



Jürgen Krieg

High-Resolution Infrared Spectroscopy of Transient Molecules

Development of Broadband Optical Parametric Oscillators



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag







High-Resolution Infrared Spectroscopy of Transient Molecules

—

Development of Broadband Optical Parametric Oscillators

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

JÜRGEN KRIEG

AUS KÖLN

Köln 2011



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2012
Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2011

978-3-95404-012-4

Cover photo: infrared optical parametric oscillator generating
small amounts of visible red light

Berichtersteller:
(Gutachter)

Professor Dr. Stephan Schlemmer
Privatdozent Dr. Joachim Hemberger
Professor Dr. Friedrich Huisken

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2011

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-012-4



“In the beginning the Universe was created. This has made a lot of people very angry and has been widely regarded as a bad move.”

Douglas Adams, “The Restaurant at the End of the Universe”

Для Лены, Сашки и Анюты



“Piled Higher And Deeper” by Jorge Cham, printed with permission





Abstract

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

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

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

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

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





Kurzzusammenfassung

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

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

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

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

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





Zusammenfassung

Der infrarote Spektralbereich mit Wellenlängen zwischen 2 und 6 μm ist von sehr großer Bedeutung in der Molekülphysik, weil dort Rotations-Vibrationsübergänge vieler Moleküle stattfinden, z.B. die Streck-schwingungen der funktionellen Gruppen C-H, O-H und N-H, und Schwingungen der C-C Bindung von linearen Kohlenstoffketten. Auch viele höher angeregte Schwingungen, sogenannte Obertöne oder Kombinationsbanden von Schwingungen niedriger Energie, liegen in diesem Bereich.

Die Analyse dieser Übergänge mit hoher spektraler Auflösung ermöglicht den Gewinn einer Vielzahl an Informationen über das jeweilige Molekül, die sich zu einer Modellbeschreibung der Spezies nutzen lassen. Mit diesen an Messungen angepassten Modellen lassen sich bisher nicht gemessene Übergänge in anderen Frequenzbereichen vorhersagen. Auch das Potential und damit die interne Dynamik von Molekülen kann mit solchen Messungen verstanden werden. Eine Voraussetzung für die Durchführung genauer spektroskopischer Untersuchungen ist jedoch die Verfügbarkeit von Strahlungsquellen mit geringer Linienbreite und breiter Abstimmbarkeit.

Laserquellen, die in der Spektroskopie von Molekülen wichtige und verbreitete Werkzeuge sind, decken jeweils nur einen Bruchteil des gewünschten Spektrums ab. Ein optisch parametrischer Oszillator (OPO) nutzt nichtlineare optische Effekte zur Frequenzkonversion von Laserstrahlung mit dem Resultat einer extrem breiten Frequenzabdeckung. Kapitel 1 beschäftigt sich mit den Grundlagen von OPOs, die für das weitere Verständnis wichtig sind.

Im nahen Infrarotbereich zwischen 1 und 4 μm Wellenlänge haben OPOs in wissenschaftlichen Laboren bereits eine gewisse Verbreitung gefunden (siehe z.B. [30, 86, 116]). Bei diesen Wellenlängen gibt es kommerziell erhältliche Kristalle aus Lithiumniobat, LiNbO_3 , mit denen die Frequenzkonversion einfach umgesetzt werden kann. Bei Wellenlängen größer als 4,5 μm setzt starke Absorption in LiNbO_3 ein und begrenzt die Konversion erheblich. In diesem langwelligen Bereich gab es deshalb bisher keine OPOs, die für hochauflösende Spektroskopie geeignet waren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei OPO-Systeme in den Wellenlängenbereichen von 2,5 bis 4,1 μm (im folgenden System 1 genannt) und von 4,7 bis 5,4 μm (System 2) für die hochauflösende Spektroskopie aufgebaut und charakterisiert. Beide Systeme basieren auf LiNbO_3 -Kristallen, weshalb das System 2 im Bereich um 5 μm Wellenlänge wegen der o.g. Absorption deutlich niedrigere Ausgangsleistungen als System 1 erreicht. Es



konnte jedoch gezeigt werden, dass die Leistung für die üblichen Methoden der Spektroskopie mehr als ausreicht. In Kapitel 2 wird im Detail auf die unterschiedlichen Anforderungen an den Aufbau und auf die Eigenschaften der OPO-Systeme eingegangen. Mit den aufgebauten OPO Systemen wurden astrophysikalisch relevante kurzlebige Moleküle untersucht, was im folgenden kurz dargestellt wird.

Das OPO System 1 im Bereich um $3\ \mu\text{m}$ Wellenlänge wurde benutzt, um Rotation-Vibrationsübergänge des Kations CH_2D^+ mit hoher Genauigkeit zu vermessen. Dazu wurde die Reaktion von kalten CH_2D^+ -Ionen mit H_2 Molekülen in einer Multipol-Ionenfalle untersucht. Die Reaktion zu CH_3^+ ist endotherm und die Energiedifferenz für die gekühlten Ionen zu gross, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Daher findet die Reaktion nur bei solchen Frequenzen des einstrahlenden OPOs statt, die eine resonante Anregung des Moleküls bewirken. Aus dem mit dieser Methode vermessenen Spektrum resultieren Vorhersagen reiner Rotationsübergänge von CH_2D^+ im sub-mm Bereich mit bisher unerreichter Genauigkeit. Dies ist für astrophysikalische Anwendungen interessant, weil CH_2D^+ eine interessante Rolle bei der Messung der Isotopenanreicherung (H/D) im All spielt. Kapitel 3 erläutert die hier gemachten Untersuchungen zu CH_2D^+ .

Der zweite große Schwerpunkt dieser Arbeit sind lineare Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Silizium-Cluster, von denen C_3 , C_7 und Si_2C_3 genau untersucht worden sind. Diese Moleküle sind von großem Interesse in der Astrophysik, aber auch in der theoretischen Strukturchemie. Lineare Strukturen mit Kohlenstoffketten als Gerüst besitzen ihre starken fundamentalen Streck-schwingungen im Bereich um $5\ \mu\text{m}$ Wellenlänge. In diesem Bereich konnte im Laufe der Arbeit erstmalig ein breitbandiger OPO (System 2 um $5\ \mu\text{m}$ Wellenlänge) für hochauflösende Spektroskopie eingesetzt werden. Für diesen Zweck wurde ein neues Infrarot-Spektrometer zur Erzeugung dieser kurzlebigen Moleküle aufgebaut, dessen Prinzip aus anderen Experimenten (siehe z.B. [75]) bekannt ist. Wesentliche Verbesserungen im Vergleich zu ähnlichen Spektrometern konnten bei der Frequenzgenauigkeit und bei der Datenaufnahme erzielt werden.

Um das neue Cluster-Spektrometer zu charakterisieren, wurde der Silizium-Kohlenstoffcluster Si_2C_3 im Bereich um $5,1\ \mu\text{m}$ Wellenlänge untersucht. Si_2C_3 ist bisher das einzige lineare, symmetrische Clustermolekül vom Typ SiC_nSi ($n=2,3,4,\dots$), das in hoher spektraler Auflösung untersucht wurde [117]. Die hier vorgestellte Messung der stärksten antisymmetrischen Streck-schwingungsbande von Si_2C_3 zeigt die Stärken des neuen Experiments. Neben der kompletten Frequenzabdeckung des OPOs über die Bande hinweg, die mit Infrarot-Diodenlasern wie in der Originalarbeit [117] nicht möglich war, erwies sich auch eine höhere Empfindlichkeit des neuen Spektrometers



als großer Fortschritt. Es konnte zum ersten Mal eine sogenannte heiße Bande von Si_2C_3 nachgewiesen und analysiert werden. Dabei vollzieht das Molekül einen Schwingungsübergang von einer bereits angeregten Biegeschwingung in eine Schwingungskombination. Die Messungen und die Analyse sind detailliert in Kapitel 4 beschrieben.

Der Kohlenstoffcluster C_3 spielt eine wichtige Rolle in der Astrophysik [71], ist aber aufgrund seiner komplexen internen Dynamik auch von fundamentalem Interesse für den theoretischen Chemiker [122]. Bei Untersuchungen dieses Kohlenstoffclusters bei Wellenlängen um $3,1 \mu\text{m}$ konnten zwei Schwingungsbanden zum ersten Mal in der Gasphase hochgenau gemessen werden. Die Kombinationsbande aus der symmetrischen Streckschwingung und der antisymmetrischen Streckschwingung und die zugehörige sogenannte heiße Bande aus der angeregten Biegeschwingung heraus wurden vermessen und analysiert. Die Messungen geben wertvolle Informationen über das Potential und die interne Dynamik des C_3 -Moleküls und finden sich in Abschnitt 5.2 von Kapitel 5.

Über den Kohlenstoffcluster C_7 gab es in der Vergangenheit eine Diskussion bezüglich seines Potentials. Messungen von zwei antisymmetrischen Streckschwingungen und von zugehörigen heißen Banden ließen den Schluss zu, das Molekül habe ein sehr flaches Potential für die Biegeschwingung [38, 40]. Spätere quantenchemische Rechnungen standen im Widerspruch zu diesem Ergebnis [14]. Eine zweite experimentelle Arbeit an einer antisymmetrischen Streckschwingung mit zugehörigen heißen Banden ergab dann eine Stützung der quantenchemischen Rechnungen [76]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die zweite antisymmetrische Streckschwingung im Wellenlängenbereich um $5,2 \mu\text{m}$ unter Verwendung eines neuartigen Quantenkaskaden-Lasersystems untersucht und ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Berechnungen [14] gefunden. Zum ersten Mal konnte eine heiße Bande zu dieser schwächeren Streckschwingung nachgewiesen und analysiert werden. Dieser Teil der Arbeit findet sich in Abschnitt 5.3 von Kapitel 5 wieder.

Im Zuge dieser Arbeit ist es gelungen, eine neue Technologie breitbandiger Infrarot-Strahlungsquellen mit teilweise vorhandenen und teilweise neu aufgebauten Spektrometern zu verbinden. Die Spektrometer sind bei der Frequenzgenauigkeit und der Datenaufnahme signifikant verbessert worden. Die nun vorhandene große Frequenzabdeckung ermöglicht es — wie die Beispiele der hier untersuchten Spezies CH_2D^+ , Si_2C_3 , C_3 und C_7 eindrucksvoll zeigen — eine Vielzahl an unterschiedlichen kurzlebigen Molekülen im Infraroten hochpräzise und empfindlich zu vermessen.





Contents

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| Abstract | i |
| Kurzzusammenfassung | iii |
| Zusammenfassung | v |
| 1 Fundamentals of Optical Parametric Oscillators | 1 |
| 1.1 The Nonlinear Optical Susceptibility | 2 |
| 1.2 Electromagnetic Waves in Optically Nonlinear Media | 3 |
| 1.2.1 Coupled Wave Equations | 4 |
| 1.3 Optical Parametric Amplification | 5 |
| 1.3.1 Coupled Wave Equations for Parametric Processes | 5 |
| 1.3.2 Solution of the Coupled Wave Equations | 6 |
| 1.3.3 Parametric Gain | 8 |
| 1.4 Optical Parametric Oscillation | 10 |
| 1.4.1 Threshold | 10 |
| 1.4.2 Oscillation Conditions | 12 |
| 1.4.3 Steady-State Efficiency and Idler Power | 16 |
| 1.5 Phase Matching | 18 |
| 1.5.1 Quasi Phase Matching | 18 |
| 1.5.2 Parametric Bandwidth | 23 |
| 1.6 Summary of OPO Fundamentals | 25 |
| 2 Setup and Characterization of Optical Parametric Oscillators | 27 |
| 2.1 Experimental Setup of OPOs | 27 |
| 2.1.1 Pump Laser | 28 |
| 2.1.2 Nonlinear Crystals and Crystal Oven | 29 |
| 2.1.3 Signal Cavity | 30 |

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1.4 | System Setup | 36 |
| 2.2 | OPO Performances | 42 |
| 2.2.1 | Idler Coverage and Tuning | 43 |
| 2.2.2 | Threshold | 46 |
| 2.2.3 | Idler Power | 48 |
| 2.2.4 | Linewidth and Frequency Stability | 51 |
| 2.2.5 | Beam Profile | 53 |
| 2.3 | Outlook | 54 |
| 3 | Action Spectroscopy of CH₂D⁺ using Laser Induced Reactions | 57 |
| 3.1 | Introduction | 57 |
| 3.2 | Laser Induced Reactions of CH ₂ D ⁺ | 59 |
| 3.3 | Experimental Setup | 60 |
| 3.3.1 | 22-pole ion trap | 60 |
| 3.3.2 | CW OPO | 61 |
| 3.3.3 | Calibration procedure | 61 |
| 3.4 | Measurement and Analysis | 62 |
| 3.5 | Conclusion and Outlook | 66 |
| 4 | Rovibrational Spectroscopy of the Silicon-Carbon Cluster Si₂C₃ | 69 |
| 4.1 | Introduction | 69 |
| 4.2 | Spectrometer for transient molecules | 71 |
| 4.2.1 | CW OPO and Frequency Calibration | 71 |
| 4.2.2 | Production of Species | 73 |
| 4.2.3 | Detection Technique | 73 |
| 4.3 | Measurement and Analysis: Si ₂ C ₃ | 75 |
| 4.3.1 | The ν_3 fundamental band | 75 |
| 4.3.2 | The $\nu_3 + \nu_7 - \nu_7$ hot band | 79 |
| 4.4 | Conclusion and Outlook | 84 |
| 5 | High-Resolution Spectroscopy of Small Carbon Clusters | 87 |
| 5.1 | Introduction | 88 |
| 5.2 | Experiments on linear C ₃ | 88 |
| 5.2.1 | Experimental Setup | 90 |
| 5.2.2 | Measurements and Results: C ₃ | 90 |
| 5.2.3 | Conclusion and Outlook | 96 |
| 5.3 | Experiments on linear C ₇ | 98 |
| 5.3.1 | Spectrometer Setup | 99 |
| 5.3.2 | Measurements and Results: C ₇ | 100 |
| 5.3.3 | Conclusion and Outlook | 108 |