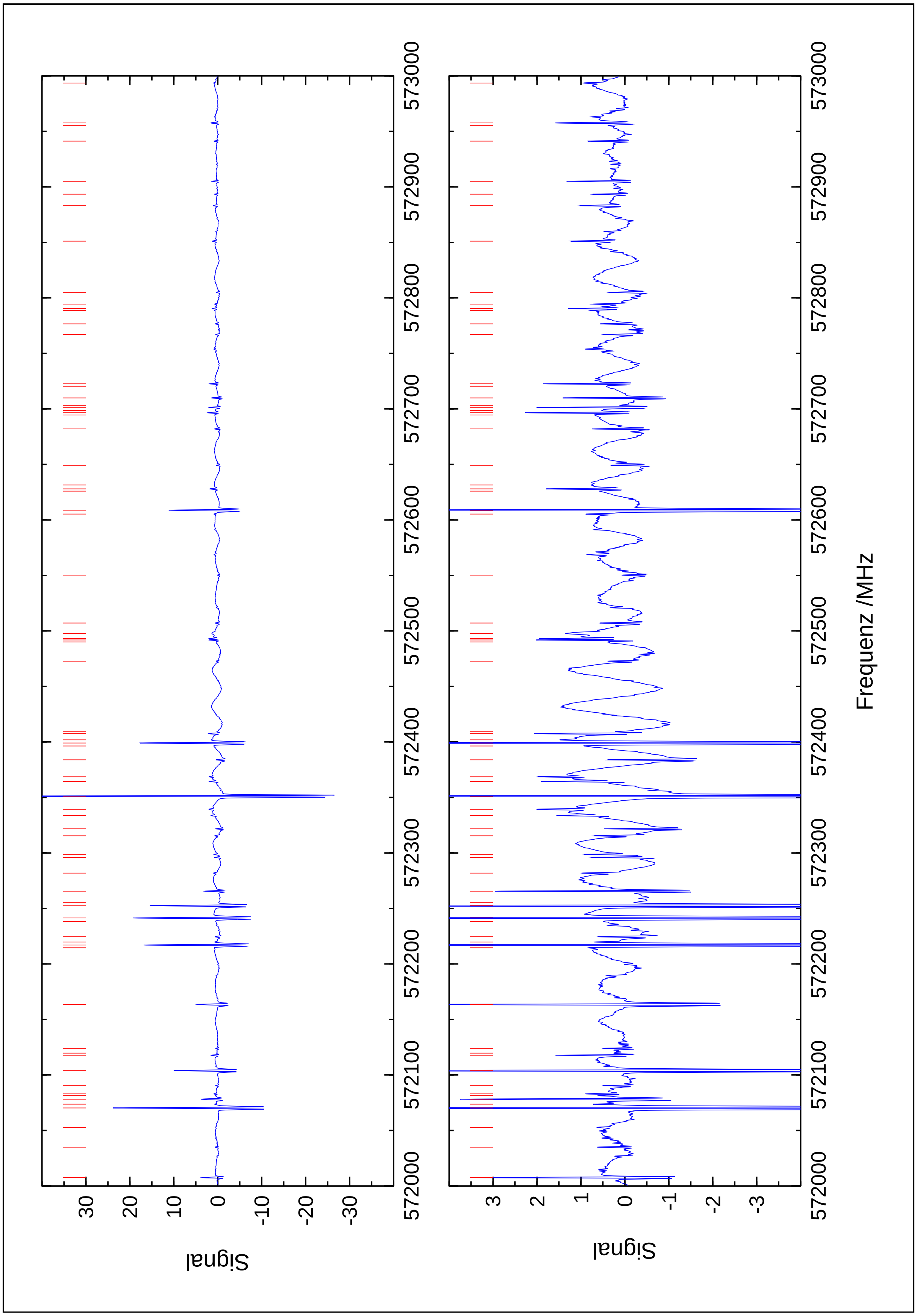

Abbildung 4.20 Erkannte Übergänge im Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH, markiert durch senkrechte rote Striche. Wie in Abbildung 4.18 ist das Spektrum auch hier in zwei verschiedenen Skalierungen gezeigt.

Zaunlatteneffekts und des *Postzerofilling* mag Abbildung 4.19 dienen. Zum Bestimmen von Linienpositionen wurde dann wieder die im oben beschriebenen Programm Bigdata von PREUSSER integrierte *Peakfinder*-Routine verwendet. Exemplarisch sind die in einem Spektrum erkannten Übergänge in Abbildung 4.20 gezeigt. Der statistische Fehler einer Linienposition kann unter diesem Umständen bestenfalls mit 100 kHz angegeben werden, wohingegen unter optimalen Bedingungen für intensitätsstarke Übergänge 5 kHz zu erzielen sind [23]. In Anbetracht der hohen Qualität des Frequenzstandards kann der systematische Fehler demgegenüber vernachlässigt werden.

4.4 Der *FASSST*-Aufbau in Columbus

Auch in dem vor drei Jahren am Department of Physics der Ohio State University in Columbus entwickelten *FASSST*-Aufbau (von engl. *Fast Scan Submillimeter Spectroscopic Technique*) für den Submillimeterwellen-Bereich werden bislang Rückwärtswellenoszillatoren von ISTOK als Strahlungsquellen und InSb-Bolometer als Detektoren eingesetzt [28]. In seiner Konzeption unterscheidet sich dieses Spektrometer jedoch grundlegend von den bisher vorgestellten Spektrometern für den Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Bereich, da es ohne phasenstabilen Regelkreis auskommt. Stattdessen wird ein zunächst als Funktion der Beschleunigungsspannung aufgezeichnetes Probenspektrum ähnlich wie etwa in der Diodenlaser-Spektroskopie mit einem Referenzspektrum und einem Etalonspektrum kalibriert, die beide parallel zum Probenspektrum aufgenommen werden. Dieses Konzept erlaubt es, ein Spektrum mit einer Geschwindigkeit von rund 10^5 DOPPLER-limitierten Linienbreiten pro Sekunde aufzuzeichnen und ist darin dem konventionellen Konzept um nahezu sechs Größenordnungen überlegen. Der grundlegende Nachteil des *FASSST*-Konzepts besteht umgekehrt darin, daß keine Frequenzmodulation und damit keine phasenempfindliche Detektion möglich ist.

4.4.1 Technische Beschreibung des Spektrometers

Bedingt durch den quasi-optischen Aufbau ist das *FASSST*-Konzept nur für Frequenzbereiche oberhalb von 200 GHz wirklich gut geeignet. Gleichzeitig bedeutet das, daß für die verwendeten Oszillatoren grundsätzlich wieder ein externer Elektromagnet erforderlich ist, in dessen Magnetfeld der Oszillator sorgfältig justiert werden muß. Die ersten Experimente wurden mit einem Oszillator OB-30 im Frequenzbereich zwischen 240 und 375 GHz durchgeführt; mittlerweile stehen aber auch Oszillatoren für höhere Frequenzbereiche zur Verfügung.

Da die vom Oszillator abgestrahlte Submillimeterwelle aufgrund des notwendigerweise etwas zu groß dimensionierten Hohlleiters[10] zunächst keine definierte Polarisationsebene hat, durchläuft sie unmittelbar nach Austritt aus der Hornantenne einen Gitternetz-Polarisator. Über einen zweiten Gitternetz-Polarisator werden dann etwa 10 % der Leistung ausgekoppelt, wohingegen die verbleibenden 90 % durch eine Absorptionszelle mit dem zu untersuchenden Probengas geführt werden. Von den ausgekoppelten 10 % wird ein weiterer Teil abgekoppelt und durch eine mit einem Referenzgas gefüllte Absorptionszelle geführt, der verbleibende Rest wird in ein FABRY-PÉROT-Etalon eingekoppelt. In allen drei Fällen wird ein InSb-Bolometer als Detektor verwendet, und wie bei dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen konventionellen

[10] Ein auf die höchste Frequenz abgestimmter Hohlleiter würde die Submillimeterwelle bei niedrigeren Frequenzen nicht mehr passieren lassen.

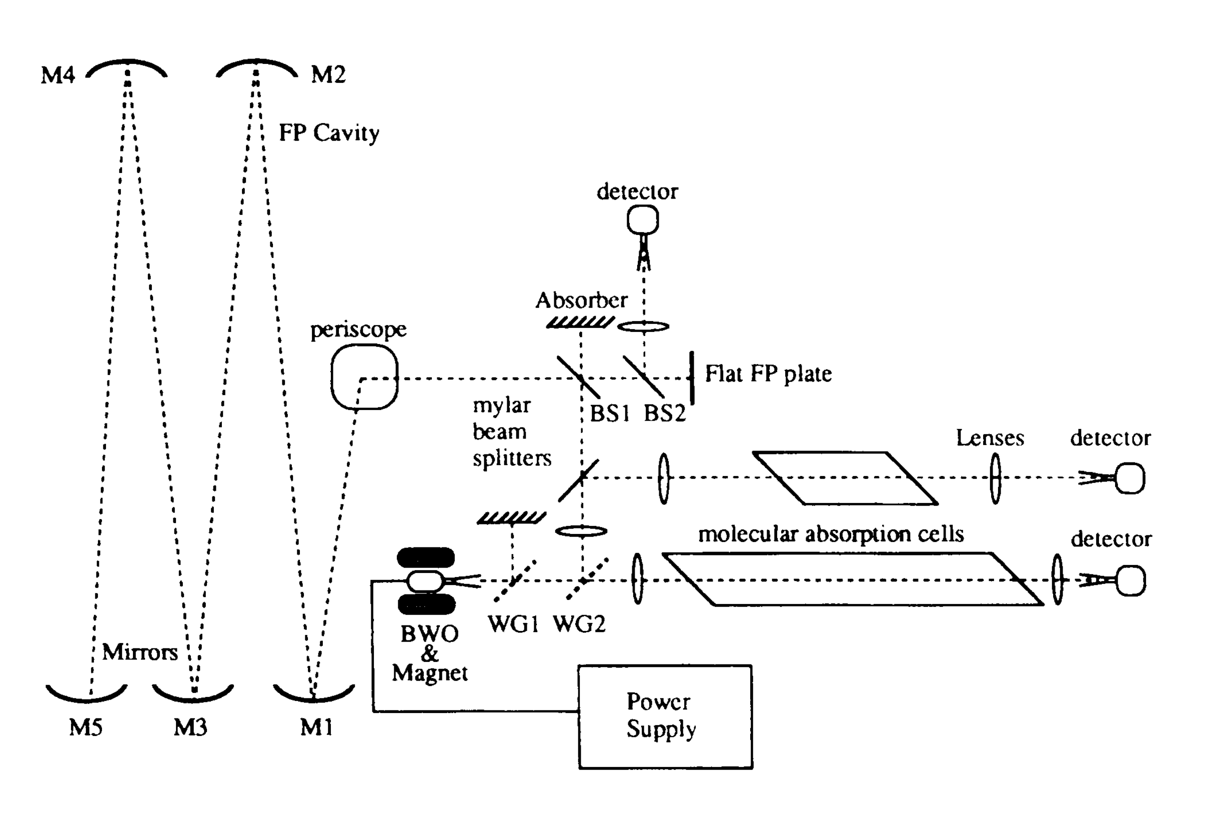

Abbildung 4.21 Blockschaltbild des *FASSST*-Aufbaus in Columbus. Entnommen aus [28].

Submillimeterwellen-Spektrometer dienen Teflon-Linsen zur Justage des Strahlengangs.

Das hier verwendete Etalon ist mehrfach gefaltet aus fünf Hohlspiegeln aus Metall aufgebaut und hat eine Gesamtlänge von rund 38.89 m, woraus sich für die resonanten Moden ein Abstand von etwa 3.854 MHz errechnet. Dieser Wert bestimmt gleichzeitig die Periode der *fringes*, der Frequenzmarken im Etalonspektrum. Aufgrund der im Vergleich zum optischen Bereich immer noch sehr großen Wellenlänge werden hierbei keine besonders hohen Anforderungen an die Güte der Oberflächen der Hohlspiegel gestellt.

Die Aufnahme eines Spektrums erfolgt nun in der Weise, daß die Beschleunigungsspannung und damit die Frequenz des Oszillators kontinuierlich durchgestimmt wird, wobei etwa jede Mikrosekunde ein Datenpunkt aufgezeichnet wird. Diese maximale Abtastrate von 1 MHz ist hierbei durch die Trägheit des Detektors vorgegeben. Indem die Doppler-limitierten Linienbreiten in dem betreffenden Frequenzbereich einen Punktabstand von bis zu 100 kHz erlauben, ergibt sich daraus ein Zeitbedarf von 10 μs für die Aufnahme von 1 MHz oder 10 ms für die Aufnahme von 1 GHz, womit in einer Sekunde ein Spektrum von 100 GHz aufgezeichnet werden kann. Da die Beschleunigungsspannung in diesem Zeitraum um mehrere Kilovolt variiert wird, werden gleichzeitig sehr hohe Anforderungen an die Spannungsversorgung gestellt.

Zur Kalibration werden zuerst die zugehörigen Beschleunigungsspannungen der im Referenzspektrum beobachteten Übergänge mit den in der Literatur angegebenen Übergangsfrequenzen verglichen. Je nach untersuchtem Frequenzbereich und Referenzgas stehen hierzu etwa 50 Übergänge zur Verfügung. Auf dieser Grundlage werden dann die zugehörigen Beschleunigungsspan-

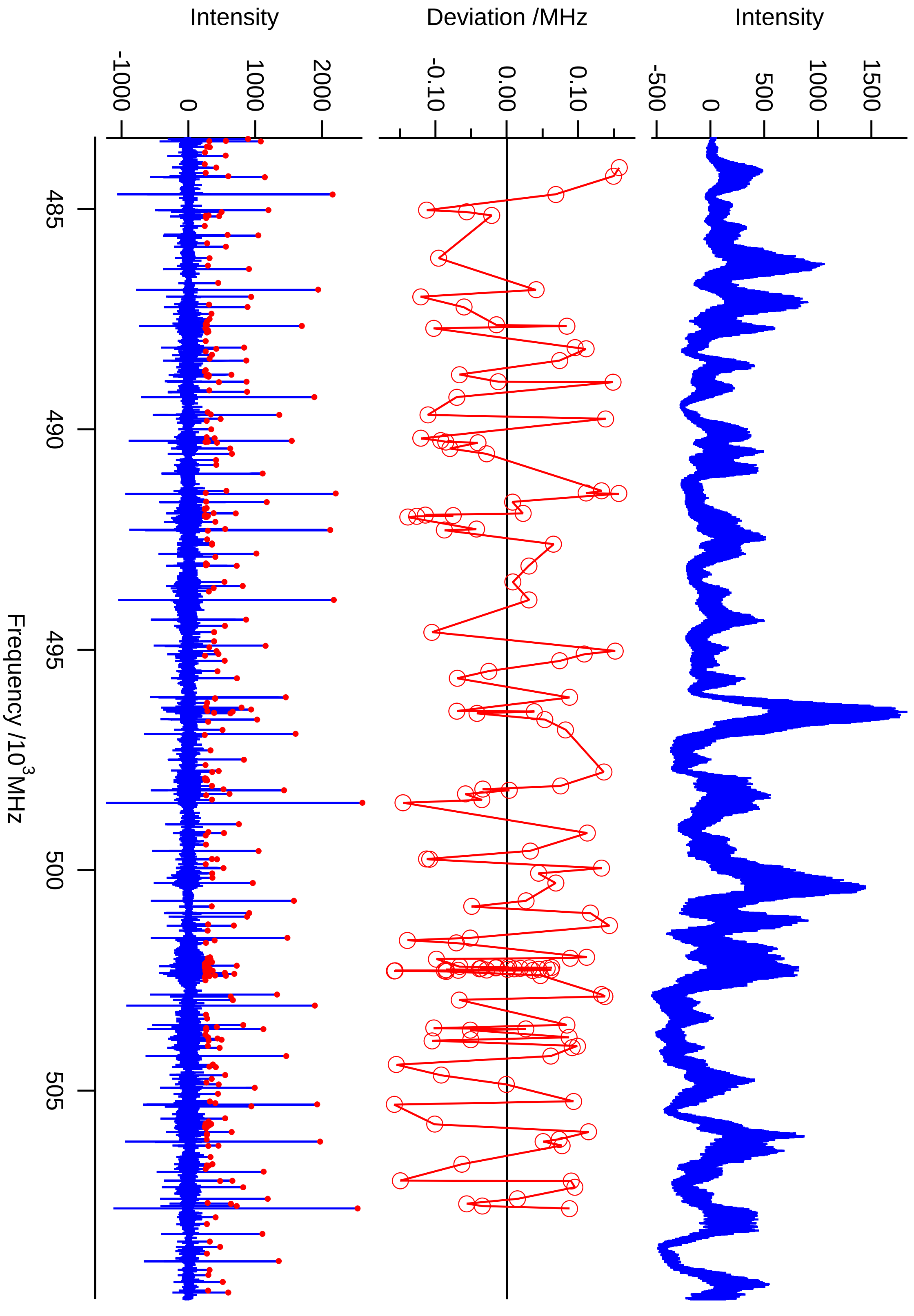

Abbildung 4.22 *FASSST*-Spektrum von NCCNO. Der obere Graph zeigt das Etalonspektrum, der mittlere die Differenzen zwischen den vorgegebenen und den errechneten Übergangsfrequenzen der zur Kalibration verwendeten Übergänge, und der untere das Probenspektrum, in dem alle Übergänge mit roten Kreisen markiert sind.

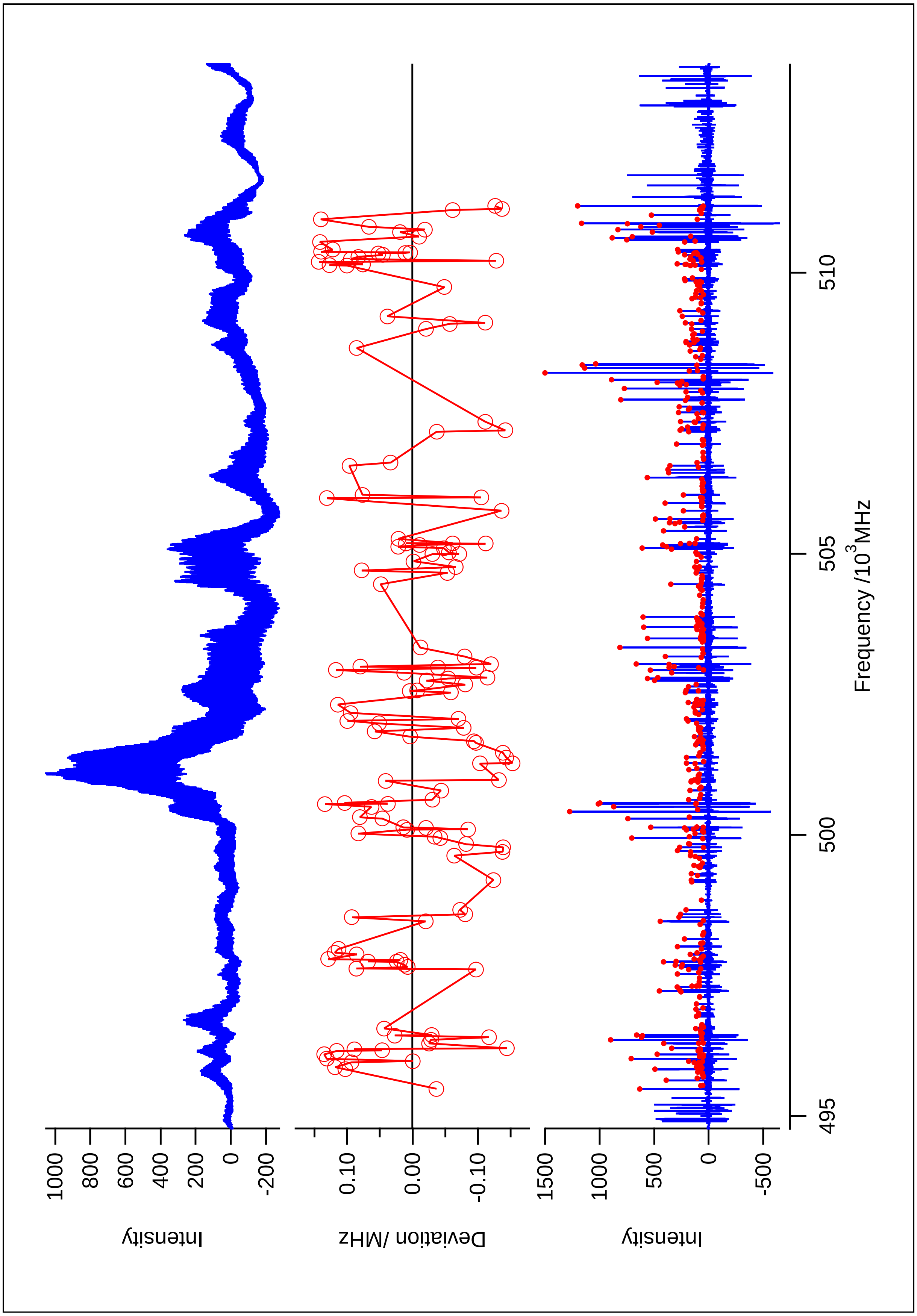

Abbildung 4.23 *FASSST*-Spektrum von H_3CCNO. Wie in Abbildung 4.22 zeigt der obere Graph das Etalonspektrum, der mittlere die Differenzen zwischen den vorgegebenen und den errechneten Übergangsfrequenzen der zur Kalibration verwendeten Übergänge, und der untere das Probenspektrum, in dem wieder alle Übergänge mit roten Kreisen markiert sind.

nungen der *fringes* im Etalonspektrum in Frequenzen umgerechnet, und schließlich können aus den zugehörigen Beschleunigungsspannungen der im Probenspektrum beobachteten Übergänge durch einfache lineare Interpolation zwischen den jeweils benachbarten *fringes* die gesuchten Übergangsfrequenzen errechnet werden.

4.4.2 Wahl der Aufnahmebedingungen

Ende Juni 1998 wurden einige Messungen in Columbus durchgeführt, um einen Ausschnitt des Rotationsspektrums von NCCNO auch im Submillimeterwellen-Bereich aufzuzeichnen. Gleichzeitig wurde auch ein Ausschnitt des Rotationsspektrums von H_3CCNO aufgenommen. Der zu diesem Zeitpunkt eingebaute Oszillator OB-80 deckt insgesamt den Frequenzbereich zwischen 375 GHz und 530 GHz ab, wobei jedoch nur in einem etwa 25 GHz großen Intervall um 500 GHz tatsächlich gemessen wurde, da sich zum einen die Justage als nicht ganz unproblematisch erwies und zum anderen im Etalon breitbandige Absorptionen durch atmosphärisches Wasser auftraten, die in einigen Frequenzbereichen keine *fringes* mehr erkennen ließen.

Die Zeitkonstanten im Detektorsystem wurden so gewählt, daß ein Spektrum im wesentlichen als erste Ableitung aufgezeichnet wurde. Der mittlere Punktabstand lag jeweils bei rund 60 kHz. Als Referenzgas wurde Schwefeldioxid SO_2 gewählt, von dem in dem betreffenden Frequenzbereich für eine große Anzahl von Übergängen genaue Übergangsfrequenzen aus der Literatur bekannt sind. Abweichend von der oben beschriebenen externen Kalibration wurde jedoch im Interesse einer höheren Leistung im Etalon jeweils intern kalibriert, indem eine kleine Menge des Referenzgases zum Probengas gemischt wurde. Da einige Übergänge des Referenzgases trotzdem sehr viel intensiver waren als diejenigen der Probengase und bei einer auf das Probengas abgestimmten Verstärkung zur Sättigung des Detektorsystems führten, wurden jeweils zwei Spektren aufgezeichnet: Ein Spektrum ohne Referenzgas bei hoher Verstärkung sowie ein Spektrum mit Referenzgas bei niedriger Verstärkung.

4.4.3 Aufarbeitung der Spektren

Im angeschlossenen Rechner wurden die erhaltenen Derivativspektren erster Ordnung zunächst durch Faltung in Derivativspektren zweiter Ordnung überführt. Die mit Referenzgas bei niedriger Verstärkung aufgezeichneten Spektren wurden kalibriert und so die Übergangsfrequenzen hinreichend intensitätsstarker Übergänge des Probengases bestimmt. Diese wurden danach in einem zweiten Schritt zur Kalibration der ohne Referenzgas bei hoher Verstärkung aufgezeichneten Spektren verwendet. Die schließlich für NCCNO zwischen 483.4 und 509.7 GHz und für H_3CCNO zwischen 494.8 und 513.7 GHz bei hoher Verstärkung erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.22 und 4.23 gezeigt, wobei die gefundenen Übergänge jeweils mit roten Kreisen markiert sind. Dargestellt sind neben dem Probenspektrum immer auch das Etalonspektrum sowie die Differenzen zwischen den vorgegebenen und den errechneten Übergangsfrequenzen der zur Kalibration verwendeten Übergänge des Probengases. Aus diesen Differenzen läßt sich für eine Übergangsfrequenz im Probenspektrum ein statistischer Fehler von rund 100 kHz ableiten. Da jedoch die zur Kalibration vorgegebenen Übergangsfrequenzen selbst aus einem kalibrierten Spektrum bestimmt wurden und daher mit einem vergleichbaren Fehler behaftet sind, errechnet sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ein tatsächlicher statistischer Fehler von rund 150 kHz. In konservativer Abschätzung wurde allerdings für die Auswertung von einem Fehler

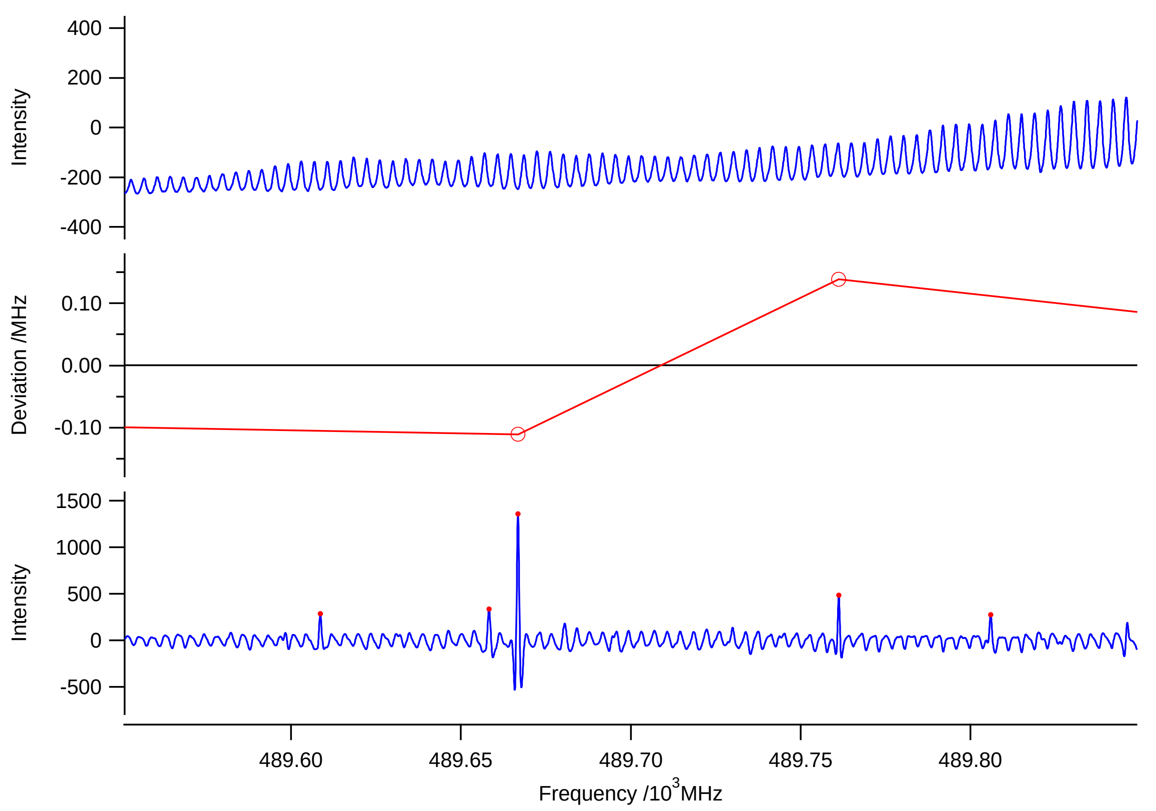

Abbildung 4.24 Ausschnitt aus dem in Abbildung 4.22 gezeigten *FASSST*-Spektrum von NCCNO.

von 200 kHz für intensitätsstarke Übergänge und von einem Fehler von 300 kHz für intensitätsschwache Übergänge ausgegangen. Wie Abbildung 4.24 zu entnehmen, ist der limitierende Faktor hierbei weniger das Rauschen als vielmehr das Durchschlagen der im Etalon erzeugten *fringes* ins Probenspektrum. Vor diesem Hintergrund relativiert sich auch der eingangs genannte Nachteil, daß prinzipiell keine phasenempfindliche Detektion möglich ist.

4.5 Literaturverzeichnis

[1] J. Ekkers and W. H. Flygare, **Pulsed Microwave Fourier Transform Spectrometer**, *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 448–454 (1976).

[2] T. J. Balle and W. H. Flygare, **Fabry-Perot Cavity Pulsed Fourier Transform Microwave Spectrometer with a Pulsed Nozzle Particle Source**, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 33–45 (1981).

[3] R. Kewley, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser, and W. Gordy, **Millimeter Wave Spectroscopy of Unstable Molecular Species I. Carbon Monosulfide**, *J. Chem. Phys.* **39**, 2856–2860 (1963).

[4] W. Demtröder, **Laserspektroskopie, 2. Auflage**, Springer-Verlag, Berlin (1991).

[5] W. Gordy and R. L. Cook, **Microwave Molecular Spectra, 3rd edition**, John Wiley & Sons, New York (1984).

[6] W. Nagourney, **Baseline Suppression in Microwave Spectroscopy using Frequency Modulation and Harmonic Detection**, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 1072–1076

(1978).

[7] V. WAGENER, **Spektroskopie an Heterokumulenen vom Bereich der Millimeterwellen bis zum fernen Infrarot**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1997).

[8] W. JABS, **Hochauflösende Gasphasen-Spektroskopie an instabilen Molekülen: Zur Struktur und internen Dynamik des Carbodiimids, HNCNH, und Spektren des Cyanamids, H_2NCN**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1998).

[9] M. WINNEWISSER, H. LICHAU, AND F. WOLF, **The Rotational Spectrum of OCCCS Revisited**, *Manuskript in Vorbereitung* (1998).

[10] H. LICHAU, **Millimeterwellenspektroskopie am Heterokumulen Trikohlenstoffoxidsulfid C_3OS**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).

[11] W. JABS, M. WINNEWISSER, S. P. BELOV, F. LEWEN, F. MAIWALD, AND G. WINNEWISSER, **The Structure of Carbodiimide**, *Mol. Phys., eingereicht zur Veröffentlichung* (1998).

[12] A. PREDOI-CROSS, L.-H. XU, M. S. WALSH, R. M. LEES, M. WINNEWISSER, AND H. LICHAU, **New Measurements and Assignments in the Millimeter-Wave Spectrum of CD_3OH**, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 94–101 (1998).

[13] F. MAIWALD, F. LEWEN, B. VOWINKEL, W. JABS, D. G. PAVELJEV, M. WINNEWISSER, AND G. WINNEWISSER, **Planar Schottky Diode Frequency Multiplier for Molecular Spectroscopy up to 1.3 THz**, *IEEE Microwave and Guided Wave Letters, eingereicht zur Veröffentlichung* (1998).

[14] **Operating Manual for AM/FM Signal Generators - 2030 Series**, Marconi Instruments Ltd, Stevenage (1994).

[15] I. N. BRONSTEIN UND K. A. SEMENDJAJEW, **Taschenbuch der Mathematik, 25. Auflage**, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1991).

[16] F. LEWEN, D. G. PAVELJEV, B. VOWINKEL, J. FREYER, H. GROTHE, AND G. WINNEWISSER, **Planar Schottky Diodes for THz Applications**, *Proceedings 4^{th} International Workshop on Terahertz Electronics*, Erlangen (1996).

[17] J. W. BRAULT, **High Precision Fourier Transform Spectroscopy: The Critical Role of Phase Corrections**, *Mikrochim. Acta* **3**, 215–227 (1987).

[18] A. V. BURENIN, A. N. VALDOV, V. M. DEMKIN, E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Tablicy spektralnych linii. Vrastschatelnyi spektr serookisi ugleroda OCS**, Akademia nauk SSSR, Moskwa (1979).

[19] A. SAVITZKY AND M. J. E. GOLAY, **Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures**, *Analytical Chemistry* **36**, 1627–1639 (1964).

[20] G. WINNEWISSER, **Spectroscopy in the Terahertz Region**, *Vib. Spectrosc.* **8**, 241–253 (1995).

[21] TH. H. KLAUS, **High Precision Rotational Spectroscopy of Light Molecules in the Terahertz Region**, *Dissertation*, Universität zu Köln (1997).

[22] S. P. BELOV, M. LIEDTKE, TH. KLAUS, R. SCHIEDER, A. H. SALECK, J. BEHREND, K. M. T. YAMADA, G. WINNEWISSER, AND A. F. KRUPNOV, **Precision Measurement of the $^rQ_2$ Branch at 700 GHz and the $^rQ_3$ Branch at 980 GHz of HSSH**, *J. Mol. Spectrosc.* **166**, 489–494 (1994).

[23] S. P. BELOV, F. LEWEN, TH. KLAUS, AND G. WINNEWISSER, **The $^rQ_4$ Branch of HSSH at 1.25 THz**, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 606–612 (1995).

[24] A. H. SALECK, TH. KLAUS, S. P. BELOV, AND G. WINNEWISSER, **THz Rotational Spectroscopy of HBr Isotopomers in their $v = 0$, 1 States**, *Z. Naturforsch.* **51a**, 898–904 (1996).

[25] M. Liedtke, R. Schieder, K. M. T. Yamada, G. Winnewisser, S. P. Belov, and A. F. Krupnov, **The $^rQ_3$ Branch of HSSH at 980 GHz: Anomalous K-Doubling of the $K_a = 3$ Levels**, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 317–321 (1993).

[26] G. Winnewisser, A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, M. Liedtke, F. Lewen, A. H. Saleck, R. Schieder, A. P. Shkaev, and S. V. Volokhov, **Precision Broadband Spectroscopy in the Terahertz Region**, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 294–300 (1994).

[27] M. Liedtke, **Struktur von *cis*- und *trans*-H_2S_3 - Submillimeterwellenspektroskopie im Terahertzbereich**, *Dissertation*, Universität zu Köln (1993).

[28] D. T. Petkie, T. M. Goyette, R. P. A. Bettens, S. P. Belov, S. Albert, P. Helminger, and F. C. De Lucia, **A Fast Scan Submillimeter Spectroscopic Technique**, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1675–1683 (1996).