

Strahlung von Plasmen bei atmosphärischen Eintritten

Von der Fakultät Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Bernd Pfeiffer

aus Frankfurt/Main

Hauptberichterin: Prof. Dr.-Ing. habil. Monika Auweter-Kurtz
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat Horst Löb
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Peter Röser
Tag der mündlichen Prüfung: 09.08.2010

Institut für Raumfahrtsysteme
Universität Stuttgart

2010

Für meine geliebte Ehefrau Monika Weis-Pfeiffer

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart. Zum Gelingen dieser Arbeit haben in erster Linie die folgenden Personen beigetragen.

Bei Frau Professor Dr.-Ing. habil. Monika Auweter-Kurtz bedanke ich mich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die Übernahme des Hauptberichts und die Unterstützung meiner Forschungstätigkeit.

Herrn Professor Dr. rer. nat. Horst Löb und Prof. Dr. rer. nat. Hans-Peter Röser danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Vielen Dank an Herrn Dr.-Ing. Markus Fertig für die intensive Betreuung, die Diskussionen und die produktiven Ratschläge zur Durchführung dieser Arbeit.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts möchte ich mich für die gute, produktive und freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die seit meiner frühesten Kindheit meine Begeisterung für den Bereich Luft und Raumfahrt unterstützt hat. Speziell meiner Ehefrau danke ich für ihre Unterstützung und ihre Geduld während der „heißen Phasen“ dieser Arbeit.

„Non est ad astra mollis e terris via“ (es ist kein bequemer Weg von der Erde zu den Sternen); aus Hercules furens, Seneca

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	7
1 Kurzfassung	12
2 Abstract	14
3 Einleitung	16
4 Stand der Forschung	19
5 Grundlagen der Strahlung zweiatomiger Moleküle	22
5.1 Berechnung der Linienposition einer Rotationslinie	23
5.1.1 Der starre Rotator	23
5.1.2 Der nicht starre Rotator	25
5.1.3 Energie eines Schwingungs-Rotationsniveaus	26
5.1.4 Gesamt-Drehimpulse zweiatomiger Moleküle	28
5.1.5 Hundsche Kopplungsfälle	30
5.1.5.1 Hundscher Kopplungsfall a)	30
5.1.5.2 Hundscher Kopplungsfall b)	31
5.1.6 Aufbau von Rotations-Schwingungsspektren und Auswahlregeln	32
5.1.6.1 Der Einfluss der Hundschen Kopplungsfälle auf die Rotations-Schwingungsspektren	33
5.1.6.2 Einteilung der strahlenden Übergänge	34
5.1.6.3 Erlaubte elektronische Übergänge bei den Hundschen Fälle a) und b)	35

5.1.6.4	Der $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ Übergang	36
5.1.6.5	Der $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ Übergang	37
5.1.6.6	Der $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ Übergang	38
5.1.6.7	Der $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ und der $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ Übergang	39
5.1.6.8	Der $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ und der $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$ Übergang	40
5.1.6.9	Der $^1\Pi \rightarrow ^1\Pi$ Übergang	42
5.1.6.10	Der $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ Übergang	42
5.1.6.11	Der $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ Übergang	43
5.1.6.12	Der $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$ Übergang	45
5.2	Berechnung der Linienintensitäten	46
5.2.1	Franck-Condon Prinzip und R-Zentroid-Näherung	46
5.2.2	Hönl-London-Faktoren	49
5.2.3	Besetzung der Energieniveaus	50
5.2.4	Einfluss der Statistik der Kernspin-Zustände auf die Rotationsstruktur eines Spektrums	50
5.2.5	Berechnung der Emission	52
5.2.6	Linienverbreiterung	52
6	Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten	55
6.1	Molekül Potential Berechnung nach der RKR-Methode	57
6.1.1	Berechnung von RKR-Potentialen mit Programm RKR-1	59
6.2	Lösung der Schrödinger-Gleichung	62
6.2.1	Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem Programm LEVEL bei Ver- wendung von Morse und RKR-Potentialen	63
7	Erweiterung der Moleküldatenbasis	67
7.1	Vergleich der Ergebnisse	68
7.1.1	Strahlung des CN $B \rightarrow X$ Systems	68
7.1.2	Strahlung des N_2^+ $B \rightarrow X$ Systems	71
7.2	Strahlung einfach positiv ionisierten Kohlenmonoxids	75
7.3	Strahlung von Kohlenmonoxid	81

7.3.1	Der CO $B \rightarrow A$ Übergang	82
7.3.2	Der CO $b \rightarrow a$ Übergang	85
7.3.3	Der CO $A \rightarrow X$ Übergang	87
7.4	Strahlung von Dikohlenstoff	91
7.5	Strahlung von Kohlenwasserstoff	93
7.5.1	CH 3900 Å System	94
7.5.2	CH 4300 Å System	95
8	Modellierung der Rotationsstruktur in PARADE	98
8.1	Berechnung der strahlenden Übergänge zu Beginn dieser Arbeit	99
8.1.1	Berechnung von Übergängen für $\Delta\Lambda = 0$ mit PARADE Unteroutine „ZERO“	99
8.1.2	Berechnung von Übergängen für $\Delta\Lambda = 1$ mit PARADE Unteroutine „ONE“	100
8.1.3	Berechnung von ${}^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Sigma$ Übergängen mit PARADE Unteroutine „S2PI2“	101
8.2	Erweiterung der Berechnungsroutinen	101
8.2.1	Erweiterung der Berechnungsroutinen für ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergänge	102
8.2.2	Erweiterung der Berechnungsroutinen für ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergänge	108
8.2.3	Erweiterung der Berechnungsroutinen für ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ Übergänge	112
9	Vergleich mit einem gemessenen Luft-Plasma	119
9.1	Vergleich des Testfalls von Laux mit PARADE Simulationen	121
10	Zusammenfassung	126
11	English Summary	129
12	Anhang	135
12.1	Hönl-London Faktoren für ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergänge	135
12.2	Molekülkonstanten von Dicarbon C_2	137
12.3	Molekülkonstanten von Kohlenstoffhydroxid CH	143

12.4 Molekülkonstanten von Carbon Nitrid CN	147
12.5 Molekülkonstanten von N_2^+	153
12.6 Molekülkonstanten von Kohlenmonoxid CO	159
12.7 Molekülkonstanten von CO^+	169

Nomenklatur

Griechische Symbole

α_e	Molekülkonstante [cm^{-1}]
β_e	Molekülkonstante [cm^{-1}]
ϵ	Emissionsgrad [$\text{W}/(\text{m}^3 \text{ sr})$]
ϵ^*	Effektiver Emissionsgrad für Alternierende Linien [$\text{W}/(\text{m}^3 \text{ sr})$]
γ_{spin}	Spin-Kopplungskonstante [cm^{-1}]
γ_e	Molekülkonstante [cm^{-1}]
κ	Zentrifugalterm des starren Rotators [J]
Λ	Quantenzahl der Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse
λ	Wellenlänge [m]
μ_r	Reduzierte Masse [kg]
$\Delta T_{\nu, J, el}$	Energie einer Rotationslinie [cm^{-1}]
ν'	Vibrationsquantenzahl des energetisch höheren Energieniveaus eines Vibrationsübergangs
ν''	Vibrationsquantenzahl des energetisch niedrigeren Energieniveaus eines Vibrationsübergangs
ν	Vibrationsquantenzahl
Ω	Quantenzahl der Projektion des resultierenden elektronischen Drehimpulses auf die Kernverbindungsachse
ω	Winkelgeschwindigkeit [rad/s]
ω_e	Molekülkonstante der Vibration [cm^{-1}]
$\omega_e x_e$	Molekülkonstante der Vibration [cm^{-1}]
$\omega_e y_e$	Molekülkonstante der Vibration [cm^{-1}]
$\omega_e z_e$	Molekülkonstante der Vibration [cm^{-1}]
Ψ_N	Kernwellenfunktion
Ψ_{el}	Elektronische Wellenfunktion
Σ	Quantenzahl der Projektion des Gesamtspins auf die Kernverbindungsachse
Θ	Trägheitsmoment [kg m^2]

Konstanten ..

c	Lichtgeschwindigkeit $c = 2,99792458 \cdot 10^8$ [m/s]
e	Elementarladung $e = 1,60217733 \cdot 10^{-19}$ [C]
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum $\frac{h}{2\pi} = 1,05457266 \cdot 10^{-34}$ [Js]

h Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ [Js]

k_B Boltzmann Konstante $k_B = 1,380658 \cdot 10^{-23}$ [J/K]

Lateinische Symbole

A Spin-Kopplungskonstante

$ak_n^*(\lambda)$ Korrigierter Absorptionskoeffizient für die stimulierte Absorption [1/m]

$ak_n(\lambda)$ Absorptionskoeffizient [1/m]

$A_{\nu''\nu'}$ Einstein-Koeffizient für die spontane Emission [1/s]

B_ν Rotationskonstante [cm^{-1}]

B_e Rotationskonstante im schwingungslosen Zustand [cm^{-1}]

$\langle D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) \rangle^2$ Dipolmatrixelement [$(\text{Cm})^2$]

D_ν Dehnungskonstante [cm^{-1}]

D_e Dehnungskonstante im schwingungslosen Zustand [cm^{-1}]

d elektrisches Dipolmoment [Cm]

d_{el} Beitrag der Elektronen zum Dipoloperator eines Moleküls [Cm]

d_N Beitrag der Kerne zum Dipoloperator eines Moleküls [Cm]

E_{Rot} Rotationsenergie [J]

E Energie [J]

E_{diss} Dissoziationsenergie [cm^{-1}]

E_{el} Elektronische Energie [J]

E_{rot} Rotationsenergie [J]

E_{vib} Vibrationsenergie [J]

f_0 Frequenz des Rotations-Schwingungsbandenkopfs [cm^{-1}]

$F_{\nu,J}$ Rotationsenergie [cm^{-1}]

F_{d1} Rotationsenergie für Spin-Duplets [cm^{-1}]

F_{d2} Rotationsenergie für Spin-Duplets [cm^{-1}]

F_{t1} Rotationsenergie für Spin-Triplets [cm^{-1}]

F_{t2} Rotationsenergie für Spin-Triplets [cm^{-1}]

F_{t3} Rotationsenergie für Spin-Triplets [cm^{-1}]

$f_0^{(1)}$ Frequenz des Rotations-Schwingungs-Unterbandenbandenkopfs [cm^{-1}]

$f_0^{(2)}$ Frequenz des Rotations-Schwingungs-Unterbandenbandenkopfs [cm^{-1}]

G_ν Vibrationsenergie [cm^{-1}]

g_i Multiplizität eines Rotationsniveaus

H_ν Dehnungskonstante [cm^{-1}]

I_n Intensität entlang einer Sichtlinie [$\text{W}/(\text{m}^2 \text{ sr})$]

J' Rotationsquantenzahl des energetisch höheren Rotationsenergieniveaus

J'' Rotationsquantenzahl des energetisch niedrigeren Rotationsenergieniveaus

J Rotationsquantenzahl

k Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl ohne den Spin

\mathbf{L} Gesamtdrehimpuls [Js]

\mathbf{L}_z Resultierender Bahndrehimpuls [Js]

r_{pi} Potentialwendepunkt [m]

m_i Masse des Teilchens i [kg]

n	Quantenzahl
I	Kernspin
N_i	Teilchendichte [$1/(m^3)$]
N_{eigen}	Teilchendichte gleichartiger Gasteilchen [$1/m^3$]
N_e	Teilchendichte von Elektronen im Gas [$1/m^3$]
N_{rest}	Teilchendichte fremdartiger Gasteilchen [$1/m^3$]
N_{rot}	Besetzung eines Rotationsenergieniveaus [$1/(m^3)$]
Z	Zustandssumme
$q_{\nu\nu'}$	Franck-Condon Faktor
Q_{el}	Besetzungsdichte eines Elektronischen Energieniveaus
Q_{rot}	Besetzungsdichte eines Rotationsenergieniveaus
Q_{vib}	Besetzungsdichte eines Vibrationsenergieniveaus
r	Abstand [m]
r_i	Abstand des Teilchens i von der Rotationsachse [m]
r_e	Gleichgewichtsabstand des elektronischen Energieniveaus [m]
S_z	Gesamtspin der Elektronen [Js]
$S_{J^*J^*}$	Hönl-London-Faktor
$T_{\nu,J}$	Termenergie einer Rotations-Schwingungsbande [cm^{-1}]
T_{el}	Elektronentemperatur [K]
T_{rot}	Rotationstemperatur [K]
T_{vib}	Vibrationstemperatur [K]
V	Potentielle Energie [cm^{-1}]
V_{HH}	Energie des Hulburt-Hirschfelder-Potentials [cm^{-1}]
V_{Morse}	Energie des Morse-Potentials [cm^{-1}]
w_G	Gauss-Halbwertsbreite [m]
w_L	Lorentz-Halbwertsbreite [m]
w_V	Voigt-Halbwertsbreite [m]
w_{eigen}	Eigendruckverbreiterung [m]
w_{fremd}	Fremddruckverbreiterung [m]
w_{nat}	Natürliche Linienbreite [m]
w_{stark}	Stark-Verbreiterung [m]
$Y_{i,k}$	Dunham-Koeffizienten [cm^{-1}]
Z_i	Kernladungszahl des Atoms i

Einheitensysteme die in dieser Arbeit verwendet werden:

Das Internationale System, oder auch kurz "SI" Einheitensystem, als Weiterentwicklung des mechanischen "MKS" und des elektromagnetischen Giorgi-Systems, ist das gesetzmäßige System in vielen Ländern. Für viele Spezialgebiete existieren allerdings andere Einheiten-Systeme. Gründe dafür sind meist praktische. Speziell in der Molekülspektroskopie werden Energien häufig in [cm^{-1}] angegeben. Die Umrechnung der Energie erfolgt nach folgender Gleichung.

$$\Delta E = 100hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Ebenfalls gebräuchlich ist noch das Elektronenvolt, vor allem bei Molekülpotentialen. In dieser Arbeit werden Energien generell in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Speziell in der Molekülspektroskopie ist diese Einheit zu einem Standard geworden. Die Umrechnung von Wellenlängen in Frequenzen oder in Energien ist deutlich einfacher, weil keine weiteren physikalischen Konstanten für die Umrechnung nötig sind. Ebenfalls in der Molekülspektroskopie üblich, in dieser Arbeit aber nicht verwendet, ist es das elektrische Dipolmomente in ea_0 (atomares Einheitensystem U.A.) oder in Debye (CGS-System) anzugeben. Die Umrechnung der in der Sekundärliteratur verwendeten nicht SI-Einheiten können Tabelle 1 entnommen werden.

System	Einheit	Umrechnung in SI Einheit
U.A.	bohr (a_0)	$5,291772 \cdot 10^{-11} [\text{m}]$
U.A.	elektrischer Dipol (ea_0)	$8,478353 \cdot 10^{-30} [\text{Cm}]$
CGS	debye (D)	$3,0335641 \cdot 10^{-30} [\text{Cm}]$

Tabelle 1: *Umrechnung der in der Sekundärliteratur verwendeten nicht SI-Einheiten*

Kapitel 1

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Simulation von Molekülstrahlung unter Bedingungen des atmosphärischen Eintritts. Die Ergebnisse dienen zur Erweiterung der europäischen Strahlungsdatenbank PARADE, die Emissionsspektren und Absorptionsspektren für Atome und zweiatomige Moleküle berechnet. PARADE steht für **PlasmA R**adiation **D**atabas**E**. Ein Teil der Erweiterung ist die Aktualisierung der bestehenden Datenbank der Moleküle N_2 , NO, N_2^+ , O_2 und CN. Die Moleküldatenbank der Luft Chemie stammte zu Beginn dieser Arbeit aus NEQAIR 85 [2]. Die mit diesen Konstanten errechneten Emissionsspektren lieferten im Vergleich mit einem Gleichgewichtsexperiment von Christoph Laux [3] Abweichungen von bis zu 60 %. Diese spektroskopischen Konstanten aus NEQAIR 85 wurden im Rahmen dieser Arbeit durch neuere Konstanten von Laux [3] ersetzt. Mit den Konstanten von Laux konnten die Abweichungen im Vergleich zum Experiment auf maximal 17 % reduziert werden.

Der zweite Schwerpunkt ist die Berechnung der Strahlung von zweiatomigen Molekülen, die bei Eintritten in CO_2 -haltige Atmosphären berücksichtigt werden müssen. Die Modellierung der Molekülstrahlung teilt sich in die Berechnung der Linienintensitäten und die Modellierung der Linienpositionen des Vibrations-Rotationsspektrums auf. Für die Simulation der Linienintensitäten werden zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten Franck-Condon Faktoren, Dipolmatrixelemente und Einsteinkoeffizienten berechnet. Verwendung fanden hierfür die Programme LEVEL und RKR1 der Universität Waterloo [38]. Diese berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten dienen zur Erweiterung der PARADE Moleküldatenbank. Die Erweiterung von PARADE umfasst vier Moleküle mit sieben strahlenden Bändern. Diese strahlenden Systeme sind von CO das $B \rightarrow A$ Angstrom, das $a \rightarrow b$ 3^{rd} und das $A \rightarrow X$ 4^{th} Positive System, CO^+ das $B \rightarrow X$ 1^{st} Negative System, C2 das $a \rightarrow d$ Swan System und von CH das $B \rightarrow X$ 3900 Å und das $A \rightarrow X$ 4300 Å System. Die Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente dieser Arbeit wurden Berechnungen anderer Arbeitsgruppen gegenübergestellt. Außerdem fand ein Vergleich zwischen den im Rahmen dieser Arbeit berechneten Konstanten und den für die SESAM Moleküldatenbank simulierten Konstanten statt. Anhand von am IRS durchgeführten Messungen an Plasmawindkanälen konnte die Rotationsstruktur der von PARADE simulierten Emissionsspektren überprüft werden. Mit Hilfe von am IRS durchgeführten Messungen des CO^+ $B \rightarrow X$ 1^{st} Negative Systems konnten neue Dunham-Koeffizienten berechnet werden, die

die Simulationsergebnisse von PARADE verbessern konnten.

Die Simulation der Linienpositionen geschieht im Rahmen dieser Arbeit unter Berücksichtigung der Hundschen Kopplungsfälle, die die Spin-Aufspaltung berücksichtigen. Dazu wurden drei neue Unterroutrinen geschrieben und in die Struktur von PARADE implementiert. Diese Unterroutrinen beschreiben Strahlungsübergänge mit einem $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$, mit einem $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ und mit einem $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$ Übergang. Für diese neuen Unterroutrinen fand ein Vergleich an Messungen des CN-Violet von Prasad und Bernath [6], des C₂ Swan von Lloyd und Ewart [12] und des NO β Systems von Cheung und Lo [15] bezüglich ihrer Linienpositionen statt. Im Weiteren wurde untersucht in welchen Fällen die Spin-Aufspaltung berücksichtigt werden muss und in welchen sie vernachlässigt werden kann. Am Beispiel des CN-Violet Systems wurde abgeschätzt, in welchen Temperatur- und in welchen Teilchendichtebereichen die Spin-Aufspaltung überhaupt aufgelöst werden kann.

Kapitel 2

Abstract

The subject of this thesis is the simulation of the radiation of diatomic molecules in conditions during the atmospheric entry. The results are used to extend the Plasma Radiation Database PARADE. PARADE is an abbreviation for **Plasma Radiation Databases** and is used for calculating the emission of electronically excited atoms and diatomic molecules. In a first step the implemented data for N_2 , NO, N_2^+ , O_2 and CN species is updated. The initial spectroscopic data in PARADE originated from NEQAIR, caused an erroneous emission calculation of 60% compared to the emission spectrum measured by Christoph Laux [3]. These spectroscopic constants of NEQAIR were updated with improved data from Christoph Laux, consequently reducing the deviation up to 17%.

The second step is the extension of the molecular database of PARADE with respect to CO_2 atmospheres. In order to extend this database it is necessary to calculate the positions and intensities of a rotational line. The transition probabilities which are essential for the calculation of the intensities of the rotational lines are the Franck-Condon factors, the electronic transition moments and the Einstein coefficients. To calculate these transition probabilities the software LEVEL and RKR1 was used, provided by the University of Waterloo [38].

Using these codes the molecular database was extended by four molecules and seven radiating bands; the CO $B \rightarrow A$ Angstroem, the $a \rightarrow b$ 3^{rd} and $A \rightarrow X$ 4^{th} positive system, the $CO^+ B \rightarrow X$ 1^{st} negative system, the $C_2 a \rightarrow d$ Swan system and the CH $B \rightarrow X$ 3900 Å and $A \rightarrow X$ 4300 Å system. The Franck-Condon factors and electronic transition moments were compared with numerical results from other working groups, with Franck-Condon factors and with electronic transition moments from the SESAM database. The Franck-Condon factors and electronic transition moments of this thesis were used to calculate emission spectras with PARADE. The rotational structure of these emission spectras have been compared with emission spectras measured at IRS. By means of the measurements of the $CO^+ B \rightarrow X$ 1^{st} Negative System taken from the IRS in house measurements, it was possible to calculate new Dunham-Coefficients, which improved the PARADE simulation results.

For the calculation of line positions Hunds coupling cases have been considered, which take the spin splitting into account. Therefor new subroutines were developed and implemented into

the structure of PARADE. Three new subroutines describe ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$, ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ and ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ transitions. The line positions calculated by the new radiation subroutines have been compared with measurements of the CN-Violet $B \rightarrow X$ from Prasad and Bernath [6], the C_2 $a \rightarrow d$ Swan from Lloyd and Ewart and the NO β $B \rightarrow X$ system from Cheung and Lo [15]. In addition, cases were examined in order to elaborate when spin splitting necessarily has to be considered. Taking the CN-Violet as an example, investigations show in which temperature and particle density range it is necessary to consider spin-splitting.

Kapitel 3

Einleitung

Mit dem Interesse Europas, Raumflugkörper zur Venus und zum Mars zu schicken, ist es notwendig einen Eintritt in CO_2 haltige Atmosphären simulieren zu können. Tritt ein Raumflugkörper in eine Atmosphäre ein, so besitzt dieser eine Geschwindigkeiten die im Überschall-, beziehungsweise Hyperschallbereich liegt. Die Eintrittsgeschwindigkeit hängt stark von der gewählten Flugbahn des Raumflugkörpers ab. Zum Beispiel liegt die Eintrittsgeschwindigkeit für suborbitale und orbitale Missionen in die Erdatmosphäre zwischen 6 km/s und 8 km/s. Bei hyperbolischem Eintritt liegen die Geschwindigkeiten noch höher, beispielsweise hatte die Stardust Mission beim Wiedereintritt in 135 km Höhe eine Geschwindigkeit von 12,8 km/s. Die Geschwindigkeiten eines Marseintritts liegen nach Smith et al. [1] typischerweise zwischen 4,6 km/s (Geschwindigkeit der Viking Raumsonde) und 6 km/s (Geschwindigkeit der Marsnet Raumsonde). Die Eintrittsgeschwindigkeit bei einem Venus Eintritt ist deutlich höher als bei einem Mars Eintritt. Dies liegt daran, dass die Raumsonden auf ihrem Flug zur Venus zusätzlich von der Gravitationskraft der Sonne beschleunigt werden. Die Raumsonde Pioneer hatte nach Smith et al. [1] eine Eintrittsgeschwindigkeit von 11,5 km/s. Beim Mercury Orbiter lag sie bei 16 km/s. Die hohen Fluggeschwindigkeiten einer Raumsonde können nur bedingt mit Triebwerken abgefangen werden und geschieht deshalb über aerodynamische Bremsmanöver während des Wiedereintritts. Dieses aerodynamische Bremsen bewirkt hohe thermische Lasten auf den Raumflugkörper. Hat der Flugkörper die oberen Atmosphärenschichten erreicht, werden die Atmosphäregase vor dem Flugkörper stark verdichtet. Dies führt zu einem Anstieg der Dichte, des Drucks und der Temperatur des Umgebungsgases und es kommt zu einem Verdichtungsstoß. Die Geschwindigkeit des Umgebungsgases im Nachstoßgebiet sinkt auf Unterschallgeschwindigkeit ab. Die Gastemperaturen im Verdichtungsstoß, die bei Eintritten in die Erdatmosphäre herrschen, hängen von der Art des Eintritts ab. Bei Orbitalen Wiedereintritten können die Gastemperaturen im Verdichtungsstoß, je nach Trajektorie bis zu 20000 K annehmen. Liegt ein Hyperbolischer Eintritt mit hohen Hyperschallgeschwindigkeiten vor, so können die Gastemperaturen bei 60000 K und höher liegen. Vorallem bei Hyperbolischen Eintritten sind die Nachstosstemperaturen so hoch, dass ein hoher Energieanteil in Form von Strahlung freigesetzt wird. Im Nachstoßgebiet wird ein Teil der thermischen Energie in innerer Energie der Moleküle des Umgebungsgases gespeichert. Außerdem kann es zu chemischen Reaktionen kommen, zur Dissoziation der Moleküle in Atome. Aufgrund der Anregung der in-

neren Freiheitsgrade der Moleküle und der chemischen Prozesse, die ablaufen können, sinkt die Gastemperatur des Umgebungsgases bei einem Eintritt in die Erdatmosphäre auf etwa 6000 K ab. Auf den Raumflugkörper trifft dann ein Gasgemisch aus Atomen und Molekülen. Für die Auslegung eines Hitzeschildes ist es wichtig, die Zusammensetzung, Dichte und Temperatur des Gases zu bestimmen, das auf die Oberfläche des Raumflugkörpers trifft. Dazu ist es notwendig, die physikalischen Prozesse im Verdichtungsstoß zu beschreiben. Ein wichtiger Faktor hierfür ist die thermische Energie, die in den inneren Freiheitsgraden der Moleküle des Umgebungsgases gespeichert wird. Die innere Energie der Moleküle kann in Form von Translation und ein kleinerer Teil in elektromagnetischer Strahlung abgegeben werden, die sich vom infraroten bis zum ultravioletten Wellenlängenbereich erstreckt. Bei Molekülen wird die innere Energie in drei Arten der Anregung umgesetzt: Die Erste ist die Änderung der Rotationsenergie. Die Zweite ist die Änderung der Schwingungsenergie. Die Dritte ist die Änderung der elektronischen Energie. Es entstehen eine Vielzahl von Linien, die als Bandenspektren bezeichnet werden. Das Wellenlängen-Spektrum der Strahlung hängt von der Zusammensetzung und den Temperaturen des Umgebungsgases ab. Dadurch ist die Strahlung für unterschiedliche Atmosphären und verschiedene Geschwindigkeiten während des Eintritts charakteristisch.

Zur Berechnung der Strahlung wird in dieser Arbeit das Strahlungsberechnungsprogramm PARADE verwendet. PARADE steht für **P**lasm**A** **R**adiadion **D**atabas**E**. PARADE wurde im Auftrag der ESA von der britischen Firma Fluid Gravity [1] und dem Institut für Raumfahrtssysteme der Universität Stuttgart, abgekürzt mit IRS, entwickelt. PARADE besitzt zwei Module; das eine berechnet atomare Emissions- und Absorptionslinienspektren, das andere Modul berechnet Emissions- und Absorptionsbandenspektren für zweiatomige Moleküle. Eingangsgrößen für die Strahlungsberechnung sind die Teilchendichten und Temperaturen des Umgebungsgases. Die erste Version von PARADE war lediglich in der Lage atomare Strahlung zu berechnen. Um einen schnellen Einstieg in die Simulation der Strahlung von zweiatomigen Molekülen zu bekommen, wurden Berechnungsroutinen aus dem NASA Strahlungsberechnungsprogramm NEQAIR 85 [2] entnommen. Außerdem wurden aus NEQAIR noch die spektroskopischen Konstanten übernommen, die benötigt werden, um Molekülstrahlung zu berechnen. Mit den NEQAIR Berechnungsroutinen und den spektroskopischen Konstanten war es nun möglich, mit PARADE Molekülstrahlung für die Bedingungen eines Eintritts in die Erdatmosphäre berechnen zu können. Diese Moleküle sind N_2 , N_2^+ , NO, O_2 und CN. Allerdings gab es auch Nachteile. NEQAIR besitzt eine unübersichtliche und starre Programmstruktur; dadurch ist es kompliziert, die Moleküldatenbank zu erweitern. Im Weiteren ist es aufgrund der starren Programmstruktur schwer, die Moleküldatenbank durch aktuelle Daten zu ersetzen. Soll mit PARADE die Strahlung für die Bedingungen eines Mars- beziehungsweise Venus- Eintritts berechnet werden, so ist eine Erweiterung der Moleküldatenbank notwendig. Wegen der starren Programmstruktur ist es erforderlich, die Strahlungsberechnung der Moleküle von PARADE, die aus NEQAIR 85 stammt, durch neue modularisierte Unterrountinen zu ersetzen. Im Weiteren muss untersucht werden, ob die Art der Berechnung der Bandenspektren aus NEQAIR 85 ausreicht, um diese für die neuen Moleküle verwenden zu können. Für diese vergleichenden Untersuchungen müssen neue Strahlungsberechnungsroutinen geschrieben und in PARADE implementiert werden. Ebenso muss eine Validierung durchgeführt werden, die sowohl die Erweiterung der

Moleküldatenbank als auch die Art der Berechnung der Bandenspektren einschließt.

Die Molekülstrahlung, die bei einem Marsseintritt berücksichtigt werden sollte, geht nach Smith et al. [1] von den Molekülen O_2 , N_2 , NO , NO^+ , CO_2 , CO und CN aus, wobei CO_2 schon bei niedrigen Temperaturen dissoziieren sollte. Die Strahlung, die für einen Venuseintritt relevant ist, geht nach Smith [1] von den Spezies O_2 , O_2^+ , O , O^+ , N_2 , N , N^+ , NO , NO^+ , CO_2 , CO , CN , C , C^+ , C_2 , NCO und Elektronen aus. Die Erweiterung der Moleküldatenbank, die Erweiterung der Strahlungsberechnungsroutinen und die Validierung sind die Schwerpunkte dieser Arbeit.

Aufbau der Arbeit

Der Aufbau dieser Arbeit gliedert sich in fünf Themengebiete.

- In Kapitel 5 werden alle Formeln, Variablen und physikalischen Konstanten vorgestellt, die benötigt werden um Strahlung von zweiatomigen Molekülen zu berechnen.
- Zur quantitativen Berechnung von Molekülstrahlung sind spektroskopische Konstanten notwendig. Für einen Teil dieser spektroskopischen Konstanten, die Frank-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente, existieren nur wenige, bzw. keine Quellen oder Datenbanken, aus denen diese entnommen werden können. In dieser Arbeit werden die Frank-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente mit einem Programm von der Universität Waterloo [38] berechnet. Kapitel 6 widmet sich der Bedienung, und Anwendung dieser Programme, sowie der Interpretation der Simulationsergebnisse.
- Kapitel 7 beinhaltet die Ergebnisse eines der beiden Schwerpunkte dieser Arbeit, die Erweiterung der Moleküldatenbank. Es werden alle im Rahmen dieser Arbeit neu in PARADE implementierten strahlenden Bänder vorgestellt. Die Simulationsergebnisse werden mit denen anderer Arbeitsgruppen verglichen und die Genauigkeit der Konstanten wird bewertet. Weiterhin wird beschrieben welche Änderungen innerhalb des PARADE Quellcodes vorgenommen wurden um die Erweiterung der Moleküldatenbank zu ermöglichen.
- Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit ist die verbesserte Modellierung der Rotationsstruktur und wird in Kapitel 8 behandelt. Hierzu wurden neue Unterroutinen geschrieben, die die Spin-Aufspaltung berücksichtigen, und in PARADE implementiert. Die Berechnungsergebnisse dieser neuen Unterroutinen werden anhand von experimentellen Messergebnissen anderer Arbeitsgruppen verglichen. Zum Schluss wird bewertet in welchen Fällen die Spin-Aufspaltung berücksichtigt werden sollte, und in welchen diese vernachlässigt werden kann.
- Kapitel 9 vergleicht die Simulationsergebnisse von PARADE mit einem von Christoph Laux [3] vermessenen Luftplasma im thermochemischen Gleichgewicht. Anhand der Ergebnisse dieses Vergleichs wird illustriert welche quantitative Verbesserungen der Simulationsergebnisse, durch die Erweiterung der Moleküldatenbank, im Rahmen diese Arbeit erreicht wurde.

Kapitel 4

Stand der Forschung

Weltweit existieren mehrere Programme zur Berechnung der Strahlung von Atomen und Molekülen. Die Fachgebiete, die sich mit Molekülstrahlung beschäftigen, reichen von der Quantenchemie, über die Astrophysik bis zur Meteorologie. Ein Beispiel für ein solches Programm ist HITRAN (**H**igh-resolution **t**ransmission). HITRAN ist eine Datenbank für mehratomige Moleküle, allerdings nur für Temperaturen um 296 K. Für höhere Temperaturen wurde die HITEMP Datenbank entwickelt. Im Weiteren soll lediglich auf die Programme eingegangen werden, die für Wiedereintrittsrechnungen verwendet werden können. Die Temperaturen, die beim Wiedereintritt herrschen, liegen in der Größenordnung von 2000 K bis 20000 K. Um die Strahlung in Zusammenhang mit dem örtlichen Strömungsfeld und dem Strahlungstransport beim Wiedereintritt setzen zu können, müssen die Strahlungsberechnungsprogramme mit anderen Programmen gekoppelt werden können.

Amerika startete die Entwicklung eines Programms zur Strahlungsberechnung Mitte der 60er Jahre. Hintergrund waren die bemannte Mondmission und die Missionen zu Jupiter und Venus. Das zur Zeit am weitesten verbreitete Strahlungsberechnungsprogramm ist NEQAIR, es wurde Mitte der 60er Jahre im Auftrag der NASA von Chul Park [2] programmiert und seit dem ständig weiterentwickelt. Eine am IRS vorhandene Version ist das NEQAIR 85. Die Emission, die von NEQAIR 85 berechnet wird, ist nach Arnold und Whiting [23] in großen Bereichen des Wellenlängensfeldes zu niedrig. Dies hat zwei Gründe; der eine ist, dass in bestimmten Bereichen zu wenige strahlende Systeme in der Datenbank vorhanden sind und der andere liegt in den spektroskopischen Konstanten der Datenbank. Für die Berechnung dieser Konstanten müssen Molekülpotentiale berechnet werden. Bei NEQAIR 85 wurde hierfür nach Arnold und Whiting [23] für viele strahlende Systeme Morse Potentiale verwendet. Deshalb wurde im Rahmen der Dissertation von Christoph Laux [3] NEQAIR, zu NEQAIR2 weiterentwickelt. Fehlende strahlende Systeme wurden ergänzt, außerdem wurde zur Berechnung der Molekülpotentiale die genauere RKR-Methode gewählt. Mit Hilfe eines Gleichgewichtsexperiments konnte NEQAIR2 validiert werden und stellt zu Beginn dieser Arbeit das genaueste Strahlungsberechnungsprogramm dar. Näheres kann der Dissertation von Christoph Laux [3] entnommen werden.

In Europa wuchs in den achtziger und den frühen neunziger Jahren der Wunsch nach einer europäischen Strahlungsdatenbank. 1994 wurde im Auftrag der ESA die Entwicklung des Strah-

Molekül	Band
N ₂	1 st positive 2 nd Positive Birge Hopfield
N ₂ ⁺	1 st Negative Meinel
O ₂	Schumann Runge
NO	β γ
CN	Red Violet

Tabelle 4.1: *Moleküle und strahlende Bänder implementiert in NEQAIR 85*

lungsberechnungsprogramms PARADE gestartet [1]. 1996 stand die erste Version von PARADE zur Verfügung, diese Version berechnet die Strahlung der Atome H, He, C, N, N⁺, O und O⁺. Außerdem wurde zur Demonstration ein zweiatomiges Molekül in die Datenbank implementiert. Für dieses Molekül ist es möglich, eine Nichtgleichgewichtsanregung zu modellieren. Die Berechnungsroutinen für die zweiatomigen Moleküle und die Nichtgleichgewichtsberechnungsroutinen wurden dem Programm NEQAIR 85 entnommen.

In der sechsjährigen Entwicklungspause von PARADE wurde im Auftrag der CNES die SESAM Datenbank entwickelt. Im Gegensatz zu PARADE existiert, zum Zeitpunkt während diese Arbeit geschrieben wird, noch kein Nichtgleichgewichtsmodell in der SESAM Datenbank. Allerdings sind alle Berechnungsroutinen für eine Implementierung eines Nichtgleichgewichtsmodells vorbereitet [48]. SESAM besitzt im Vergleich zu PARADE eine größere Anzahl von Berechnungsroutinen, die jeden elektronischen Übergang bis hin zur Feinstrukturaufspaltung richtig berechnen [11]. Im Vergleich zu PARADE ist die Anzahl der Atome und Moleküle, die berechnet werden können, deutlich größer. Die SESAM Datenbank wird ständig erweitert, mit CO₂ ist sogar ein dreiatomiges Molekül implementiert.

Ein weiteres Strahlungsberechnungsprogramm soll noch erwähnt werden. Es ist das am IRS im Rahmen der Dissertation von Dr. Ing. Winter entwickelte Programm EMCAL [41]. EMCAL wurde ursprünglich entwickelt, um die Rotations- und Vibrationstemperatur von N₂⁺ bestimmen zu können und wurde auf andere Moleküle erweitert. EMCAL berechnet nur den qualitativen Verlauf des Spektrums, mit Skalierungsfaktoren wird das Spektrum auf die Messung normiert. Es ist also nur eine qualitative Aussage über die Emission möglich, keine quantitative. Folglich ist es nicht geeignet, um Strahlung für einen atmosphärischen Eintritt zu simulieren. Allerdings besitzt es, wie die SESAM Datenbank, Unterroutinen die strahlende Übergänge bis zur Feinstrukturaufspaltung physikalisch richtig berechnen können. Bei hochaufgelösten Messungen, die am IRS durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass in bestimmten Fällen eine qualitativ bessere Modellierung der Emissionslinien im Vergleich zu PARADE erreicht werden konnte [42]. Die EMCAL Unterroutinen sind eine Anregung für eine verbesserte Modellierung in PARADE.

Molekül	Band
N ₂	1 st Positive 2 nd Positive Birge Hopfield
N ₂ ⁺	1 st Negative Meinel
O ₂	Schumann-Runge
NO	β γ δ ϵ γ' β'
C ₂	Swan
CN	Red Violet
CO	X-X 4 th -Positive 3 rd -Positive Angström
CO ₂	

Tabelle 4.2: Moleküle und strahlende Bänder implementiert in SESAM, entnommen aus [48] (Stand 2003)

Kapitel 5

Grundlagen der Strahlung zweiatomiger Moleküle

Schwerpunkte dieser Arbeit sind die Erweiterung der Moleküldatenbank von PARADE und eine verbesserte Modellierung der Molekülstrahlung. In diesem Kapitel werden die wichtigsten physikalischen Größen und Modelle diskutiert, die für diese Aufgabenstellung notwendig sind.

Moleküle können durch ihre Bindungstypen in drei Klassen eingeteilt werden: Ionenmoleküle sind stark polar, hier geht ein Elektron mehr oder weniger auf einen Partner im Molekül über. Die Spektren dieser Moleküle sind den Atomspektren, aus denen sie aufgebaut sind, sehr ähnlich. Das gleiche gilt auch für Van der Waals-Moleküle. Durch die schwache Bindung, die durch die Dipolmomente der abgeschlossenen Schalen entstehen, dissoziieren diese sehr leicht. Die dritte Molekülart zeichnet sich durch eine homöopolare oder kovalente Bindung aus. Das bedeutet, dass Elektronen aus den Atomorbitalen gemeinsame Molekülorbitale bilden. Die Spektren dieser Moleküle unterscheiden sich deutlich von den Linienspektren der Atome, und stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Wenn in dieser Arbeit von Molekülstrahlung gesprochen wird, ist immer die Strahlung von Molekülen dieses Bindungstyps gemeint. Wird von Molekülen gesprochen, so sind in dieser Arbeit immer zweiatomige Moleküle gemeint.

Atomare Linienspektren entstehen durch Änderung der Elektronenkonfiguration. Moleküle besitzen aufgrund ihrer zusätzlichen Freiheitsgrade drei Möglichkeiten der Anregung: Die erste ist die Änderung der Rotationsenergie um die Hauptträgheitsachse. Die zweite ist die Änderung der Schwingungsenergie. Die dritte sind Elektronensprünge in den Hüllen. Rotations- und Schwingungszustände sind ebenso wie die Elektronenzustände gequantelt. Die Anregungszustände liegen energetisch in unterschiedlichen Größenordnungen, wobei die Rotationsenergie kleiner als die Schwingungsenergie ist und diese wiederum kleiner als die elektronische Energie.

Der Wellenlängenbereich, in dem von den Molekülen Strahlung abgegeben wird, ist für den Mechanismus der Anregung charakteristisch.

Das Rotationsspektrum liegt im fernen Infrarot, (um $100 \mu m$ und Energien von 10^{-2} eV). Es besteht aus einer Folge einfacher, benachbarter Linien, die durch Änderung des Rotationszustands entstehen.

Das Rotations- Schwingungsspektrum liegt im nahen Infrarot, um $10 \mu\text{m}$ und Energien von 10^{-1} eV. Das Spektrum entsteht durch Änderung des Vibrationszustands mit gleichzeitiger Änderung des Rotationszustands.

Das Elektronenbandenspektrum befindet sich im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich mit Energien im eV Bereich. Ausgelöst wird dieses Spektrum durch Elektronensprünge, die energiewächere Rotationsschwingungsänderungen nach sich ziehen. Diese Spektren zeigen eine sehr große Anzahl komplexer Liniengruppen. Die durch die Elektronensprünge ausgelöste Struktur bezeichnet man als Bandensystem. Jedes Bandensystem beinhaltet mehrere Banden, jede Bande zeichnet sich durch eine Schwingungsänderung aus. Jede einzelne Bande weist eine Linienstruktur auf, die durch Änderung des Rotationszustands erzeugt wird.

5.1 Berechnung der Linienposition einer Rotationslinie

In diesem Abschnitt wird beschrieben wie sich die spektrale Position einer Rotationslinie einer Vibrations-Schwingungsbande berechnet. Dazu werden Formeln und Quantenzahlen vorgestellt um die Energieniveaus eines strahlenden Übergangs berechnen zu können. Weiterhin werden Auswahlregeln vorgestellt, die bei einer solchen Transition gelten. Für diese Auswahlregeln ist es notwendig auf die Kopplung von Drehimpulsen einzugehen, die sich aus den Spins der Molekülkerne und der Elektronen ergeben. Zum Schluß dieses Abschnitts werden die strahlenden Übergänge in verschiedene Klassen eingeteilt und beschrieben.

5.1.1 Der starre Rotator

Am einfachsten lässt sich die Rotationsbande beschreiben, wenn das Molekül als starrer Rotator behandelt wird. Dies bezeichnet man auch als Hantel-Modell. Die Rotationsenergie zweier starr verbundener Massen, die um eine gemeinsame Achse rotieren, lässt sich in der Form

$$E_{Rot} = \frac{1}{2}\Theta\omega^2 \quad (5.1)$$

schreiben. Das Trägheitsmoment ist $\Theta = m_1r_1^2 + m_2r_2^2 = \mu_r r^2$ mit $r = r_1 + r_2$ und der reduzierten Masse $\mu_r = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$. Der Drehimpuls senkrecht zur Molekülachse ist durch den Ausdruck

$$|\mathbf{L}| = \Theta\omega \quad (5.2)$$

gegeben. Wird Gleichung 5.2 nach ω aufgelöst und in Gleichung 5.1 eingesetzt, so folgt der Ausdruck

$$E_{Rot} = \frac{\mathbf{L}^2}{2\Theta} \quad (5.3)$$

für die Rotationsenergie. Der Drehimpuls wird in der Quantenmechanik allgemein durch den Ausdruck

$$|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{n(n+1)} \quad (5.4)$$

beschrieben [31]. Wird die allgemeine Quantenzahl n durch die Rotationsquantenzahl J ersetzt und wird Gleichung 5.4 in Gleichung 5.3 eingesetzt so erhält man für die Rotationsenergie eines zweiatomigen starren Rotators den Ausdruck

$$E_{Rot} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J[J+1]. \quad (5.5)$$

In der Spektroskopie ist es üblich Energien nicht in Joule anzugeben, sondern in cm^{-1} . Gleichung 5.5 wird deshalb durch hc geteilt. Die Rotationsenergie des starren Rotators ist durch den Ausdruck

$$F_J = \frac{E_{Rot}}{hc} = B_e J(J+1) \quad (5.6)$$

gegeben.

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta} \quad (5.7)$$

ist die Rotationskonstante im schwingungslosen Zustand, in cm^{-1} . Die Annahme, dass die beiden Massen des starren Rotators starr miteinander verbunden sind, also nicht gegeneinander schwingen können, ist in der Realität für die Moleküle, die in dieser Arbeit behandelt werden, nicht zutreffend. Deshalb ist B_e in Gleichung 5.6 durch die Rotationskonstante

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (5.8)$$

zu ersetzen. α_e und γ_e sind Molekülkonstanten, die empirisch bestimmt werden können. ν ist die Vibrationsquantenzahl. Fehlen empirische Daten, kann α_e aus der Beziehung

$$\alpha_e = \frac{6\sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6B_e^2}{\omega_e} \quad (5.9)$$

berechnet werden. ω_e und $\omega_e x_e$ sind Vibrationskonstanten, auf die im Abschnitt 5.1.3 eingegangen wird. Für die Beziehung aus Gleichung 5.9 wurde nach Perkins [32] ein Molekülpotential nach Morse angenommen. Morsepotentiale sind keine quantenmechanisch bestimmten Molekülpotentiale und deswegen ungenau. Es ist heute möglich α_e experimentell genauer zu bestimmen, deshalb sind experimentell bestimmte α_e Werte den aus Gleichung 5.9 bestimmten vorzuziehen.

5.1.2 Der nicht starre Rotator

Mit steigender Rotationsquantenzahl verändert sich der Abstand der Kerne im Molekül. Mit wachsender Rotationsquantenzahl J nimmt der Abstand aufgrund der Zentrifugaldehnung zu. Deshalb muss Gleichung 5.6 um einen Dehnungsterm erweitert werden. Die Rotation des Moleküls bewirkt eine Dehnung, die klassisch durch

$$\mu_r R \omega^2 = k(r - r_e) \quad (5.10)$$

beschrieben werden kann. Mit

$$\Delta r = (r - r_e) = \frac{\mu_r r \omega^2}{k} = \frac{\mu_r 2r^4 \omega^2}{k \mu_r r^3} = \frac{(\Theta \omega)^2}{k \mu_r r^3} \quad (5.11)$$

folgt für die Dehnung $r - r_e$

$$r - r_e = \frac{L^2}{k m_r r^3} \simeq \frac{L^2}{k m_r r_e^3}. \quad (5.12)$$

Das Gleichsetzen von r mit r_e ist erlaubt, weil die Störung gegenüber dem Gleichgewichtszustand klein ist. Es gilt, dass $r^3 = (r_e + \Delta r)^3$ ist und $\frac{\Delta r}{r_e} \ll 1$. Für die Rotationsenergie ergibt sich aus Gleichung 5.3 unter Berücksichtigung des Dehnungsterms

$$E_{Rot} = \frac{L^2}{2m_r r_e^2} - \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 = \frac{L^2}{2m_r r_e^2} - \frac{L^4}{2k m_r^2 r_e^6}. \quad (5.13)$$

Durch Einsetzen der Quantenbedingung aus Gleichung 5.4 wird die Rotationsenergie zu dem Ausdruck

$$E_{Rot} = \frac{\hbar^2}{2m_r r_e^2} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2k m_r^2 r_e^6} J^2(J+1)^2 \quad [J]. \quad (5.14)$$

Nach Umrechnung der Energie von Joule in $[cm^{-1}]$ bekommt man die Gleichung

$$F_J = \frac{E_{Rot}}{hc} = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 \quad [cm^{-1}], \quad (5.15)$$

wobei

$$D_e = \frac{\hbar^3}{4\pi k \Theta^2 R_e^2 c} \quad [cm^{-1}] \quad (5.16)$$

die Dehnungskonstante oder auch Zentrifugalkonstante im schwingungslosen Zustand ist.

Zusätzlich zur Zentrifugalaufweitung können die Atome im Molekül gegeneinander schwingen. In Gleichung 5.18 muss D_e dann durch die Dehnungskonstante

$$D_\nu = D_e - \beta_e(\nu + 1/2) \dots \quad [cm^{-1}] \quad (5.17)$$

ersetzt werden. β_e ist eine molekülspezifische Konstante, die analog zu α_e experimentell bestimmt werden muss. Stehen für β_e keine experimentellen Werte zur Verfügung, so kann nach Perkins [32] diese Konstante unter Annahme eines Morsepotentials, aus dem Ausdruck

$$\beta_e = D_e \left[\frac{8\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B_e^3} \right] \quad [cm^{-1}] \quad (5.18)$$

bestimmt werden. Die Rotationsenergie unter Berücksichtigung der Kopplung von Vibration und Rotation wird durch den Ausdruck

$$F_{\nu,J} = \frac{E_{Rot}}{hc} = B_\nu J(J+1) - D_\nu J^2(J+1)^2 + \dots \quad (5.19)$$

beschrieben. Zur Beschreibung realer Moleküle können Gleichung 5.19 noch Terme höherer Ordnung wie zum Beispiel $+H_\nu J^3(J+1)^3$ hinzugefügt werden.

5.1.3 Energie eines Schwingungs-Rotationsniveaus

Durch die inneren Freiheitsgrade können Moleküle zu Schwingungen angeregt werden. Vibration und Rotation sind miteinander gekoppelt, ein reines Vibrationsspektrum ohne Rotation gibt es nicht. Der Grund hierfür ist schon aus der klassischen Betrachtung zu erkennen. Rotieren zwei durch eine Feder verbundene Massen und es ändert sich aufgrund einer Vibration der Abstand der beiden Massen zueinander, so ändert sich auch das Trägheitsmoment. Durch das veränderte Trägheitsmoment wird wiederum die Rotation beeinflusst.

Der Ausdruck für die Vibrationsenergie wird durch quantenmechanische Rechnung aus dem Potential des jeweiligen elektronischen Zustands berechnet. Wird ein harmonisches Potential in der Form $V = \frac{k}{2}(r - r_e)^2$ mit der Federkonstante k und der Auslenkung r vom Gleichgewichtsabstand r_e angenommen, ist die Vibrationsenergie durch den Ausdruck

$$G_\nu = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (5.20)$$

gegeben. Die Vibrationsenergie ist abhängig von der Vibrationsquantenzahl ν , und der Vibrationskonstante ω_e , die spezifisch für jedes elektronische Energieniveau ist. Die Vibrationsenergie kann niemals null sein, sie hat mindestens den Wert $\omega_e/2$.

Ein reales Molekülpotential verhält sich allerdings anders als ein harmonischer Oszillator. Verringert sich der Abstand der Atome im Molekül zueinander nimmt die Coulomb Abstoßung zu. Das Molekülpotential ist also für Werte $r < r_e$ steiler als der harmonische Oszillator.

Für Abstände $r > r_e$ nimmt eine Bindungslockerung zu. Wird der Abstand weiter vergrößert, kommt es zur Dissoziation. Das Potential flacht also im Vergleich zum harmonischen Oszillator ab.

Zur Beschreibung realer Moleküle werden Gleichung 5.20 daher noch Terme höherer Ordnung zugefügt.

$$G_\nu = \omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots \quad (5.21)$$

Unter Berücksichtigung der Rotationsenergie aus Gleichung 5.19 wird die Energie eines Rotations-Vibrationsenergieniveaus zu dem Ausdruck

$$\begin{aligned} T_{\nu,J} = G_\nu + F_{\nu,J} &= \omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &+ \omega_e y_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^4 \\ &+ B_\nu J(J+1) - D_\nu J^2(J+1)^2 + H_\nu J^3(J+1)^3, \end{aligned} \quad (5.22)$$

wobei $T_{\nu,J}$ die Bezeichnung Termwert eines Schwingungs-Rotationsniveaus trägt.

Für die Energie eines Schwingungs-Rotationsniveaus gibt es noch eine äquivalente Bezeichnung, in der die Energie eines Niveaus in einer Potenzreihe zusammengefasst wird. Dunham entwickelte aus einem allgemeinen Potential eines rotierenden Moleküls eine Potenzreihe für die Energieterme eines Rotations- Schwingungsniveaus und bekommt hierfür den Ausdruck

$$T_{\nu,J} = \sum_i \sum_k Y_{i,k} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^i [J(J+1)]^k. \quad (5.23)$$

$Y_{i,k}$ werden als Dunham-Koeffizienten bezeichnet und entsprechen bis auf kleine Abweichungen den Koeffizienten aus Gleichung 5.22. Streng genommen gelten die Größen ω_e und $\omega_e x_e$ allerdings nur für ein Morsepotential und unterscheiden sich von den aus einem allgemeinen Potential abgeleiteten $Y_{i,k}$. Nach Demtröder [35] ist die Abweichung der Koeffizienten in der Größenordnung von $(B_e/\omega_e)^2$.

In Tabelle 5.1 wird der Zusammenhang zwischen den Dunham-Koeffizienten Y_{ik} , und den mit einer physikalischen Bedeutung versehenen Konstanten $\omega_e, \alpha_e, \dots$ hergestellt.

$Y_{10} \approx \omega_e$	$Y_{01} \approx B_e$	$Y_{11} = -\alpha_e$
$Y_{20} \approx -\omega_e x_e$	$Y_{02} \approx D_e$	$Y_{12} \approx \beta_e$
$Y_{30} \approx \omega_e y_e$	$Y_{03} \approx H_e$	$Y_{21} \approx \gamma_e$

Tabelle 5.1: Zusammenhang zwischen den Dunham-Koeffizienten und den Molekülkonstanten

5.1.4 Gesamt-Drehimpulse zweiatomiger Moleküle

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Vibrations- und die Rotationsenergie miteinander gekoppelt sind. Die Bewegungen der Kerne eines Moleküls kann von der Bewegung der Elektronen getrennt betrachtet werden. Anschaulich wird dies dadurch erklärt, dass die Trägheit des Kerns verglichen mit der Trägheit der Elektronen, aufgrund des Massenunterschieds größer ist. Beschrieben wird dies durch die Born-Oppenheimer-Näherung, nach der sich die Gesamtenergie eines Energieniveaus additiv aus der elektronischen Energie E_{el} und der Energie eines Schwingungs-Rotationsniveaus ergibt. Für die Beschreibung eines elektronischen Energieniveaus werden in der Spektroskopie Quantenzahlen verwendet, die sich aus den Drehimpulsen der Elektronen und des Kerns ableiten. Die Elektronischen Zustände eines Moleküls werden nach deren Quantenzahlen benannt und in diesem Abschnitt vorgestellt.

Zur Unterscheidung der Drehimpulse von den Quantenzahlen werden im Folgenden die Drehimpulse dick gedruckt und die Quantenzahlen dünn gedruckt geschrieben. In der Molekülphysik wird weiterhin zwischen „guten“ Quantenzahlen, die zeitlich konstant sind, und „schlechten“ Quantenzahlen, die zeitlich nicht konstant sind, unterschieden. Zur Beschreibung eines elektronischen Energieniveaus werden zeitlich konstante, als „gut“ bezeichnete Quantenzahlen benötigt, die im Folgenden kurz beschrieben werden:

Die Quantenzahl Λ beschreibt die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse,

$$\mathbf{L}_z = \pm \Lambda \hbar \quad (5.24)$$

die im folgenden immer in die z-Achse des kartesischen Koordinatensystems gelegt wird.

Λ kann die Werte $\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$ annehmen, die mit den Symbolen Σ, Π, Δ bezeichnet werden. Nach 5.24 sind Σ Werte einfach, die anderen aber zweifach entartet. Der Spin der Elektronen koppelt zu dem Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i$, die Projektion dieses Gesamtspins auf die Kernverbindungsachse wird mit Σ bezeichnet. Hierfür gilt:

$$\mathbf{S}_z = \hbar \Sigma \quad (5.25)$$

Mit $\Sigma = S, S - 1, \dots - S$ wobei S je nach Anzahl der Elektronen halb oder ganzzahlig sein kann. Der Spin und der Bahndrehimpuls präzedieren getrennt um die Kernverbindungsachse, siehe Abbildung 5.1. Für ein festes \mathbf{L} kann der Spin die Werte $S, S - 1, \dots - S$ annehmen. Die Termwerte für ein \mathbf{L} unterscheiden sich zum einen um die Multiplizität $2S + 1$ und zum anderen durch die Quantenzahl des resultierenden elektronischen Drehimpulses in Richtung der Kernverbindungsachse

$$\Omega = | \Lambda + \Sigma | \cdot \quad (5.26)$$

Ein elektronisches Energieniveau wird in der Form

$${}^{(2S+1)}\Lambda_{\Omega} \quad (5.27)$$

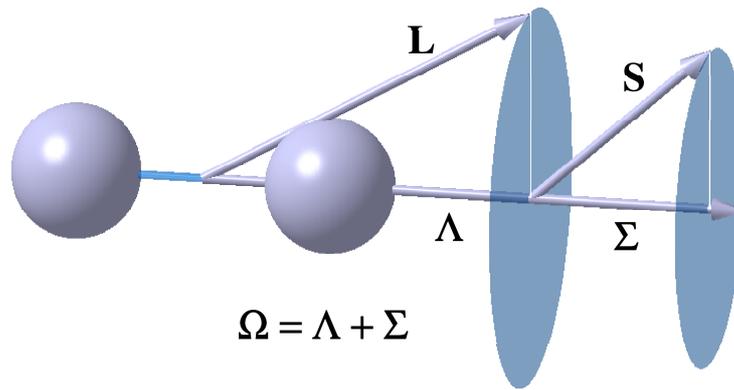


Abbildung 5.1: Kopplung des Bahndrehimpulses und des Spins der Elektronen an die Kernverbindungsachse des Moleküls.

beschrieben, die in einer analogen Form von den Atomen bekannt ist. Ω wird auch als Elektronischer Bahndrehimpuls bezeichnet. Ein Energieniveau mit der Multiplizität eins, zwei, beziehungsweise drei werden als Spin-Singulett, Spin-Duplett beziehungsweise Spin-Triplett bezeichnet. Mit den Buchstaben X, A, B, \dots wird die energetische Reihenfolge gekennzeichnet. Der energetische Grundzustand wird mit einem (X) gekennzeichnet, danach werden die Energieniveaus in alphabetischer Reihenfolge mit A, B, \dots gekennzeichnet. Zum Beispiel beschreibt die Bezeichnung $X^2\Sigma$, das elektronische Grundenergieniveau mit der Multiplizität 2 und einem Bahndrehimpuls von 0. Ω wird hier oftmals weggelassen, dafür kann noch beschrieben werden, ob die Anzahl der Orbitale gerade oder ungerade ist. Mit dieser Schreibweise wird ebenso eine Molekülwellenfunktion beschrieben. Eine Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$ ist eine komplexe Funktion, mit der der Zustand eines quantenmechanischen Teilchens vollständig beschrieben werden kann. Eine Wellenfunktion ist ein rein mathematisches Hilfsmittel und kann deswegen nicht gemessen werden. Allerdings ist das Betragsquadrat einer Wellenfunktion die Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit und kann somit gemessen werden. In der Schreibweise nach Gleichung 5.27 können noch Aussagen über die Parität und Symmetrie der Molekülwellenfunktionen integriert werden. Die Parität beschreibt hier das Verhalten der Wellenfunktion bei Spiegelung am Koordinatenursprung. $\Psi(-\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$ bedeutet, dass die Parität gerade ist und $\Psi(-\vec{r}) = -\Psi(\vec{r})$ dass die Parität ungerade ist. Die Symmetrie bezieht sich bei zweiatomigen Molekülen auf die Achse senkrecht zur Kernverbindungsachse. Σ_g^+ bedeutet, dass die Molekülwellenfunktion symmetrisch und von ihrer Parität gerade ist; mit Σ_u^- werden antisymmetrische und von ihrer Parität ungerade Wellenfunktionen bezeichnet.

Die Molekülrotation wird durch die Quantenzahl N beschrieben. \mathbf{N} ergibt zusammen mit dem Drehimpuls Ω wiederum den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J}

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \Omega \vec{e}_z, \quad (5.28)$$

mit dem Einheitsvektor in z -Richtung \vec{e}_z .

5.1.5 Hundsche Kopplungsfälle

Liegen die Molekülpotentiale der elektronischen Energieniveaus nahe beieinander, so führt dies zu Kopplungen zwischen den Wellenfunktionen der Kerne und der Hülle. Hierbei kommt es also zu einer Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung. In der Quantenmechanik werden kleine Abweichungen, in einem bekannten quantenmechanischen System, durch die Störungstheorie beschrieben, und als Störungen bezeichnet. Die Störung der Born-Oppenheimer-Näherung kann quantenmechanisch erfasst, oder durch die Kopplung der Spins dargestellt werden. Ein Beispiel für eine Störung, die durch Kopplung der Spins dargestellt werden kann, sind die Hundschen Kopplungsfälle.

Ist ein elektronisches Energieniveau gestört, so gibt es Abweichungen in den Gleichungen für die Rotationsenergie, die in dem vorhergehenden Abschnitt dargestellt wurden. Diese Abweichung, beziehungsweise Störung der Born-Oppenheimer Näherung, wird von den Hundschen Kopplungsfällen über die Kopplung von Drehimpulsen beschrieben. Im Weiteren werden „gute“ und „schlechte“ Quantenzahlen definiert. Ist der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} und damit auch seine Quantenzahl zeitlich nicht konstant, so wird er als „schlechte“ Quantenzahl bezeichnet. Quantenzahlen die hingegen zeitlich konstant sind, sind in diesem Sinne wohl definiert und werden als „gute“ Quantenzahlen bezeichnet. Der folgende Abschnitt gibt eine kurze Übersicht über die für diese Arbeit relevanten Hundschen-Kopplungsfälle a) und b). Eine ausführliche Beschreibung der Hundschen-Kopplungsfälle a) bis e) kann aus Herzberg [7] entnommen werden.

5.1.5.1 Hundscher Kopplungsfall a)

Der Hundsche Kopplungsfall a) tritt überwiegend bei mittelschweren bis schweren Molekülen auf. Hierbei wird angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen dem Drehimpuls der Molekül-Rotation \mathbf{N} und dem elektronischen Bahndrehimpuls $\mathbf{\Omega}$ schwach ist. Definierte und somit „gute“ Quantenzahlen sind hier Λ und Σ . Es gilt für den Gesamtdrehimpuls:

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{\Omega}\vec{e}_z \quad (5.29)$$

Mit $\Omega = \Lambda + \Sigma$.

Die Kopplung der Drehimpulse ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

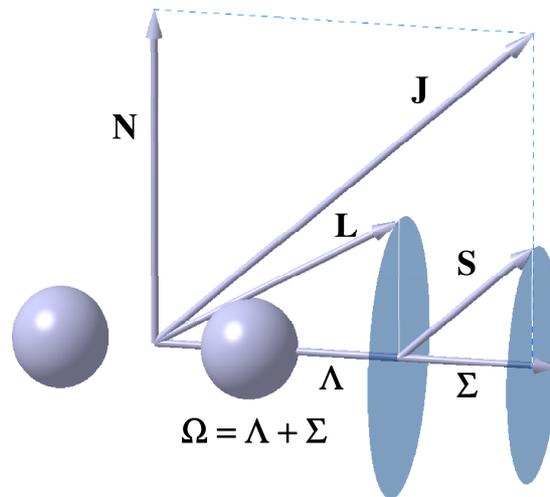


Abbildung 5.2: Vektor Diagramm des Hundschen Kopplungsfalls a). Die Drehimpulse Λ , Σ und deren Summe Ω sind wohl definiert, und somit sind ihre Quantenzahlen „gute“ Quantenzahlen.

5.1.5.2 Hundscher Kopplungsfall b)

Der Hundsche Kopplungsfall b) tritt in erster Linie bei Σ Zuständen von leichten Molekülen auf. \mathbf{S} ist nur schwach oder gar nicht an die Molekülachse gekoppelt, wie in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Projektion des Bahndrehimpulses $\Lambda\vec{e}_z$ bildet mit dem Drehimpuls der Molekülrotation den wohldefinierten resultierenden Drehimpulsvektor $\mathbf{k} = \Lambda\vec{e}_z + \mathbf{N}$.

Ebenfalls wohldefiniert ist die Vektorsumme $\mathbf{J} = \mathbf{k} + \mathbf{S}$.

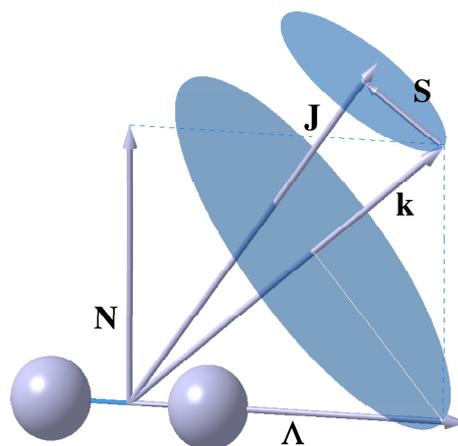


Abbildung 5.3: Vektor Diagramm des Hundschen Kopplungsfalls b) Wohl definiert sind die Vektorsummen $\mathbf{k} = \Lambda\vec{e}_z + \mathbf{N}$ und $\mathbf{J} = \mathbf{k} + \mathbf{S}$

5.1.6 Aufbau von Rotations-Schwingungsspektren und Auswahlregeln

In dem vorangegangenen Abschnitt wurden die Ausdrücke für die Rotationsenergie, die Vibrationsenergie und die Energie eines elektronischen Energieniveaus erläutert. Ebenfalls wurde die Kopplung der Drehimpulse für ungestörte und für gestörte Energieniveaus behandelt.

Findet ein Übergang von einem angeregten elektronischen Energieniveau in ein niedriger energetischen Energiezustand statt, so entsteht elektromagnetische Strahlung. Im Gegensatz zu den Atomen entsteht allerdings kein Linienspektrum sondern ein Bandenspektrum, das aus einer Vielzahl von Linien besteht. Der energetisch höhere Energiezustand eines Strahlungsübergangs wird im Folgende immer mit dem Symbol ' versehen, und der energetisch tiefere wird mit dem Symbol " gekennzeichnet. Findet beispielsweise ein Vibrationsübergang von dem dritten Energieniveau auf das zweite Energieniveau statt, so wird es in der eben genannten Schreibweise als Übergang von $\nu' = 3$ auf $\nu'' = 2$ bezeichnet.

Nach der Born-Oppenheimer-Näherung kann die Gesamtenergie einer spektralen Linie des Bandenspektrums, additiv aus der elektronischen, der vibratorischen und der rotatorischen Energie beschrieben werden. Die Energie einer Rotationslinie

$$\Delta T_{\nu,J,el} = T_{\nu',J'} - T_{\nu'',J''} + E_{e\nu'} - E_{e\nu''} \quad (5.30)$$

berechnet sich folglich aus der Energiedifferenz der am Übergang beteiligten elektronischen Zustände, plus der Energiedifferenz der am Übergang beteiligten Schwingungs- Rotationsenergieniveaus. In der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Gesamtwellenfunktion des Moleküls, als Produkt aus elektronischem, Schwingungs- und Rotations-Anteil geschrieben. Bei dieser Annahme ist die Kopplung zwischen Kernbewegung und der Elektronenhülle vollständig vernachlässigt.

Das charakteristische Aussehen der Rotationsstruktur eines Rotations-Schwingungsspektrums hängt von der Änderung der Rotationsquantenzahl bei einem Vibrationsübergang ab. Bei einer Änderung der Bahndrehimpulsquantenzahl Λ der elektronischen Zustände um $\Delta\Lambda = \pm 1$ gilt die Auswahlregel

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (5.31)$$

Ändert sich hingegen die Bahndrehimpulsquantenzahl Λ der elektronischen Zustände nicht ($\Delta\Lambda = 0$), so gilt die Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1. \quad (5.32)$$

Bei einer Änderung der Rotationsquantenzahl eines Übergangs um $\Delta J = -1$, werden die sich bildenden Spektrallinien als P-Zweig bezeichnet. Spektrallinien mit einer Änderung der Rotationsquantenzahl mit $\Delta J = 0$ bezeichnet man als Q-Zweig. Und ändert sich die Rotationsquantenzahl der beiden elektronischen Zustände mit $\Delta J = +1$, werden die Spektrallinien

als R-Zweig bezeichnet. Die Form der Zweige hängt in erster Linie von dem Unterschied der Rotationsquantenzahl der beiden Zustände ab. Diese charakteristische Form kann in Diagrammen dargestellt werden, die als Fortrat-Parabeln bezeichnet werden, siehe Abbildung 5.4.

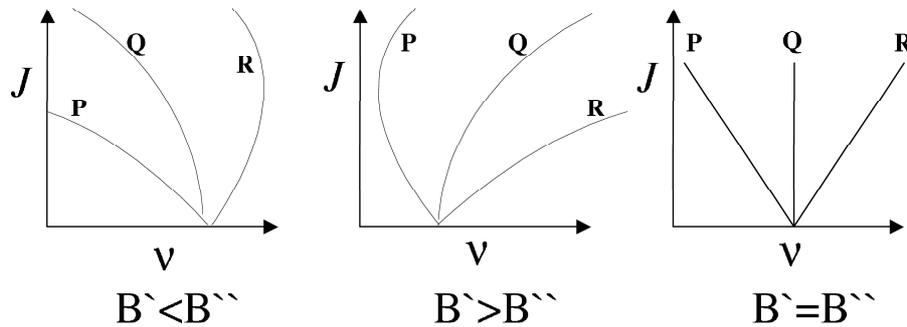


Abbildung 5.4: Fortrat-Parabeln in Abhängigkeit der Rotationskonstanten des oberen und des unteren Zustands.

5.1.6.1 Der Einfluss der Hundschen Kopplungsfälle auf die Rotations-Schwingungsspektren

Die Hundschen Kopplungsfälle beschreiben das Verhalten von Quantenzahlen, wenn eine Störung (kleinen Abweichung) der Born-Oppenheimer-Näherung vorliegt. Hierbei muss erst einmal geklärt werden, welchem Hundschen Kopplungsfall die elektronischen Energieniveaus des strahlenden Übergang angehören. Erst nach dieser Analyse ist es möglich die wohl definierten Quantenzahlen und die Auswahlregeln zu bestimmen, die diesen Übergang beschreiben. Diese Einteilung der strahlenden Übergänge wird im Abschnitt 5.1.6.2 vorgenommen.

Bei Störungen der Born-Oppenheimer-Näherung gibt es Auswahlregeln, die streng gelten. Diese sind folgende:

- Die Projektion des Gesamtdrehimpulses Ω der beiden elektronischen Energieniveaus eines strahlenden Übergangs muss gleich sein.
- Ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus kann nur stattfinden, wenn beide Zustände die gleiche Parität besitzen.
- Bei homonuklearen Molekülen müssen beide Zustände die gleiche Symmetrie aufweisen, d.h. $g \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$.

Die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses darf sich bei einem Übergang lediglich um null oder eins ändern. Es gilt:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad (5.33)$$

Bei einer Störung der Born-Oppenheimer Näherung kann es zu einer großen Anzahl zusätzlicher Zweige kommen. Je nach Störung können noch Satellitenzweige vorliegen, die sich vom Aussehen zum Beispiel wie ein Q-Zweig verhalten, aber die Auswahlregeln eines R-Zweiges besitzen.

Durch Kopplungen der Drehimpulse, die durch die Hundschen Kopplungsfälle beschrieben werden, kann es zu Aufspaltungen von Linien kommen. Diese Aufspaltungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben. Ebenfalls sind O-Zweige mit $\Delta J = -2$, S-Zweige mit $\Delta J = +2$ und Zweige mit größerem ΔJ möglich.

Störungen der Born-Oppenheimer Näherung treten für viele in dieser Arbeit betrachteten Molekülen auf und führen zu einer deutlich komplexeren Rotationsstruktur mit einer großen Anzahl von Zweigen.

5.1.6.2 Einteilung der strahlenden Übergänge

Die Hundschen Kopplungsfälle sind Idealfälle, mit denen die Spektren vieler Moleküle recht gut beschrieben werden können. Allerdings lassen sich eine große Anzahl von Molekülen nicht eindeutig einem der beschriebenen Störfälle zuordnen. Oftmals verhalten sich die Kopplungen auch als Zwischenfall zwischen zwei Hundschen Fällen, dieses Verhalten kann sich auch noch für unterschiedliche Rotationsquantenzahlen unterscheiden. Hier kann es vorkommen, dass der Bahndrehimpuls nur für kleine Rotationsquantenzahlen an die Kernverbindungsline gekoppelt ist. Für größer werdende J kann diese Kopplung dann verloren gehen. Insgesamt gibt es zwei Sonderfälle, die für diese Arbeit beachtet werden müssen.

Im ersten Sonderfall kommt es zu einer Aufspaltung eines Λ Zustands in zwei Zustände, man bezeichnet dies als Λ -Verdopplung. Ursache hierfür ist, dass bei einem Übergang, in dem sich die Projektion des Bahndrehimpulses \mathbf{A} in den beiden elektronischen Zuständen unterscheidet, sich die Rotationsenergieniveaus stören. Für $\Lambda > 0$ ist jedes Rotationsenergieniveau zweifach entartet, und wird durch diese Störung in zwei Energieniveaus aufgespalten. In den meisten Fällen ist allerdings die Spin Aufspaltung größer als die Λ -Verdopplung und wird deshalb im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt.

Der zweite zu beobachtende Sonderfall ist für die Moleküle, die in dieser Arbeit beschrieben werden, der wichtigste. Er beschreibt den Übergang vom Hundschen Fall a) zu dem Fall b). Multiplet Σ Zustände (Multiplizität größer eins) gehören in der Regel zum Hundschen Fall b), im Gegensatz zu Multiplet Π , Δ ,... Zuständen, die zwischen den Hundschen Fällen a) und b) angesiedelt sind. Ein Beispiel für einen Multiplet Σ Übergang ist der in Kapitel 8.2.1 diskutierte ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergang des CN-Violet Systems, für den im Rahmen dieser Arbeit eine neue Berechnungsroutine geschrieben wurde. Beispiele für Multiplet Π Zustände sind der ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergang des NO- β Systems und der ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ Übergang des C₂-Swan Systems, für die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit eine Berechnungsroutine geschrieben wurde (Kapitel 8.2.2, 8.2.3). Wie in Abbildung 5.2 zu sehen ist, koppelt \mathbf{S} mit $\Lambda\vec{e}_z$ zu $\mathbf{\Omega}\vec{e}_z$. Für größer werdende Rotation wird die Kopplung von \mathbf{S} mit der Kernverbindungsline aufgehoben und bildet mit \mathbf{k} (siehe Abbildung 5.3) den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} . Für Spin Duplet Übergänge wurden von Herzberg [7] für die Rotationsenergie die Formeln

$$F_{dl}(J) = B_\nu \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_\nu J^4 \quad (5.34)$$

$$F_{d2}(J) = B_\nu[(J + \frac{1}{2})^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2}\sqrt{4(J + \frac{1}{2})^2 + Y(Y - 4)\Lambda^2}] - D_\nu(J + 1)^4 \quad (5.35)$$

angegeben, die von Van Vleck stammen [8]. Die Ausdrücke F_{d1} und F_{d2} beschreiben die Rotationsenergien, die aufgrund der Spin Aufspaltung entstehen. Für hohe Rotationsquantenzahlen gilt für F_{d1} : $J = k + \frac{1}{2}$ und für F_{d2} : $J = k - \frac{1}{2}$. Außerdem ist $Y = \frac{A}{B_\nu}$, A ist die Spin-Kopplungskonstante. Ist A sehr klein so können nach Herzberg [7] die Gleichungen 5.34 und 5.35 um einen weiteren Term ergänzt werden. F_{d1} wird um den Term $+\frac{1}{2}\gamma_{spin}k$ und F_{d2} wird um den Term $-\frac{1}{2}\gamma_{spin}(k + 1)$ erweitert. γ_{spin} ist ebenfalls wie A eine Spin-Kopplungskonstante, die sich allerdings von der Größenordnung um mehrere Zehnerpotenzen von A unterscheidet. Für Triplet Zustände gibt Herzberg [7] die von Budo [9] stammenden Formeln

$$F_{t1}(J) = B_\nu[J(J + 1) - \sqrt{Z_1 - 2Z_2}] - D_\nu(J - \frac{1}{2})^4 \quad (5.36)$$

$$F_{t2}(J) = B_\nu[J(J + 1) + 4Z_2] - D_\nu(J + \frac{1}{2})^4 \quad (5.37)$$

$$F_{t3}(J) = B_\nu[J(J + 1) + \sqrt{Z_1 - 2Z_2}] - D_\nu(J + \frac{3}{2})^4 \quad (5.38)$$

an, mit

$$Z_1 = \Lambda^2 Y(Y - 4) + \frac{4}{3} + 4J(J + 1) \quad (5.39)$$

$$Z_2 = \frac{1}{3Z_1}[\Lambda^2 Y(Y - 1) + \frac{4}{9} + 2J(J + 1)]. \quad (5.40)$$

Wie schon bei den Duplet Zuständen gilt für die Triplets: $Y = \frac{A}{B_\nu}$, außerdem gehen F_{t1} bis F_{t3} für hohe Rotationsquantenzahlen in die Terme mit $J = k + 1$, $J = k$, $J = k - 1$ über.

5.1.6.3 Erlaubte elektronische Übergänge bei den Hundischen Fälle a) und b)

Bei einem elektronischen Übergang gelten unterschiedliche Auswahlregeln, die davon abhängen nach welchem Hundischen Fall die an dem Übergang beteiligten Energieniveaus beschrieben werden können.

Auswahlregeln, wenn die am Übergang beteiligten elektronischen Energieniveaus den Hundischen Fällen a) und b) gehorchen:

Sowohl für den Hundischen Fall a), als auch für den Fall b) ist die Quantenzahl Λ wohl definiert. Es gilt

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1. \quad (5.41)$$

Erlaubt sind also $\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Sigma \rightarrow \Pi$, $\Pi \rightarrow \Sigma$ aber keine $\Sigma \rightarrow \Delta$, $\Pi \rightarrow \Phi$ Übergänge. Weiterhin sind $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$ Übergänge verboten. $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ und $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$ hingegen sind erlaubt. Für den Gesamt Spin gilt

$$\Delta S = 0, \quad (5.42)$$

folglich besitzen beide elektronische Zustände eines Übergangs die gleiche Multiplizität.

Auswahlregeln, wenn die am Übergang beteiligten elektronischen Energieniveaus dem Hundschen Fall a) gehorchen:

Verhält sich ein elektronischer Übergang gemäß dem Hundschen Fall a), so ist nur

$$\Delta \Sigma = 0 \quad (5.43)$$

erlaubt. Außerdem gilt für das elektronische Bahndrehmoment

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1. \quad (5.44)$$

Ist bei beiden elektronischen Energieniveaus $\Omega = 0$, so ist $\Delta J = 0$ verboten und es finden also nur noch $\Delta J = \pm 1$ Übergänge statt.

Auswahlregeln, wenn die am Übergang beteiligten elektronischen Energieniveaus dem Hundschen Fall b) gehorchen:

Für einen reinen Hundschen Fall b) ist die Quantenzahl k definiert. Für die Änderung von k bei einem elektronischen Übergang ist Folgendes erlaubt.

$$\Delta k = 0, \pm 1 \quad (5.45)$$

Wobei beachtet werden muss, dass für $\Sigma \rightarrow \Sigma$ Übergänge $k = 0$ verboten ist.

Diese Auswahlregeln gelten allerdings nur für den Fall, dass sich beide elektronische Zustände gemäß dem selben Hundschen Fall verhalten. Lösen oder ändern sich Kopplungen, so kann es sein, dass beide elektronische Zustände zuerst den Auswahlregeln des Hundschen Falls a) gehorchen und für größer werdende Rotationsquantenzahlen den Auswahlregeln des Falls b).

Aus den oben genannten Auswahlregeln ergibt sich, welche Übergänge erlaubt sind und wie deren Zweigestruktur aussieht. In Verbindung mit den Gleichungen für die elektronische, die Vibrations und die Rotationsenergie können die spektralen Positionen der Rotationslinien der strahlenden Übergänge, berechnet werden.

5.1.6.4 Der ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergang

Bei dem ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergang kann nicht zwischen dem Hundschen Fall a) und b) unterschieden werden. Wird angenommen, dass der Fall b) vorliegt, so ist gemäß den Auswahlregeln $\Delta k = 0$ verboten. Liegt der Hundsche Fall a) vor, so ist $\Delta J = 0$, mit $J = k$ verboten. Folglich ist es egal, welcher der beiden Hundschen Fälle vorliegt, es können sich also gemäß der Auswahlregeln nur zwei Zweige ausbilden, ein P - und ein R -Zweig.

5.1.6.5 Der ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergang

Ein ${}^2\Sigma$ Zustand verhält sich gemäß dem Hundschen Fall b). Es gilt also: $\Delta k \pm 1$. $k = 0$ ist hier verboten, da es sich um einen $\Sigma \rightarrow \Sigma$ Übergang handelt. Die grobe Struktur sieht also aus wie ein ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergang mit einem P - und einem R -Zweig. Wegen $\Delta J = 0, \pm 1$ spaltet sich allerdings jede Linie des P - und des R -Zweiges in drei weitere auf. Diese Aufspaltung ist spektroskopisch allerdings nur in einer sehr hohen Auflösung zu sehen. Die Linien mit $\Delta J = 0$ verlieren für hohe k sehr schnell ihre Intensität. Die Linien mit $\Delta J = \pm 1$ sind von gleicher Intensität. Spektroskopisch sehen diese Linien durch das Abfallen der mittleren Linie wie Duplet Linien aus.

Die Q -Zweige mit $\Delta J = 0$ liegen sehr dicht an den dazugehörigen Linien mit gleichem k , oder Δk . Sie zeigen eine charakteristische Form, die von der eines normalen Q -Zweiges abweicht und der eines P - oder R -Zweiges ähnelt. Diese Satelliten-Zweige werden auch als R -Form, bzw. P -Form Zweige und mit RQ , bzw. PQ bezeichnet. Außerdem bezeichnet man die Terme mit $J = k + \frac{1}{2}$ als R_1 und die Terme mit $J = k - \frac{1}{2}$ als R_2 . Es gilt für die Rotationsenergie der einzelnen Zweige:

$$R_1 = f_0 + F'_{d1}(k') - F''_{d1}(k''), \quad (5.46)$$

mit $k' = k'' + 1$,

$$R_2 = f_0 + F'_{d2}(k') - F''_{d2}(k''), \quad (5.47)$$

mit $k' = k'' + 1$,

$$P_1 = f_0 + F'_{d1}(k') - F''_{d1}(k''), \quad (5.48)$$

mit $k' = k'' - 1$,

$$P_2 = f_0 + F'_{d2}(k') - F''_{d2}(k''), \quad (5.49)$$

mit $k' = k'' - 1$ und

$${}^RQ_{21} = f_0 + F'_{d2}(k') - F''_{d1}(k'') \quad (5.50)$$

mit $k' = k'' + 1$,

$${}^PQ_{12} = f_0 + F'_{d1}(k') - F''_{d2}(k'') \quad (5.51)$$

mit $k' = k'' - 1$,

für die Satelliten Zweige. f_0 ist die Frequenz des Rotations-Schwingungsbandenkopfs in cm^{-1} . Die im Rahmen dieser Arbeit erweiterte Moleküldatenbank von PARADE beinhaltet drei strahlende Bänder mit einem $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ Übergang. In Tabelle 5.2 sind diese strahlenden Bänder aufgelistet.

Molekül	Band	Transition
N ₂ ⁺	1 st Negative	B ² Σ → X ² Σ
CN	Violet	B ² Σ → X ² Σ
CO ⁺	1 st Negative	B ² Σ → X ² Σ

Tabelle 5.2: Strahlende Übergänge der im Rahmen dieser Arbeit erweiterten PARADE Moleküldatenbank, mit einem ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergang

5.1.6.6 Der ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$ Übergang

Der ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$ Übergang verhält sich dem ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergang sehr ähnlich, und kann über den Hundschen Kopplungsfall b) beschrieben werden. Mit einer groben spektroskopischen Auflösung sind lediglich ein P- und ein R-Zweig zu sehen. Bei einer besseren Auflösung ist zu erkennen, dass jede Linie aus drei Linien besteht, die die gleiche Intensität besitzen. Außerdem gibt es noch sechs Satelliten-Zweige, die allerdings eine schwache Intensität besitzen. Die Rotationsenergie der einzelnen Zweige errechnet sich über die Gleichungen:

$$R_1 = f_0 + F'_{t1}(k') - F''_{t1}(k''), \quad (5.52)$$

mit $k' = k'' + 1$,

$$R_2 = f_0 + F'_{t2}(k') - F''_{t2}(k''), \quad (5.53)$$

mit $k' = k'' + 1$,

$$R_3 = f_0 + F'_{t3}(k') - F''_{t3}(k''), \quad (5.54)$$

mit $k' = k'' + 1$,

$$P_1 = f_0 + F'_{t1}(k') - F''_{t1}(k''), \quad (5.55)$$

mit $k' = k'' - 1$,

$$P_2 = f_0 + F'_{t2}(k') - F''_{t2}(k''), \quad (5.56)$$

mit $k' = k'' - 1$

$$P_3 = f_0 + F'_{t3}(k') - F''_{t3}(k''), \quad (5.57)$$

mit $k' = k'' - 1$, und

$${}^R Q_{21} = f_0 + F'_{t2}(k') - F''_{t1}(k'') \quad (5.58)$$

mit $k' = k'' + 1$,

$${}^P Q_{12} = f_0 + F'_{t1}(k') - F''_{t2}(k'') \quad (5.59)$$

mit $k' = k'' - 1$,

$$Q_{13} = f_0 + F'_{t1}(k') - F''_{t3}(k'') \quad (5.60)$$

mit $k' = k''$,

$$Q_{23} = f_0 + F'_{t2}(k') - F''_{t3}(k'') \quad (5.61)$$

mit $k' = k''$,

$$Q_{32} = f_0 + F'_{t3}(k') - F''_{t2}(k'') \quad (5.62)$$

mit $k' = k''$, für die Satelliten Zweige.

Molekül	Band	Transition
O ₂	Schumann-Runge	$B^3\Sigma \rightarrow X^3\Sigma$

Tabelle 5.3: Elektronischer ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$ Übergang, der in PARADE berechnet wird

5.1.6.7 Der ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ und der ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergang

Strahlende Übergänge, die einen ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ oder einen ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ besitzen, sind in Tabelle 5.4 aufgezählt. Sowohl der ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ als auch der ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ sind vom Aussehen sehr ähnlich. Hier liegen sowohl der Hundsche Fall a), als auch der Fall b) vor. Nach den Auswahlregeln sind Übergänge mit $\Delta J = 0, \pm 1$ erlaubt. Es gibt also einen P -, einen Q - und einen R -Zweig. Die spektrale Position der Zweige berechnet sich aus den Gleichungen

$$R = f_0 + F'_\nu(J') - F''_\nu(J''), \quad (5.63)$$

mit $J' = J'' + 1$

$$Q = f_0 + F'_\nu(J') - F''_\nu(J'') \quad (5.64)$$

mit $J' = J''$ und

$$P = f_0 + F'_\nu(J') - F''_\nu(J''). \quad (5.65)$$

mit $J' = J'' - 1$

Für F_ν kann die Formel 5.37 verwendet werden. Diese Gleichung wurde zwar für Linientriplets eingeführt, es ist allerdings die Energie der mittleren Linie des Triplets. Zu einer Λ -Verdopplung kommt es aus Gründen der Paritätserhaltung nicht. Es sind also auch in hoher Auflösung nur drei Zweige zu beobachten. Für homonukleare Moleküle ist eine Alternierung der Intensitäten jeder zweiten Linie zu beobachten. Dies muss bei der Modellierung berücksichtigt werden. Der einzige Unterschied zwischen dem ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ und dem ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergang ist, dass für den ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ die Linien $P(0)$, $P(1)$ und $Q(0)$ fehlen, und für den ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ die Linien $P(0)$, $Q(0)$ und $R(0)$.

Molekül	Band	Transition
N ₂	Birge-Hopfield	$B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$
CO	4 th Positive Ångström	$X^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$

Tabelle 5.4: Strahlende Übergänge der im Rahmen dieser Arbeit erweiterten PARADE Moleküldatenbank mit einem ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ oder ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergang

5.1.6.8 Der ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ und der ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergang

Das ${}^2\Sigma$ Niveau verhält sich streng nach dem Hundschen Fall b), wohingegen das ${}^2\Pi$ Niveau sich nach dem Hundschen Fall a), oder Fall b) verhält. In der Grobstruktur sind hier drei Zweige zu erkennen, ein P -, ein Q - und ein R -Zweig. In der Feinstruktur spaltet sich jede dieser Linien in zwei Linien auf. Die drei Duplet Zweige sind durch $\Delta k = 1, 0, -1$ definiert. Die Zweige werden mit R_1, R_2, Q_1, Q_2, P_1 und P_2 bezeichnet. Außerdem sind noch vier Satelliten Zweige ${}^R Q_{21}, {}^Q R_{12}, {}^Q P_{21}, {}^P Q_{12}$, vorhanden, die mit größer werdendem k schnell abfallen.

Gehört der ${}^2\Pi$ Zustand zum Hundschen Fall a), so liegen 12 Zweige vor. Die einzelnen Zweige werden durch die Gleichungen

$$P_1 = f_0 + F'_{d1}(J') - F''_{d1}(J''), \quad (5.66)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$Q_1 = f_0 + F'_{d1}(J') - F''_{d1}(J''), \quad (5.67)$$

mit $J' = J''$,

$$R_1 = f_0 + F'_{d1}(J') - F''_{d1}(J''), \quad (5.68)$$

mit $J' = J'' + 1$,

$$P_{12} = f_0 + F'_{d1}(J') - F''_{d2}(J''), \quad (5.69)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$Q_{12} = f_0 + F'_{d1}(J') - F''_{d2}(J''), \quad (5.70)$$

mit $J' = J''$,

$$R_{12} = f_0 + F'_{d1}(J') - F''_{d2}(J''), \quad (5.71)$$

mit $J' = J'' + 1$,

$$P_2 = f_0 + F'_{d2}(J') - F''_{d2}(J''), \quad (5.72)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$Q_2 = f_0 + F'_{d2}(J') - F''_{d2}(J''), \quad (5.73)$$

mit $J' = J''$,

$$R_2 = f_0 + F'_{d2}(J') - F''_{d2}(J''), \quad (5.74)$$

mit $J' = J'' + 1$,

$$P_{21} = f_0 + F'_{d2}(J') - F''_{d1}(J''), \quad (5.75)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$Q_{21} = f_0 + F'_{d2}(J') - F''_{d1}(J''), \quad (5.76)$$

mit $J' = J''$,

$$R_{21} = f_0 + F'_{d2}(J') - F''_{d1}(J''), \quad (5.77)$$

mit $J' = J'' + 1$,

beschrieben. In den meisten Fällen verhält sich bei dem ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergang das ${}^2\Pi$ Niveau für kleine Rotationsquantenzahlen gemäß dem Hundschen Fall a) und für große Rotationsquantenzahlen gemäß dem Fall b). Nach Herzberg [7] existiert zu jedem Energieniveau des Hundschen Falls a) ein vergleichbares Niveau des Falls b). Beide Fälle können also einheitlich beschrieben werden. Strahlende Systeme mit einem ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$, beziehungsweise ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergang sind Tabelle 5.5 zu entnehmen.

Molekül	Band	Transition
NO	γ	$A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$
	ϵ	$D^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$
CN	Red	$A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$
CH	3900 Å	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$

Tabelle 5.5: Strahlende Übergänge der im Rahmen dieser Arbeit erweiterten PARADE Moleküldatenbank, mit einem $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ oder $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$ Übergang

5.1.6.9 Der $^1\Pi \rightarrow ^1\Pi$ Übergang

Der $^1\Pi \rightarrow ^1\Pi$ Übergang hat für die in PARADE berechneten Moleküle keine Bedeutung, da keines der gegenwärtig implementierten Moleküle dieses strahlenden Übergang besitzt. Vollständigkeitshalber wird aber kurz darauf eingegangen. Der $^1\Pi \rightarrow ^1\Pi$ Übergang besitzt wie der $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ einen P -, einen Q - und einen R -Zweig, mit dem Unterschied, dass der Q -Zweig eine abgeschwächte Intensität besitzt. Unter Berücksichtigung der Λ -Verdopplung ergeben sich sechs Zweige, zwei P , zwei Q und zwei R -Zweige, wobei die Q -Zweige bei hoher Rotationsquantenzahl stark an Intensität verlieren.

5.1.6.10 Der $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ Übergang

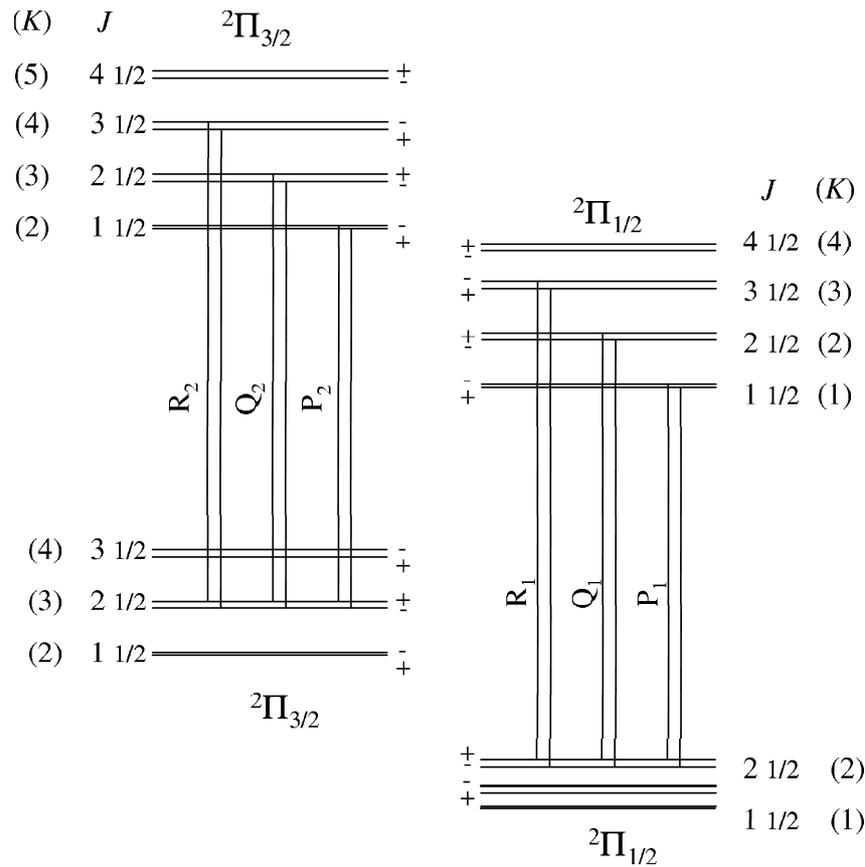
Gehören beide Zustände dieses Niveaus zum Hundschen Fall a), so gilt die Auswahlregel $\Delta\Sigma = 0$. Es bilden sich die beiden Unter-Banden, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Pi_{3/2}$, wie in Abbildung 5.5 zu sehen.

Jede dieser beiden Unterbanden besitzt analog zum $^1\Pi \rightarrow ^1\Pi$ Übergang sechs Zweige. Insgesamt besitzt dieser Übergang also zwölf Zweige. Da die Λ -Verdopplung gering und die Intensität der Q -Zweige gering ist, sind in der Regel lediglich vier Zweige zu sehen.

Liegt der Hundsche Fall b) vor, so ergeben sich aus den Auswahlregeln ebenfalls wieder zwölf Zweige, von denen lediglich vier zu sehen sind. Allerdings kommt es in diesem Fall nicht zu einer Aufspaltung in Unterbanden. Die Berechnung der Zweige kann ebenfalls dem Termschema aus Abbildung 5.5 entnommen werden. PARADE beinhaltet 3 Systeme von NO, die einen $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ Übergang haben. Diese können Tabelle 5.6 entnommen werden.

Molekül	Band	Transition
NO	β	$B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$
	δ	$C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$

Tabelle 5.6: Strahlende Übergänge der im Rahmen dieser Arbeit erweiterten PARADE Moleküldatenbank, mit einem $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ Übergang

Abbildung 5.5: Term Schema des ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergangs für den Hundschen Fall a)

5.1.6.11 Der ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ Übergang

Beim ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ Übergang verhält sich das ${}^3\Pi$ Niveau gemäß dem Hundschen Fall a). Das ${}^3\Sigma$ Energieniveau verhält sich wie alle Multiplet Σ Niveaus gemäß dem Hundschen Fall b). Zu diesem Übergang existieren drei Unterbanden, mit je neun Zweigen. Insgesamt also 27 Zweige. Der Aufbau ist ähnlich dem ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergang, allerdings haben einige Zweige hier die Form von T- und N-Zweigen mit $\Delta k = \pm 3$. Im Rahmen dieser Arbeit wird für diesen Übergang keine separate Berechnungsroutine geschrieben, deshalb wird auch nicht weiter auf den Aufbau dieses Übergangs eingegangen. Als weiterführende Literatur wird hier auf Herzberg [7] verwiesen. Von diesen 27 Zweigen besitzen 9 eine deutlich höhere Intensität als die anderen. Diese sind die $P_1, Q_1, R_1, P_2, Q_2, R_2, P_3, Q_3, R_3$ Zweige und werden durch die Gleichungen

$$P_1 = f_0 + F'_{t1}(J') - F''_{t1}(J''), \quad (5.78)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$P_2 = f_0 + F'_{t2}(J') - F''_{t2}(J''), \quad (5.79)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$P_3 = f_0 + F'_{t3}(J') - F''_{t3}(J''), \quad (5.80)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$Q_1 = f_0 + F'_{t1}(J') - F''_{t1}(J''), \quad (5.81)$$

mit $J' = J''$,

$$Q_2 = f_0 + F'_{t2}(J') - F''_{t2}(J''), \quad (5.82)$$

mit $J' = J''$,

$$Q_3 = f_0 + F'_{t3}(J') - F''_{t3}(J''), \quad (5.83)$$

mit $J' = J''$,

$$R_1 = f_0 + F'_{t1}(J') - F''_{t1}(J''), \quad (5.84)$$

mit $J' = J'' + 1$,

$$R_2 = f_0 + F'_{t2}(J') - F''_{t2}(J''), \quad (5.85)$$

mit $J' = J'' + 1$,

$$R_3 = f_0 + F'_{t3}(J') - F''_{t3}(J''), \quad (5.86)$$

mit $J' = J'' + 1$, beschrieben. ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ Übergänge, die in PARADE berechnet werden, sind der Tabelle 5.7 zu entnehmen.

Molekül	Band	Transition
N ₂	1 st Positive	$B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$
NH	3360 Å	$X^3\Sigma \rightarrow A^3\Pi$

Tabelle 5.7: Strahlende Übergänge der im Rahmen dieser Arbeit erweiterten PARADE Moleküldatenbank, mit einem ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ Übergang

5.1.6.12 Der ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ Übergang

Der ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ Übergang ähnelt sehr dem ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergang. Gehören beide ${}^3\Pi$ Niveaus dem Hundschen Fall a) an, so gibt es die Unterbanden ${}^3\Pi_0 \rightarrow {}^3\Pi_0$, ${}^3\Pi_1 \rightarrow {}^3\Pi_1$, ${}^3\Pi_2 \rightarrow {}^3\Pi_2$. Jede dieser Unterbanden besitzt unter Vernachlässigung der Λ -Verdopplung je einen starken P -Zweig und einen starken R -Zweig. Lediglich für den ${}^3\Pi_0 \rightarrow {}^3\Pi_0$ Übergang existiert ein schwacher Q -Zweig. Es sind also acht Zweige im Spektrum zu sehen. Diese Zweige sind auch zu sehen, falls der Hundsche Fall b) vorliegt und auch wenn es für größer werdende Rotationsquantenzahlen einen Übergang vom Hundschen Fall a) zum Fall b) gibt. Die je drei P - und R -Zweige liegen von ihrer spektralen Position nahe bei einander, und bilden charakteristische Linien-Triplets, die gut im Spektrum des N_2 second Positive zu sehen sind. Die acht Zweige unter Vernachlässigung der Λ -Verdopplung werden durch die Gleichungen

$$P_1 = f_0 + F'_{t1}(J') - F''_{t1}(J''), \quad (5.87)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$R_1 = f_0 + F'_{t1}(J') - F''_{t1}(J''), \quad (5.88)$$

mit $J' = J'' + 1$,

$$P_2 = f_0 + F'_{t2}(J') - F''_{t2}(J''), \quad (5.89)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$Q_2 = f_0 + F'_{t2}(J') - F''_{t2}(J''), \quad (5.90)$$

mit $J' = J''$,

$$R_2 = f_0 + F'_{t2}(J') - F''_{t2}(J''), \quad (5.91)$$

mit $J' = J'' + 1$,

$$P_3 = f_0 + F'_{t3}(J') - F''_{t3}(J''), \quad (5.92)$$

mit $J' = J'' - 1$,

$$Q_3 = f_0 + F'_{t3}(J') - F''_{t3}(J'') \quad (5.93)$$

mit $J' = J''$, und

$$R_3 = f_0 + F'_{t3}(J') - F''_{t3}(J'') \quad (5.94)$$

mit $J' = J'' + 1$,

beschrieben. In PARADE berechnete ${}^3\Pi_0 \rightarrow {}^3\Pi_0$ Übergänge können Tabelle 5.8 entnommen werden.

Molekül	Band	Transition
N ₂	2 nd Positive	$C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$
C ₂	Swan	$a^3\Pi \rightarrow d^3\Pi$
CO	3 rd Positive	$a^3\Pi \rightarrow b^3\Pi$

Tabelle 5.8: Strahlende Übergänge der im Rahmen dieser Arbeit erweiterten PARADE Moleküldatenbank, mit einem $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$ Übergang

5.2 Berechnung der Linienintensitäten

Die Berechnung der Linienintensitäten hängt von zwei Größen ab: Zum einen von der Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von einem oberen Energieniveau in das Untere und zum anderen von der Besetzung des oberen Energieniveaus. Für die Besetzung des oberen Energieniveaus wird in dieser Arbeit eine Boltzmann-Verteilung angenommen. Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten muss man drei Einflussfaktoren berücksichtigen: Der Franck-Condon-Faktor und das Dipolmatrixelement sind ein Maß für die Stärke einer Vibrationsbande und die Hönl-London-Faktoren sind ein Maß für die Stärke einer Rotationsbande. Für die Erweiterung der Moleküldatenbank von PARADE stellen diese Übergangswahrscheinlichkeiten eine zentrale Rolle dar.

5.2.1 Franck-Condon Prinzip und R-Zentroid-Näherung

Die Berechnung der Linienintensitäten einer Rotationslinie benötigt zum einen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Übergang von einem oberen Niveau auf ein unteres überhaupt stattfindet. Diese Aussage kann aus der Wellenfunktion des Moleküls gewonnen werden. Wird ein Atom oder ein Molekül als strahlender elektrischer Dipol betrachtet [35], dann ist der quantenmechanische Dipoloperator für zweiatomige Moleküle durch den Ausdruck

$$d = -e \sum_i R_i + Z_1 e r_1 + Z_2 e r_2 = d_{el} + d_N \quad (5.95)$$

beschrieben. In Gleichung 5.95 ist d_{el} der Beitrag der Elektronen und d_N der Beitrag der Kerne zum Dipoloperator. e ist die Elementarladung. Z_i ist die Kernladungszahl und R_i sind die Abstände der Elektronen und r_i die Abstände der Kerne vom Molekülmittelpunkt. Für einen Übergang von einem Zustand $\langle m |$ in einen Zustand $| k \rangle$ muss der Erwartungswert $\langle R \rangle$ die Wellenfunktionen der einzelnen Zustände berücksichtigen. Dies wird durch den Erwartungswert des Übergangsdipolmomentes $D_{mk} = \langle d_{mk} \rangle$ ausgedrückt

$$D_{mk} = \int \Psi_m^* d \Psi_k d\tau_{el} d\tau_N. \quad (5.96)$$

Mit $d\tau_{el}$ wird über den Konfigurationsraum der Elektronen, mit $d\tau_N$ wird über den Konfigurationsraum der Kerne integriert.

In der Born-Oppenheimer Näherung wird die Kopplung zwischen der Kernbewegung und der Elektronenhülle des Moleküls vollständig vernachlässigt. Damit kann die Wellenfunktion aus einem Produkt aus Kernwellenfunktion $\Psi_N = \chi(r)$ und elektronischer Wellenfunktion $\Psi_{el} = \phi(R, r)$

$$\Psi = \Psi_{el} \cdot \Psi_N = \phi \cdot \chi \quad (5.97)$$

dargestellt werden.

Setzt man diese Bedingung in Gleichung 5.96 ein, so ergibt sich

$$D_{mk} = \int \psi_m^* \chi_m^* (\mathbf{d}_{el} + \mathbf{d}_N) \psi_k \chi_k d\tau_{el} d\tau_N. \quad (5.98)$$

Bei der Auswertung des Integrals in Gleichung 5.98 kommt man durch eine Fallunterscheidung zu zwei Ausdrücken. Der eine Fall beschreibt, dass die Niveaus m und k zu dem selben elektronischen Zustand gehören. In diesem Fall sind die Wellenfunktionen ϕ_i orthonormiert. Das Matrixelement wird in diesem Fall zu:

$$D_{mk} = \int \chi_m^* \mathbf{d}_N \chi_k d\tau_N \quad (5.99)$$

Im zweiten Fall gehören die Wellenfunktionen unterschiedlichen elektronischen Niveaus an. Die Wellenfunktionen sind orthogonal und das Matrixelement wird zu:

$$D_{mk} = \int \chi_m^* \int \phi_m^* \mathbf{d}_{el} \phi_k d\tau_{el} \chi_k d\tau_N = \int \chi_m^* D_{mk}^{el} \chi_k d\tau_N \quad (5.100)$$

Mit $D_{mk}^{el} = \int \phi_m^* \mathbf{d}_{el} \phi_k d\tau_{el}$ dem elektronischen Teil des Matrixelements, der wegen $\psi(R, r)$ noch von dem Abstand der Kerne r_e zueinander abhängig ist. Dieser elektronische Teil des Matrixelements kann in einer Potenzreihe

$$D_{mk}^{el} = \sum_n a_n r^n \quad (5.101)$$

dargestellt werden, hier ist $a_0 = D_{mk}^{el}(r_e)$. Analog zum Herzschenschen Dipol ist auch in der Quantenmechanischen Betrachtung die mittlere abgestrahlte Leistung proportional zum Quadrat des elektrischen Dipolmoments. Daraus ergibt sich für die Stärke der Bande

$$S_{\nu''\nu'} = \left| \int \Psi_{\nu''} \sum a_n r^n \psi_{\nu'} d\mathbf{r} \right|^2 = \left| \sum a_n \int \Psi_{\nu''} r^n \psi_{\nu'} d\mathbf{r} \right|^2. \quad (5.102)$$

Der mit den Schwingungsfunktionen gewichtete Mittelwert $\langle r \rangle = \frac{\int \psi_{\nu''} r^n \psi_{\nu'} d\mathbf{r}}{\int \psi_{\nu''} \psi_{\nu'} d\mathbf{r}}$ wird auch das R-Zentroid n -ter Näherung genannt. Für die Bandenstärke ergibt sich der Ausdruck $\langle \nu'' | r^n | \nu' \rangle = |\langle \nu'' | r | \nu' \rangle|^n = r_{\nu''\nu'} q_{\nu''\nu'}$, der auch R-Zentroid-Näherung genannt wird.

$$S_{\nu''\nu'} = |D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'})|^2 q_{\nu''\nu'} \quad (5.103)$$

Die Stärke einer Vibrationsbande hängt somit von zwei Größen ab.

- Die eine ist das mit den Schwingungswellenfunktionen gemittelte Absolutquadrat des elektronischen Dipolübergangsmoments, es wird häufig auch elektronisches Übergangsmoment oder Dipolmatrixelement genannt. $|D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'})|^2$
- Die zweite Größe ist der Franck-Condon-Faktor:

$$q_{\nu''\nu'} = \left| \int \psi_{\nu''} \psi_{\nu'} dr \right|^2 \quad (5.104)$$

Die Stärke einer Rotationsbande wird durch eine weitere Größe beschrieben, deren Herleitung hier nicht gezeigt werden soll. Es ist das Dipolmatrixelement für reine Rotationsübergänge.

- Diese Größe wird auch als Hönl-London-Faktor bezeichnet. $S_{J''J'} = |D_{mk}^{rot}|^2$

Der Elektronensprung bei einem strahlenden Übergang zwischen zwei elektronischen Niveaus geschieht so schnell, dass der Abstand der Kerne zueinander und die Geschwindigkeit des Moleküls sich kaum ändern. Das bedeutet, dass die kinetische Energie konstant bleibt und wegen der Energieerhaltung der Übergang im Potentialdiagramm senkrecht zwischen den beiden Vibrations-Energieniveaus stattfindet. Dies wird auch als Franck-Condon Prinzip bezeichnet.

Anstelle des Dipolmatrixelementes wird in der Literatur häufig der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission verwendet, er lässt sich nach Le Roy [10] über die Beziehung

$$A_{\nu''\nu'} = 3,1361 \cdot 10^{-7} / (3,0335641 \cdot 10^{-30})^2 [S_{J''J'} / (2J' + 1)] \nu^3 |D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'})|^2 \quad (5.105)$$

aus dem Dipolmatrixelement und dem Hönl-London Faktor berechnen. Der Einstein-Koeffizient besitzt die Einheit [1/s], sein Kehrwert entspricht der mittleren Lebensdauer eines Zustands. Der Einstein-Koeffizient für die Absorption A_{absij} und der Einstein-Koeffizient für die induzierte Emission A_{indji} können, für einen Übergang von einem allgemeinen Molekülzustand j zu einem Molekülzustand i , aus dem Einstein-Koeffizienten für die spontane Emission errechnet werden. Der Zusammenhang ist über Gleichung

$$A_{absij} = \frac{g_j}{g_i} A_{indji} \quad (5.106)$$

und

$$A_{ji} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} A_{indji} \quad (5.107)$$

gegeben. $g = (2J + 1)$ ist das statistische Gewicht des jeweiligen Molekülzustands.

5.2.2 Hönl-London-Faktoren

Die Hönl-London-Faktoren sind ein Maß für die Verteilung der Intensitäten der einzelnen Rotationszweige und können aus Herzberg [7] entnommen werden. Für Spin Singulet Zustände von zweiatomigen Molekülen verhalten sich die Hönl-London-Faktoren für elektronische Übergänge mit $\Delta\Lambda = 0$ nach den Gleichungen

$$S_J^R = \frac{(J'' + 1 + \Lambda'')(J'' + 1 - \Lambda'')}{J'' + 1}, \quad (5.108)$$

$$S_J^Q = \frac{(2J'' + 1)\Lambda''^2}{J''(J'' + 1)} \text{ und} \quad (5.109)$$

$$S_J^P = \frac{(J'' + \Lambda'')(J'' - \Lambda'')}{J''}, \quad (5.110)$$

für elektronische Übergänge mit $\Delta\Lambda = +1$ nach den Gleichungen

$$S_J^R = \frac{(J'' + 2 + \Lambda'')(J'' + 1 + \Lambda'')}{4(J'' + 1)}, \quad (5.111)$$

$$S_J^Q = \frac{(J'' + 1 + \Lambda'')(J'' - \Lambda'')(2J'' + 1)}{4J''(J'' + 1)} \text{ und} \quad (5.112)$$

$$S_J^P = \frac{(J'' - 1 - \Lambda'')(J'' - \Lambda'')}{4J''}, \quad (5.113)$$

und für elektronische Übergänge mit $\Delta\Lambda = -1$ nach den Gleichungen

$$S_J^R = \frac{(J'' + 2 - \Lambda'')(J'' + 1 - \Lambda'')}{4(J'' + 1)}, \quad (5.114)$$

$$S_J^Q = \frac{(J'' + 1 - \Lambda'')(J'' + \Lambda'')(2J'' + 1)}{4J''(J'' + 1)} \text{ und} \quad (5.115)$$

$$S_J^P = \frac{(J'' - 1 - \Lambda'')(J'' + \Lambda'')}{4J''}. \quad (5.116)$$

S_J^R , S_J^Q , S_J^P sind die Hönl-London-Faktoren der R -, Q -, und P -Zweige. Für Spin Duplet und Spin Triplet kann es zu Abweichungen kommen, vor allem weil die hier eingeführten Hönl-London-Faktoren keine Übergänge von einem Hundschen Fall zu einem anderen berücksichtigen. Auf einige dieser Fälle wird später in dieser Arbeit eingegangen.

Sollen die oben aufgeführten Hönl-London-Faktoren für Spin Duplet oder Spin Triplet Übergänge verwendet werden, so muss auf die Normierung geachtet werden. Eine gängige Normierung, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, ist

$$\sum_{J''} S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'} = 2J + 1. \quad (5.117)$$

5.2.3 Besetzung der Energieniveaus

Die Intensität einer Spektrallinie hängt nicht nur von den Matrixelementen ab, sondern auch von der Besetzung eines Energieniveaus. Wobei bei der Emission die Besetzung des oberen Niveaus maßgebend für die Intensität ist, und bei der Absorption die Besetzung des unteren Niveaus entscheidend ist. In PARADE wird angenommen, dass die Besetzungsdichte der Vibrations- und der Rotationsenergieniveaus einer Boltzmann-Verteilung entspricht. Für eine begrenzte Anzahl von strahlenden Übergängen kann die Besetzungsdichte eines Elektronischen Energieniveaus auch im Thermodynamischen Nichtgleichgewicht erfolgen. Bei allen anderen strahlenden Übergängen wird allerdings auch hier eine Boltzmann-Verteilung angenommen. Eine Beschreibung des in PARADE implementierten Nicht Gleichgewichtsmodells würde den Umfang dieser Arbeit sprengen, hier wird auf weiterführende Literatur von Smith et al. [1] verwiesen. Im Folgenden wird immer angenommen, dass die Besetzungsdichten der Energieniveaus einer Boltzmann-Verteilung gehorchen.

Im Weiteren wird zwischen der Rotationstemperatur T_{rot} , der Vibrationstemperatur T_{vib} und der Elektronentemperatur T_{el} unterschieden, wobei diese Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht alle den gleichen Wert besitzen. Die Besetzungsdichte eines Rotationsniveaus, Vibrationsniveaus oder Elektronischen Niveaus sind durch die Ausdrücke

$$Q_{rot} = \frac{g_i e^{(-\frac{E_{rot}}{k_B T_{rot}})}}{Z} \quad (5.118)$$

$$Q_{vib} = \frac{e^{(-\frac{E_{vib}}{k_B T_{vib}})}}{Z} \quad (5.119)$$

$$Q_{el} = \frac{g_e e^{(-\frac{E_{el}}{k_B T_{el}})}}{Z} \quad (5.120)$$

gegeben. $g_i = 2J + 1$ ist die Multiplizität eines Rotationsniveaus, g_e ist die Entartung eines elektronischen Niveaus und Z ist die Zustandssumme.

5.2.4 Einfluss der Statistik der Kernspin-Zustände auf die Rotationsstruktur eines Spektrums

Spektren von homonuklearen Molekülen besitzen Intensitätsunterschiede zwischen Rotationslinien mit geraden J und ungeradem J . Ursache hierfür ist der Einfluss des Kernspins auf die Besetzungsverteilung. Dieser wird zur Veranschaulichung exemplarisch am Beispiel des H_2 -Moleküls gezeigt. Im Weiteren wird der Einfluss des Kernspins auf die Besetzungsverteilung allgemein beschrieben. Tabelle 5.9 gibt die resultierende Linienalternierung für die homonuklearen Moleküle H_2 , O_2 und N_2 an.

Die Gesamtwellenfunktion eines zweiatomigen Moleküls stellt sich in der Born-Oppenheimer Näherung als das Produkt $\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_{KS}$ dar, mit Ψ_{KS} der Kernspinwellenfunktion. Der

Grundzustand des H_2 -Moleküls ist ein Σ_g^+ -Zustand, also symmetrisch. Da Ψ_{el} und Ψ_{vib} immer symmetrisch sind, muss das Produkt aus $\Psi_{rot}\Psi_{KS}$ bei Kernen mit halbzahligem Spin antisymmetrisch und bei Kernen mit ganzzahligem Spin symmetrisch sein. Der Kernspin beider Kerne des H_2 -Moleküls ist $1/2h$. Die Kernspins können entweder beide parallel (α) oder antiparallel (β) ausgerichtet sein, damit ergeben sich drei Möglichkeiten, eine symmetrische Kernspin-Wellenfunktion zu erhalten. Diese drei Möglichkeiten sind: $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ und $(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$, wobei hier die Rotationsquantenzahl J gerade sein muss, damit die Gesamtwellenfunktion symmetrisch bleibt. Für eine antisymmetrische Kernspin-Wellenfunktion gibt es nur die Möglichkeit $(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$, hier muss dann die Rotationsquantenzahl ungerade sein. Die Symmetrische Kernspin-Wellenfunktion ist also um den Faktor drei stärker gewichtet als die antisymmetrische.

Für homonukleare Moleküle mit dem Kernspin I gilt allgemein:

- Es existieren $(2I + 1)(I + 1)$ symmetrische und $(2I + 1)I$ antisymmetrische Kernspinwellenfunktionen
- Ist der Kern ein Fermion so gilt für symmetrische elektronische Zustände

$$\frac{N(J = \text{ungerade})}{N(J = \text{gerade})} = \frac{I + 1}{I} \quad (5.121)$$

und für antisymmetrische elektronische Zustände

$$\frac{N(J = \text{ungerade})}{N(J = \text{gerade})} = \frac{I}{I + 1}. \quad (5.122)$$

- Ist der Kern ein Boson so gilt für symmetrische elektronische Zustände

$$\frac{N(J = \text{gerade})}{N(J = \text{ungerade})} = \frac{I + 1}{I} \quad (5.123)$$

und für antisymmetrische elektronische Zustände

$$\frac{N(J = \text{ungerade})}{N(J = \text{gerade})} = \frac{I}{I + 1}. \quad (5.124)$$

Molekül	Termsymbol Grundzustand	Kernspin	Besetzungsverhältnis $\frac{N(J=\text{gerade})}{N(J=\text{ungerade})}$
H_2	Σ_g^+	$1/2$	1:3
N_2	$^1\Sigma_g^+$	1	2:1
O_2	$^3\Sigma_g^-$	0	1:0

Tabelle 5.9: Alternierung benachbarter Linien von Homonuklearen Molekülen

5.2.5 Berechnung der Emission

Mit den oben eingeführten Größen wird der Emissionsgrad einer Rotationslinie nach Arnold und Whiting [23] durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\epsilon = \frac{16 \cdot 10^6 \pi^3 c \bar{\nu}^4}{3} N_{rot} |D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'})|^2 q_{\nu''\nu'} S_{J''J'} / (3,0335641 \cdot 10^{-30})^2 \quad [W/(m^3 sr)] \quad (5.125)$$

$N_{rot} = \frac{N_i}{Z} \cdot e^{-\left(\frac{E_{el'}}{T_{el}} + \frac{G_{\nu'}}{T_{vib}} + \frac{F_{\nu'} J'}{k_B T_{rot}}\right)}$ ist die Besetzung eines Rotationsenergieniveaus und Z ist die Zustandssumme. In dieser Arbeit sind, wie in Abschnitt 5.117 erwähnt, die Hönl-London Faktoren auf die Multiplizität eines Rotationsenergieniveaus normiert, und beinhalten somit die Entartung der Besetzung eines Rotationsenergieniveaus.

Der in Abschnitt 5.2.4 besprochenen Alternierung der Linienintensitäten bei homonuklearen Molekülen, wird in PARADE durch die Beziehung

$$\epsilon^* = \epsilon \left[1 + \frac{(-1)^{k''+C}}{2I+1} \right] \quad (5.126)$$

von Whiting [23], Rechnung getragen. Hier ist ϵ der Emissionsgrad aus Gleichung 5.125, C charakterisiert, welche Linie den stärksten Emissionsgrad besitzt. Werden für C gerade Werte eingesetzt, so sind Rotationslinien mit geradem k'' von einem stärkeren Emissionsgrad. Für die Moleküle O_2 und N_2 sind nach Tabelle 5.9 folglich ungerade C einzusetzen. ϵ^* ist dann der effektive Emissionsgrad und I ist der Kernspin der jeweiligen Atome.

5.2.6 Linienverbreiterung

Die natürliche Linienbreite w_{nat} einer Spektrallinie leitet sich aus der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t > \hbar$ ab. Die mittlere Lebensdauer eines Energieniveaus ist proportional zu $\frac{1}{A_{\nu''\nu'}}$. Damit ergibt sich für die Energieunschärfe $\Delta E \sim \frac{\hbar}{t} = A_{\nu''\nu'}$. Diese Energieunschärfe führt zu einer Verbreiterung der Rotationslinie, die auch als natürliche Linienbreite bezeichnet wird. Die Größenordnung der natürlichen Linienbreite schätzt Traving [37] ab, indem er ein strahlendes Molekül als Herzschenschen Dipol betrachtet. Unter dieser Annahme bekommt er für die natürliche Linienbreite den von anderen Größen unabhängigen Ausdruck

$$w_{nat} = 1,18 \cdot 10^{-14}. \quad (5.127)$$

Das Linienprofil der natürlichen Linienbreite ist nach Demtroeder [35] ein Lorentzprofil mit der Lorentzbreite w_L .

Ein weiterer Verbreiterungsmechanismus ist die Druckverbreiterung. Die Theorie der Druckverbreiterung geht ursprünglich auf Lorentz zurück. Er betrachtete Atome als harmonischen Oszillator, deren Schwingungszustände durch nahe vorübergehende Teilchen gestört werden.

Die Störung der Schwingungszustände hängt von der Art des störenden Teilchens ab. Störende Teilchen die zu einer Druckverbreiterung führen können sind Elektronen, die aufgrund des Stark-Effekts zu der Stark-Verbreiterung führen, gleichartige Teilchen die zur Eigendruckverbreiterung führen und Fremdgase die zur Fremddruckverbreiterung führen. Dies gilt sowohl für Atome, als auch für Moleküle. Für die Druckverbreiterung gibt Park in NEQAIR die folgenden Gleichungen an, die erste ist die Eigendruckverbreiterung

$$w_{eigen} = 1,33 \cdot 10^{-39} \sqrt{\frac{2,0}{m} \frac{\lambda^2}{\lambda_0}} \sqrt{T_{rot} N_{eigen}}, \quad (5.128)$$

die zweite ist die Fremddruckverbreiterung

$$w_{fremd} = 5,85 \cdot 10^{-40} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{m_{rest}}} \frac{\lambda^2}{\lambda_0} \sqrt{T_{rot} N_{rest}} \cdot 1 \cdot 10^{-6} \quad (5.129)$$

und die dritte ist die Stark-Verbreiterung

$$w_{stark} = 1,0 \cdot 10^{-18} k_{stark} (1,0 \cdot 10^{-22} \cdot N_e)^{0,6} \frac{\lambda^2}{\lambda_0} \quad (5.130)$$

mit der Stark-Konstante k_{stark} , einem Wert der bei einer Elektronendichte von $N_e = 1 \cdot 10^{22} 1/m^3$ und einer Temperatur von $T = 10000K$ gemessen ist.

Betrachtet ein ruhender Beobachter ein strahlendes Molekül das sich auf diesen zubewegt, oder sich von ihm wegbewegt, so ist das vom Molekül emittierte Licht für den Beobachter Frequenzverschoben. Dies wird als Dopplereffekt bezeichnet. Moleküle in einem Gas besitzen aufgrund von thermischer Bewegung eine Geschwindigkeitsverteilung. Wird eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung angenommen, so führt die Linienverschiebung aufgrund des Dopplereffektes statistisch zu einer Verbreiterung, die als Dopplerverbreiterung bezeichnet wird. Dieses Linienprofil ist ein Gaußprofil, für die Gauss-Halbwertsbreite gibt Park in NEQAIR85 die Gleichung

$$w_G = 7,16 \cdot 10^{-17} \lambda_0 \sqrt{\frac{T_{rot}}{m}} \quad (5.131)$$

an.

Nach Traving [37] setzt sich die Lorentzbreite aus der natürlichen Linienbreite, der Summe der Druckverbreiterungen und der Dopplerverbreiterung zusammen. Für die Lorentzbreite gilt folglich der Ausdruck $w_L = w_{nat} + w_{eigen} + w_{fremd} + w_{stark}$.

Das Gesamtliniensprofil eines sich bewegenden Moleküls ergibt sich aus einer Faltung von Lorentz- und Gaußprofil. Das daraus resultierende Profil heißt Voigt-Profil mit der Voigtbreite

$$w_V = \frac{w_L}{2} + \sqrt{\left(\frac{w_L}{2}\right)^2 + w_G^2}. \quad (5.132)$$

In diesem Kapitel wurden die wichtigsten Größen und physikalischen Zusammenhänge dargestellt. Die Quantenzahlen, die notwendig sind, um ein elektronisches Energieniveau beschreiben zu können, wurden vorgestellt. Es wurden Gleichungen angegeben, mit denen die Position einer Rotationslinie für Spin Multiplet Zustände berechnet werden kann. Ebenfalls wurden die Hundschen Kopplungsfälle beschrieben. Durch die Auswahlregeln der Hundschen Fälle ist eine genaue Berechnung der Linienpositionen unter Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung möglich. Vernachlässigt wird allerdings die Λ -Verdopplung. Ebenfalls vorgestellt wurden die Größen, die benötigt werden, um die Intensität einer Rotationslinie berechnen zu können. Diese sind der Franck-Condon Faktor, das Dipolmatrixelement und die Hönl-London-Faktoren. Damit sind alle Größen zur Berechnung des Emissionsspektrums bekannt.

Kapitel 6

Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Erweiterung der PARADE Moleküldatenbank setzt die Kenntnis von zwei Arten von Konstanten voraus.

- Die eine Art sind die Vibrations- und Rotationskonstanten, die auch als Dunham-Koeffizienten bezeichnet werden. Für Dunham-Koeffizienten existieren eine ganze Reihe von Datenbanken, beispielsweise die NIST Online-Datenbank [33]. Die NIST Datenbank wird ständig aktualisiert und verweist auf die Veröffentlichungen in denen die Dunham-Koeffizienten publiziert wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dunham-Koeffizienten zuerst über die NIST-Datenbank gesucht. Wenn die Anzahl der Dunham-Koeffizienten in der NIST-Datenbank nicht ausreichend war, wurde auf die Literatur zugegriffen, die in der NIST-Datenbank verwiesen wird. Und wenn es notwendig erschien, wurde im Rahmen einer Literaturrecherche nach weiteren Dunham-Koeffizienten gesucht. Eine vielfach nicht mehr aktuelles, aber sehr umfangreiches Werk ist beispielsweise Herzberg [7]. Im Rahmen von Kapitel 7 konnten beispielsweise, mit am IRS durchgeführten Messungen, von Herzberg [7] veröffentlichte Dunham-Koeffizienten bestätigt werden. Mit diesen Konstanten lässt sich die Wellenlänge jeder einzelnen Rotationslinie im Bandenspektrum berechnen.
- Die zweite Art von Daten, die Franck-Condon Faktoren, Dipolmatrixelemente und Hönl-London Faktoren sind zur Berechnung der Linienintensität jeder einzelnen Rotationslinie im Bandenspektrum notwendig. Hönl-London Faktoren können aus der Literatur, z.B. aus Herzberg [7], die in Abschnitt 5.2.2 beschrieben wurden, oder Kovacs [30], die Spin-Duplet Übergänge beschreiben, entnommen werden. Für welche Übergänge welche Hönl-London Faktoren verwendet werden wird in Kapitel 8 detailliert beschrieben. Zu Beginn dieser Arbeit war für die Franck-Condon-Faktoren und Dipolmatrixelemente keine Datenbank verfügbar. 2005 wurde von Centro de Fisica dos Plasmas und Instituto superior tecnico die „Gas and Plasma Radiation Database“ GPRD Online-Datenbank ins Leben gerufen [34]. Diese Online-Datenbank beinhaltet mittlerweile die Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente für eine Vielzahl von zweiatomigen Molekülen. Die Daten der

GPRD Datenbank sind noch nicht alle an Experimenten validiert und eine Aussage über die Fehler in den Konstanten wird bewusst vermieden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Erweiterung der PARADE Moleküldatenbank, bietet sich die GPRD Datenbank jedoch, aufgrund der Vielzahl der vorhandenen Konstanten als direkte Vergleichsmöglichkeit an. Zur Berechnung der hierzu notwendigen Franck-Condon-Faktoren und Dipolmatrixelemente muss die Schrödinger-Gleichung für zweiatomige Moleküle, mit Hilfe der Molekülpotentiale der elektronischen Energieniveaus, gelöst werden.

Es gibt eine ganze Reihe von empirischen Funktionen, die Molekülpotentiale von zweiatomigen Molekülen beschreiben. Die bekanntesten sind die Formeln von Morse und Hulburt-Hirschfelder, die aus Herzberg [7] entnommen werden können. Die potentielle Energie eines elektronischen Energieniveaus V wird nach Morse durch die Gleichung

$$V_{Morse} = E_{diss}[1 - e^{-ax}]^2, \quad (6.1)$$

mit E_{diss} der Dissoziationsenergie, dem Koeffizient $a = \sqrt{\frac{2\pi^2 c\mu}{E_{diss}h}}$ und dem Abstand vom dem Molekülgleichgewichtsabstand $x = r - r_e$, wiedergegeben. Morse-Potentiale werden auch als zwei Parameter-Potential klassifiziert. Nach [35] stellt der anziehende Teil des Potentials $r > r_e$ eine brauchbare Näherung dar, da diese gegen die Dissoziationsenergie konvergiert. Der abstossende Teil des Potentials $r < r_e$ hingegen weicht hingegen stärker von realen Molekülpotentialen ab.

Hulburt-Hirschfelder geben ein empirisch ermitteltes Potential für die potentielle Energie eines elektronischen Energieniveaus

$$V_{HH} = E_{diss}[(1 - e^{-ax})^2 + da^3 x^3 e^{-2ax}(1 + abx)], \quad (6.2)$$

mit den Größen $b = 2 - \frac{1}{d}(\frac{7}{12} - \frac{1}{a^2 r_e^2}[\frac{5}{4} + \frac{5f}{2} + \frac{5f^2}{4} - \frac{k_H}{12}])$, $d = 1 - (1/ar_e)(1 + f)$, $f = \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e}$ und $k_H = \frac{8\omega_e x_e}{B_e}$, an. Hulburt-Hirschfelder Potentiale gehören zur Klasse der Fünf-Parameter Potentiale, und zeichnen sich gegenüber Morse-Potentiale durch eine höhere Genauigkeit im Vergleich mit realen Molekülpotentialen aus.

Das heutzutage gängige Verfahren zur Bestimmung von Molekülpotentialen für zweiatomige Moleküle ist die nach Rydberg, Klein und Rees [43] benannt RKR-Methode. Sie beruht auf der aus der Quantenmechanik bekannten WKB-Näherung, die unter anderem von Demtröder beschrieben wird [35]. Die WKB-Näherung ist nach Demtröder [35] in der Nähe des Potentialminimums, also für niedrige Quantenzahlen quantenmechanisch korrekt. Im Abschnitt 6.1 wird näher auf die RKR-Methode eingegangen.

Steele und Lippincott [36] verglichen neun verschiedene semi-empirische Molekülpotentiale mit RKR-Potentiale, unter anderem auch Morse und Hulburt-Hirschfelder-Potentiale. Sie bestimmten auch die Abweichung der Molekülpotentiale durch den Ausdruck $[|V_{RKR} - V|/E_{diss}]_{r > r_e}$. Die besten Ergebnisse, die mit Morse-Potentiale erreicht werden konnten, hatten eine Abweichung von 3,2%. Hulburt-Hirschfelder Potentiale hatten eine Abweichung von 1,4%. Aufgrund der Tatsache, dass keine der von Steele und Lippincott beschriebenen Methoden eine Abweichung kleiner 1% zu den Ergebnissen der RKR-Methode liefern kann, wird im Rahmen dieser

Arbeit die RKR-Methode zur Bestimmung der Molekülpotentiale verwendet. Darüber hinaus werden Morse-Potentiale verwendet, um einen Vergleich zu den Potentialen der RKR-Methode ziehen zu können.

6.1 Molekülpotential Berechnung nach der Rydberg-Klein-Rees-Methode

Eingangsgrößen für die RKR-Methode sind aus Messungen bestimmte Dunham-Koeffizienten, also die gleiche Datenbasis, die auch für die Berechnung der Positionen der Rotationslinien verwendet wird. Im Gegensatz zu den analytischen Potentialen aus Gleichungen 6.1 und 6.2 werden die Potentiale bei der RKR-Methode Punkt für Punkt ermittelt. Hierzu werden, wie in Abbildung 6.1 dargestellt, aus den Dunham-Koeffizienten, klassische Umkehrpunkte r_{p1} und r_{p2} eines schwingenden Moleküls bestimmt. Im Folgenden wird die Vorgehensweise kurz beschrieben, für die genaue mathematische Herleitung der RKR-Methode wird auf weiterführende Literatur [38] verwiesen.

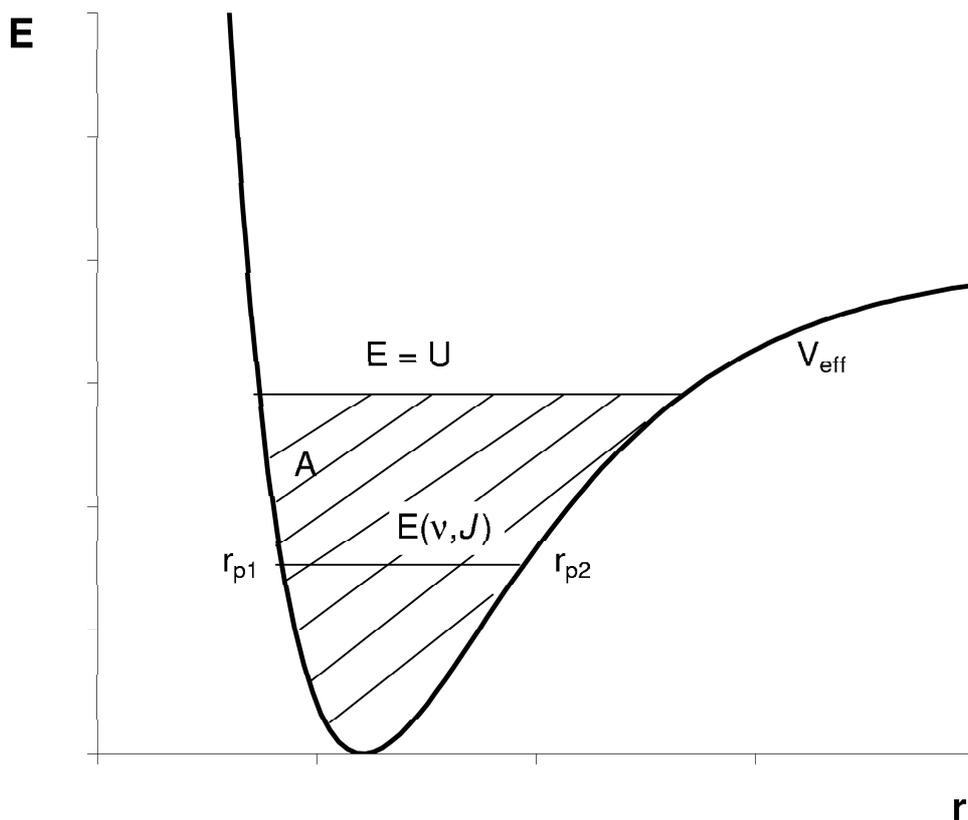


Abbildung 6.1: Größen zur Erläuterung der RKR-Methode

Zuerst wird die Fläche

$$A = \int_{r_1}^{r_2} (U - E_p(r) - \kappa/r^2) dr, \quad (6.3)$$

zwischen der Gesamtenergie U und der Potentialkurve $V_{eff} = E_p(r) + \kappa/r^2$, wie in Abbildung 6.1 dargestellt, bestimmt. U ist hier keine quantisierte Größe, sondern eine kontinuierliche Variable. $E_p(r)$ ist das Molekülpotential ohne Schwingungs-Rotationswechselwirkung, κ/r^2 ist der Rotationsterm, mit $\kappa = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu_r}$. Wird Gleichung 6.3 nach U differenziert, so gilt für die Änderung der Fläche für den Fall, dass die Rotationsenergie konstant bleibt

$$\left(\frac{\partial A}{\partial U}\right)_\kappa = \int_{r_{p1}}^{r_{p2}} dr = r_{p2} - r_{p1}. \quad (6.4)$$

Die Differenzierung nach κ gibt die Änderung der Fläche A bei konstanter Gesamtenergie U an

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \kappa}\right)_U = \int_{r_{p1}}^{r_{p2}} \frac{dr}{r^2} = \frac{1}{r_{p2}} - \frac{1}{r_{p1}}. \quad (6.5)$$

Im Weiteren werden die Abkürzungen

$$f = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial A}{\partial U}\right)_\kappa = \frac{1}{2}(r_{p1} - r_{p2}) \quad (6.6)$$

und

$$g = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial A}{\partial \kappa}\right)_U = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{p2}} - \frac{1}{r_{p1}}\right) \quad (6.7)$$

eingeführt. Aus den Gleichungen 6.6 und 6.7 ergeben sich die klassischen Umkehrpunkte

$$r_{p1} = \sqrt{f^2 + f/g} - f \quad (6.8)$$

und

$$r_{p2} = \sqrt{f^2 + f/g} + f. \quad (6.9)$$

Die Fläche A entspricht der Energie und kann durch die Dunham-Koeffizienten ausgedrückt werden. In der weiteren Vorgehensweise wird angenommen, dass das Molekül nicht rotiert. Dadurch kann der Ausdruck auf die nach Klein benannten Integrale vereinfacht werden. Die RKR-Methode beruht auf der Lösung dieser Integrale. Für die Klein Integrale ergeben sich nach Transformation von $[J]$ in $[\text{cm}^{-1}]$ die Gleichungen

$$r_2 - r_1 = \frac{1}{\pi \sqrt{\frac{2\mu_r c}{h}}} \int_{\nu_{min}}^{\nu} \frac{d\nu'}{[G_\nu - G'_{\nu'}]^{1/2}} = 2f \quad (6.10)$$

und

$$\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = 4\pi \sqrt{\frac{2\mu_r c}{h}} \int_{\nu_{min}}^{\nu} \frac{B_{\nu'} d\nu'}{[G_\nu - G'_{\nu'}]^{1/2}} = 2g. \quad (6.11)$$

Mit den Größen

$$G_\nu = \sum_i Y_{i,0}(\nu + 1/2)^i \quad (6.12)$$

und

$$B_\nu = \sum_i Y_{i,1}(\nu + 1/2)^i \quad (6.13)$$

ausgedrückt durch die Dunham-Koeffizienten. Es ist zu beachten, dass bei dieser semiklassischen Betrachtung ν eine kontinuierliche, nicht quantisierte Größe ist. Da der Tiefpunkt eines Molekülpotentials eine halbe Vibrationsquantenzahl unter dem ersten Energieniveau liegt, ist ν_{min} eine reelle Zahl die nahe an $-1/2$ liegt, aber ungleich $-1/2$ ist. Eine Beschränkung auf lediglich gerade oder ungerade Quantenzahlen würde die Potentiale nur für wenige Stützstellen wiedergeben und die Genauigkeit des Verfahrens negativ beeinflussen.

6.1.1 Berechnung von RKR-Potentialen mit Programm RKR-1

Wie bereits erwähnt, werden als Eingangsgrößen für die Berechnung der RKR-Potentiale Dunham-Koeffizienten verwendet. RKR-Potentiale sind generell immer nur für die Bereiche gültig, in denen die Dunham-Koeffizienten gültig sind. Stehen nur Dunham-Koeffizienten niedriger Potenz zur Verfügung, so sind die RKR-Potentiale nur für niedrige Vibrationsquantenzahlen genau. Im Folgenden wird die Genauigkeit der RKR-Potentiale, in Abhängigkeit von Dunham-Koeffizienten unterschiedlicher Potenz, untersucht. In einem Beispiel werden RKR- und Morse-Potentiale des $\text{CO}^+ B \rightarrow X$ Systems miteinander verglichen. Die NIST-Datenbank verwies auf Dunham-Koeffizienten von Kepa et al. [17], die in zweiter Potenz vorliegen und für die folgende Berechnung verwendet wurden. Die Simulation der RKR-Potentiale erfolgt mit einem in FORTRAN geschriebenen, und von der Universität Waterloo zur Verfügung gestellten Programm, namens RKR-1 [38]. Abbildung 6.2 zeigt einen Vergleich der Potentiale für den Grundzustand des CO^+ . Für niedrige Vibrationsquantenzahlen stimmen beide Potentiale gut überein. Erst für größer werdende Vibrationsquantenzahlen wird das RKR-Potential für $r \geq r_e$ leicht steiler. Weiterhin nähert sich das Potential für $r < r_e$ nicht asymptotisch an die y-Achse an, da hier nur Dunham-Koeffizienten in zweiter Potenz verwendet wurden. Außerdem stimmt die Lage der Tiefpunkte der Potentiale nicht überein. Der Tiefpunkt des Morse-Potentials liegt bei $1,12 \cdot 10^{-10} \text{m}$, und der Tiefpunkt des RKR-Potentials liegt bei $1,17486 \cdot 10^{-10} \text{m}$. Das Morse Potential berechnet den Tiefpunkt direkt aus dem Gleichgewichtsabstand, der aus Kepa et al. [17] entnommen wurde. Das RKR-Potential bestimmt diesen Tiefpunkt über die Dunham-Koeffizienten. Nach Steele und Lippincott [36] ist der Tiefpunkt aus der RKR-Methode genauer als der aus der Messung bestimmte und daher immer zu bevorzugen. Um für CO^+ das RKR-Potential zu verwenden, müssen allerdings die Bereiche, in denen das Potential aufgrund der beschränkten Zahl von Dunham-Koeffizienten nicht mehr richtig wiedergegeben ist, durch Kurvennäherungen ersetzt werden. Dies kann zum Beispiel über Hulburt-Hirschfelder-Potentiale

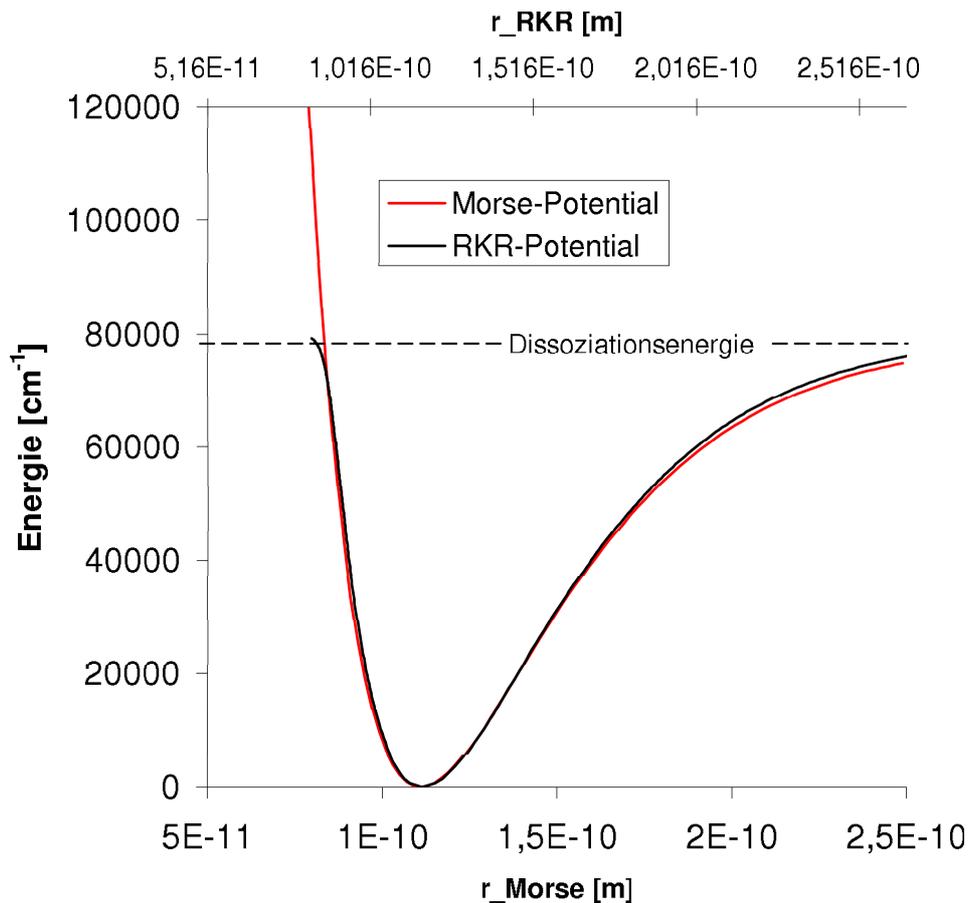


Abbildung 6.2: Vergleich RKR-Potential mit Morse-Potential im $X^2\Sigma$ Energieniveau von CO^+ . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Potentiale so weit in X -Richtung verschoben, dass deren Tiefpunkte übereinstimmen

geschehen. In Kapitel 7 wird beschrieben wie die zur Erweiterung der PARADE Moleküldatenbank simulierten RKR-Potentiale nachbearbeitet wurden.

Ein weiteres Beispiel, das hier untersucht wird, ist ein Morse-, beziehungsweise ein RKR-Potential des $B^2\Sigma$ Energieniveaus von CO^+ , das in Abbildung 6.3 dargestellt ist. Hier stimmt die Lage des Gleichgewichtsabstands r_e für beide Potentiale ebenfalls nicht überein, außerdem ist ein unterschiedliches Verhalten für die Annäherung an die Dissoziationsenergie und für das asymptotische Verhalten zur y -Achse für $r \leq r_e$ zu erkennen. Das Morse Potential gibt die Dissoziationsenergie richtig wieder, da diese eine Eingangsgröße zur Berechnung des Potentials ist. Das RKR-Potential nähert sich von unten an den Wert der Dissoziationsenergie an, erreicht diese aber nicht da die Steigung des Potentials für $r \geq r_e$ im Vergleich zum Morse-Potential zu niedrig ist. Dadurch wird das RKR-Potential breiter als das Morse-Potential. Auch hier muss eine Übergangsfunktion verwendet werden, um die Dissoziationsenergie richtig wiedergeben zu können. Die in diesem Kapitel berechneten RKR-Potentiale werden allerdings nicht mit einer Übergangsfunktion korrigiert, da hier nur die Ergebnisse der RKR-Methode dargestellt werden sollen.

Eine weiterer beispielhafter Vergleich zwischen RKR-Potentialen und einem Morse-Potential

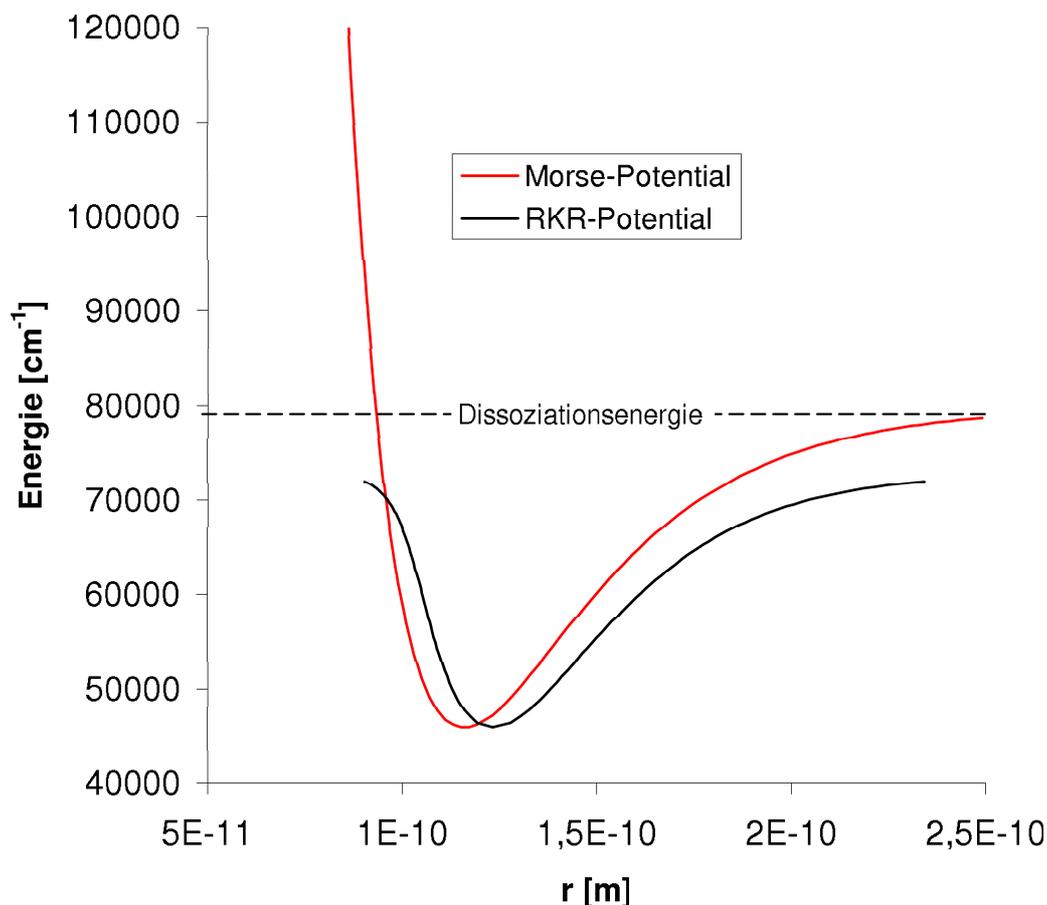


Abbildung 6.3: Vergleich zwischen dem RKR-Potential und einem Morse-Potential des elektronischen $B^2\Sigma$ Energieniveaus von CO^+

wird an dem $A^1\Pi$ Energieniveau von CO durchgeführt. Für die Berechnung der RKR-Potentiale werden Dunham-Koeffizienten von Simmons et al. [20], auf die von der NIST-Datenbank verwiesen wird, verwendet, die in achter Potenz vorliegen. Um den Einfluss unterschiedlicher Potenzen von Dunham-Koeffizienten auf die simulierten RKR-Potentiale zu bestimmen, wird noch ein RKR-Potential aus Dunham-Koeffizienten von Simmons et al. [20] in dritter Potenz berechnet. Als weiteres wird für diesen Vergleich ein von Steele und Lippincott [36] veröffentlichtes RKR-Potential verwendet. Steele und Lippincott verwenden als Basis, Dunham-Koeffizienten in zweiter Potenz und interpolieren daraus Dunham-Koeffizienten höherer Ordnung. Die genaue Potenzzahl der dadurch verwendeten Dunham-Koeffizienten wird in dem Paper nicht genannt, allerdings geben Steele und Lippincott Formeln an um Dunham-Koeffizienten in vierter Potenz, aus Dunham-Koeffizienten zweiter Potenz, zu bestimmen. Von daher gesehen ist davon auszugehen, dass das von Steele und Lippincott veröffentlichte RKR-Potential effektiv von mindestens vierter Potenz ist. Dargestellt sind all diese Molekülpotentiale in Abbildung 6.4.

Zusätzlich sind die Vibrationsenergieniveaus dargestellt. Während sich alle Molekülpotentiale bis zu Vibrationsquantenzahl $\nu = 7$ kaum unterscheiden, besitzen die RKR-Potentiale für Vibrationsquantenzahlen $\nu \geq 7$ für $r \geq r_e$ eine größere Steigung als das Morse Potential. Hingegen ist für $r \leq r_e$ die Steigung der RKR-Potentiale flacher als die des Morse-Potentials. Unter-

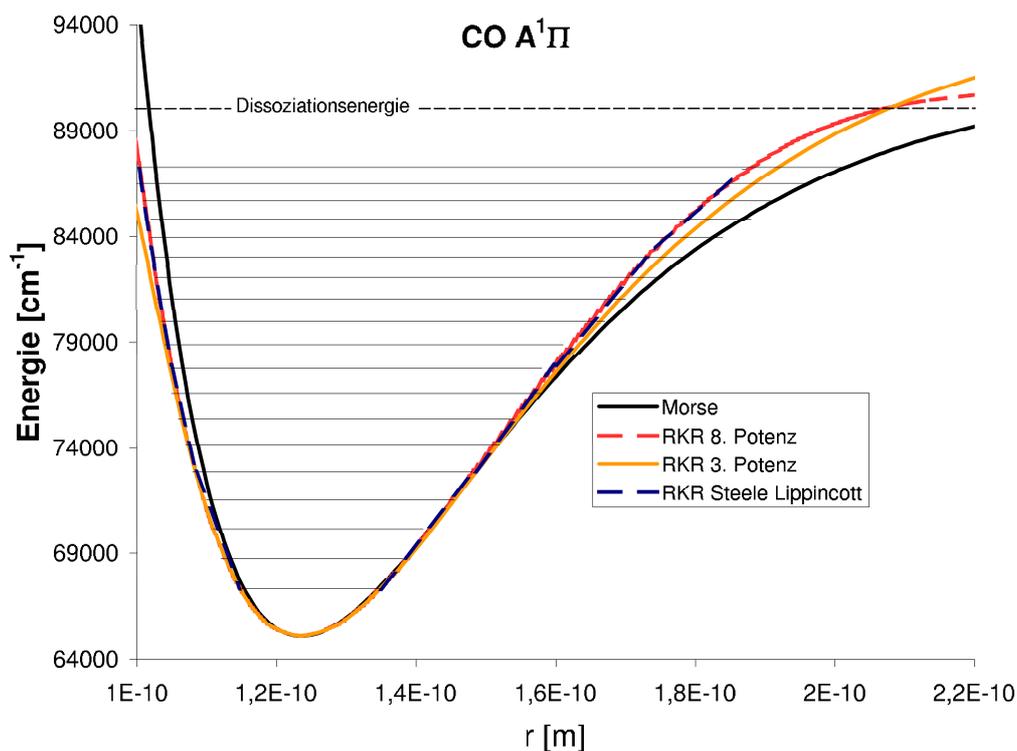


Abbildung 6.4: RKR-Potentiale berechnet mit Dunham-Koeffizienten von Simmons et al. [20] in dritter und achter Potenz, verglichen mit RKR-Potential von Steele und Lippincott [36] und einem Morse-Potential. Die waagerechten Linien kennzeichnen die Vibrationsenergieniveaus.

de bei den RKR-Potentialen sind für $\nu \leq 12$ nicht zu erkennen. Die Dissoziationsenergie des Morse- und des RKR-Potentials achter Potenz stimmen gut überein.

Dieses Beispiel zeigt die Übereinstimmung der RKR-Potentiale für niedrige Vibrationsquantenzahlen. Selbst wenn nur Dunham-Koeffizienten niedriger Potenz zur Verfügung stehen, wirkt sich das auf die Genauigkeit der Potentiale bei niedrigen Vibrationsquantenzahlen nicht aus. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Molekülpotentialen sind gerade diese Energieniveaus stark besetzt. Daher wirken sich Ungenauigkeiten für hohe Vibrationsquantenzahlen kaum im Spektrum, beziehungsweise in der Gesamtemission aus. Der Unterschied der RKR-Potentiale zu den Morse Potentialen ist gering. Im folgenden Abschnitt wird untersucht welche Auswirkungen dieser kleine Unterschied hat.

6.2 Lösung der Schrödinger-Gleichung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Methoden beschrieben, Molekülpotentiale zu simulieren. Um die für die Berechnung der Linienintensitäten wichtigen Dipolmatrixelemente und Franck-Condon-Faktoren zu bestimmen, ist es nötig, die Schrödinger-Gleichung quantenmechanisch für zweiatomige Moleküle zu lösen. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit das Programm LEVEL 7.5 verwendet, das bei der Universität Waterloo in Kanada erhältlich ist. Eine ausführliche Beschreibung des Programms kann der Veröffentlichung von Le Roy [10]

entnommen werden. Die wichtigsten Merkmale des Programms LEVEL sind im Folgenden zusammengefasst:

- Es werden automatisch die Breiten der quasigebundenen Zustände berechnet.
- Bei einem gegebenen Potential können für zweiatomige Moleküle die Rotations und Vibrationskonstanten bestimmt werden.
- Es können die Energieniveaus von Potentialen, die zwei Minima besitzen und asymmetrisch sind, berechnet werden.
- Für alle Potentiale, die physikalisch sinnvoll sind und ein oder zwei Minima besitzen, können Erwartungswerte für Rotations-Vibrationsspektren berechnet werden. Aus den Erwartungswerten, können mit LEVEL die für diese Arbeit wichtigen Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente bestimmt werden. Außerdem werden noch eine ganze Anzahl von Größen aus diesen Erwartungswerten berechnet, wie Lebenszeiten eines Zustands und Einsteinkoeffizienten. Für die Berechnung der Einsteinkoeffizienten existiert in dem Programm eine eigene Unteroutine, um die dafür nötigen Hönl-London-Faktoren zu berechnen. Diese Erwartungswerte können für jeden einzelnen Rotationszweig berechnet werden.

LEVEL löst die Schrödinger-Gleichung in der Form

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_W} \frac{d^2\Psi_{\nu,J}(r)}{dr^2} + V_J(r)\Psi_{\nu,J}(r) = E_{\nu,J}\Psi_{\nu,J}(r). \quad (6.14)$$

$V_J(r)$ ist das eindimensionale Potential, das aus dem Rotationsterm und dem zentrifugalen Potentialterm besteht. Rotiert das Molekül in drei Dimensionen, hat das Zentrifugalpotential die Form: $[J(J+1) - \Omega^2]\hbar^2/2\mu r^2$. Für Moleküle, die nur in zwei Dimensionen rotieren, reduziert sich dieser Ausdruck zu: $[J^2 - 1/4]\hbar^2/2\mu r^2$.

6.2.1 Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem Programm LEVEL bei Verwendung von Morse und RKR-Potentialen

Das Programm LEVEL benötigt drei unterschiedliche Arten von Eingangsgrößen. Erstens die Molekülpotentiale des oberen und des unteren Zustands eines strahlenden Übergangs. Zweitens können verschiedene Näherungsfunktionen gewählt werden, die Potentiale in den Bereichen ergänzen, in denen sie physikalisch nicht gültig sind. Drittens kann die Abhängigkeit des Dipolmoments vom internuklearen Abstand eingegeben werden. In der R-Zentroid-Näherung wird vernachlässigt, dass das Dipolmatrixelement sich bei einer Änderung des internuklearen Abstands ändert. Diese Abhängigkeit ist für jedes strahlende System typisch, sie muss in der Literatur recherchiert werden. Steht die Abhängigkeit des Dipolmatrixelementes vom internuklearen Abstand nicht zur Verfügung, so können lediglich Franck-Condon-Faktoren bestimmt

werden. Die Struktur des Spektrums wird hierbei qualitativ richtig wiedergegeben, allerdings nicht quantitativ.

Am Beispiel des $B \rightarrow X$ Übergangs von CO^+ werden im Weiteren Franck-Condon-Faktoren und Dipolmatrixelemente bestimmt, die zum einen Morse-Potentiale und zum anderen RKR-Potentiale als Eingangsgrößen verwenden. Im Abschnitt 6.1.1 wurden diese Potentiale besprochen. Die Abhängigkeit des Dipolmatrixelementes von dem internuklearen Abstand wurde von Joshi et al. [16] übernommen. In LEVEL wird vorgegeben, bis zu welchem vibratorischen Energieniveau Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden sollen. Für dieses Beispiel wurden 14 Vibrationsenergieniveaus vorgegeben. LEVEL bricht die Simulation automatisch ab, falls die Anzahl der zu berechnenden Vibrationsenergieniveaus größer ist als die Anzahl der tatsächlichen Energieniveaus. In Tabelle 6.1 sind ein Teil der berechneten Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente für die ersten beiden vibratorischen Energieniveaus des $B^2\Sigma$ Zustands dargestellt. Außerdem wurde der Quotient $\frac{Morse}{RKR}$ sowohl für die Franck-Condon Faktoren, als auch für die Dipolmatrixelemente gebildet. Die Franck-Condon Faktoren und die Dipolmatrixelemente sind für die Vibrationsübergänge 0-0 bis 0-2 in der gleichen Größenordnung. Für die Übergänge 0-3 bis 0-14 werden die Konstanten um je eine Größenordnung kleiner. Da diese Faktoren proportional in die Emission eingehen, dürften diese Übergänge im Spektrum nicht mehr zu sehen sein. Das Gleiche gilt für die Übergänge 1-5 bis 1-12. Die Franck-Condon Faktoren, die aus den Morse-Potentiale bestimmt wurden, sind für fast alle Übergänge größer als die, die mit RKR-Potentiale bestimmt wurden. Bei den Dipolmatrixelementen ist kein einheitliches Verhalten zu erkennen. Von den Übergängen, die im Emissionsspektrum am stärksten zu sehen sind, sind die Dipolmatrixelemente unter Verwendung der Morse-Potentiale kleiner als die der RKR-Potentiale.

Die Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente aus Tabelle 6.1 wurden verwendet, um ein Emissionsspektrum mit PARADE zu simulieren. Es wurde eine Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22}$ Teilchen pro Kubikmeter, sowie eine Plasmatemperatur von 4000K angenommen. Weiterhin wurde eine Auflösung von 0,1 nm gewählt. Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 6.5 zu sehen. Das Emissionsspektrum, dem RKR-Potentiale zu Grunde liegen, besitzt im ganzen Wellenlängenbereich eine höhere Emission als das Spektrum, dem Morse-Potentiale zu Grunde liegen. In dem Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm wurde eine Gesamtemission der RKR-Rechnung von 74073 W/m^3 berechnet. Die Simulation mit den Morse-Konstanten liefert lediglich eine Gesamtemission von 63147 W/m^3 , was 15% weniger ist, als bei den RKR-Konstanten. Werden die RKR-Potentiale und die Morse-Potentiale so gegeneinander verschoben, dass sie den gleichen Gleichgewichtsabstand r_e haben, so stimmen die Potentiale bis auf 3% in dem Ausdruck $[|V_{RKR} - V_{Morse}|/E_{diss}]_{r>r_e}$ überein. Eine Abweichung von lediglich 3% in dem Ausdruck $[|V_{RKR} - V_{Morse}|/E_{diss}]_{r>r_e}$ bewirkt in diesem Fall einen großen Unterschied in der Gesamtemission.

Band	$q_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{(ea_0)^2}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{(ea_0)^2}$	$\frac{q_{\nu''\nu'}^{Morse}}{q_{\nu''\nu'}^{RKR}}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) _{Morse}^2}{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) _{RKR}^2}$
	Morse	RKR	Morse	RKR		
0 - 0	5,48E-01	5,31E-01	2,64E-01	3,05E-01	1,15E+00	9,69E-01
0 - 1	3,28E-01	3,38E-01	1,81E-01	2,25E-01	1,24E+00	1,03E+00
0 - 2	1,00E-01	1,05E-01	6,34E-02	8,04E-02	1,27E+00	1,05E+00
0 - 3	2,04E-02	2,16E-02	1,47E-02	1,86E-02	1,27E+00	1,06E+00
0 - 4	3,08E-03	3,27E-03	2,48E-03	3,16E-03	1,27E+00	1,06E+00
0 - 5	3,62E-04	3,83E-04	3,25E-04	4,12E-04	1,27E+00	1,06E+00
0 - 6	3,40E-05	3,49E-05	3,39E-05	4,18E-05	1,23E+00	1,03E+00
0 - 7	2,61E-06	2,50E-06	2,88E-06	3,33E-06	1,16E+00	9,58E-01
0 - 8	1,64E-07	1,36E-07	2,01E-07	2,07E-07	1,03E+00	8,29E-01
0 - 9	8,54E-09	6,18E-09	1,17E-08	1,04E-08	8,89E-01	7,24E-01
0 - 10	3,68E-10	1,71E-10	5,64E-10	3,75E-10	6,65E-01	4,65E-01
0 - 11	1,31E-11	9,50E-12	2,29E-11	1,63E-11	7,12E-01	7,25E-01
0 - 12	3,64E-13	1,14E-13	7,57E-13	1,61E-14	2,13E-02	3,13E-01
0 - 13	9,16E-15	3,27E-13	2,21E-14	1,78E-13	8,05E+00	3,57E+01
0 - 14	6,21E-16	1,96E-13	9,67E-16	8,05E-14	8,32E+01	3,16E+02
1 - 0	3,16E-01	3,18E-01	1,37E-01	1,62E-01	1,19E+00	1,01E+00
1 - 1	7,44E-02	5,97E-02	3,76E-02	3,57E-02	9,50E-01	8,02E-01
1 - 2	3,17E-01	3,16E-01	1,81E-01	2,16E-01	1,19E+00	9,97E-01
1 - 3	2,07E-01	2,16E-01	1,35E-01	1,69E-01	1,25E+00	1,04E+00
1 - 4	6,84E-02	7,23E-02	5,04E-02	6,40E-02	1,27E+00	1,06E+00
1 - 5	1,49E-02	1,57E-02	1,22E-02	1,55E-02	1,27E+00	1,05E+00
1 - 6	2,35E-03	2,41E-03	2,15E-03	2,66E-03	1,23E+00	1,03E+00
1 - 7	2,84E-04	2,72E-04	2,89E-04	3,35E-04	1,16E+00	9,58E-01
1 - 8	2,73E-05	2,34E-05	3,06E-05	3,20E-05	1,05E+00	8,57E-01
1 - 9	2,10E-06	1,50E-06	2,62E-06	2,34E-06	8,93E-01	7,14E-01
1 - 10	1,32E-07	7,82E-08	1,83E-07	1,37E-07	7,49E-01	5,92E-01
1 - 11	6,77E-09	2,52E-09	1,06E-08	5,70E-09	5,38E-01	3,72E-01
1 - 12	2,84E-10	1,44E-10	5,06E-10	2,69E-10	5,32E-01	5,07E-01
1 - 13	9,77E-12	9,34E-13	2,02E-11	8,20E-13	4,06E-02	9,56E-02
1 - 14	2,66E-13	4,36E-12	6,59E-13	2,58E-12	3,92E+00	1,64E+01

Tabelle 6.1: Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente des $CO^+ B \rightarrow X$ Systems, berechnet mit Morse-, bzw. RKR-Potentialen

In diesem Kapitel wurden verschiedene Möglichkeiten zur Berechnung von Molekülpotentialen dargestellt. In Simulationen wurden RKR-Potentiale mit Morse-Potentialen verglichen. Die Berechnung der RKR-Potentiale erfolgte mit dem Programm RKR-1. Die RKR-Methode ist für niedrige Quantenzahlen genauer, als die anderen hier vorgestellten Verfahren, kann aber für Bereiche, in denen die Dunham-Koeffizienten nicht mehr gültig sind, physikalisch nicht

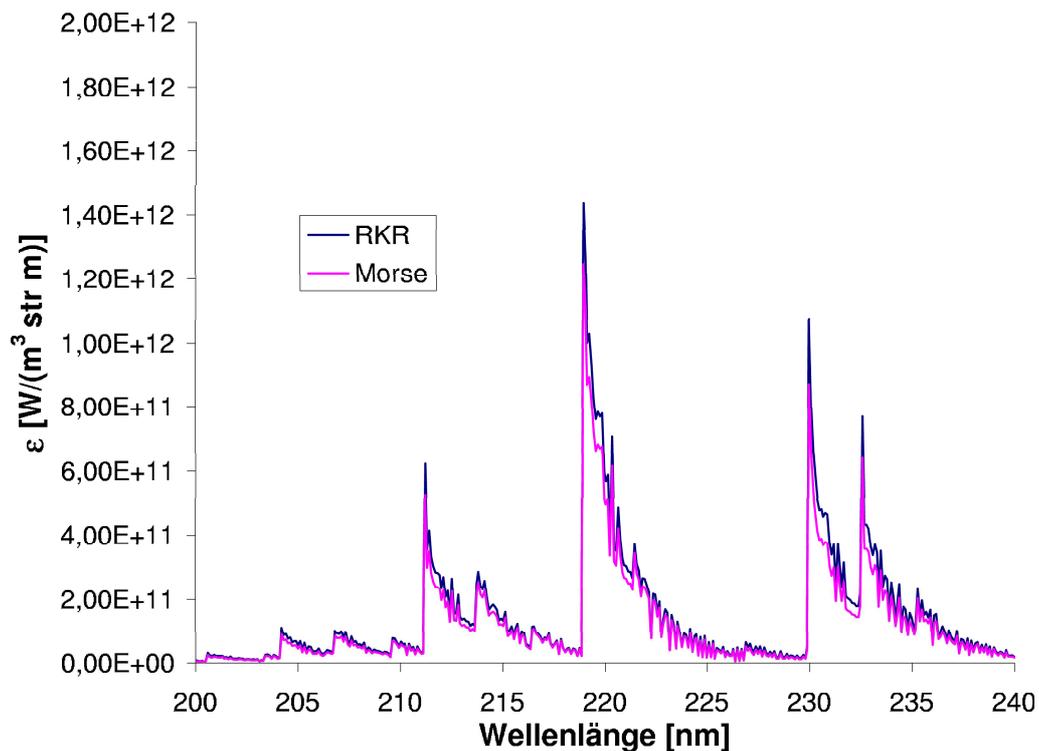


Abbildung 6.5: Vergleich der Emissionsspektren des $\text{CO}^+ B \rightarrow X$ Übergangs, deren Berechnung Morse-Potentiale, beziehungsweise RKR-Potentiale zu Grunde liegen.

sinnvolle Lösungen produzieren. Diese Bereiche können allerdings durch Übergangsfunktionen ersetzt werden.

Mit den in diesem Kapitel bestimmten RKR- und Morse-Potentiale wurde die Schrödinger-Gleichung für zweiatomige Moleküle mit dem Programm LEVEL gelöst. Die daraus bestimmten Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente wurden als Eingangsgröße verwendet, um ein Beispielspektrum für das $\text{CO}^+ B \rightarrow X$ System zu berechnen. Die Gesamtemission der Rechnung, der Morse-Potentiale zu Grunde liegen, liegt 15% unter der Gesamtemission der Rechnung, die auf RKR-Potentiale basiert. Und dies trotz der Tatsache, dass die Potentiale sich lediglich um 3% in dem Ausdruck $[|V_{RKR} - V_{Morse}|/E_{diss}]_{r>r_e}$ unterscheiden.

Kapitel 7

Erweiterung der Moleküldatenbasis in Richtung Kohlendioxid Chemie

In diesem Abschnitt werden die Moleküle vorgestellt, um die die PARADE-Datenbank im Rahmen dieser Arbeit erweitert wurde. Die zur Berechnung der Intensität notwendigen Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente wurden mit den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Programmen „LEVEL“ und „RKR1“ berechnet. Zur Validierung der, im Rahmen dieser Arbeit, berechneten Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente werden diese mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen verglichen. In der Fachliteratur werden alternativ zu den Dipolmatrixelementen Einstein-Koeffizienten für die spontane Emission angegeben. Deshalb wurde aus den für diese Arbeit bestimmten Dipolmatrixelementen auch noch Einstein-Koeffizienten für die spontane Emission berechnet.

In diesem Kapitel wird auf einige Ergebnisse aus Kapitel 8 vorgegriffen, das sich mit der Verbesserung der Modellierung der Rotationsstruktur beschäftigt. Diese Durchmischung lässt sich nicht verhindern, da die Modellierung in PARADE in bestimmten Fällen nicht ausreicht, um die Rotationsstruktur der Molekülstrahlung zu beschreiben.

Überarbeitung der Einleseroutine zur Erweiterung der Moleküldatenbank

Für die Erweiterung der Moleküldatenbank von PARADE wurden einige Änderungen im PARADE Quellcode vorgenommen. Zu Beginn dieser Arbeit wurden die spektroskopischen Konstanten für die Strahlungsberechnung formatiert eingelesen. Durch dieses formatierte Einlesen ist die Erweiterung der Moleküldatenbank umständlich. Ein falsch gesetztes Leerzeichen in den eingelesenen Daten kann bewirken, dass die Konstanten fehlerhaft eingelesen werden. Mit diesem Datenformat weiterzuarbeiten bedeutet bei jeder Erweiterung der Moleküldatenbank eine umfangreiche und zeitaufwendige Fehlersuche. In den eingelesenen Daten konnten außerdem keine erklärende Kommentare, wie zum Beispiel deren Quelle, ergänzt werden.

Im Rahmen des PARADE-Projekts wurde eine neue Einleseroutine geschrieben, siehe Pfeiffer

et al. [39]. Die eingelesenen Daten sind jetzt nach ihrer Art sortiert und durch Schlüsselwörter gekennzeichnet. Außerdem können die Daten mit einer beliebigen Anzahl von Kommentaren versehen werden, zum Beispiel aus welcher Quelle die Daten stammen, ob sie validiert sind oder von wem sie erstellt wurden. Durch diese neue Einleseroutine ist das Austauschen der spektroskopischen Daten einfacher geworden. Konstanten unterschiedlicher Quellen können dadurch in den Emissionsspektren miteinander verglichen werden, da die Berechnungsgrundlage der Emissionsspektren gleich ist.

7.1 Vergleich der Ergebnisse

Eine quantitative Aussage über die Genauigkeit, der in diesem Kapitel berechneten Konstanten, ist lediglich durch einen experimentellen Vergleich möglich. Ein solches Experiment sollte im thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden, damit die Verteilungsfunktionen der am Übergang beteiligten Energieniveaus bekannt ist. Ebenfalls müssen die Molanteile der einzelnen strahlenden Moleküle und die Temperaturen bekannt sein. Für die in diesem Kapitel vorgestellten Kohlenstoff Moleküle sind keine Messungen bekannt bei denen ein Gleichgewicht herrscht, und gleichzeitig die Molanteile und Temperaturen der beteiligten Spezies bekannt sind. Deshalb wurden die im Rahmen dieser Arbeit theoretisch ermittelten Ergebnisse mit Simulationsergebnissen anderer Arbeiten verglichen. Hier werden in erster Linie die Arbeiten von Lino Da Silva [11] und Christoph Laux [3] herangezogen. Laux berechnete für ein Luftspektrum Konstanten, die er an einem Gleichgewichts- Luftplasma validieren konnte. Lino Da Silva berechnete für die SESAM Moleküldatenbank eine ganze Reihe von Kohlenstoff Molekülen. Lino Da Silva schrieb hierzu ein Programm und verglich es an Simulationsergebnissen des CN-Violet Systems von Knowles et al. [24].

7.1.1 Strahlung des CN $B \rightarrow X$ Systems

Das CN-Violet System ist ein $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ Übergang und wird in der englisch sprachigen Literatur als CN-Violet Systems bezeichnet. Für die Berechnung des CN-Violet Systems wurden die selben Molekülkonstanten verwendet, wie in dem Paper von Knowles et al. [24]. Es wurden RKR-Potentiale für den Grundzustand und den angeregten Zustand berechnet. Die Regionen des RKR-Potentials an denen die Molekülkonstanten nicht mehr gültig sind wurden abgeschnitten. Dieses Abschneiden geschieht auf beiden Seiten des Potentials unterhalb der Dissoziationsenergie. Von hier ab wird von dem Programm LEVEL 7.5 eine Interpolation vorgenommen, um das asymptotische Verhalten des Potentials zur Dissoziationsenergie richtig wiedergeben zu können. Die aus dieser Vorgehensweise entstandenen Molekülpotentiale sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

Mit Hilfe des Programms LEVEL 7.5 wurden aus diesen Potentialen Franck-Condon Faktoren, Dipolmatrixelemente und Einstein-Koeffizienten berechnet. Diese Konstanten wurden mit denen von Knowles et al. [24], der Arbeit von Lino Da Silva [11] und der Arbeit von Laux

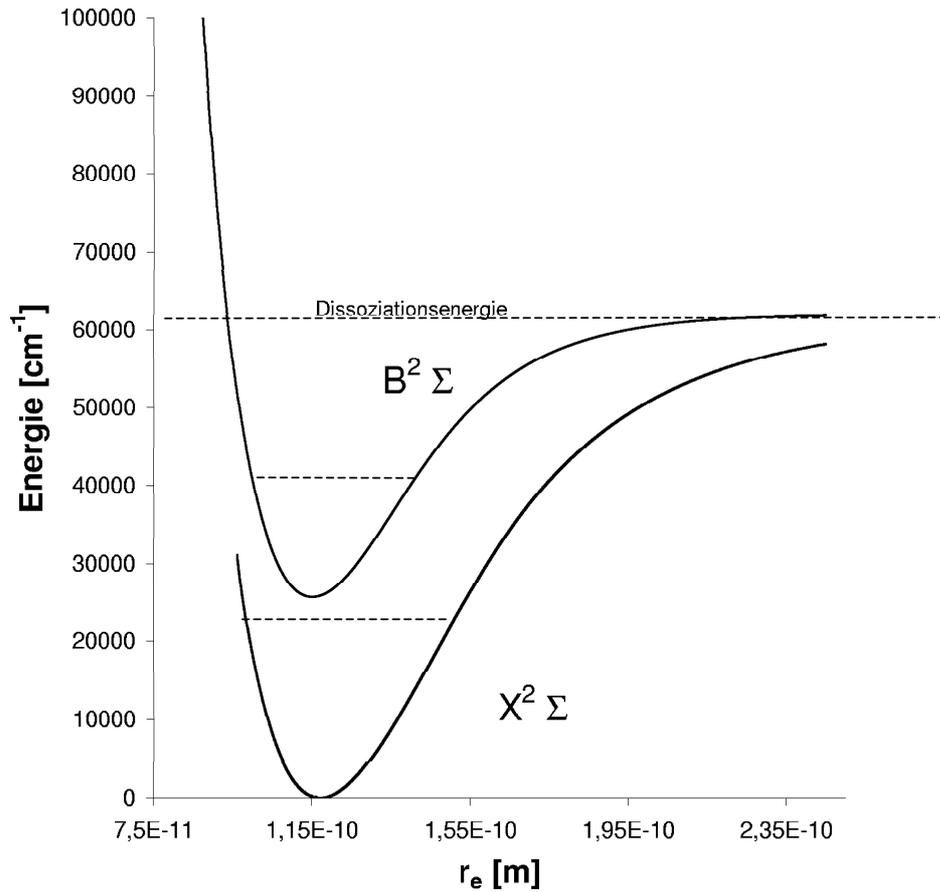


Abbildung 7.1: RKR-Molekülpotentiale für das CN-Violet $B \rightarrow X$ System. Das $B^2\Sigma$ RKR-Potential wurde ab einer Energie von 40698 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert. Das $X^2\Sigma$ RKR-Potential wurde ab einer Energie von 23700 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert.

[3] verglichen. Abhängig davon welcher Vibrationsübergang verglichen wurde, lagen die Abweichungen bei maximal 5%, wobei die Abweichungen bei den Vibrationsübergängen mit der höchsten Übergangswahrscheinlichkeit geringer war, siehe Tabelle 7.1. Diese Konstanten, die

Band	$q_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$
$\nu'\nu''$	Diese Arbeit	Laux	Lino Da Silva
0-0	$9,19 \cdot 10^{-1}$	$9,19 \cdot 10^{-1}$	$9,12 \cdot 10^{-1}$
0-1	$7,55 \cdot 10^{-2}$	$7,48 \cdot 10^{-2}$	$7,48 \cdot 10^{-2}$
1-0	$8,00 \cdot 10^{-2}$	$7,93 \cdot 10^{-2}$	$7,94 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7.1: Ausgewählte Franck-Condon Faktoren für das CN-Violet $B \rightarrow X$ System von unterschiedlichen Quellen.

im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden, die Konstanten von Laux und die Konstanten von Lino Da Silva wurden in die Datenbank von PARADE übernommen und ein Emissionsspektrum bei einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, und einer Temperatur von 4000 K berechnet. Hier wurden zum einen das Aussehen der Spektren, als auch die Gesamtemission miteinander verglichen. Das Übersichtsspektrum des CN-Violet Übergangs ist der Abbildung 7.2 zu ent-

nehmen. Die am stärksten strahlenden Bandenköpfe sind die Vibrationsübergänge 0-0, 1-0 und 1-2.

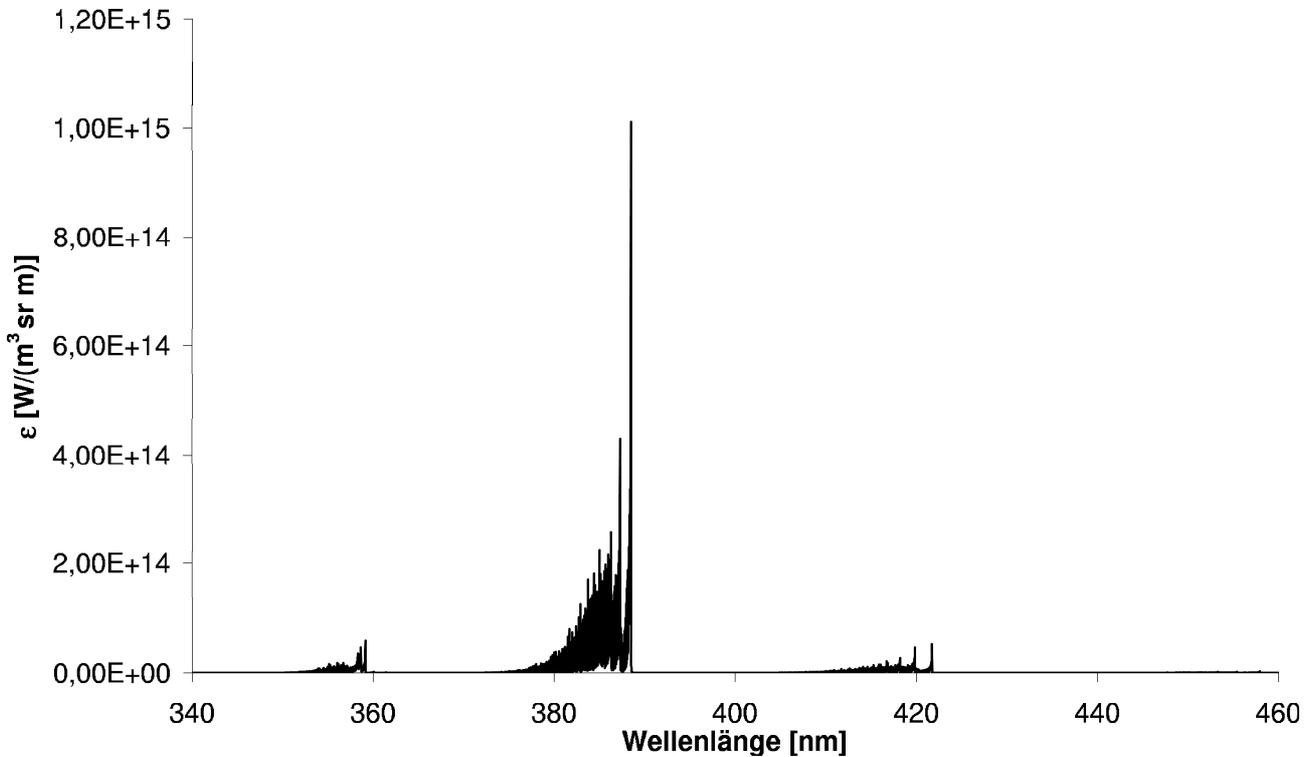


Abbildung 7.2: Übersichtsspektrum des CN-Violet $B \rightarrow X$ Systems, simuliert mit PARADE bei einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ und einer Temperatur von 4000 K.

Da im Übersichtsspektrum kaum Unterschiede in den Emissionsspektren zu erkennen sind, wurde der 0-0er Vibrationsübergang, der in Abbildung 7.3 zu sehen ist, für den Vergleich der beiden Simulationen ausgesucht. Hier ist zu erkennen, dass das Emissionsspektrum mit den Konstanten, die im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden, dem Spektrum der Laux Konstanten ähnlicher ist, als dem Spektrum mit den Konstanten von Lino da Silva.

Auch in der Gesamtemission gibt es Unterschiede, wie Tabelle 7.2 zu entnehmen ist. Ebenso ist in der Tabelle 7.2 die prozentuale Abweichung zu der Emission von Laux angegeben, da seine Konstanten an einem Gleichgewichtsexperiment validiert sind. Kapitel 9 dieser Arbeit behandelt dieses Gleichgewichtsexperiment im Detail und vergleicht das gemessene Emissionsspektrum mit PARADE Simulationen. Die geringen Unterschiede in Gesamtemission und Aussehen des Spektrums sind ein Indiz für die Genauigkeit der in dieser Arbeit vorgestellten Konstanten.

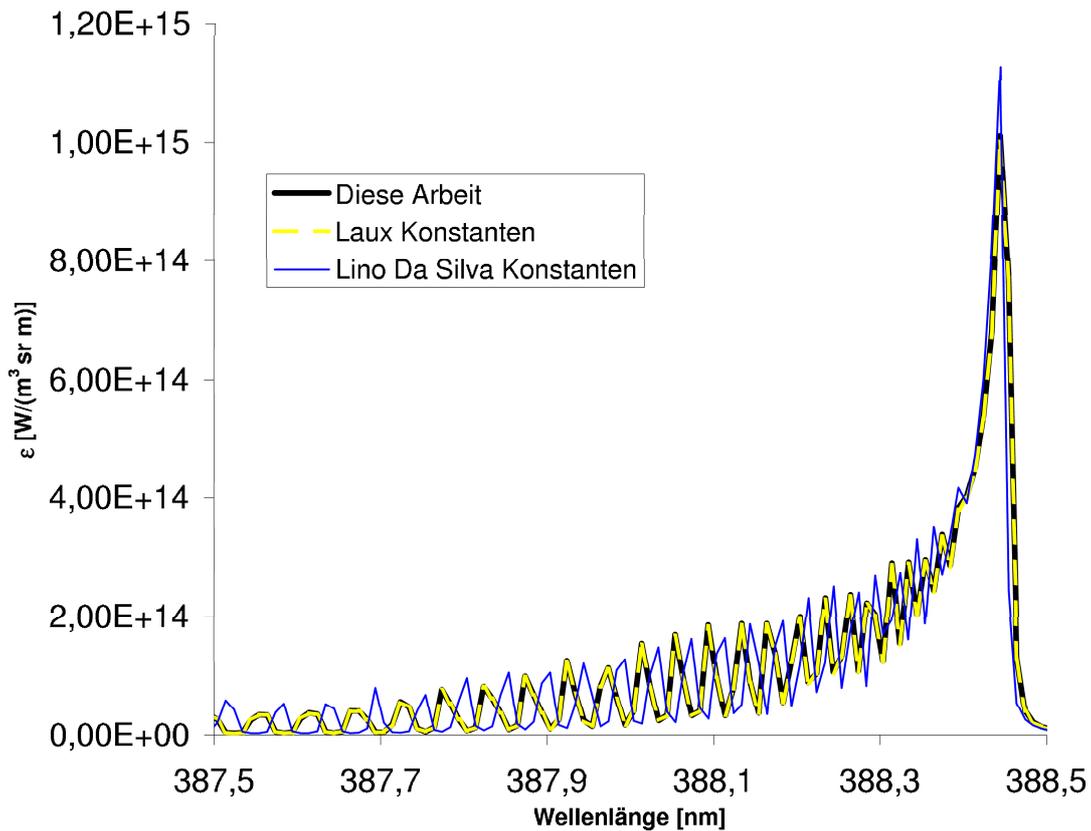


Abbildung 7.3: $0-0$ er Vibrationsübergang des CN-Violet $B \rightarrow X$ Systems gerechnet mit Konstanten von Laux, Lino Da Silva und aus dieser Arbeit. Das Emissionsspektrum wurde bei einer Temperatur von 4000 K und einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22}\text{ m}^{-3}$ simuliert.

Quelle	Emission W/m^3	Prozentuale Abweichung zu Emission Laux
Diese Arbeit	6618142	0,73 %
Laux	6570354	0 %
Lino Da Silva	6522898	0,72 %

Tabelle 7.2: Gesamtemission des CN-Violet Systems abhängig von Konstanten unterschiedlicher Quellen, simuliert mit PARADE bei einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22}\text{ m}^{-3}$ und einer Temperatur von 4000 K .

7.1.2 Strahlung des $N_2^+ B \rightarrow X$ Systems

Das zweite strahlende System an dem eine Validierung vorgenommen wurde ist der $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ Übergang von N_2^+ , und wird in der englisch sprachigen Literatur als das 1^{st} Negative System bezeichnet. Hier wurden die selben Konstanten verwendet, die Laux für seine Berechnungen verwendete. Diese sind aus [3] zu entnehmen. Außerdem wurden von Laux die Programme zur Verfügung gestellt, mit denen er seine Konstanten berechnete. Damit war ein direkter Vergleich der berechneten RKR-Potentiale von Laux und dieser Arbeit möglich. Das Programm, mit dem Laux seine RKR-Potentiale berechnete, wird im Folgenden als Programm RKR-Laue bezeichnet. Die berechneten RKR-Potentiale, die mit den Programmen RKR1 und RKR-Laue

berechnet wurden, sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

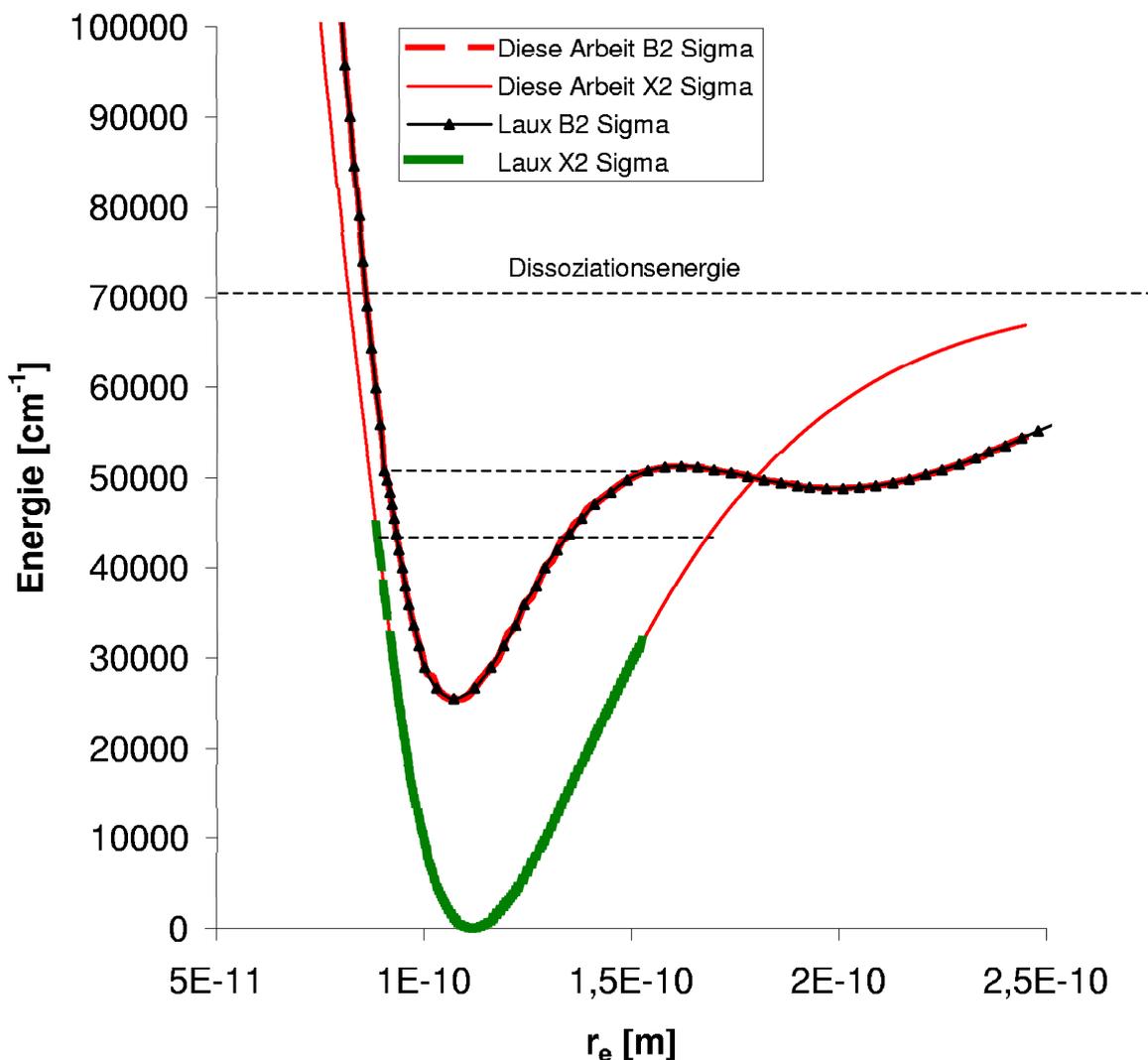


Abbildung 7.4: RKR-Potentiale berechnet mit den Programmen RKR1 und RKR-Laux für den $B \rightarrow X$ Übergang von N_2^+ . Das $X^2\Sigma$ RKR-Potential dieser Arbeit wurde ab einer Energie von 44600 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie von 70269 cm^{-1} interpoliert. Das $B^2\Sigma$ RKR-Potential dieser Arbeit wurde ab einer Energie von 50700 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert.

Die mit dem Programm RKR1 berechneten Potentiale wurden wieder mit der im Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Vorgehensweise in dem Bereich interpoliert, indem die Molekülkonstanten nicht mehr gültig sind. Das Programm RKR-Laux interpoliert automatisch. In Abbildung 7.4 ist zu erkennen, dass die Potentiale, die beide Programme berechnen, fast identisch sind. Lediglich die Potentiale des Grundzustands unterscheiden sich. Hier hat das Potential, das mit dem Programm RKR1 berechnet wurde, im Vergleich zu dem Potential, das mit dem Programm RKR-Laux berechnet wurde, einen größeren Wertebereich. Das mit dem Programm RKR-Laux berechnete Potential hat Gültigkeit bis zur Vibrationsquantenzahl 16, das entspricht einer Energie von 32059 cm^{-1} . Im Übersichtsspektrum 7.5 sind die wichtigsten Vibrationsübergänge dargestellt. Im Übersichtsspektrum 7.5 ist das $B \rightarrow X$ System des N_2^+ , im Wellenlängenbereich

von 300 nm bis 500 nm dargestellt. Das Emissionsspektrum wurde für eine Plasmatemperatur von 4000 K und einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ berechnet. Weiterhin sind die in diesem Massstab zu erkennenden Vibrations-Rotationsbandenköpfe angegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass lediglich Bandenköpfe mit maximal der Vibrationsquantenzahl $\nu = 2$ im Spektrum zu sehen sind. Die von der Emission am stärksten strahlenden Vibrationsübergänge besitzen maximal die Vibrationsquantenzahl 2. Vibrationsübergänge mit $\nu \leq 3$ liefern folglich den Hauptteil der Gesamtemission.

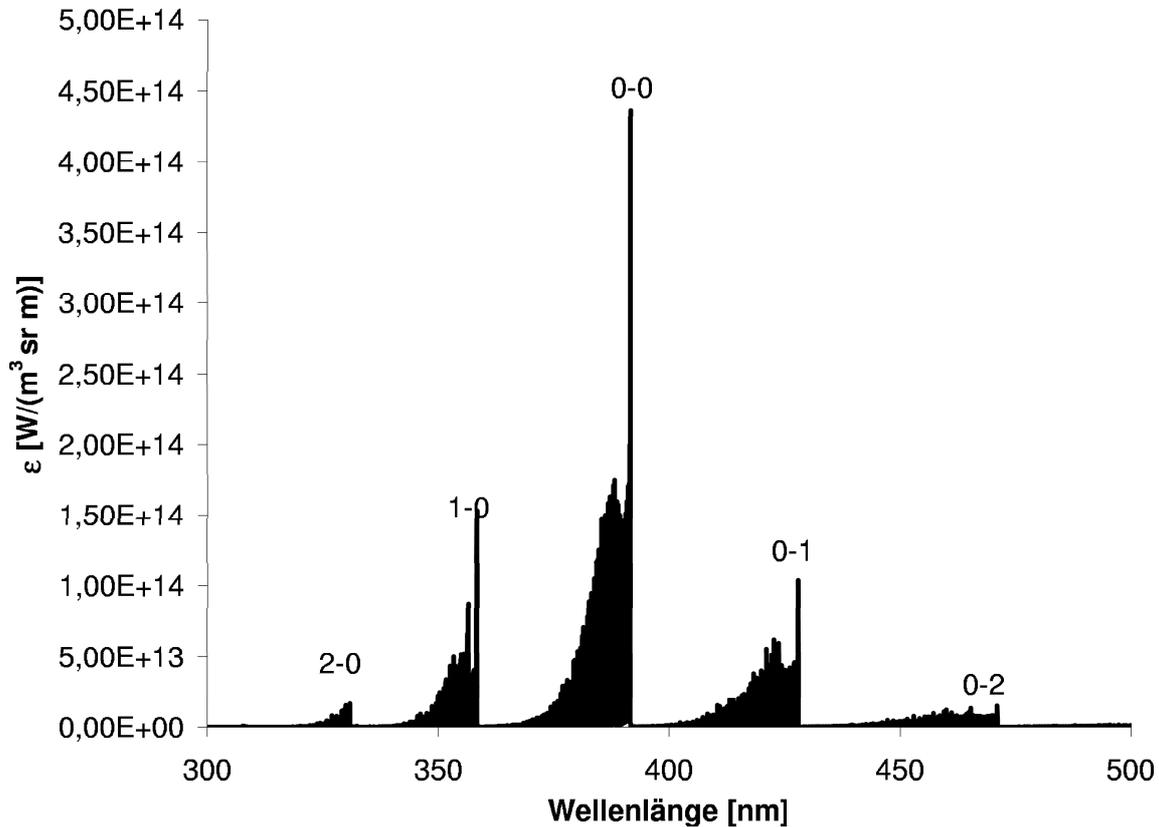


Abbildung 7.5: Übersichtsspektrum des N_2^+ First Negative $B \rightarrow X$ Systems. Simuliert unter Annahme einer Plasmatemperatur von 4000 K und einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

Trotz der fast identischen Molekülpotentiale gibt es im Emissionsspektrum kleine Unterschiede, die im Ausschnitt des 0-0er Vibrationsübergangs in Abbildung 7.6 dargestellt sind. Die Intensität der Rotationslinien, die mit Konstanten dieser Arbeit berechnet wurden, ist im gesamten Wellenlängenbereich geringfügig kleiner als die Linienintensitäten, die mit den Laux Konstanten berechnet wurden. Dieses Verhalten zeigt sich auch in der Gesamtemission, die Tabelle 7.3 entnommen werden kann. Trotz des Unterschieds von 6% zu den Laux Daten, sind die Ergebnisse befriedigend. Die Programme RKR-1 und LEVEL werden weltweit von vielen Arbeitsgruppen verwendet. Aufgrund der Erfahrungen die mit diesen Programmen gesammelt werden, werden die Programme ständig weiterentwickelt. Deshalb sind die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, zu bevorzugen. Sowohl bei dem untersuchten strahlenden Band von CN, als auch dem strahlenden Band von N_2^+ sind die Unterschiede im Emissionsspektrum kaum zu erkennen. Die Unterschiede bei den Ergebnissen haben ihre Ursache wohl kaum in der Berechnung der RKR-Potentiale, sie dürften eher durch die unterschiedlichen Program-

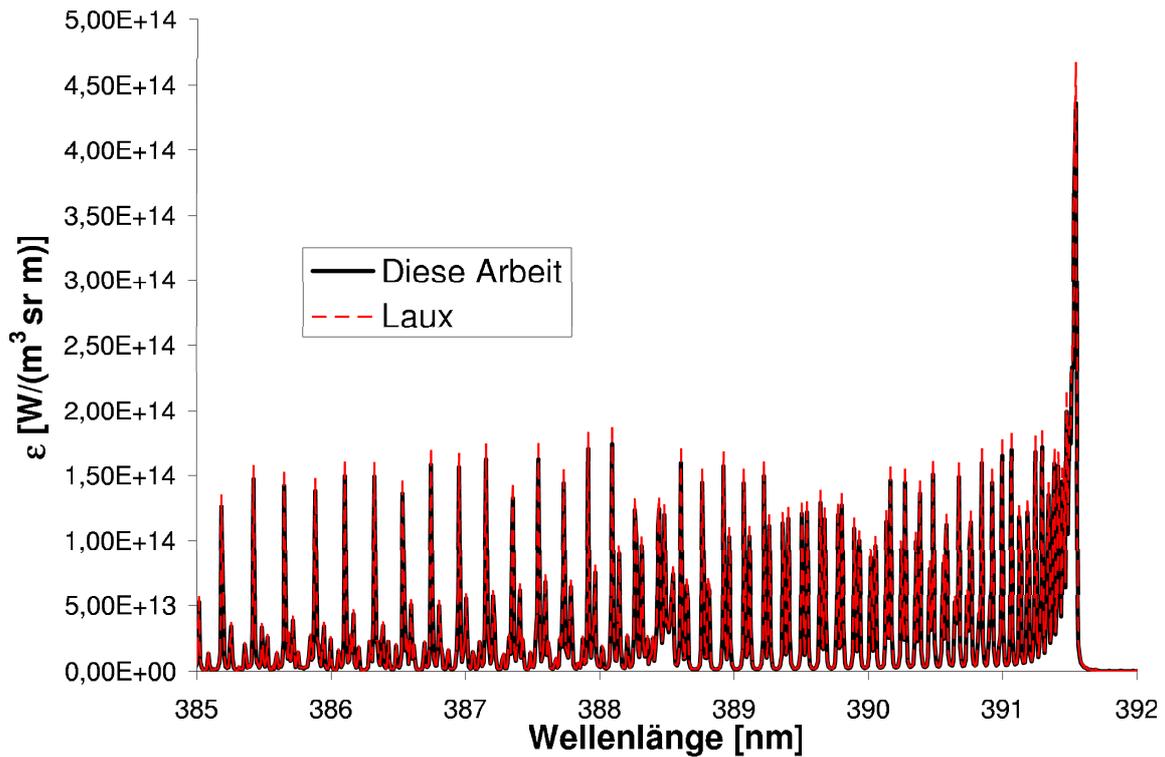


Abbildung 7.6: Vergleich der Emissionsspektren des N_2^+ $B \rightarrow X$ Übergangs, berechnet aus Konstanten von Laux, beziehungsweise dieser Arbeit. Simuliert bei einer Plasmatemperatur von 4000 K und einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

Quelle	Emission W/m^3	Prozentuale Abweichung zu Emission Laux
Diese Arbeit	6651888	6,57 %
Laux	7088974	0 %

Tabelle 7.3: Gesamtemission des N_2^+ First Negative $B \rightarrow X$ Systems abhängig von Konstanten unterschiedlicher Quellen, simuliert mit PARADE bei einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ und einer Temperatur von 4000 K.

me herrühren, die benutzt werden, um die Schrödingergleichung für zweiatomige Moleküle zu lösen. In beiden Fällen können Ergebnisse von anderen Arbeitsgruppen nachvollzogen werden. Eine Bewertung, welche Ergebnisse näher an der Realität sind, ist bei dieser guten Übereinstimmung nicht möglich. Ein Vergleich der PARADE Simulation mit dem Laux Luft-Plasma wird ausführlich in Kapitel 9 behandelt.

7.2 Strahlung einfach positiv ionisierten Kohlenmonoxids

Für CO^+ wurde der $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ Übergang, der in der englisch sprachigen Literatur auch als 1st Negative bezeichnet wird, in die Datenbank von PARADE übernommen. Dies ist einer der wenigen Übergänge, für den in der NIST Datenbank keine Dunham-Koeffizienten vorhanden sind. Nach der Literaturrecherche standen eine Vielzahl von spektroskopischen Konstanten unterschiedlicher Quellen zur Verfügung, die sich in der Größenordnung um 10% unterschieden. Am IRS wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Willi [22] ein CO Mikrowellenspektrum gemessen. Bei diesem Experiment entstand auch Strahlung von CO^+ . Die Dunham-Koeffizienten von Herzberg [7] lieferten im Vergleich mit Messungen des Experiments von Willi [22] ein von der Lage der Vibrations-Rotationsbandenköpfe anders aussehendes Spektrum. Ein Kalibrierungsfehler im Experiment konnte ausgeschlossen werden, da die Abweichung der Vibrations-Rotationsbandenköpfe weder in Wellenlängen, noch in Frequenzeinheiten konstant war. Eine zweite Literaturrecherche lieferte Konstanten, die aus dem Jahr 2002 von Kepa et al. [17] stammten. Die Simulation ergab ebenfalls Abweichungen zu der Messung von Willi. Für die Abhängigkeit des elektronischen Übergangsmoments vom internuklearen Abstand wurde von Joshi et al. [16] die Abhängigkeit

$$R_e(r) = (13,021 \cdot r^4 - 67,739 \cdot r^3 + 132,89 \cdot r^2 - 114,35 \cdot r + 37,258)3,03356 \cdot 10^{-40} \quad (7.1)$$

durch einen Polynomansatz angenähert. Mit den Daten von Kepa et al. [17] und Joshi et al. [16] wurden Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente berechnet. In Abbildung 7.7 ist ein Übersichtsspektrum des CO^+ First Negative Systems dargestellt, das mit diesen Konstanten berechnet wurde. Simuliert wurde dieses Emissionsspektrum mit der PARADE Unterroutine „ZERO“, die den $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ Übergang wie einen $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ Übergang behandelt.

Die Energie, beziehungsweise die Frequenz eines Vibrations-Rotationsbandenkopfs ist in zweiter Ordnung durch die Gleichung

$$\begin{aligned} \Delta f = G'_\nu - G''_\nu + T'_e - T''_e &= \omega'_e(\nu' + 1/2) - \omega''_e(\nu'' + 1/2) \\ &\quad - \omega'_e x'_e(\nu' + 1/2)^2 + \omega''_e x''_e(\nu'' + 1/2)^2 + T'_e - T''_e \end{aligned} \quad (7.2)$$

gegeben. Mit Hilfe der Messungen von Willi [22] wurden fünf Bandenköpfe ermittelt und die Vibrationsenergien und Termenergien aus Gleichung 7.2 neu bestimmt. Die Bandenköpfe liegen in der Nähe der Maximas, stimmen mit diesen aber nicht überein. Die Intensität einer Rotationslinie ist sowohl zum Hönl-London Faktor, als auch zur Besetzung eines Rotationsenergieniveaus, proportional. Während die Besetzung des Energieniveaus für kleine J am größten ist, sind die Hönl-London Faktoren für kleine J am niedrigsten. Daraus resultiert, dass das Maximum der Linienintensität einer Rotationslinie wenige Rotationsquantenzahlen neben dem Bandenkopf liegt. Zur Bestimmung der Bandenköpfe wurde angenommen, dass die Rotationskonstanten von Kepa richtig sind, beziehungsweise, dass sich die Fehler durch falsche

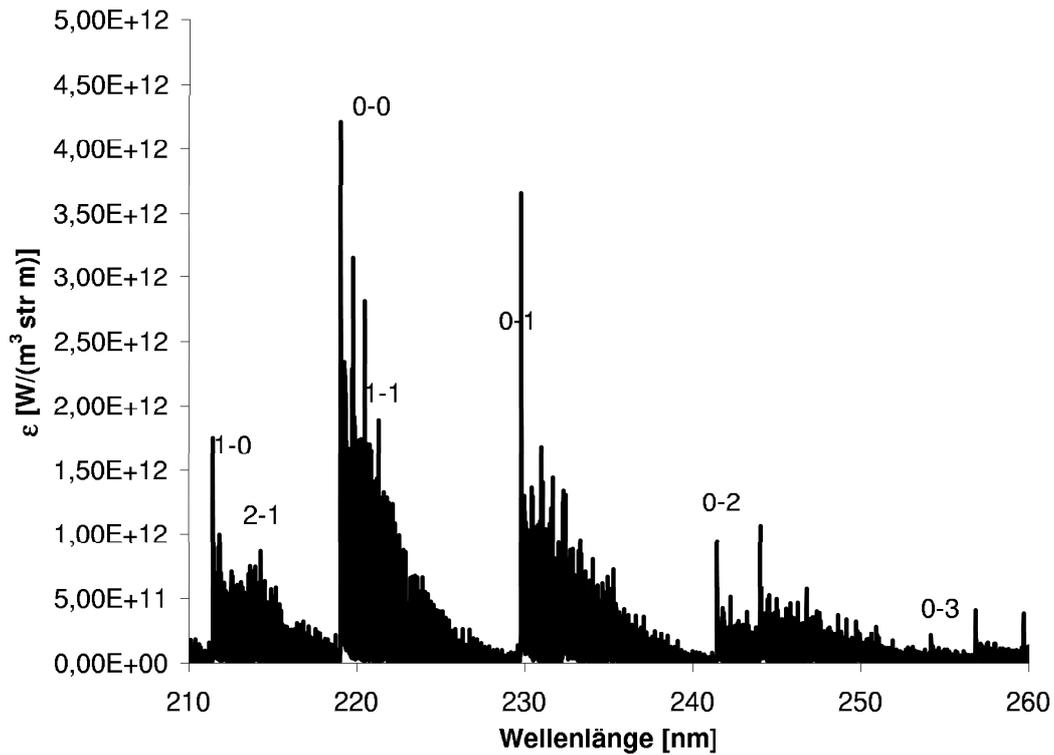


Abbildung 7.7: Übersichtsspektrum des CO^+ First Negative $B \rightarrow X$ Systems. Das Emissionsspektrum wurde bei einer Temperatur von 4000 K und einer Teilchendichte $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ gerechnet.

Konstanten bei niedrigen Rotationsquantenzahlen nicht stark auswirken. Hieraus konnte dann der Abstand der Maximas von den Bandenköpfen ermittelt werden. In Tabelle 7.4 werden

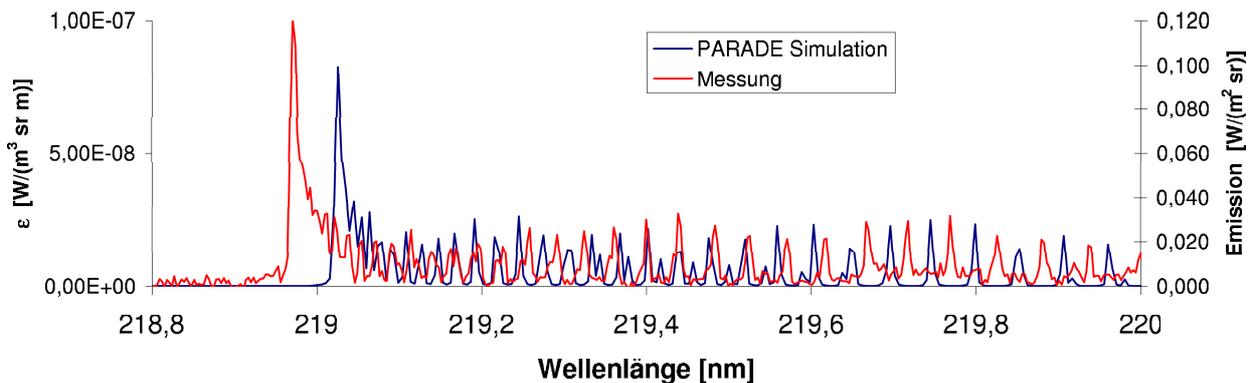


Abbildung 7.8: Vergleich zwischen gemessenem Emissionsspektrum und Rechnung mit PARADE des 0-0er Vibrationsübergangs des CO^+ First Negative $B \rightarrow X$ Systems. Die Emissionsspektren sind bei einer Plasmatemperatur von 1200 K und einer Teilchendichte von $1,1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ simuliert. Die spektroskopischen Konstanten für die Simulation stammen von Kepa et al. [17].

die aus den Messungen von Willi ermittelten Konstanten mit denen von Kepa und Herzberg verglichen.

	$B^2\Sigma$			$X^2\Sigma$		
	Diese Arbeit	Kepa (2002)	Herzberg	Diese Arbeit	Kepa (2002)	Herzberg
T_e	45898	45876	45876,7	0	0	0
ω_e	1736,44	1695,6267	1734,18	2224,425	2164,8473	2214,24
$\omega_e x_e$	27,822	26,8421	27,927	17,20931	14,4873	15,164

Tabelle 7.4: Spektroskopische Konstanten des $CO^+ \ ^2\Sigma \rightarrow \ ^2\Sigma$ Übergangs, die für die Modellierung verwendet wurden

Die aus der Messung bestimmten Konstanten wurden in die Datenbank von PARADE aufgenommen. In Abbildung 7.9 ist der Vergleich der Messung mit einer PARADE Simulation dargestellt, bei der die aus der Messung bestimmten spektroskopischen Konstanten verwendet wurden. Die Lage des Maximas in der Nähe des 0 – 0er Rotations-Vibrations Bandenkopfs wird jetzt mit hoher Genauigkeit wiedergegeben.

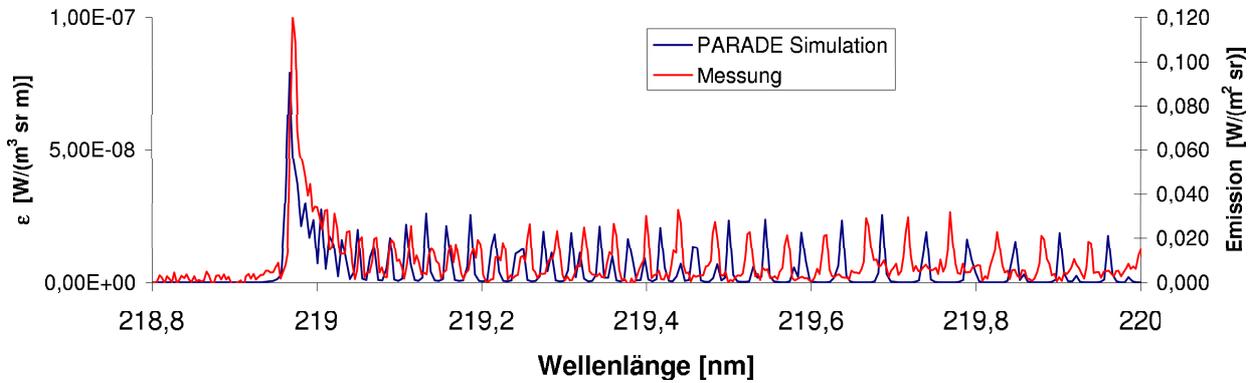


Abbildung 7.9: Vergleich zwischen gemessenem Emissionsspektrum und Rechnung mit PARADE des 0-0er Vibrationsübergangs des CO^+ First Negative $B \rightarrow X$ Systems. Die spektroskopischen Konstanten für die PARADE Simulation wurden aus der Messung von Willi [22] bestimmt. Als Plasmatemperatur wurde 1200 K und als Teilchendichte wurde $1,1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ angenommen.

Allerdings ist ebenfalls zu erkennen, dass die Rotationslinien der Simulation genau zwischen zwei Rotationslinien der Messung liegen. Der Grund hierfür ist allerdings nicht eine Ungenauigkeit in den Rotationskonstanten, sondern in der Modellierung in PARADE. Die Unterroutine „ZERO“ berechnet die Rotationsstruktur dieses Übergangs wie die eines $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ Übergang. Dieser Übergang besitzt ganzzahlige Rotationsquantenzahlen. Der $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ Übergang besitzt jedoch halbzahlige Rotationsquantenzahlen. Eine genaue Beschreibung der Modellierung der Rotationsstruktur in PARADE wird im nächsten Kapitel vorgenommen. Das Beispiel des CO^+ zeigt die Notwendigkeit zu überprüfen, in welchen Fällen die Modellierung in PARADE die Rotationsstruktur nicht mehr richtig wiedergeben kann. Dies geschieht in Kapitel 8. Ebenfalls in diesem Kapitel wird für den $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ Übergang eine neue Unterroutine mit dem Namen „2S2S“ vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit geschrieben wurde. Wird dieser Übergang mit der Unterroutine „2S2S“ simuliert, so stimmen die Linienpositionen wieder weitgehend überein. Das Emissionsspektrum ist Abbildung 7.10 zu entnehmen. Aus Abbildung 7.11 ist zu erkennen, dass jede der Linien, die im Emissionsspektrum zu sehen ist, eigentlich eine Doppellinie ist, die

aufgrund der Linienbreite als eine Linie dargestellt wird. Die beiden Satellitenzweige sind von der Intensität so schwach, dass sie im Maßstab des Spektrum nicht zu erkennen sind.

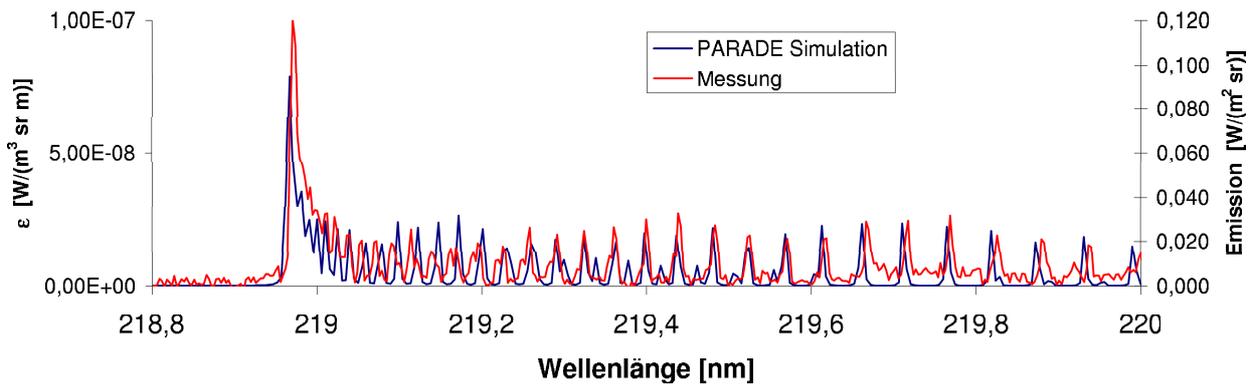


Abbildung 7.10: Vergleich zwischen gemessenem Emissionsspektrum und Rechnung mit PARADE Unteroutine „2S2S“ des 0-0er Vibrationsübergangs des CO^+ First Negative $B \rightarrow X$ Systems. Die Konstanten für die Simulation wurden aus der Messung bestimmt. Als Plasmatemperatur wurde 1200 K und als Teilchendichte wurde $1,1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ angenommen.

Diese Beispiel zeigt den Fehler, der in Kauf genommen wird, wenn die Spin-Aufspaltung bei der Berechnung von $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ Übergängen vernachlässigt wird. Allerdings zeigt dieses Beispiel auch, dass von den sechs Zweigen, die dieser Übergang besitzt in diesem Fall lediglich zwei im Emissionsspektrum zu sehen sind. Die Spin-Aufspaltung ist erst für hohe Rotationsquantenzahlen größer als die Linienbreite. Bei hohen Rotationsquantenzahlen liegen die Linien allerdings im Bereich der nächsten Vibrations-Rotationsbande und werden von diesen Linien überlagert. Eine Alternative zu der Unteroutine „ZERO“ wäre eine Unteroutine, die mit halbzahligen Rotationsquantenzahlen arbeitet, anstatt mit ganzzahligen. Die Ergebnisse wären mit denen der Unteroutine „2S2S“, die die Spin-Aufspaltung berücksichtigt für dieses Beispiel identisch. Genauere Untersuchungen zur Spin-Aufspaltung finden in Kapitel 8 statt.

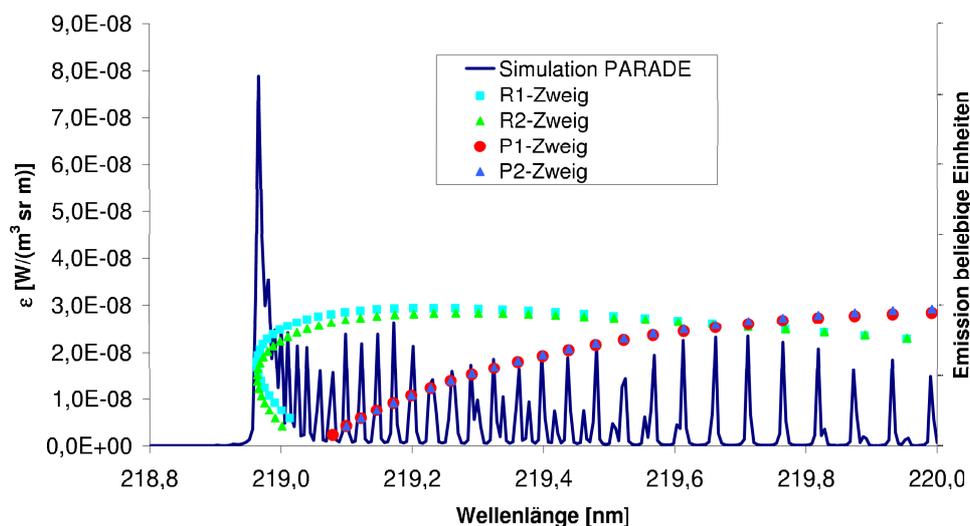


Abbildung 7.11: Emissionsspektrum des 0-0er Vibrationsübergangs des CO^+ First Negative $B \rightarrow X$ Systems, simuliert mit PARADE. Zusätzlich sind die Emissionen der Einzellinien im Diagramm eingetragen.

Der Einfluss der unterschiedlichen spektroskopischen Konstanten aus Tabelle 7.4 auf die Potentialbreite und die Linienposition wird im Folgenden untersucht. Dazu werden RKR-Potentiale, die aus den Konstanten aus Tabelle 7.4 bestimmt wurden, für das $X^2\Sigma$ und das $B^2\Sigma$ Energieniveau miteinander verglichen. Diese Potentiale sind in Abbildung 7.12 dargestellt. Unterschiede in den Potentialen sind erst ab Vibrationsquantenzahlen größer als 10 zu erkennen. Allerdings sind für die Übergangswahrscheinlichkeiten die Breiten der Potentiale entscheidend. Die Vibrationskonstanten ω_e und $\omega_e x_e$ dieser Arbeit und von Képa et al. [17] aus Tabelle 7.4 unterscheiden sich um 2%, bis 4% und beeinflussen die Breite der Potentiale. Der Unterschied in der Breite der Potentiale liegt bei 0,2%. Der Einfluss ungenauer Dunham-Koeffizienten geht linear in die Linienposition ein und ist somit größer, als der Einfluss auf die Potentialbreite.

Zur weiteren Untersuchung werden Franck-Condon Faktoren und elektronische Dipolmatrixelemente für unterschiedliche RKR-Potentiale ermittelt. Als Grundlage hierfür dienten die RKR-Potentiale, die mit den spektroskopischen Konstanten von Képa und dieser Arbeit ermittelt wurden. In Tabelle 7.5 werden Franck-Condon Faktoren aus drei unterschiedlichen Quellen miteinander verglichen. Die als $q_{\nu''\nu'}$ -Képa bezeichneten Franck-Condon Faktoren wurden mit dem Programm RKR1 aus den Konstanten von Képa ermittelt. Als $q_{\nu''\nu'}$ -BP werden die Franck-Condon Faktoren bezeichnet, die im Rahmen dieser Arbeit aus den experimentellen Daten von Willi ermittelt wurden. Die dritten Daten, die als $q_{\nu''\nu'}$ -Lit bezeichnet sind, wurden von Képa et al. [17] veröffentlicht. Die Übereinstimmung der $q_{\nu''\nu'}$ -Képa und $q_{\nu''\nu'}$ -Lit Franck-Condon Faktoren ist eine weitere Validierung der Ergebnisse des Programms LEVEL. Die Abweichungen der $q_{\nu''\nu'}$ -BP zu den $q_{\nu''\nu'}$ -Lit sind durch die anderen spektroskopischen Konstanten zu erklären.

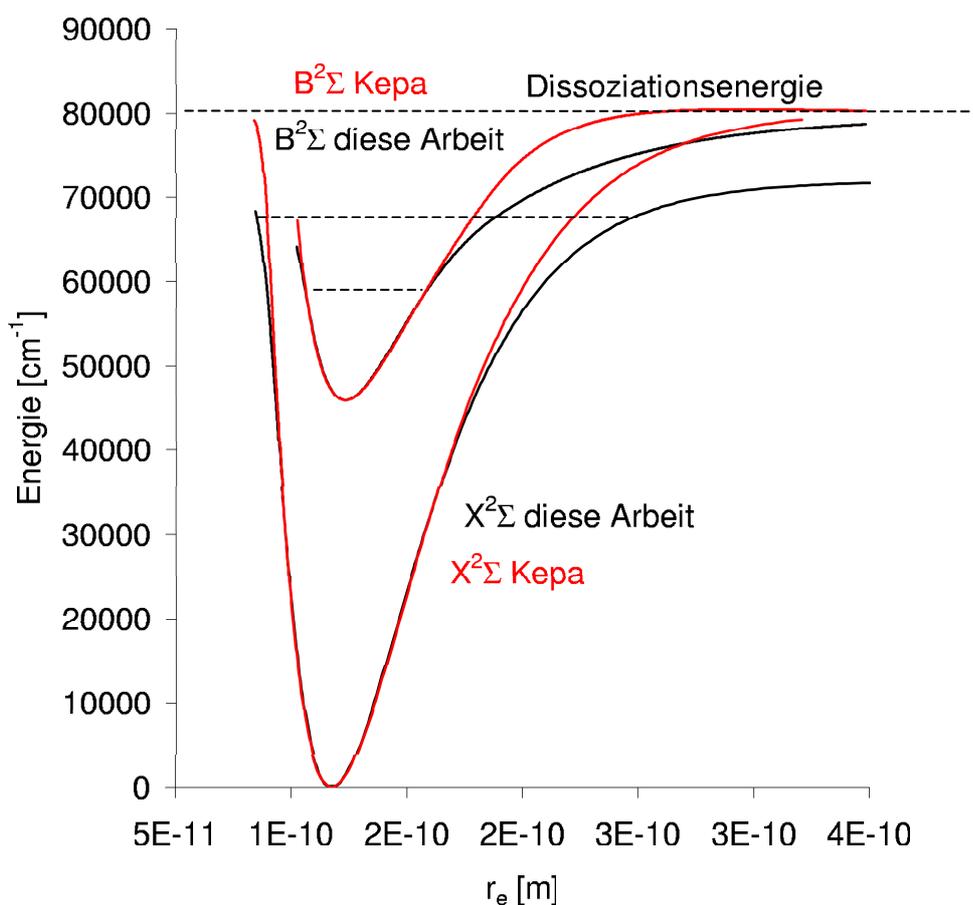


Abbildung 7.12: RKR-Potentiale des CO^+ First Negative $B \rightarrow X$ System, berechnet aus Konstanten von Keba et al. [17] und dieser Arbeit. Die $X^2\Sigma$ RKR-Potentiale wurden ab einer Energie von 67000 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert. Die $B^2\Sigma$ RKR-Potentiale wurden ab einer Energie von 58300 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert.

ν'	ν''	$q_{\nu''\nu'}\text{-BP}$	$q_{\nu''\nu'}\text{-Kepa}$	$q_{\nu''\nu'}\text{-Lit}$
0	0	$5,23 \cdot 10^{-1}$	$5,31 \cdot 10^{-1}$	$5,30 \cdot 10^{-1}$
0	1	$3,42 \cdot 10^{-1}$	$3,38 \cdot 10^{-1}$	$3,39 \cdot 10^{-1}$
0	2	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$
0	3	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$
0	4	$3,40 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$
1	0	$3,20 \cdot 10^{-1}$	$3,18 \cdot 10^{-1}$	$3,18 \cdot 10^{-1}$
1	1	$5,41 \cdot 10^{-2}$	$5,97 \cdot 10^{-2}$	$5,88 \cdot 10^{-2}$
1	2	$3,11 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-1}$	$3,15 \cdot 10^{-1}$
1	3	$2,20 \cdot 10^{-1}$	$2,16 \cdot 10^{-1}$	$2,15 \cdot 10^{-1}$
1	4	$7,48 \cdot 10^{-2}$	$7,23 \cdot 10^{-2}$	$7,32 \cdot 10^{-2}$
1	5	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$
2	0	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$
2	1	$2,66 \cdot 10^{-1}$	$2,71 \cdot 10^{-1}$	$2,69 \cdot 10^{-1}$
2	2	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$
2	3	$1,48 \cdot 10^{-1}$	$1,56 \cdot 10^{-1}$	$1,52 \cdot 10^{-1}$
2	4	$2,60 \cdot 10^{-1}$	$2,58 \cdot 10^{-1}$	$2,54 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 7.5: Vergleich von in dieser Arbeit berechneten Franck-Condon Faktoren des $\text{CO}^+ \ ^2\Sigma \rightarrow \ ^2\Sigma$ Übergangs, mit Werten von Kepa et al. [17], für ausgewählte Vibrationsübergänge

7.3 Strahlung von Kohlenmonoxid

Zur Berechnung der Strahlung von Kohlenmonoxid wurde die bereits mehrfach in Kapitel 6 beschriebene Vorgehensweise angewandt. Lino Da Silva berechnete eine große Anzahl von CO Bändern [11]. Wie im oberen Abschnitt erwähnt, schrieb Lino Da Silva ein Programm, das er am CN-Violet System validierte. Für diesen Vergleich verwendete er Ergebnisse von Knowles et al. [24]. Beim Vergleich der Konstanten, die im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden mit denen von Lino Da Silva, traten für die Systeme von CO teils sehr große Unterschiede auf. Trotz reger Kontakte mit Lino Da Silva konnten die Gründe für diese Unterschiede nicht geklärt werden. Für Kohlenstoff Spezies existiert wenig brauchbare Literatur. Diese befasst sich in erster Linie mit Franck-Condon Faktoren, da diese den meisten Arbeitsgruppen ausreichen, um die Struktur eines Emissionsspektrums qualitativ wiederzugeben. Einstein-Koeffizienten findet man nur für wenige dieser strahlenden Systeme. Dipolmatrixelemente konnten trotz intensiver Literaturrecherche nur bei Lino Da Silva gefunden werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit liegen in allen Fällen näher an den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. Die Daten von Lino Da Silva konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht nachvollzogen werden. Die gute Übereinstimmung der Konstanten, die im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden, mit denen aus Vergleichsliteratur deuten darauf hin, dass die hier beschriebene Vorgehensweise besser ist. Eine abschließende Bewertung, welche Konstanten besser sind, kann allerdings nur im Vergleich mit einem Experiment geklärt werden.

7.3.1 Der CO $B \rightarrow A$ Übergang

Das CO Ångström System ist ein $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ Übergang und wird in der englisch sprachigen Literatur als CO Ångström bezeichnet. Für das $B^1\Sigma^+$ Energieniveau wurden Daten von Kupa und Rytel [25] verwendet. Für das $A^1\Pi$ Energieniveau Daten von Simmons et al. [20]. Die Abhängigkeit des elektronischen Übergangsmoments vom Internuklearen Abstand stammt von Kirby und Cooper [26]. Lino Da Silva verwendet die selben Quellen für seine Berechnungen. Die Molekülpotentiale sind in Abbildung 7.13 zu sehen. Das RKR-Potential des $B^1\Sigma$ Energieniveaus

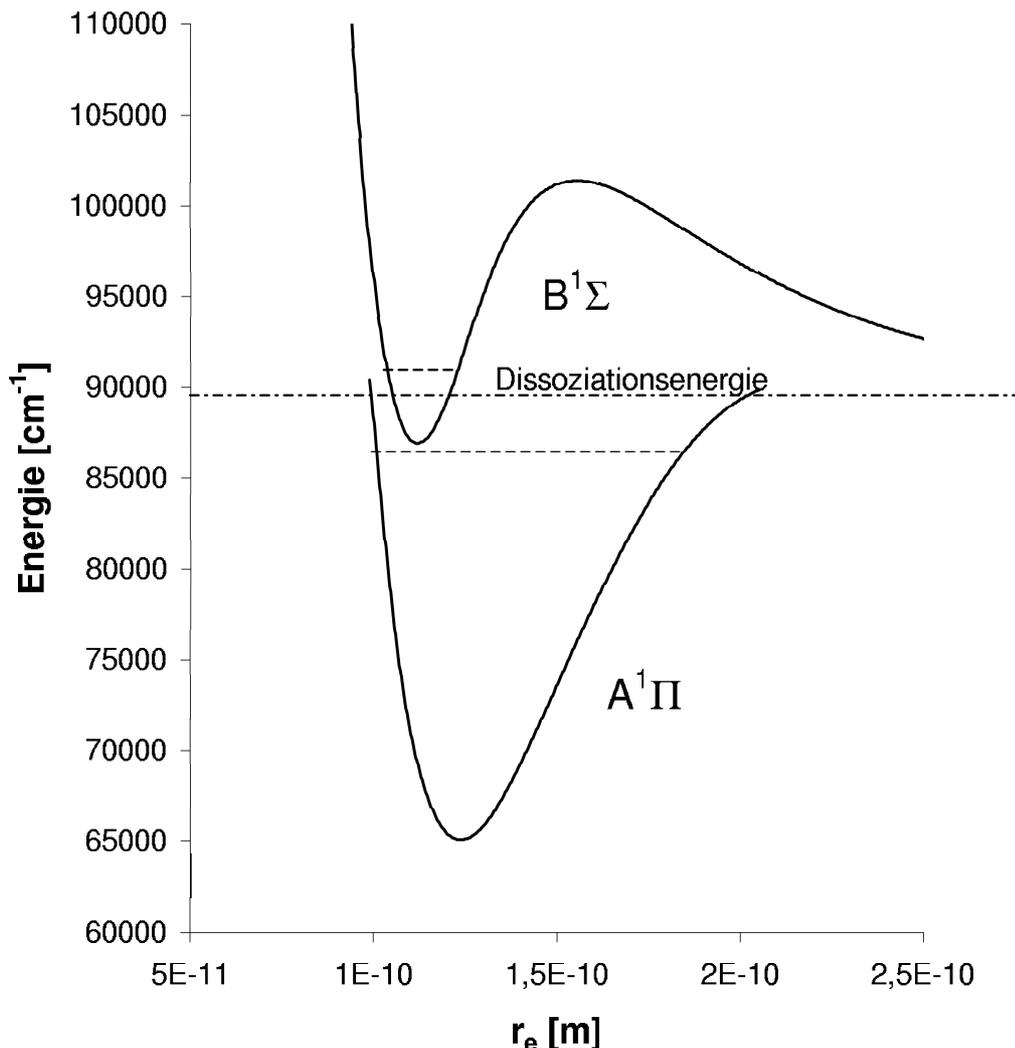


Abbildung 7.13: RKR-Potentiale des CO Ångström $B \rightarrow A$ Systems, berechnet aus Konstanten von Kupa und Rytel [25]. Das $A^1\Pi$ RKR-Potential wurde ab einer Energie von 86000 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert. Das $B^1\Sigma$ RKR-Potential wurde ab einer Energie von 90500 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert.

besitzt nach der Rechnung sechs Vibrationsenergieniveaus. In Messungen können allerdings nur drei Energieniveaus beobachtet werden. Der Grund für die zu große Anzahl von Vibrationsenergieniveaus ist der Überschwinger des RKR-Potentials oberhalb der Dissoziationsenergie, der zusätzliche Vibrationsenergieniveaus zulässt. Dieser Überschwinger im RKR-Potential ist übertrieben, folglich existieren auch nicht alle berechneten Vibrationsenergieniveaus oberhalb

der Dissoziationsenergie. Die Berechnung des Molekülpotentials geschieht wieder nach dem oben beschriebenen Schema. Das RKR-Potential wird berechnet und für die Bereiche, in denen die RKR-Methode nicht mehr gültig ist, wird durch das Programm RKR-1 eine Extrapolationsfunktion verwendet. Diese Funktion orientiert sich an der Steigung des Potentials, an dem es abgeschnitten wurde und an der Dissoziationsenergie. Das RKR-Potential wurde mit Dunham-Koeffizienten bis zur zweiten Potenz berechnet, das bedeutet, dass es irgendwo zwischen $\nu = 1$ und $\nu = 2$ seine Gültigkeit verliert. Wird das RKR-Potential im falschen Punkt abgeschnitten, so besitzt es in diesem Punkt eine physikalisch nicht sinnvolle Steigung. In diesem Fall ist der Überschwinger zu stark ausgeprägt. Hierdurch besitzt das $B^2\Sigma$ RKR-Potential sechs Vibrationsenergieniveaus. Aufgrund dieser Probleme wurden von den sechs berechneten Vibrationsübergängen des oberen Niveaus lediglich drei für die PARADE Simulation verwendet. Bei den Übergangswahrscheinlichkeiten für $\nu = 3$ sind jedoch hohe Ungenauigkeiten zu erwarten. Generell führen die Simulationen von Molekülpotentialen mit wenigen Energieniveaus immer zu großen Ungenauigkeiten. Der Grund hierfür ist, dass im Emissionsspektrum nicht genügend Bandenköpfe zu erkennen sind, um das Gleichungssystem in der Form der Gleichung 7.2 für hohe Terme zu lösen. Beim CO^+ First Negative $B \rightarrow X$ System wurde schon erwähnt, dass für die Bestimmung der Dunham-Koeffizienten in zweiter Potenz fünf unterschiedliche Vibrations-Rotationsübergänge nötig sind. Darüber hinaus weisen die Dunham-Koeffizienten eine große Streuung auf. Zum Beispiel wird für das ω_e des $B^1\Sigma$ Niveaus von Herzberg [7] ein Wert von $2082,07 \text{ cm}^{-1}$ angegeben, und Kepa und Rytel [25] gibt ein $\omega_e = 2150,41 \text{ cm}^{-1}$ an, siehe Tabelle 7.4.

Im Gegensatz zum $B^1\Sigma$ Energieniveau ist das $A^1\Pi$ Energieniveau, das schon in Kapitel 6.1 diskutiert wurde sehr genau, die Dunham-Koeffizienten stammen von Simmons et al. [20].

Kepa und Rytel [25] geben in ihrer Publikation auch Franck-Condon Faktoren an. Tabelle 7.6 stellt einige Franck-Condon Faktoren aus der Literatur denen von Lino Da Silva und den im Rahmen diese Arbeit berechneten gegenüber.

ν'	ν''	$q_{\nu''\nu'}$ Diese Arbeit	$q_{\nu''\nu'}$ Kepa (1993)	$q_{\nu''\nu'}$ Carlson (1978)	$q_{\nu''\nu'}$ Lino Da Silva (2004)	$q_{\nu''\nu'}$ GPRD-Datenbank (25.03.06)
0	0	$9,01465 \cdot 10^{-2}$	$9,388 \cdot 10^{-2}$	$8,83 \cdot 10^{-2}$	$1,077 \cdot 10^{-1}$	$9,002 \cdot 10^{-2}$
0	1	$1.83783 \cdot 10^{-1}$	$1,893 \cdot 10^{-1}$	$1,843 \cdot 10^{-1}$	$1,264 \cdot 10^{-1}$	$1,733 \cdot 10^{-1}$
1	0	$2.64035 \cdot 10^{-1}$	$2,584 \cdot 10^{-1}$	$2,464 \cdot 10^{-1}$	keine Daten	$2,054 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 7.6: Franck-Condon Faktoren für das CO -Ängström $B \rightarrow A$ System aus unterschiedlichen Quellen.

Die Daten, die in der Tabelle mit dem Datum (25.03.06) gekennzeichnet sind, beziehen sich auf Daten, die an diesem Tag auf der GPRD online Datenbank [34] angegeben waren, es sind neuere Daten von Lino Da Silva. Generell liegen die Franck-Condon Faktoren dieser Arbeit näher an der Literatur von Kepa und Carlson, als an denen von Lino Da Silva. Lediglich der Franck-Condon Faktor des 0-0er Vibrationsübergangs der am 25.03.06 auf der GPRD Datenbank veröffentlicht wurde liegt näher an dem Wert von Carlson.

Vergleicht man die Einstein-Koeffizienten von Lino Da Silva mit denen, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden, so sind hier ebenfalls große Unterschiede vorhanden. Die Einstein-Koeffizienten sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Andere Referenzen als Lino Da Silva konnten

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$ Diese Arbeit	$A_{\nu''\nu'}$ Lino Da Silva (2004)	$A_{\nu''\nu'}$ GPRD-Datenbank (25.03.06)
0	0	$8.09573 \cdot 10^5$	$2,376 \cdot 10^8$	$1,17 \cdot 10^6$
0	1	$1.52376 \cdot 10^6$	$2,776 \cdot 10^8$	$2,23 \cdot 10^6$
1	0	$2.58713 \cdot 10^6$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$9,66 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7.7: Einstein-Koeffizienten für das CO-Ångström $B \rightarrow A$ System aus unterschiedlichen Quellen.

nicht gefunden werden. Die Daten, die Lino Da Silva in seiner Dissertation angegeben hat, sind vermutlich um mehrere Grössenordnungen falsch, die korrigierten Daten liegen näher an den in dieser Arbeit berechneten.

Die Emission einer Vibrationsbande ist proportional zu dem Produkt aus Franck-Condon Faktor und Einstein-Koeffizienten. Dieses Produkt ist für die Konstanten, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden, sowohl für den 0-0er, als auch für den 1-0er Übergang in der gleichen Größenordnung. Bei den Konstanten von Lino Da Silva aus dem Jahr 2004 unterscheidet sich das Produkt für diese beiden Vibrationsübergänge um mehrere Größenordnungen. Dies legt nahe, dass auch hier ein Fehler in den Konstanten von Lino Da Silva vorliegt.

Das Gesamte Emissionsspektrum des CO-Ångström Systems, das mit Konstanten aus dieser Arbeit berechnet wurde, ist in Abbildung 7.14 zu sehen.

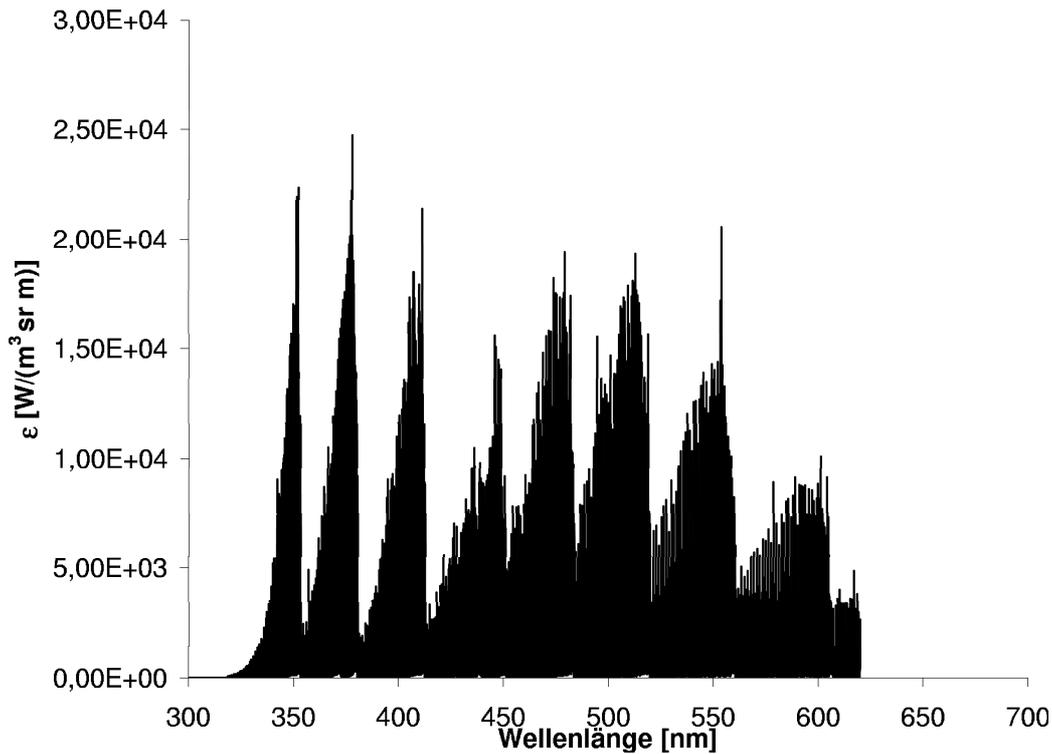


Abbildung 7.14: Übersichtsspektrum des CO Ångström $B \rightarrow A$ Systems. Für die Simulation wurde eine Plasmatemperatur von 4000 K und eine Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ angenommen.

7.3.2 Der CO $b \rightarrow a$ Übergang

Das CO 3^{rd} Positive System ist ein $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$ Übergang, wird in der englisch sprachigen Literatur auch als CO 3^{rd} Positive bezeichnet und strahlt in einem Wellenlängenbereich von 1990 Å bis 3990 Å. Die Dunham-Koeffizienten wurden von Herzberg [7] übernommen. Gerechnet wurden die RKR-Potentiale mit Dunham-Koeffizienten in zweiter Potenz. Das $b^3\Sigma$ Molekülpotential besitzt wie das $B^1\Sigma$ des CO $B \rightarrow A$ Übergangs nur wenige Vibrationsenergieniveaus und weist einen starken Überschwinger auf. Aus den gleichen Gründen, wie schon beim CO Ångström System dürfte dieser Überschwinger zu stark sein. Verwendet werden deshalb nur Konstanten bis zum Vibrationsübergang $\nu' = 2$, obwohl Konstanten bis $\nu = 4$ berechnet wurden. Die Potentiale sind Abbildung 7.15 zu entnehmen. Für die Abhängigkeit des elektronischen Dipolmomentes von dem internuklearen Abstand wurden Werte von Carlson et al. [27] verwendet. Das mit PARADE berechnete Emissionsspektrum ist in Abbildung 7.16 zu sehen.

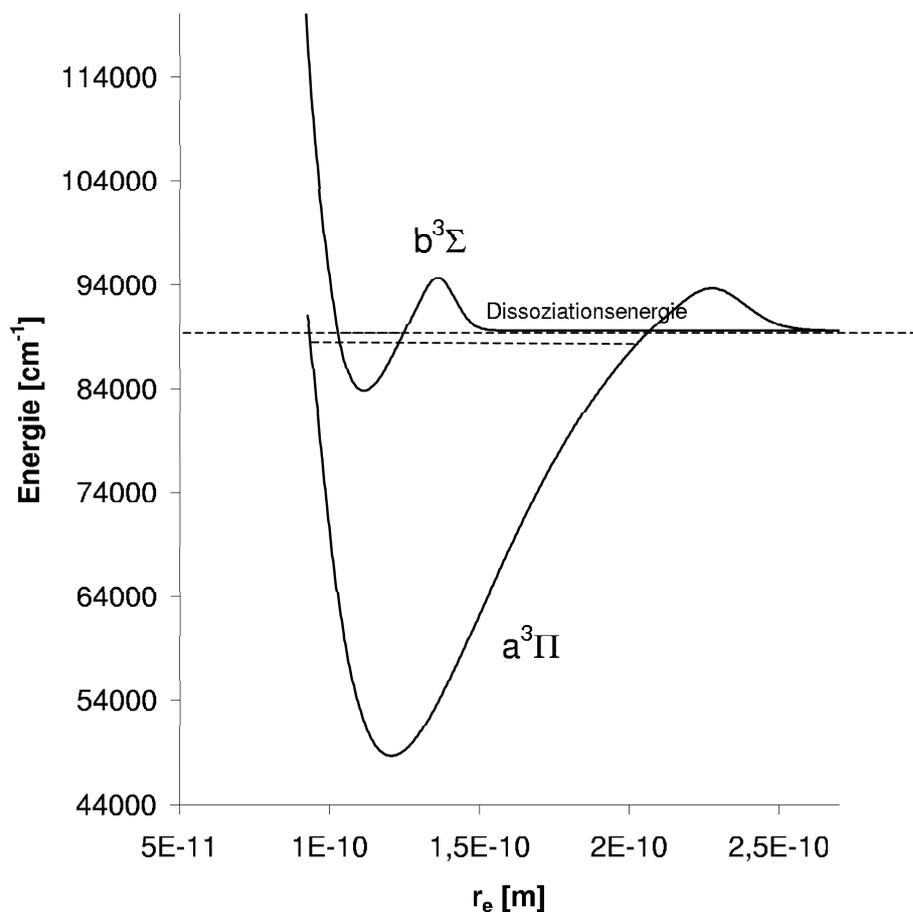


Abbildung 7.15: RKR-Potentiale des CO 3rd Positive $b \rightarrow a$ Systems, berechnet mit Konstanten von Herzberg [7]. Das $a^3\Pi$ RKR-Potential wurde ab einer Potentialenergie von 88000 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert. Das $b^3\Sigma$ RKR-Potential dieser Arbeit wurde ab einer Potentialenergie von 89000 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert.

In Tabelle 7.8 werden Einstein-Koeffizienten und Franck-Condon Faktoren für drei ausgesuchte Vibrationsübergänge mit denen von Lino Da Silva verglichen. Es sind wieder deutliche Unterschiede zwischen den Daten dieser Arbeit und den Daten von Lino Da Silva zu erkennen. Literatur über diesen Übergang wurde nicht gefunden, so dass keine Aussage über die Genauigkeit der berechneten Konstanten angestellt werden kann.

ν'	ν''	Diese Arbeit		Lino Da Silva	
		$A_{\nu'\nu''}$ [1/s]	$q_{\nu''\nu'}$	$A_{\nu'\nu''}$ [1/s]	$q_{\nu''\nu'}$
0	0	$1,62718 \cdot 10^6$	$1,96851 \cdot 10^{-1}$	$2,625 \cdot 10^6$	$1,599 \cdot 10^{-1}$
0	1	$2,50040 \cdot 10^6$	$2,80531 \cdot 10^{-1}$	$4,021 \cdot 10^6$	$2,271 \cdot 10^{-1}$
1	1	$2,82921 \cdot 10^6$	$3,99061 \cdot 10^{-1}$	$9,02 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7.8: Einstein-Koeffizienten des CO 3rd Positive $b \rightarrow a$ Systems die im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden, im Vergleich mit Simulationen von Lino Da Silva.

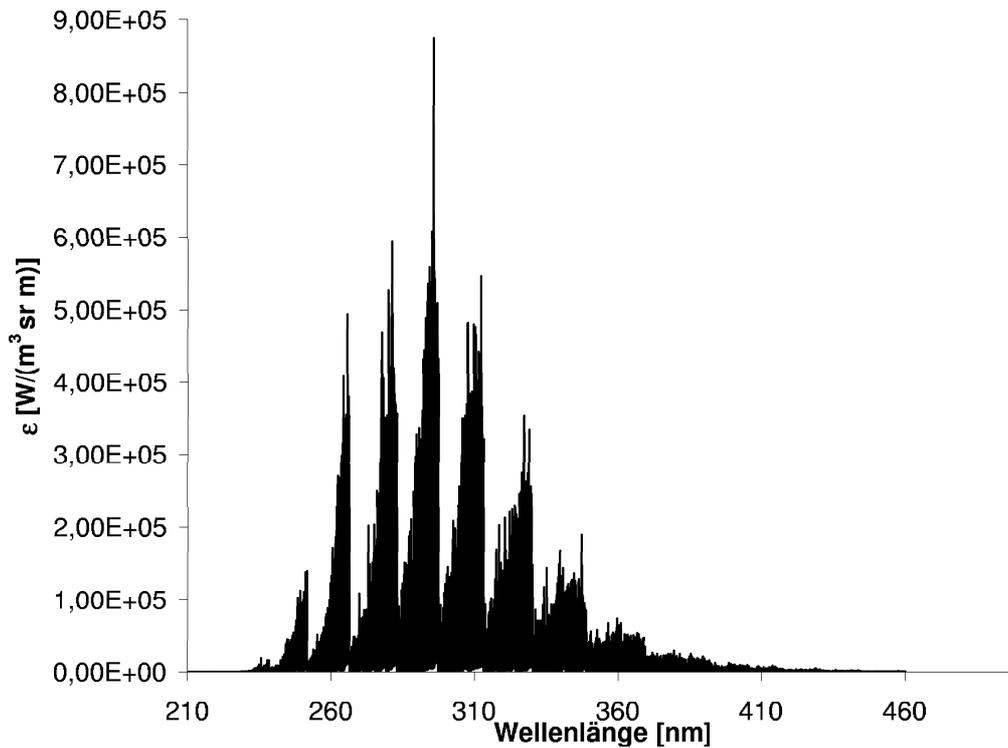


Abbildung 7.16: Übersichtsspektrum des CO 3rd Positive $b \rightarrow a$ Systems. Simuliert für eine Temperatur von 4000 K und eine Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

7.3.3 Der CO $A \rightarrow X$ Übergang

Das CO 4th Positive System ist ein $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ Übergang und wird in der englisch sprachigen Literatur als CO 4th Positive bezeichnet. Die Hauptstrahlung entsteht im Wellenlängenbereich von 1300 Å bis 2100 Å. Die Dunham-Koeffizienten wurden von George et al. [19] und Simmons et al. [20] übernommen. George und Simmons geben Dunham-Koeffizienten bis zur siebten, beziehungsweise achten Potenz an. Die hier berechneten Potentiale dürften die genauesten sein, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden.

Zur Validierung wurden zum einen Daten von Lino Da Silva und zum anderen eine Messung von Mumma und Stone [18] aus dem Jahr 1970 verwendet. Sowohl bei dieser Arbeit, als auch bei der Arbeit von Lino Da Silva wurde für die Abhängigkeit des elektronischen Dipolmomentes vom internuklearen Abstand auf die Beziehung von DeLeon [21]

$$R_e(r) = 14,39(1 - 1,177 \cdot r + 0,35 \cdot r^2)3,03356 \cdot 10^{-40} \quad (7.3)$$

aus dem Jahr 1989 zurückgegriffen. Diese gilt in einem Bereich von 0,1 nm bis 0,18 nm. Muma gibt mit

$$R_e(r) = 2,7(1,0 - 0,68 \cdot r)3,03356 \cdot 10^{-40} \quad (7.4)$$

eine Beziehung an, die lediglich im Bereich von 0,11 nm bis 0,14 nm gilt. In Abbildung 7.18 sind beide Beziehungen gegenübergestellt. Die Gleichung von Muma ist zwar in einem kleineren

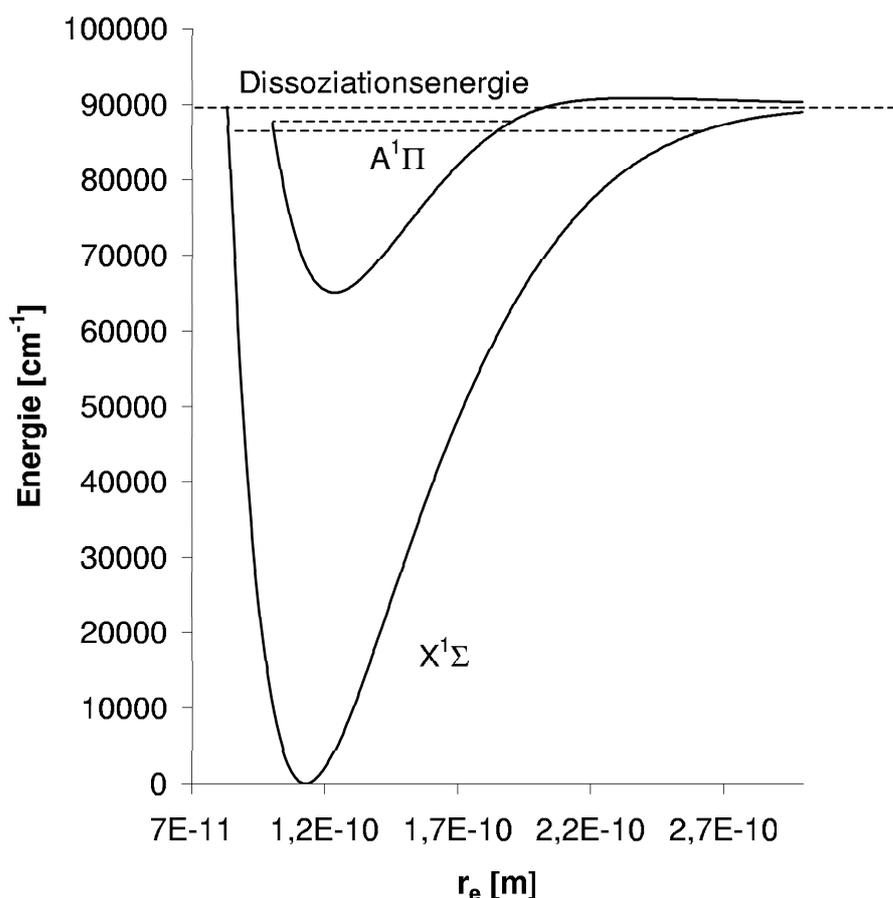


Abbildung 7.17: RKR-Potentiale des CO 4th Positive A \rightarrow X Systems, berechnet mit Konstanten von George et al. [19] und Simmons et al. [20] Das X¹ Σ RKR-Potential wurde ab einer Energie von 87000 cm⁻¹ abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert. Das A¹ Π RKR-Potential wurde ab einer Energie von 88400 cm⁻² abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert.

Bereich gültig, nähert die Kurve von DeLeon aber sehr gut an. Bei einem Vergleich der Ergebnisse von Muma, mit denen von Lino Da Silva und dieser Arbeit sind also ähnliche Ergebnisse zu erwarten.

Tabelle 7.9 stellt für einige Vibrationsübergänge Franck-Condon Faktoren, Einstein-Koeffizienten und Dipolmatrixelemente aus dieser Arbeit, der Dissertation von Lino Da Silva und der Veröffentlichung von Muma gegenüber. Muma gibt in seiner Veröffentlichung auch Einstein-Koeffizienten, Franck-Condon Faktoren hat er leider nicht veröffentlicht. Die Einstein-Koeffizienten dieser Arbeit stimmen für den 0-0er Vibrationsübergang bis auf wenige Prozent mit denen von Muma überein. Für größer werdende Vibrationsquantenzahlen wird der Unterschied ebenfalls größer, ist aber immer deutlich kleiner als zu den Werten von Lino Da Silva. Im Vergleich zu den Einstein-Koeffizienten von Lino Da Silva sind die Konstanten dieser Arbeit meist um ungefähr 25% größer. Allerdings existiert auch der umgekehrte Fall, wie beispielsweise den 1-2er Vibrationsübergang. Hierbei sind die Werte von Lino Da Silva um 8% größer als die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Werte.

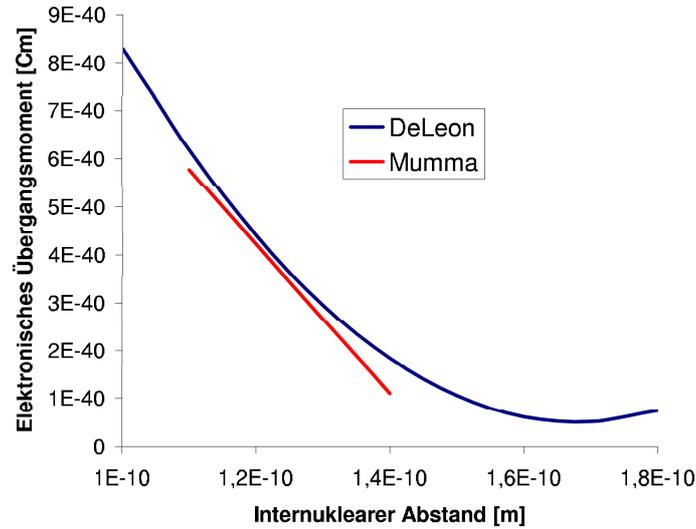


Abbildung 7.18: Abhängigkeiten des elektronischen Übergangsmomentes vom internuklearen Abstand, die zur Simulation der Dipolmatrixelemente für das 4^{th} Positive $A \rightarrow X$ System verwendet wurden. Verwendet wurde Beziehungen von Mumma und Stone [18] und von DeLeon [21]

Für die Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente ist das gleiche zu beobachten. Bei einer Mehrzahl von Vibrationsübergängen sind die Werte dieser Arbeit um ungefähr 25% größer. Und für eine Minderheit sind die Werte von Lino Da Silva um ungefähr 8% größer. Wie beim Ångström System konnte trotz eines intensiven Kontakts mit Lino Da Silva und identischer Eingangsgrößen der Grund für die Unterschiede nicht geklärt werden.

$v'-v''$	$A_{v'v''}$ [1/s] Diese Arbeit	$A_{v'v''}$ [1/s] Muma	$A_{v'v''}$ [1/s] Da Silva	$\frac{ D_{mk}^{\epsilon l}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$ Diese Arbeit	$\frac{ D_{mk}^{\epsilon l}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$ Da Silva	$q_{v''\nu'}$ Diese Arbeit	$q_{v''\nu'}$ Da Silva
0-0	$1,99 \cdot 10^7$	$1,87 \cdot 10^7$	$1,55 \cdot 10^7$	$7,24 \cdot 10^{-2}$	$5,80 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$9,10 \cdot 10^{-2}$
0-1	$3,30 \cdot 10^7$	$3,41 \cdot 10^7$	$2,57 \cdot 10^7$	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$1,04 \cdot 10^{-1}$	$2,65 \cdot 10^{-1}$	$2,10 \cdot 10^{-1}$
0-2	$2,58 \cdot 10^7$	$2,92 \cdot 10^7$	$1,99 \cdot 10^7$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$9,00 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-1}$	$2,30 \cdot 10^{-1}$
0-3	$1,22 \cdot 10^7$	$1,56 \cdot 10^7$	$9,59 \cdot 10^6$	$6,11 \cdot 10^{-2}$	$4,80 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-1}$
0-4	$3,78 \cdot 10^6$	$5,81 \cdot 10^6$	$3,20 \cdot 10^6$	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$9,17 \cdot 10^{-2}$	$7,50 \cdot 10^{-2}$
1-0	$4,70 \cdot 10^7$	$4,21 \cdot 10^7$	$3,67 \cdot 10^7$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$2,22 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$
1-1	$2,36 \cdot 10^7$	$2,34 \cdot 10^7$	$1,84 \cdot 10^7$	$8,86 \cdot 10^{-2}$	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-1}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$
1-2	$1,64 \cdot 10^5$	$2,90 \cdot 10^5$	$1,78 \cdot 10^5$	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$7,40 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
1-3	$7,49 \cdot 10^6$	$7,60 \cdot 10^6$	$5,16 \cdot 10^6$	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$9,31 \cdot 10^{-2}$	$6,40 \cdot 10^{-2}$
1-4	$1,19 \cdot 10^7$	$1,44 \cdot 10^7$	$8,75 \cdot 10^6$	$6,18 \cdot 10^{-2}$	$4,60 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$
1-5	$6,75 \cdot 10^6$	$1,04 \cdot 10^7$	$5,67 \cdot 10^6$	$3,94 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$1,87 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 7.9: Vergleich der berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten des 4^{th} Positive $A \rightarrow X$ Systems mit Daten von Lino Da Silva [11] und Muma und Stone [18]. Die Dipolmatrixelemente sind in $[(ea_0)^2]$ angegeben, um eine Vergleichbarkeit mit den Daten im Anhang zu gewährleisten.

Für das 4th Positive $A \rightarrow X$ System von CO existiert eine PARADE Eingabedatei, die von Lino Da Silva erstellt wurde. Somit können die Unterschiede im Emissionsspektrum ermittelt werden. Dieser Unterschied ist in Abbildung 7.19 dargestellt. Die qualitative Struktur des Spektrums ist in beiden Fällen gleich. Lediglich in der Quantität sind Unterschiede zu erkennen, was die unterschiedlichen Franck-Condon Faktoren und die unterschiedlichen Einstein-Koeffizienten erwarten lassen. Die berechnete Gesamtemission bei Verwendung von Konstanten dieser Arbeit ist um 15% größer, als bei Verwendung von Konstanten von Lino Da Silva.

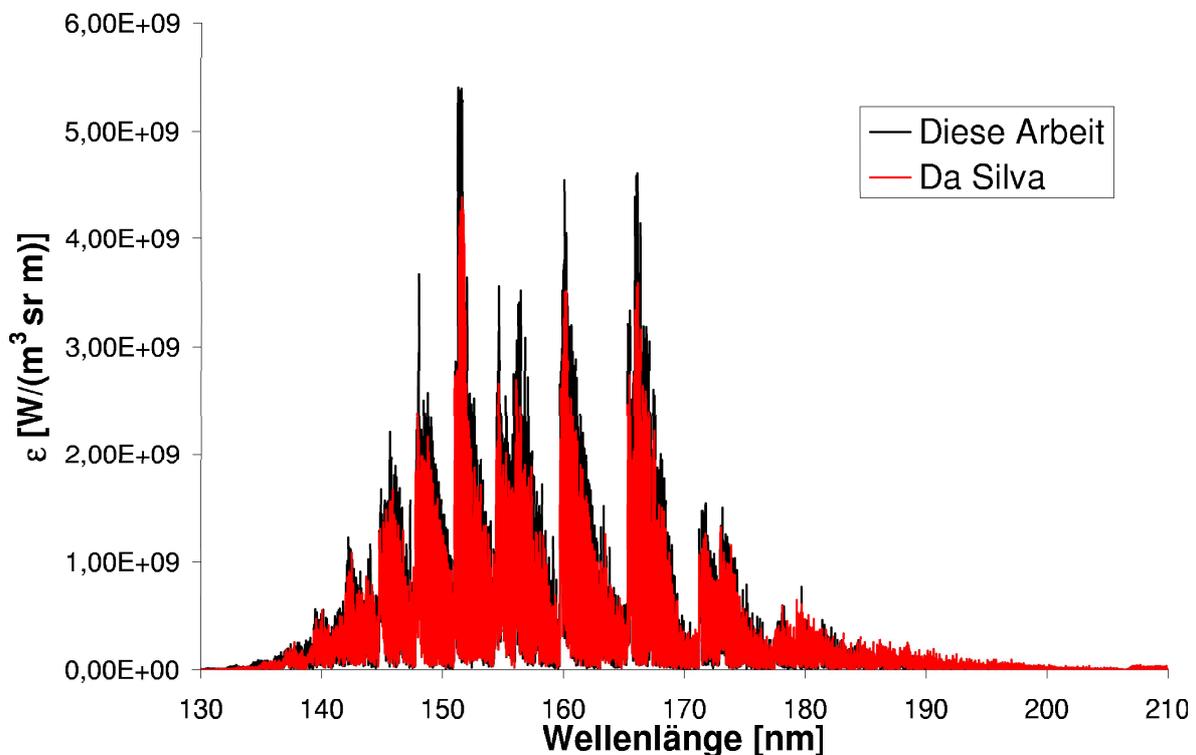


Abbildung 7.19: Vergleich berechneter Emissionsspektren des 4th Positive $A \rightarrow X$ Systems von CO unter Verwendung von Daten von Lino Da Silva und dieser Arbeit. Simuliert wurde für eine Temperatur von 4000 K und einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

7.4 Strahlung von Dikohlenstoff

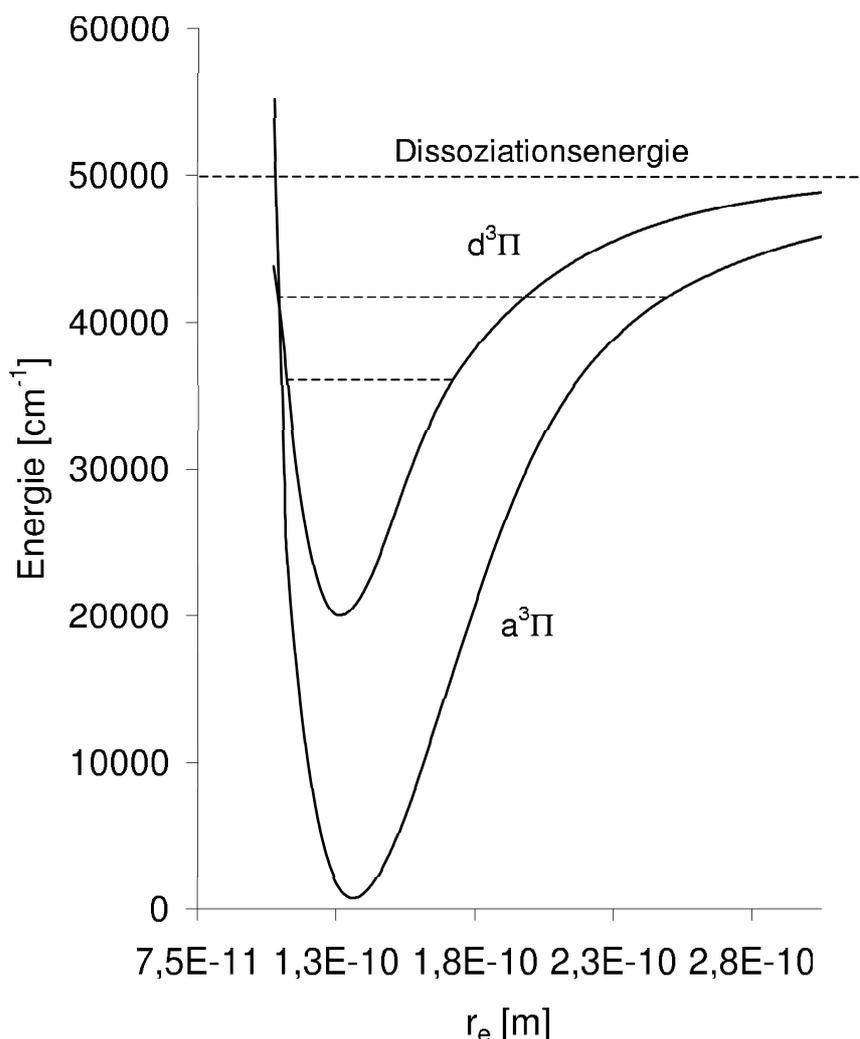


Abbildung 7.20: Mit dem Programm RKR1 berechnete RKR-Potentiale für das C_2 Swan System. Das $a^3\Pi$ RKR-Potential wurde ab einer Energie von 41800 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert. Das $d^3\Pi$ RKR-Potential wurde ab einer Energie von 36300 cm^{-1} abgeschnitten und bis zur Dissoziationsenergie interpoliert.

Für das $d \rightarrow a$ Swan System von C_2 wurde Literatur von Mentall und Nichols [13] aus dem Jahr 1965 und eine Doktorarbeit von Pascal Boubert [28] zum Vergleich herangezogen. Mentall und Nichols verwendet eine andere Abhängigkeit des Dipolmatrixelementes vom internuklearen Abstand als diese Arbeit. Lino Da Silva verwendet die gleiche Abhängigkeit wie diese Arbeit. Bei einem Vergleich der Franck-Condon Faktoren dieser Arbeit mit denen von Lino Da Silva ist eine hohe Übereinstimmung der Franck-Condon Faktoren zu erkennen, wie in Tabelle 7.10 zu erkennen ist.

In der Dissertation von Pascal Boubert [28] wurden Einstein-Koeffizienten experimentell bestimmt, Franck-Condon Faktoren wurden hier allerdings nicht angegeben. Die Einstein-Koeffizienten dieser Arbeit liegen deutlich näher an denen von Boubert als an denen von Lino Da Silva. In Tabelle 7.11 sind die Einstein-Koeffizienten für ausgewählte Übergänge angegeben.

Band	$q_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$
	Diese Arbeit	Nichols	Lino Da Silva
0-0	$7,10 \cdot 10^{-1}$	$7,31 \cdot 10^{-1}$	$7,02 \cdot 10^{-1}$
0-1	$2,27 \cdot 10^{-1}$	$2,11 \cdot 10^{-1}$	$2,24 \cdot 10^{-1}$
1-0	$2,61 \cdot 10^{-1}$	$2,37 \cdot 10^{-1}$	$2,58 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 7.10: *Franck-Condon Faktoren des $C_2 d \rightarrow a$ Swan Systems berechnet von Mentall und Nichols [13], verglichen mit unterschiedlichen Quellen.*

ν'	ν''	$A_{\nu'\nu''}$	$A_{\nu'\nu''}$	$A_{\nu'\nu''}$
		Diese Arbeit	Boubert	Lino Da Silva
0	0	$5,86 \cdot 10^6$	$6,27 \cdot 10^6$	$4,28 \cdot 10^6$
0	1	$1,77 \cdot 10^6$	$1,47 \cdot 10^6$	$6,01 \cdot 10^5$
1	0	$2,18 \cdot 10^6$	$2,76 \cdot 10^6$	$3,28 \cdot 10^6$
1	1	$2,61 \cdot 10^6$	$2,91 \cdot 10^6$	$2,23 \cdot 10^6$
1	2	$2,19 \cdot 10^6$	$1,97 \cdot 10^6$	$8,04 \cdot 10^5$
2	1	$3,05 \cdot 10^6$	$4,21 \cdot 10^6$	$5,12 \cdot 10^6$
2	2	$1,01 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^6$	$1,06 \cdot 10^6$
2	3	$2,05 \cdot 10^6$	$1,86 \cdot 10^6$	$8,18 \cdot 10^5$
3	2	$3,30 \cdot 10^6$	$4,74 \cdot 10^6$	$6,16 \cdot 10^6$
3	3	$2,69 \cdot 10^5$	$2,04 \cdot 10^5$	$4,14 \cdot 10^5$
3	4	$1,67 \cdot 10^6$	$1,45 \cdot 10^6$	$7,16 \cdot 10^5$

Tabelle 7.11: *Einstein-Koeffizienten des $C_2 d \rightarrow a$ Swan Systems simuliert mit Konstanten von Mentall und Nichols [13] verglichen mit unterschiedlichen Quellen.*

Abbildung 7.21 zeigt ein Übersichtsspektrum, das mit den im Rahmen dieser Arbeit berechneten Konstanten mit PARADE berechnet wurde.

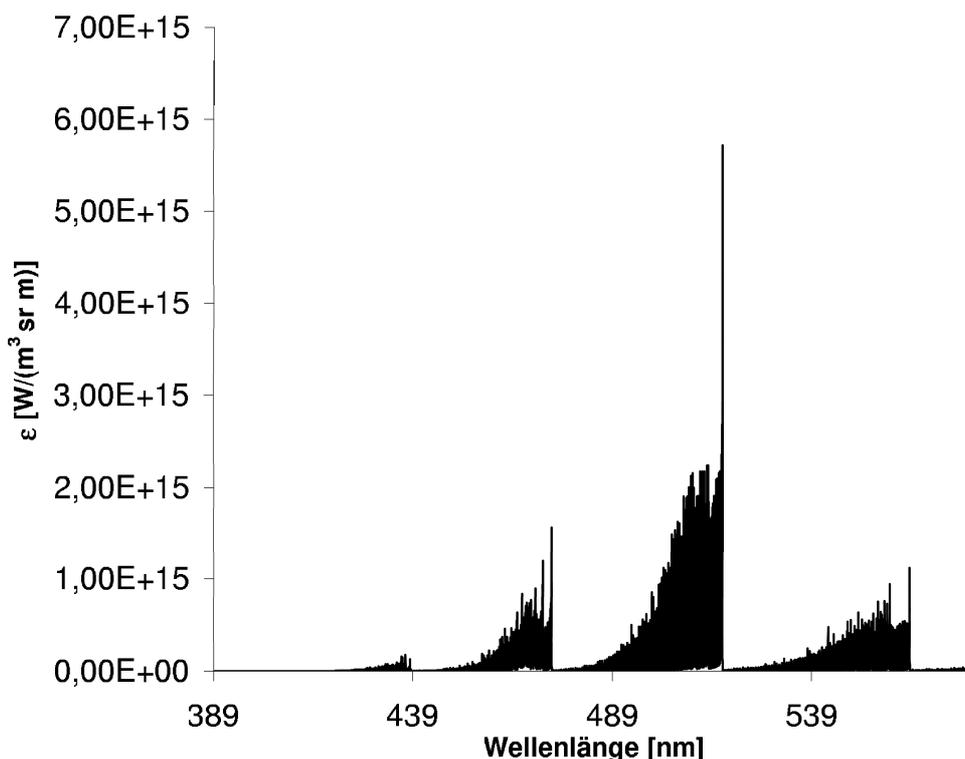


Abbildung 7.21: Emissionsspektrum des C_2 Swan $d \rightarrow a$ Systems bei einer Plasmatemperatur von 4000 K und einer Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22}\text{ m}^{-3}$

7.5 Strahlung von Kohlenwasserstoff

Kohlenwasserstoff besitzt zwei stark strahlende Systeme. Das CH 3900 \AA System ist ein $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ Übergang und das 4300 \AA System ist ein $^2\Delta \rightarrow ^2\Pi$ Übergang. Der $B^2\Sigma$ Zustand besitzt lediglich zwei Vibrationsenergieniveaus. Bei den strahlenden Systemen CO Angström und CO 3^{rd} Positive zeigte sich wie ungenau die Simulation von RKR-Potentialen mit wenigen Energieniveaus sein kann. Kritisch bei der Berechnung von RKR-Potentialen ist es genau die Bereiche im Potential zu finden, die durch die der Berechnung zu Grunde liegenden spektroskopischen Konstanten nicht mehr definiert sind. Bei dem CH System ist dieses Problem von zentraler Bedeutung, da es im oberen Energieniveau lediglich zwei Vibrationsenergieniveaus besitzt. Bei nur zwei Energieniveaus ist nicht abzuschätzen, ob Fehler sich nur auf das Niveau mit $\nu' = 1$ oder auch das Niveau $\nu' = 0$ auswirken. Hier sind große Fehler zu erwarten. Die Berechnung des Molekülpotentials des $B^2\Sigma$ Niveaus beschäftigt viele Arbeitsgruppen und es ist viel Literatur vorhanden. Die Literaturangaben zeigen leicht unterschiedliche Potentiale, die alle die Dissoziationsenergie um 100 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} unterschiedlich wiedergeben. Van Dishoeck [29] beschäftigte sich sehr intensiv mit diesem Problem und berechnete RKR-Potentiale für beide strahlende Systeme. Deshalb wurde entschieden, die von ihm berechneten RKR-Potentiale zu verwenden. Die Potentiale sind in Abbildung 7.22 dargestellt.

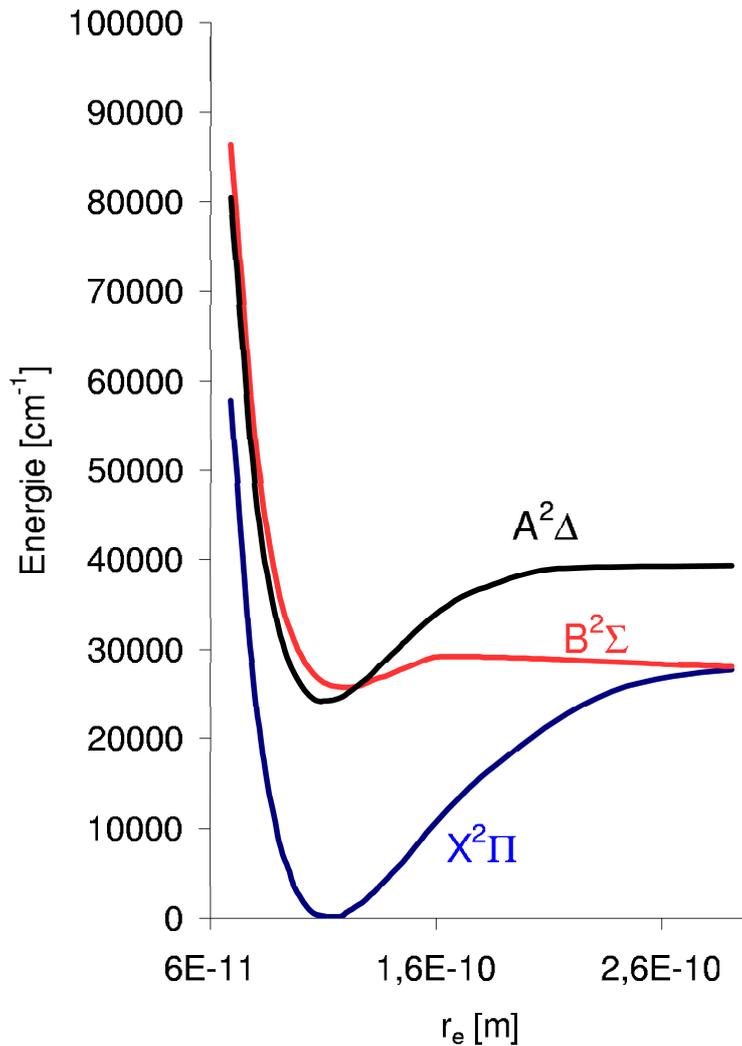


Abbildung 7.22: RKR-Potentiale des CH 3900 Å $B \rightarrow X$ und des 4300 Å $A \rightarrow X$ Systems, entnommen aus Van Dishoeck [29].

7.5.1 CH 3900 Å System

Der 3900 Å Übergang ist ein $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ Übergang. Das $B^2\Sigma$ Energieniveau besitzt, zwei Vibrationsenergieniveaus, siehe Abbildung 7.22. Van Dishoeck gibt auch tabellarisch eine Abhängigkeit des elektronischen Übergangsmomentes an. Mittels der Methode des kleinsten Fehlerquadrats konnte durch einen Polynomansatz die Beziehung

$$R_e = (1,4416r^3 + 0,3288r^2 - 1,3752r + 0,4261)3,03356 \cdot 10^{-40} \quad (7.5)$$

gefunden werden. In Abbildung 7.23 ist ein Übersichtsemissionsspektrum dargestellt. Vergleichsdaten mit anderer Literatur konnten nicht gefunden werden.

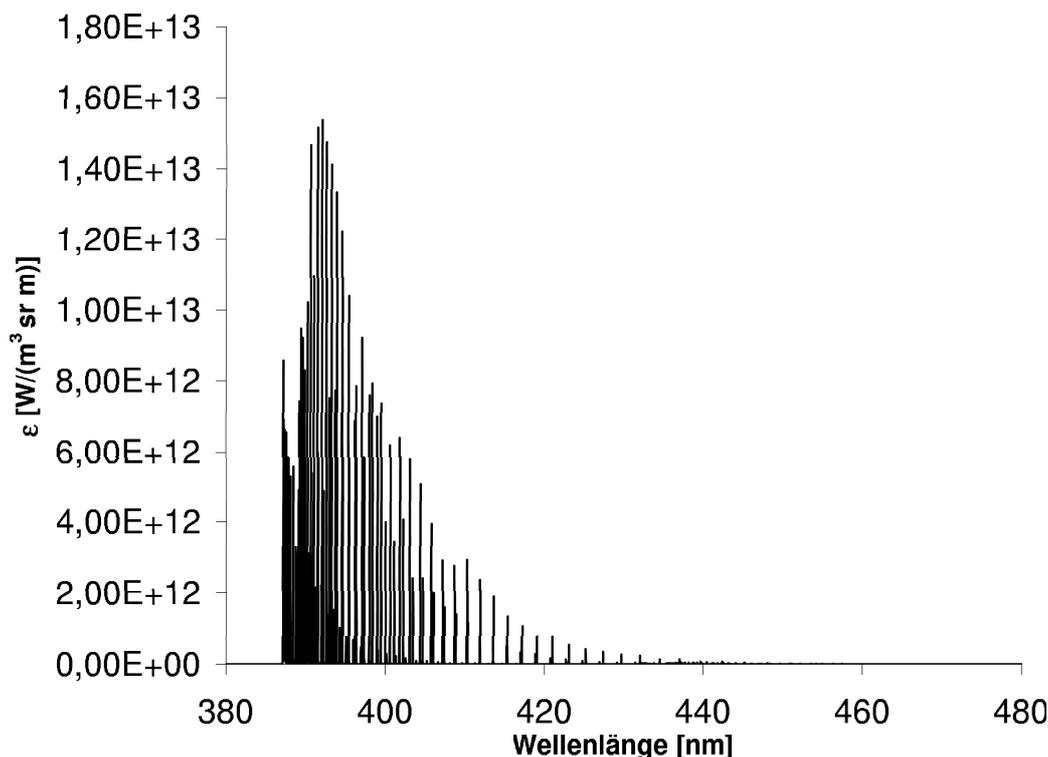


Abbildung 7.23: Emissionsspektrum des CH 3900 Å $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ Übergangs für eine Plasmatemperatur von 4000 K und eine Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

7.5.2 CH 4300 Å System

Das CH 4300 Å System ist ein $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ Übergang. Sowohl die RKR-Potentiale als auch die Abhängigkeit des elektronischen Übergangsmomentes vom internuklearen Abstand stammen wie schon beim CH 3900 Å System von Van Dishoeck [29] und sind tabellarisch angegeben. Mittels der Methode des kleinsten Fehlerquadrats konnte durch einen Polynomansatz die Beziehung

$$R_e = (0,7861r^3 + 1,2649r^2 - 1,6003r^1 + 0,3934)3,03356 \cdot 10^{-40} \quad (7.6)$$

gefunden werden. Nach Herzberg verhalten sich $^2\Delta \rightarrow ^2\Pi$ Übergänge den $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ Übergängen sehr ähnlich. Allerdings sind die Q -Zweige besonders stark ausgeprägt. Das Übersichtsemissionsspektrum, das in Abbildung 7.24 dargestellt ist, wurde mit der Unterroutine ONE berechnet, es wurde also wie ein $^1\Pi \rightarrow ^1\Pi$ Übergang behandelt. Hönl-London Faktoren für einen $^2\Delta \rightarrow ^2\Pi$ Übergang konnten nicht gefunden werden. Damit kann keine Aussage darüber gemacht werden, wie groß der Fehler durch diese Vereinfachung ist. Vergleichsdaten mit anderer Literatur konnten ebenfalls nicht gefunden werden.

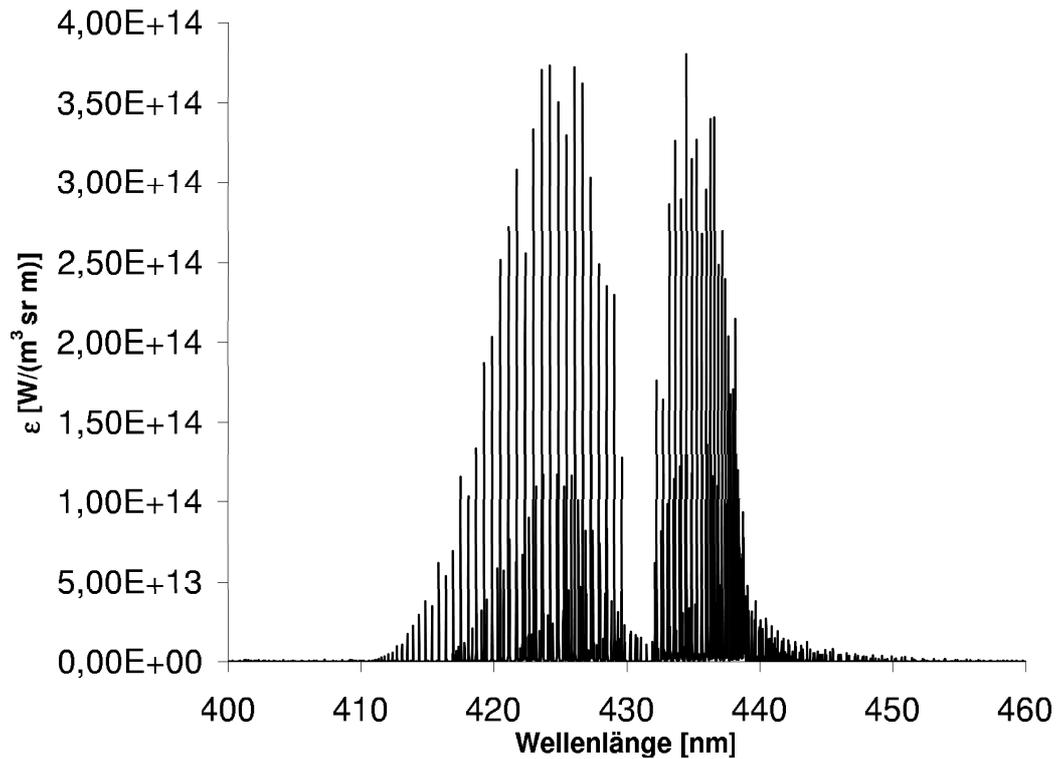


Abbildung 7.24: Emissionsspektrum des CH 4300 \AA ${}^2\Delta \rightarrow {}^2\Pi$ Übergangs für eine Plasmatemperatur von 4000 K und eine Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

Übersicht über die Moleküle, um die PARADE erweitert wurde

Tabelle 7.12 ist zu entnehmen, um welche Moleküle und welche strahlenden Systeme die Datenbank von PARADE im Rahmen dieser Arbeit erweitert wurde. Die berechneten Franck-Condon

Molecule	Band	Transition
N_2^+	1 st Negative	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$
CN	Violet	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$
C_2	Swan	$a^3\Pi \rightarrow d^3\Pi$
CO	4 th Positive	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$
	3 rd Positive	$a^3\Pi \rightarrow b^3\Pi$
	Angström	$B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$
CO^+	1 st Negative	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$
CH	3900 \AA	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$
	4300 \AA	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$

Tabelle 7.12: Strahlungsübergänge, um die PARADE im Rahmen dieser Arbeit erweitert wurde.

Faktoren, Dipolmatrixelemente und Einstein-Koeffizienten sind dem Anhang zu entnehmen. Eine Aussage über die Fehler in den berechneten Konstanten wurde bewusst vermieden. Zur Validierung wurde eine umfangreiche Literaturrecherche vorgenommen. Für die meisten strahlenden Systeme konnte eine hohe Übereinstimmung mit den Ergebnissen von anderen Arbeitsgruppen gefunden werden. Für die strahlenden Systeme CN-Violet und N_2^+ 1st Negative waren

die Unterschiede zur Vergleichsliteratur am geringsten. Hier wurden Konstanten von Lino Da Silva und Christoph Laux als Vergleich herangezogen. Diese strahlenden Systeme wurden von Christoph Laux an einem Gleichgewichts Experiment validiert. Das 1st Negative System von CO⁺ wurde mit Messungen von Willi verglichen. Die Messung konnte nur unbefriedigend durch die Simulation wiedergegeben werden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit aus dem Experiment neue Dunham-Koeffizienten bestimmt, um die Simulationsergebnisse zu verbessern. Außerdem konnte an dem Experiment von Willi gezeigt werden, dass bei einem elektronischen $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ Übergang die Spin-Aufspaltung berücksichtigt werden muss, um die Linienposition der Rotationslinien richtig wiedergeben zu können. Die strahlenden Systeme der Moleküle CO und C₂ zeigten im Vergleich zu den Konstanten von Lino Da Silva Abweichungen von über 25%. Für das CO Ångström System konnte gezeigt werden, dass die Konstanten, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Kepa et al. und Carlson übereinstimmen. Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Einstein-Koeffizienten des CO 4th Positive System zeigten eine hohe Übereinstimmung mit Ergebnissen von Muma. Die Einstein-Koeffizienten, die im Rahmen dieser Arbeit für das C₂ Swan System berechnet wurden, stimmen bis auf 10% mit gemessenen Werten von Pascal Boubert überein. Die beiden strahlenden Systeme von CH konnten nicht mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen verglichen werden.

Mit Hilfe der neuen Einleseroutine ist es möglich auf sehr einfache Weise die Moleküldatenbank von PARADE zu erweitern. Es gibt eine Vielzahl von Fachliteratur aus der Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente entnommen werden können, ein Beispiel hierfür ist die SESAM Datenbank. Je nach Quelle kann es allerdings starke Abweichungen in diesen Konstanten geben. Diese Abweichungen wirken sich direkt auf das qualitative Aussehen eines Emissionsspektrums aus, sowie auf dessen Gesamtemission. Eine Bewertung welche Konstanten näher an der Realität sind, kann nur durch experimentelle Untersuchungen gegeben werden.

Kapitel 8

Modellierung der Rotationsstruktur in PARADE

PARADE wurde im Hinblick auf drei Hauptanwendungen entwickelt.

- Die erste Anwendung, und auch das ursprüngliche Ziel bei der Entwicklung von PARADE, ist die Berechnung des Strahlungstransports beim Eintritt in eine Atmosphäre. Hierbei ist sowohl der Strahlungstransport zum Fahrzeug hin, als auch der Strahlungstransport vom Raumfahrzeug weg wichtig. Für diese Anwendung kann PARADE mit einem Strahlungstransportlöser und einem Strömungslöser gekoppelt werden. Zur Berechnung des Strahlungstransportes ist es notwendig die genaue Rotationsstruktur zu berechnen. Die exakte Lage einer Rotationslinie ist allerdings unwichtig.
- Der zweite Anwendungsfall ist die Simulation von Flugspektrometersignalen bei Wiedereintrittsexperimenten. Ein Beispiel hierfür ist das Wiedereintrittsexperiment RESPEKT, bei dem vom IRS die Flugspektrometerdaten mit PARADE simuliert werden. Die genaue Simulation der Rotationsstruktur kann hier wichtig sein. Hier hängt es stark von der spektroskopischen Auflösung des Spektrometers ab, wie gut die Rotationsstruktur aufgelöst wird. Dieser Anwendungsfall war kein ursprüngliches Ziel bei der Entwicklung von PARADE.
- Die dritte Anwendung ist die Validierung der physikalischen Modelle zur Strahlungsmodellierung. Hier kann PARADE die Auswertung spektroskopischer Untersuchungen unterstützen, oder die Messungen können zur Validierung der in PARADE implementierten Modelle dienen. Ein Beispiel hierfür sind die im vorangegangenen Kapitel besprochenen Messungen von Willi [22]. In diesen Fällen ist eine genaue Beschreibung der Rotationsstruktur wichtig. Die Messungen von Willi zeigen, dass die Modellierung in PARADE nicht genau genug ist, um die Rotationsstruktur aller strahlenden Übergänge zu beschreiben. Auch Dieser Anwendungsfall war kein ursprüngliches Ziel bei der Entwicklung von PARADE.

In diesem Kapitel werden drei Schwerpunkte behandelt: Zuerst wird die Berechnung der Rotationsstruktur der PARADE Unterroutinen beschrieben. Als nächstes werden Unterroutinen vorgestellt, bei denen die Spin-Aufspaltung mitberücksichtigt wird, und an Hand von simulierten Emissionsspektren mit den PARADE Unterroutinen verglichen. Als Drittes wird bewertet, ob und in welchen Fällen eine Verbesserung der Modellierung erreicht wird, wenn die Spin-Aufspaltung berücksichtigt wird.

8.1 Berechnung der strahlenden Übergänge zu Beginn dieser Arbeit

In Kapitel 5 wurde ausgiebig die Rotationsstruktur der verschiedenen strahlenden Übergänge von zweiatomigen Molekülen beschrieben. PARADE berechnet zuerst die Lage der Bandenköpfe. Je nachdem welcher strahlende Übergang vorliegt wird die Rotationsstruktur mit einer von drei Unterroutinen berechnet. Welche Unterroutine zur Berechnung der Rotationsstruktur verwendet wird, bestimmt die Änderung des Bahndrehimpulses $\Delta\Lambda$ bei einem elektronischen Übergang. Auswahlregel ist hierbei, ob $\Delta\Lambda = 0$, $\Delta\Lambda = 1$ oder ein ${}^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Sigma$ Übergang vorliegt. Damit werden für eine ganze Reihe von strahlenden Übergängen starke Vereinfachungen gemacht, die Spin-Aufspaltung sowie die Λ -Verdopplung werden hierbei vernachlässigt.

In Tabelle 8.1 sind alle strahlenden Übergänge, die in PARADE berechnet werden, zusammengefasst. Von den achtzehn strahlenden Übergängen werden lediglich sieben gemäß den in Kapitel 5 beschriebenen Regeln berechnet.

8.1.1 Berechnung von Übergängen für $\Delta\Lambda = 0$ mit PARADE Unterroutine „ZERO“

Die Berechnung der strahlenden Übergänge mit $\Delta\Lambda = 0$ wird in der PARADE Unterroutine „ZERO“ vorgenommen. In dieser Unterroutine wird angenommen, dass Multiplet Linien, die durch die Λ -Verdopplung oder Spin-Aufspaltung entstehen, vernachlässigt werden können. Unter dieser Annahme können alle Übergänge mit $\Delta\Lambda = 0$ wie ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergänge behandelt werden. Es werden folglich zwei Zweige berechnet, ein P - und ein R -Zweig. Zur Berechnung der Rotationsenergie wird Gleichung 5.37 verwendet. Diese Gleichung gilt unter Berücksichtigung der Hundschen Kopplungsfälle für Linientriplets und gibt die mittlere Linie des Triplets wieder. Die Vereinfachung, die Spin-Aufspaltung nicht zu berücksichtigen, bewirkt bei Spin-Multiplet Linien, dass mehrere Linien zu einer zusammengefasst werden.

Die Hönl-London-Faktoren, die in der Unterroutine Zero verwendet werden, gehen aus den Gleichungen 5.108 und 5.110 für $\Lambda'' = 0$ hervor. Ein Fehler, der begangen wird, wenn alle Übergänge mit $\Delta\Lambda = 0$ als ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergänge behandelt werden ist, dass Spin-Duplet Übergänge halbzahlige Quantenzahlen mit $J = k \pm 1/2$ besitzen. In hochaufgelösten Messungen ist zu erwarten, dass die berechneten Rotationslinien im Vergleich zu den gemessenen, um

Molekül	Band	Transition	Berechnet wie
N ₂ ⁺	1 st Negative	B ² Σ → X ² Σ	¹ Σ → ¹ Σ
N ₂	1 st Positive	B ³ Π → A ³ Σ	¹ Π → ¹ Σ
	2 nd Positive	C ³ Π → B ³ Π	¹ Σ → ¹ Σ
	Birge-Hopfield	B ¹ Π → X ¹ Σ	¹ Π → ¹ Σ
NO	β	B ² Π → X ² Π	¹ Σ → ¹ Σ
	γ	A ² Σ → X ² Π	² Σ → ² Π
	δ	C ² Π → X ² Π	¹ Σ → ¹ Σ
	ε	D ² Σ → X ² Π	² Σ → ² Π
O ₂	Schumann-Runge	B ³ Σ → X ³ Σ	¹ Σ → ¹ Σ
CN	Red	A ² Π → X ² Σ	² Π → ² Σ
	Violet	B ² Σ → X ² Σ	¹ Σ → ¹ Σ
C ₂	Swan	a ³ Π → d ³ Π	¹ Σ → ¹ Σ
CO	4 th Positive	A ¹ Π → X ¹ Σ	¹ Π → ¹ Σ
	3 rd Positive	a ³ Π → b ³ Π	¹ Σ → ¹ Σ
	Angström	B ¹ Σ → A ¹ Π	¹ Σ → ¹ Π
CO ⁺	1 st Negative	B ² Σ → X ² Σ	¹ Σ → ¹ Σ
CH	3900 Å	B ² Σ → X ² Π	² Σ → ² Π
	4300 Å	A ² Δ → X ² Π	¹ Σ → ¹ Σ

Tabelle 8.1: Nach der Erweiterung der Moleküldatenbank in PARADE berechnete Strahlungsübergänge

eine halbe Rotationsquantenzahl verschoben sind. Die Alternierung von Rotationslinien, die bei homonuklearen Molekülen vorliegt, wird gemäß Gleichung 5.126 berechnet.

8.1.2 Berechnung von Übergängen für $\Delta\Lambda = 1$ mit PARADE Unteroutine „ONE“

Bei einem Übergang mit $\Delta\Lambda = 1$ wird in der PARADE Unteroutine „ONE“ angenommen, dass eine starke Kopplung des Spins mit der Kernverbindungsline des Moleküls vorliegt. Es liegt also der Hundse Fall a) vor. Die Rotationsenergie wird nach Arnold und Whiting [23] durch die Gleichung

$$F(J)_{\nu,J} = B_{\nu}J(J+1) - D_{\nu}\left(j + \frac{1}{2}\right)^4 \quad (8.1)$$

wiedergegeben. Es wird wie bei einem ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergang ein *P*, ein *Q* und ein *R*-Zweig, für die Rotationsquantenzahlen $J' = k - 1$, $J' = k$ und $J' = k + 1$, berechnet. Die Hönl-London-Faktoren für diese Unteroutine ergeben sich aus den Gleichungen aus Kapitel 5.2.2, allerdings wird hier nicht das untere Niveau, sondern das Obere für die Berechnung verwendet. In den

Gleichungen der Hönl-London-Faktoren der Unterroutine „One“

$$S_J^R = \frac{(J' \mp \Lambda')(J' - 1 \mp \Lambda'')}{J'} \quad (8.2)$$

$$S_J^Q = \frac{(J' \pm \Lambda')(J' + 1 \mp \Lambda'')(2J' + 1)}{J'(J' + 1)} \quad (8.3)$$

$$S_J^P = \frac{(J' + 1 \pm \Lambda')(J' + 2 \pm \Lambda'')}{J' + 1} \quad (8.4)$$

wird berücksichtigt, ob der obere Zustand ein Σ , oder ein Π Zustand ist. Mit $\pm\Lambda'$ wird unterschieden, ob der Übergang ein $\Delta\Lambda = -1$, oder ein $\Delta\Lambda = +1$ hat. Wie auch bei der Unterroutine „ZERO“ wird berücksichtigt, dass die Intensität der Linien bei homonuklearen Molekülen einer Alternierung gemäß Gleichung 5.126 unterliegt.

8.1.3 Berechnung von ${}^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Sigma$ Übergängen mit PARADE Unterroutine „S2PI2“

Die Unterroutine „S2PI2“ berechnet lediglich ${}^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Sigma$ und ${}^2\Sigma \leftrightarrow {}^2\Pi$ Übergänge. Hier wird im Gegensatz zu den UnterROUTINEN „ONE“ und „ZERO“ die Rotationsstruktur bezogen auf die Spin-Aufspaltung genau berechnet. Wie im Abschnitt 5.1.6.8 gezeigt, besitzt dieser Übergang 12 Zweige. Bei Vernachlässigung des Dehnungstermes $D_\nu J^4$, bzw. $D_\nu (J+1)^4$, liegen vier dieser Zweige bei identischen Wellenlängen. Deshalb werden nur acht Zweige berechnet. Die Berechnung der Rotationsenergie erfolgt über Gleichung 5.34 und 5.35. Die Auswahlregeln für die zu berechnenden Zweige sind $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta k = 0, \pm 1, \pm 2$. Ist der ${}^2\Pi$ Zustand das obere Niveau, so werden die Zweige $P_2, R_1, {}^S R_{21}, {}^Q P_{21}$ und die übereinander liegenden Zweige $Q_2 / {}^Q P_{21}, Q_1 / {}^Q R_{12}, R_2 / {}^R Q_{21}$ und $P_1 / {}^P Q_{12}$ berechnet. Ist das ${}^2\Sigma$ Niveau der obere Zustand, so werden die Zweige $R_2, P_1, {}^S R_{21}, {}^Q P_{12}$ und die übereinander liegenden Zweige $Q_2 / {}^Q R_{12}, Q_1 / {}^Q P_{21}, P_2 / {}^P Q_{12}$ und $R_1 / {}^R Q_{21}$ berechnet. Die Hönl-London Faktoren sind in Tabelle 8.2 angegeben.

Der Ausdruck U in den Hönl-London-Faktoren berechnet sich aus der Gleichung $U = [Y^2 - 4Y + (2J + 1)^2]^{1/2}$, mit der Abkürzung $Y = A/B_\nu$.

8.2 Erweiterung der Berechnungsroutinen

Die in PARADE für die meisten strahlenden Übergänge verwendete Unterroutine, ist die Unterroutine „ZERO“. Tabelle 8.1 ist zu entnehmen, dass elf strahlende Systeme als ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergänge behandelt werden. Lediglich vier werden wie ein ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$, beziehungsweise wie ein ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ Übergang berechnet. Die neuen UnterROUTINEN, die im Rahmen dieser Arbeit geschrieben wurden und die Spin-Aufspaltung mitberücksichtigen, sollen für eine Vielzahl von strahlenden Übergängen verwendet werden können. Von den elf strahlenden Systemen, die mit der

Übergang		Hönl-London-Faktor
${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$	${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$	
P_2	R_2	$\frac{(2J+1)^2 \pm (2J+1)U(4J^2+4J+1-2Y)}{16(J+1)}$
${}^Q P_{12}$	${}^S R_{21}$	
${}^Q P_{21}$	${}^Q R_{12}$	$\frac{(2J+1)^2 \mp (2J+1)U(4J^2+4J-7+2Y)}{16(J+1)}$
P_1	R_1	
Q_2	Q_2	$\frac{(2J+1)[(4J^2+4J-1) \pm U(8J^3+12J^2-2J+1-2Y)]}{16(J+1)}$
${}^P Q_{12}$	${}^R Q_{21}$	
${}^R Q_{21}$	${}^P Q_{12}$	$\frac{(2J+1)[(4J^2+4J-1) \mp U(8J^3+12J^2-2J+7+2Y)]}{16(J+1)}$
Q_1	Q_1	
R_2	P_2	$\frac{(2J+1)^2 \pm (2J+1)U(4J^2+4J-7-2Y)}{16}$
${}^Q R_{12}$	${}^Q P_{21}$	
${}^S R_{21}$	${}^Q P_{12}$	$\frac{(2J+1)^2 \mp (2J+1)U(4J^2+4J+1-2Y)}{16}$
R_1	P_1	

Tabelle 8.2: Hönl-London-Faktoren in Unteroutine „S2PI2“

Unteroutine „ZERO“ berechnet werden sind je drei ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ und ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ und zwei ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergänge. Durch Ergänzen von UnterROUTINEN, die die Rotationsstruktur dieser drei strahlenden Systeme berechnen können, werden alle Übergänge in PARADE, bis auf den $B \rightarrow A$ von N_2 , den $B \rightarrow X$ von O_2 und den $A \rightarrow X$ von CH unter Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung berechnet. Die Λ -Verdopplung wird bei allen neuen UnterROUTINEN vernachlässigt, da die daraus resultierende Linienaufspaltung in den meisten Fällen noch geringer ist als die Spin-Aufspaltung.

8.2.1 Erweiterung der Berechnungsroutinen für ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergänge

Für diese Arbeit wurde eine neue Unterroutine namens „2S2S“ geschrieben, mit der eine bessere physikalische Beschreibung des ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergangs möglich ist. Für die Modellierung wurde die Rotationsenergie für Duplets aus den Gleichungen 5.34 und 5.35 verwendet. Es werden sechs Zweige, gemäß der Beschreibung aus Kapitel 5.1.6.5, berechnet. Für den 0-0er Vibrationsübergang des CN-Violet $B \rightarrow X$ Systems sind die Zweige in Abbildung 8.1 dargestellt. Die Hönl-London-Faktoren wurden von Schadee [5] übernommen und sind Tabelle 8.3 zu entnehmen.

Zweig	Hönl-London-Faktor	
$P_{1,2}$	$\frac{J(J+1)}{2J+1}$	$\frac{J(J-1)}{2J-1}$
$R_{1,2}$	$\frac{(J+1)(J+2)}{2J+3}$	$\frac{J(J+1)}{2J+1}$
${}^R Q_{21}, {}^Q R_{12}$	$\frac{J}{(J+1)}$	$\frac{J}{(2J-1)}$
	$\frac{(2J+1)(2J+3)}{16}$	$\frac{(2J-1)(2J+1)}{16}$

Tabelle 8.3: Hönl-London-Faktoren des ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ Übergangs

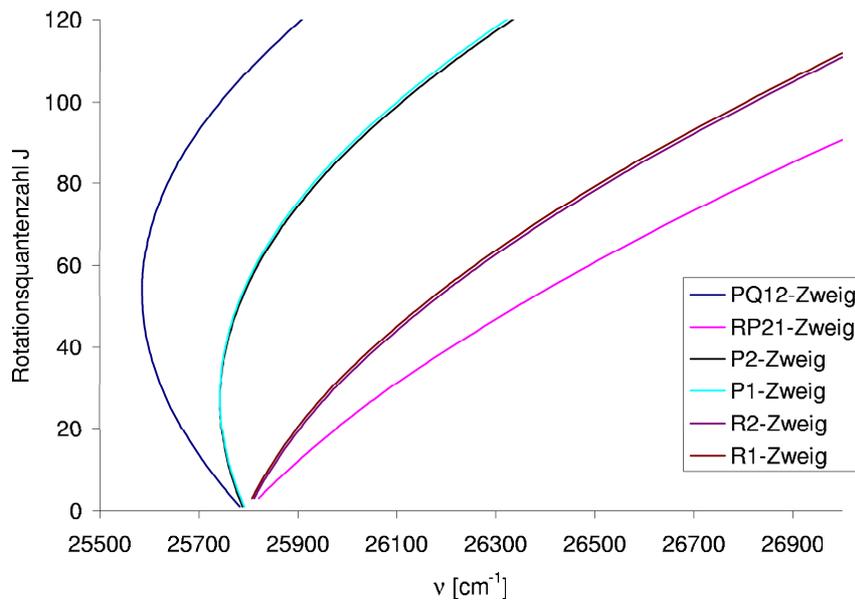


Abbildung 8.1: Zweige des 0-0er Vibrationsübergangs des CN-Violet $B \rightarrow X$ Systems. Simulation mit PARADE-Unterroutine „2S2S“

Um zu bewerten, welchen Einfluss die verbesserte Modellierung der neuen Berechnungsroutine besitzt, werden hochaufgelöste Messungen von Prasad und Bernath [6] zum Vergleich herangezogen. In Bild 8.2 sind Fortrat-Parabeln des 0-0er Vibrationsübergangs dargestellt, in denen die P -Zweige des Experiments mit den PARADE Simulationen verglichen werden. Die Unterroutine „ZERO“ berechnet lediglich einen P -Zweig, wohingegen die Unterroutine „2S2S“ einen P_1 -Zweig und einen P_2 -Zweig berechnet. Die Fortrat-Parabeln der neuen Unterroutine decken sich fast vollkommen mit den aus der Messung bestimmten Fortrat-Parabeln. Der einzelne Zweig der Unterroutine „ZERO“ liegt genau zwischen den Zweigen der Messung, beziehungsweise der neuen Unterroutine. Ebenfalls erkennbar ist, dass der Zweig der Unterroutine „ZERO“ erst bei der Rotationsquantenzahl drei beginnt, Grund hierfür ist eine numerische Absicherung die aus NEQAIR85 übernommen wurde. Wie Untersuchungen zeigten benötigt die Unterroutine „ZERO“ diese Absicherung allerdings nicht und kann in PARADE entfernt werden. Grund für diese Absicherung sind die UnterROUTINEN „ONE“ und „S2PI2“. Bei der Berechnung des P -Zweiges der Unterroutine „ONE“ wird die Zählvariable der Rotationsquantenzahl J' im Programm um eins verringert. Wird bei der Unterroutine „ONE“ mit einer Zählvariable von Eins gestartet, so wird die Rotationsquantenzahl im Nenner der Hönl-London-Faktoren null und führt zu einem Programmabsturz. Bei der Unterroutine „S2PI2“ geschieht ähnliches. Abbildung 8.3 zeigt Fortrat-Parabeln für den R -Zweig. Hier sind ebenfalls der eine Zweig der Unterroutine „ZERO“ zu sehen und die je zwei Zweige der Unterroutine „2S2S“, beziehungsweise der Messung von Prasad und Bernath [6]. Wie schon bei den P -Zweigen zu sehen, ist ebenfalls eine hohe Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Simulation mit der neuen Unterroutine „2S2S“ zu erkennen. Der einzelne Zweig der Unterroutine „ZERO“ liegt wieder genau zwischen dem R_1 -Zweig und dem R_2 -Zweig.

Im Weiteren wurden zwei Emissionsspektren mit den PARADE UnterROUTINEN „ZERO“ und „2S2S“ berechnet und miteinander verglichen. Für die Simulation wurde eine Plasmatempe-

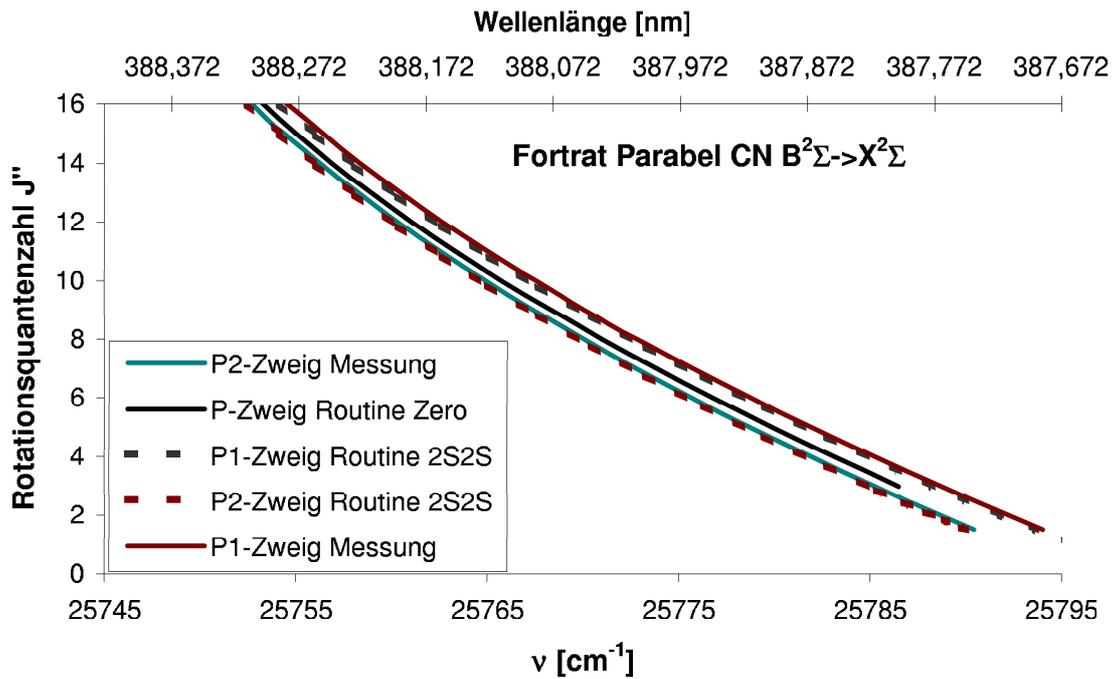


Abbildung 8.2: Fortrat-Parabeln des 0-0er Vibrationsübergangs des CN-Violet $B \rightarrow X$ Systems. Eingezeichnet sind die P-Zweige der Messungen von Prasad und Bernath [6] und Simulationen mit PARADE.

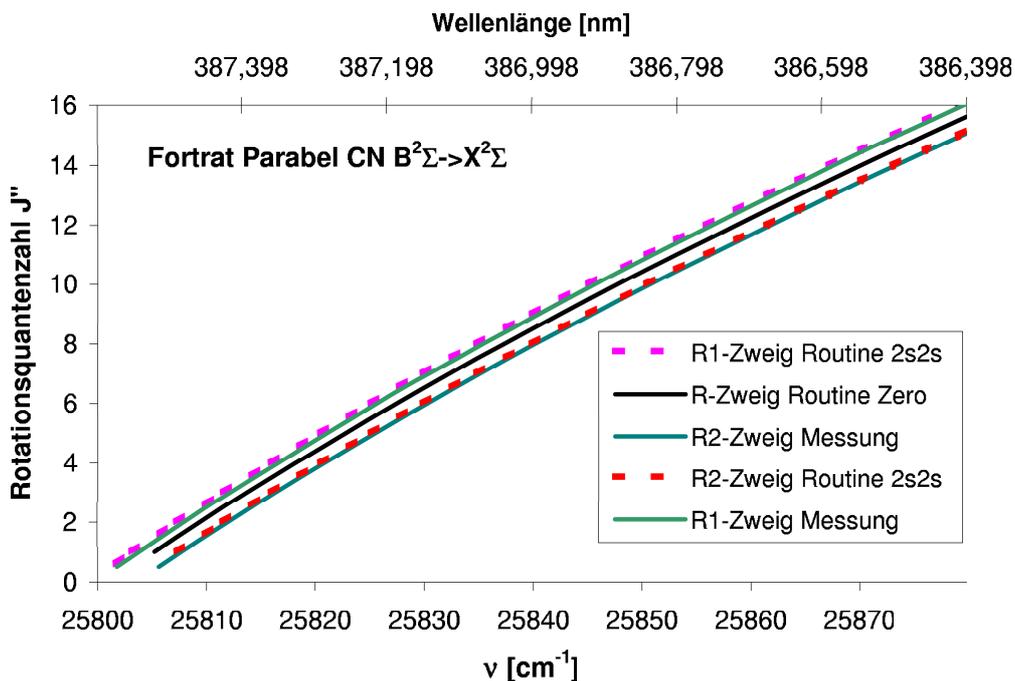


Abbildung 8.3: Fortrat-Parabeln des 0-0er Vibrationsübergangs des CN-Violet $B \rightarrow X$ Systems. Eingezeichnet sind die R-Zweige der Messungen von Prasad und Bernath [6] und Simulationen mit PARADE.

ratur von 4000K und eine Teilchendichte von $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ angenommen, bei einer spektralen Auflösung von $5, 2 \cdot 10^{-13} \text{ m}$. In der berechneten Gesamtemission der Unterroutine „ZERO“ und „2S2S“ existieren kaum Unterschiede, was aufgrund der Normierung der Hönl-London-Faktoren

auch zu erwarten ist. Allerdings sind Unterschiede in der Rotationsstruktur vorhanden, was Abbildung 8.4 zu entnehmen ist. Außerdem sind in Abbildung 8.4 zusätzlich noch die Emission der Einzellinien, als Punkte in das Emissionsspektrum eingetragen. Die grobe Struktur des Spektrums wird von beiden Unterroutinen fast gleich wiedergegeben. Allerdings stimmen die Linienpositionen nicht überein. Eine Linie im Rotationsspektrum, die mit der Unterroutine „ZERO“ berechnet wurde, liegt genau zwischen zwei Doppellinien, die mit der Unterroutine „2S2S“ berechnet wurden. Dieser Unterschied ist dadurch zu erklären, dass die Unterroutine „ZERO“ mit ganzzahligen Rotationsquantenzahlen arbeitet und die Unterroutine „2S2S“ aufgrund der Spin-Aufspaltung mit halbzahligen. Weiterhin ist zu erkennen, dass obwohl sechs Zweige berechnet werden, im Bereich von 387,8 nm bis 388,5 nm die gleiche Anzahl an Rotationslinien im Emissionsspektrum zu sehen sind. In diesem Bereich ist der Abstand zwischen zwei Rotationslinien kleiner als die Linienverbreiterung, deshalb wird eine Doppellinie als eine Linie dargestellt. Im Bereich von 387,8 nm bis 387,5 nm sind doppelt so viele Rotationslinien im Emissionsspektrum zu sehen, hier ist der Linienabstand größer als die Linienverbreiterung. Die Q -Zweige sind in diesem Diagramm nicht dargestellt, da sie von der Intensität deutlich niedriger sind, als die R - beziehungsweise die P -Zweige.

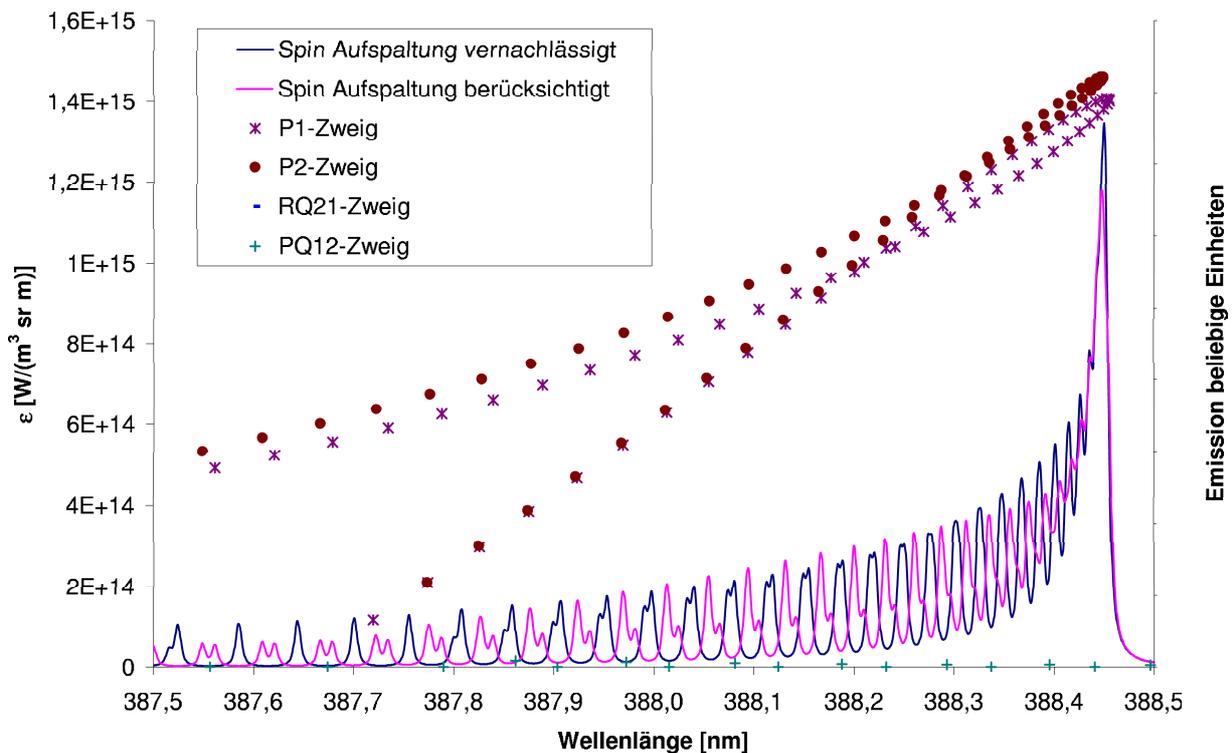


Abbildung 8.4: Emissionsspektrum und Zweige des 0-0er Vibrationsübergangs des CN-Violet $B \rightarrow X$ Systems. Die Simulation mit der PARADE-Unterroutine „2S2S“ unterstützt die Spin-Aufspaltung. Die PARADE-Simulation mit der Unterroutine „ZERO“ vernachlässigt die Spin-Aufspaltung.

Die Doppellinien der P - beziehungsweise der R -Zweige werden, wie schon erwähnt, in diesem Beispiel nur für hohe Rotationsquantenzahlen dargestellt, da nur hier die Spin-Aufspaltung größer als die Linienverbreiterung ist. Im Weiteren wird untersucht, in welchen Fällen die Dop-

pellinien aufgrund der Linienverbreiterung nicht aufgelöst werden können. Diese Untersuchung wird exemplarisch an dem R_1 -Zweig und dem R_2 -Zweig aus der Messung von Prasad und Bernath [6] angestellt. Die Linienverbreiterung einer Spektrallinie setzt sich, wie im Kapitel 5.2.6 erläutert, aus drei Größen zusammen: Die natürliche Linienbreite, die Dopplerbreite und die Druckverbreiterung. Die natürliche Linienbreite liegt in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-14}$ m. Die Dopplerbreite und die Druckverbreiterung hängen von den Temperaturen und den Teilchendichten der Gaszusammensetzung ab. In der folgenden Untersuchung wurde ein reines CN-Plasma untersucht, das bedeutet, dass die Druckverbreiterung sich lediglich aus der Eigendruckverbreiterung zusammensetzt. Außerdem wird angenommen, dass es für Plasmen beim atmosphärischen Eintritt immer einen Dopplereffekt gibt. Es wurde keine Elektronendichte angenommen, folglich besitzt die Stark-Verbreiterung keinen Anteil an der Druckverbreiterung. Die sich daraus berechnende Voigt-Breite ist für unterschiedliche Teilchendichten und unterschiedliche Temperaturen in Diagramm 8.5 dargestellt. Weiterhin sind mit dem Ausdruck $\lambda(R_1) - \lambda(R_2)$ die Abstände benachbarter Linien des R_1 und des R_2 -Zweiges des 0-0er Vibrationsübergangs aus der Messung von Prasad dargestellt. Diese gestrichelten Linien hängen nicht von der Temperatur ab, aber von der Rotationsquantenzahl.

Für Teilchendichten bis $1 \cdot 10^{24}$ m³ liegen die Voigt-Breiten in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-3}$ nm bis $1 \cdot 10^{-2}$ nm. Erst für höhere Teilchendichten nimmt die Verbreiterung stark zu. Der Abstand zweier benachbarter Rotationslinien hängt stark von der Rotationsquantenzahl ab, und nimmt für steigende Rotationsquantenzahlen zu. Hier gibt es drei Bereiche, die zu betrachten sind.

- Für Rotationsquantenzahlen kleiner 10 ist die Voigt-Breite immer größer als der Abstand der Linien zueinander. Eine Ausnahme hiervon sind Temperaturen unter 200K, diese spielen beim atmosphärischen Eintritt keine Rolle, weil deren Emission zu klein ist.
- Bis Rotationsquantenzahlen von 30 und Temperaturen bis 10000 K gibt es einen sehr breiten Bereich, indem Voigt-Breiten und Linienabstände in der gleichen Größenordnung liegen. In diesem Bereich werden die Doppellinien bei Teilchendichten kleiner $1 \cdot 10^{23}$ m⁻³ aufgrund der Linienverbreiterung als eine Linie aufgelöst.
- Steigt die Rotationsquantenzahl auf Werte über 30 an, so gibt es Bereiche, in denen die Linienabstände groß genug sind, damit Doppellinien auch als solche erkannt werden können.

Die Linienabstände wurden in diesem Beispiel lediglich für die R -Zweige des CN-Violet Systems betrachtet. Für andere in dieser Arbeit untersuchten Zweige und Moleküle sind allerdings ähnliche Ergebnisse zu erwarten. Der Grund dafür ist, dass die Dunham-Koeffizienten und die Spin-Kopplungskonstanten aus denen sich die Linienpositionen berechnen für die hier betrachteten Moleküle sehr nahe beieinander liegen. Allgemein kann gesagt werden, dass bei Temperaturen über 10000 K und Teilchendichten größer $1 \cdot 10^{24}$ m⁻³ die Spin-Aufspaltung nicht mehr berücksichtigt werden muss, da die Voigt-Breite hier stark zunimmt. Für kleinere Temperaturen und Teilchendichten gibt es vor allem für hohe Rotationsquantenzahlen Bereiche, in denen die Spin-Aufspaltung berücksichtigt werden sollte, um das Emissionsspektrum richtig wiedergeben zu können. Dieser Bereich, in dem die Spin-Aufspaltung berücksichtigt werden sollte, wird

noch zusätzlich eingegrenzt, wenn sich viele Elektronen im Plasma befinden. Diese führen zur Stark-Verbreiterung. Fremd-gase führen zur Fremd-druckverbreiterung, somit wird der Bereich weiter minimiert.

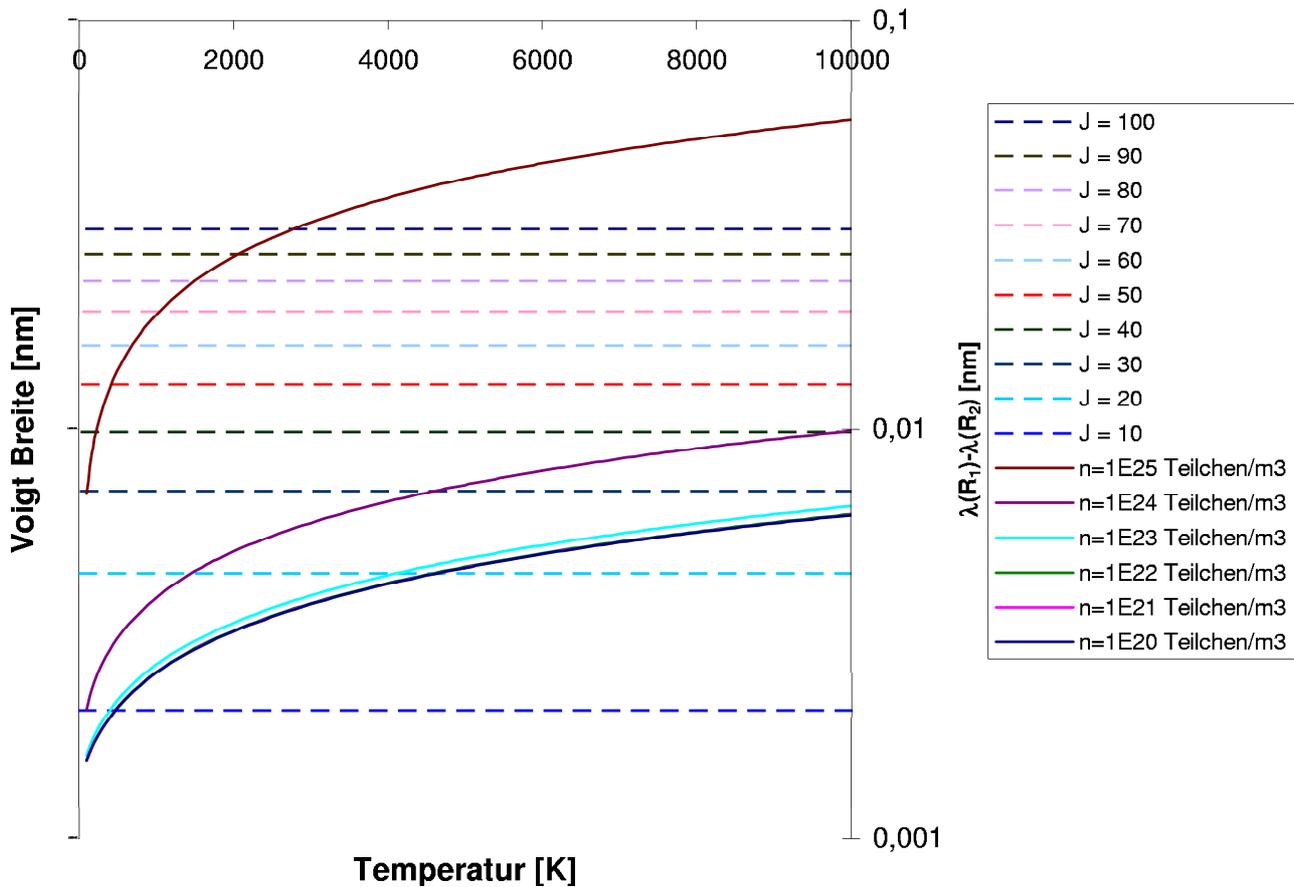


Abbildung 8.5: Voigt-Breiten und Linienabstände der R-Zweige des 0-0er Vibrationsübergangs des CN-Violet $B \rightarrow X$ Systems. Die durchgängigen Linien sind die Voigt-Breiten, die gestrichelten sind die Abstände benachbarter Linien. Die Voigt-Breiten der Teilchendichten $1 \cdot 10^{20}$ Teilchen / m³ bis $1 \cdot 10^{22}$ Teilchen / m³ liegen so dicht beieinander, dass diese kaum unterschiedbar sind.

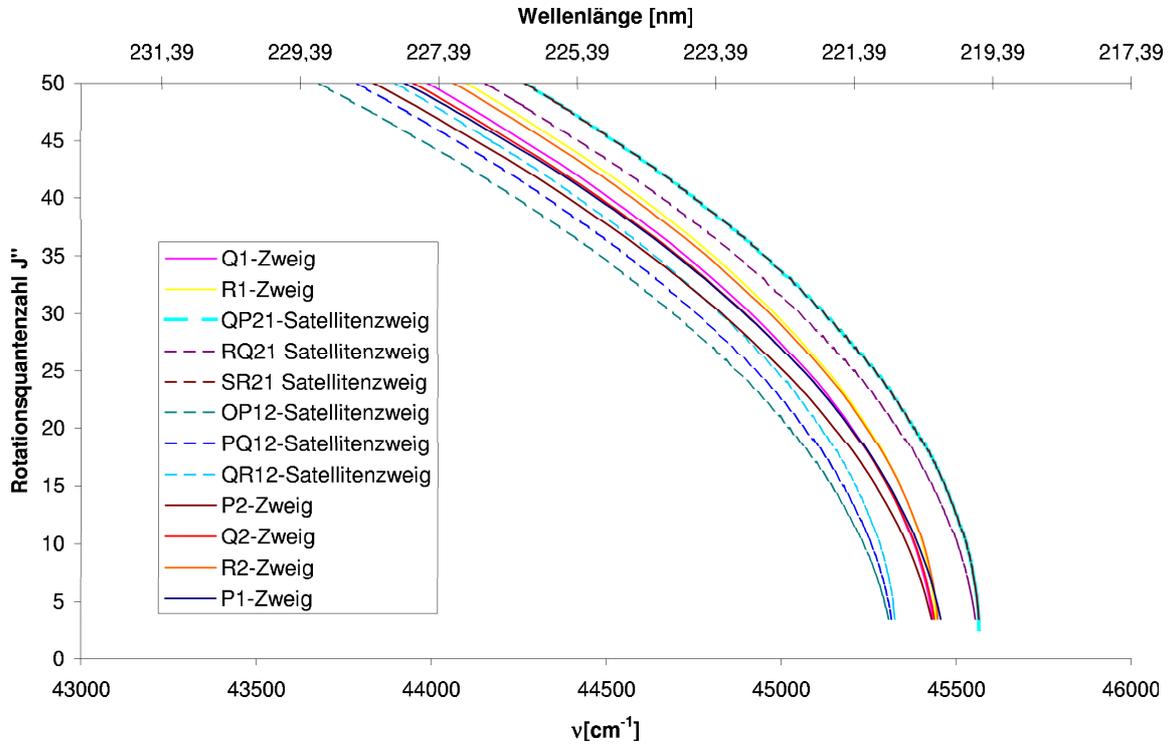
8.2.2 Erweiterung der Berechnungsroutinen für ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergänge

Abbildung 8.6: Mit der PARADE Unteroutine „2P2P“ berechnete Fortrat Parabeln des 0-0er Vibrationsübergangs des NO β B \rightarrow X Systems.

Der ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergang wird mit der neuen Unteroutine „2P2P“, gemäß den Regeln aus Abschnitt 5.1.6.10 modelliert. Die Spin Aufspaltung wird berücksichtigt und die Λ -Verdopplung wird vernachlässigt. Für die Rotationsenergie werden die Ausdrücke aus den Gleichungen 5.34 und 5.35 für Duplet Übergänge verwendet. Die Hönl-London-Faktoren für diese 12 Zweige stammen von Kovacs [30] und sind dem Anhang zu entnehmen. Für den 0-0er Vibrationsübergang des NO β B \rightarrow X Systems sind in Abbildung 8.6 die mit PARADE berechneten Fortrat Parabeln der 12 Zweige dargestellt. Es ist zu erkennen, dass viele dieser Zweige energetisch sehr dicht beieinander liegen. Für die Zweige R_1 und R_2 , die Zweige P_1 und P_2 und die Zweige Q_1 und Q_2 wurde die Wellenlängendifferenz $\lambda(\text{Zweig}_1) - \lambda(\text{Zweig}_2)$ in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J'' bestimmt, und in Diagramm 8.7 dargestellt. In dem Bereich zwischen Rotationsquantenzahl $J'' = 10$ und $J'' = 20$ geht die Wellenlängendifferenz der Rotationslinien von 0,01 nm gegen null und wird ab der Rotationsquantenzahl 15 negativ. Aufgrund der Voigt-Breite einer Rotationslinie ist folglich um die Rotationsquantenzahl 15 die Spin-Aufspaltung nicht zu erkennen. Erst für steigende Rotationsquantenzahlen sind die Linien der Zweige R_1 und R_2 , der Zweige P_1 und P_2 und der Zweige Q_1 und Q_2 wieder zu erkennen.

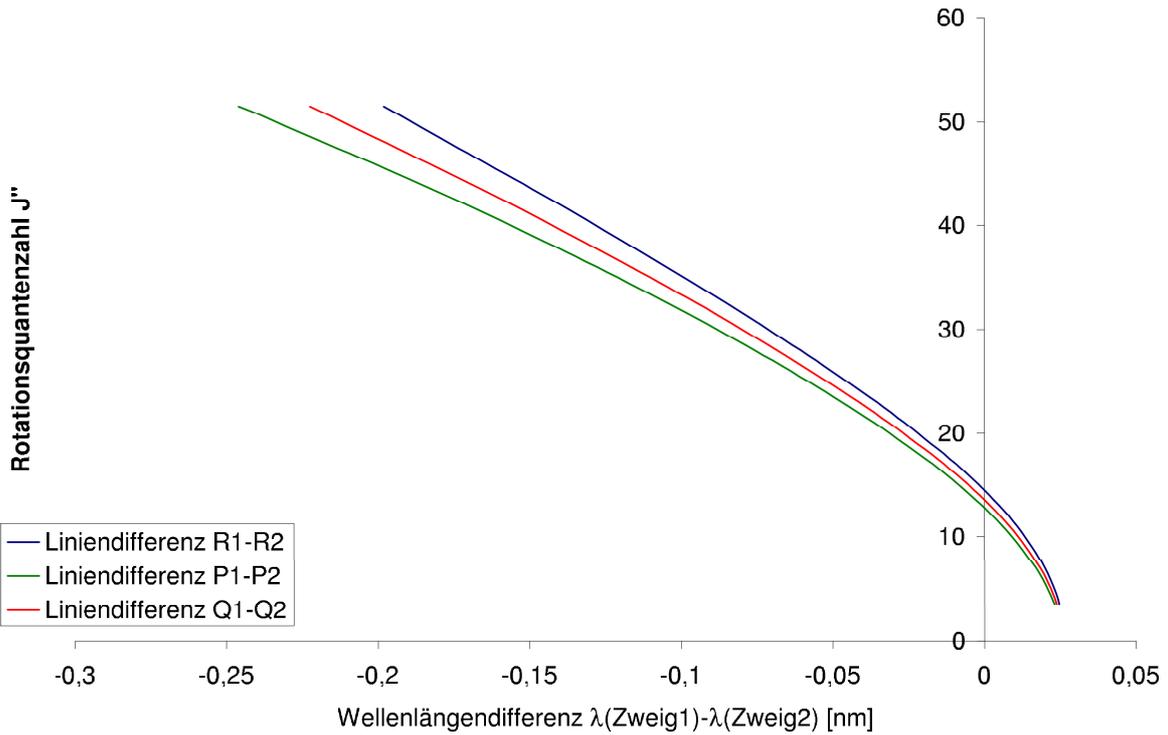


Abbildung 8.7: Wellenlängendifferenz $\lambda(\text{Zweig}_1) - \lambda(\text{Zweig}_2)$ in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J'' .

Im Moment beinhaltet PARADE lediglich zwei strahlende Systeme mit einem ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergang. Diese sind das NO β und das NO δ System. Beide liegen im gleichen Wellenlängenbereich. Außerdem liegen hier noch zwei weitere, stark strahlende, elektronische Übergänge. All diese strahlenden Systeme liegen energetisch sehr dicht beieinander; für eine große Anzahl von Vibrationsübergängen kommt es dadurch zu Störungen der Born-Oppenheimer Näherung, welche als Rydberg-Valenz Störungen bezeichnet werden. Die physikalische Beschreibung dieser Störung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, deshalb wird hier auf weiterführende Literatur von Felenbok und Lefebvre[14] verwiesen. Der Einfluss dieser Störung wird von Felenbok und Lefebvre, am Beispiel der sich störenden Vibrationsübergänge NO $\delta(0, 0)$ und NO $\beta(7, 0)$, sowie NO $\eta(1, 0)$ und NO $\beta(11, 0)$ diskutiert.

Interagieren zwei energetisch nahe beieinander liegende Energieniveaus miteinander, so gilt nach Felenbok und Lefebvre[14] die Beziehung

$$\left. \begin{array}{l} E^{*A}(\nu_i, J) \\ E^{*B}(\nu_j, J) \end{array} \right\} = \frac{E^A(\nu_i, J) + E^B(\nu_j, J)}{2} \pm \sqrt{\frac{[E^A(\nu_i, J) - E^B(\nu_j, J)]^2}{4} + H_{ij}^{2AB}} \quad (8.5)$$

für die gestörten Energieniveaus. Hierbei sind $E^A(\nu_i, J)$ und $E^B(\nu_j, J)$ die ungestörten Energieniveaus und $E^{*A}(\nu_i, J)$, $E^{*B}(\nu_j, J)$ die gestörten. H_{ij}^{2AB} ist die vibratorische Wechselwirkungsenergie zwischen den Energieniveaus i und j . Durch die Abhängigkeit der Energieniveaus von der Vibrations- und der Rotationsquantenzahl sind große Unterschiede in der Rotationsstruktur zu erwarten.

Zur Untersuchung wurden Messungen von Cheung und Lo [15] verwendet. Diese behandeln den

6,0er Vibrationsübergang des NO β Systems, der durch das $\gamma(3,0)$ Vibrationsniveaus von NO gestört wird. Die Messungen sind so hoch aufgelöst, dass die Lambda-Aufspaltung gemessen wurde.

In Abbildung 8.8 sind die R -Zweige dargestellt. Der mit R -Zweig bezeichnete Zweig wird mit der Unterroutine „ZERO“ wie ein $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ Übergang berechnet. Die mit R_1 und R_2 -Zweig bezeichneten Zweige werden unter Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung mit der Unterroutine „2P2P“ berechnet. Aus der Messung von Cheung und Lo [15] stammen der R_{11} -Zweig und der R_{22} Zweig. Ohne den Einfluss der Lambda-Aufspaltung und ohne eine Rydberg-Valenz Störung, müsste der R_{11} -Zweig auf der spektralen Position des R_1 -Zweiges liegen und der R_{22} -Zweig auf der spektralen Position des R_2 -Zweiges. Bei Rotationsquantenzahlen bis $J'' \leq 20$ liegen die Zweige R_{11} und R_{22} ungefähr 0,3nm auseinander. Die mit PARADE simulierten Zweige R_1 , R_2 und der R -Zweig der Unterroutine „Zero“ liegen für Rotationsquantenzahlen bis $J'' \leq 20$ bei fast identischen Wellenlängen.

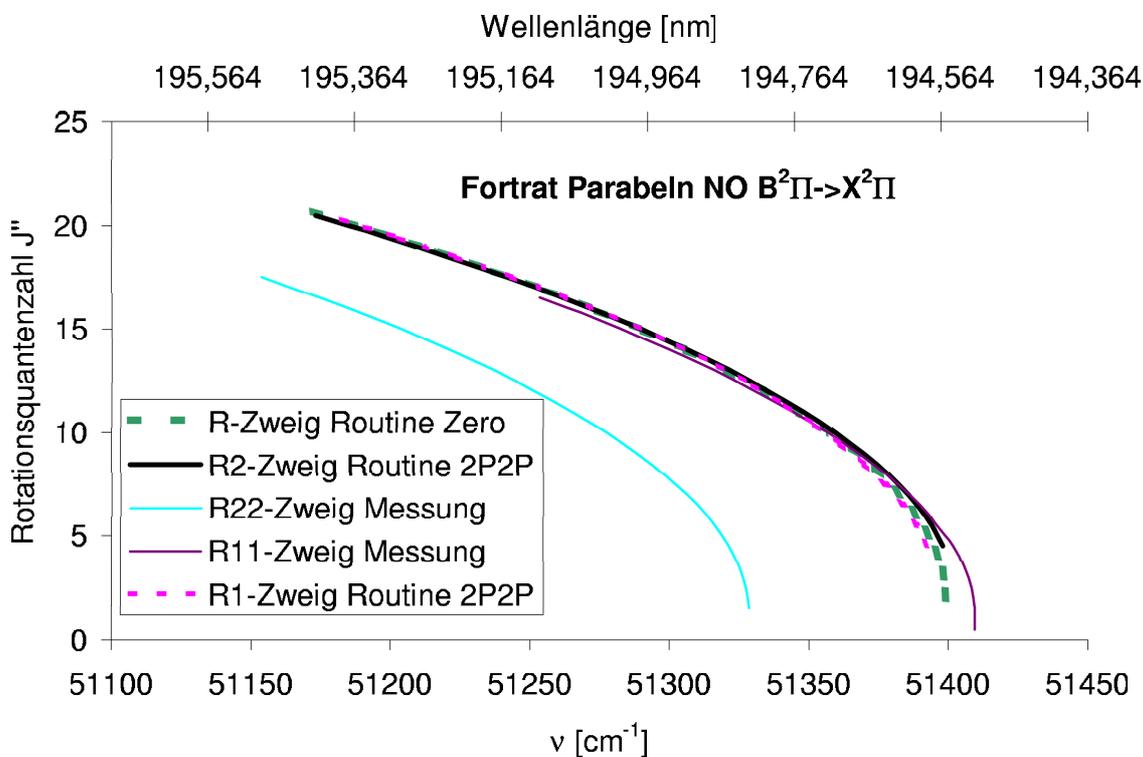


Abbildung 8.8: Fortrat-Parabeln des 6-0er Vibrationsübergangs des NO β $B \rightarrow X$ Systems. Bei der Berechnung mit PARADE, wurde beim R -Zweig die Spin-Aufspaltung vernachlässigt, bei dem R_1 - und dem R_2 -Zweig wurde die Spin-Aufspaltung berücksichtigt. Die R_{11} - und R_{22} Zweige stammen aus der Messung von Cheung und Lo [15].

In Abbildung 8.9 sind die R -Zweige des 6-0er Vibrationsübergangs des NO $B \rightarrow X$ Systems dargestellt. Unter Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung wurden mit PARADE die Zweige P_1 und P_2 simuliert. Der ebenfalls mit PARADE berechnete P -Zweig vernachlässigt die Spin-Aufspaltung. Die mit PARADE simulierten Zweige P_1 , P_2 und P liegen für Rotationsquantenzahlen bis $J'' \leq 20$ fast auf der gleichen spektralen Position. Die gemessenen P_{11} und P_{22} Zweige liegen bei Rotationsquantenzahlen bis $J'' \leq 20$ bei ungefähr 0,3 nm auseinander.

Die mit PARADE simulierten Zweige zeigen deutliche Abweichungen zu den gemessenen Werten von Cheung und Lo [15]. Liegt eine Rydberg-Valenz Störung vor so reichen die in PARADE implementierten Modelle nicht aus um die Rotationsstruktur darzustellen. Bei den zur Zeit in PARADE implementierten Molekülen liegt dieser Fall allerdings nur bei einigen wenigen Vibrationsenergieniveaus des NO Moleküls vor.

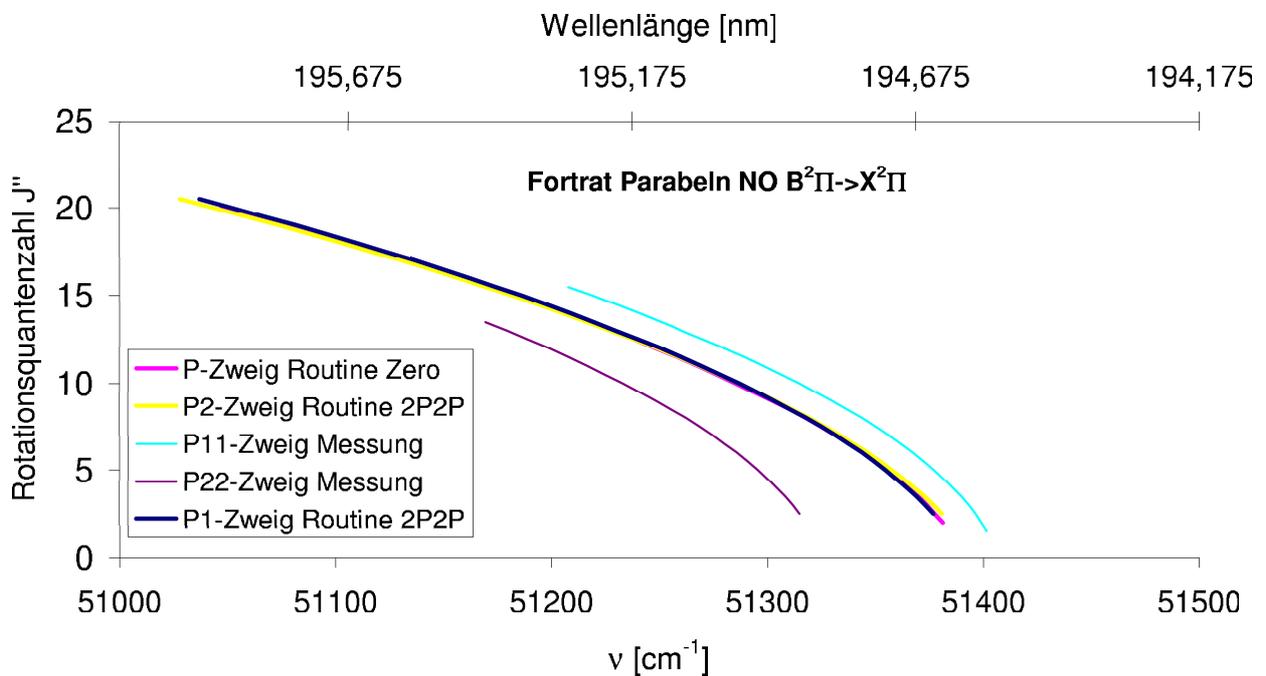


Abbildung 8.9: Fortrat-Parabeln des 6-0er Vibrationsübergangs des NO $\beta B \rightarrow X$ Systems. Bei der Berechnung mit PARADE, wurde beim P-Zweig die Spin-Aufspaltung vernachlässigt, bei dem P_1 - und dem P_2 -Zweig wurde die Spin-Aufspaltung berücksichtigt. Die P_{11} - und P_{22} Zweige stammen aus der Messung von Cheung und Lo [15].

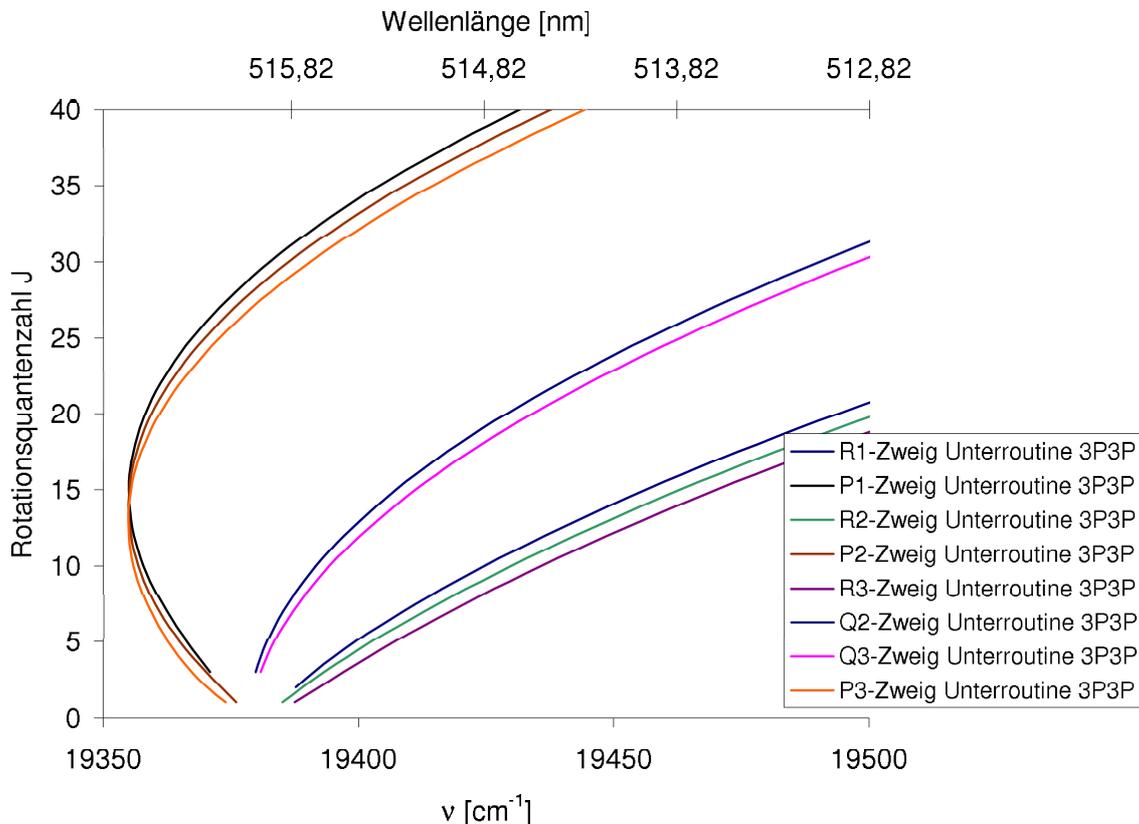
8.2.3 Erweiterung der Berechnungsroutinen für ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ Übergänge

Abbildung 8.10: Fortrat-Parabeln des 0-0er Vibrationsübergangs von C_2 -Swan $a \rightarrow d$ Systems, die von der Unterroutine 3P3P unter Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung berechnet werden.

Wie im Kapitel 5 beschrieben, besitzt der ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ Übergang bei Vernachlässigung der Λ -Verdopplung und der Annahme, dass der Hundsche Fall a) vorliegt 8 Zweige. Von diesen 8 Zweigen besitzen sechs Zweige eine besonders hohe Intensität, diese sind der $P_1(J)$, $P_2(J)$, $P_3(J)$, $R_1(J)$, $R_2(J)$ und der $R_3(J)$ Zweig. Für den 0-0er Vibrationsübergang des C_2 -Swan $a \rightarrow d$ Systems sind die mit PARADE simulierten Zweige in Abbildung 8.10 dargestellt. Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, verhält sich dieser Übergang entweder nur gemäß dem Hundschen Fall a) oder er verhält sich für niedrige Rotationsquantenzahlen gemäß dem Hundschen Fall a) und für große Rotationsquantenzahlen gemäß dem Fall b). Für die Modellierung in der neuen Unterroutine „3P3P“ wurde angenommen, dass lediglich der Hundsche Fall a) vorliegt, diese Annahme ist für niedrige Rotationsquantenzahlen in jedem der beiden Fälle richtig. Die Hönl-London-Faktoren für diesen Übergang wurden von Herzberg [7] übernommen. In der PARADE Moleküldatenbank sind drei Moleküle enthalten, die einen ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ Übergang besitzen. Nach einer Literaturrecherche wurden Messungen von Lloyd und Ewart [12] für das C_2 -Swan System gefunden, an denen die Simulation validiert werden konnte. Das C_2 -Swan System verhält sich für niedrige Rotationsquantenzahlen gemäß dem Hundschen Fall a), für größer werdende Rotationsquantenzahlen geht es dann in den Hundschen Fall b) über. Die

Simulation sollte also nur für kleine Rotationsquantenzahlen mit den Messungen übereinstimmen. In Abbildung 8.11 sind die P_1 bis P_3 Zweige des vibratorischen $0-0$ er Übergangs sowohl für die Messung, als auch für die Simulation unter Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung dargestellt. Ebenfalls ist der eine P -Zweig dargestellt, der mit der Unteroutine „ZERO“ berechnet wird, die die Spin-Aufspaltung vernachlässigt. In Abbildung 8.11 ist gut zu erkennen, dass die

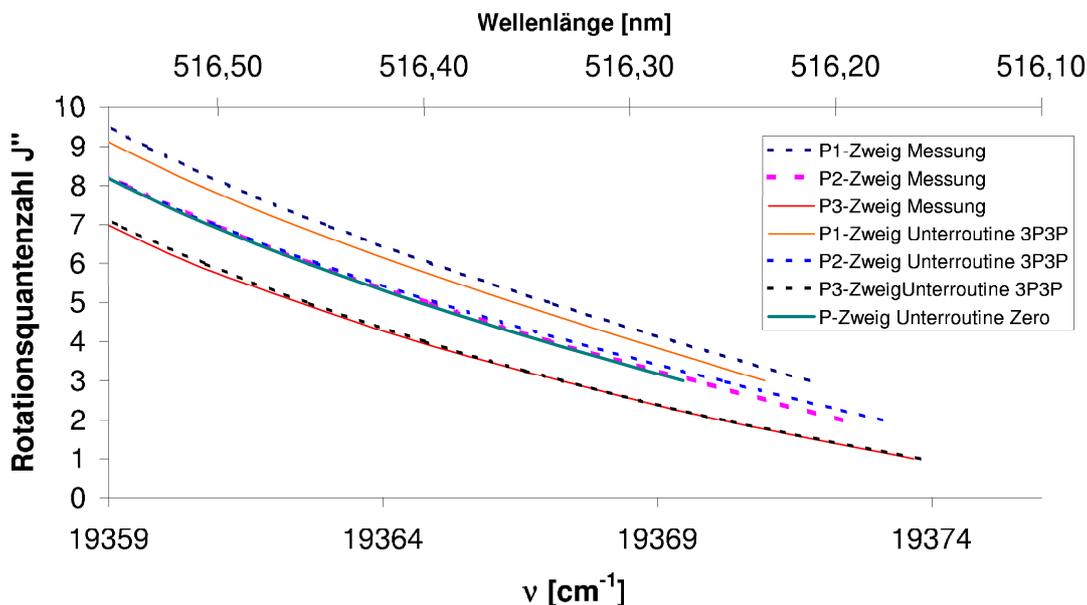


Abbildung 8.11: Fortrat-Parabeln des $0-0$ er Vibrationsübergangs von C_2 -Swan $a \rightarrow d$ Systems. Bei der Berechnung mit PARADE, wurde beim P -Zweig die Spin-Aufspaltung vernachlässigt, bei dem P_1 -, dem P_2 - und dem P_3 -Zweig wurde die Spin-Aufspaltung berücksichtigt. Die Messungen stammen von Lloyd und Ewart [12]

Simulation der P -Zweige die Messung in hoher Übereinstimmung wiedergibt. Lediglich der simulierte P_1 -Zweig liegt nicht genau auf der Position des gemessenen P_1 -Zweigs. Der Grund hierfür konnte nicht abschließend gefunden werden, allerdings könnten die Unterschiede durch ungenaue Vibrations- und Rotationskonstanten, oder ungenaue Spin-Kopplungskonstanten in der PARADE Datenbank verursacht werden. Wird beispielsweise das ω_e des $a^3\Pi$ Niveaus um 0,1% variiert, so liegen der gemessene und der gerechnete P_1 -Zweig auf der gleichen spektralen Position.

Der eine P -Zweig, den die Unteroutine „ZERO“ berechnet, liegt genau auf der Position des P_2 -Zweiges. Durch die aus NEQAIR85 übernommene Absicherung wird der P -Zweig erst ab Rotationsquantenzahl drei berechnet.

In Abbildung 8.12 sind die R -Zweige des vibratorischen $0-0$ er Übergangs zu sehen. Hier werden ebenfalls wieder PARADE Simulationen und Messung von Lloyd und Ewart[12] gegenübergestellt, bei denen ebenfalls geringe Abweichungen zu erkennen sind. Allerdings werden die Messungen noch immer mit hoher Genauigkeit wiedergegeben. Die höchste Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung besitzen die Fortrat-Parabeln der R_2 -Zweige. Diese liegen mit dem einen R -Zweig, den die Unteroutine „ZERO“ berechnet, und der Messung genau übereinander.

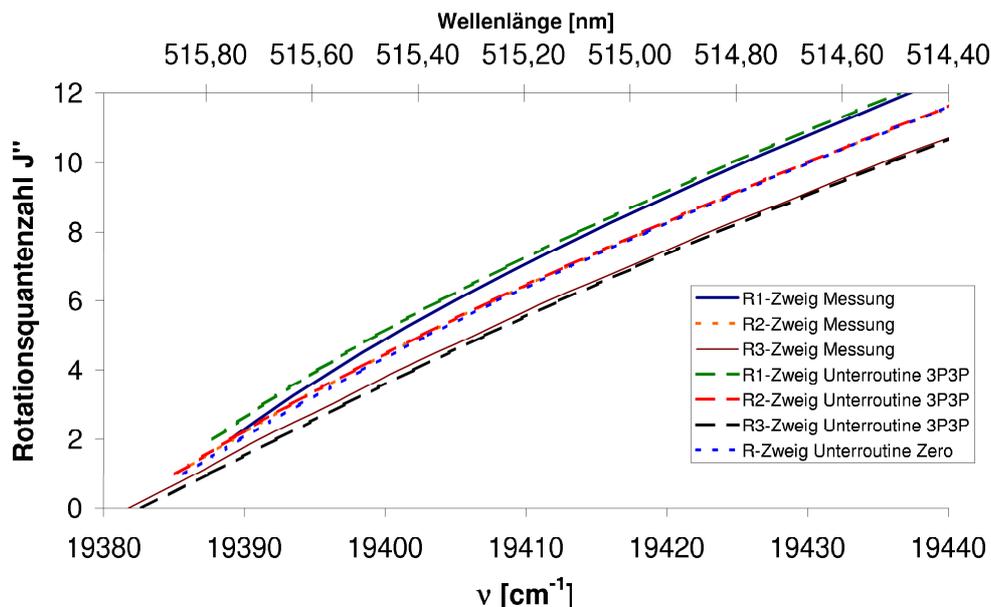


Abbildung 8.12: Fortrat-Parabeln des 0-0er Vibrationsübergangs des C_2 -Swan $a \rightarrow d$ Systems. Bei der Berechnung mit PARADE, wurde beim R-Zweig die Spin-Aufspaltung vernachlässigt, bei dem R_1 -, dem R_2 - und dem R_3 -Zweig wurde die Spin-Aufspaltung berücksichtigt. Die Messungen stammen von Lloyd und Ewart [12]

Ein Vergleich zwischen einem simulierten Emissionsspektrum mit der Unteroutine „ZERO“ und einem Emissionsspektrum das mit der Unteroutine „3P3P“ gerechnet wurde ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Angenommen wurde in beiden Fällen eine Teilchendichte von $1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ und eine Temperatur von 1000 K. Der Vergleich der Emissionsspektren zeigt eine hohe Ähnlichkeit zwischen dem Ergebnis unter Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung und dem Ergebnis unter Vernachlässigung der Spin-Aufspaltung. Ebenfalls eingezeichnet sind die Intensitäten der Einzellinien ohne Verbreiterung die von der Unteroutine „3P3P“ berechnet wurden. Daraus ist zu erkennen, dass jede Rotationslinie ein Linientriplet ist. Die Intensitäten der Einzellinien bei Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung sind niedriger, als bei Vernachlässigung der Spin-Aufspaltung. Es wurden in beiden Simulationen Hönl-London-Faktoren aus Kapitel 5.2.2 von Herzberg verwendet, die Struktur der Rotationslinien ist also gleich. In Abbildung 8.14 ist ein Ausschnitt des Emissionsspektrums aus Abbildung 8.13 zu sehen. In diesem Ausschnitt sind für R -Zweige die typischen Linientriplets eines ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ Übergangs zu erkennen. Für die P -Zweige liegen die Linien allerdings zu dicht beieinander, um aufgelöst zu werden. Trotz der Tatsache, dass in diesem Beispiel eine niedrige Temperatur und eine niedrige Teilchendichte verwendet wurden, besitzt die Spin-Aufspaltung kaum einen Einfluss auf das Aussehen des Emissionsspektrums. Für höhere Temperaturen und Teilchendichten werden die Linientriplets der R -Zweige durch die Linienverbreiterung nicht mehr als Triplets dargestellt, sondern als eine Linie. In diesem Fall unterscheidet sich das Emissionsspektrum der Unteroutine „3P3P“ kaum von dem der Unteroutine „ZERO“.

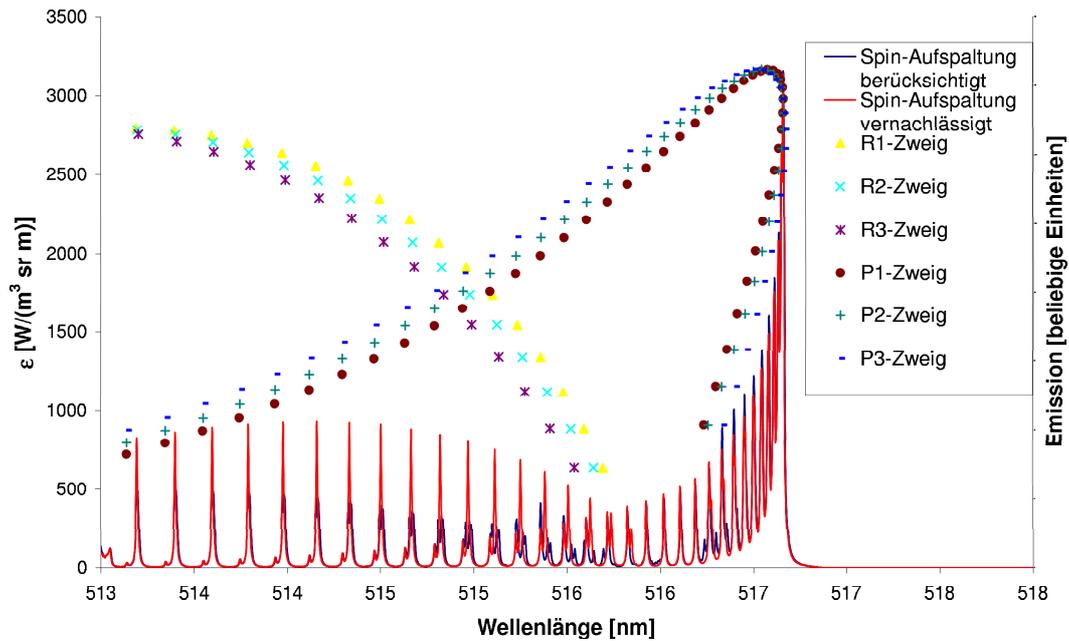


Abbildung 8.13: *Emissionsspektrum und Zweige des 0-0er Vibrationsübergangs des C_2 -Swan $a \rightarrow d$ Systems. Die Simulation mit der PARADE-Unterroutine „3P3P“ unterstützt die Spin-Aufspaltung. Die PARADE-Simulation mit der Unterroutine „ZERO“ vernachlässigt die Spin-Aufspaltung.*

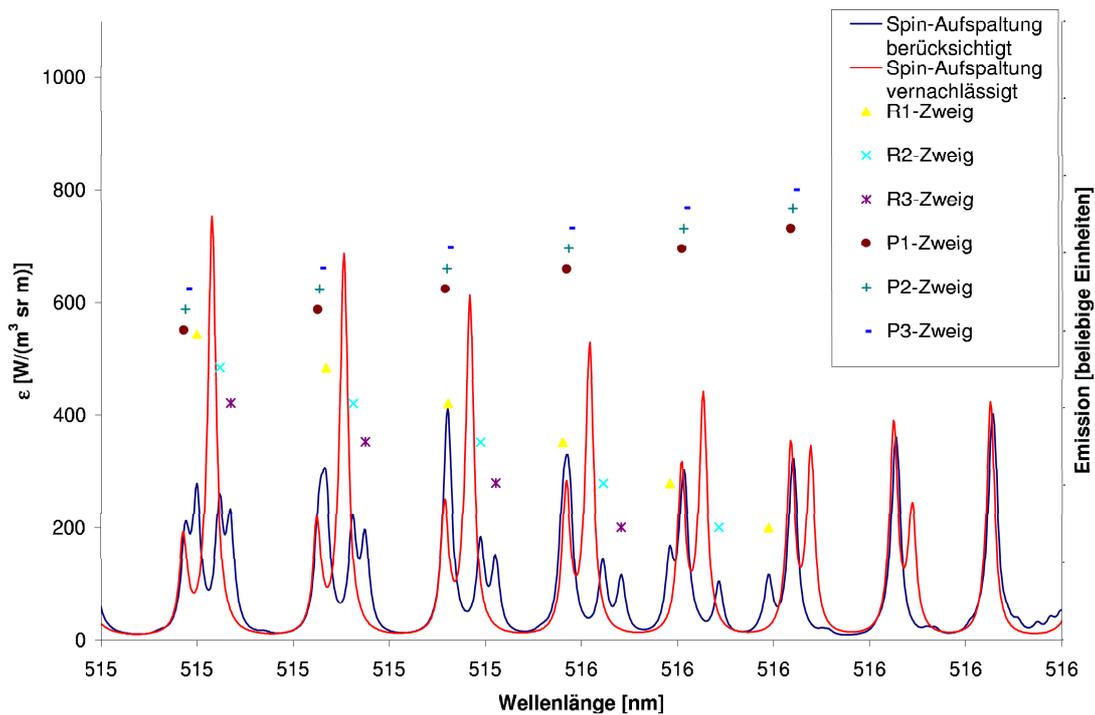


Abbildung 8.14: *Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum des 0-0er Vibrationsübergangs des C_2 -Swan $a \rightarrow d$ Systems. Die Simulation mit der PARADE-Unterroutine „3P3P“ unterstützt die Spin-Aufspaltung. Die PARADE-Simulation mit der Unterroutine „ZERO“ vernachlässigt die Spin-Aufspaltung.*

Am IRS wurden Emissionsspektren des N_2 spektroskopisch vermessen, die Ergebnisse wurden von Winter et al. [40] veröffentlicht. Hierbei entstand auch Strahlung des 2nd Positive Systems. Dieser strahlende Übergang ist ein $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$ Übergang. In Abbildung 8.15 ist im Wellenlängenbereich von 335,5 nm bis 337,1 nm eine Vergleichsrechnung zwischen der PARADE Simulation mit der Unteroutine „3P3P“, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, und der Messung dargestellt. Die PARADE Simulation zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung der Rotationsstruktur im Vergleich zu der Messung.

Abbildung 8.16 zeigt den Wellenlängenbereich von 333,5 nm bis 335,5 nm. In diesem Wellenlängenbereich strahlen eine große Anzahl von Vibrationsübergängen in der gleichen Größenordnung. Einige dieser sind der 1-2er, der 1-3er, der 2-2er, der 2-3er, der 3-3er und der 3-4er Vibrationsübergang. Auch hier zeigt die PARADE Simulation eine qualitativ gute Übereinstimmung der Rotationsstruktur im Vergleich zu der Messung.

Entgegen der in der Veröffentlichung von Winter et al. [40] erwähnten Unterschiede zwischen den Simulationsergebnissen mit PARADE und den Messergebnissen, zeigen diese neueren Rechnungen, dass PARADE die gemessene Rotationsstruktur gut wiedergeben kann.

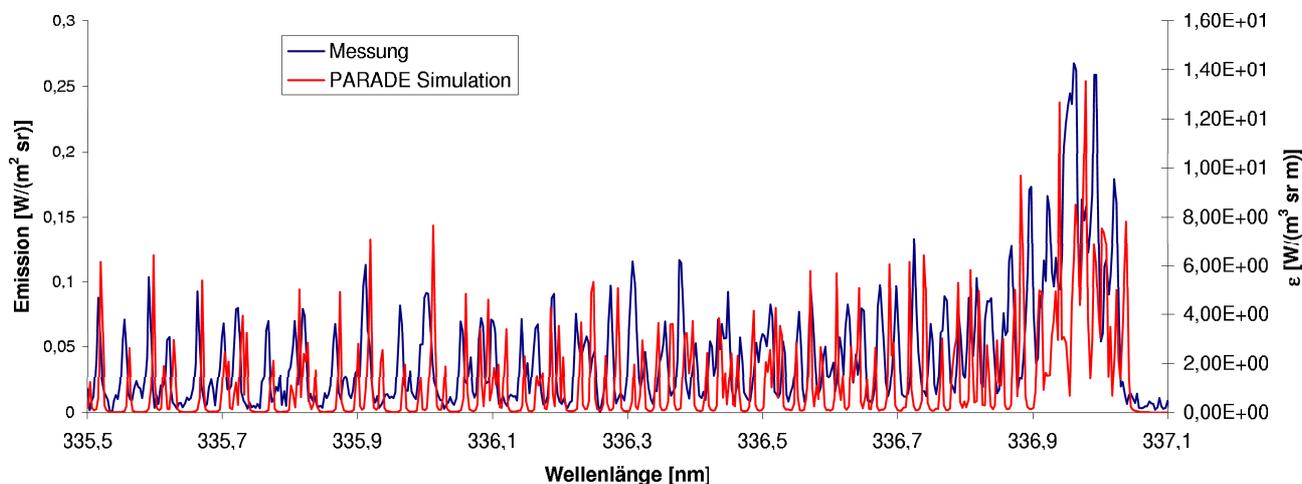


Abbildung 8.15: Emissionsspektrum des 0-0er Vibrationsübergangs des N_2 2nd Positive $C \rightarrow B$ Systems. Die Simulation mit der PARADE-Unteroutine „3P3P“ unterstützt die Spin-Aufspaltung. Eingangsgrößen für die PARADE Simulation waren $T_{rot} = 1500$ K, $T_{el} = 3000$ K und $T_{vib} = 10000$ K. Die Messung wurden von Winter et al. [40] veröffentlicht.

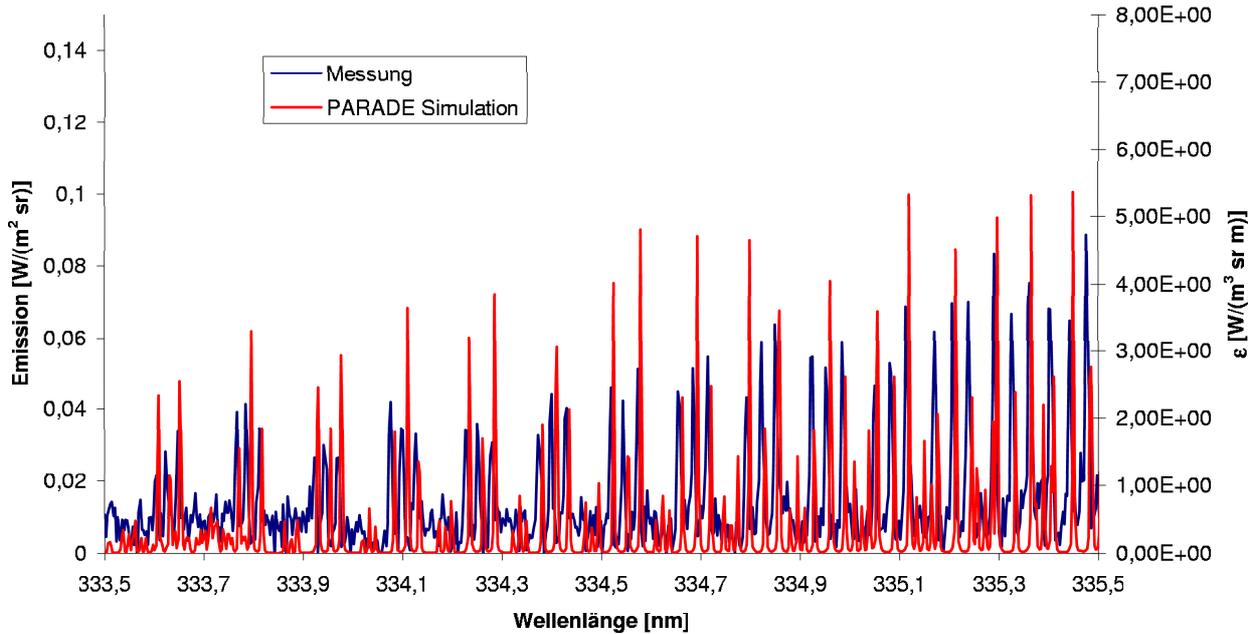


Abbildung 8.16: *Emissionsspektrum des N₂ 2nd Positive C → B Systems im Wellenlängenbereich von 333,5 nm bis 335,5 nm. Die Simulation mit der PARADE-Unterroutine „3P3P“ unterstützt die Spin-Aufspaltung. Eingangsrößen für die PARADE Simulation waren $T_{rot} = 1500$ K, $T_{el} = 3000$ K und $T_{vib} = 10000$ K. Die Messung wurden von Winter et al. [40] veröffentlicht.*

Bewertung der Simulationsverbesserung in PARADE durch Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung

Wird die Spin-Aufspaltung berücksichtigt, so werden eine deutlich größere Anzahl von Zweigen modelliert. Viele dieser Zweige liegen allerdings energetisch sehr dicht beieinander. Wird in Betracht gezogen, dass eine Rotationslinie eine Verbreiterung besitzt, so gibt es Bereiche, in denen die Spin-Aufspaltung kleiner ist als die Linienbreite und folglich nicht mehr aufgelöst wird. Am Beispiel des CN-Violet wurde abgeschätzt, in welchen Temperatur- und in welchen Teilchendichtebereichen die Spin-Aufspaltung überhaupt aufgelöst werden kann. Als Ergebnis kam heraus, dass es für Temperaturen unter 10000 K und Plasmateilchendichten unter $1 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ Bereiche gibt, in denen die Spin-Aufspaltung berücksichtigt werden sollte.

Die PARADE Unterroutinen „Zero“ und „One“, die die Spin-Aufspaltung vernachlässigen, unterscheiden nicht, ob die Energieniveaus eines elektronischen Übergangs Spin-Singulet, Spin-Duplet, oder Spin-Triplet Zustände sind. Sind beide elektronischen Zustände Spin-Duplets, so liegen halbzahlige Rotationsquantenzahlen vor, wohingegen bei Spin-Singulet und Triplet Zuständen die Rotationsquantenzahlen ganzzahlig sind. Dies bewirkt bei Spin-Duplet Übergängen einen Fehler in der spektralen Position der Rotationslinie um eine halbe Rotationsquantenzahl. Diese Abweichung wirkt sich unabhängig von der Temperatur und der Teilchendichte aus, und ist somit in hochaufgelösten Simulationen immer zu erkennen. Bei Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung durch die neue Unterroutine „2S2S“ tritt dieser Fehler bei

Spin-Duplet Übergängen nicht mehr auf.

Ein weiterer Fehler bei der Vernachlässigung der Spin-Aufspaltung ist, dass die Hönl-London-Faktoren sich für Spin-Multiplets von denen für Spin-Singulets unterscheiden, dadurch kann die Rotationsstruktur anders aussehen. Für die hier untersuchten Fälle sind die Unterschiede allerdings gering.

Die Berücksichtigung der Spin-Aufspaltung verbessert die Modellierung der Rotationsstruktur allerdings nur, wenn in einer hohen Auflösung gerechnet wird. Die Energie einer Vibrations-Rotationsbande muss unabhängig davon sein, ob die Spin-Aufspaltung berücksichtigt wird, oder nicht. Deshalb sind die alten PARADE Unterroutinen, die die Spin-Aufspaltung vernachlässigen, bei allen Aufgabenstellungen in denen eine niedrige spektrale Auflösung gefordert wird, ausreichend.

Kapitel 9

Vergleich mit einem gemessenen Luft-Plasma

Im Oktober 2003 fand in Portugal ein internationaler Workshop statt, der sich mit der Strahlung von Gasen bei atmosphärischen Eintritten beschäftigte. Um die Resultate der einzelnen Arbeitsgruppen, die an diesem Workshop teilnahmen, vergleichen zu können, wurden mehrere Testfälle definiert. Bei dem Testfall 1 handelt es sich um ein Luft-Plasma im thermochemischen Gleichgewicht, welches im Rahmen der Doktorarbeit von Christoph Laux [3] spektroskopisch vermessen wurde. Mit Hilfe dieses Testfalls ist es möglich, ein mit PARADE berechnetes Emissionsspektrum quantitativ zu bewerten. Das Luft-Plasma wurde durch ein induktives elektromagnetisches Wechselfeld bei Atmosphärendruck erzeugt. Das Ionisatorgefäß ist ein Quarzrohr mit einem Durchmesser von 7,6 cm, das auf der einen Seite mit einem Gaseinlass versehen und auf der anderen Seite offen ist. Die RF-Leistung wird durch eine wassergekühlte Spule mit fünf Windungen eingekoppelt. Das Quarzrohr und die Spule sind mit Teflon ummantelt. Die offene Seite des Quarzrohres ist mit einer konvergenten Düse mit einem Durchmesser von 5 cm versehen, aus der das Plasma austritt. Mit einem Spektrometer wird das Plasma auf einer Ebene, einen Zentimeter hinter der Düsenöffnung vermessen. Durch die axialsymmetrische Form der Plasmaflamme ist die Verteilung der Plasmaparameter, wie die Temperatur und die Dichte, auf dieser Ebene symmetrisch zum Mittelpunkt der Plasmaflamme. Die Strömungsgeschwindigkeit des Plasmas auf der radial vermessenen Querschnittsfläche liegt bei 20 m/s, die maximale Temperatur im Zentrum der Fläche ist 7500 K, die Dichte liegt bei $2,7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und die Viskosität beträgt $1,6 \cdot 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$.

Zur Berechnung der Molekülstrahlung wird die räumliche Verteilung der Temperatur und der Teilchendichte der einzelnen Spezies auf der vermessenen Fläche benötigt. Beide Größen wurden radial vom Mittelpunkt der Messung aus, in Abständen von einem Millimeter gemessen.

Laux bestimmte die Plasmatemperaturen aus den gemessenen Emissionsspektren. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Messung das Experiment nicht beeinflusst. Im thermochemischen Gleichgewicht sind die Anregungstemperaturen der Vibration, Rotation und der Translation gleich, er bezeichnet diese Temperatur als T_{LTE} . *LTE* steht hier für „Local Thermodynamic Equilibrium“. Ist das lokale thermochemische Gleichgewicht nachgewiesen, reicht

eine einzelne spektroskopische Temperaturbestimmung beispielsweise über die Atomlinien aus.

Das thermochemische Gleichgewicht wurde von Laux sowohl für die Atome, als auch für die Moleküle nachgewiesen. Somit konnte die Vibrationstemperatur aus dem Verhältnis der Intensitäten zweier Vibrations-Rotationsbandenköpfe bestimmt werden. Die Intensität eines Bandenkopfes ist proportional zur Besetzungsdichte und damit abhängig von der Temperatur. Damit ist das Verhältnis zweier Bandenköpfe charakteristisch für eine bestimmte Temperatur. Laux zeigte noch weitere Hinweise für ein lokales thermochemisches Gleichgewicht am Ort der Messung auf, diese zu beschreiben würde allerdings den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Das radiale Temperaturprofil durch das Plasma in Abhängigkeit des Radius ist in Abbildung 9.1 dargestellt.

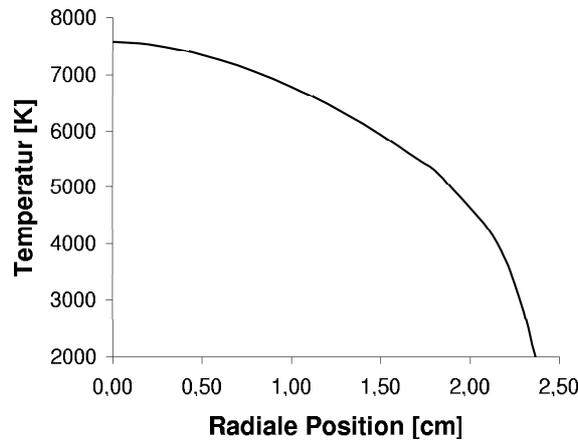


Abbildung 9.1: *Radiale Verteilung der Temperatur einen Zentimeter hinter dem Düsenaustritt.*

Zur Simulation mit PARADE werden außer der Temperatur noch die Teilchendichten der einzelnen Moleküle und Atome im Plasma benötigt. Diese können nicht direkt aus dem Emissionsspektrum bestimmt werden. Die Zusammensetzung des Luftplasmas hängt von den chemischen Reaktionen ab, die im Plasma ablaufen. Diese Reaktionen wiederum resultieren aus der Gaszusammensetzung und den Temperaturen. Moleküle dissoziieren bei hohen Temperaturen. Zum Beispiel ist in dem Emissionsspektrum des Testfalls Strahlung von CN vorhanden. CN entsteht durch Dissoziation aus dem geringen Anteil von CO₂ das in Luft enthalten ist und der Reaktion mit Stickstoff. Laux bestimmte diese chemischen Reaktionen über das Programm CHEMKIN [44], es beinhaltet Daten und Modelle mehrerer Quellen, unter anderem von Dunn und Kang [46], Gupta et al. [47] und Park [45]. Dadurch ermittelte er aus dem Temperaturprofil aus Abbildung 9.1 die genauen Molanteile der einzelnen Moleküle und Atome des Luftplasmas.

Zur Berechnung des Spektrums entlang einer Sichtlinie muss die Strahlungstransportgleichung gelöst werden und wird in differenzieller Form durch den Ausdruck

$$\frac{d(I)\lambda}{dx} = \epsilon(\lambda) - k'(\lambda)I(\lambda) \quad (9.1)$$

beschrieben. Die Plasmatemperatur wurde wie schon erwähnt in 25 konzentrischen Kreisen im

Abstand $l_n(z) = 1\text{mm}$ bestimmt. Wird die Emission entlang einer Sichtlinie durch das Plasma gemessen, setzt diese sich aus der emittierten und absorbierten Strahlung, die an den Radien r_1 , bis r_n entlang der Sichtlinie entsteht, zusammen. Für den Fall konstanter Thermodynamischer Bedingungen innerhalb des Plasmas, leitet Laux aus Gleichung 9.1 zur Berechnung der Intensität I_n am Radius n entlang der Sichtlinie z die Gleichung

$$I_n = \frac{\varepsilon(\lambda)}{ak_n^*(\lambda)} [1 - \exp(-ak_n^*(\lambda)l_n(z))] + I_{n-1}(\lambda)\exp(-ak_n^*(\lambda)l_n(z)) \quad (9.2)$$

ab. k_n^* ist hier der korrigierte Absorptionskoeffizient für stimulierte Absorption, bei Laux ist dieser durch den Ausdruck

$$ak_n^*(\lambda) = ak_n(\lambda)[1 - \exp(\varepsilon_n/kT_n)] \quad (9.3)$$

gegeben.

In Abbildung 9.2 werden die restlichen Größen veranschaulicht.

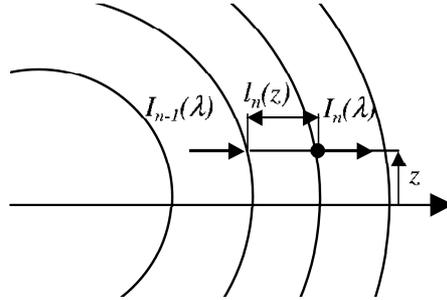


Abbildung 9.2: Verwendete Größen für den Strahlungstransport entlang einer Sichtlinie z .

9.1 Vergleich des Testfalls von Laux mit PARADE Simulationen

Der Testfall von Laux wurde auf drei unterschiedliche Arten mit PARADE nachgerechnet. Als erstes wurde mit PARADE eine Simulation unter Verwendung der spektroskopischen Konstanten aus NEQAIR-85 vorgenommen. Die zweite Berechnung wurde mit den neueren spektroskopischen Konstanten aus der Dissertation von Laux, durchgeführt. Es wäre möglich gewesen auch Spektroskopische Konstanten von CN und N_2^+ zu verwenden, die im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden. Darauf wurde allerdings verzichtet, um eine einheitliche Datenbasis für die PARADE Simulation zu verwenden. Als drittes wurden für die Simulation die im Rahmen dieser Arbeit programmierten Unterroutinen verwendet, die die Spin-Aufspaltung berücksichtigen. Die strahlenden Bänder, die mit PARADE berechnet wurden, sind Tabelle 9.1 zu entnehmen.

Die Simulation mit den NEQAIR-85 Daten ist in Abbildung 9.7 dargestellt und zeigt Abweichungen zwischen der Simulation und dem Experiment von teilweise bis zu 60 %. Im Wel-

Molekül	Band	Übergang	Unterroutine ohne Spin-Aufspaltung	Unterroutine mit Spin-Aufspaltung
N ₂ ⁺	1 st Negative Minel	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ $X^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$	ZERO S2PI2	2S2S S2PI2
N ₂	1 st Positive 2 nd Positive Birge Hopfield	$B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$ $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$ $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$	ONE ZERO ONE	ONE * 3P3P ONE
NO	β γ δ ϵ	$B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ $C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ $D^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$	ZERO S2PI2 ZERO ZERO	2P2P S2PI2 2P2P 2P2P
O ₂	Schumann-Runge	$B^3\Sigma \rightarrow X^3\Sigma$	ZERO	ZERO *
CN	Violet Red	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$	ZERO S2PI2	2S2S S2PI2

Tabelle 9.1: Strahlende Übergänge, die für die Simulation des Testfalls verwendet werden. Für die mit * gekennzeichneten Übergänge existieren noch keine Unterroutinen, die die Spin-Aufspaltung berücksichtigen.

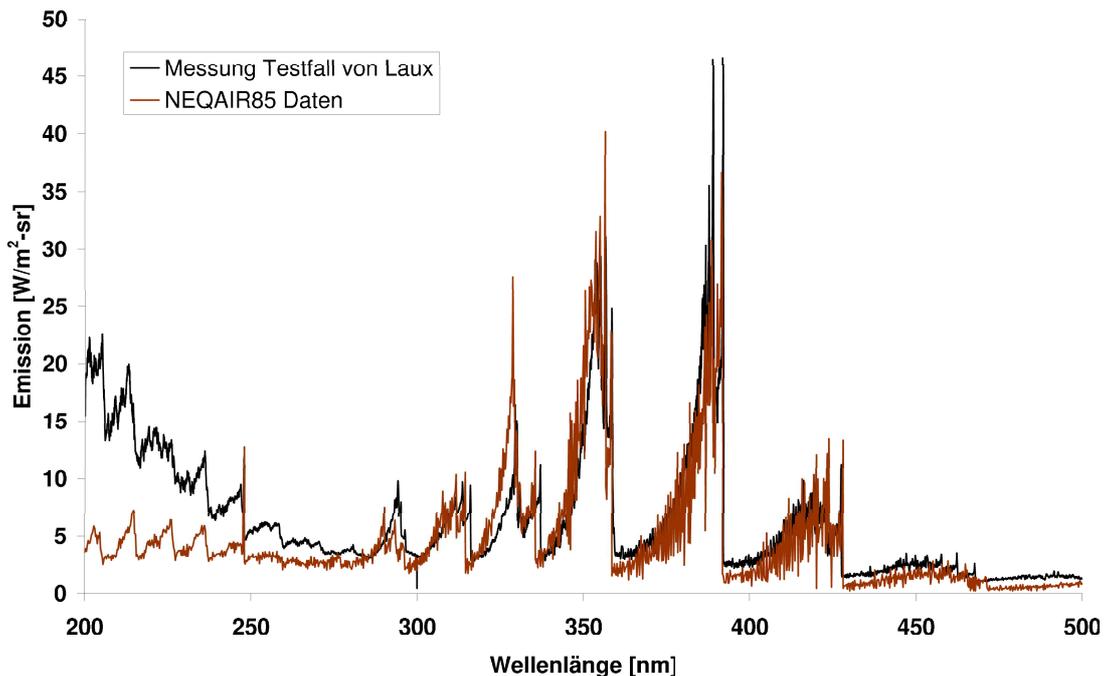


Abbildung 9.3: Vergleich Testfall von Laux mit PARADE Simulation unter Verwendung von NEQAIR-85 Daten.

Wellenlängenbereich von 200 nm bis 250 nm wird von PARADE eine bis zu 60 % zu niedrige Strahlung berechnet. Im Bereich von 300 bis 350 nm ist die simulierte Emission teilweise gleich und teilweise wenige Prozent größer, als die des Experiments. Im Wellenlängenbereich von 350 bis 500 nm, ist die berechnete Strahlung um 30 % zu niedrig. Die Ursache für diese Abweichungen sind hauptsächlich die Molekülpotentiale, die für die Berechnung der spektroskopischen

Konstanten verwendet wurden. Die Quelle der spektroskopischen Konstanten in NEQAIR-85 ist nicht dokumentiert. Es wurden nach Arnold und Whiting [23] für viele der strahlenden Bänder Morse-Potentiale verwendet. Zum anderen fehlen in der NEQAIR-85 Datenbank einige stark strahlende Bänder, die in diesem Wellenlängenbereich berücksichtigt werden sollten.

In dem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 250 nm existieren vier stark strahlende NO-Systeme, die in dem Termschema in Abbildung 9.4 dargestellt sind. In den NEQAIR-85 Daten sind lediglich zwei von diesen, das NO- γ und das NO- β enthalten, was die zu niedrige simulierte Emission in diesem Wellenlängenbereich erklärt.

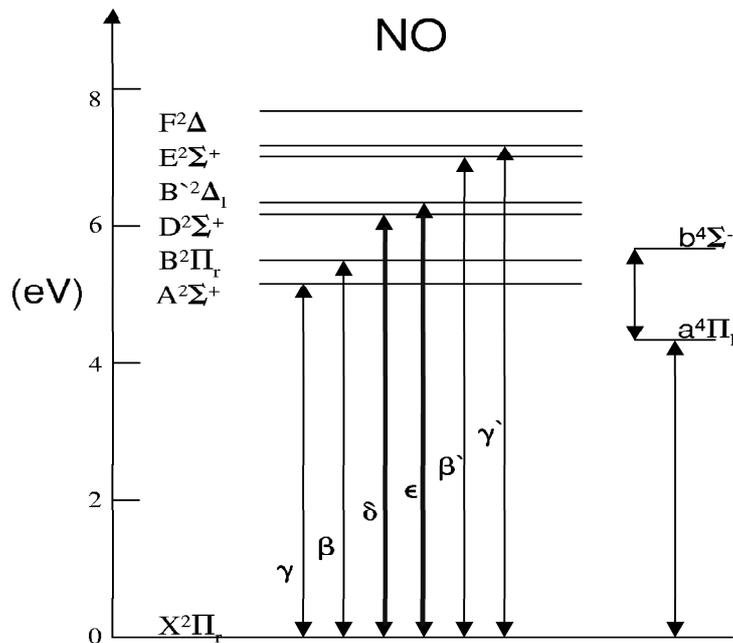


Abbildung 9.4: Termschema von NO

Die Simulation mit den spektroskopischen Konstanten von Laux ist in den Abbildungen 9.5 und 9.6 dargestellt, und gibt das Experiment deutlich besser wieder als die Simulation mit den NEQAIR-85 Daten. Im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 250 nm, der in Abbildung 9.5 dargestellt ist, zeigt die Simulation mit den Laux Konstanten eine Emission, die um 17 % größer ist als die des Testfalls. In diesem Wellenlängenbereich ist NO der stärkste Strahler. Die Laux-Daten enthalten von NO die strahlenden Systeme NO- γ , NO- β , NO- δ und NO- ϵ . Alle Arbeitsgruppen des Workshops in Lisabon berechneten in diesem Wellenlängenbereich zu viel Emission. Laux begründete die Diskrepanzen in diesem spektralen Bereich mit möglichen Messungenauigkeiten.

Im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 500 nm zeigt die Simulation mit den Laux-Konstanten eine Übereinstimmung der Emission an den Bandenköpfen und eine Unterbewertung je weiter die Rotationslinien vom Bandenkopf entfernt sind. Das qualitative Aussehen des Emissionsspektrums ist im Vergleich zu den Simulation mit den NEQAIR-85 Daten verbessert. In Abbildung 9.6 ist dieses Verhalten auszugswise im Wellenlängenbereich von 270 nm bis 370 nm dargestellt. Laux berechnete seine Konstanten, wie im letzten Kapitel beschrieben, unter Verwendung

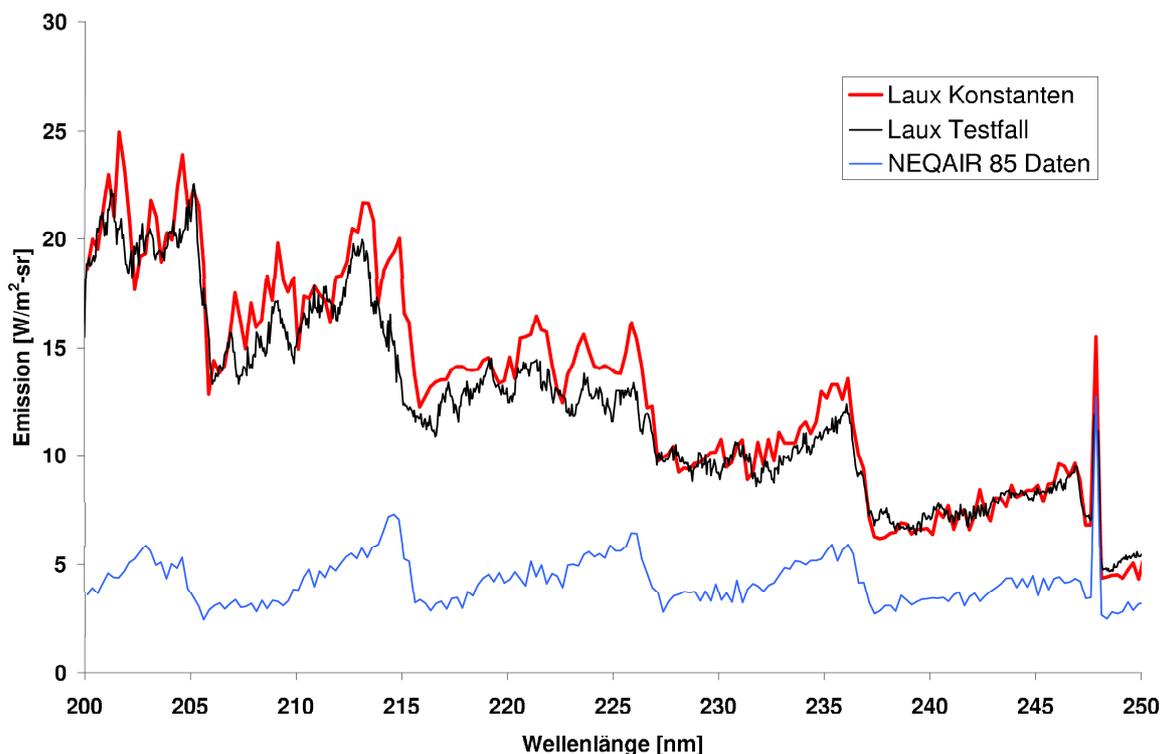


Abbildung 9.5: Vergleich des Testfalls von Laux mit PARADE Simulationen unter Verwendung von NEQAIR-85 Daten, und Daten von Laux um die die PARADE Datenbank erweitert wurde.

von RKR-Potentialen. Die Emissionsspektren, die daraus berechnet werden, zeigen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment, als unter Verwendung von NEQAIR-85 Daten, deren Basis teilweise auf Morse-Potentialen beruht. Diese Verbesserungen sind sowohl quantitativ in der Emission, als auch in der Qualität, das bedeutet in der Rotationsstruktur zu erkennen. Die Simulation des Testfalls mit den im Rahmen dieser Arbeit programmierten Unterroutinen, die die Spin-Aufspaltung berücksichtigen, zeigt das gleiche Ergebnis wie unter Vernachlässigung der Spin-Aufspaltung. Der Grund hierfür liegt in der Normierung der Hönl-London Faktoren und der spektralen Auflösung. Die Verteilung der Emission einer Rotations-Vibrationsbande auf die Rotationslinien der einzelnen Zweige geschieht über die Hönl-London Faktoren. Diese gehorchen allerdings der Normierung $\sum_{J''} S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'} = 2J + 1$. Die Emission ist in beiden Fällen die gleiche und die Unterschiede der Rotationsstruktur gehen in der Auflösung des Experimentes von 0,2 nm unter.

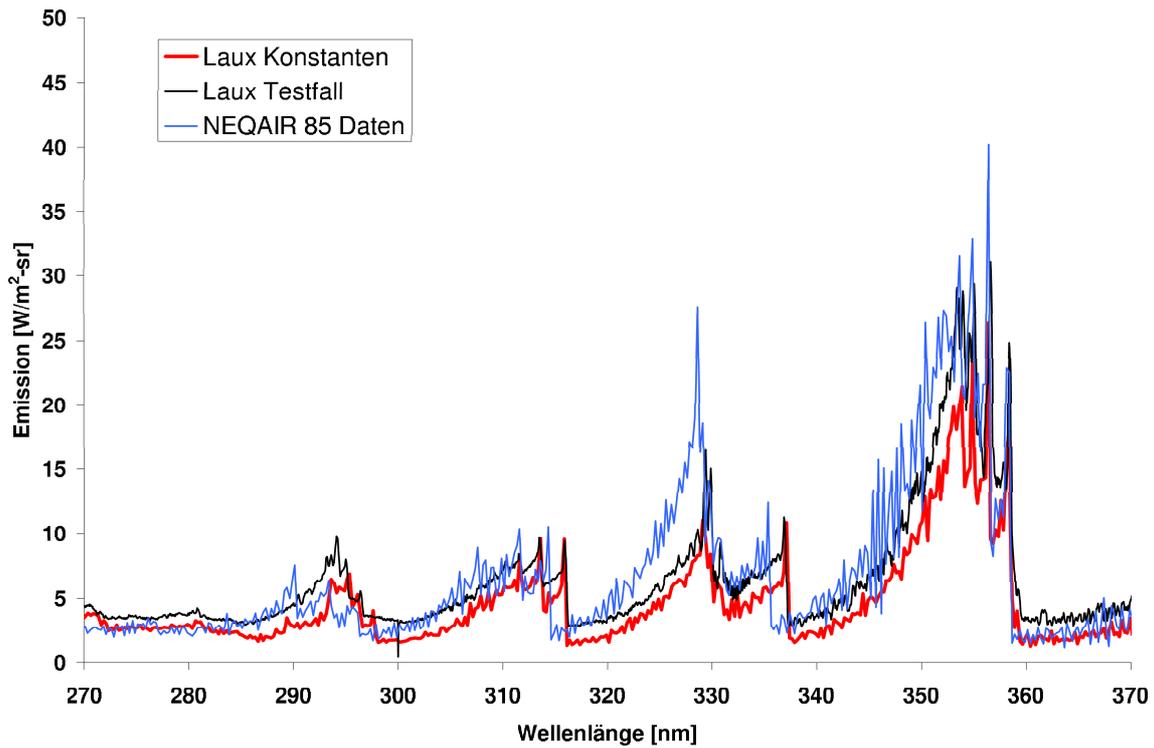


Abbildung 9.6: Vergleich des Testfalls von Laux mit PARADE Simulationen unter Verwendung von NEQAIR-85 Daten, und Daten von Laux um die die PARADE Datenbank erweitert wurde.

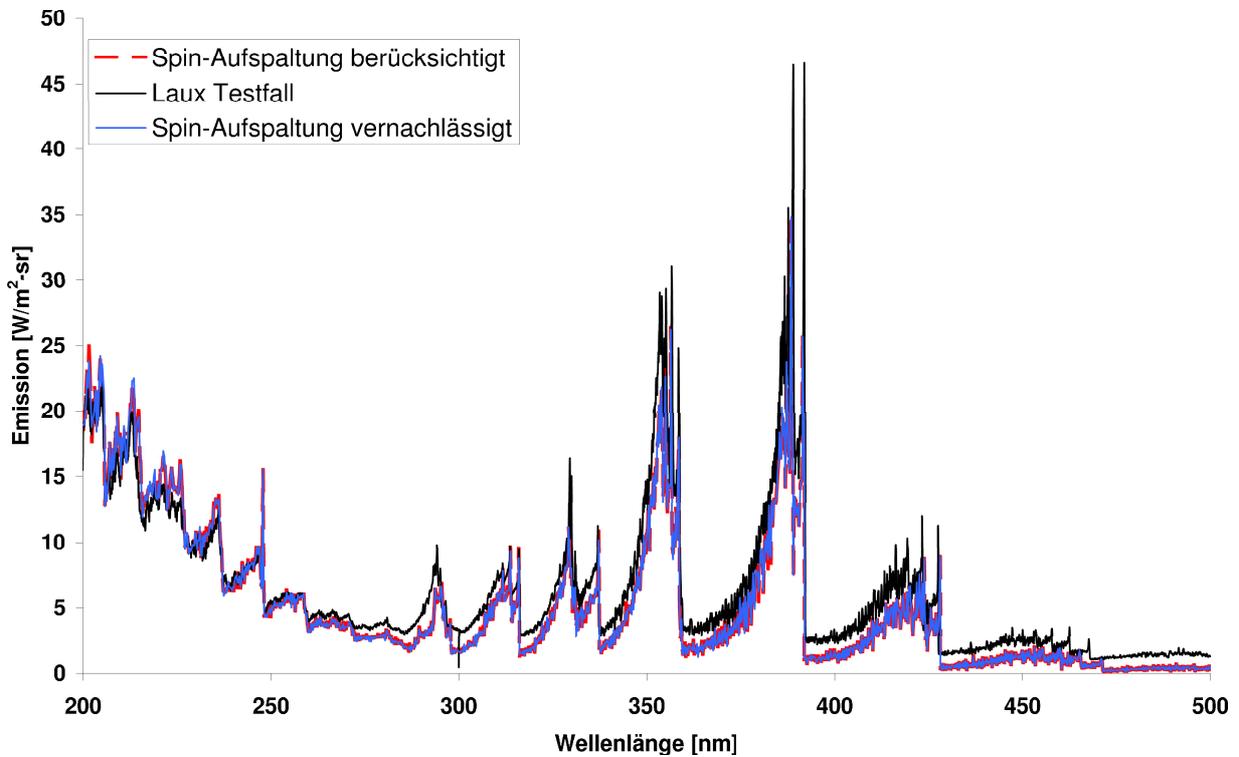


Abbildung 9.7: Vergleich des Testfalls von Laux mit PARADE Simulationen, einmal ohne Spin Aufspaltung und einmal mit den neuen Unterrouitinen, die die Spin Aufspaltung berücksichtigen.

Kapitel 10

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Schwerpunkte verfolgt. Zum einen wurde die Moleküldatenbank von PARADE erweitert und zum anderen wurde die Strahlungsberechnung überarbeitet.

Die Moleküldatenbank der Luft Chemie stammte zu Beginn dieser Arbeit aus NEQAIR 85 [2]. Die mit diesen Konstanten gerechneten Emissionsspektren lieferten im Vergleich mit einem Gleichgewichtsexperiment von Christoph Laux [3] Abweichungen von bis zu 60 %. Diese Spektroskopischen Konstanten aus NEQAIR 85 wurden durch neuere Konstanten von Laux [3] ersetzt. Mit den Konstanten von Laux konnten die Abweichungen zum Experiment auf maximal 17 % reduziert werden. Im Hinblick auf das steigende Interesse Europas Raumsonden zum Mars oder zur Venus zu schicken wurde die Moleküldatenbank in Richtung CO₂ Chemie erweitert. Für die Erweiterung der Moleküldatenbank wurden Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente berechnet. Dazu wurden Molekülpotentiale nach der RKR-Methode berechnet und mit diesen Potentialen die Schrödinger Gleichung für Zweiatomige Moleküle gelöst. Verwendet wurden hierfür die Programme LEVEL und RKR1, die von der Universität Waterloo [38] zur Verfügung gestellt wurden. Die Moleküldatenbank wurde um vier Moleküle mit sieben strahlenden Bändern erweitert. Diese strahlenden Systeme sind von CO das Angstroem, das 3rd und das 4th Positive System, CO⁺ das 1st Negative System, C₂ das Swan System und von CH das 3900 Å und das 4300 Å System.

Die Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente dieser Arbeit wurden Berechnungen anderer Arbeitsgruppen oder dem Gleichgewichtsexperiment von Christoph Laux [3] gegenübergestellt. Außerdem wurden die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Konstanten mit denen verglichen, die von Lino Da Silva für die SESAM Moleküldatenbank gerechnet wurden. Für die strahlenden Systeme CN-Violet und N₂⁺ 1st Negative waren die Unterschiede zu den validierten Konstanten von Christoph Laux [3] unter 5 %. Das 1st Negative System von CO⁺ wurde Messungen von Willi [22] gegenübergestellt. Aufgrund der Tatsache, dass die Lage der Bandenköpfe der Simulation und der Messung nicht übereinstimmten wurden im Rahmen dieser Arbeit aus der Messung neue Dunham-Koeffizienten bestimmt, die die Simulation verbesserten. Im Weiteren konnte an dem Experiment von Willi gezeigt werden, dass die vereinfachte Simulation der Rotationslinien in PARADE zu fehlerhaften Ergebnissen in der Position der Rotationslinien führt. Die strahlenden Systeme der Moleküle CO und C₂ zeigten im Vergleich

zu den Konstanten von Lino Da Silva Abweichungen von über 25 %. Für das CO Ångström System und das CO 4th Positive System konnte gezeigt werden, dass die Konstanten die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden näher an denen anderer Arbeitsgruppen liegen, als die von Lino Da Silva. Die Einsteinkoeffizienten, die im Rahmen dieser Arbeit für das C₂ Swan System berechnet wurden stimmen bis auf 10% mit gemessenen Werten von Pascal Boubert [28] überein. Die beiden strahlenden Systeme von CH konnten, aufgrund fehlender Literatur, nicht mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen verglichen werden.

Die Untersuchungen des 1st Negative System von CO⁺ zeigen, dass die Modellierung in PARADE, die aus NEQAIR 85 stammt in bestimmten Fällen nicht ausreicht. Die NEQAIR 85 Unterroutinen in PARADE vernachlässigen die Spin-Aufspaltung, wodurch eine Vielzahl von strahlenden Übergängen als $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$, oder als $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ Übergang behandelt werden. Um bewerten zu können in welchen Fällen die Spin-Aufspaltung berücksichtigt werden sollte um die Rotationsstruktur richtig wiedergeben zu können, wurden neue Unterroutinen geschrieben, die die Spin-Aufspaltung berücksichtigen. Um diese Unterroutinen in die starre NEQAIR-85 Struktur einbetten zu können wurde der Molekülstrahlungsteil in PARADE komplett überarbeitet. Diese neuen Unterroutinen wurden an Messungen des CN-Violet von Prasad und Bernath [6], des C₂ Swan von Lloyd und Ewart [12] und des NO β Systems von Cheung und Lo [15] bezüglich ihrer Linienpositionen validiert. Die Rotationsstruktur hingegen wurde am Gleichgewichtsexperiment von Christoph Laux verglichen und an Messungen des N₂ 2nd Positive [40]. Wird die Spin-Aufspaltung berücksichtigt, so werden eine deutlich größere Anzahl von Zweigen berechnet. Viele dieser Zweige liegen allerdings energetisch sehr dicht beieinander. Wird in Betracht gezogen, dass eine Rotationslinie eine Breite besitzt, so gibt es Bereiche, in denen der Abstand zweier Rotationslinien in der Linienbreite untergeht. Am Beispiel des CN-Violet Systems wurde abgeschätzt, in welchen Temperatur- und in welchen Teilchendichtebereichen die Spin-Aufspaltung überhaupt aufgelöst werden kann. Als Ergebnis kam heraus, dass es für Temperaturen unter 10000 K und Teilchendichten unter $1 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ Bereiche gibt, in denen die Spin-Aufspaltung berücksichtigt werden sollte.

Wird die Spin-Aufspaltung bei Spin-Duplet Übergängen vernachlässigt, so ist zu Messungen immer ein Unterschied zu erkennen. Der Grund hierfür liegt darin, dass Duplet Übergänge halbzahlige Rotations Quantenzahlen besitzen, ein $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ Übergang allerdings ganzzahlige Quantenzahlen.

Liegt eine Rydberg-Valenz Störung der Vibrationsenergieniveaus vor, so reicht die verbesserte Modellierung in PARADE nicht aus, um die Positionen von Rotationslinien befriedigend berechnen zu können.

Ausblick

Sowohl durch das Überarbeiten der Strahlungsberechnungsroutinen, als auch die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Vorgehensweisen zur Berechnung der Franck-Condon Faktoren und Dipolmatrixelemente, ist eine Erweiterung der Moleküldatenbank von PARADE relativ einfach möglich. Vor allem methanhaltige Atmosphären, wie sie beim Jupiter herrschen wären inter-

essant. Die beiden strahlenden Bänder von CH, die im Rahmen dieser Arbeit implementiert wurden waren ein erster Schritt in diese Richtung. Weiterhin wäre es interessant dreiatomige Moleküle mit PARADE berechnen zu können. CO₂ wäre zum einen interessant, weil es der Hauptbestandteil der Marsatmosphäre ist. Außerdem ist CO₂ aufgrund der linearen Anordnung der Atome physikalisch einfacher zu behandeln, als gewinkelte dreiatomige Moleküle.

Kapitel 11

English Summary

The primary aspects of this study are the extension of the molecular database and the investigation of an improved calculation of radiation of diatomic molecules.

The initial spectroscopic data in PARADE originated from NEQAIR, caused an erroneous emission calculation of 60% compared to the emission spectrum measured by Christoph Laux [3]. These spectroscopic constants of NEQAIR were updated with data from Christoph Laux, consequently reducing the deviation up to 17%. Considering the European AURORA programme and the increasing interest in Space missions to Mars or Venus, PARADE's molecular database was extended by CO₂ chemistry. Therefore Franck-Condon factors, electronic transition moments and Einstein coefficients had to be calculated by applying the RKR-Method to calculate the molecule potentials and subsequently solving the Schrödinger equation. The software LEVEL and RKR1 used for these calculations were provided by the University of Waterloo [38]. The molecular database was extended by four molecules and seven radiating bands; the CO Angstroem, the 3rd and 4th positive system, the CO⁺ 1st negative system, the C₂ Swan system and the CH 3900 Å and 4300 Å system. The Franck-Condon factors and electronic transition moments were compared with the experiment conducted by Christoph Laux and numerical results from other working groups. These constants were compared with the data from the SESAM database, which were calculated by Lino Da Silva. The deviation to the constants of Christoph Laux for the CN-Violet and N₂⁺ 1st negative system were lower than 5%. The 1st negative system of CO⁺ was compared with measurements from Willi [22]. Positions of the vibrational band heads calculated with PARADE differed noticeably to those measured during the experiment. Using Willi's measurements new Dunham-coefficients were calculated improving the simulation with PARADE. Thereby the position of the band heads gained accuracy but leaving the positions of the rotational lines still inaccurate. This remaining error in the line position is caused by neglecting the spin splitting in the radiation calculation module of PARADE. The spectroscopic data of the radiating bands of CO and C₂ were inconsistent with the simulated data by Lino Da Silva by 25% and higher. The Franck-Condon factors and the Einstein coefficients of the the CO Ångström and CO 4th positive system of this thesis are very similar to data of other working groups. Einstein coefficients for C₂ Swan system of this work differed up to 10% to the measured data from Pascal Boubert. The radiating system from

CH could not be validated.

The deviation in the rotational structure of the 1st negative system of CO⁺ is caused by the radiation module of PARADE, derived from NEQAIR 85, neglecting the spin-splitting in PARADE's subroutines. Consequently the NEQAIR subroutines calculated most radiating systems as $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ or $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ transitions. For an improved calculation of the rotational structure three new subroutines have been written. Therefore the NEQAIR subroutines were rewritten and implemented in the PARADE structure. Investigations devoted in which case the spin-splitting has to be taken into account. The line positions calculated by the new radiation subroutines have been compared with measurements of the CN-Violet, the C₂ Swan and the NO system. The total calculated emission was compared with the measurements of Laux [3]. If spin-splitting is considered a higher number of rotational lines are calculated. Most of the spectral line positions lay very close together. Regarding the fact that a rotational line has a width, there are cases in which spin-splitting has to be considered. Taking the CN-Violet as an example, investigations show in which temperature and particle density range spin-splitting has to be considered. If the temperature falls below 10000 K and the plasma density below $1 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$, the distance of two rotational lines is in many cases larger than the line width and has to be taken into account.

Outlook

As well as through the revision of the radiatition calculation routines as through the, by this thesis introduced procedures for the calculations of the Franck-Condon factors and dipole matrix elements, an expansion of the molecular database of PARADE is fairly easy. Especially methane containing atmospheres, such as Jupiter's would be interesting. The two radiating bands of CH, which were implemented during this thesis, were a first step towards this direction. Furthermore it would be intriguing to be able to calculate triatomic molecules with PARADE. Considering the fact that the Mars atmosphere mainly consists of CO₂, CO₂ will certainly appeal to a large circle of interests. In addition CO₂ is physically easier to deal with, due to its linear arrangement of atoms, than angled triatomic molecules.

Literaturverzeichnis

- [1] Smith, A. J.; *Plasma Radiation Database PARADE Final Report*, TR28/96 April 1996.
- [2] Park, C.; *Nonequilibrium air radiation (neqair) program: User's manual*, TM 86707, NASA, 1986.
- [3] Laux, C. O.; *Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasma's*, HTGL Report No. T-288, Stanford University, CA, USA, August 1993.
- [4] Lindholm, E.; *Pressure Broadening of Spectral Lines*. Arkiv for Matematik, Astronomie och Fysik, 32 A, Nr 17 1945
- [5] Schadee, A.; *The Formation of Molecular Lines in the Solar Spectrum*; Bull. Astron. Inst. Neth., Vol. 17, No. 5, pp. 311-357, 1964.
- [6] Prasad C.V.V., Bernath P.F.; *Fourier Transform Jet Emission Spectroscopy of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Transition of CN*; Journal of Molecular Spectroscopy 151, 459-473, 1992.
- [7] Herzberg, G.; *Spectra of diatomic molecules*; Van Nostrand Reinhold Company, 1950
- [8] Van Vleck, J. H.; Physical Rev. 32. 250, 1923
- [9] Budo, A.; Zeeman Verh., 166, 1935
- [10] Le Roy, Robert J., *A Computer Program for Solving the Radial Schödinger Equation for Bound and Quasibound Levels*, <http://leroy.uwaterloo.ca>
- [11] Lino Da Silva; *Simulation Des Proprietes Radiatives Du Plasma Entourant Un Vehicule Transversant Une Atmosphere Planetaire A Vitesse Hypersonique*; September 2004
- [12] Lloyd, G.M., Ewart, P; *High resolution spectroscopy and simulation of C_2 using degenerate four-wave mixing*; Journal of chemical Physics, 1999, vol. 110.
- [13] Mentall, J. E., Nicholls, R. W.; *Absolute band strength for the C_2 Swan system*; Proc. Phys. Soc., 1965, vol. 86.
- [14] Felenbok, P., Lefebvre, B; *Etude Theorique Des Perturbations Homogenes*; Can. J. of Phys., 1996, vol. 44.

- [15] Cheung A., Lo D; *The application of a vacuum ultraviolet Fourier transform spectrometer and synchrtron radiation sources to measurements of: IV The $\beta(6, 0)$ and $\gamma(3, 0)$ bands of NO*; Journal of chemical Physics, 2002, vol. 116.
- [16] Joshi K. C., Satari V. D. P., Parthasarathi S.; *Absolute Transition Probabilities, Oscillator strength and electronic transition moments for the First Negative system of CO^+* ; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. Vol.6, pp. 215-219.
- [17] R. Kepa, Z. Malak, W. Szajna, M. Zachwieja; *The $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$, 2- ν'' progression in the spectrum of $^{13}C^{16}O^+$* ; J.Phys, B: At. Mol. Opt. Phys. 35 (2002) 1155-1164
- [18] Muma Stone; *Excitation of the CO Fourth Positive Band System by Electron Impact on Carbon Monoxide and Carbon Dioxide.*
- [19] George T., Urban W., Le Floch A.; *Improved Mass-Independent Dunham Parameters for the Ground State of CO and Calibration Frequencies for the Fundamental Band*; Journal of Molecular Spectroscopy; Vol. 165, pp. 500 505, 1994.
- [20] Simmons J. D., Bass A. M., Tilford S. G.; *The Fourth Positive System of Carbon Monoxide Observed in Absorption at High Resolution in the Vacuum Ultraviolet Region*; The Astrophysical Journal, Vol. 155, pp. 345 358, 1969.
- [21] R. L. DeLeon; *CO(A-X) electroc dipole transition moment*; Journal of chemical Physics 89,20 1988
R. L. DeLeon; *Erratum: CO(A-X) electroc dipole transition moment*; Journal of chemical Physics 91,9 1989
- [22] K. P. Willi; *Spektral hoch aufgelöste Messung der Strahlung von NO und CO zur Unterstützung der theoretischen Modellierung der Molekülstrahlung*; Diplomarbeit IRS-04-S-26, Institut fr Raumfahrtsysteme, Stuttgart, 2004
- [23] Arnold J. O., Whiting E. E. ; *Line By line calculation of spectra from diatomic molecules and atoms assuming a voigt line profile*; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. Vol. 9, pp 775-798, 1969
- [24] Knowles P. J., Werner H.-J., Hay J., Cartwright D. C.; *The $A^2 \rightarrow X^2 \Sigma^+$ Red and $B^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$ Violet Systems of the CN Radical: Accurate Multireference Configuration Interaction Calculations of The Radiative Transition Probabilities*; J. Chem. Phys., Vol. 89, No. 12, pp. 73347343, 1988
- [25] R. Kepa, M. Rytel; *The Ångström ($^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$) System of the CO molecule: new observations and analyses*; J.Phys, B: At. Mol. Opt. Phys. 26 (1993) 3355-3362
- [26] Kirby K., Cooper D. L.; *Theoretical study of low-lying $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ state of CO. II. transition dipol moment, oscillator strength, and radiative lifetimes* ; J.Chem. Phys. Vol. 90, No. 9, pp. 4895-4902, 1989

- [27] Carlson T. A., Duric N., Erman P., Larsson M.; *Correlation between perturbation and collisional transference in the A, B, C and b states of CO as revealed by high resolution lifetime measurements*; Zeitschrift für Physik A. Vol. 287 pp. 123-136, 1978
- [28] Boubert Pascal; *Methodes spectroscopiques appliquees aux plasmas et aux milieux a haute enthalpie*; A La Faculte Des Sciences De L'Universite De Rouen 1999
- [29] Ewine F. van Dishoeck; *Photodissociation processes in the CH molecule*; J.Chem. Phys. Vol. 86, No. 1, pp. 196-214, 1987
- [30] Istvan Kovacs; *Rotational Structure in the spectra of diatomic molecules*; Akademia I Kiado, Budapest 1969
- [31] Wolfgang Nolting; *Grundkurs Theoretische Physik 5 Quantenmechanik*; Vieweg Lehrbuch Theoretische Physik
- [32] Perkins C.L. ; *The rotation-vibration coupling in diatomic molecules*; Phys. Rev. 45:98-103, 1934
- [33] www.nist.gov
- [34] <http://cfp.ist.utl.pt/radiation/GPRD/index.php>
- [35] W. Demtröder ; *Molekülphysik*; Oldenbourg Verlag 2000
- [36] Steele D., Lippincott E.R.; *Comparative Study of Empirical Internuclear Potential Functions*; Rev. of modern Physics Vol. 34-2, 04.1962
- [37] Traving G.; *Über die Druckverbreiterung von Spektrallinien*; Verlag G. Braun Karlsruhe
- [38] <http://leroy.uwaterloo.ca/>
- [39] B. Pfeiffer, M. Fertig, M. Winter, M. Auweter Kurtz; *PARADE a program to calculate the radiation of atmospheric re-entry in different atmospheres*; ESA SP-533, Dezember 2003
- [40] M. Winter, B. Pfeiffer, M. Fertig, M. Auweter Kurtz; *Extension of PARADE to CO₂ Plasmas and Comparison with experimental data in high spectral resolution for air and CO₂ species* ; ESA SP-629, November 2006
- [41] M. Winter; *Emissionsspektroskopische Untersuchung der Umströmung von Probenkörpern in hochenthalpen Plasmaströmungen*; Institut für Raumfahrtssysteme Universität Stuttgart 2006
- [42] M. Winter, M. Auweter-Kurtz; *Emission Spectroscopic Measurements of Temperatures and Boundary Layer Effects in Front of a Blunt Body in a Subsonic Air Plasma Flow*; AIAA Thermophysics Conference, Norfolk, VA, 28.06.-01.07., 1999
- [43] A.L.G. Rees; *The calculation of Potential Energy Curves from Band Spectroscopic Data*; Proc. Soc. London 59 998 1947

- [44] R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, J.A. Miller ; *CHEMKIN code*; Sandia National Laboratories, Report SAND86-8246, 1986
- [45] C. Park ; *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*; Wiley, New-York, 1989
- [46] M.G. Dunn, S.-W. Kang ; *Theoretical and experimental studies of reentry plasmas*; NASA CR-2232, 1973
- [47] R.N. Gupta, J.M. Yos, R.A. Thompson, K.-P. Lee ; *A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for an 11-species air model for chemical and thermal non-equilibrium calculations to 30000 K*; NASA RR1232, 1990
- [48] M. Lino da Silva, M. Dubeck ; *A proposed solution for test cases on using the SESAM code*; ESA SP-533, Dezember 2003

Kapitel 12

Anhang

Die im Anhang dargestellten Dipolmatrixelemente $|D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'})|^2$ sind in der Einheit $[\text{ea}_0^2]$ angegeben. Der Grund hierfür ist, dass dadurch eine Vergleichbarkeit mit den Daten in den PARADE Datenfiles hergestellt wird. Die Einsteinkoeffizienten $A_{\nu''\nu'}$ besitzen die Einheit $[1/\text{s}]$ und die Franck-Condon Faktoren $q_{\nu''\nu'}$ sind dimensionslos.

12.1 Hönl-London Faktoren für ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Übergänge

Kovacs [30] gibt für ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ Zustände die folgenden Hönl-London Faktoren an:

$$\begin{aligned} P_1(J) &= \frac{(J - \Lambda - 1/2)(J + \Lambda + 1/2)}{4JC'^-(J - 1)C''-(J)} \\ &\quad \cdot (u'^-(J - 1)u''-(J) + 4(J - \Lambda + 1/2 \cdot (J + \Lambda - 1/2)))^2 \\ Q_1(J) &= \frac{(J + 1/2)}{2J(J + 1)C'^-(J)C''-(J)} \\ &\quad \cdot ((\Lambda + 1/2)u'^-(J)u''-(J) + 4(\Lambda - 1/2)(J - \Lambda + 1/2) \cdot (J + \Lambda + 1/2))^2 \\ R_1(J) &= \frac{(J - \Lambda + 1/2)(J + \Lambda + 3/2)}{4(J + 1)C'^-(J + 1)C''(J)} \\ &\quad \cdot (u'^-(J + 1)u''-(J) + 4(J - \Lambda + 3/2 \cdot (J + \Lambda + 1/2)))^2 \\ {}^Q P_{21}(J) &= \frac{(J - \Lambda - 1/2)(J + \Lambda + 1/2)}{4JC'^+(J - 1)C''-(J)} \\ &\quad \cdot (u'^+(J - 1)u''-(J) - 4(J - \Lambda + 1/2 \cdot (J + \Lambda - 1/2)))^2 \\ {}^R Q_{21}(J) &= \frac{(J + 1/2)}{2J(J + 1)C'^+(J)C''-(J)} \\ &\quad \cdot ((\Lambda + 1/2)u'^+(J)u''-(J) - 4(\Lambda - 1/2)(J - \Lambda + 1/2) \cdot (J + \Lambda + 1/2))^2 \\ {}^S R_{21}(J) &= \frac{(J - \Lambda + 1/2)(J + \Lambda + 3/2)}{4(J + 1)C'^+(J + 1)C''-(J)} \\ &\quad \cdot (u'^+(J + 1)u''-(J) + 4(J - \Lambda + 3/2 \cdot (J + \Lambda - 1/2)))^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^o P_{12}(J) &= \frac{(J - \Lambda - 1/2)(J + \Lambda + 1/2)}{4JC'^-(J-1)C''+(J)} \\
&\quad \cdot (u'^-(J-1)u''+(J) - 4(J - \Lambda + 1/2) \cdot (J + \Lambda - 1/2))^2 \\
{}^P Q_{12}(J) &= \frac{(J + 1/2)}{2J(J+1)C'^-(J)C''+(J)} \\
&\quad \cdot ((\Lambda + 1/2)u'^-(J)u''+(J) + 4(\Lambda - 1/2)(J - \Lambda + 1/2) \cdot (J + \Lambda + 1/2))^2 \\
{}^Q R_{12}(J) &= \frac{(J - \Lambda + 1/2)(J + \Lambda + 3/2)}{4(J+1)C'^-(J+1)C''+(J)} \\
&\quad \cdot (u'^-(J+1)u''+(J) - 4(J - \Lambda + 3/2) \cdot (J + \Lambda + 1/2))^2 \\
P_2(J) &= \frac{(J - \Lambda - 1/2)(J + \Lambda + 1/2)}{4JC'+(J-1)C''+(J)} \\
&\quad \cdot (u'^+(J-1)u''+(J) + 4(J - \Lambda + 1/2) \cdot (J + \Lambda - 1/2))^2 \\
Q_2(J) &= \frac{(J + 1/2)}{2J(J+1)C'+(J)C''+(J)} \\
&\quad \cdot ((\Lambda + 1/2)u'^+(J)u''+(J) + 4(\Lambda - 1/2)(J - \Lambda + 1/2) \cdot (J + \Lambda + 1/2))^2 \\
R_2(J) &= \frac{(J - \Lambda + 1/2)(J + \Lambda + 3/2)}{4(J+1)C'+(J+1)C''+(J)} \\
&\quad \cdot (u'^+(J-1)u''+(J) + 4(J - \Lambda + 3/2) \cdot (J + \Lambda + 1/2))^2
\end{aligned} \tag{12.1}$$

Mit:

$$u^+(J) = 2(J - \Lambda + 1/2) \tag{12.2}$$

$$u^-(J) = 2(J + \Lambda + 1/2) \tag{12.3}$$

$$C^+(J) = 4(J + 1/2)(J - \Lambda + 1/2) \tag{12.4}$$

$$C^-(J) = 4(J + 1/2)(J + \Lambda + 1/2) \tag{12.5}$$

12.2 Molekülkonstanten von Dicarbon C₂Dunham-Koeffizienten C₂ d³Π von Lino Da Silva [11]

Y ₁₀	Y ₂₀	Y ₃₀	Y ₄₀	Y ₅₀
1803,8	-26,353	1,967	-0,26167	0,0079318

Y ₀₁	Y ₀₂	Y ₀₃	Y ₀₄	Y ₀₅
1,7624	-0,033871	0,0063779	-0,0010233	4,2435E-5

Dunham-Koeffizienten C₂ a³Π von Lino Da Silva [11]

Y ₁₀	Y ₂₀	Y ₃₀	Y ₄₀	Y ₅₀
1641.4	-11.671	3.6881E-4	-3.9778E-5	1.5494E-6

Y ₀₁	Y ₀₂	Y ₀₃	Y ₀₄	Y ₀₅
1.6319	-0.016278	-1.862E-4	3.047E-5	-1.5508E-6

Übergangswahrscheinlichkeiten C₂ b → a

ν'	ν''	A _{ν''ν'}	q _{ν''ν'}	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	0	5,86E+06	7,10E-01	2,39E+00
0	1	1,77E+06	2,27E-01	9,37E-01
0	2	3,50E+05	5,14E-02	2,45E-01
0	3	5,52E+04	9,74E-03	5,27E-02
0	4	7,31E+03	1,60E-03	9,76E-03
0	5	8,20E+02	2,27E-04	1,59E-03
0	6	8,09E+01	2,96E-05	2,38E-04
0	7	7,95E+00	4,33E-06	3,78E-05
0	8	9,77E-01	1,01E-06	8,14E-06
0	9	1,65E-01	3,96E-07	2,71E-06
0	10	2,96E-02	1,85E-07	1,15E-06
0	11	3,67E-03	7,51E-08	4,64E-07
0	12	1,68E-04	2,19E-08	1,48E-07
0	13	3,95E-08	3,48E-09	3,04E-08
1	0	2,18E+06	2,61E-01	6,85E-01
1	1	2,61E+06	3,26E-01	1,04E+00
1	2	2,19E+06	2,78E-01	1,13E+00
1	3	7,03E+05	1,01E-01	4,77E-01
1	4	1,55E+05	2,65E-02	1,42E-01
1	5	2,71E+04	5,73E-03	3,44E-02
1	6	3,98E+03	1,07E-03	7,23E-03
1	7	5,14E+02	1,84E-04	1,40E-03
1	8	6,41E+01	3,37E-05	2,75E-04

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_{\tilde{n}}^2}$
1	9	8,92E+00	8,13E-06	6,50E-05
1	10	1,48E+00	2,81E-06	2,04E-05
1	11	2,58E-01	1,17E-06	7,80E-06
1	12	3,51E-02	4,61E-07	3,03E-06
1	13	2,38E-03	1,45E-07	1,01E-06
1	14	1,75E-05	2,96E-08	2,50E-07
2	0	2,00E+05	2,79E-02	4,98E-02
2	1	3,05E+06	3,77E-01	9,46E-01
2	2	1,01E+06	1,32E-01	3,96E-01
2	3	2,05E+06	2,60E-01	1,03E+00
2	4	9,79E+05	1,38E-01	6,44E-01
2	5	2,84E+05	4,73E-02	2,50E-01
2	6	6,31E+04	1,29E-02	7,63E-02
2	7	1,16E+04	3,04E-03	1,99E-02
2	8	1,87E+03	6,50E-04	4,71E-03
2	9	2,82E+02	1,41E-04	1,10E-03
2	10	4,39E+01	3,57E-05	2,84E-04
2	11	7,49E+00	1,16E-05	8,76E-05
2	12	1,31E+00	4,48E-06	3,18E-05
2	13	1,95E-01	1,74E-06	1,21E-05
2	14	1,78E-02	5,95E-07	4,30E-06
3	0	2,20E+03	7,47E-04	4,43E-04
3	1	4,66E+05	6,79E-02	1,15E-01
3	2	3,30E+06	4,21E-01	1,01E+00
3	3	2,69E+05	3,99E-02	1,04E-01
3	4	1,67E+06	2,11E-01	8,21E-01
3	5	1,14E+06	1,59E-01	7,30E-01
3	6	4,22E+05	6,88E-02	3,59E-01
3	7	1,15E+05	2,29E-02	1,33E-01
3	8	2,57E+04	6,51E-03	4,16E-02
3	9	4,97E+03	1,67E-03	1,17E-02
3	10	8,79E+02	4,15E-04	3,15E-03
3	11	1,53E+02	1,12E-04	8,83E-04
3	12	2,74E+01	3,58E-05	2,77E-04
3	13	4,97E+00	1,33E-05	9,90E-05
3	14	8,09E-01	5,22E-06	3,80E-05
4	0	4,61E+01	5,82E-07	7,65E-06
4	1	6,90E+03	2,52E-03	1,39E-03
4	2	7,32E+05	1,12E-01	1,80E-01
4	3	3,23E+06	4,28E-01	9,82E-01
4	4	1,99E+04	5,48E-03	7,56E-03

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
4	5	1,20E+06	1,52E-01	5,82E-01
4	6	1,17E+06	1,63E-01	7,33E-01
4	7	5,41E+05	8,65E-02	4,46E-01
4	8	1,76E+05	3,43E-02	1,96E-01
4	9	4,64E+04	1,14E-02	7,16E-02
4	10	1,05E+04	3,39E-03	2,32E-02
4	11	2,13E+03	9,57E-04	7,07E-03
4	12	4,12E+02	2,78E-04	2,16E-03
4	13	7,94E+01	8,99E-05	7,07E-04
4	14	1,53E+01	3,32E-05	2,56E-04
5	0	1,78E-01	5,91E-09	2,48E-08
5	1	3,83E+02	2,54E-09	6,38E-05
5	2	1,08E+04	4,84E-03	2,17E-03
5	3	9,47E+05	1,55E-01	2,32E-01
5	4	3,03E+06	4,22E-01	9,17E-01
5	5	1,61E+04	1,40E-04	6,08E-03
5	6	7,87E+05	9,85E-02	3,76E-01
5	7	1,09E+06	1,53E-01	6,72E-01
5	8	6,16E+05	9,74E-02	4,96E-01
5	9	2,35E+05	4,48E-02	2,53E-01
5	10	7,12E+04	1,70E-02	1,05E-01
5	11	1,84E+04	5,75E-03	3,86E-02
5	12	4,23E+03	1,81E-03	1,31E-02
5	13	9,10E+02	5,70E-04	4,37E-03
5	14	1,91E+02	1,93E-04	1,52E-03
6	0	1,69E+00	9,79E-08	2,00E-07
6	1	6,71E+00	1,88E-06	9,43E-07
6	2	2,04E+03	2,43E-05	3,42E-04
6	3	8,40E+03	6,24E-03	1,70E-03
6	4	1,07E+06	1,89E-01	2,62E-01
6	5	2,83E+06	4,20E-01	8,56E-01
6	6	8,17E+04	3,15E-03	3,07E-02
6	7	4,80E+05	5,82E-02	2,27E-01
6	8	9,56E+05	1,35E-01	5,80E-01
6	9	6,40E+05	1,00E-01	5,06E-01
6	10	2,80E+05	5,26E-02	2,94E-01
6	11	9,54E+04	2,23E-02	1,37E-01
6	12	2,76E+04	8,40E-03	5,56E-02
6	13	7,11E+03	2,93E-03	2,08E-02
6	14	1,70E+03	1,00E-03	7,59E-03
7	0	2,10E-01	1,73E-08	2,15E-08

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
7	1	7,58E+00	7,33E-07	9,12E-07
7	2	7,62E+01	1,93E-05	1,09E-05
7	3	7,58E+03	2,82E-04	1,29E-03
7	4	8,56E+02	5,05E-03	1,75E-04
7	5	1,05E+06	2,09E-01	2,61E-01
7	6	2,71E+06	4,37E-01	8,25E-01
7	7	1,18E+05	3,47E-03	4,45E-02
7	8	2,83E+05	3,12E-02	1,34E-01
7	9	8,05E+05	1,17E-01	4,86E-01
7	10	6,18E+05	9,58E-02	4,84E-01
7	11	3,03E+05	5,66E-02	3,13E-01
7	12	1,14E+05	2,62E-02	1,60E-01
7	13	3,64E+04	1,09E-02	7,11E-02
7	14	1,04E+04	4,16E-03	2,92E-02
8	0	3,27E-01	8,47E-09	2,93E-08
8	1	5,13E-02	1,36E-08	5,37E-09
8	2	4,98E+00	1,31E-06	6,12E-07
8	3	1,65E+02	7,09E-05	2,41E-05
8	4	2,00E+04	1,38E-03	3,46E-03
8	5	8,94E+03	1,44E-03	1,86E-03
8	6	8,86E+05	2,07E-01	2,23E-01
8	7	2,68E+06	4,78E-01	8,28E-01
8	8	9,71E+04	4,41E-04	3,70E-02
8	9	1,70E+05	1,41E-02	8,12E-02
8	10	6,74E+05	1,03E-01	4,09E-01
8	11	5,65E+05	8,61E-02	4,42E-01
8	12	3,03E+05	5,72E-02	3,12E-01
8	13	1,24E+05	2,83E-02	1,72E-01
8	14	4,31E+04	1,27E-02	8,27E-02
9	0	3,07E-02	7,15E-11	2,44E-09
9	1	2,39E+00	9,11E-08	2,21E-07
9	2	1,92E+00	1,20E-07	2,07E-07
9	3	1,36E+01	4,83E-09	1,72E-06
9	4	1,26E+01	1,05E-04	1,88E-06
9	5	3,61E+04	3,98E-03	6,42E-03
9	6	7,68E+04	6,45E-04	1,64E-02
9	7	5,75E+05	1,71E-01	1,48E-01
9	8	2,69E+06	5,36E-01	8,48E-01
9	9	4,28E+04	3,02E-03	1,66E-02
9	10	1,06E+05	3,71E-03	5,16E-02
9	11	5,76E+05	9,90E-02	3,55E-01

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
9	12	4,94E+05	7,23E-02	3,92E-01
9	13	2,85E+05	5,56E-02	2,97E-01
9	14	1,24E+05	2,82E-02	1,73E-01
10	0	2,60E-04	3,13E-11	1,86E-11
10	1	6,54E-01	8,30E-09	5,40E-08
10	2	4,57E+00	2,50E-07	4,37E-07
10	3	1,07E+01	1,58E-06	1,19E-06
10	4	2,45E+02	1,65E-05	3,21E-05
10	5	1,07E+03	1,75E-05	1,65E-04
10	6	3,94E+04	7,20E-03	7,26E-03
10	7	2,41E+05	1,38E-02	5,32E-02
10	8	2,10E+05	1,01E-01	5,60E-02
10	9	2,60E+06	5,81E-01	8,47E-01
10	10	2,68E+03	2,59E-02	1,08E-03
10	11	6,83E+04	2,14E-05	3,42E-02
10	12	5,11E+05	1,07E-01	3,23E-01
10	13	4,15E+05	5,47E-02	3,38E-01
10	14	2,56E+05	5,39E-02	2,72E-01
11	0	1,88E-09	2,65E-13	1,22E-16
11	1	1,81E-02	2,07E-10	1,35E-09
11	2	4,48E+00	1,19E-07	3,86E-07
11	3	6,28E-01	5,49E-08	6,27E-08
11	4	8,70E-01	2,36E-06	1,01E-07
11	5	6,40E+02	1,01E-04	8,75E-05
11	6	9,79E+03	2,35E-04	1,58E-03
11	7	1,56E+04	7,14E-03	2,99E-03
11	8	4,55E+05	4,90E-02	1,04E-01
11	9	2,17E+03	2,40E-02	6,02E-04
11	10	2,27E+06	5,61E-01	7,67E-01
11	11	1,43E+04	7,73E-02	5,96E-03
11	12	4,45E+04	6,73E-03	2,31E-02
11	13	4,73E+05	1,32E-01	3,11E-01
11	14	3,36E+05	3,39E-02	2,83E-01
12	0	3,89E-06	4,92E-13	2,32E-13
12	1	5,23E-03	4,62E-10	3,56E-10
12	2	6,74E-01	3,71E-09	5,27E-08
12	3	1,01E+01	4,38E-07	9,10E-07
12	4	5,40E+00	6,90E-07	5,66E-07
12	5	1,08E+02	9,37E-07	1,32E-05
12	6	1,71E+02	1,63E-04	2,46E-05
12	7	2,93E+04	2,22E-03	4,96E-03

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
12	8	3,20E+03	1,74E-03	6,44E-04
12	9	5,41E+05	9,06E-02	1,31E-01
12	10	1,81E+05	4,52E-03	5,27E-02
12	11	1,63E+06	4,32E-01	5,79E-01
12	12	6,91E+04	1,38E-01	3,03E-02
12	13	3,05E+04	2,66E-02	1,67E-02
12	14	4,50E+05	1,80E-01	3,11E-01
13	0	1,84E-04	1,34E-12	1,01E-11
13	1	5,83E-03	7,73E-11	3,66E-10
13	2	6,52E-04	2,70E-09	4,68E-11
13	3	5,66E+00	1,28E-07	4,68E-07
13	4	3,44E+00	2,41E-07	3,28E-07
13	5	5,27E+00	3,28E-06	5,84E-07
13	6	6,95E+02	5,26E-05	8,99E-05
13	7	1,57E+03	9,93E-06	2,39E-04
13	8	3,69E+04	5,80E-03	6,61E-03
13	9	1,00E+05	2,64E-03	2,13E-02
13	10	3,50E+05	9,38E-02	8,95E-02
13	11	7,25E+05	9,43E-02	2,24E-01
13	12	8,60E+05	2,21E-01	3,24E-01
13	13	1,14E+05	1,62E-01	5,30E-02
13	14	2,65E+04	5,05E-02	1,53E-02
14	0	5,96E-04	7,43E-12	3,05E-11
14	1	3,47E-03	1,21E-11	2,02E-10
14	2	7,90E-02	2,95E-09	5,25E-09
14	3	6,35E-01	1,41E-09	4,84E-08
14	4	1,26E+01	5,39E-07	1,11E-06
14	5	4,10E+00	4,69E-07	4,15E-07
14	6	6,32E+01	1,57E-08	7,43E-06
14	7	6,87E+02	1,74E-04	9,43E-05
14	8	1,54E+04	6,00E-04	2,49E-03
14	9	9,46E+03	5,40E-03	1,80E-03
14	10	3,05E+05	2,93E-02	6,92E-02
14	11	5,04E+04	3,94E-02	1,37E-02
14	12	1,22E+06	2,42E-01	4,02E-01
14	13	2,67E+05	4,47E-02	1,08E-01
14	14	1,09E+05	1,17E-01	5,40E-02

Ende Tabelle C₂ Swan

12.3 Molekülkonstanten von Kohlenstoffhydroxid CH

Übergangswahrscheinlichkeiten CH $A \rightarrow X$				
ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	0	2,34E+06	9,94E-01	1,64E-01
0	1	5,03E+04	6,05E-03	4,75E-03
0	2	9,41E+02	1,88E-04	1,64E-04
0	3	3,75E+00	1,40E-07	4,14E-06
0	4	1,73E-02	9,24E-08	2,06E-07
0	5	1,64E-01	3,00E-07	8,41E-08
0	6	2,87E-01	2,83E-07	6,94E-08
0	7	1,81E-01	2,22E-07	6,12E-08
0	8	6,37E-02	2,17E-07	5,79E-08
0	9	1,46E-02	2,35E-07	5,37E-08
0	10	1,80E-03	2,18E-07	4,19E-08
0	11	5,33E-05	1,43E-07	2,34E-08
0	12	4,21E-08	5,39E-08	7,08E-09
1	0	6,14E+02	6,19E-03	4,74E-05
1	1	2,09E+06	9,85E-01	1,45E-01
1	2	7,99E+04	7,72E-03	7,82E-03
1	3	3,53E+03	9,59E-04	5,24E-04
1	4	1,03E+02	4,51E-06	2,46E-05
1	5	4,33E+00	8,23E-07	1,71E-06
1	6	1,82E+00	2,02E-06	7,28E-07
1	7	1,55E+00	3,60E-06	7,40E-07
1	8	7,25E-01	3,27E-06	5,85E-07
1	9	1,86E-01	1,64E-06	2,92E-07
1	10	2,15E-02	3,85E-07	7,84E-08
1	11	1,33E-04	3,35E-09	3,10E-09
1	12	6,47E-04	8,89E-08	9,09E-09
2	0	6,41E+01	4,42E-05	6,91E-06
2	1	8,75E+03	8,16E-03	4,26E-04
2	2	1,83E+06	9,86E-01	1,27E-01
2	3	8,77E+04	3,36E-03	8,36E-03
2	4	7,52E+03	2,86E-03	9,98E-04
2	5	4,12E+02	2,78E-05	8,07E-05
2	6	3,30E+01	1,81E-05	1,03E-05
2	7	4,36E+00	7,70E-06	2,43E-06
2	8	8,14E-01	2,71E-06	7,43E-07
2	9	2,73E-01	7,67E-07	2,41E-07
2	10	1,02E-01	2,67E-07	7,60E-08

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
2	11	2,36E-02	9,21E-08	1,61E-08
2	12	1,71E-03	8,07E-09	8,71E-11
3	0	4,92E+01	5,75E-06	4,44E-08
3	1	8,07E+02	6,52E-04	4,52E-05
3	2	3,72E+04	3,66E-03	2,03E-03
3	3	1,55E+06	9,87E-01	1,10E-01
3	4	8,01E+04	4,11E-05	7,24E-03
3	5	1,10E+04	8,14E-03	1,48E-03
3	6	6,56E+02	8,54E-06	1,44E-04
3	7	5,57E+01	1,72E-05	1,56E-05
3	8	7,61E+00	3,64E-06	2,70E-06
3	9	9,80E-01	3,20E-06	6,98E-07
3	10	8,42E-02	8,83E-07	1,72E-07
3	11	1,85E-02	3,90E-08	2,40E-08
3	12	2,04E-02	1,43E-08	3,76E-10
4	0	1,15E+01	7,08E-08	5,08E-09
4	1	1,09E+01	4,36E-06	1,47E-06
4	2	1,71E+03	2,84E-03	7,79E-05
4	3	1,04E+05	2,39E-04	6,14E-03
4	4	1,24E+06	9,57E-01	9,07E-02
4	5	3,93E+04	1,97E-02	3,82E-03
4	6	1,27E+04	2,05E-02	1,64E-03
4	7	9,53E+02	1,39E-04	1,78E-04
4	8	5,17E+01	8,38E-05	1,95E-05
4	9	6,16E+00	6,41E-07	2,44E-06
4	10	2,53E+00	6,36E-07	4,72E-07
4	11	9,49E-01	1,46E-06	1,97E-07
4	12	1,41E-01	1,27E-06	8,33E-08
5	0	4,82E-01	2,30E-07	2,69E-08
5	1	3,47E+00	4,48E-06	6,33E-09
5	2	8,19E+02	7,62E-05	3,14E-05
5	3	2,51E+02	6,38E-03	7,02E-06
5	4	2,64E+05	3,22E-02	1,58E-02
5	5	7,74E+05	7,87E-01	6,07E-02
5	6	6,94E+03	1,07E-01	8,68E-04
5	7	1,11E+04	6,17E-02	1,52E-03
5	8	7,96E+02	4,93E-03	1,29E-04
5	9	7,33E+01	8,61E-04	1,66E-05
5	10	7,77E+00	2,40E-05	3,55E-06
5	11	5,31E-01	4,88E-06	5,06E-07
5	12	8,11E-02	1,75E-06	3,93E-08

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
6	0	5,43E+00	2,22E-07	4,10E-08
6	1	3,19E-01	6,82E-08	1,03E-08
6	2	1,44E+02	1,94E-07	4,68E-06
6	3	2,40E+03	1,44E-03	1,02E-04
6	4	1,71E+04	1,91E-03	9,18E-04
6	5	4,44E+05	1,68E-01	2,88E-02
6	6	3,29E+05	4,07E-01	2,88E-02
6	7	4,46E+02	2,16E-01	3,12E-05
6	8	8,98E+03	1,61E-01	1,28E-03
6	9	3,93E+02	3,46E-02	7,42E-05
6	10	2,42E+01	7,81E-03	7,02E-06
6	11	4,24E+00	1,48E-03	1,86E-06
6	12	2,42E+00	4,14E-04	1,19E-06
7	0	4,81E+00	8,99E-08	2,30E-08
7	1	4,87E+00	2,41E-07	6,87E-08
7	2	2,36E+01	3,65E-07	7,43E-07
7	3	7,12E+02	1,26E-04	3,24E-05
7	4	8,38E-01	2,61E-03	6,75E-07
7	5	9,25E+04	9,74E-03	5,58E-03
7	6	2,63E+05	2,35E-01	2,17E-02
7	7	4,50E+04	2,44E-02	4,45E-03
7	8	1,52E+01	1,13E-01	1,66E-06
7	9	3,74E+03	2,24E-01	6,49E-04
7	10	2,26E+01	1,66E-01	4,98E-06
7	11	4,00E+01	1,13E-01	9,46E-06
7	12	4,57E+01	6,92E-02	4,73E-06
Ende Tabelle CH 4300 Å				

Übergangswahrscheinlichkeiten CH $B \rightarrow X$				
ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	0	1,54E+06	8,05E-01	0,093945174
0	1	8,27E+04	1,71E-01	0,0070252
0	2	2,63E+03	2,13E-02	0,000318864
0	3	8,19E+01	2,49E-03	1,47E-05
0	4	5,42E+00	3,33E-04	1,48E-06
0	5	2,90E-02	3,45E-05	1,26E-08
0	6	5,15E-03	5,95E-06	3,68E-09
0	7	6,08E-04	1,81E-06	7,53E-10
0	8	1,62E-03	1,10E-07	3,75E-09
0	9	6,08E-03	1,47E-07	2,96E-08
Fortsetzung auf nächster Seite				

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	10	3,19E-03	5,11E-07	3,84E-08
0	11	4,20E-04	2,61E-07	1,67E-08
0	12	3,26E-06	4,79E-08	8,01E-10
0	13	5,05E-07	9,02E-09	4,25E-09
1	0	2,62E-01	7,69E-08	1,35E-08
1	1	1,49E-01	1,14E-07	1,04E-08
1	2	6,39E-02	1,86E-07	6,26E-09
1	3	1,83E-02	1,75E-07	2,57E-09
1	4	7,75E-03	2,45E-07	1,60E-09
1	5	5,72E-03	6,60E-07	1,80E-09
1	6	4,75E-03	2,41E-06	2,33E-09
1	7	3,24E-03	7,98E-06	2,56E-09
1	8	3,85E-03	2,83E-05	5,19E-09
1	9	1,81E-02	9,97E-05	4,46E-08
1	10	1,32E-01	3,49E-04	6,55E-07
1	11	8,15E-01	1,29E-03	9,35E-06
1	12	4,04E+00	5,36E-03	0,00013205
1	13	1,61E+01	2,65E-02	0,002056167
Ende Tabelle CH 3900 Å				

12.4 Molekülkonstanten von Carbon Nitrid CN

Dunham-Koeffizienten CN $B^2\Sigma$ von Knowles et al. [24]

Y_{10}	Y_{20}	Y_{30}	Y_{40}	Y_{50}
2163.	-19.525	-0.012325	-0.048048	0.001773

Y_{01}	Y_{02}	Y_{03}	Y_{04}	Y_{05}
1.9692	-0.020785	2.5282E-5	-7.6392E-5	2.7119E-6

Dunham-Koeffizienten CN $X^2\Sigma$ von Knowles et al. [24]

Y_{10}	Y_{20}	Y_{30}	Y_{40}	Y_{50}
2068.6	-13.095	-0.013348	8.9438E-4	-4.2286E-5

Y_{01}	Y_{02}	Y_{03}	Y_{04}	Y_{05}
1.8995	-0.017062	-2.0089E-4	3.0958E-5	-1.6313E-6

Übergangswahrscheinlichkeiten CN $B \rightarrow X$				
ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	0	1,50E+07	9,19E-01	8,66E-01
0	1	1,07E+06	7,55E-02	7,92E-02
0	2	5,39E+04	5,55E-03	5,19E-03
0	3	1,90E+03	3,51E-04	2,44E-04
0	4	4,01E+01	2,06E-05	7,04E-06
0	5	1,69E-01	1,18E-06	4,19E-08
0	6	1,68E-02	8,07E-08	6,15E-09
0	7	3,96E-03	8,33E-09	2,24E-09
0	8	3,96E-04	9,82E-10	3,70E-10
0	9	7,85E-05	4,38E-11	1,33E-10
0	10	2,60E-05	8,86E-12	9,13E-11
0	11	5,67E-06	2,24E-11	5,15E-11
0	12	4,93E-07	1,09E-11	1,77E-11
0	13	6,16E-09	1,79E-12	2,83E-12
1	0	1,48E+06	8,00E-02	6,71E-02
1	1	1,24E+07	7,77E-01	7,08E-01
1	2	1,83E+06	1,27E-01	1,33E-01
1	3	1,44E+05	1,45E-02	1,36E-02
1	4	7,10E+03	1,25E-03	8,90E-04
1	5	2,12E+02	9,57E-05	3,62E-05
1	6	1,80E+00	6,75E-06	4,29E-07
1	7	7,60E-02	5,08E-07	2,64E-08
1	8	3,75E-02	4,89E-08	1,99E-08

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
1	9	5,42E-03	5,44E-09	4,65E-09
1	10	8,95E-04	2,98E-10	1,35E-09
1	11	2,16E-04	2,40E-11	6,50E-10
1	12	4,42E-05	9,56E-11	3,21E-10
1	13	4,25E-06	4,60E-11	1,05E-10
1	14	6,45E-08	3,29E-12	1,27E-11
2	0	1,37E+04	1,36E-03	5,02E-04
2	1	2,59E+06	1,45E-01	1,17E-01
2	2	1,03E+07	6,65E-01	5,83E-01
2	3	2,32E+06	1,61E-01	1,67E-01
2	4	2,53E+05	2,51E-02	2,35E-02
2	5	1,63E+04	2,74E-03	2,00E-03
2	6	6,40E+02	2,60E-04	1,06E-04
2	7	8,65E+00	2,19E-05	1,99E-06
2	8	1,70E-01	1,83E-06	5,65E-08
2	9	1,68E-01	1,72E-07	8,39E-08
2	10	3,19E-02	1,85E-08	2,53E-08
2	11	5,05E-03	1,33E-09	6,90E-09
2	12	9,37E-04	9,21E-13	2,45E-09
2	13	1,56E-04	9,24E-11	9,31E-10
2	14	1,27E-05	2,43E-11	2,30E-10
3	0	4,08E+02	1,20E-06	1,23E-05
3	1	2,71E+04	3,22E-03	9,93E-04
3	2	3,40E+06	1,97E-01	1,54E-01
3	3	8,66E+06	5,80E-01	4,88E-01
3	4	2,60E+06	1,78E-01	1,85E-01
3	5	3,67E+05	3,61E-02	3,37E-02
3	6	2,92E+04	4,74E-03	3,51E-03
3	7	1,44E+03	5,37E-04	2,32E-04
3	8	2,75E+01	5,28E-05	6,12E-06
3	9	2,33E-01	4,90E-06	7,38E-08
3	10	4,93E-01	4,78E-07	2,32E-07
3	11	1,15E-01	5,35E-08	8,47E-08
3	12	1,78E-02	5,94E-09	2,21E-08
3	13	2,57E-03	4,80E-10	5,93E-09
3	14	2,96E-04	7,15E-11	1,47E-09
4	0	2,10E+01	8,80E-07	5,28E-07
4	1	2,14E+03	1,52E-05	6,47E-05
4	2	3,12E+04	4,82E-03	1,15E-03
4	3	3,96E+06	2,38E-01	1,79E-01
4	4	7,42E+06	5,20E-01	4,16E-01

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
4	5	2,70E+06	1,83E-01	1,91E-01
4	6	4,74E+05	4,64E-02	4,30E-02
4	7	4,48E+04	7,03E-03	5,30E-03
4	8	2,66E+03	9,31E-04	4,20E-04
4	9	6,74E+01	1,05E-04	1,46E-05
4	10	1,63E-01	1,09E-05	4,98E-08
4	11	1,05E+00	1,16E-06	4,69E-07
4	12	2,87E-01	1,51E-07	1,99E-07
4	13	4,32E-02	2,69E-08	4,92E-08
4	14	4,47E-03	7,64E-09	9,20E-09
5	0	6,46E-01	2,72E-10	1,37E-08
5	1	8,41E+01	4,69E-06	2,13E-06
5	2	6,84E+03	8,38E-05	2,08E-04
5	3	2,29E+04	5,51E-03	8,44E-04
5	4	4,29E+06	2,70E-01	1,94E-01
5	5	6,54E+06	4,81E-01	3,67E-01
5	6	2,65E+06	1,76E-01	1,86E-01
5	7	5,63E+05	5,54E-02	5,06E-02
5	8	6,12E+04	9,35E-03	7,15E-03
5	9	4,29E+03	1,42E-03	6,64E-04
5	10	1,38E+02	1,80E-04	2,90E-05
5	11	5,73E-03	2,15E-05	1,69E-09
5	12	1,65E+00	2,63E-06	7,09E-07
5	13	5,21E-01	4,26E-07	3,41E-07
5	14	7,14E-02	1,15E-07	7,55E-08
6	0	3,40E-04	9,97E-12	6,18E-12
6	1	4,63E+00	5,86E-09	9,94E-08
6	2	1,71E+02	1,39E-05	4,36E-06
6	3	1,68E+04	3,04E-04	5,14E-04
6	4	7,16E+03	4,86E-03	2,66E-04
6	5	4,40E+06	2,92E-01	2,00E-01
6	6	5,97E+06	4,65E-01	3,35E-01
6	7	2,48E+06	1,61E-01	1,74E-01
6	8	6,30E+05	6,29E-02	5,63E-02
6	9	7,63E+04	1,14E-02	8,82E-03
6	10	6,21E+03	1,99E-03	9,47E-04
6	11	2,47E+02	2,80E-04	5,09E-05
6	12	4,01E-01	3,87E-05	1,15E-07
6	13	1,86E+00	5,67E-06	7,68E-07
6	14	6,66E-01	1,19E-06	4,14E-07
7	0	2,18E-03	6,20E-12	3,44E-11

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_{\tilde{n}}^2}$
7	1	4,98E-03	1,57E-09	9,20E-11
7	2	2,26E+01	9,35E-08	4,93E-07
7	3	1,87E+02	2,84E-05	4,83E-06
7	4	3,39E+04	8,41E-04	1,05E-03
7	5	7,38E+02	2,94E-03	2,76E-05
7	6	4,30E+06	3,03E-01	1,96E-01
7	7	5,67E+06	4,69E-01	3,20E-01
7	8	2,22E+06	1,39E-01	1,57E-01
7	9	6,72E+05	6,92E-02	6,00E-02
7	10	8,78E+04	1,28E-02	1,01E-02
7	11	8,27E+03	2,59E-03	1,25E-03
7	12	4,01E+02	4,02E-04	8,15E-05
7	13	3,53E+00	6,56E-05	9,90E-07
7	14	1,20E+00	1,18E-05	4,81E-07
8	0	5,78E-03	7,10E-11	7,99E-11
8	1	1,00E-02	5,76E-12	1,61E-10
8	2	4,47E-02	1,66E-08	8,42E-10
8	3	8,61E+01	8,15E-07	1,91E-06
8	4	4,90E+01	3,95E-05	1,29E-06
8	5	5,78E+04	1,89E-03	1,82E-03
8	6	3,47E+04	6,72E-04	1,32E-03
8	7	3,97E+06	3,01E-01	1,83E-01
8	8	5,59E+06	4,94E-01	3,18E-01
8	9	1,90E+06	1,11E-01	1,35E-01
8	10	6,92E+05	7,48E-02	6,20E-02
8	11	9,42E+04	1,34E-02	1,08E-02
8	12	1,03E+04	3,22E-03	1,55E-03
8	13	6,07E+02	5,39E-04	1,22E-04
8	14	1,46E+01	1,07E-04	4,03E-06
9	0	2,16E-03	2,42E-11	2,65E-11
9	1	2,07E-02	2,35E-10	2,93E-10
9	2	5,16E-02	8,63E-11	8,48E-10
9	3	8,76E-03	6,85E-08	1,68E-10
9	4	2,55E+02	4,41E-06	5,76E-06
9	5	1,40E+02	3,05E-05	3,75E-06
9	6	8,29E+04	3,52E-03	2,65E-03
9	7	1,53E+05	2,76E-04	5,90E-03
9	8	3,42E+06	2,81E-01	1,60E-01
9	9	5,69E+06	5,37E-01	3,27E-01
9	10	1,54E+06	7,94E-02	1,10E-01
9	11	6,98E+05	8,12E-02	6,29E-02

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
9	12	9,41E+04	1,28E-02	1,09E-02
9	13	1,24E+04	3,91E-03	1,86E-03
9	14	8,67E+02	6,83E-04	1,74E-04
10	0	8,73E-05	7,90E-13	9,54E-13
10	1	1,28E-02	1,58E-10	1,60E-10
10	2	3,50E-02	2,50E-10	5,07E-10
10	3	2,80E-01	2,41E-09	4,73E-09
10	4	1,18E+00	1,18E-07	2,33E-08
10	5	5,66E+02	1,62E-05	1,31E-05
10	6	2,27E+03	2,57E-06	6,21E-05
10	7	9,65E+04	5,46E-03	3,15E-03
10	8	4,03E+05	5,47E-03	1,58E-02
10	9	2,65E+06	2,42E-01	1,26E-01
10	10	5,87E+06	5,93E-01	3,43E-01
10	11	1,16E+06	4,75E-02	8,41E-02
10	12	6,96E+05	8,99E-02	6,35E-02
10	13	8,72E+04	1,10E-02	1,02E-02
10	14	1,44E+04	4,74E-03	2,18E-03
11	0	7,36E-05	5,92E-13	7,24E-13
11	1	1,30E-03	1,28E-11	1,47E-11
11	2	3,38E-02	4,56E-10	4,37E-10
11	3	3,78E-02	9,97E-12	5,64E-10
11	4	1,06E+00	2,55E-08	1,84E-08
11	5	2,16E+01	1,74E-08	4,37E-07
11	6	8,67E+02	4,20E-05	2,06E-05
11	7	1,05E+04	4,89E-05	2,96E-04
11	8	8,28E+04	6,80E-03	2,78E-03
11	9	8,11E+05	2,10E-02	3,26E-02
11	10	1,74E+06	1,81E-01	8,47E-02
11	11	6,03E+06	6,52E-01	3,61E-01
11	12	7,88E+05	2,00E-02	5,83E-02
11	13	6,95E+05	1,03E-01	6,46E-02
11	14	7,37E+04	7,83E-03	8,72E-03
12	0	1,31E-04	9,42E-13	1,17E-12
12	1	2,16E-04	2,21E-12	2,20E-12
12	2	6,44E-03	7,10E-11	7,49E-11
12	3	3,72E-02	4,54E-10	4,97E-10
12	4	6,18E-02	2,17E-10	9,54E-10
12	5	1,89E+00	1,24E-07	3,38E-08
12	6	1,43E+02	5,94E-07	2,98E-06
12	7	6,99E+02	7,35E-05	1,72E-05

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
12	8	2,99E+04	4,50E-04	8,66E-04
12	9	3,83E+04	6,18E-03	1,32E-03
12	10	1,34E+06	5,04E-02	5,56E-02
12	11	8,24E+05	1,05E-01	4,14E-02
12	12	6,02E+06	6,96E-01	3,70E-01
12	13	4,65E+05	2,97E-03	3,53E-02
12	14	7,03E+05	1,24E-01	6,69E-02
13	0	6,99E-05	4,88E-13	5,70E-13
13	1	9,93E-04	8,32E-12	9,20E-12
13	2	4,57E-04	7,49E-12	4,82E-12
13	3	1,28E-02	1,63E-10	1,54E-10
13	4	4,37E-03	1,59E-11	6,06E-11
13	5	2,67E-01	1,14E-13	4,27E-09
13	6	1,44E-01	2,66E-07	2,67E-09
13	7	5,31E+02	7,75E-06	1,15E-05
13	8	3,12E+01	7,21E-05	7,93E-07
13	9	5,95E+04	1,62E-03	1,79E-03
13	10	1,96E+02	2,96E-03	6,99E-06
13	11	1,85E+06	9,14E-02	7,94E-02
13	12	1,64E+05	3,39E-02	8,49E-03
13	13	5,67E+06	6,97E-01	3,60E-01
13	14	2,25E+05	1,36E-03	1,76E-02
14	0	2,29E-05	1,72E-13	1,72E-13
14	1	9,34E-04	7,51E-12	7,94E-12
14	2	4,94E-03	5,16E-11	4,76E-11
14	3	9,10E-04	2,23E-11	9,99E-12
14	4	2,20E-03	2,45E-11	2,77E-11
14	5	3,52E-02	4,34E-09	5,07E-10
14	6	1,01E+00	1,09E-08	1,67E-08
14	7	1,71E+01	8,41E-08	3,31E-07
14	8	1,18E+03	3,53E-05	2,66E-05
14	9	1,75E+03	1,25E-05	4,62E-05
14	10	8,23E+04	3,61E-03	2,57E-03
14	11	6,95E+04	6,33E-06	2,58E-03
14	12	2,09E+06	1,30E-01	9,33E-02
14	13	2,71E+04	4,92E-05	1,46E-03
14	14	4,86E+06	6,29E-01	3,20E-01
Ende Tabelle CN Violet				

12.5 Molekülkonstanten von einfach positiv ionisiertem Distickstoff N_2^+

Dunham-Koeffizienten $N_2^+ B^2\Sigma$ von laux [3]

Y_{10}	Y_{20}	Y_{30}	Y_{40}			
2421.14	-24.07	-0.30	-0.0667			

Y_{01}	Y_{02}	Y_{03}	Y_{04}			
2.08507	-0.0212	-0.0005	-0.000088			

Dunham-Koeffizienten $N_2^+ X^2\Sigma$ von Laux [3]

Y_{10}	Y_{20}	Y_{30}	Y_{40}	Y_{50}	Y_{60}	Y_{70}
2207.22E+0	-16.226E+00	4.0E-03	-6.1E-3	3.9E-4	-1.4E-5	2.0E-7

Y_{01}	Y_{02}	Y_{03}	Y_{04}			
1.93171E-0	-0.018816E-00	-6.77E-5	-2.32E-6			

Übergangswahrscheinlichkeiten $N_2^+ B \rightarrow X$

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	0	1,14E+07	6,61E-01	6,72E-01
0	1	3,72E+06	2,55E-01	2,87E-01
0	2	7,85E+05	6,64E-02	8,10E-02
0	3	1,34E+05	1,46E-02	1,89E-02
0	4	2,02E+04	2,93E-03	4,02E-03
0	5	2,79E+03	5,68E-04	8,14E-04
0	6	3,60E+02	1,09E-04	1,62E-04
0	7	4,35E+01	2,09E-05	3,21E-05
0	8	4,86E+00	4,03E-06	6,40E-06
0	9	4,79E-01	7,85E-07	1,28E-06
0	10	3,84E-02	1,51E-07	2,54E-07
0	11	2,06E-03	2,78E-08	4,86E-08
0	12	4,08E-05	4,66E-09	8,63E-09
1	0	5,82E+06	2,93E-01	2,64E-01
1	1	3,99E+06	2,34E-01	2,31E-01
1	2	4,28E+06	2,88E-01	3,21E-01
1	3	1,58E+06	1,30E-01	1,57E-01
1	4	3,89E+05	4,08E-02	5,24E-02
1	5	7,73E+04	1,07E-02	1,45E-02
1	6	1,34E+04	2,56E-03	3,64E-03
1	7	2,10E+03	5,85E-04	8,63E-04

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_{\tilde{n}}^2}$
1	8	3,03E+02	1,30E-04	1,99E-04
1	9	3,97E+01	2,86E-05	4,50E-05
1	10	4,63E+00	6,22E-06	1,01E-05
1	11	4,50E-01	1,33E-06	2,23E-06
1	12	3,18E-02	2,75E-07	4,76E-07
1	13	1,15E-03	5,30E-08	9,64E-08
1	14	3,03E-06	9,20E-09	1,80E-08
2	0	9,38E+05	4,40E-02	3,35E-02
2	1	7,93E+06	4,02E-01	3,54E-01
2	2	9,07E+05	5,57E-02	5,14E-02
2	3	3,49E+06	2,32E-01	2,55E-01
2	4	2,05E+06	1,65E-01	1,97E-01
2	5	6,88E+05	6,97E-02	8,88E-02
2	6	1,73E+05	2,30E-02	3,09E-02
2	7	3,65E+04	6,60E-03	9,30E-03
2	8	6,81E+03	1,75E-03	2,57E-03
2	9	1,15E+03	4,46E-04	6,76E-04
2	10	1,74E+02	1,10E-04	1,72E-04
2	11	2,36E+01	2,66E-05	4,29E-05
2	12	2,73E+00	6,30E-06	1,05E-05
2	13	2,45E-01	1,45E-06	2,49E-06
2	14	1,37E-02	3,21E-07	5,74E-07
3	0	4,37E+04	2,25E-03	1,26E-03
3	1	2,16E+06	1,03E-01	7,65E-02
3	2	8,11E+06	4,16E-01	3,58E-01
3	3	3,81E+04	3,45E-03	2,12E-03
3	4	2,36E+06	1,55E-01	1,68E-01
3	5	2,16E+06	1,71E-01	2,01E-01
3	6	9,48E+05	9,34E-02	1,18E-01
3	7	2,94E+05	3,75E-02	5,00E-02
3	8	7,38E+04	1,26E-02	1,77E-02
3	9	1,60E+04	3,86E-03	5,62E-03
3	10	3,10E+03	1,10E-03	1,67E-03
3	11	5,42E+02	3,04E-04	4,73E-04
3	12	8,44E+01	8,11E-05	1,30E-04
3	13	1,14E+01	2,12E-05	3,50E-05
3	14	1,26E+00	5,44E-06	9,25E-06
4	0	5,36E+00	8,82E-06	1,27E-07
4	1	1,17E+05	6,50E-03	3,37E-03
4	2	3,30E+06	1,62E-01	1,16E-01
4	3	7,50E+06	3,94E-01	3,28E-01

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
4	4	1,00E+05	3,50E-03	5,52E-03
4	5	1,38E+06	9,02E-02	9,69E-02
4	6	1,99E+06	1,55E-01	1,81E-01
4	7	1,12E+06	1,07E-01	1,34E-01
4	8	4,17E+05	5,13E-02	6,79E-02
4	9	1,22E+05	2,00E-02	2,77E-02
4	10	3,05E+04	6,89E-03	9,97E-03
4	11	6,71E+03	2,20E-03	3,30E-03
4	12	1,33E+03	6,69E-04	1,04E-03
4	13	2,36E+02	1,97E-04	3,14E-04
4	14	3,69E+01	5,67E-05	9,29E-05
5	0	1,30E+02	2,77E-06	2,57E-06
5	1	3,44E+02	3,26E-06	8,17E-06
5	2	1,78E+05	1,09E-02	5,13E-03
5	3	4,18E+06	2,13E-01	1,47E-01
5	4	6,77E+06	3,67E-01	2,94E-01
5	5	3,92E+05	1,63E-02	2,13E-02
5	6	7,10E+05	4,59E-02	4,91E-02
5	7	1,69E+06	1,30E-01	1,50E-01
5	8	1,18E+06	1,11E-01	1,38E-01
5	9	5,18E+05	6,20E-02	8,16E-02
5	10	1,75E+05	2,74E-02	3,79E-02
5	11	4,93E+04	1,06E-02	1,52E-02
5	12	1,22E+04	3,74E-03	5,57E-03
5	13	2,71E+03	1,25E-03	1,92E-03
5	14	5,44E+02	4,03E-04	6,38E-04
6	0	2,33E+00	1,36E-07	3,92E-08
6	1	8,44E+02	2,24E-05	1,69E-05
6	2	5,14E+03	2,95E-05	1,23E-04
6	3	1,81E+05	1,30E-02	5,23E-03
6	4	4,73E+06	2,52E-01	1,67E-01
6	5	6,25E+06	3,55E-01	2,72E-01
6	6	5,88E+05	2,38E-02	3,19E-02
6	7	3,16E+05	1,98E-02	2,17E-02
6	8	1,35E+06	1,05E-01	1,19E-01
6	9	1,15E+06	1,06E-01	1,32E-01
6	10	5,83E+05	6,84E-02	8,94E-02
6	11	2,22E+05	3,38E-02	4,65E-02
6	12	7,02E+04	1,44E-02	2,06E-02
6	13	1,94E+04	5,60E-03	8,30E-03
6	14	4,80E+03	2,05E-03	3,13E-03

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_{\tilde{n}}^2}$
7	0	5,49E-01	6,18E-09	7,99E-09
7	1	9,46E-01	3,41E-07	1,62E-08
7	2	2,62E+03	8,68E-05	5,32E-05
7	3	2,68E+04	4,46E-04	6,51E-04
7	4	1,08E+05	1,08E-02	3,16E-03
7	5	4,87E+06	2,76E-01	1,73E-01
7	6	6,09E+06	3,67E-01	2,67E-01
7	7	5,90E+05	2,09E-02	3,21E-02
7	8	1,16E+05	6,34E-03	7,94E-03
7	9	1,06E+06	8,36E-02	9,30E-02
7	10	1,05E+06	9,59E-02	1,19E-01
7	11	6,07E+05	7,04E-02	9,14E-02
7	12	2,57E+05	3,83E-02	5,24E-02
7	13	8,99E+04	1,79E-02	2,55E-02
7	14	2,74E+04	7,57E-03	1,12E-02
8	0	2,72E-02	1,05E-09	3,46E-10
8	1	7,69E+00	1,41E-07	1,15E-07
8	2	3,43E+01	2,86E-10	6,03E-07
8	3	4,45E+03	1,97E-04	9,25E-05
8	4	8,39E+04	2,13E-03	2,08E-03
8	5	1,22E+04	4,54E-03	3,65E-04
8	6	4,50E+06	2,77E-01	1,63E-01
8	7	6,29E+06	4,07E-01	2,79E-01
8	8	4,16E+05	9,87E-03	2,29E-02
8	9	2,80E+04	6,71E-04	1,93E-03
8	10	8,48E+05	7,01E-02	7,46E-02
8	11	9,10E+05	8,22E-02	1,03E-01
8	12	5,92E+05	6,89E-02	8,87E-02
8	13	2,73E+05	4,02E-02	5,50E-02
8	14	1,05E+05	2,06E-02	2,91E-02
9	0	8,83E-03	8,97E-11	1,00E-10
9	1	2,11E-04	2,00E-09	2,77E-12
9	2	3,51E+01	9,63E-07	5,40E-07
9	3	5,98E+02	6,83E-06	1,08E-05
9	4	2,92E+03	2,35E-04	6,26E-05
9	5	1,79E+05	6,08E-03	4,59E-03
9	6	5,82E+04	7,90E-06	1,79E-03
9	7	3,52E+06	2,42E-01	1,31E-01
9	8	6,70E+06	4,71E-01	3,05E-01
9	9	1,70E+05	3,49E-04	9,56E-03
9	10	4,85E+02	8,83E-04	3,42E-05

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
9	11	7,21E+05	6,61E-02	6,45E-02
9	12	7,50E+05	6,56E-02	8,63E-02
9	13	5,50E+05	6,59E-02	8,30E-02
9	14	2,69E+05	3,93E-02	5,44E-02
10	0	1,61E-04	9,34E-12	1,64E-12
10	1	1,46E-01	2,70E-09	1,72E-09
10	2	2,72E+00	1,52E-08	3,73E-08
10	3	4,50E+01	2,41E-06	7,21E-07
10	4	3,11E+03	6,71E-05	5,86E-05
10	5	2,76E+02	4,65E-05	6,15E-06
10	6	2,55E+05	1,13E-02	6,77E-03
10	7	4,99E+05	1,19E-02	1,59E-02
10	8	1,95E+06	1,59E-01	7,54E-02
10	9	6,92E+06	5,30E-01	3,27E-01
10	10	8,36E+03	8,83E-03	4,88E-04
10	11	1,46E+04	9,76E-03	1,07E-03
10	12	6,86E+05	7,61E-02	6,32E-02
10	13	5,72E+05	4,51E-02	6,77E-02
10	14	4,95E+05	6,42E-02	7,66E-02
11	0	5,31E-04	6,48E-12	4,94E-12
11	1	8,26E-03	2,46E-11	8,85E-11
11	2	3,26E-01	1,38E-08	4,04E-09
11	3	3,51E+01	5,75E-07	5,06E-07
11	4	1,44E+01	5,15E-07	2,43E-07
11	5	7,11E+03	2,40E-04	1,41E-04
11	6	2,76E+04	3,53E-04	6,47E-04
11	7	1,85E+05	1,21E-02	5,17E-03
11	8	1,41E+06	5,64E-02	4,73E-02
11	9	4,02E+05	4,90E-02	1,63E-02
11	10	6,22E+06	5,19E-01	3,09E-01
11	11	6,24E+04	4,77E-02	3,82E-03
11	12	7,47E+04	3,51E-02	5,71E-03
11	13	7,49E+05	1,09E-01	7,25E-02
11	14	3,75E+05	2,04E-02	4,64E-02
12	0	8,22E-05	3,61E-13	7,08E-13
12	1	2,70E-03	7,34E-11	2,67E-11
12	2	2,76E-01	3,95E-09	3,14E-09
12	3	8,52E-01	1,03E-10	1,12E-08
12	4	1,07E+02	3,27E-06	1,64E-06
12	5	1,29E+03	1,59E-05	2,31E-05
12	6	4,23E+03	3,02E-04	8,92E-05

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_{\tilde{n}}^2}$
12	7	1,31E+05	3,83E-03	3,28E-03
12	8	7,71E+03	3,13E-03	2,30E-04
12	9	2,14E+06	1,17E-01	7,68E-02
12	10	1,26E+05	1,92E-03	5,48E-03
12	11	4,07E+06	3,60E-01	2,16E-01
12	12	2,23E+05	8,98E-02	1,46E-02
12	13	1,57E+05	7,64E-02	1,28E-02
12	14	8,90E+05	1,77E-01	9,20E-02
13	0	5,48E-07	2,42E-14	4,42E-15
13	1	3,30E-03	3,82E-11	3,04E-11
13	2	1,45E-02	2,03E-11	1,54E-10
13	3	7,50E-01	2,71E-08	9,18E-09
13	4	4,12E+01	5,62E-07	5,84E-07
13	5	5,80E+00	2,54E-06	9,58E-08
13	6	6,38E+03	1,74E-04	1,23E-04
13	7	4,18E+03	5,28E-07	9,53E-05
13	8	2,09E+05	9,84E-03	5,66E-03
13	9	2,71E+05	5,82E-03	8,75E-03
13	10	1,49E+06	1,09E-01	5,77E-02
13	11	1,61E+06	1,09E-01	7,60E-02
13	12	1,34E+06	1,06E-01	7,74E-02
13	13	1,53E+05	6,13E-02	1,09E-02
13	14	1,34E+05	8,53E-02	1,19E-02
14	0	1,86E-06	4,95E-14	1,43E-14
14	1	9,13E-04	5,37E-12	8,00E-12
14	2	6,13E-03	2,11E-10	6,15E-11
14	3	6,37E-01	1,03E-08	7,35E-09
14	4	2,50E+00	1,13E-09	3,33E-08
14	5	1,44E+02	4,43E-06	2,22E-06
14	6	1,26E+03	1,48E-05	2,28E-05
14	7	5,00E+03	3,10E-04	1,06E-04
14	8	8,63E+04	2,27E-03	2,16E-03
14	9	4,45E+04	5,21E-03	1,33E-03
14	10	1,15E+06	5,57E-02	4,11E-02
14	11	9,67E+04	1,44E-02	4,16E-03
14	12	2,43E+06	2,12E-01	1,27E-01
14	13	5,70E+04	9,54E-05	3,67E-03
14	14	1,93E+02	3,83E-04	1,54E-05

Ende Tabelle N_2^+ 1st Negative

12.6 Molekülkonstanten von Kohlenmonoxid CO

Dunham-Koeffizienten CO $X^1\Sigma$ von George et al. [19]

Y_{10}	Y_{20}	Y_{30}	Y_{40}	Y_{50}	Y_{60}	Y_{70}	Y_{80}
2169.7	-13.29	+0.01	6.74E-5	3.29E-7	-5.85E-9	-6.27E-10	9.07E-12

Y_{01}	Y_{02}	Y_{03}	Y_{04}	Y_{05}	Y_{06}	Y_{07}	Y_{08}
1.931	-0.0175	6.23E-7	-7.054E-9	3.49E-9	-1.08E-10	9.53E-13	-2.12E-14

Dunham-Koeffizienten CO $a^3\Pi$ [7]

Y_{10}	Y_{20}						
1738.26	-14.25						

Y_{01}	Y_{02}						
1.69124	-0.01904						

Dunham-Koeffizienten CO $b^3\Pi$ [7]

Y_{10}	Y_{20}						
2333.9	-58.64						

Y_{01}	Y_{02}						
1.986	-0.042						

Dunham-Koeffizienten CO $A^1\Pi$ von Simmons et al. [20]

Y_{10}	Y_{20}	Y_{30}	Y_{40}	Y_{50}	Y_{60}	Y_{70}	Y_{80}
1518.24	-19.4	0.76	-0.14	1.4E-2	-8.1E-4	2.36E-5	-2.9E-7

Y_{01}	Y_{02}	Y_{03}	Y_{04}	Y_{05}	Y_{06}	Y_{07}	Y_{08}
1.6	-0.02	+1.6E-3	-5.7E-4	8.2E-5	-5.9E-6	+2.1E-7	-2.9E-9

Dunham-Koeffizienten CO $B^1\Sigma$ von Kepa und Rytel [25]

Y_{10}	Y_{20}						
2150.41	-34.09						

Y_{01}	Y_{02}						
1.96103	-0.02574						

Übergangswahrscheinlichkeiten CO Angström $B \rightarrow A$				
ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	0	8,10E+05	8,91E-02	7,25E-02
0	1	1,52E+06	1,84E-01	1,71E-01
Fortsetzung auf nächster Seite				

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	2	1,81E+06	2,16E-01	2,53E-01
0	3	1,65E+06	1,88E-01	2,88E-01
0	4	1,24E+06	1,35E-01	2,74E-01
0	5	7,96E+05	8,53E-02	2,27E-01
0	6	4,53E+05	4,91E-02	1,69E-01
0	7	2,33E+05	2,65E-02	1,16E-01
0	8	1,10E+05	1,36E-02	7,40E-02
0	9	4,81E+04	6,74E-03	4,48E-02
0	10	1,96E+04	3,25E-03	2,60E-02
0	11	7,43E+03	1,54E-03	1,45E-02
0	12	2,62E+03	7,25E-04	7,93E-03
0	13	8,51E+02	3,39E-04	4,25E-03
0	14	2,49E+02	1,60E-04	2,26E-03
1	0	2,59E+06	2,57E-01	1,72E-01
1	1	1,02E+06	1,75E-01	9,02E-02
1	2	8,75E+04	2,78E-02	9,21E-03
1	3	1,14E+05	6,34E-03	1,52E-02
1	4	6,06E+05	6,05E-02	9,74E-02
1	5	9,96E+05	1,05E-01	1,98E-01
1	6	1,06E+06	1,12E-01	2,65E-01
1	7	8,80E+05	9,28E-02	2,79E-01
1	8	6,14E+05	6,62E-02	2,50E-01
1	9	3,76E+05	4,25E-02	1,99E-01
1	10	2,08E+05	2,53E-02	1,45E-01
1	11	1,05E+05	1,43E-02	9,81E-02
1	12	4,88E+04	7,71E-03	6,28E-02
1	13	2,11E+04	4,05E-03	3,85E-02
1	14	8,49E+03	2,10E-03	2,30E-02
2	0	5,08E+06	3,30E-01	2,55E-01
2	1	1,14E+05	4,44E-03	2,50E-03
2	2	8,10E+05	8,16E-02	6,93E-02
2	3	7,07E+05	1,17E-01	7,22E-02
2	4	1,90E+05	4,25E-02	2,22E-02
2	5	3,04E+03	2,37E-04	8,67E-04
2	6	2,28E+05	2,10E-02	4,55E-02
2	7	5,64E+05	5,95E-02	1,33E-01
2	8	7,53E+05	8,08E-02	2,17E-01
2	9	7,37E+05	7,93E-02	2,61E-01
2	10	5,92E+05	6,43E-02	2,60E-01
2	11	4,10E+05	4,60E-02	2,26E-01
2	12	2,54E+05	3,00E-02	1,77E-01

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
2	13	1,43E+05	1,84E-02	1,29E-01
2	14	7,46E+04	1,08E-02	8,83E-02
3	0	7,59E+06	2,32E-01	3,14E-01
3	1	6,28E+06	1,35E-01	2,40E-01
3	2	1,13E+05	1,03E-01	2,71E-02
3	3	1,12E+05	3,11E-04	1,01E-02
3	4	5,69E+05	6,47E-02	5,67E-02
3	5	4,90E+05	8,35E-02	5,69E-02
3	6	1,71E+05	3,35E-02	1,99E-02
3	7	6,60E+02	8,20E-04	1,41E-04
3	8	1,10E+05	1,19E-02	3,13E-02
3	9	3,46E+05	4,05E-02	1,02E-01
3	10	5,24E+05	6,02E-02	1,76E-01
3	11	5,66E+05	6,32E-02	2,22E-01
3	12	4,96E+05	5,43E-02	2,30E-01
3	13	3,74E+05	4,09E-02	2,08E-01
3	14	2,52E+05	2,82E-02	1,69E-01
Ende Tabelle CO Angström				

Übergangswahrscheinlichkeiten CO 4 th Positive $A \rightarrow X$				
ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	0	1,98E+07	1,15E-01	7,24E-02
0	1	3,28E+07	2,65E-01	1,33E-01
0	2	2,54E+07	2,91E-01	1,16E-01
0	3	1,22E+07	1,99E-01	6,11E-02
0	4	4,08E+06	9,17E-02	2,12E-02
0	5	1,00E+06	2,96E-02	4,99E-03
0	6	1,88E+05	6,88E-03	8,17E-04
0	7	2,78E+04	1,18E-03	9,47E-05
0	8	3,24E+03	1,51E-04	7,85E-06
0	9	3,03E+02	1,49E-05	4,82E-07
0	10	2,34E+01	1,16E-06	2,27E-08
0	11	1,50E+00	7,28E-08	8,65E-10
0	12	8,27E-02	3,66E-09	2,50E-11
0	13	3,87E-03	1,47E-10	5,59E-13
0	14	1,70E-04	5,57E-12	5,47E-14
1	0	4,70E+07	2,22E-01	1,60E-01
1	1	2,35E+07	1,53E-01	8,86E-02
1	2	2,26E+05	1,67E-03	6,85E-04
1	3	6,61E+06	9,31E-02	3,47E-02
Fortsetzung auf nächster Seite				

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
1	4	1,12E+07	2,18E-01	6,18E-02
1	5	7,22E+06	1,87E-01	3,94E-02
1	6	2,76E+06	8,98E-02	1,36E-02
1	7	7,26E+05	2,78E-02	2,92E-03
1	8	1,40E+05	5,95E-03	4,18E-04
1	9	2,06E+04	9,22E-04	4,14E-05
1	10	2,37E+03	1,08E-04	3,00E-06
1	11	2,20E+02	9,79E-06	1,65E-07
1	12	1,69E+01	7,08E-07	7,20E-09
1	13	1,09E+00	4,07E-08	2,48E-10
1	14	6,05E-02	1,92E-09	8,61E-12
2	0	6,08E+07	2,36E-01	1,94E-01
2	1	1,75E+06	9,32E-03	5,94E-03
2	2	1,36E+07	1,01E-01	5,51E-02
2	3	1,14E+07	1,11E-01	4,76E-02
2	4	2,07E+05	2,43E-04	5,02E-05
2	5	3,36E+06	1,03E-01	2,67E-02
2	6	6,04E+06	2,05E-01	3,89E-02
2	7	3,90E+06	1,52E-01	2,04E-02
2	8	1,47E+06	6,27E-02	5,78E-03
2	9	3,74E+05	1,68E-02	1,02E-03
2	10	6,95E+04	3,13E-03	1,21E-04
2	11	9,80E+03	4,32E-04	1,03E-05
2	12	1,10E+03	4,57E-05	6,62E-07
2	13	9,98E+01	3,80E-06	3,35E-08
2	14	7,60E+00	2,49E-07	1,38E-09
3	0	5,69E+07	1,84E-01	1,71E-01
3	1	6,33E+06	2,72E-02	2,15E-02
3	2	1,98E+07	1,16E-01	7,19E-02
3	3	3,90E+02	3,41E-04	2,33E-04
3	4	8,86E+06	1,15E-01	4,56E-02
3	5	5,01E+06	5,85E-02	1,74E-02
3	6	1,41E+03	1,34E-02	3,32E-03
3	7	2,53E+06	1,51E-01	2,57E-02
3	8	3,51E+06	1,87E-01	2,21E-02
3	9	2,01E+06	1,05E-01	8,43E-03
3	10	6,92E+05	3,51E-02	1,85E-03
3	11	1,64E+05	7,90E-03	2,62E-04
3	12	2,84E+04	1,28E-03	2,63E-05
3	13	3,84E+03	1,57E-04	1,96E-06
3	14	4,15E+02	1,50E-05	1,16E-07

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
4	0	4,32E+07	1,17E-01	1,22E-01
4	1	2,80E+07	1,00E-01	8,80E-02
4	2	5,57E+06	2,52E-02	1,74E-02
4	3	1,05E+07	7,72E-02	4,52E-02
4	4	6,58E+06	4,69E-02	2,11E-02
4	5	9,75E+05	3,50E-02	1,30E-02
4	6	5,99E+06	1,12E-01	3,05E-02
4	7	1,68E+06	5,72E-03	1,01E-03
4	8	2,19E+05	7,38E-02	1,13E-02
4	9	1,98E+06	1,83E-01	1,91E-02
4	10	1,99E+06	1,44E-01	1,00E-02
4	11	9,69E+05	6,07E-02	2,75E-03
4	12	2,98E+05	1,65E-02	4,68E-04
4	13	6,42E+04	3,15E-03	5,52E-05
4	14	1,05E+04	4,47E-04	4,82E-06
5	0	2,84E+07	6,49E-02	7,58E-02
5	1	4,42E+07	1,32E-01	1,30E-01
5	2	6,72E+05	3,48E-03	3,10E-03
5	3	1,70E+07	9,05E-02	5,94E-02
5	4	1,38E+05	6,68E-03	3,83E-03
5	5	8,82E+06	9,38E-02	3,90E-02
5	6	1,02E+06	5,99E-06	9,84E-07
5	7	2,27E+06	9,94E-02	2,45E-02
5	8	3,34E+06	4,78E-02	8,23E-03
5	9	2,95E+05	1,70E-02	2,45E-03
5	10	5,12E+05	1,46E-01	1,34E-02
5	11	1,41E+06	1,69E-01	1,02E-02
5	12	1,06E+06	9,12E-02	3,54E-03
5	13	4,35E+05	3,00E-02	7,27E-04
5	14	1,18E+05	6,74E-03	1,01E-04
6	0	1,69E+07	3,28E-02	4,25E-02
6	1	4,67E+07	1,18E-01	1,29E-01
6	2	1,36E+07	4,82E-02	4,48E-02
6	3	7,26E+06	2,64E-02	1,91E-02
6	4	9,21E+06	7,17E-02	4,38E-02
6	5	3,95E+06	1,21E-02	5,48E-03
6	6	3,01E+06	7,40E-02	2,82E-02
6	7	4,32E+06	2,56E-02	7,01E-03
6	8	1,66E+04	4,99E-02	1,11E-02
6	9	2,45E+06	8,98E-02	1,39E-02
6	10	1,37E+06	1,45E-04	1,24E-06

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
6	11	1,31E+02	9,15E-02	7,39E-03
6	12	6,16E+05	1,73E-01	9,05E-03
6	13	8,84E+05	1,22E-01	4,06E-03
6	14	5,17E+05	4,89E-02	1,01E-03
7	0	9,32E+06	1,55E-02	2,22E-02
7	1	3,93E+07	8,40E-02	1,02E-01
7	2	3,10E+07	9,00E-02	9,23E-02
7	3	1,02E+04	3,68E-04	4,16E-04
7	4	1,50E+07	7,21E-02	4,90E-02
7	5	3,70E+05	1,92E-02	1,10E-02
7	6	7,79E+06	5,39E-02	2,29E-02
7	7	6,30E+03	2,70E-02	9,47E-03
7	8	3,91E+06	6,56E-02	1,63E-02
7	9	1,04E+06	9,12E-03	1,93E-03
7	10	6,10E+05	1,01E-01	1,39E-02
7	11	1,69E+06	1,90E-02	1,60E-03
7	12	3,50E+05	3,95E-02	2,88E-03
7	13	8,89E+04	1,55E-01	6,99E-03
7	14	5,29E+05	1,47E-01	4,20E-03
8	0	4,88E+06	6,96E-03	1,10E-02
8	1	2,86E+07	5,20E-02	6,97E-02
8	2	4,10E+07	9,90E-02	1,12E-01
8	3	6,48E+06	2,80E-02	2,71E-02
8	4	8,11E+06	2,13E-02	1,58E-02
8	5	8,14E+06	6,89E-02	4,31E-02
8	6	2,52E+06	1,47E-04	3,61E-05
8	7	4,28E+06	7,39E-02	2,85E-02
8	8	2,21E+06	9,11E-04	3,64E-04
8	9	1,06E+06	8,10E-02	1,80E-02
8	10	2,35E+06	1,39E-03	1,55E-04
8	11	1,88E+04	7,98E-02	9,64E-03
8	12	9,65E+05	5,45E-02	4,20E-03
8	13	8,01E+05	6,73E-03	5,04E-04
8	14	2,66E+04	1,17E-01	4,61E-03
9	0	2,46E+06	3,03E-03	5,25E-03
9	1	1,88E+07	2,92E-02	4,30E-02
9	2	4,11E+07	8,30E-02	1,03E-01
9	3	2,10E+07	6,46E-02	6,83E-02
9	4	5,30E+05	1,30E-04	1,84E-04
9	5	1,34E+07	5,59E-02	3,85E-02
9	6	4,83E+05	3,34E-02	1,92E-02

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
9	7	6,64E+06	1,91E-02	8,07E-03
9	8	2,75E+05	5,82E-02	2,03E-02
9	9	3,78E+06	9,24E-03	2,16E-03
9	10	3,11E+04	6,42E-02	1,27E-02
9	11	1,79E+06	2,31E-02	3,01E-03
9	12	6,90E+05	4,17E-02	4,52E-03
9	13	1,61E+05	8,41E-02	5,69E-03
9	14	7,78E+05	1,28E-03	2,18E-05
10	0	1,21E+06	1,29E-03	2,44E-03
10	1	1,15E+07	1,53E-02	2,46E-02
10	2	3,48E+07	5,88E-02	8,04E-02
10	3	3,34E+07	8,05E-02	9,32E-02
10	4	2,70E+06	2,05E-02	2,03E-02
10	5	8,63E+06	1,41E-02	1,05E-02
10	6	6,98E+06	6,35E-02	4,00E-02
10	7	1,82E+06	4,89E-03	2,69E-03
10	8	4,74E+06	4,75E-02	1,83E-02
10	9	9,22E+05	2,62E-02	8,29E-03
10	10	2,12E+06	3,68E-02	8,01E-03
10	11	1,18E+06	3,11E-02	5,53E-03
10	12	4,22E+05	5,37E-02	6,30E-03
10	13	1,19E+06	9,70E-03	1,02E-03
10	14	4,29E+04	9,17E-02	5,42E-03
11	0	5,82E+05	5,43E-04	1,11E-03
11	1	6,66E+06	7,61E-03	1,33E-02
11	2	2,61E+07	3,71E-02	5,53E-02
11	3	3,86E+07	7,44E-02	9,41E-02
11	4	1,35E+07	5,04E-02	5,40E-02
11	5	1,47E+06	3,99E-04	4,77E-04
11	6	1,18E+07	4,08E-02	2,81E-02
11	7	4,26E+05	4,39E-02	2,51E-02
11	8	5,71E+06	2,08E-03	7,89E-04
11	9	7,53E+05	5,97E-02	2,06E-02
11	10	3,00E+06	3,11E-03	9,87E-04
11	11	1,74E+05	5,92E-02	1,15E-02
11	12	1,89E+06	5,11E-03	8,92E-04
11	13	2,90E+04	7,13E-02	7,35E-03
11	14	7,99E+05	3,06E-04	1,67E-06
12	0	2,77E+05	2,27E-04	5,02E-04
12	1	3,71E+06	3,66E-03	6,95E-03
12	2	1,80E+07	2,15E-02	3,50E-02

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_{\tilde{n}}^2}$
12	3	3,68E+07	5,73E-02	7,89E-02
12	4	2,58E+07	6,60E-02	7,69E-02
12	5	7,61E+05	1,79E-02	1,79E-02
12	6	8,88E+06	7,84E-03	5,65E-03
12	7	5,64E+06	5,46E-02	3,41E-02
12	8	1,56E+06	1,65E-02	8,64E-03
12	9	4,69E+06	2,02E-02	7,60E-03
12	10	3,39E+05	4,83E-02	1,49E-02
12	11	2,50E+06	3,01E-03	5,50E-04
12	12	3,83E+05	6,02E-02	1,03E-02
12	13	1,08E+06	1,76E-03	1,43E-04
12	14	5,94E+05	6,42E-02	5,82E-03
13	0	1,30E+05	9,54E-05	2,26E-04
13	1	2,00E+06	1,72E-03	3,53E-03
13	2	1,17E+07	1,18E-02	2,08E-02
13	3	3,09E+07	3,90E-02	5,84E-02
13	4	3,38E+07	6,39E-02	8,10E-02
13	5	7,90E+06	4,18E-02	4,48E-02
13	6	2,60E+06	1,08E-03	1,15E-03
13	7	1,02E+07	2,82E-02	1,91E-02
13	8	2,40E+05	4,73E-02	2,66E-02
13	9	5,09E+06	8,34E-04	4,62E-04
13	10	1,04E+06	4,17E-02	1,41E-02
13	11	2,24E+06	2,32E-02	6,47E-03
13	12	5,58E+05	2,25E-02	4,15E-03
13	13	1,44E+06	3,95E-02	6,00E-03
13	14	1,05E+05	2,06E-02	1,96E-03
14	0	6,03E+04	4,04E-05	1,03E-04
14	1	1,06E+06	7,99E-04	1,77E-03
14	2	7,21E+06	6,23E-03	1,18E-02
14	3	2,36E+07	2,44E-02	3,96E-02
14	4	3,59E+07	5,17E-02	7,10E-02
14	5	1,86E+07	5,46E-02	6,33E-02
14	6	3,32E+04	1,65E-02	1,64E-02
14	7	8,79E+06	3,92E-03	2,67E-03
14	8	4,12E+06	4,43E-02	2,71E-02
14	9	1,62E+06	2,61E-02	1,32E-02
14	10	4,37E+06	5,05E-03	1,78E-03
14	11	1,30E+05	4,93E-02	1,49E-02
14	12	2,41E+06	3,12E-03	8,73E-04
14	13	7,86E+04	4,46E-02	7,34E-03

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
14	14	1,33E+06	1,26E-02	1,77E-03
Ende Tabelle CO 4 th Positive				

Übergangswahrscheinlichkeiten CO 3 rd Positive $b \rightarrow a$				
ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
0	0	1,63E+06	1,97E-01	1,09E-01
0	1	2,50E+06	2,81E-01	1,94E-01
0	2	2,15E+06	2,35E-01	1,94E-01
0	3	1,35E+06	1,49E-01	1,43E-01
0	4	6,93E+05	7,89E-02	8,66E-02
0	5	3,04E+05	3,63E-02	4,51E-02
0	6	1,18E+05	1,49E-02	2,08E-02
0	7	4,07E+04	5,51E-03	8,68E-03
0	8	1,27E+04	1,84E-03	3,28E-03
0	9	3,54E+03	5,51E-04	1,13E-03
0	10	8,82E+02	1,45E-04	3,48E-04
0	11	1,92E+02	3,23E-05	9,49E-05
0	12	3,51E+01	5,56E-06	2,20E-05
0	13	4,97E+00	5,73E-07	4,03E-06
0	14	4,43E-01	6,33E-09	4,72E-07
1	0	2,83E+06	3,99E-01	1,58E-01
1	1	5,76E+05	6,42E-02	3,69E-02
1	2	1,10E+05	1,39E-02	8,16E-03
1	3	9,53E+05	1,06E-01	8,18E-02
1	4	1,34E+06	1,46E-01	1,34E-01
1	5	1,10E+06	1,22E-01	1,29E-01
1	6	6,70E+05	7,76E-02	9,25E-02
1	7	3,35E+05	4,08E-02	5,49E-02
1	8	1,43E+05	1,86E-02	2,81E-02
1	9	5,39E+04	7,46E-03	1,27E-02
1	10	1,80E+04	2,66E-03	5,13E-03
1	11	5,32E+03	8,36E-04	1,86E-03
1	12	1,39E+03	2,27E-04	6,01E-04
1	13	3,13E+02	5,11E-05	1,70E-04
1	14	5,86E+01	8,51E-06	4,03E-05
2	0	1,58E+06	3,00E-01	7,46E-02
2	1	5,45E+05	9,62E-02	2,94E-02
2	2	1,28E+06	1,54E-01	7,89E-02
2	3	2,05E+05	2,15E-02	1,46E-02
2	4	1,23E+05	1,44E-02	1,01E-02
Fortsetzung auf nächster Seite				

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
2	5	7,26E+05	7,90E-02	6,92E-02
2	6	1,01E+06	1,11E-01	1,12E-01
2	7	8,55E+05	9,67E-02	1,11E-01
2	8	5,43E+05	6,43E-02	8,33E-02
2	9	2,83E+05	3,53E-02	5,15E-02
2	10	1,26E+05	1,68E-02	2,74E-02
2	11	4,92E+04	6,97E-03	1,28E-02
2	12	1,70E+04	2,56E-03	5,36E-03
2	13	5,18E+03	8,20E-04	2,01E-03
2	14	1,39E+03	2,26E-04	6,63E-04
3	0	2,57E+05	9,46E-02	1,05E-02
3	1	1,50E+06	3,48E-01	6,97E-02
3	2	6,17E+02	3,49E-03	3,26E-05
3	3	8,97E+05	1,13E-01	5,40E-02
3	4	6,10E+05	7,03E-02	4,21E-02
3	5	1,47E+04	1,05E-03	1,17E-03
3	6	2,45E+05	2,60E-02	2,25E-02
3	7	6,96E+05	7,57E-02	7,39E-02
3	8	8,28E+05	9,22E-02	1,03E-01
3	9	6,63E+05	7,59E-02	9,62E-02
3	10	4,12E+05	5,01E-02	7,05E-02
3	11	2,14E+05	2,77E-02	4,34E-02
3	12	9,64E+04	1,30E-02	2,33E-02
3	13	3,80E+04	5,50E-03	1,10E-02
3	14	1,33E+04	2,08E-03	4,67E-03
4	0	7,12E+02	9,70E-03	2,56E-05
4	1	3,56E+05	1,92E-01	1,44E-02
4	2	1,01E+06	3,23E-01	4,61E-02
4	3	1,29E+05	2,86E-03	6,72E-03
4	4	4,33E+05	4,69E-02	2,56E-02
4	5	6,85E+05	8,94E-02	4,63E-02
4	6	1,58E+05	1,66E-02	1,22E-02
4	7	3,60E+04	5,71E-03	3,20E-03
4	8	3,91E+05	3,79E-02	4,02E-02
4	9	6,62E+05	7,05E-02	7,90E-02
4	10	6,56E+05	7,89E-02	9,12E-02
4	11	4,85E+05	5,71E-02	7,90E-02
4	12	2,90E+05	3,36E-02	5,56E-02
4	13	1,46E+05	1,96E-02	3,31E-02
4	14	6,45E+04	1,02E-02	1,75E-02

Ende Tabelle CO 3rd Positive

12.7 Molekülkonstanten von einfach positiv ionisiertem Kohlenmonoxid CO⁺

Dunham-Koeffizienten CO⁺ B²Σ von Keba et al. [17]

Y ₁₀	Y ₂₀	Y ₃₀
1695.6267	-26.8421	0.34

Y ₀₁	Y ₀₂	Y ₀₃
1.719953	-2.8E-2	5.7E-5

Dunham-Koeffizienten CO⁺ X²Σ von Keba et al. [17]

Y ₁₀	Y ₂₀	Y ₃₀
2164.847	-14.4873	-0.97E-3

Y ₀₁	Y ₀₂	Y ₀₃
1.889648	-1.7771E-2	-2.41E-5

Übergangswahrscheinlichkeiten CO ⁺ 1 st Negative B → X				
ν'	ν''	A _{ν''ν'}	q _{ν''ν'}	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_n^2}$
0	0	2,93E+07	5,31E-01	3,05E-01
0	1	1,87E+07	3,38E-01	2,25E-01
0	2	5,76E+06	1,05E-01	8,04E-02
0	3	1,14E+06	2,16E-02	1,86E-02
0	4	1,65E+05	3,27E-03	3,16E-03
0	5	1,81E+04	3,83E-04	4,12E-04
0	6	1,53E+03	3,49E-05	4,18E-05
0	7	1,00E+02	2,50E-06	3,33E-06
0	8	5,03E+00	1,36E-07	2,07E-07
0	9	2,03E-01	6,18E-09	1,04E-08
0	10	5,73E-03	1,71E-10	3,75E-10
0	11	1,92E-04	9,50E-12	1,63E-11
0	12	1,43E-07	1,14E-13	1,61E-14
0	13	1,16E-06	3,27E-13	1,78E-13
0	14	3,75E-07	1,96E-13	8,05E-14
1	0	1,73E+07	3,18E-01	1,62E-01
1	1	3,32E+06	5,97E-02	3,57E-02
1	2	1,74E+07	3,16E-01	2,16E-01
1	3	1,17E+07	2,16E-01	1,69E-01
1	4	3,80E+06	7,23E-02	6,40E-02
1	5	7,81E+05	1,57E-02	1,55E-02
1	6	1,12E+05	2,41E-03	2,66E-03

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_{\tilde{n}}^2}$
1	7	1,17E+04	2,72E-04	3,35E-04
1	8	9,21E+02	2,34E-05	3,20E-05
1	9	5,44E+01	1,50E-06	2,34E-06
1	10	2,53E+00	7,82E-08	1,37E-07
1	11	8,27E-02	2,52E-09	5,70E-09
1	12	3,00E-03	1,44E-10	2,69E-10
1	13	6,89E-06	9,34E-13	8,20E-13
1	14	1,59E-05	4,36E-12	2,58E-12
2	0	5,96E+06	1,12E-01	5,05E-02
2	1	1,49E+07	2,71E-01	1,44E-01
2	2	6,89E+05	1,26E-02	7,66E-03
2	3	8,58E+06	1,56E-01	1,10E-01
2	4	1,39E+07	2,58E-01	2,08E-01
2	5	7,25E+06	1,39E-01	1,27E-01
2	6	2,06E+06	4,19E-02	4,26E-02
2	7	3,79E+05	8,26E-03	9,36E-03
2	8	4,84E+04	1,14E-03	1,44E-03
2	9	4,51E+03	1,17E-04	1,65E-04
2	10	3,11E+02	8,73E-06	1,41E-05
2	11	1,67E+01	5,23E-07	9,52E-07
2	12	6,28E-01	1,95E-08	4,57E-08
2	13	2,47E-02	1,15E-09	2,34E-09
2	14	1,16E-04	2,93E-12	1,46E-11
3	0	1,58E+06	3,04E-02	1,22E-02
3	1	1,09E+07	2,02E-01	9,60E-02
3	2	6,23E+06	1,12E-01	6,26E-02
3	3	5,88E+06	1,07E-01	6,78E-02
3	4	1,61E+06	2,95E-02	2,15E-02
3	5	1,16E+07	2,18E-01	1,81E-01
3	6	1,01E+07	1,96E-01	1,83E-01
3	7	3,93E+06	8,11E-02	8,50E-02
3	8	9,16E+05	2,03E-02	2,38E-02
3	9	1,42E+05	3,42E-03	4,46E-03
3	10	1,57E+04	4,13E-04	6,04E-04
3	11	1,26E+03	3,59E-05	6,02E-05
3	12	7,74E+01	2,46E-06	4,67E-06
3	13	3,34E+00	1,06E-07	2,58E-07
3	14	1,42E-01	6,45E-09	1,43E-08
4	0	3,64E+05	7,15E-03	2,57E-03
4	1	4,67E+06	8,84E-02	3,74E-02
4	2	1,13E+07	2,06E-01	1,03E-01

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
4	3	6,20E+05	1,09E-02	6,47E-03
4	4	8,91E+06	1,62E-01	1,07E-01
4	5	1,13E+05	2,05E-03	1,57E-03
4	6	6,87E+06	1,30E-01	1,12E-01
4	7	1,10E+07	2,18E-01	2,11E-01
4	8	6,00E+06	1,26E-01	1,37E-01
4	9	1,77E+06	4,02E-02	4,85E-02
4	10	3,33E+05	8,18E-03	1,11E-02
4	11	4,33E+04	1,16E-03	1,77E-03
4	12	4,03E+03	1,17E-04	2,05E-04
4	13	2,84E+02	9,13E-06	1,82E-05
4	14	1,40E+01	4,50E-07	1,15E-06
5	0	7,66E+04	1,54E-03	4,98E-04
5	1	1,52E+06	2,94E-02	1,12E-02
5	2	7,74E+06	1,45E-01	6,45E-02
5	3	7,45E+06	1,35E-01	7,08E-02
5	4	6,23E+05	1,15E-02	6,78E-03
5	5	7,29E+06	1,33E-01	9,14E-02
5	6	2,52E+06	4,65E-02	3,67E-02
5	7	2,46E+06	4,69E-02	4,19E-02
5	8	9,93E+06	1,99E-01	2,00E-01
5	9	7,75E+06	1,66E-01	1,86E-01
5	10	2,92E+06	6,74E-02	8,44E-02
5	11	6,63E+05	1,66E-02	2,34E-02
5	12	1,02E+05	2,78E-03	4,41E-03
5	13	1,09E+04	3,24E-04	5,91E-04
5	14	8,76E+02	2,85E-05	5,99E-05
6	0	1,52E+04	3,08E-04	9,15E-05
6	1	4,21E+05	8,35E-03	2,85E-03
6	2	3,51E+06	6,72E-02	2,69E-02
6	3	8,92E+06	1,64E-01	7,76E-02
6	4	2,72E+06	4,86E-02	2,70E-02
6	5	3,67E+06	6,68E-02	4,18E-02
6	6	3,46E+06	6,33E-02	4,55E-02
6	7	5,47E+06	1,02E-01	8,39E-02
6	8	2,01E+05	3,83E-03	3,62E-03
6	9	7,30E+06	1,49E-01	1,56E-01
6	10	8,70E+06	1,90E-01	2,22E-01
6	11	4,22E+06	9,97E-02	1,30E-01
6	12	1,16E+06	2,98E-02	4,37E-02
6	13	2,10E+05	5,87E-03	9,70E-03

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_{\tilde{n}}^2}$
6	14	2,60E+04	7,85E-04	1,50E-03
7	0	2,88E+03	5,84E-05	1,61E-05
7	1	1,06E+05	2,13E-03	6,63E-04
7	2	1,27E+06	2,48E-02	8,95E-03
7	3	5,72E+06	1,08E-01	4,57E-02
7	4	7,46E+06	1,36E-01	6,78E-02
7	5	1,66E+05	2,81E-03	1,72E-03
7	6	6,08E+06	1,11E-01	7,27E-02
7	7	5,97E+05	1,10E-02	8,26E-03
7	8	6,67E+06	1,26E-01	1,08E-01
7	9	3,35E+05	6,78E-03	6,39E-03
7	10	4,19E+06	8,66E-02	9,47E-02
7	11	8,60E+06	1,92E-01	2,33E-01
7	12	5,49E+06	1,33E-01	1,80E-01
7	13	1,85E+06	4,84E-02	7,39E-02
7	14	3,91E+05	1,12E-02	1,93E-02
8	0	5,25E+02	1,04E-05	2,73E-06
8	1	2,49E+04	5,05E-04	1,45E-04
8	2	3,96E+05	7,90E-03	2,59E-03
8	3	2,67E+06	5,14E-02	1,97E-02
8	4	7,07E+06	1,31E-01	5,91E-02
8	5	4,36E+06	7,83E-02	4,15E-02
8	6	5,44E+05	1,01E-02	5,94E-03
8	7	6,07E+06	1,11E-01	7,65E-02
8	8	9,79E+04	1,78E-03	1,43E-03
8	9	5,68E+06	1,09E-01	9,74E-02
8	10	1,98E+06	4,03E-02	4,00E-02
8	11	1,60E+06	3,34E-02	3,85E-02
8	12	7,48E+06	1,70E-01	2,16E-01
8	13	6,50E+06	1,60E-01	2,28E-01
8	14	2,69E+06	7,19E-02	1,15E-01
9	0	9,22E+01	1,76E-06	4,49E-07
9	1	5,62E+03	1,13E-04	3,06E-05
9	2	1,13E+05	2,29E-03	6,91E-04
9	3	1,03E+06	2,03E-02	7,06E-03
9	4	4,30E+06	8,16E-02	3,33E-02
9	5	6,82E+06	1,25E-01	5,98E-02
9	6	1,44E+06	2,54E-02	1,44E-02
9	7	2,59E+06	4,72E-02	2,98E-02
9	8	4,10E+06	7,52E-02	5,46E-02
9	9	1,49E+06	2,79E-02	2,32E-02

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_0^2}$
9	10	3,41E+06	6,62E-02	6,21E-02
9	11	3,86E+06	8,00E-02	8,31E-02
9	12	1,92E+05	3,82E-03	4,92E-03
9	13	5,62E+06	1,30E-01	1,73E-01
9	14	7,05E+06	1,77E-01	2,64E-01
10	0	1,62E+01	2,82E-07	7,40E-08
10	1	1,25E+03	2,44E-05	6,36E-06
10	2	3,09E+04	6,24E-04	1,76E-04
10	3	3,54E+05	7,09E-03	2,26E-03
10	4	2,04E+06	3,96E-02	1,47E-02
10	5	5,55E+06	1,04E-01	4,51E-02
10	6	5,10E+06	9,21E-02	4,71E-02
10	7	5,43E+04	8,59E-04	5,74E-04
10	8	4,47E+06	8,17E-02	5,45E-02
10	9	1,66E+06	3,09E-02	2,35E-02
10	10	3,40E+06	6,46E-02	5,62E-02
10	11	1,19E+06	2,33E-02	2,31E-02
10	12	4,94E+06	1,04E-01	1,13E-01
10	13	1,28E+05	3,24E-03	3,51E-03
10	14	3,48E+06	8,12E-02	1,15E-01
11	0	3,19E+00	4,61E-08	1,37E-08
11	1	2,84E+02	5,22E-06	1,36E-06
11	2	8,29E+03	1,65E-04	4,41E-05
11	3	1,14E+05	2,30E-03	6,79E-04
11	4	8,36E+05	1,65E-02	5,59E-03
11	5	3,26E+06	6,22E-02	2,46E-02
11	6	5,87E+06	1,08E-01	5,02E-02
11	7	2,76E+06	4,92E-02	2,69E-02
11	8	4,56E+05	8,54E-03	5,10E-03
11	9	5,00E+06	9,16E-02	6,46E-02
11	10	1,70E+05	3,23E-03	2,55E-03
11	11	4,52E+06	8,72E-02	7,94E-02
11	12	5,94E+04	1,08E-03	1,23E-03
11	13	4,73E+06	1,02E-01	1,16E-01
11	14	1,10E+06	2,64E-02	3,23E-02
12	0	8,78E-01	9,42E-09	3,55E-09
12	1	7,06E+01	1,17E-06	3,17E-07
12	2	2,27E+03	4,35E-05	1,14E-05
12	3	3,58E+04	7,19E-04	1,99E-04
12	4	3,13E+05	6,29E-03	1,96E-03
12	5	1,58E+06	3,08E-02	1,11E-02

Fortsetzung auf nächster Seite

ν'	ν''	$A_{\nu''\nu'}$	$q_{\nu''\nu'}$	$\frac{ D_{mk}^{el}(r_{\nu''\nu'}) ^2}{ea_{\tilde{n}}^2}$
12	6	4,33E+06	8,12E-02	3,44E-02
12	7	5,11E+06	9,25E-02	4,61E-02
12	8	8,17E+05	1,42E-02	8,44E-03
12	9	1,99E+06	3,64E-02	2,36E-02
12	10	3,97E+06	7,34E-02	5,46E-02
12	11	2,16E+05	4,03E-03	3,46E-03
12	12	4,21E+06	8,26E-02	7,90E-02
12	13	3,30E+05	7,24E-03	7,30E-03
12	14	3,43E+06	7,48E-02	9,00E-02
13	0	4,06E-01	3,28E-09	1,55E-09
13	1	2,14E+01	3,02E-07	9,05E-08
13	2	6,65E+02	1,19E-05	3,13E-06
13	3	1,13E+04	2,24E-04	5,94E-05
13	4	1,13E+05	2,27E-03	6,60E-04
13	5	6,86E+05	1,36E-02	4,50E-03
13	6	2,51E+06	4,79E-02	1,85E-02
13	7	4,90E+06	9,03E-02	4,11E-02
13	8	3,52E+06	6,29E-02	3,36E-02
13	9	6,32E+03	7,63E-05	6,92E-05
13	10	3,54E+06	6,49E-02	4,47E-02
13	11	2,09E+06	3,92E-02	3,06E-02
13	12	1,45E+06	2,78E-02	2,48E-02
13	13	2,76E+06	5,49E-02	5,53E-02
13	14	1,56E+06	3,40E-02	3,69E-02
14	0	2,88E-01	2,06E-09	1,04E-09
14	1	8,68E+00	1,02E-07	3,48E-08
14	2	2,21E+02	3,60E-06	9,80E-07
14	3	3,77E+03	7,14E-05	1,86E-05
14	4	4,04E+04	8,09E-04	2,22E-04
14	5	2,79E+05	5,61E-03	1,72E-03
14	6	1,25E+06	2,45E-02	8,66E-03
14	7	3,42E+06	6,42E-02	2,67E-02
14	8	4,71E+06	8,54E-02	4,18E-02
14	9	1,70E+06	2,99E-02	1,72E-02
14	10	5,01E+05	9,37E-03	5,84E-03
14	11	4,13E+06	7,63E-02	5,56E-02
14	12	4,91E+05	9,35E-03	7,67E-03
14	13	2,87E+06	5,61E-02	5,24E-02
14	14	1,06E+06	2,13E-02	2,28E-02

Ende Tabelle CO⁺ 1st Negative

Lebenslauf

29.06.1976	Geboren in Frankfurt/Main
1987-1996	Augustinerschule Friedberg Abschluss: Abitur
08.1996-7.1997	Zivildienst bei ASB Rettungswache Karben als Rettungshelfer auf RTW (Rettungswagen)
01.9.1997	Physikstudium an der Justus-Liebig-Universität Gießen
Mitte 2000	Vertiefungsrichtung Ionentriebwerke und Plasmaphysik
03.2000-9.2002	Hilfswissenschaftliche Tätigkeit in der Arbeitsgruppe Ionentriebwerke Tätigkeitsfelder: Assistieren bei Qualifikationstests für die Ionentriebwerke RIT 10 und RIT XT. Erstellen technischer Zeichnungen, Simulationen zur Ionenextraktion. (kontinuierliche Tätigkeit)
09.2001-9.2002	Diplomarbeit am I. Physikalischen Institut Atom- und Plasmaphysik. Experimente und Simulation der Ionenextraktion. Titel der Arbeit: „Variation der Gitterparameter am Hf-Ionentriebwerk RIT 15“
2002	DGLR-Lectureship Award beim Deutschen Luft und Raumfahrt Kongress in Stuttgart; 2002 DGLR-2002-238 Sitzung Raumfahrtantriebe
13.12.02	Diplom erhalten
01.03.03-01.03.06	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart und Beginn der Promotion.
Ab 01.09.2006	Angestellter bei der PROSTEP AG Darmstadt als Consultant im Bereich CA Technologie