



Doctoral Thesis

Mikrowellenspektroskopie mit Ueberschallmolekularstrahlen

Author(s):

Zivi, Henri Simon

Publication Date:

1982

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000272297> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NR. 7085

MIKROWELLENSPEKTROSKOPIE MIT
UEBERSCHALLMOLEKULARSTRAHLEN

A B H A N D L U N G
zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

HENRI SIMON ZIVI

Dipl. Chem. ETH Zürich

geboren am 14. Oktober 1953
von Gänsbrunnen, Kt. Solothurn

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent

Prof. Dr. A. Bauder, Korreferent

1982

170882
H. H. Günthard

ZUSAMMENFASSUNG

Durch eine Kombination der Prinzipien der Mikrowellen-Starkspektroskopie und der Erzeugung von Ueberschallmolekularstrahlen wurde ein neues Messverfahren für hochaufgelöste Rotationsspektroskopie und für die Diagnostik von Ueberschallmolekularstrahlen entwickelt. Die bei der Ueberschall-expansion stattfindende Abkühlung der translatorischen Freiheitsgrade der Molekeln hat eine Reduktion bzw. Elimination der zur spektralen Linienbreite beitragenden Faktoren wie Dopplerverbreiterung, Stossverbreiterung und Wandverbreiterung zur Folge. Sind die Ausbreitungsrichtungen des Strahls und des Mikrowellenfeldes parallel zueinander, so wird eine Möglichkeit zur Diagnostik von Ueberschallmolekularstrahlen eröffnet. Die spektroskopischen Messungen liefern dann die translatorische Temperatur des Molekularstrahls aus der Dopplerbreite der Spektrallinien, die Ueberschall-Strömungsgeschwindigkeit aus der Dopplerverschiebung der Resonanzfrequenzen und die relative Intensität aus der Stärke der Mikrowellensignale.

Die hier verwendete Düsenstrahlapparatur wurde als differentiell gepumptes System realisiert. Der kollimierte Molekularstrahl passiert die aus einem Groove-Wellenleiter bestehende Starkzelle parallel zur Ausbreitungsrichtung des Strahlungsfeldes. Die Mikrowellensignale werden mit Hilfe eines konventionellen Superhetsystems detektiert.

Anhand der Molekeln $O^{13}CS$ und HC_3N wird das hohe Auflösungsvermögen des Spektrometers demonstriert. In beiden Fällen gelingt die Auflösung der von der Kopplung des rotationsmagnetischen Momentes der Molekeln mit dem magnetischen Moment des ^{13}C -Kerns bzw. des Protons herrührenden Aufspaltung der rotatorischen Uebergänge.

Am Beispiel von mit Helium resp. Argon gemischten OCS -Molekularstrahlen wird die Messung der oben erwähnten makrosko-

pischen Parameter von Ueberschallmolekularstrahlen diskutiert. Die molekularstrahldiagnostischen Messungen ergeben, dass die translatorischen Freiheitsgrade der Molekeln in sehr guter Näherung thermodynamisches Verhalten zeigen. Im Gegensatz dazu kommen bei den rotatorischen Freiheitsgraden zum Teil drastische Abweichungen vom thermischen Verhalten vor. So findet man beim rotatorischen 0-1-Uebergang in OCS und $O^{13}CS$ eine invertierte Population, was sich darin äussert, dass bei Resonanzanregung eine stimulierte Emission beobachtet wird. Zusätzliche Informationen über die relativen Populationen der rotatorischen Niveaux können mittels Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanz-Experimenten erhalten werden.

SUMMARY

By a combination of the principles of microwave Stark spectroscopy and the generation of supersonic molecular beams a new technique for high resolution rotational spectroscopy and for diagnostics of supersonic molecular beams has been developed. The cooling of the translational degrees of freedom of the molecules occurring in a supersonic expansion leads to a reduction or elimination of the factors contributing to the spectral linewidth such as Doppler broadening, collision broadening and wall broadening. If the directions of propagation of the beam and the microwave field are parallel to one another, diagnostics of supersonic molecular beams is rendered possible. The spectroscopic measurements then yield the translational temperature of the beam from the Doppler width of the spectral lines, the supersonic flow velocity from the Doppler shifted resonance frequencies and the relative beam intensity from the strength of the microwave signals.

The supersonic beam apparatus used in this work has been realized as a differentially pumped system. The collimated molecular beam passes the Stark cell, which consists of a groove guide, parallel to the direction of propagation of the radiation field. The microwave signals are detected with a conventional superhet system.

The high resolving power of the spectrometer is demonstrated by resolving the hyperfine structure of the rotational transitions of $O^{13}CS$ and HC_3N . In both cases, the line splittings are due to the coupling of the rotational magnetic moment of the molecules and the magnetic moment of the ^{13}C nucleus and the proton, respectively.

The measurement of the macroscopic parameters of supersonic molecular beams is discussed for Helium and Argon seeded OCS beams. From these investigations one finds, that the translational degrees of freedom of the molecules show thermodynamic behaviour to a very good approximation. In contrast to this, the rotational degrees of freedom partly behave differently. For the 0-1 transition of OCS an inverted population is found, so that an emission signal is observed upon resonance excitation. Further information concerning the relative populations of the rotational energy levels is obtained from microwave double resonance experiments.