



Christian Endres



# Terahertz Spectroscopy of Dimethyl Ether



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



# Terahertz Spectroscopy of Dimethyl Ether

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Christian P. Endres  
aus Bergisch Gladbach

Köln 2009

---

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2010  
Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-554-6

Berichterstatter: Prof. Dr. T.F. Giesen  
Prof. Dr. S. Schlemmer  
Prof. Dr. P. Jensen

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Dezember 2009

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

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

1. Auflage 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

978-3-86955-554-6

# Abstract

Dimethyl ether ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) is one of the largest organic molecules detected in the interstellar medium. As an asymmetric top molecule with two methyl groups which undergo large amplitude motions and a dipole moment of  $\mu = 1.3$  D, it conveys a dense spectrum throughout the terahertz region and contributes to the spectral line confusion in astronomical observations at these frequencies.

In this thesis, rotational spectra of dimethyl ether in its ground vibrational state and the two lowest excited torsional states  $\nu_{11} = 1$  and  $\nu_{15} = 1$  have been measured in the laboratory up to 2.1 THz and have been analyzed. About 15000 transitions have been assigned for the first time. They improve the dataset for the vibrational ground state considerably and provide comprehensive datasets for the torsional states. The analysis is based on an effective Hamiltonian for a symmetric two-top rotor and includes experimental data published so far. Frequency predictions are presented up to 2.5 THz for astronomical applications. They enabled the first interstellar detection of transitions within excited torsional states and so demonstrate the importance of the data. An important prerequisite for these measurements was the development of a new spectrometer, which extends the frequency coverage of the Cologne spectrometers considerably. This has been realized by the application of a novel type of frequency multiplier, a superlattice multiplier (SL), which has been applied in the field of high resolution spectroscopy for the first time. In combination with backward wave oscillators, multiplication factors up to 13 and frequencies up to 3.1 THz have been achieved and used to record spectra of rotational transitions of various molecules. The presented measurements confirm not only the effective generation of higher harmonics, but also the broadband use. Due to these properties SL devices are also well suited as mixer elements in heterodyne receivers. This has been proved by the assembly of a heterodyne receiver working at room-temperature. Further investigations using extremely sensitive THz-heterodyne receivers have been carried out in order to explore their potential in scope of future applications.



# Kurzzusammenfassung

Dimethylether ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) ist eines der größten, bisher interstellar entdeckten, organischen Moleküle. Aufgrund der zwei Methylgruppen, die Großamplituden-Bewegungen durchführen, und einem Dipolmoment von  $\mu=1.3$  D hat dieses asymmetrische Kreisel-Molekül ein dichtes Spektrum im gesamten Terahertz-Bereich. Es trägt daher erheblich zur Linienkonfusion in astronomischen Beobachtungen in diesem Frequenzbereich bei.

In dieser Arbeit sind Rotationsspektren von Dimethylether im Vibrationsgrundzustand und den niedrigsten angeregten Torsionszuständen  $\nu_{11} = 1$  und  $\nu_{15} = 1$  im Labor bis zu Frequenzen von 2.1 THz gemessen und ausgewertet worden. Mit fast 15.000 neu zugeordneten Übergängen konnte der Datensatz für den Vibrationsgrundzustand erheblich verbessert und ein umfangreicher Datensatz für die beiden Torsionszustände erstellt werden. Die Analyse basiert auf einem effektiven Hamiltonian für Moleküle mit zwei symmetrischen internen Rotoren und umfasst alle bisher veröffentlichten experimentellen Daten. Frequenzvorhersagen bis 2.5 THz für die Auswertung astronomischer Spektren wurden erarbeitet und ermöglichten die erste interstellare Detektion von Übergängen innerhalb der angeregten Torsionszustände. Eine wichtige Voraussetzung für diese Messungen war der Aufbau eines neuen Spektrometers, welches den Frequenzbereich der Kölner Spektrometer erheblich erweiterte. Dies gelang durch den Einsatz eines neuen Typs von Frequenzvervielfachern, so genannten Übergitter-Vervielfachern, die erstmalig in der hochauflösenden Spektroskopie eingesetzt wurden. In Kombination mit Rückwärtswellen-Oszillatoren sind Vervielfachungsfaktoren bis zu 13 und Frequenzen bis zu 3.1 THz erzielt worden. Dies wird anhand von Rotationspektren mehrerer Moleküle belegt und untersucht. Die vorgenommenen Messungen bestätigen nicht nur die effiziente Erzeugung hoher Oberwellen, sondern auch die Einsetzbarkeit über einen breiten Frequenzbereich. Aufgrund dieser Eigenschaften sind Übergitter auch hervorragend als Mischerelement in Heterodyn-Detektoren geeignet, was durch einen neu aufgebauten, bei Raumtemperatur arbeitenden Heterodyn-Detektor nachgewiesen werden konnte. Weitergehende Untersuchungen wurden mit höchstempfindlichen THz-Heterodyn-Empfängern im Hinblick auf einen zukünftigen Einsatz in der Laborspektroskopie durchgeführt.



# Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Messungen und die Analyse von Rotationspektren von Dimethylether ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) im Vibrationsgrundzustand, als auch in den ersten angeregten Torsionszuständen vorgestellt. Die interne Rotation beider Methylgruppen führt zur Aufspaltung der Rotationsniveaus durch den Tunneleffekt. Gepaart mit einem relativ großen permanenten Dipolmoment erzeugt dies ein sehr komplexes Spektrum mit Übergängen im gesamten THz-Frequenzbereich. Dimethylether ist von großer astrophysikalischer Bedeutung, da große Vorkommen in Sternentstehungsgebieten beobachtet werden. Aufgrund der Komplexität des Spektrums hat es einen großen Anteil an den in astronomischen Spektren solcher Regionen beobachteten Übergängen. Die genaue Kenntnis des Rotationspektrums von Dimethylether ist daher von großer Bedeutung für das Verständnis und die Auswertung solcher Spektren.

Umfassende Messungen im gesamten mm- und THz-Frequenzbereich mit hoher Frequenzgenauigkeit sind eine Grundvoraussetzung für die Vorhersage präziser Übergangsfrequenzen. Für den Vibrationsgrundzustand existieren bereits umfangreiche Messungen, die sich allerdings auf den Frequenzbereich unterhalb von 550 GHz beschränken. Obwohl darauf aufbauende Frequenzvorhersagen bereits sehr genau sind, genügt die Frequenzgenauigkeit oberhalb von 1 THz nicht den gewünschten Anforderungen. Frequenzvorhersagen von Rotationsübergängen in angeregten Vibrationszuständen waren bislang nicht verfügbar, da der Datensatz experimentell bestimmter Frequenzen mit weniger als 32 Übergängen pro Zustand zu limitiert war.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb Messungen im Frequenzbereich zwischen 38 und 2100 GHz mit verschiedenen Kölner Spektrometern durchgeführt. Zur Erschließung des Frequenzbereichs oberhalb von 1 THz war dabei der Aufbau eines neuen Spektrometers notwendig. Dies gelang durch den Einsatz eines so genannten Übergitters, das durch die effektive Erzeugung von Oberwellen der eingestrahlten Strahlung als Frequenzvervielfacher dient. Des Weiteren sind Spektren ausgewertet worden, die am Jet Propulsion Laboratory (JPL, Kalifornien) und an der Ohio State University in Columbus (Ohio) aufgenommen und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurden. Insgesamt konnte der experimentelle Datensatz um etwa 15.000 Rotationsübergänge erweitert werden. Mit je knapp 5.000 Übergängen steht

damit auch erstmalig ein umfassender Datensatz für die beiden angeregten Torsionszustände bereit.

Die Auswertung der Spektren basiert auf einem effektiven Hamiltonian, der von Peter Groner für Moleküle mit zwei symmetrischen internen Rotoren entwickelt wurde. Auf diese Weise gelang es, einen präzisen Parametersatz für den Vibrationsgrundzustand zu bestimmen. Mit diesem Parametersatz konnten die gemessenen Rotationsübergänge bis zur experimentellen Genauigkeit angepasst und sehr exakte Frequenzvorhersagen für den gesamten Terahertz-Bereich bis 2.5 THz berechnet werden.

Auch für die Rotationspektren in den Torsionszuständen  $\nu_{11} = 1$  und  $\nu_{15} = 1$  konnten Parametersätze bestimmt werden. Es zeigte sich, dass eine erhebliche Anzahl von Energieniveaus durch Wechselwirkungen zwischen den Torsionszuständen gestört sind, was die Zuordnungen und die Analyse erheblich erschwerte. Dennoch konnte ein Parametersatz erarbeitet werden, der sowohl die Aufspaltung der Rotationsniveaus, als auch die Wechselwirkung beschreibt. Obwohl der Parametersatz die zugeordneten Übergangsfrequenzen nicht mit experimenteller Genauigkeit anpasst, konnten Frequenzvorhersagen für diese Zustände berechnet werden. Diese genügen größtenteils den Anforderungen, die für die Analyse astronomischer Spektren notwendig sind. Anhand der erstellten Frequenzvorhersagen gelang die erste astronomische Detektion von Rotationsübergängen in den angeregten Torsionszuständen.

Die durchgeführte Analyse der Wechselwirkungen ermöglichte erstmals die genaue Bestimmung des Energieunterschieds zwischen beiden angeregten Zuständen durch einen globalen Fit. Außerdem konnte die Potentialfunktion der Torsionsbewegung anhand der bestimmten Parametersätze verbessert werden, da sowohl die Tunnelaufspaltung der Torsionszustände, als auch experimentell bestimmte Torsionsübergänge gemeinsam angepasst werden. Neben den in dieser Arbeit erarbeiteten Daten verwendet die Anpassung auch die verfügbaren Literaturdaten, die sowohl Infrarot- als auch Raman-Messungen umfassen.

Im technischen Teil der Arbeit wird die Eignung des Übergitter-Frequenzvervielfachers als Strahlungsquelle in Spektrometern anhand von Rotationspektren verschiedener Moleküle untersucht. Übergitter-Vervielfacher erzeugen sehr effektiv hohe ungradzahlige Oberwellen der Eingangsstrahlung und lassen sich daher im gesamten THz-Bereich als Strahlungsquelle einsetzen. Erstmals wurde ein Spektrometer aufgebaut, das diese neuen Vervielfacher als Strahlungsquellen einsetzt. Oberwellen zwischen der dritten und der dreizehnten konnten zur Messung von Spektren benutzt werden. Dadurch wird eine fast vollständige Frequenzabdeckung des Frequenzbereiches zwischen 240 und 3100 GHz erreicht. Des Weiteren wurden Heterodyn-Detektionsverfahren untersucht. Gerade in Kombination mit Vervielfachern ist diese Technik interessant, da sie eine extrem schmalbandige Detektion der Strahlung erlaubt und so eine selektive Detektion einer Oberwelle ermöglicht. Da diese hochempfindliche Detektionstechnik aber auch weitere interessante Optionen bietet, wurden verschiedene Empfänger bezüglich ihres Einsatzes

in der Laborspektroskopie ausgewertet. Mit hochempfindlichen Empfängern, wie sie an Teleskopen im THz-Bereich eingesetzt werden, wurden Emissions- als auch Absorptionsspektren im Labor aufgenommen und im Hinblick auf zukünftige Einsatzbereiche im Labor untersucht. Weniger empfindliche, dafür aber sehr kompakte, bei Raumtemperatur arbeitende Heterodyn-Detektoren wurden erstmalig auch mit Übergittern als Mischer aufgebaut. In Kombination mit Übergitter-Vervielfachern als Strahlungsquelle wurde mit diesem Spektrometer eine Frequenzabdeckung von 250 bis 600 GHz erreicht. Mit verschiedenen Detektionsverfahren wurden Spektren in diesem Frequenzbereich aufgenommen und sind im Hinblick auf die Empfindlichkeit des Empfängers ausgewertet worden. Für zukünftige Anwendungen wurde die Grenzempfindlichkeit abgeschätzt und die verschiedenen Verfahren miteinander verglichen.



# Contents

<b>Abstract</b>	<b>i</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>v</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Spectroscopy of Dimethyl Ether</b>	<b>7</b>
<b>2 Introduction</b>	<b>9</b>
2.1 Astronomical Relevance . . . . .	9
2.2 Previous Laboratory Work . . . . .	10
<b>3 Theory</b>	<b>13</b>
3.1 General . . . . .	13
3.2 Molecular Symmetry Group . . . . .	14
3.3 Correlation Table . . . . .	15
3.4 Selection Rules . . . . .	16
3.5 Spin Statistic . . . . .	17
3.6 Effective Rotational Hamiltonian . . . . .	18
3.6.1 Separation of the Hamiltonian . . . . .	19
3.6.2 Solutions of $H_I(K_1, K_2)$ . . . . .	22
3.6.3 Basis Transformation . . . . .	25

---

3.6.4	Calculation of the Matrix Elements . . . . .	26
3.6.5	Effective Hamiltonian for Dimethyl Ether . . . . .	28
3.6.6	Discussion of the Hamiltonian . . . . .	29
3.6.7	Determination of the Potential Function $V(\tau_1, \tau_2)$ . . . . .	35
3.7	Perturbations in Excited Torsional States . . . . .	37
3.8	Level Crossings . . . . .	37
3.9	Fitting Spectra and Calculating Transition Frequencies . . . . .	39
3.10	The RIAS Approach . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Observed Spectrum and Analysis</b>	<b>43</b>
4.1	Experimental Details . . . . .	43
4.2	Ground State Spectrum . . . . .	44
4.3	Excited Torsional States . . . . .	49
4.4	Astronomical Identifications . . . . .	55
4.5	Torsional Potential Function . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>63</b>
<b>II High Resolution THz Spectrometers: Techniques and Perspectives</b>		<b>67</b>
<b>6</b>	<b>Introduction</b>	<b>69</b>
<b>7</b>	<b>Cologne Spectrometers</b>	<b>73</b>
7.1	Synthesizer and Multiplier Chains . . . . .	73
7.2	BWO-THz-Spectrometer . . . . .	74
<b>8</b>	<b>Superlattice Spectrometer</b>	<b>77</b>
8.1	The Superlattice Device . . . . .	77
8.2	Spectrometer Setup . . . . .	78
8.3	Spectra . . . . .	79
8.3.1	Output Intensities at Higher Harmonics . . . . .	80
8.3.2	Accuracy in Frequency . . . . .	81
8.3.3	Broadband Scan of Methanol . . . . .	82
8.3.4	Spectra above 1.5 THz . . . . .	83
8.4	Conclusion . . . . .	84

---

<b>9 Heterodyne Detection Techniques</b>	<b>87</b>
9.1 Principles of Heterodyne Detection . . . . .	89
9.2 Detection with Superconducting Mixers . . . . .	91
9.2.1 Receiver Noise Temperature . . . . .	91
9.2.2 Experimental Setup . . . . .	92
9.2.3 System Noise Temperature . . . . .	93
9.2.4 Emission Spectra . . . . .	96
9.2.5 Sideband Identification . . . . .	100
9.2.6 Detection of Monochromatic Signals . . . . .	100
9.2.7 Absorption Spectra . . . . .	105
9.3 Detection with Superlattice Mixers . . . . .	106
9.3.1 Experimental Setups . . . . .	107
9.3.2 Continuum Detector . . . . .	108
9.3.3 Double Heterodyne Detection . . . . .	108
9.3.4 Bolometer . . . . .	110
9.4 Conclusion . . . . .	111
<b>Conclusion and Outlook</b>	<b>115</b>
<b>III Appendix</b>	<b>117</b>
<b>A Useful Tables</b>	<b>119</b>
<b>Bibliography</b>	<b>123</b>
<b>Acknowledgement</b>	<b>133</b>



# List of Tables

3.1	Correlation table between the molecular symmetry group $G_{36}$ and the point group $C_{2v}$ . . . . .	17
3.2	Symmetry of the nuclear spin wave functions. . . . .	18
4.1	Characterization of the different datasets used in the fit. . .	44
4.2	Spectroscopic parameters for DME in the vibrational ground state. . . . .	48
4.3	Characterization of the different datasets used in the fit. . .	49
4.4	Spectroscopic parameters for DME in its excited torsional states (10) and (01). . . . .	54
4.5	Partition functions for DME. . . . .	55
4.6	Dataset used in the potential function least-squares fit for DME. . . . .	60
4.7	Kinetic coefficients and potential parameters. . . . .	62
8.1	Intensities $U$ of the CO measurements recorded with the low frequency BWO in combination with the SL I multiplier. . . . .	81
8.2	Center frequencies of the CO measurements. . . . .	81
8.3	Center frequencies of methanol at 1 THz measured with the SL I. . . . .	85
9.1	Receiver noise temperature $T_{rec}^{DSB}$ for some selected heterodyne instruments. . . . .	92
9.2	Calculated and measured intensities derived from emission spectra. . . . .	97
9.3	Experimental frequencies and intensities of methanol. . . . .	99