

Bachelorarbeit

Einfluss magnetischer Felder auf Hyperfeinstrukturniveaus von Stickstoffmonoxid

vorgelegt von Niklas Golchert
am 06.09.2021

betreut durch Herrn Dr. Alexander A. Breier

Arbeitsgruppe Laborastrophysik, Universität Kassel

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Thomas F. Giesen

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Arno Ehresmann

Universität Kassel
Fachbereich 10 - Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	5
2	Einleitung	5
3	Theoretische Grundlagen	7
3.1	Feldfreie Rotationsspektren linearer Moleküle	7
3.1.1	Moleküle ohne ungepaarte Elektronen ($S = 0$)	7
3.1.2	Moleküle mit elektronischem Drehimpuls ($S \neq 0$)	11
3.1.3	Kernspin-Effekte ($I \neq 0$)	12
3.1.4	Spektrum von NO	13
3.2	Moleküle in externen Feldern	16
3.2.1	Der Zeeman-Effekt	16
3.2.2	Eigenschaften von NO im Magnetfeld	18
3.3	Linienverbreiterung	20
3.3.1	Natürliche Linienverbreiterung	20
3.3.2	Druckverbreiterung	21
3.3.3	Dopplerverbreiterung	21
3.4	Frequenzmodulation	23
4	Experimentelles	25
4.1	Versuchsaufbau	25
4.2	Einstellung des magnetischen Feldes	26
4.2.1	Simulation des Magnetfeldes mit magpylib	27
4.3	Voraussetzungen zur Messung	28
4.4	Durchführung	29
5	Messungen / Beobachtungen	33
5.1	Feldfreie Absorptions-Messung an NO	33
5.2	Absorptions-Messungen an NO im Magnetfeld	33
5.3	Ausmessung des Magnetfeldes: R-Methode	34
5.4	Ausmessung des Magnetfeldes: M-Methode	34
6	Auswertung	37
6.1	Kategorie 1: Kleine Feldstärken	37
6.2	Kategorie 2: Mittlere Feldstärken	38
6.3	Kategorie 3: Hohe Feldstärken	41
7	Diskussion	43
7.1	Kategorie 1	43
7.2	Kategorie 2	44

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	4
7.3 Kategorie 3	45
7.4 R-Methode und M-Methode	45
8 Abschließende Bemerkungen	47
Literatur	49
Abbildungsverzeichnis	51
Tabellenverzeichnis	52
9 Danksagung	53
10 Eigenständigkeitserklärung	55

1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von magnetischen Feldern auf das zweiatomige Molekül Stickstoffmonoxid (NO) untersucht. Hierbei wurde das Rotationsspektrum von NO betrachtet, welches bei 451 GHz drei Übergänge zwischen Hyperfeinstruktur-niveaus besitzt. Unter Variation des Magnetfeldes konnten Erkenntnisse über die Anpassungsfähigkeit von theoretischen Simulationen an experimentelle Messungen in inhomogenen Feldern gesammelt werden. So kann ein Spektrum, welches unter Einfluss von stark variierenden Feldern steht, den Eindruck machen, keinem Feld ausgesetzt zu sein. Hingegen können Fernfeldeffekte mit einiger Präzision bestimmt werden. Das Experiment hat außerdem gezeigt, dass mittlere Feldgradienten zur Folge haben, dass sich ein Spektrum aus mehreren Teilspektren bei verschiedenen Feldstärken zusammensetzen kann.

2 Einleitung

In der Astrophysik werden häufig interstellare Gaswolken untersucht, um Erkenntnisse über die lokalen Bedingungen zu gewinnen. Die Entstehung von Sternen ist dabei nur eines von vielen Phänomenen, welches damit näher beleuchtet werden soll. Mit der Hilfe von Spektroskopie wird das emittierte Licht aus diesen Gaswolken analysiert, wobei bereits Größen wie Geschwindigkeit, Druck oder Temperatur ermittelt werden. Kann die Analyse von Molekülspektren aus dem Weltraum auch Aufschluss über das lokale Magnetfeld bieten? Die Beeinflussung von Molekülspektren durch Magnetfelder wird heutzutage gut verstanden, jedoch herrschen in der Natur nicht immer optimale Bedingungen und eine Rekonstruktion von chaotischen Feldern bringt Schwierigkeiten mit sich. In dieser Arbeit soll das Rotationsspektrum des zweiatomigen Moleküls Stickstoffmonoxid untersucht werden, während es dem Magnetfeld mehrerer Permanentmagneten ausgesetzt ist. Die Spektren, welche bei der Analyse gemessen werden, sollen mit dem Programm *Pgopher* rekonstruiert werden, wobei letztendlich die Realbedingungen ermittelt werden sollen. Die Variation der Magnetpositionen soll dabei Aufschluss über das Verhalten in mehr oder weniger homogenen Feldern geben. Zur Kontrolle der Ergebnisse wurde das Magnetfeld auch auf zwei anderen Wegen gemessen. Wie gut und wie aussagekräftig diese Messmethoden sind wird ebenfalls verglichen.

Um der Thematik dieser Arbeit folgen zu können, werden zunächst die theoretischen Grundlagen erläutert. Dies umfasst das Zustandekommen des Rotationsspektrums von NO unter Berücksichtigung der Feinstruktur und Hyperfeinstruktur, sowie die Auswirkungen eines externen Magnetfeldes. Außerdem werden die Ursachen der Linienverbreiterung und das Prinzip der Frequenzmodulation als Werkzeug zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses thematisiert.

Im Anschluss wird der experimentelle Aufbau erläutert, wobei auch die Vorbereitung zur Messung behandelt wird. Dies schließt sowohl die Beschaffenheit der Magnete als auch ein ausreichendes Vakuum ein. Als nächstes wird im Kapitel Messungen ein Überblick über die aufgenommenen Daten gegeben, wofür repräsentative Messungen ausgewählt wurden.

In der darauffolgenden Auswertung sollen die Realbedingungen, unter denen die Messungen stattfanden, herausgefunden werden. In der Diskussion werden diese Erkenntnisse anschließend kritisch betrachtet um argumentativ die richtigen Bedingungen zu finden. Abschließend wird der Versuchsaufbau bewertet und dessen Vor- und Nachteile aufgeführt.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen, welche zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, behandelt. Zunächst wird beschrieben, wie sich das Rotationsspektrum im einfachen Fall eines linearen Moleküls aufbaut. Später wird die Komplexität des Problems erhöht und es wird auf die Veränderung des Spektrums durch Fein- und Hyperfeinstruktureffekte eingegangen. Zuletzt werden noch einige Sachverhalte erklärt, welche mit der experimentellen Messung eines Spektrums zu tun haben. Hilfreiche Lehrbücher zu den relevanten Themen sind: Bernath [1]; Gordy, Cook [2]; Townes, Schawlow [3]; Brown, Carrington [4].

3.1 Feldfreie Rotationsspektren linearer Moleküle

Das Molekül, welches in diesem Versuch verwendet wurde, ist das zweiatomige lineare Molekül Stickstoffmonoxid (NO). NO besitzt ein ungepaartes Elektron und als Folge dessen einen elektronischen Drehimpuls. Da NO außerdem einen Kernspin hat, kommt es zu mehreren Aufspaltungen in dessen energetischem Spektrum. Um das Verhalten der Energieniveaus in externen Feldern zu untersuchen, wird Absorptionsspektroskopie im Mikrowellenbereich betrieben.

Um das Zustandekommen des Rotationsspektrums verstehen zu können, muss zuerst ein generelles Verständnis für Rotationsspektroskopie geschaffen werden. Zunächst werden hierfür Moleküle betrachtet, welche keine ungebundenen Elektronen ($S = 0$) und keinen Kernspin ($I = 0$) haben.

3.1.1 Moleküle ohne ungepaarte Elektronen ($S = 0$)

Eine wichtige Methode bei der Untersuchung von Molekülen ist die Spektroskopie. Bei der Absorptionsspektroskopie wird elektromagnetische Strahlung durch ein zu untersuchendes Gas geleitet. Da sich Moleküle durch elektromagnetische Strahlung bestimmter Frequenzen anregen lassen, wird die Intensität der Strahlung nach der Absorption geringer sein als vorher. Diese Absorption geschieht nicht willkürlich; in dem verwendeten Frequenzbereich werden Molekülrotationen angeregt, welche bestimmten Energien zugeordnet sind. Nachfolgend wird das Rotationsspektrum eines linearen Moleküls hergeleitet.

Ein Molekül, so wie jeder massebehaftete Körper, hat bezüglich jeder willkürlichen Achse ein Trägheitsmoment I . Wird ein kartesisches Koordinatensystem in dieses Molekül gelegt, ergibt sich nicht nur ein Trägheitsmoment, sondern ein Trägheitstensor zweiter Ordnung oder explizit: eine 3x3-Matrix. Nun kann jedoch immer ein Koordinatensystem gewählt werden, sodass dieser Tensor nur noch von 0 unter-

schiedliche Werte auf der Hauptdiagonalen aufweist.

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

Diese drei Trägheitsmomente werden dann Hauptträgheitsmomente genannt und entsprechen den Trägheitsmomenten um die Hauptträgheitsachsen.

Für den Drehimpuls \vec{L} gilt klassisch [1]:

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

mit der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$. Aus der klassischen Mechanik ergibt sich die Rotationsenergie E_{rot} zu [1]:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2 \quad (2)$$

$$= \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}. \quad (3)$$

Sobald die Hauptträgheitsachsen gefunden sind, findet eine Umbenennung der Achsen statt. Die Konvention ist, dass gelten muss:

$$I_a \leq I_b \leq I_c. \quad (4)$$

Im Fall des linearen Moleküls gilt:

$$I_a = 0, \quad (5)$$

$$I_b = I_c. \quad (6)$$

Dies wird damit begründet, dass der Ursprung des Koordinatensystems im Schwerpunkt des Moleküls liegt und aufgrund der Symmetrie eine Gleichheit zweier Trägheitsmomente gelten muss. Das Trägheitsmoment um die Verbindungsachse wird vernachlässigt.

In der Quantenmechanik wird für den Drehimpulsoperator das Zeichen \hat{J} verwendet, weshalb die zu lösende stationäre Schrödingergleichung folgendermaßen aussieht [5]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (7)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c} \right) \psi = E\psi. \quad (8)$$

Für den Fall des linearen Moleküls können die zusätzlichen Informationen genutzt werden, die für die Trägheitsmomente vorliegen. Unter Vernachlässigung von I_a und mit der Bedingung aus Gleichung (6) ergibt sich [5]:

$$\left(\frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_b} \right) \psi = E\psi. \quad (9)$$

Die beiden Drehimpulskomponenten werden nun zum Gesamtdrehimpuls zusammengefasst.

$$\frac{\hat{J}^2}{2I_b} \psi = E\psi. \quad (10)$$

Der quantenmechanische Eigenwert des Drehimpulsoperators \hat{J}^2 ist $J(J+1)\hbar^2$. Somit folgt schließlich:

$$\frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} \psi = BJ(J+1)\psi = E\psi. \quad (11)$$

Hierfür wurde die Rotationskonstante B eingeführt [1]:

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_b}. \quad (12)$$

Die entstehenden Energieniveaus können durch elektromagnetische Strahlung im Mikrowellenbereich angeregt werden. Übergänge zwischen Energieniveaus können nicht beliebig stattfinden, sondern folgen sogenannten Auswahlregeln. Diese Regeln werden hier nicht hergeleitet.

Wegen der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ ergeben sich folgende Übergangsfrequenzen:

$$\nu_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J+1). \quad (13)$$

Dies würde im Spektrum zu äquidistanten Linien im Abstand $2B$ führen. Die Intensitäten dieser Linien sind jedoch nicht konstant, sie hängen von der $(2J+1)$ -fachen Entartung der Energieniveaus sowie der thermischen Verteilung (Boltzmann-

Statistik) ab [5]:

$$N_J = N(2J + 1) \frac{\exp(-BJ(J + 1)/k_B T)}{Q_r}. \quad (14)$$

mit der Verteilungsfunktion

$$Q_r = \sum_J (2J + 1) \exp(-BJ(J + 1)/k_B T). \quad (15)$$

Die Bindungslängen in Molekülen sind nicht fest; unter Rotationen kommt es zu einer Erhöhung dieser Bindungslängen, was zu einer kleineren effektiven Rotationskonstante B_{eff} führt. Die **Zentrifugalverzerrung** D wird im Spektrum dadurch sichtbar, dass die Linienabstände kleiner werden und somit nicht mehr äquidistant sind [1].

$$\begin{aligned} \nu_{J+1 \leftarrow J} &= 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3 \\ &= 2[B - 2D(J + 1)^2](J + 1) \\ &= 2B_{\text{eff}}(J + 1). \end{aligned} \quad (16)$$

Es sei zudem erwähnt, dass sowohl die Rotationskonstante als auch die Zentrifugalverzerrungskonstante von dem vorliegenden Vibrationszustand abhängen. Bei hohen Vibrationszuständen ist der mittlere Kernabstand ebenfalls höher, was zu einer verringerten Rotationskonstanten führt. Die Abhängigkeit von dem Vibrationsniveau v sieht wie folgt aus [2]:

$$\begin{aligned} B &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots, \\ D_v &= D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \end{aligned}$$

Der Index bei B_e und D_e zeigt an, dass es sich hierbei um den Wert in der Gleichgewichtsposition handelt. Die Konstanten α_e und γ_e sind ein Maßstab für die Kopplung zwischen Rotation und Vibration, während β_e den Einfluss auf die Verzerrungskonstante widerspiegelt [2].

In Molekülen gibt es mehrere Drehimpulse, den Spin \vec{S} und den Bahndrehimpuls \vec{L} der Elektronen, wie auch den Kernspin \vec{I} . Ein solcher Drehimpuls erzeugt ein

magnetisches Moment $\vec{\mu}$ [1]:

$$\vec{\mu}_L = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}, \quad (17)$$

$$\vec{\mu}_S = -g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}, \quad (18)$$

$$\vec{\mu}_I = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I}, \quad (19)$$

mit dem Bohrschen Magneton $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$, dem Kern-Magneton μ_N und den g -Faktoren $g_L \approx 1$ [6], g_S und g_I (g_I kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen) [1]. Ohne ein äußeres magnetisches Feld sind die möglichen Orientierungen der magnetischen Momente energetisch gleichwertig. Diese sogenannte Entartung kann durch Anlegen eines Magnetfeldes aufgehoben werden (siehe Kapitel 3.2.1 - Der Zeeman-Effekt).

In vielen Molekülen fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammen, sodass eine räumliche Ladungstrennung entsteht [7]. Das Resultat einer solchen Ladungstrennung ist ein elektrischer Dipol, welcher mit externen elektrischen Feldern interagieren kann, was zu einer zusätzlichen Aufspaltung entarteter Energieniveaus führt (Stark-Effekt). Dieser Effekt wird in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

3.1.2 Moleküle mit elektronischem Drehimpuls ($S \neq 0$)

Ungepaarte Elektronen in Molekülen bewegen sich nicht in einem kugelsymmetrischen Feld wie bei Atomen. Durch die Ladungsverteilung der Kerne wirkt ein Drehmoment auf die Elektronen, weshalb der Bahndrehimpuls L der Elektronen nicht erhalten bleiben kann. Bei zweiatomigen Molekülen bleibt jedoch die Drehimpulskomponente entlang der Kernverbindungsachse erhalten [3]. Die Projektion Λ des Bahndrehimpulses auf diese Achse ist somit weiterhin konstant und kann die Werte $-L, -L + 1, \dots, L$ annehmen. Die Energie für positive und negative Werte von Λ ist gleich, weshalb alle Niveaus mit $\Lambda \neq 0$ zweifach entartet sind. Die Auflösung dieser Entartung durch Elektron-Rotation-Wechselwirkung wird als **Λ -type doubling** bezeichnet. Die beiden Komponenten, die dadurch entstehen, werden mit den Buchstaben e und f gekennzeichnet. [3]

Für $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$ wird der Zustand mit den Zeichen Σ, Π, Δ benannt, wobei die Symbole synonym zu der Bezeichnung bei Atomen verwendet werden. Der aufsummierte Spin der Elektronen wird für die Werte $S = 0, \frac{1}{2}, 1$ als *singulett*, *dublett* oder *triplett* bezeichnet. Die Komponente des Gesamtdrehimpulses Ω entlang der Molekülachse kann die Werte $\Lambda - S, \Lambda - S + 1, \dots, \Lambda + S$ annehmen. Die Notation ist

folgende [3]:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega}.$$

Für NO bedeutet das, da es ein freies Elektron besitzt, dass es die beiden Zustände ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}, {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ besitzt. Dies sind die **Feinstrukturkomponenten** für Stickstoffmonoxid [3].

3.1.3 Kernspin-Effekte ($I \neq 0$)

Der Kernspin ist eine intrinsische Eigenschaft von Atomkernen und kann als Wert Vielfache von $1/2$ annehmen. Für NO beträgt der Kernspin $I = 1$, wobei dieser allein von dem Stickstoff herrührt. Die Existenz des Kernspins führt zu weiteren Aufspaltungen der Energieniveaus, wobei die Größe dieser Effekte signifikant kleiner ist, als die der Feinstrukturaufspaltung.

Für Moleküle mit Kernspin gibt es zwei Haupteffekte, die eine Aufspaltung von Energieniveaus herbeiführen. Der erste Effekt wird als *Quadrupol Hyperfeinstruktur* bezeichnet und wird für die meisten Moleküle herangezogen, der Effekt ist im Fall von NO jedoch sehr klein [3]. Der zweite Effekt wird *magnetische Hyperfeinstruktur* genannt und tritt nur bei Molekülen mit elektronischem Drehimpuls ($S \neq 0$) auf, jedoch ist der Effekt hier sehr groß [3]. Da das in diesem Versuch verwendete Molekül NO einen von 0 unterschiedlichen elektronischen Drehimpuls besitzt, wird in diesem Kapitel nur auf die magnetischen Hyperfeinstruktureffekte eingegangen. Bei der magnetischen Hyperfeinstruktur reagiert der Kernspin auf das magnetische Feld, welches durch die Bewegung des freien Elektrons erzeugt wird. Bei NO interagiert der Kernspin sowohl mit dem Bahndrehimpuls als auch mit dem Spin des Elektrons [3]. Die Art der Kopplung hängt davon ab, welcher *Hund'sche Kopplungsfall* zutrifft, was für Stickstoffmonoxid der Fall a_{β} ist. In diesem Fall setzen sich zunächst der Bahndrehimpuls Λ und die Spinquantenzahl Σ zu Ω zusammen, welches daraufhin mit der Rotationsquantenzahl N koppelt um den Drehimpuls J zu bilden. Dieser koppelt wiederum mit dem Kernspin I zu dem Gesamtdrehimpuls F [3]. Diese Kopplung ist in Abbildung 1 veranschaulicht.

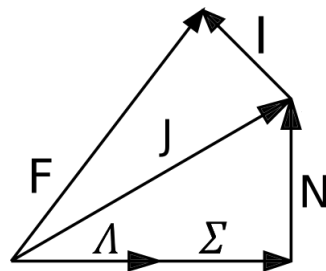


Abbildung 1: Kopplung der Drehimpulse beim Hund'schen Kopplungsfall a_{β} . Nach [3].

In Kapitel 3.1.4 werden drei Hyperfeinstrukturübergänge im Spektrum von NO gezeigt. Wie sich diese Niveaus ergeben wird im folgenden kurz beleuchtet.

Betrachtet wird zunächst das Energieniveau bei der Rotationsquantenzahl $N = 3$, also das vierte Rotationsniveau. Dieses Energieniveau ist in zwei Feinstrukturkomponenten aufgespalten, von denen die erste Komponente mit $\Omega = \Lambda + \Sigma = 1/2$ in zwei Λ -doubling Niveaus e und f aufgespalten ist. Die f Komponente besteht noch aus den drei Hyperfeinstrukturkomponenten.

Bisher setzt sich der Gesamtdrehimpuls J zusammen aus $\Lambda + \Sigma = 1 - 1/2 = 1/2$ und $N = 3$: Für den Gesamtdrehimpuls gilt also:

$$\begin{aligned} J &= (\Lambda + \Sigma) + N \\ &= (1 - 1/2) + 3 \\ &= 7/2. \end{aligned}$$

Die Projektion M_I des Kernspinvektors kann die Werte $\{-I, -I + 1, \dots, I\}$ annehmen. Mit diesem Wissen folgen die 3 Hyperfeinstrukturkomponenten mit

$$F = J + M_I = \{5/2, 7/2, 9/2\} \quad (20)$$

Die Energien der Hyperfeinniveaus sind gegeben durch [3]:

$$W = [a\Lambda + (b + c)\Sigma] \frac{\Omega}{J(J + 1)} \vec{I} \cdot \vec{J}$$

mit

$$\vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{F(F + 1) - J(J + 1) - I(I + 1)}{2} \quad (21)$$

und den Koeffizienten a, b, c , welche hier nicht berechnet werden. Eine entsprechende Formel ist in [3] auf Seite 196 gegeben.

3.1.4 Spektrum von NO

Ein elektromagnetisches Spektrum kommt durch Übergänge zwischen Energieniveaus zu Stande, da diese Übergänge jedoch nicht willkürlich sind, sondern von Auswahlregeln bestimmt sind, müssen die entsprechenden Auswahlregeln bekannt sein, wenn ein Spektrum untersucht wird. Es gilt:

$$\Delta J = (0), \pm 1 \quad (22)$$

$$\Delta \Omega = 0, (\pm 1) \quad (23)$$

$$\Delta \Lambda = 0 \quad (24)$$

$$\Delta F = +1, (0, -1). \quad (25)$$

Die Rotationsübergänge mit der größten Intensität folgen den nicht-eingeklammerten Auswahlregeln.

Die Abbildungen 2 bis 5 zeigen das unbeeinflusste Spektrum von NO, so wie es von dem Programm *Pgopher* dargestellt wird. Hierbei wird vorerst auf Linienbreiten verzichtet. In jedem neuen Bild wird der eingerahmte Bereich des vorherigen Bildes vergrößert dargestellt.

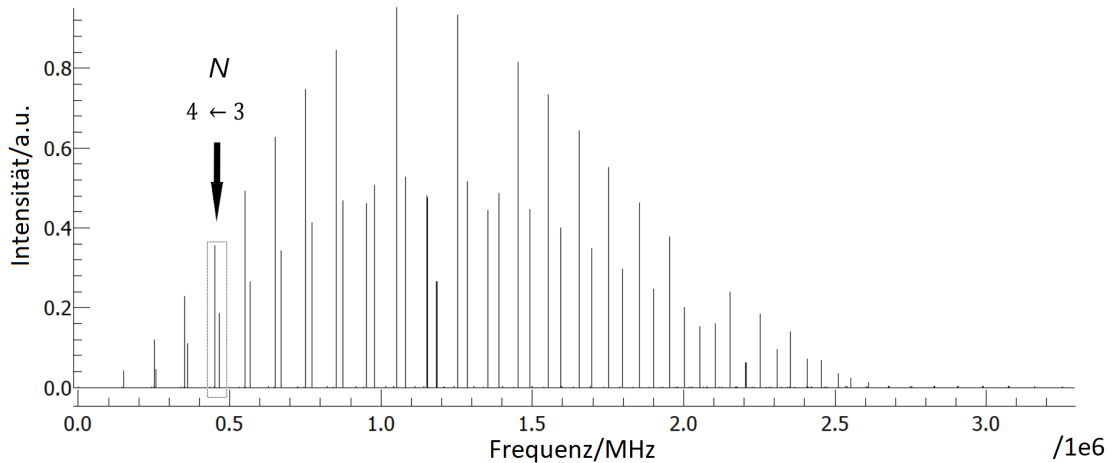


Abbildung 2: Spektrum von NO im Frequenzbereich von 0 bis 3200 GHz. Simuliert mit dem Programm *Pgopher* [8].

Abbildung 2 zeigt den größten Teil des Rotationsspektrums von Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur, wobei der Übergang $N : 4 \leftarrow 3$ hervorgehoben ist. Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erklärt wurde, lässt sich sowohl in den Intensitäten als auch in den Frequenzen des Spektrums eine Struktur erkennen. Die Intensität nimmt zuerst mit zunehmender Rotationsquantenzahl J zu, fällt jedoch bald exponentiell ab, wobei etwaige Ausreißer der Darstellung in *Pgopher* geschuldet sind. Außerdem scheinen die Linien immer in Paaren aufzutreten, was auf die zwei Feinstrukturkomponenten zurückzuführen ist. Besonders zu Beginn ist ein nahezu äquidistanter Abstand zwischen den Rotationsübergängen zu beobachten, welcher ebenfalls in Kapitel 3.1.1 hergeleitet wurde. Die Einflüsse der weiteren Aufspaltungseffekte sind in den kommenden Abbildungen sichtbar.

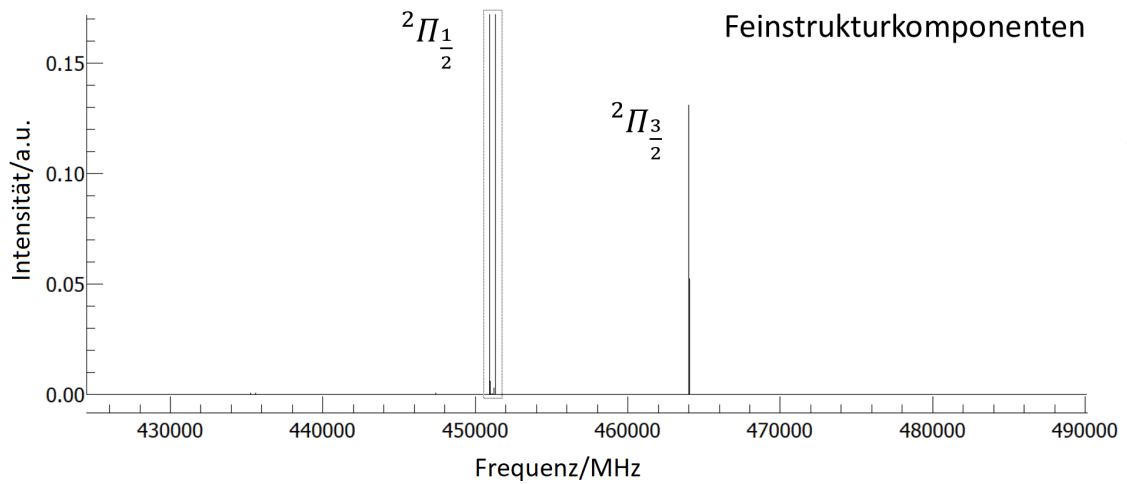


Abbildung 3: Spektrum von NO im Frequenzbereich von 428 bis 490 GHz. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].

In Abbildung 3 sind die beiden Feinstrukturkomponenten vergrößert dargestellt. Die Größe der Aufspaltung ist signifikant und bereits in der letzten Abbildung gut sichtbar. Besonders auf der linken Seite lässt sich bereits eine weitere Aufspaltung erkennen. Dieser Bereich wird in Abbildung 4 vergrößert gezeigt.

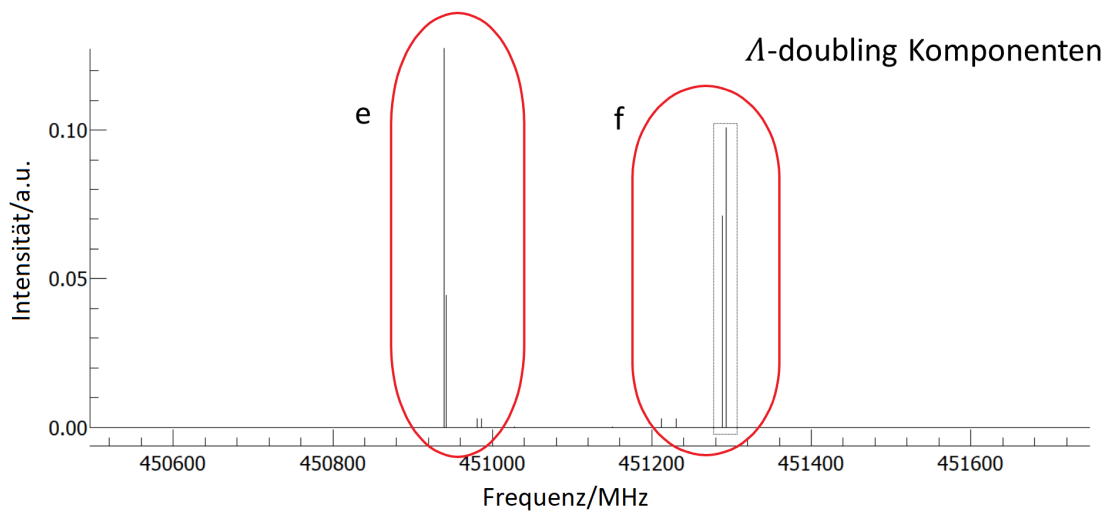


Abbildung 4: Spektrum von NO im Frequenzbereich von 450 520 bis 451 720 MHz. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].

Die durch das Λ -doubling entstehenden Komponenten ($e \leftarrow e$ und $f \leftarrow f$ Übergänge) sind in Abbildung 4 zu erkennen. Die von den roten Bereichen eingeschlossenen Linien sind Hyperfeinstruktur-Übergänge. Die 4 Linien mit geringer Intensität sind Übergänge mit $\Delta F = 0$ und werden nicht weiter betrachtet.

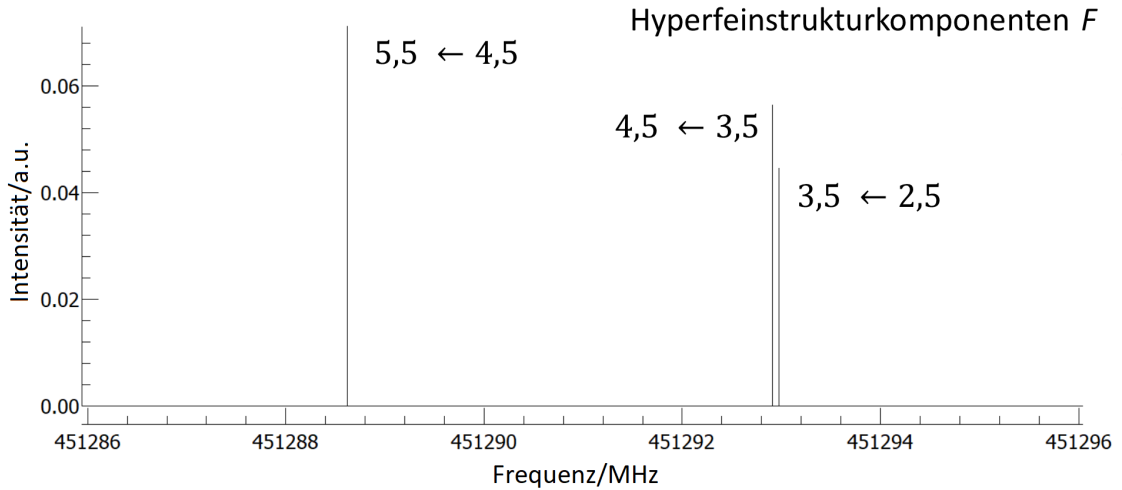


Abbildung 5: Spektrum von NO im Frequenzbereich von 451 286 bis 451 296 MHz. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].

Das Spektrum in Abbildung 5 zeigt die drei Hyperfeinstruktur-Übergänge für $J : 4,5 \leftarrow 3,5$, $\Omega : 1/2 \leftarrow 1/2$ und $f \leftarrow f$. Das Aufspalten dieser drei Linien in Anwesenheit eines Magnetfeldes wird in dieser Arbeit beobachtet und analysiert.

3.2 Moleküle in externen Feldern

Die Aufspaltung der Spektrallinien von Atomen und Molekülen findet auch unter Einfluss externer Felder statt. Die beiden Effekte, welche an dieser Stelle zu nennen sind, sind der Stark-Effekt sowie der Zeeman-Effekt. Der Stark-Effekt tritt auf, wenn ein Atom oder Molekül mit einem elektrischen Dipolmoment einem elektrischen Feld ausgesetzt ist. Aufgrund des Drehmoments, welches das elektrische Feld auf den Dipol ausübt, wird die Rotation des Moleküls beeinflusst [3]. Das Gegenstück zum Stark-Effekt ist der Zeeman-Effekt, welcher in Zusammenhang mit magnetischen Feldern auftritt. Dieser Effekt ist Gegenstand dieser Arbeit, weshalb er im Folgenden ausführlicher beschrieben wird.

3.2.1 Der Zeeman-Effekt

Der Zeeman-Effekt bezeichnet die Aufspaltung entarteter Energieniveaus in Atomen oder Molekülen in einem externen Magnetfeld. Er beruht auf der Wechselwirkung magnetischer Momente, hervorgerufen durch Drehimpulse innerhalb des Systems, mit dem Magnetfeld.

Zunächst werden Atome betrachtet, bei denen die Quellen magnetischer Momente die folgenden sind: Der Bahndrehimpuls \vec{L} und der Spin \vec{S} der Elektronen sowie der Kernspin \vec{I} , welcher eine intrinsische Eigenschaft des betreffenden Atomkerns ist. Jedes dieser magnetischen Momente wechselwirkt mit dem Feld, wobei unterschieden

wird zwischen dem normalen Zeeman-Effekt, bei dem das magnetische Spinmoment μ_S aufgrund fehlenden Elektronenspins vernachlässigt wird, dem anomalen Zeeman-Effekt, der bei Atomen mit Elektronenspins vorkommt, und dem Kern-Zeeman-Effekt, welcher den Einfluss des magnetischen Kernmoments μ_I berücksichtigt, der jedoch um mehrere Größenordnungen kleiner ist.

Allgemein kann die Interaktion zwischen den relevanten magnetischen Momenten $\vec{\mu}$ und dem Magnetfeld \vec{B} durch den Zeeman-Hamiltonoperator \hat{H}_{Zeeman} beschrieben werden, mit welchem die Energien der Zeeman-Niveaus bestimmt werden [1]:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (26)$$

Nachfolgend wird angenommen, dass das magnetische Feld entlang der z-Achse orientiert ist, wodurch B_z anstatt \vec{B} geschrieben werden kann. Für den Fall des normalen Zeeman-Effektes spielt der Elektronenspin keine Rolle. Gleichung (26) wird dementsprechend unter Verwendung von Gl. (17) zu:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L}_z B_z. \quad (27)$$

Die Energieniveaus ergeben sich unter der Zuhilfenahme von Störungstheorie [1]:

$$E_{\text{Zeeman, normal}} = \langle LM_L | -\frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L}_z B_z | LM_L \rangle \quad (28)$$

$$= \mu_B B M_L. \quad (29)$$

$M_L = \{-L, -L + 1, \dots, L\}$ bezeichnet hier die Projektion des Bahndrehimpulses entlang der Magnetfeldrichtung. Somit entstehen $2L + 1$ Energieniveaus, die zentriert um das ursprüngliche Energieniveau liegen.

Falls der anomale Zeeman-Effekt bei Atomen auftritt, muss berücksichtigt werden, dass zunächst der Spin mit dem Bahndrehimpuls koppelt und den Gesamtdrehimpuls J bildet. Bei der Berechnung der Energieniveaus wird in diesem Fall mehr Aufwand betrieben (siehe [1], Seite 150f), jedoch ergeben sich die Energien ganz analog [1]:

$$E_{\text{Zeeman, anomal}} = g_J \mu_B M_J B. \quad (30)$$

Der dazugehörige g_J -Faktor wird mit folgender Formel berechnet [1]:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Bei Molekülen kann der Hamiltonoperator, der die Interaktion mit dem Magnetfeld

beschreibt, generell folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = \mu_B(g_L\vec{L} + g_S\vec{S} - g_I\vec{I} + g_R^N\vec{N})\vec{B}. \quad (31)$$

\vec{N} beschreibt hierbei die Rotation und g_R^N dessen g -Faktor. Die genaue Berechnung der g -Faktoren kann in [4] auf den Seiten 605 und 606 nachgelesen werden. Bei der Berechnung der Energien, welche die nicht mehr entarteten Zustände im Vergleich zu vorher haben, gilt im Falle eines schwachen Magnetfeldes [3]:

$$E = \{ -\mu_N g_I [I(I+1) + F(F+1) - J(J+1)] \\ - \mu_B g_J [J(J+1) + F(F+1) - I(I+1)] \} \frac{M_F B}{2F(F+1)}. \quad (32)$$

Hier ist μ_N das Kern-Magneton und $M_F = \{-F, -F+1, \dots, F\}$ die Projektion von F auf die Richtung des Magnetfeldes. Das bedeutet, dass die Hyperfeinstrukturkomponenten in $2F+1$ Komponenten aufspalten, welche äquidistant um $E=0$ zentriert sind.

3.2.2 Eigenschaften von NO im Magnetfeld

In diesem Kapitel wird behandelt, wie sich ein Magnetfeld auf die Energieniveaus von Stickstoffmonoxid auswirkt und wie als Folge der Übergangsregeln das Spektrum aussieht.

In Kapitel 3.1.4 wurde bereits das unbeeinflusste Spektrum gezeigt. Die verschiedenen Effekte spalten die entarteten Rotationsniveaus auf, wobei die Feinstruktur, das Λ -doubling und schließlich die Hyperfeinstruktur berücksichtigt werden. Durch ein externes Magnetfeld wird jedes Hyperfeinstrukturturniveau nach seiner F Quantenzahl in $2F+1$ Komponenten aufgespalten. Dies soll in Abbildung 6 anschaulich gezeigt werden. Die so entstandenen Niveaus werden mit der Quantenzahl

$$M_F = \{-F, -F+1, \dots, F\} \quad (33)$$

gekennzeichnet.

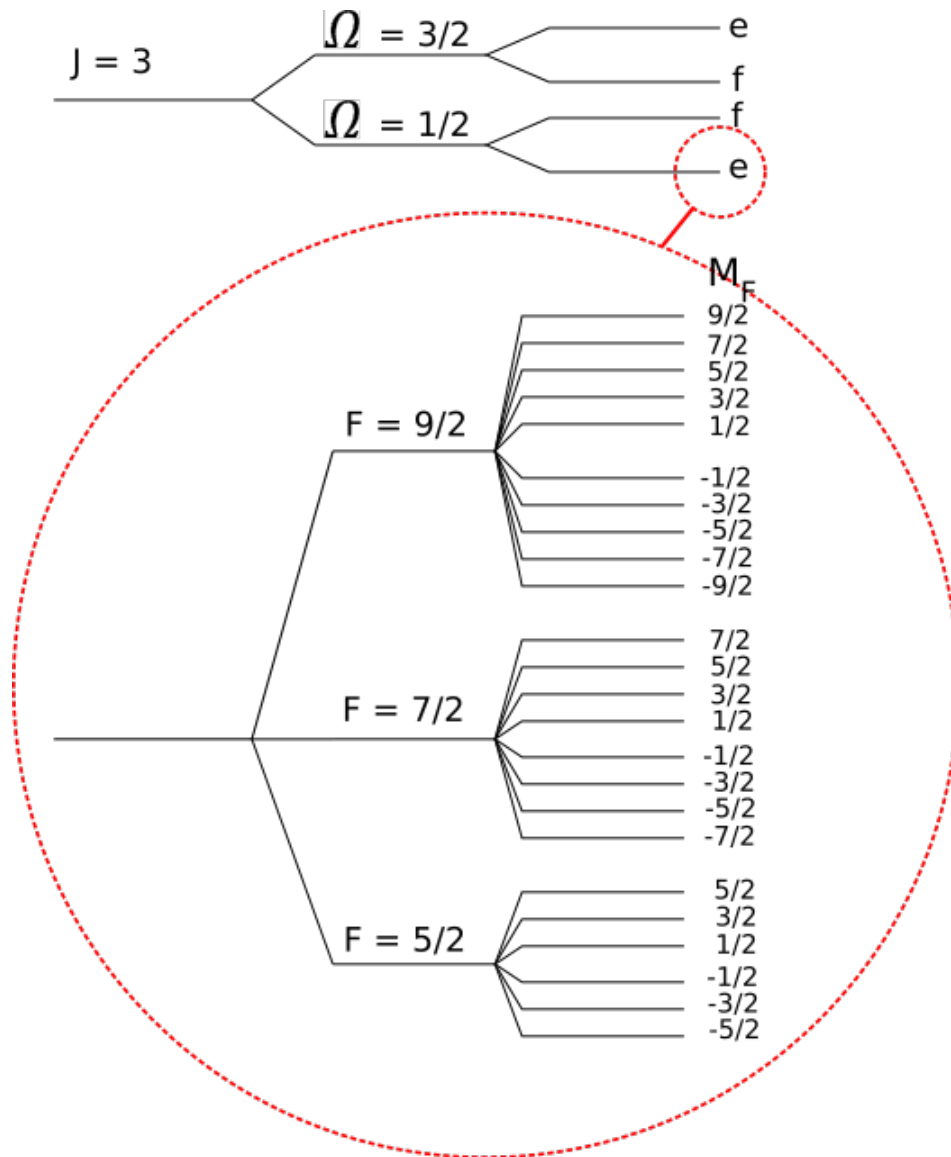


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Aufspaltung eines Rotationsniveaus von NO in einem externen Magnetfeld.

Die Auswahlregel für M_F hängt von der Polarisationsrichtung der verwendeten Strahlung bezüglich der angelegten Magnetfeldrichtung ab. Bei Inhomogenitäten kann es somit zu einer Mischung beider Übergänge kommen.

$$\begin{aligned} \Delta M_F = 0 & \quad \text{Magnetfeld senkrecht zur Strahlungsrichtung} \\ \Delta M_F = \pm 1 & \quad \text{Magnetfeld parallel zur Strahlungsrichtung} \end{aligned}$$

Der Versuchsaufbau bei dieser Arbeit sieht vor, dass das Magnetfeld senkrecht zur Strahlungsrichtung steht. Mit dieser Auswahlregel folgt, dass das ursprüngliche Spektrum aus Abbildung 5 von 3 Linien auf 24 erweitert wird. Dies wird in Abbildung 7 für eine Feldstärke von 20 mT gezeigt.

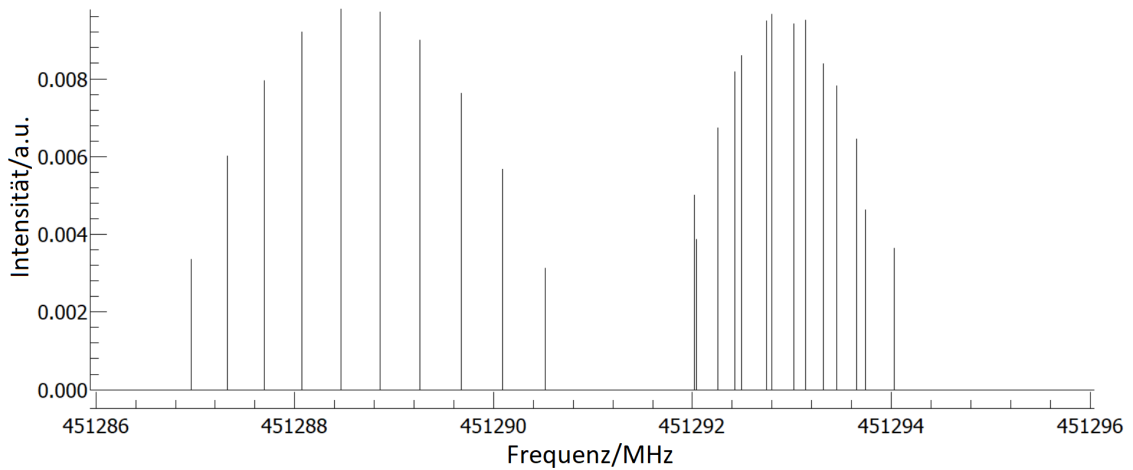


Abbildung 7: Spektrum von NO im Frequenzbereich von 451 286 bis 451 296 MHz. Angelegtes Magnetfeld: 20 mT. $\Delta M_F = 0$. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].

Da es bei Experimenten auch zu Inhomogenitäten kommen kann, ist nicht auszuschließen, dass auch andere Linien wegen der zweiten Auswahlregel zu sehen sind.

3.3 Linienverbreiterung

Bei der Messung von Atom- und Molekülspektren werden keine scharfen Absorptions-/Emissionslinien gemessen, sondern deren Linienprofil. Ein Linienprofil ist die Verbreiterung einer Linie aufgrund von Faktoren wie der endlichen Lebensdauer der Energiezustände (natürliche Linienverbreiterung), dem Druck (Druckverbreiterung) sowie der statistischen Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle, welche maßgeblich durch die Temperatur beschrieben wird (Dopplerverbreiterung).

3.3.1 Natürliche Linienverbreiterung

Die natürliche Linienbreite resultiert aus der endlichen Lebensdauer eines Zustandes. Aufgrund der Energie-Zeit-Unschärfe kann ein Zustand endlicher Lebensdauer nicht bei einer exakten Energie zu finden sein [2]. Die Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} \quad (34)$$

bestimmt die minimale Frequenzunschärfe $\Delta\nu$ [2]

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \approx \frac{1}{2\pi(\Delta t)}. \quad (35)$$

Die Lebensdauer eines Zustandes wurde in [2] hergeleitet, sie ergibt sich zu:

$$\Delta t = \frac{3hc^3}{64\pi^4\nu^3|\mu|^2}, \quad (36)$$

wobei ν die Übergangsfrequenz und μ das quantenmechanische Dipolmatrixelement [5] dieses Übergangs ist. Damit folgt:

$$\Delta\nu \approx \frac{32\pi^3\nu^3}{3hc^3}|\mu|^2. \quad (37)$$

Hier und im Folgenden wird für $\Delta\nu$ die halbe breite der Linie bei halber Intensität (HWHM: *half-width at half-maximum*) angegeben. Die Linienform der natürlichen Linienbreite ist die einer Lorentzkurve.

3.3.2 Druckverbreiterung

Die Stoß- oder Druckverbreiterung ist die durch Stoßprozesse zwischen Atomen induzierte Verbreiterung einer Spektrallinie. Stoßen zwei Atome miteinander, kann dies zu einer geringeren Lebensdauer des Zustandes und somit zu einer Linienverbreiterung führen [9]. Maßgeblich für die Größe der Druckverbreiterung ist demnach, wie häufig Atome miteinander stoßen, was durch die mittlere Zeit T_S zwischen zwei Stößen beschrieben wird [1]. Die Form der vorliegenden Linienverbreiterung ist eine Lorentzkurve mit der Breite bei HWHM:

$$\Delta\nu_p = \pi T_S. \quad (38)$$

Da T_S antiproportional zum Druck p ist, gilt:

$$\Delta\nu_p = bp.$$

b ist eine Konstante, welche in der Regel experimentell bestimmt wird. Für diese Arbeit wurde der experimentell bestimmte Wert aus [10] verwendet:

$$b = (1,634 \pm 0,014) \frac{\text{MHz}}{\text{Torr}} \hat{=} (1,226 \pm 0,011) \frac{\text{MHz}}{\text{mbar}}.$$

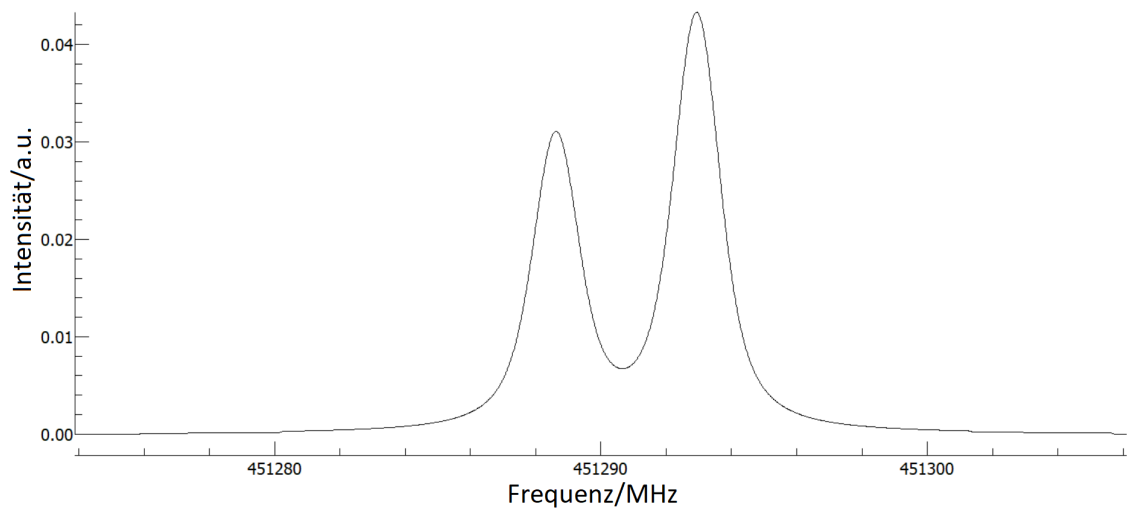
3.3.3 Dopplerverbreiterung

Die Dopplerverbreiterung einer Absorptionslinie geht aus der Geschwindigkeitsverteilung der betrachteten Moleküle hervor. Für Moleküle, die sich parallel zur einfallenden Strahlung bewegen, erscheint die Frequenz der Strahlung durch den Doppereffekt leicht verschoben. Da die Geschwindigkeiten im thermischen Gleichgewicht durch eine Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung [2] gegeben sind, ergibt

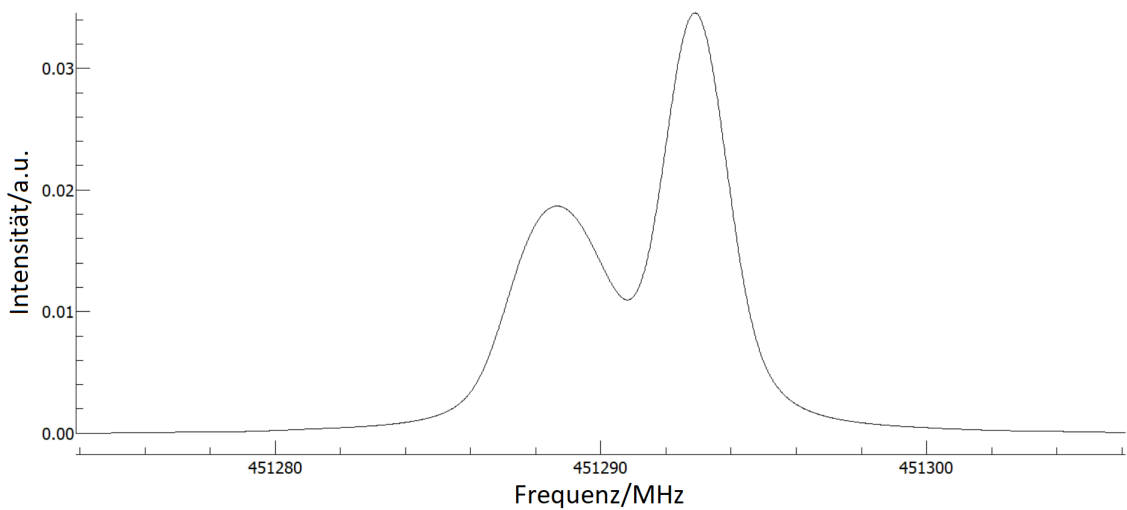
sich als Linienprofil eine Gaußkurve mit der HWHM

$$\Delta\nu_D = 3,581 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu. \quad [3] \quad (39)$$

Unter Berücksichtigung der Linienverbreiterungen sieht das Spektrum mit und ohne Magnetfeld so aus, wie in Abbildung 8.



(a) Ohne Magnetfeld.



(b) Mit Magnetfeld $B = 20$ mT.

Abbildung 8: Linienverbreitertes Spektrum der 451 290 MHz Dreifachlinie von NO. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].

Bei dem Vergleich dieser beiden Spektren wird klar, dass die Stärke der Linienbreite viele durch ein Magnetfeld auftretende Strukturen verdecken. Es sind demzufolge bei einem schwachen Magnetfeld wie bei 20 mT keine 24 Linien zu beobachten, sondern erneut zwei Linien, welche jedoch breiter und weniger stark sind als zuvor.

3.4 Frequenzmodulation

Ein wichtiges Verfahren zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses einer Messung ist die Modulationstechnik. Eine spezielle Variante, welche in dem vorliegenden Experiment eingesetzt wurde ist die sogenannte *Frequenzmodulation*. Das Ziel der Frequenzmodulation ist eine Unterdrückung des Rauschens im Bereich des Messsignals.

Bei der Frequenzmodulation wird die Frequenz ω_0 des ursprünglichen Signals periodisch mit der Frequenz Ω verändert, sodass die resultierende Frequenz ω die Form

$$\omega(t) = \omega_0 + a \cdot \cos(\Omega t) \quad (40)$$

hat [9]. Der Parameter a wird als Frequenzhub bezeichnet und sollte im Experiment so gewählt werden, dass er der halben Linienbreite der untersuchten Linie entspricht [9][11]. Diese ergibt sich aus der HWHM mit [12]:

$$a = 2,2 \cdot \text{HWHM}. \quad (41)$$

Bei der Absorption eines frequenzmodulierten Signals kommt es für eine Frequenz ω_0 auch zu einer modulierten Absorptionsintensität I_{abs} .

$$I_{\text{abs}}(\omega) = I_{\text{abs}}(\omega_0 + a \cdot \cos(\Omega t)). \quad (42)$$

Dies kann durch eine Taylorentwicklung um die Stelle ω_0 ausgedrückt werden. Die, bei der Entwicklung anfallenden, Ableitungen der Intensität können mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes durch den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$, die eingestrahlte Intensität I_0 , die Länge der Gaszelle L und die Konzentration des Gases N ersetzt werden [9]. Für die ersten vier Ordnungen ist das Resultat dann:

$$I_{\text{abs}}(\omega) = I_{\text{abs}}(\omega_0) \quad (43)$$

$$+ a I_0 N L \left(\frac{d\alpha(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0} \cos(\Omega t) \quad (44)$$

$$+ \frac{a^2}{2} I_0 N L \left(\frac{d^2\alpha(\omega)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} \cos(2\Omega t) \quad (45)$$

$$+ \frac{a^3}{6} I_0 N L \left(\frac{d^3\alpha(\omega)}{d\omega^3} \right)_{\omega_0} \cos(3\Omega t) + \dots \quad (46)$$

Die Demodulation dieses Signals geschieht mit einem sogenannten Lock-in Verstärker. Bei der Demodulation wird ein Referenzsignal verwendet, welches mit einem Viel-

fachen k der Modulationsfrequenz schwingt:

$$I_{\text{ref}} = \cos(k \cdot \Omega t + \phi).$$

Es gibt verschiedene Möglichkeiten k zu wählen. In diesem Experiment wurde $k = 2$ gewählt, weshalb auch von der $2f$ -Modulation gesprochen wird.

Das Referenzsignal wird mit dem Absorptionssignal multipliziert, sodass als mathematische Folge eine Komponente keine zeitliche Abhängigkeit mehr hat. Alle anderen Komponenten werden mit einem Tiefpassfilter unterdrückt, sodass (im Falle der $2f$ -Modulation) nur noch

$$I_{\text{abs}} \cdot I_{\text{ref}} = \frac{1}{2} \frac{a^2}{2} I_0 N L \left(\frac{d^2 \alpha(\omega)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} \cos(\phi) \quad (47)$$

übrig bleibt [9]. Das resultierende Spektrum ist die zweite Ableitung des eigentlichen Spektrums, was bei der Analyse der Daten berücksichtigt werden muss. Mit dem Programm *Pgopher* kann dies berücksichtigt werden. Der bisher bekannte Ausschnitt der Dreifachlinie bei 451290 MHz, bei einer Magnetfeldstärke von 20 mT sieht unter Berücksichtigung der zweiten Ableitung so aus, wie in Abbildung 9 gezeigt.

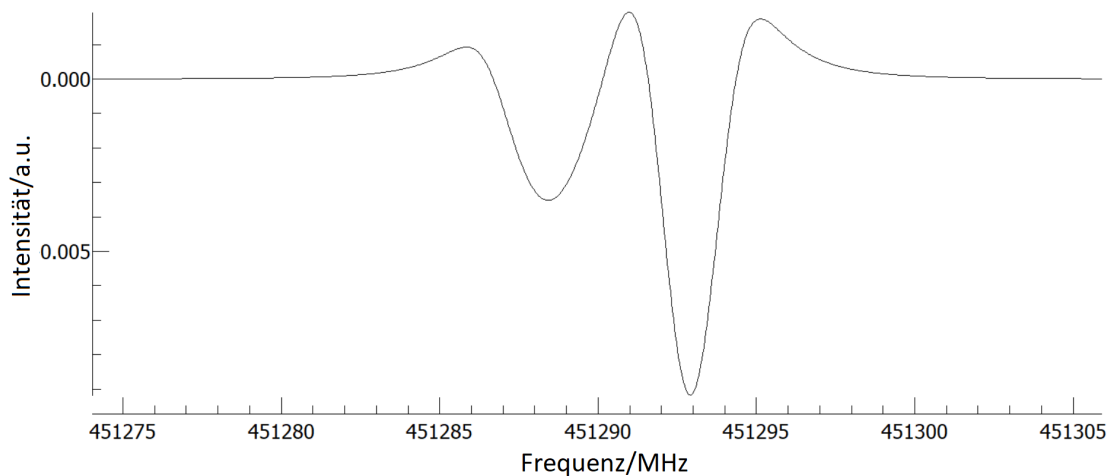


Abbildung 9: Linienverbreitertes Spektrum unter Berücksichtigung der zweiten Ableitung. $B = 20$ mT. Simuliert mit dem Programm *Pgopher* [8].

4 Experimentelles

Der Aufbau eines Experiments zur spektroskopischen Untersuchung unter Magnetfeldeinfluss war ein großer Bestandteil dieser Arbeit. Die verschiedenen Entwicklungsschritte auf dem Weg zur Verbesserung des Experiments werden hier nicht weiter erläutert, jedoch soll dieses Kapitel eine gute Vorstellung von dem finalen Aufbau vermitteln, die Durchführung an einem Experimentiertag erläutern und die notwendigen experimentellen Voraussetzungen aufzeigen.

4.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau, welcher in Abbildung 11 gezeigt ist, ist im Wesentlichen ein typischer Aufbau zur Messung von Absorptionsspektren im Mikrowellenbereich. Die elektromagnetische Strahlung, die für die Messung verwendet wird, wird von einem Frequenzgenerator (oder auch Synthesizer) hergestellt. Die genauen Einstellungen zu dem Frequenzbereich, der Anzahl von Messpunkten etc. werden an einem PC vorgenommen, an dem auch die Ergebnisse überwacht und gespeichert werden. An einem Lock-in Verstärker, welcher das Prinzip der Modulationstechnik verwendet, werden Einstellungen zur Frequenzmodulation gemacht ($2f$ -Modulation, Frequenzhub). Das modulierte Signal wird von dem Synthesizer an eine AMC (Amplifier/Multiplier Chain 9.0 von Virginia Diodes Inc.) weitergegeben. An dem Ausgang der AMC sind mehrere Vervielfacher und ein Horn angeschlossen, welche die eingehende Frequenz um den Faktor 36 steigern und aussenden. Daraufhin durchläuft diese Strahlung eine Gaszelle, in der sich das zu untersuchende Gas unter geringem Druck befindet. Diese Gaszelle wird aufgrund ihrer Form als 'T-Stück' bezeichnet und besteht aus einem geraden Abschnitt, durch den die Strahlung geleitet wird, sowie einem rechtwinklig abstehenden Abschnitt, an dem die Gaszelle sowohl abgepumpt als auch mit Gas gefüllt werden kann. Der Bereich, welcher für die spektroskopische Untersuchung verwendet wird, ist zu den Seiten vakuumdicht mit Teflonfenstern verschlossen. Diese Teflonfenster, welche eine leicht abgeschrägte Oberfläche haben, sind durchlässig für die verwendete elektromagnetische Strahlung und verhindern gleichzeitig stehende Wellen in der Zelle.

Der Versuchsaufbau unterscheidet sich zu herkömmlichen spektroskopischen Experimenten darin, dass die Gaszelle von einem Aufbau umschlossen ist, in den Permanentmagneten eingebaut sind, welche ein Magnetfeld in dem relevanten Volumen erzeugen. Die Präsenz dieser Magneten bedingt einige Einschränkungen beim Aufbau. So konnte die Größe der Zelle einen gewissen Radius nicht überschreiten, um gewährleisten zu können, dass das Magnetfeld ausreichend homogen im gesamten untersuchten Volumen ist. Da das Volumen in der Zelle sehr gering ist, kann der Druck bereits bei kleinen Lecks nicht ausreichend lange bei einem konstanten Wert

gehalten werden. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde ein zusätzliches größeres Kovolumen mit der eigentlichen Zelle verbunden.

Nachdem die Strahlung die Zelle verlassen hat, wird sie in einen Detektor geleitet. In diesem Experiment wird an dieser Stelle ein *InSb hot electron bolometer* von QMC verwendet. Das gemessene Signal wird anschließend mittels eines *SR560 voltage preamplifiers* vorverstärkt. Abschließend wird das Signal an dem Lock-in Verstärker wieder demoduliert und an den PC weitergeleitet.

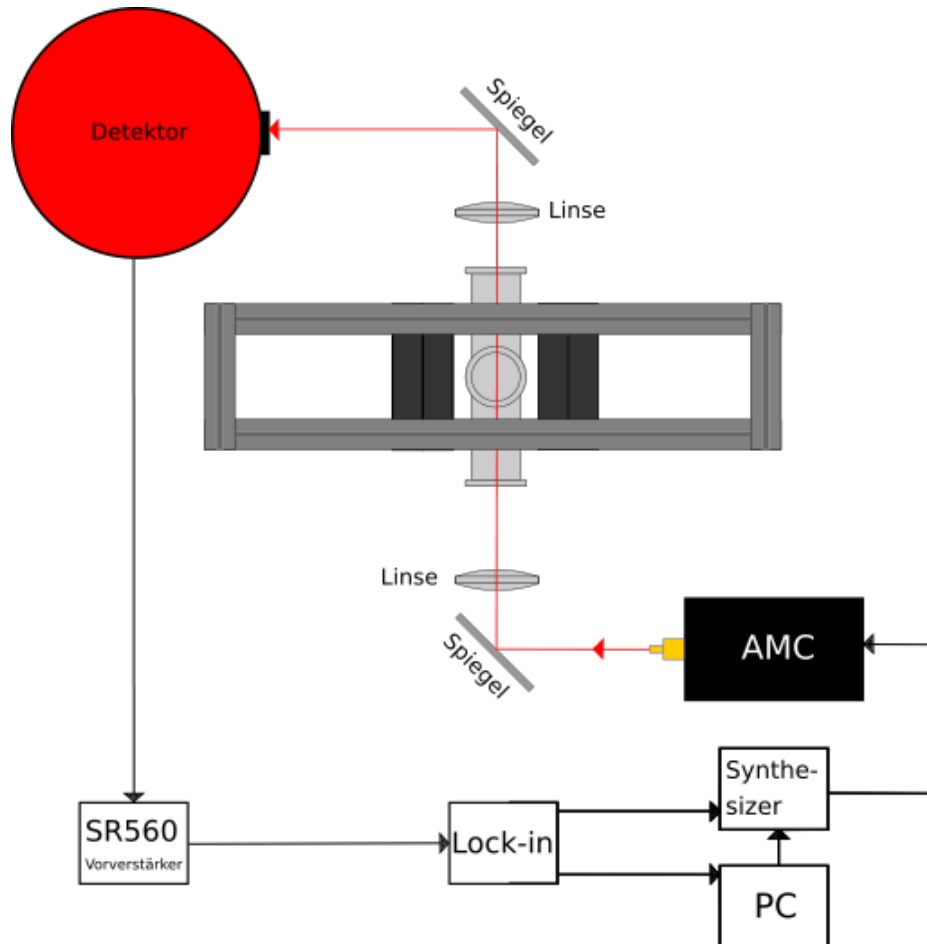


Abbildung 10: Skizze des Versuchsaufbaus.

4.2 Einstellung des magnetischen Feldes

Zur Erzeugung des Magnetfeldes werden vier Neodym-Magneten mit den Ausmaßen $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ verwendet. Diese Magneten haben eine Remanenz B_r und eine Koerzitivfeldstärke H_{cB} von [13]:

$$B_r = 1320\text{ mT} - 1380\text{ mT}$$

$$H_{cB} \geq 923\text{ kA/m.}$$

Diese Magneten sind jeweils in ein Gerüst aus item-Profilen eingefasst und gemeinsam auf einer Schiene befestigt. Auf dieser Schiene können die jeweiligen Magneten

beliebig per Hand verschoben und befestigt werden (siehe Abbildung 11). Auf jeder Seite der Gaszelle sind zwei Magneten so positioniert, dass deren Profile aneinander anliegen. Die eingestellten Abstände wurden zwischen den item-Profilen der beiden inneren Magneten gemessen.

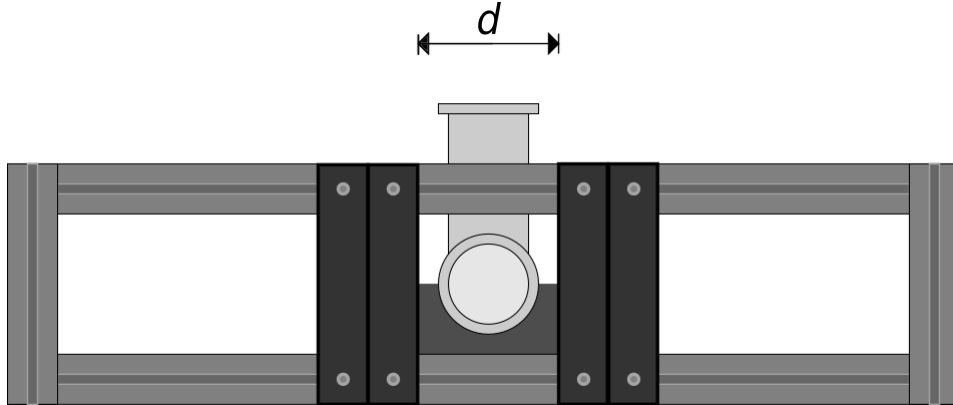


Abbildung 11: Skizze der Magnethalterung.

Während der Durchführung wurden insgesamt 18 verschiedene Positionen gezielt eingestellt um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die Abstände bei diesen Positionen sind in Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 1: Abstände zwischen den inneren Magneten bei den eingestellten Positionen.

Pos.	Abstand d [cm]	Pos.	Abstand d [cm]
0	10,0	9	26,4
1	12,4	10	30,7
2	13,5	11	37,4
3	15,7	12	44,0
4	18,0	13	47,0
5	19,7	14	51,2
6	20,5	15	55,0
7	21,9	16	60,0
8	22,7	17	66,0

4.2.1 Simulation des Magnetfeldes mit magpylib

Um einen visuellen Eindruck von dem vorliegenden Magnetfeld zu bekommen, wurden mit Hilfe einer graphischen Benutzeroberfläche zu dem Python Paket *magpylib* [14] die verschiedenen Magnetpositionen simuliert und die Magnetfeldlinien eingezeichnet. In Abbildung 12 sind vier verschiedene Positionen gezeigt.

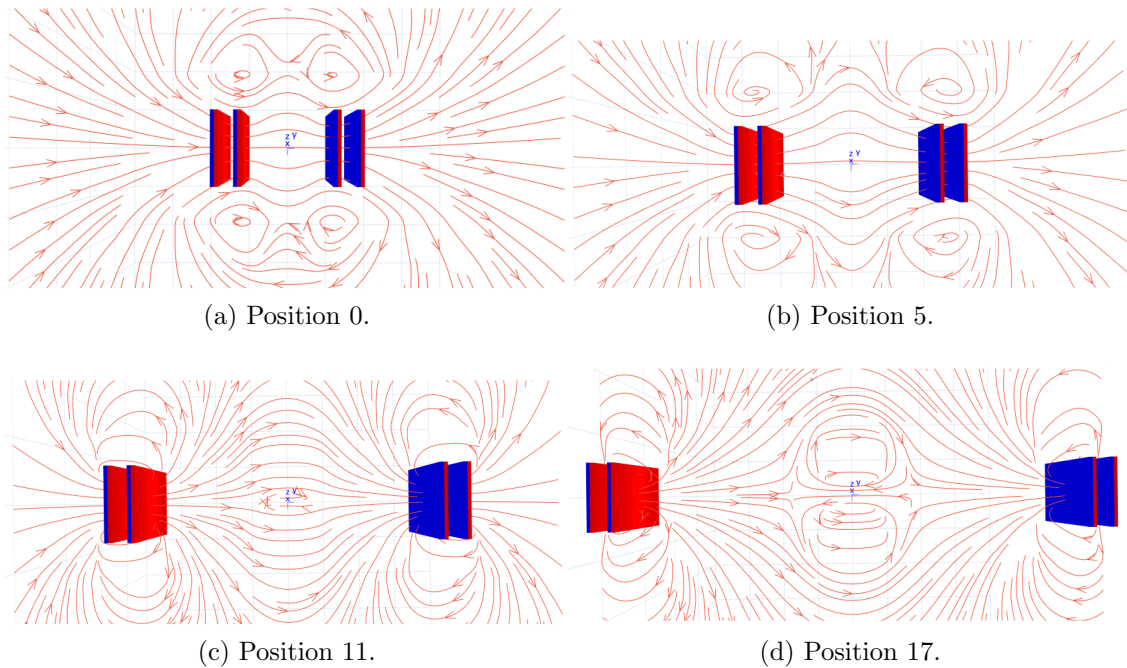


Abbildung 12: Magnetfeldlinien für unterschiedliche Positionen der Magneten.[14]

Die Serie von Simulationen soll einen Eindruck davon geben, wie sich das Magnetfeld bei steigender räumlicher Trennung entwickelt. Auffällig ist, dass an den Seiten der Magneten eine starke Verwirbelung des Magnetfelds auftritt, was wahrscheinlich seinen Ursprung in dem zu großen Abstand zwischen den beiden inneren Magneten hat. Dieser konnte jedoch wegen der Halterung der Gaszelle nicht weiter verringert werden. Außerdem ist ab Position 11 eine Verwirbelung im Zentrum des Experiments zu beobachten, welche mit weiterem Abstand zunimmt. Eine Verwirbelung im Zentrum der Magneten ist jedoch physikalisch unlogisch, weshalb diese vorerst auf kleine Fluktuationen bei der numerischen Berechnung durch das Programm zurückgeführt werden.

4.3 Voraussetzungen zur Messung

Um das Experiment erfolgreich durchführen zu können, mussten verschiedene Voraussetzungen geschaffen werden, bzw. Kenntnisse erworben werden. Eine Grundlage in der Spektroskopie ist, dass die untersuchte Probe bei möglichst geringem Druck untersucht werden kann, um die Druckverbreiterung zu minimieren. Um außerdem zu gewährleisten, dass ein bestimmter Druck über einen hinreichend großen Zeitraum gehalten werden kann, wird die Leckrate der Apparatur bestimmt. Die Leckrate setzt sich aus dem Druckanstieg in einem Volumen pro Zeit zusammen. Im Experiment wurde ein Druckanstieg von 0,05 mbar in 16 Minuten gemessen. Bei

einem berechneten Volumen von 12,93 Litern folgt eine Leckrate Q von:

$$Q = \frac{0,05 \text{ mbar} \cdot 12,93 \text{ l}}{16 \cdot 60 \text{ s}} = 6,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mbar l}}{\text{s}} \hat{=} 6,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Pa m}^3}{\text{s}}.$$

Für die Messung des Molekülspektrums ist außerdem der Frequenzhub bei der Frequenzmodulation zu bestimmen. Da der Frequenzhub der halben Linienbreite entsprechen sollte, wurde die in Pgoopher erstellte Simulation genutzt, um mit dem Cursor diese HWHM abzumessen, welche zu 0,82 MHz bestimmt wurde. Zuvor mussten die erwarteten Linienbreiten für Druck- und Dopplerverbreiterung in Pgoopher eingestellt werden (siehe Kapitel 3.3). Unter Verwendung von Gleichung (41) ist der Modulationshub demzufolge:

$$\begin{aligned} a &= 2,2 \cdot \text{HWHM} \\ &= 2,2 \cdot 0,82 \text{ MHz} \\ &= 1,804 \text{ MHz}. \end{aligned}$$

Bei der Eingabe dieses Hubs in den Lock-in Verstärker muss jedoch noch die Frequenzvervielfachung um den Faktor 36 und ein Umrechnungsfaktor von MHz in V berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned} a &= 2,2 \cdot 0,82 \text{ MHz} \cdot 1/36 \cdot 1 \frac{\text{V}}{\text{MHz}} \\ &\approx 50,1 \text{ mV}. \end{aligned}$$

4.4 Durchführung

Zu Beginn des Experiments wurde zunächst die Strahlungsführung optimiert, indem die Spiegel und Linsen verkippt, gedreht und bewegt wurden. Überprüft wurde dies durch ein Oszilloskop, an welchem ein möglichst großes Signal erzielt werden sollte. Nachdem der Strahlengang optimiert wurde, wurde die Gaszelle und das Kovolumen auf einen Druck unter 10^{-3} mbar abgepumpt. Anschließend konnte Stickstoffmonoxid in die Zelle geleitet werden, was zu einem Gesamtdruck von ca. 1 mbar geführt hat. Um den Effekt der Druckverbreiterung zu verringern, jedoch noch genügend Moleküle für die Messung zur Verfügung zu haben, wurde erneut abgepumpt bis sich ein Druck von $2,5 \cdot 10^{-1}$ mbar einstellte.

Im Anschluss wurden Einstellungen am Detektor, dem Vorverstärker, dem Lock-in Verstärker und dem PC vorgenommen. Unter anderem wurden hier der Frequenzhub am Lock-in, der Frequenzbereich am PC und die Verstärkung am Vorverstärker eingestellt. Ziel war erneut, ein möglichst deutliches, rauscharmes Signal zu messen. Da die Frequenz später an der AMC um den Faktor 36 vervielfacht wird, musste die am Computer eingestellte Frequenz 1/36 der Zielfrequenz sein. Die vorgenommenen

Einstellungen sind in Tabelle 2 eingetragen.

Nachdem alles bestmöglich eingestellt war, wurden mehrere Messungen bei derselben Frequenz durchgeführt. Nach jeder Messung wurde die Position der Magnete variiert, bis sie am Schluss aus ihrer Halterung entfernt wurden.

Der Druck sollte den Bereich zwischen $2,4 \cdot 10^{-1}$ mbar und $2,9 \cdot 10^{-1}$ mbar nicht verlassen. Gelegentlich musste der Druck deshalb korrigiert werden und/oder neues Stickstoffmonoxid in die Zelle geleitet werden.

Tabelle 2: Vorgenommene Einstellungen am PC, Lock-in Verstärker und Vorverstärker.

	Einstellungen	$\times 36$
Zentralfrequenz	12 535,833 MHz	451 289,988 MHz
Frequenzbereich	12 535,333 MHz - 12 536,333 MHz	451 271,988 MHz - 451 307,988 MHz
Anzahl Messpunkte	500	
Anzahl Sweeps	4	
Modulationshub	53 mV	1,804 V $\hat{=} 1,804$ MHz
Vorverstärkung	5	

Nachfolgend wird der Teil der Durchführung besprochen, der sich mit der direkten Messung des Magnetfeldes beschäftigte.

Die räumliche Verteilung des Magnetfeldes wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden gemessen. Bei der ersten Methode (nachfolgend als *R-Methode* bezeichnet) wurde eine Apparatur genutzt, welche mit einer Hall-Sonde eine Fläche auf einem Raster abfährt und die magnetische Flussdichte misst. Hierbei wurde die Genauigkeit des Rasters und dessen Ausmaße im Laufe der Messungen angepasst. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes wurden nur ausgewählte Positionen untersucht und auch nur bei einem relativ grob gewählten Raster. Weiterhin konnte aufgrund der Maße des Magnetaufbaus als auch der Messapparatur nicht genau im Zentrum des Aufbaus gemessen werden, sondern nur die Ebene leicht oberhalb der Mitte. Gemessen wurden das Magnetfeld bei den Magnetpositionen 0, 3, 8, 10 und 17.

Um einen größeren Einblick in das Verhalten des Magnetfeldes zu erhalten, wurde im Nachhinein mit einer manuellen Hall-Sonde gezielt an bestimmten Stellen entlang der Gaszelle gemessen (nachfolgend als *M-Methode* bezeichnet). Dies war notwendig, da mit der vorherigen Messung kein Bild über das gesamte relevante Volumen erzeugt werden konnte. Bisher wurde außerdem nur die Magnetfeldkomponente senkrecht zur Strahlungsrichtung gemessen, was nun um die parallele Komponente erweitert werden konnte. Gemessen wurde das Magnetfeld an zehn unterschiedlichen Positionen. Die vier Positionen, welche für das Magnetfeld innerhalb der Gaszelle relevant sind, sind in Abbildung 13 zu sehen. Durch eine Spiegelung der Messwerte an der Symmetrieachse konnte später die Entwicklung des Magnetfeldes entlang der Gaszelle betrachtet werden.

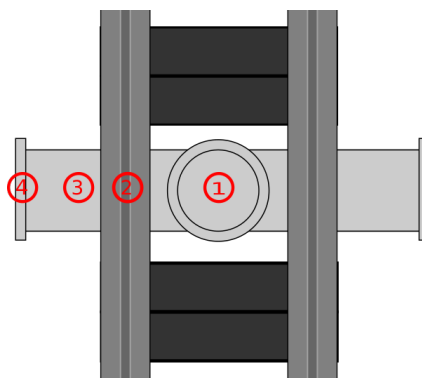


Abbildung 13: Messpositionen bei der Magnetfeldmessung mit manueller Hall-Sonde.

5 Messungen / Beobachtungen

Im Laufe des Experiments wurden mehrere Frequenzen untersucht, wobei auch die Anzahl der sogenannten Sweeps verändert wurde, jedoch wird in der Auswertung lediglich die Messreihe eines Tages thematisiert, welche sich mit der Dreifachlinie bei 451,290 GHz befasst. Diese Reihe wurde ausgewählt, weil hier der Wissensstand des vorliegenden Phänomens am Experimentiertag am fortgeschrittensten war und deshalb Erfahrungswerte bei den Einstellungen zu ansprechenden Messergebnissen führten. Außerdem wurde an diesem Tag der größte Datensatz erzeugt.

5.1 Feldfreie Absorptions-Messung an NO

Zunächst soll die Messung ohne Magnete gezeigt werden. Diese ist in Abbildung 14 zu sehen.

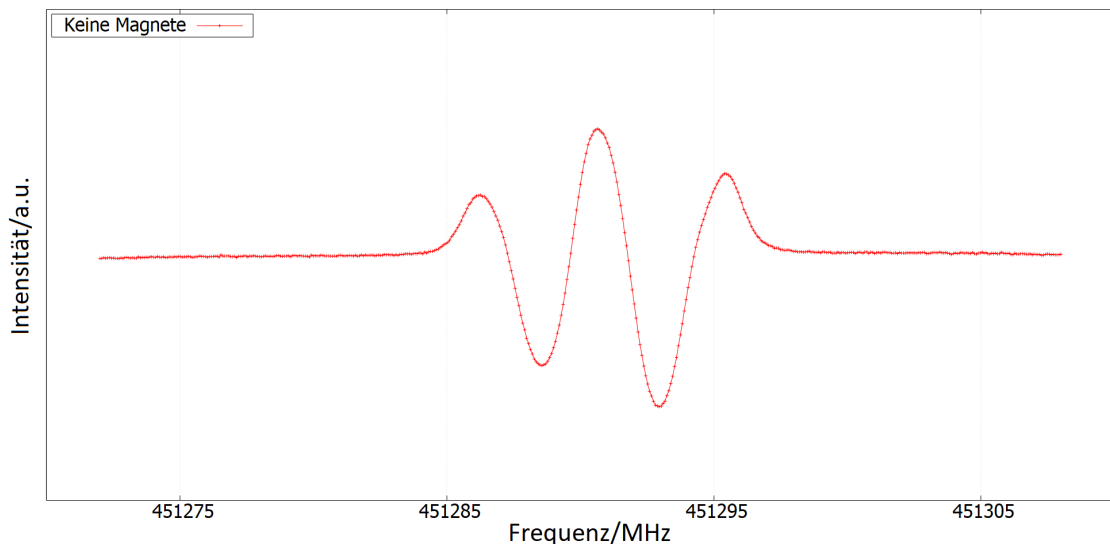


Abbildung 14: Messung von NO bei 451 290 MHz ohne Magnetfeld.

5.2 Absorptions-Messungen an NO im Magnetfeld

In Abbildung 15 sind die Messergebnisse bei 5 verschiedenen Magnetpositionen gezeigt. Von oben nach unten wird der Abstand zwischen den Magneten und der Gaszelle immer geringer, was außerdem durch einen immer dunkleren Farbton verdeutlicht wird. Beim Betrachten der Abbildung fällt auf, dass sich sowohl die Form der Linien, als auch deren Intensität verändert.

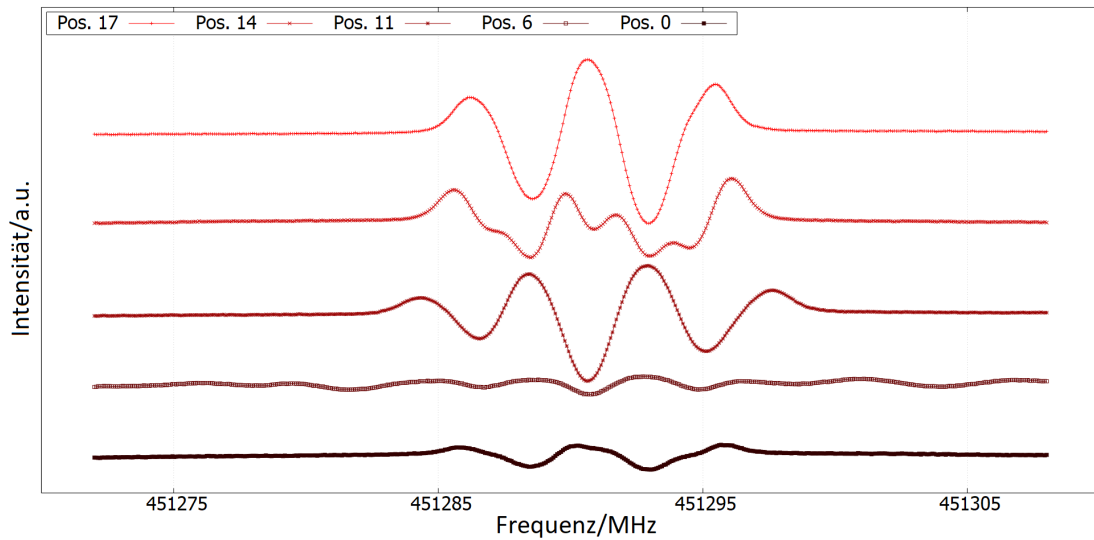


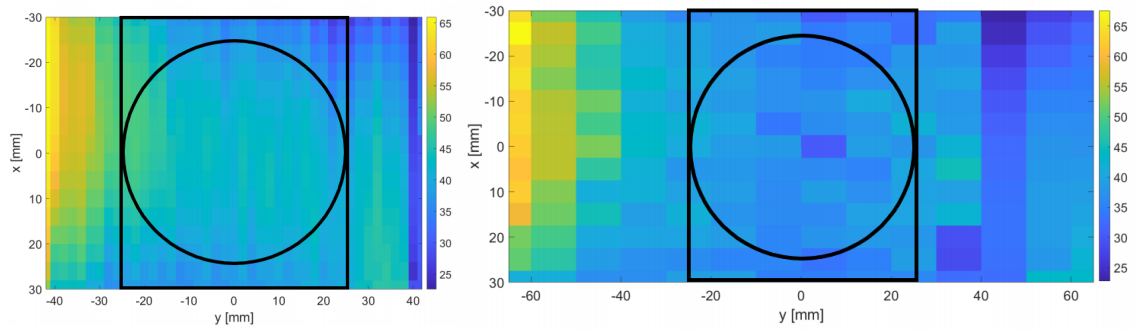
Abbildung 15: Veranschaulichung des Einflusses der Magneten durch Darstellung des gemessenen Spektrums der Positionen (von oben nach unten) 17, 14, 11, 6 und 0.

5.3 Ausmessung des Magnetfeldes: R-Methode

Werden die Messergebnisse, welche bei dem Abrastern des Messbereichs (Kapitel 4.4) entstanden sind, graphisch aufgetragen, so entstehen die 'Heat maps' aus Abbildung 16. Sie zeigen die Stärke der Magnetfeldkomponente in y-Richtung in Abhängigkeit vom Ort. Zur Orientierung ist die Position der Gaszelle eingezeichnet (Ansicht von oben).

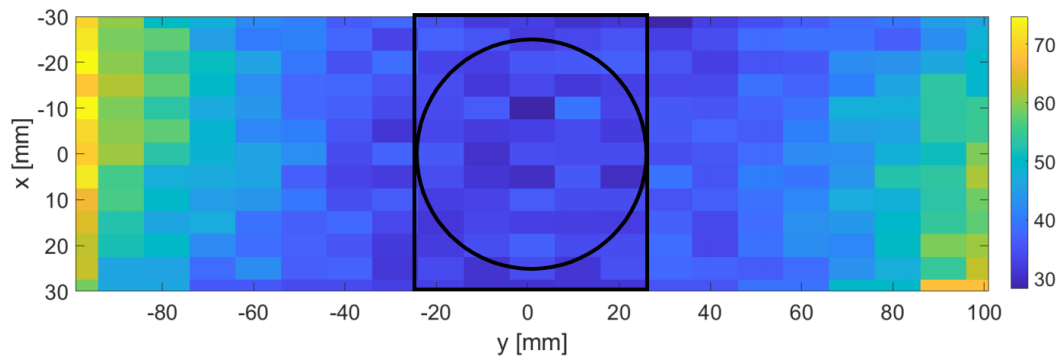
5.4 Ausmessung des Magnetfeldes: M-Methode

In Abbildung 17 sind die Messergebnisse abgebildet, welche bei der manuellen Messung des Magnetfeldes entlang der Gaszelle entstanden sind. Es werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur einige Magnetpositionen gezeigt.

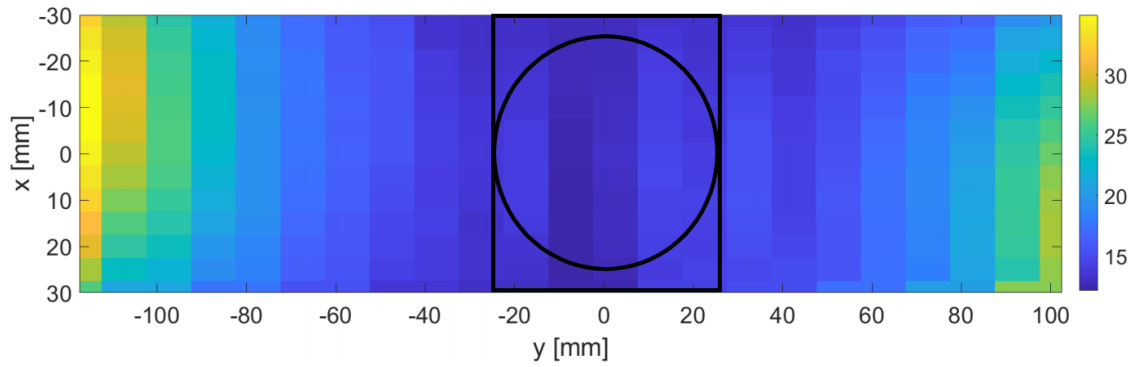


(a) Position 0.

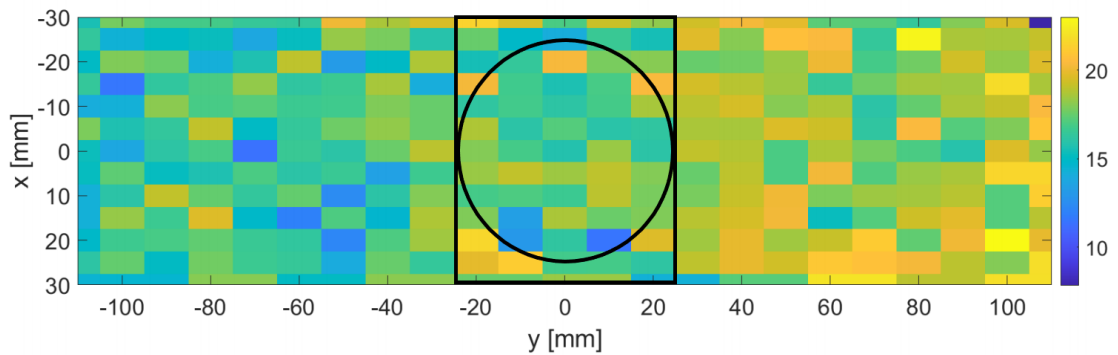
(b) Position 3.



(c) Position 8.



(d) Position 10.



(e) Position 17.

Abbildung 16: Gemessenes Magnetfeld in y -Richtung in Abhängigkeit vom Ort. Aufgenommen mit der R-Methode.

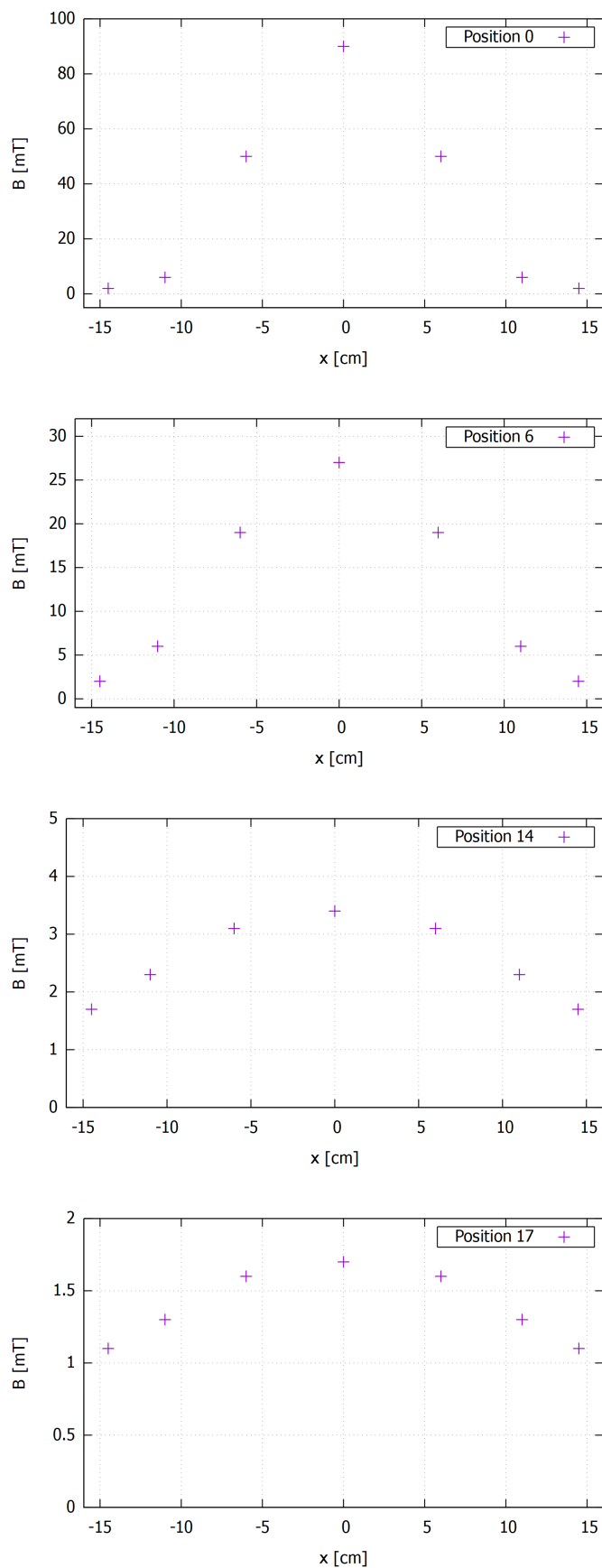


Abbildung 17: Messungen des Magnetfeldes entlang der Gaszelle für die Positionen 0, 6, 14 und 17. Aufgenommen mit der M-Methode.

6 Auswertung

In diesem Abschnitt werden die von Pgopher berechneten Spektren an das gemessene Spektrum angepasst. Hierzu werden verschiedene Parameter variiert um schlussendlich die Realbedingungen herauszufinden oder mindestens eine Erklärung über das Zustandekommen der Messwerte geben zu können. Letzteres wird in der Diskussion vertieft.

Die Anpassung der Parameter ist je nach Position simpel, mehrdeutig oder selbst mit Pgopher nicht möglich. Aus diesem Grund werden die Positionen für die Darstellung in dieser Auswertung in drei Kategorien eingeteilt aus denen jeweils ein Vertreter gezeigt wird.

6.1 Kategorie 1: Kleine Feldstärken

Ein gutes Beispiel für eine Messung aus Kategorie 1 ist Position 14, welche bereits in Abbildung 15 zu sehen ist. Sie ist in Abbildung 18 erneut dargestellt.

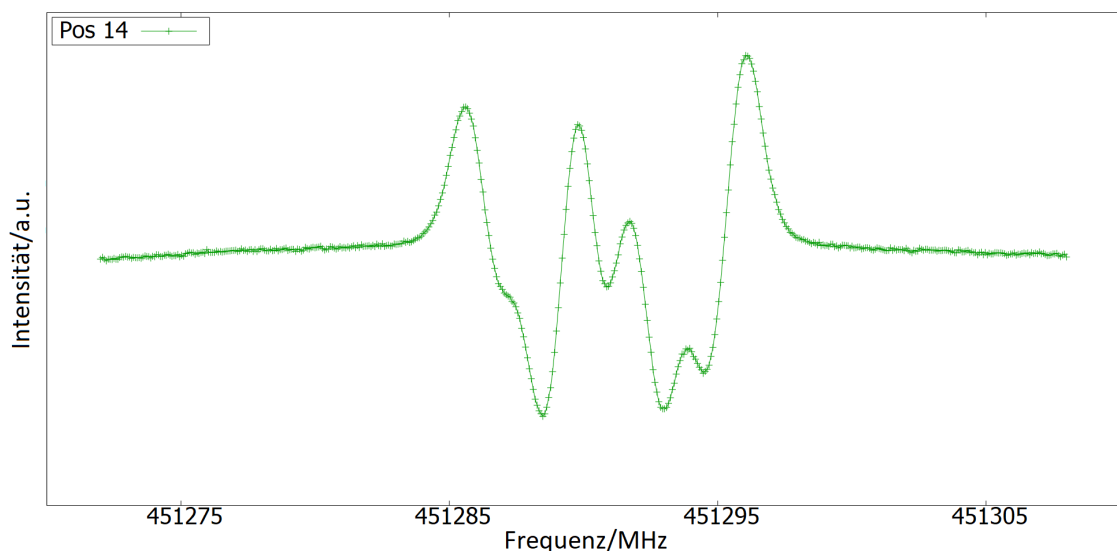


Abbildung 18: Messung bei Position 14.

Um nun das Spektrum in Pgopher an diese Kurve anzupassen, werden vier Parameter eingestellt:

- S_{\perp} : Stellt die relative Intensität für $\Delta M = 0$ Übergänge dar.
(*constants* \rightarrow *parallel* \rightarrow *Strength*)
- S_{\parallel} : Stellt die relative Intensität für $\Delta M = \pm 1$ Übergänge dar.
(*constants* \rightarrow *perpendicular* \rightarrow *Strength*)
- A : Skaliert die Messdaten mit einem Faktor. (*Overlays* \rightarrow *Scale*)
- B : Gibt die Magnetfeldstärke in mT an.
(*constants* \rightarrow *Simulation* \rightarrow *BField*)

Als Orientierung für die richtige Einstellung von B werden die Messdaten betrachtet, die mit der M-Methode aufgenommen wurden. Durch Betrachten der Positionen der Peaks wird die Skalierung A entweder auf -1 oder auf $+1$ gesetzt. Um die übrigen Parameter S_{\perp} und S_{\parallel} zu erhalten, werden diese schrittweise verändert und gelegentlich B angepasst.

Dieses Verfahren wird durchgeführt, bis die Form und die Positionen der Peaks bestmöglich mit den Messwerten übereinstimmen. Für Position 14 ist das Resultat dieses Verfahrens in Abbildung 19 zu sehen.

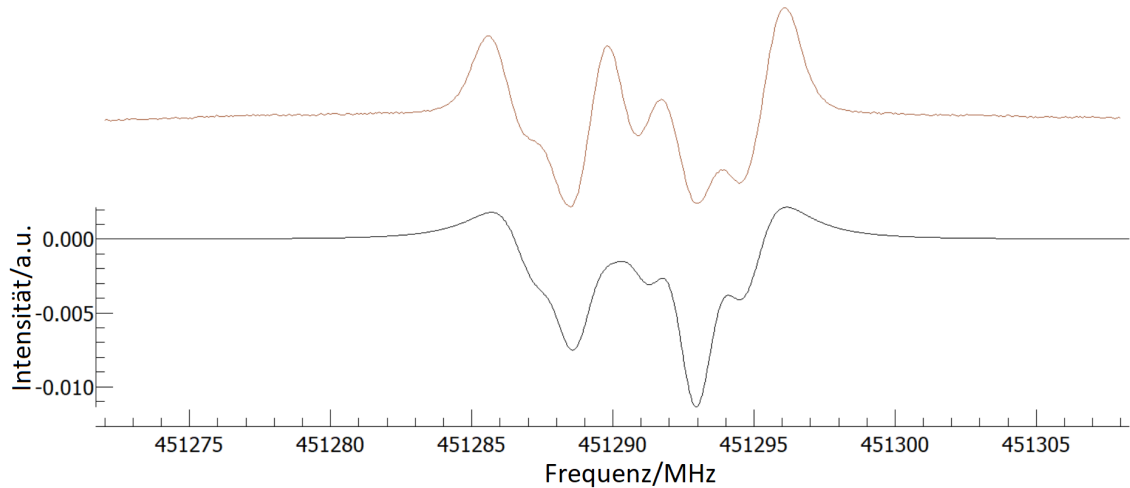


Abbildung 19: Messung 14. Vergleich von gemessenen Spektrum (oben) und simuliertem Spektrum (unten). $B = 3,9$ mT, $S_{\perp} = 1$, $S_{\parallel} = 1$ und $A = -1$. Theoretische Simulation mit dem Programm Pgopher [8].

Dieses Verfahren wurde für alle weiteren Positionen in der Kategorie 1 durchgeführt. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 3 eingetragen.

Tabelle 3: Ermittelte Parameter für die Positionen 10 bis 17.

Pos.	B [mT]	S_{\perp}	S_{\parallel}	A
17	$2,3 \pm 0,3$	1	1	-1
16	$2,7 \pm 0,3$	1	0,9	-1
15	$3,5 \pm 0,3$	1	1	-1
14	$3,9 \pm 0,3$	1	1	-1
13	$4,4 \pm 0,3$	0,5	1	-1
12	$4,6 \pm 0,3$	0,15	1	-1
11	$5,2 \pm 0,3$	0	1	-1
10	$15,5 \pm 1,0$	1	0,9	+1

6.2 Kategorie 2: Mittlere Feldstärken

Kategorie 2 beinhaltet Messungen, bei denen sich das gemessene Spektrum augenscheinlich nicht nur aus einer einzigen Feldstärke zusammensetzt, was die Anpassung mit Pgopher deutlich erschwert. Außerdem sind teilweise zwei Möglichkeiten

vorhanden, welche das Spektrum erklären könnten. Repräsentativ für Kategorie 2 ist die Messung an Position 6. In Abbildung 20 ist das Messergebnis zu sehen.

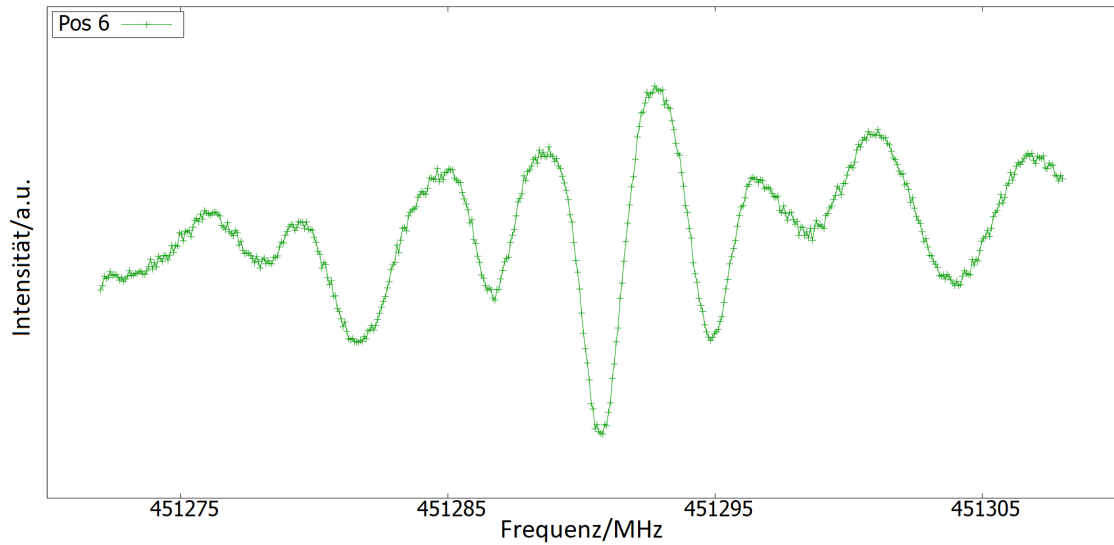


Abbildung 20: Messung bei Position 6.

Für die Anpassung mit Pgopher sind zwei Möglichkeiten zulässig. In Abbildung 21 ist die erste Möglichkeit, in Abbildung 22 die zweite Möglichkeit gezeigt. Das Spektrum setzt sich jeweils aus mindestens zwei verschiedenen Magnetfeldstärken zusammen, welche als $B_{1_1} = 27$ mT und $B_{1_2} = 5$ mT bei $A_1 = -1$ bzw. $B_{2_1} = 32,5$ mT und $B_{2_2} = 10$ mT bei $A_2 = +1$ identifiziert wurden. Die übrigen Messungen werden ebenfalls durch 2 Möglichkeiten beschrieben, welche sich wieder aus bis zu zwei Feldstärken zusammensetzen. Die resultierenden Parameter dieser Messungen sind in Tabelle 4 eingetragen.

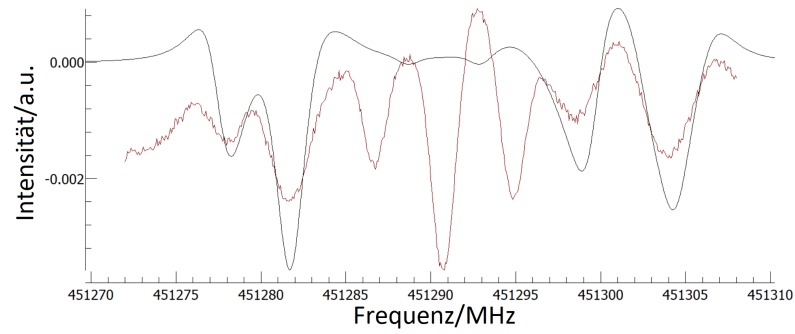
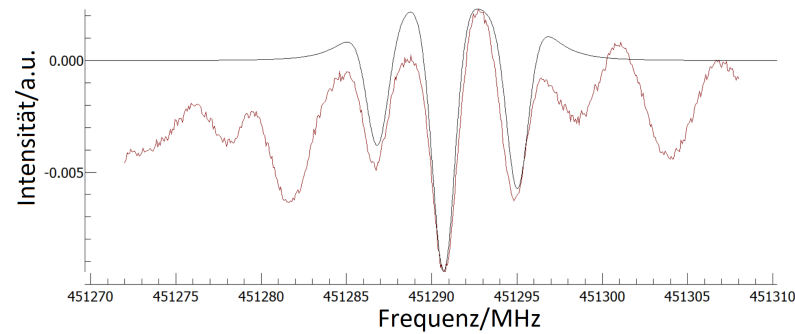
(a) Teilspektrum 1. $B = 27$ mT, $S_{\perp} = 0$, $S_{\parallel} = 1$ und $A = -1$.(b) Teilspektrum 2. $B = 5,0$ mT, $S_{\perp} = 0$, $S_{\parallel} = 1$ und $A = -1$.

Abbildung 21: Position 6. Erste Möglichkeit das Spektrum an die Messung anzupassen. Theoretische Simulation mit dem Programm Pgopher [8].

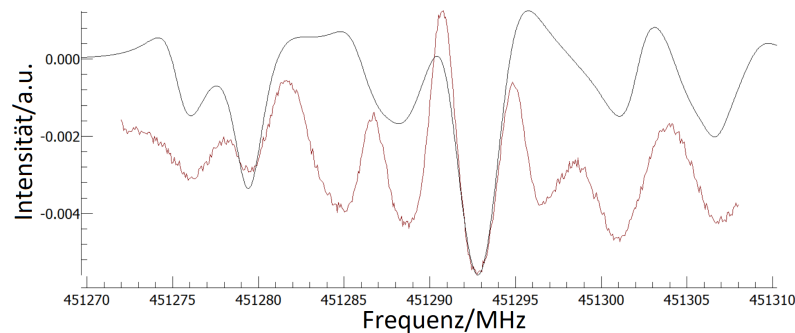
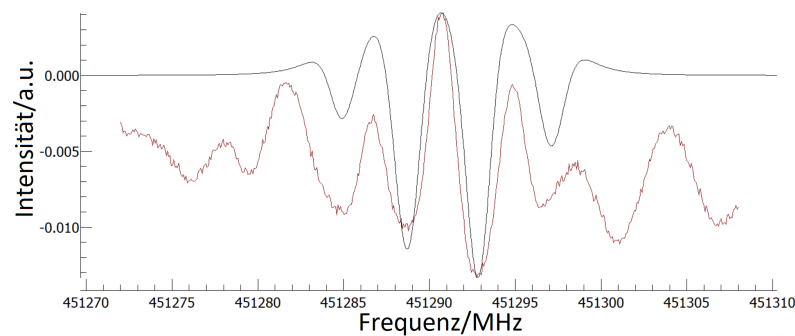
(a) Teilspektrum 1. $B = 32,5$ mT, $S_{\perp} = 1$, $S_{\parallel} = 1$ und $A = 1$.(b) Teilspektrum 2. $B = 10$ mT, $S_{\perp} = 1$, $S_{\parallel} = 1$ und $A = 1$.

Abbildung 22: Position 6. Zweite Möglichkeit das Spektrum an die Messung anzupassen. Theoretische Simulation mit dem Programm Pgopher [8].

Tabelle 4: Ermittelte Parameter für die Positionen 3 bis 9.

Pos.	Erste Möglichkeit					Zweite Möglichkeit				
	B_{1_1} [mT]	B_{1_2} [mT]	S_{\perp}	S_{\parallel}	A	B_{2_1} [mT]	B_{2_2} [mT]	S_{\perp}	S_{\parallel}	A
9	$16,0 \pm 0,5$	-	0	1	-1	$21,0 \pm 0,5$	-	1	1	1
8	$21,5 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$	0	1	-1	$26,5 \pm 1,0$	$8,0 \pm 0,5$	1	1	1
7	$23,5 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$	0	1	-1	$28,0 \pm 1,0$	$10,0 \pm 1,0$	1	0,6	1
6	$27,0 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$	0	1	-1	$32,5 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$	1	1	1
5	$29,5 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,5$	0	1	-1	$35,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$	1	1	1
4	$36,0 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,5$	0	1	-1	$41,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 1,0$	0,5	1	1
3	$47,5 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,5$	0/1	1/1	-1	$56,0 \pm 2,0$	$5,5 \pm 0,5$	0	1	1

6.3 Kategorie 3: Hohe Feldstärken

Messungen der dritten Kategorie können prinzipiell mit Pgopher angepasst werden, jedoch kann über den Wahrheitsgehalt der Ergebnisse diskutiert werden. Um die Situation erklären zu können, sind in Abbildung 23 die letzten drei Messungen mit der feldfreien Messung zusammen dargestellt.

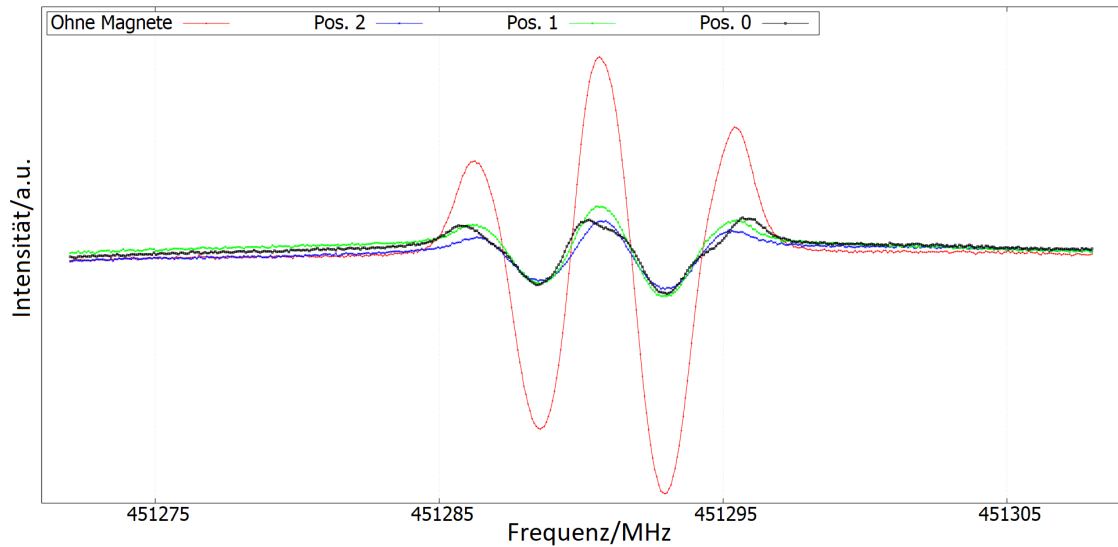


Abbildung 23: Ermittelte Parameter für die Positionen 3 bis 9.

Aufgrund der deutlichen Ähnlichkeit zwischen der Messung, bei der kein Feld vorhanden war, und denen, welche ein sehr starkes Feld aufweisen müssten, wird klar, dass die Anpassung mit Pgopher letztendlich eine sehr kleine Feldstärke prognostizieren würde. Dementsprechend ist die bisherige Methode nicht mehr verlässlich und es muss auf anderem Wege argumentiert werden.

Auffällig ist die deutlich geringere Intensität der Linien, gegenüber der feldfreien Messung, während auch eine vergleichsweise geringere Intensität bei Position 2 gemessen wurde.

7 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Auswertung diskutiert um Erkenntnisse über deren Entstehung zu gewinnen. Darüber hinaus wird die Qualität der Messapparatur, die Aussagekraft der Ergebnisse mit Hinblick auf wissenschaftliche Anwendungen thematisiert.

7.1 Kategorie 1

Die Messungen der Kategorie 1 zeigen zunächst die typische Grundstruktur der feldfreien Messung, jedoch wird diese zunehmend von einer Art Unterstruktur durchsetzt. Diese Unterstruktur entsteht durch Inhomogenitäten in der Richtung der Magnetfeldlinien. Diese lassen folglich auch Übergänge mit der Auswahlregel $\Delta M_F = \pm 1$ zu, die das Spektrum verändern. Der Anteil paralleler Komponenten sollte bei großen Abständen einen beträchtlichen Einfluss auf die Moleküle haben, was auch in den Ergebnissen sichtbar ist. Grundsätzlich lassen sich die Messungen der Kategorie 1 gut rekonstruieren, wobei Position 10 eine Ausnahme bildet. Diese Position kann zwar mit Pgopher in einer einzigen Simulation überzeugend nachgebildet werden, jedoch bestehen einige Unterschiede zu den übrigen Messungen. Der auffälligste Unterschied ist der Vorzeichenwechsel bei der Skalierung A , was bedeutet, dass das gemessene Spektrum einmal umgedreht wird, verglichen mit den bisherigen Messungen. Unter Berücksichtigung dieses 'flips' muss außerdem eine signifikant höhere Feldstärke eingestellt werden um das Spektrum zu rekonstruieren. Ein Anstieg der Feldstärke ist zwar logisch und wird auch durch die M-Methode bestätigt, jedoch ist dieser hier deutlich höher als erwartet. Folglich lässt sich ein Fehler bei der Anpassung oder eine falsche Zuordnung zu Kategorie 1 nicht ausschließen. Der Versuch diese Messung in analoger Weise zu den anderen Messungen in Pgopher zu simulieren scheiterte jedoch, weshalb das Resultat aus Tabelle 3 als das Bestmögliche eingestuft wurde.

Kann aus den Resultaten in Tabelle 3 bereits eine Aussage über die R- und M-Methode getroffen werden? Die Messungen der Kategorie 1 sind bei einer hohen Entfernung zwischen Magnet und Gaszelle entstanden, entsprechend klein sind die vorliegenden Feldstärken. Im Vergleich mit der M-Methode (Kapitel 5.4) sollten Feldstärken bis 7 mT vorkommen, während die R-Methode (Kapitel 5.3) höhere Feldstärken zwischen 10 und 20 mT angibt. Die Resultate der Auswertung geben Grund zu der Annahme, dass wenigstens das Messergebnis der R-Methode für Magnetposition 17 (siehe Abbildung 16e) falsch ist, während die Ergebnisse der M-Methode sehr gut passen. Dies ist nicht außerordentlich verwunderlich, da die verwendete Hall-Sonde aus der M-Methode qualitativ hochwertiger war als die der R-Methode. Der große Wert der R-Methode liegt jedoch in der Visualisierung der

Homogenität in einem großen Bereich, auch wenn die Höhe der Werte nicht korrekt zu sein scheint.

7.2 Kategorie 2

Die Resultate der Auswertung zu Kategorie 2 sind insofern besonders interessant, als dass es zwei verschiedene Möglichkeiten für die Rekonstruktion gibt, welche sich zudem deutlich von Messungen der Kategorie 1 unterscheiden. Bis auf Position 9 können alle Messungen nur durch mindestens zwei verschiedene Feldstärken in Superposition erklärt werden. Eine Mögliche Erklärung ist, dass die Moleküle entlang der Gaszelle verschiedene Feldstärken erfahren. Dieser Effekt nimmt zu, wenn die Magneten näher an der Gaszelle liegen, da dann der zentrale Bereich ein immer größeres Feld erfährt, während der äußere Bereich immer mehr abgeschirmt wird bzw. starken Feldfluktuationen ausgesetzt ist. Für die Positionen der Kategorie 1 ist dieser Effekt deutlich weniger stark ausgeprägt. Sollte man das Volumen der Gaszelle der Länge nach in Bereiche einteilen, so werden die Außenbereiche ein mittleres bis schwaches Feld sehen, und die Moleküle an diesen Orten werden das resultierende Spektrum erzeugen. Dies ist in Abbildung 24 skizziert.

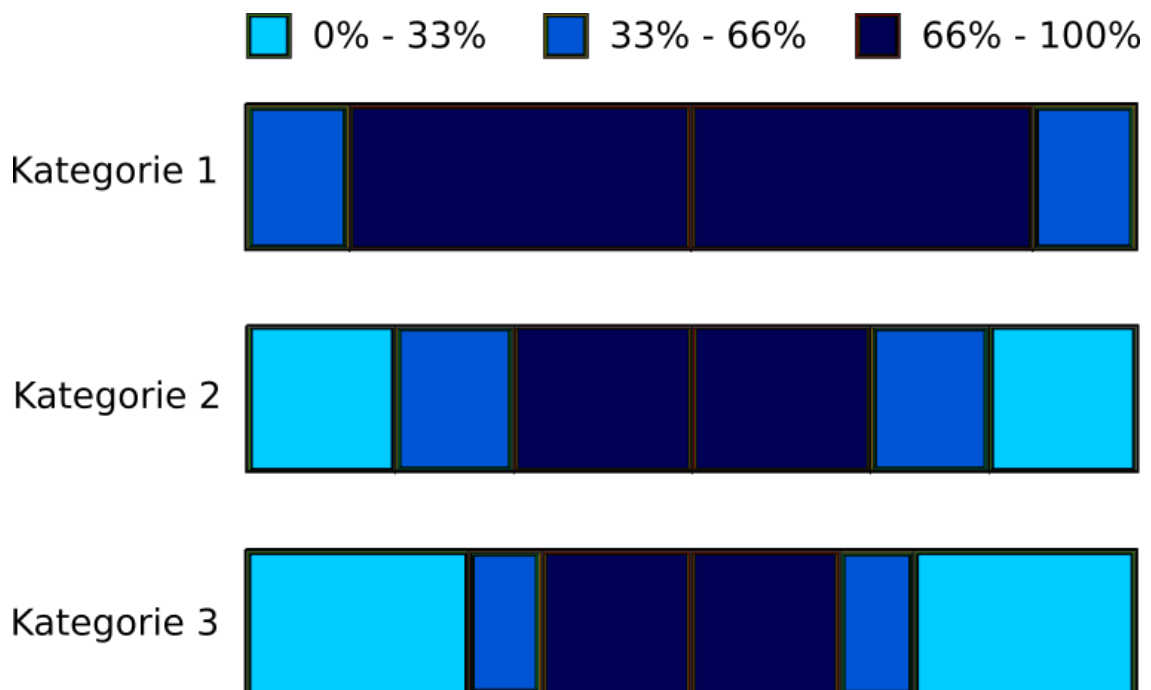


Abbildung 24: Skizze zur relativen Verteilung der Feldstärke über die Länge der Gaszelle. Die Werte sind den Ergebnissen der M-Methode entnommen.

So weit kann dieser Teil der Ergebnisse erklärt werden, jedoch existieren weiterhin zwei Möglichkeiten dasselbe Spektrum darzustellen, die danach separiert werden, ob ein 'flip' der Messwerte notwendig ist oder nicht. Nachfolgend sollen die Vor- und Nachteile beider Möglichkeiten diskutiert werden.

Für Fall A ($A = -1$) spricht, dass die Skalierung den Ergebnissen aus Kategorie 1 entspricht und somit konform mit den bisherigen Ergebnissen ist. Jedoch wurde bei Position 10, also an der Grenze zwischen Kategorie 1 und 2, ebenfalls ein Vorzeichenwechsel bei der Skalierung beobachtet, ohne dass es hier zwei gute Möglichkeiten gegeben hätte. Dies könnte also auch für Fall B ($A = +1$) sprechen. Bei der Betrachtung von Kategorie 3 muss jedoch ebenfalls eine Skalierung von -1 gewählt werden. Das richtige Ergebnis an der Skalierung fest zu machen würde dementsprechend eher Fall A nahelegen.

Bei der Betrachtung der simulierten Feldstärken ist auffällig, dass diese im Fall B immer um etwa 5 mT höher liegen, als in Fall A. Der Vergleich mit den Ergebnissen der M-Methode zeigt jedoch, dass die Werte aus Fall A sehr gut mit dem gemessenen Magnetfeld übereinstimmen. Da diese Methode bereits bei Kategorie 1 gute Ergebnisse geliefert hat, wird Fall A als die korrekte Lösung betrachtet.

7.3 Kategorie 3

Bei den Positionen der dritten Kategorie liegen die Magnete sehr dicht an der Gaszelle, was mit einem hohen Magnetfeld einhergeht. Die Messungen zeigen jedoch nahezu das gleiche Spektrum wie bei der feldfreien Messung nur mit einer geringeren Intensität. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch die geringe Distanz eine starke Inhomogenität im untersuchten Volumen entsteht, siehe Abbildung 24. Das bedeutet, dass es keinen großen Bereich innerhalb des Volumens gibt, an dem eine ähnliche Feldstärke vorliegt mit Ausnahme der Randbereiche. In diesen Randbereichen liegt nahezu kein Magnetfeld vor, weshalb die respektiven Moleküle Strahlung so absorbieren, als gäbe es kein Feld. Die dadurch entstehenden Linien zeigen somit ein feldfreies Spektrum, dessen Intensität jedoch aufgrund des kleineren relevanten Volumens geringer ist. Eigentlich wäre eine große Aufspaltung durch die hohe Feldstärke erwartet worden, durch die starke Schwankung werden diese Linien jedoch 'verwaschen': Sie werden breiter und büßen folglich ihre Intensität ein. Übrig bleibt ein scheinbar feldfreies Spektrum.

Bei dem Vergleich der drei Messungen aus Kategorie 3 ist jedoch ein leichter Unterschied in der Intensität der Linien sichtbar. Für Position 2 ist die Intensität vermutlich am geringsten, da hier eine geringere Inhomogenität vorliegt und der quasi feldfreie Bereich somit kleiner ist.

7.4 R-Methode und M-Methode

In diesem Abschnitt wird die Güte der beiden Messmethoden beurteilt, welche zur Ausmessung des Magnetfeldes benutzt wurden.

Bei der R-Methode kann ein guter Überblick über die Homogenität eines Magnetfeldes geschaffen werden. Die Ergebnisse dieser Messungen entsprechen jedoch nicht

vollkommen den Erwartungen, weshalb nachträglich noch die M-Methode verwendet wurde. Dies zeigte eine Diskrepanz in den gemessenen Werten, welche vermutlich auf eine inkorrekte Kalibrierung bei der R-Methode hinweist. Die M-Methode ist insofern besser, als dass die Qualität der Werte höher ist und sie in ihrer Anwendung auch flexibler ist. Allerdings ist es mit dieser Methode bedeutend aufwendiger ein größeres Volumen abzubilden und vollständig zu beschreiben. Die starken Schwankungen in Abbildung 16e könnten auf ein mögliches Rauschen bei niedrigen Feldstärken zurückzuführen sein.

8 Abschließende Bemerkungen

Der verwendete Versuchsaufbau wurde ursprünglich nicht für den Zweck konzipiert das Verhalten von Molekülen in inhomogenen Feldern zu untersuchen. Erst, als sich unerwartete und zunächst nur schwer erklärbare Ergebnisse einstellten wurde das Ziel dieser Arbeit in diese neue und sehr interessante Richtung gelenkt. Der ursprüngliche Ansatz war, ein möglichst homogenes Feld zu erzeugen und aus dem gemessenen Spektrum die genaue Art der Aufspaltung verschiedener Moleküle zu untersuchen. Zudem war zu Beginn die Verwendung des homogenen Magnetfeldes als Untersuchungswerkzeug eines Molekül-Jets für andere Projekte geplant, weshalb keine Röhre als Gaszelle benutzt wurde, sondern ein T-Stück. Da diese Untersuchung schlussendlich nicht mehr eingebunden war, hätte die Verwendung einer Röhre zu einer enormen Verbesserung des Versuchsaufbaus geführt.

In diesem Fall hätte ein homogenes Magnetfeld durch eine Spule erzeugt werden können, welche um die Röhre geschlungen worden wäre. Als Resultat wäre es möglich gewesen eine größere Gaszelle zu verwenden und somit ein besseres Vakuum zu schaffen, was bisher nur durch ein zusätzlich angeschlossenes Kovolumen erreicht werden konnte. Die Vakuumerzeugung mit dem Kovolumen war durch viele zusätzliche Anschlüsse und entsprechende potenzielle Undichtigkeiten sowie Wasserablagerungen erschwert. Bei einer geraden Röhre hätte das Abpumpen und Einfüllen durch einen Anschluss am Rand der Apparatur erfolgen können, wofür vermutlich eine Handanfertigung in der Werkstatt notwendig gewesen wäre.

Eine weitere Verbesserung des Versuches wäre womöglich, das Volumen der Gaszelle weiter zu verkleinern, um den Magnetfeldgradienten zu verkleinern. Da dies allerdings mit der verwendeten elektromagnetischen Strahlung aufgrund ihrer zu großen Wellenlänge und Ausmaße nicht möglich ist, müsste ein sogenannter Molekularstrahl stattdessen verwendet werden.

Um den Versuch, so wie er letztendlich stattfand, zu verbessern, wäre eine genauere Untersuchung des Magnetfelds entlang der Gaszelle mit einer Hall-Sonde zu empfehlen, sodass die räumliche Verteilung besser erkannt werden kann.

Literatur

- [1] P. F. BERNATH, *Spectra of atoms and molecules*, Oxford University Press 1995.
- [2] W. GORDY and R. L. COOK, *Microwave molecular spectra*, Third Edition, New York[u.a.]: Wiley, 1984.
- [3] C. H. TOWNES and A. L. SCHAWLOW. *Microwave spectroscopy*. New York: Dover Publ., 1975.
- [4] J.M. BROWN and A. CARRINGTON, *Rotational Spectroscopy of diatomic molecules*, Cambridge University Press, 2003.
- [5] GIESEN, T.: Skript zur Vorlesung, *Molecular Physics and Spectroscopy I*. Universität Kassel, Wintersemester 2020/21.
- [6] W. Leo MEERTS and L. VESETH, The Zeeman spectrum of the NO molecule, *Journal of Molecular Spectroscopy* Volume 32, Issue 1, 202-213 (1980). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(80\)90110-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(80)90110-1)
- [7] https://de.wikipedia.org/wiki/Elektrisches_Dipolmoment
- [8] Pgoopher, A Program for Simulating Rotational, Vibrational and Electronic Spectra, C.M. Western, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>
- [9] Versuchsanleitung 'Mikrowellenspektroskopie an Maserübergängen des Ammoniaks' aus dem Physik-Fortgeschrittenenpraktikum der Universität Kassel
- [10] J.-M. COLMONT, J.-F. D'EU, F. ROHART, G. WLODARCZAK, and J. BULDYREVA, *Journal of Molecular Spectroscopy* **208**, 197-208 (2001)
- [11] S.HEES. URL: https://teaching.astro.uni-koeln.de/sites/default/files/praktikum_m/Hees.pdf. I. Physikalisches Institut der Universität zu Köln, 2003.
- [12] J. REID and D. LABRIE, Second-harmonic detection with tunable diode lasers — Comparison of experiment and theory, *Applied Physics B* **26**, 203–210 (1981). <https://doi.org/10.1007/BF00692448>
- [13] https://www.mtsmagnete.de/Datenblatt/new/Datenblatt_QA.pdf
- [14] Boisselet, Alexandre. Graphical user interface: magpylib. URL: <https://github.com/Alexboiboi/MagpylibGui/blob/master/README.md>

Abbildungsverzeichnis

1	Kopplung der Drehimpulse beim Hund'schen Kopplungsfall a_β . Nach [3].	12
2	Spektrum von NO im Frequenzbereich von 0 bis 3200 GHz. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].	14
3	Spektrum von NO im Frequenzbereich von 428 bis 490 GHz. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].	15
4	Spektrum von NO im Frequenzbereich von 450 520 bis 451 720 MHz. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].	15
5	Spektrum von NO im Frequenzbereich von 451 286 bis 451 296 MHz. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].	16
6	Schematische Darstellung der Aufspaltung eines Rotationsniveaus von NO in einem externen Magnetfeld.	19
7	Spektrum von NO im Frequenzbereich von 451 286 bis 451 296 MHz. Angelegtes Magnetfeld: 20 mT. $\Delta M_F = 0$. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].	20
8	Linienverbreitertes Spektrum der 451 290 MHz Dreifachlinie von NO. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].	22
9	Linienverbreitertes Spektrum unter Berücksichtigung der zweiten Ableitung. $B = 20$ mT. Simuliert mit dem Programm Pgopher [8].	24
10	Skizze des Versuchsaufbaus.	26
11	Skizze der Magnethalterung.	27
12	Magnetfeldlinien für unterschiedliche Positionen der Magneten.[14]	28
13	Messpositionen bei der Magnetfeldmessung mit manueller Hall-Sonde.	31
14	Messung von NO bei 451 290 MHz ohne Magnetfeld.	33
15	Veranschaulichung des Einflusses der Magneten durch Darstellung des gemessenen Spektrums der Positionen (von oben nach unten) 17, 14, 11, 6 und 0.	34
16	Gemessenes Magnetfeld in y-Richtung in Abhängigkeit vom Ort. Aufgenommen mit der R-Methode.	35
17	Messungen des Magnetfeldes entlang der Gaszelle für die Positionen 0, 6, 14 und 17. Aufgenommen mit der M-Methode.	36
18	Messung bei Position 14.	37
19	Messung 14. Vergleich von gemessenen Spektrum (oben) und simulierten Spektrum (unten). $B = 3,9$ mT, $S_\perp = 1$, $S_\parallel = 1$ und $A = -1$. Theoretische Simulation mit dem Programm Pgopher [8].	38
20	Messung bei Position 6.	39
21	Position 6. Erste Möglichkeit das Spektrum an die Messung anzupassen. Theoretische Simulation mit dem Programm Pgopher [8].	40

22	Position 6. Zweite Möglichkeit das Spektrum an die Messung anzupassen. Theoretische Simulation mit dem Programm Pgopher [8].	40
23	Ermittelte Parameter für die Positionen 3 bis 9.	41
24	Skizze zur relativen Verteilung der Feldstärke über die Länge der Gaszelle. Die Werte sind den Ergebnissen der M-Methode entnommen.	44

Tabellenverzeichnis

1	Abstände zwischen den inneren Magneten bei den eingestellten Positionen.	27
2	Vorgenommene Einstellungen am PC, Lock-in Verstärker und Vorverstärker.	30
3	Ermittelte Parameter für die Positionen 10 bis 17.	38
4	Ermittelte Parameter für die Positionen 3 bis 9.	41

9 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit begleitet, motiviert oder unterstützt haben.

Zuallererst möchte ich mich bei den Herren Prof. Dr. Thomas Giesen und Dr. Guido Fuchs bedanken, die mir dieses aufregende Thema vorgeschlagen haben und die mir die Möglichkeit gaben, in ihrer Arbeitsgruppe zu arbeiten, Freunde zu finden und das Leben als Wissenschaftler zu erkunden.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Prof. Dr. Arno Ehresmann dafür, dass er sich als Zweitgutachter dieser Bachelorarbeit zur Verfügung gestellt hat.

Besonderen Dank empfinde ich gegenüber meinem Betreuer Dr. Alexander Breier, der mich bis zum Schluss auf diesem steinigen Weg begleitet hat, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand und der selber so viel Energie in diese Arbeit gesteckt hat.

Großer Dank gilt meiner Freundin Alexandra Remfert, die mich immer unterstützt und motiviert hat, sowie meinem guten Freund Cristoforo Ogialoro, der immer ein offenes Ohr für mich hat und mir bei vielen Fragen half.

Vielen Dank auch an meine gesamte Familie und meine Freunde für ihre Unterstützung und ihr Interesse. Insbesondere will ich meinen Eltern danken, die mir mein Studium ermöglicht haben.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Laborastrophysik, die mir immer freundlich begegnet sind und besonders im Labor bei vielen Gelegenheiten sehr hilfsbereit waren.

Vielen Dank!

10 Eigenständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken (dazu zählen auch Internetquellen) entnommen sind, wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift