

Table 1. Intensity ratios $I[P(J'+1)]/I[R(J'-1)]$ for the ($B^1\Sigma_u^+$; $v'=3$; $J'=2 \rightarrow X^1\Sigma_g^+$; v'' ; $J' \pm 1$) transition of HD.

v''	Calculated Ref. ⁶	Experimental Ref. ⁵	Experimental This work
1	1.53	1.58 ± 0.06	1.52 ± 0.05
2	1.42	1.49 ± 0.06	1.45 ± 0.04
3	0.74	0.82 ± 0.08	0.73 ± 0.04
4	1.69	1.74 ± 0.04	1.73 ± 0.04
5	1.44	1.48 ± 0.05	1.43 ± 0.03
6	0.85	0.93 ± 0.06	0.85 ± 0.03
7	1.78	1.85 ± 0.05	1.82 ± 0.05
8	1.44	1.50 ± 0.05	1.46 ± 0.05
9	0.79	0.84 ± 0.05	0.82 ± 0.04
10	1.85	1.88 ± 0.05	1.87 ± 0.04
11	1.52	1.55 ± 0.03	1.53 ± 0.03
12	1.32	1.37 ± 0.04	1.32 ± 0.04
13	0.99	1.07 ± 0.06	0.98 ± 0.04

and $R(J'-1)$ lines in the Lyman bands of HD and H_2 are well represented by calculated transition probabilities if effective potentials

$$V = V_0 + h^2 J(J+1) / (8 \pi^2 \mu r^2)$$

Table 2. Intensity ratios $I[P(J'+1)]/I[R(J'-1)]$ for the ($B^1\Sigma_u^+$; $v'=3$; $J'=1 \rightarrow X^1\Sigma_g^+$; v'' ; $J' \pm 1$) transition of H_2 .

v''	Calculated Ref. ⁸	Experimental
1	2.00	1.96 ± 0.06
2	1.82	1.80 ± 0.05
4	2.03	2.06 ± 0.05
5	1.73	1.70 ± 0.05
6	2.58	2.55 ± 0.06
8	1.49	1.52 ± 0.06
9	2.40	2.42 ± 0.08
10	2.01	1.98 ± 0.04
11	1.76	1.74 ± 0.06

are used in these calculations. At least for low rotational quantum numbers, no inclusion of second order correction terms in the effective potential seems to be necessary. Such a correction term was included in calculations of Franck-Condon factors for the NO β -bands by GENEROSA and HARRIS ⁹.

⁹ J. I. GENEROSA and R. A. HARRIS, J. Chem. Phys. **53**, 3147 [1970].

Ein Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanzexperiment. Abtrennung der höherfrequenten Pumpe vom Detektor durch Verwendung gekreuzter Felder *

U. ANDRESEN ** und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **26 a**, 320–322 [1971]; eingeg. am 31. Dezember 1970)

In a microwave double-resonance experiment involving three rotational levels of propylene oxide perpendicular polarization of the pump and signal radiation was employed to prevent the higher-frequency pump radiation (24 GHz) from reaching the signal detector (11 GHz). For this purpose the independent cut-off characteristics of the TE_{10} and TE_{01} waveguide mode were exploited which depend only on the broad or small-face waveguide dimension, respectively.

Wir haben a. a. O. ¹ ein Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanzexperiment mit modulierter Pumpe ² innerhalb eines 3-Niveausystems, bestehend aus drei Rotationsenergieniveaus des Moleküls Propylenoxyd, beschrieben, wobei unseres Wissens zum ersten Mal senkrecht zueinander polarisierte Pump- und Signalstrahlung in der Hohlleiterzelle verwendet wurde. Auch die nötige Theorie ist dort gegeben, auf die andersartigen Auswahlregeln wird verwiesen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. RUDOLPH, Physikalisches Institut der Universität Freiburg, 78 Freiburg i. Br., Hermann-Herder-Str. 3.

* Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde auf der FA-Sitzung Molekülphysik der DPG in Bad Nauheim, März 1969, von H. D. R. vorgetragen.

Ursprünglich war das Verfahren zu dem Zweck erdosen worden, ein leidiges Problem der Doppelresonanzspektroskopie auf möglichst einfache Art zu lösen, nämlich die starke Pumpstrahlung vom Detektor der schwachen Signalstrahlung auch in dem Falle wirksam fernzuhalten, in dem die Pumpstrahlung höhere Frequenz als die Signalstrahlung hat und sich daher ungehindert im Hohlleiter, der zum Detektor führt, ausbreiten kann, wenn Pumpe und Signal, wie sonst üblich, parallel zueinander polarisiert sind (beides TE_{10} -Wellen). Bei gekreuzten Feldern jedoch kann man die Tatsache, daß die Grenzwellenlängen der TE_{10} - und TE_{01} -Wellen prinzipiell voneinander unabhängig sind, zum gewünschten Zweck ausnützen. Es gilt für die durchgelassenen (ν) und Grenzfrequenzen (ν_g):

$$\nu(TE_{10}) \geq \nu_g(TE_{10}) = c/2a, \quad (1)$$

$$\nu(TE_{01}) \geq \nu_g(TE_{01}) = c/2b, \quad (2)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit und a bzw. b üblicherweise die Länge der breiten bzw. schmalen Seite des Hohlleiterquerschnitts ist. Evident kann durch geeignete Abmessungen a , b eines Hohlleiters über (1) und (2) getrennt verfügt werden, wobei schon ein ausreichend langes eingesetztes Hohlleiterstück den Zweck als Sperre erfüllen sollte.

** Jetzige Anschrift: Institut für Physikalische Chemie, Abt. Chemische Physik, D-23 Kiel, Olshausenstraße 40–60.

¹ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER u. U. ANDRESEN, Z. Naturforsch. **26 a**, 233 [1971].

² R. C. WOODS III, A. M. RONN, E. BRIGHT WILSON JR., Rev. Sci. Instrum. **37**, 927 [1966].

Zur praktischen Prüfung dieser Überlegung haben wir wieder das obige 3-Niveausystem verwendet, jetzt aber Signalübergang $\nu(1_{01} \rightarrow 1_{11}) = 11\,341,6\text{ MHz}^3$ und Pumpübergang $\nu(0_{00} \rightarrow 1_{11}) = 23\,975,2\text{ MHz}^3$ gegenüber¹ vertauscht. Die drei beteiligten Niveaus sind nur bei gekreuzten Feldern durch Auswahlregeln verbunden, Abb. 1. Die K-Band-Pumpstrahlung war paral-

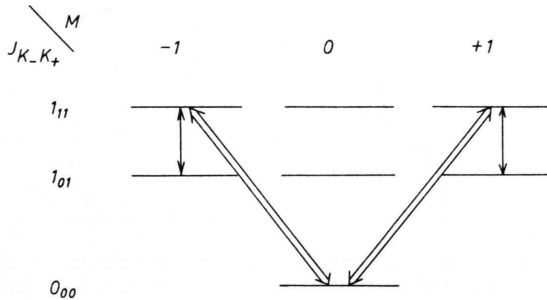


Abb. 1. Benutztes System aus drei Rotationsniveaus des Propylenoxyds. Quantisierungsachse \parallel zum E -Feld der Signalstrahlung (\uparrow) und \perp zum E -Feld der Pumpstrahlung (\uparrow) angenommen (o. E. d. A., s.¹). Daher M -Auswahlregeln für Signal $\Delta M=0$, aber $0 \leftarrow \rightarrow 1$ bei $\Delta J=0$, für Pumpe $\Delta M=\pm 1$.

lel zur Breitseite a des X-Band-Hohlleiters polarisiert, in dem sich der Signaldetektor befand; bezogen auf diesen X-Band-Hohlleiter war also der Wellenmodus der Pumpe TE_{01} , des Signals TE_{10} . Da dann nach (2) mit $b(\text{X-Band}) = 1,016\text{ cm}$ Pumpstrahlung oberhalb ca. $14,8\text{ GHz}$ im Signalthohlleiter ausbreitungsfähig ist, war vor dem Detektor eine Sperre vonnöten, für die

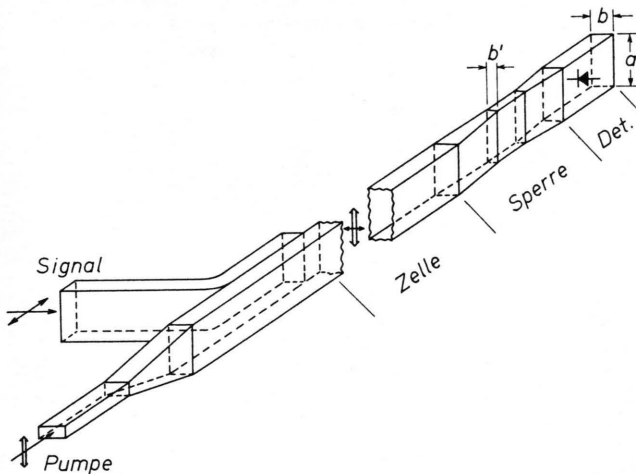


Abb. 2. Schematischer Aufbau des Hohlleiterzuges des Doppelresonanzspektrometers mit gekreuztem Pump- (\uparrow) und Signalfeld (\leftrightarrow).

$b' = 0,4\text{ cm}$ und $a = a(\text{X-Band}) = 2,286\text{ cm}$ sowie eine wirksame Länge von ca. 18 cm (bei 24 GHz) gewählt wurde. Damit war jetzt der nachgeschaltete X-Band-Hohlleiter für die TE_{01} -Pumpstrahlung gesperrt. Der Hohlleiteraufbau ist schematisch in Abb. 2 gezeigt, die aus Abb. 2 von¹ lediglich durch Austausch des Detektors hervorgeht. Eine in üblicher Weise in den X-Band-Hohlleiter eingesetzte Detektordiode ist i. wes. nur für TE_{10} -Strahlung empfänglich, sollte also die unterdrückende Wirkung der Sperre auf TE_{01} -Strahlung noch unterstützen. Im praktischen Betrieb erwies sich die Sperre nicht als voll ausreichend, vermutlich weil ein kleiner Teil der Pumpstrahlung an den vielfältigen Störstellen im Hohlleiterzug Wellenmodusumwandlung erleidet, was z. B. bei der Einkopplungsstelle des Signals nie ganz vermeidbar ist. Für in TE_{10} umgewandelte Pumpstrahlung ist die Sperre natürlich unwirksam, der Detektor jedoch wieder empfänglich. Dieser Teil der Strahlung konnte durch ein vor den Detektor gesetztes Tiefpaßfilter (Sivers Lab.) von 35 dB Dämpfung unterdrückt werden. Zur Abtrennung der vollen Pumpleistung bei einem Experiment mit parallelen Feldern hätte dieses Filter allein aber schwerlich ausgereicht. Bereits dieser Vorteil scheint uns geeignet, bei einem Experiment mit höherfrequenter Pumpe der Anordnung mit gekreuzten Feldern den Vorzug zu geben, zumal der Aufwand um nichts höher ist.

Als X-Band-Signalquelle wurde ein CSF-Carcinotron 521 B verwendet, das mittels FD 3 und FDS 30 (Schomandl) phasenstabil durchstimmbar war. Ein CSF-Carcinotron CO 1308 B diente als Pumpstrahlungsquelle, es wurde bei fester Frequenz mittels FDS 3 frequenzstabilisiert betrieben und durch eine an das Gitter gelegte negative Rechteckspannung von 50 V mit 32 KHz ein/aus-moduliert. Der weitere elektronische Aufbau ist in¹ beschrieben, soweit er nicht von hier vorhandenen Stark-Effekt-Spektrometern übernommen wurde⁴.

Das Doppelresonanzexperiment verlief erfolgreich. Abb. 3 zeigt die Registrierung (Pumpe oberhalb, in sowie auch unterhalb Resonanz). Durch Verwendung von Phasenmodulation erscheint das eigentliche Doppelresonanzdublett nach unten, der Signalübergang in der Halbperiode ohne Pumpe nach oben geschrieben. Die Pumpleistung in der Zelle betrug nur ca. 5 mW . Es ist bemerkenswert, daß dennoch ein einwandfreies Signal erhalten wurde. Sicher trägt der geringe Gasdruck in der Zelle zu einer bei vergleichsweise niedriger Pumpleistung erreichbaren Sättigung bei. Überdies wird die Pumpstrahlung an der Sperre praktisch reflektiert und bei Rückkehr zur Quelle in einem Isolator absorbiert, so daß sich in der Zelle stehende Wellen aufbauen. Dadurch wird die effektive Zelllänge zwar verkürzt, die Pumpfeldstärke in den Bäuchen jedoch verstärkt, was bei an sich schwacher Pumpe gewiß von Vorteil ist (ausreichende Länge der Zelle oder Größe der Übergangsmatrixelemente vorausge-

³ J. D. SWALEN u. D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **27**, 100 [1951].

⁴ H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961]; — H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1682 [1965].

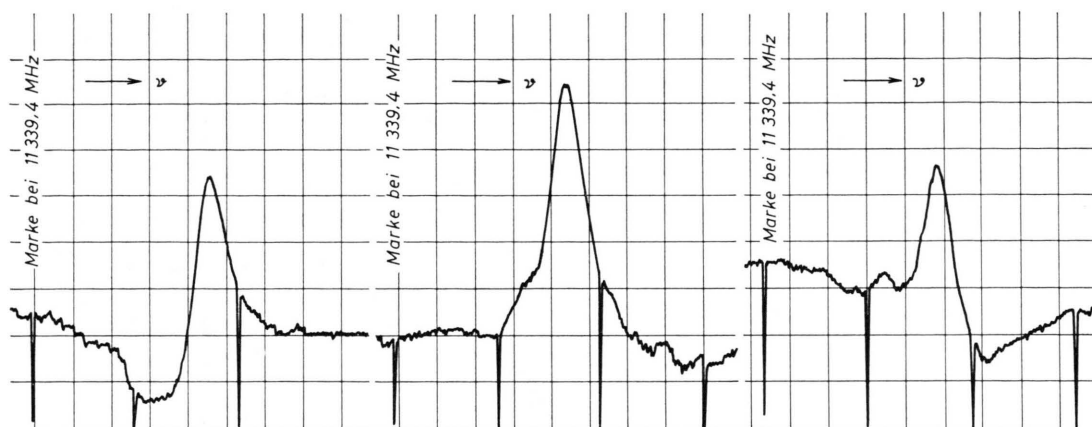


Abb. 3. Doppelresonanzregistrierung $1_{01} \rightarrow 1_{11}$ ($0_{00} \Rightarrow 1_{11}$) von Propylenoxyd $\text{CH}_3\text{CHOCH}_2$. Signalfrequenz durchgestimmt (Markenabstand 1,4 MHz), Signalfrequenz bei 11 341,6 MHz. Pumpfrequenz fest; 3,64 MHz oberhalb, bei und 3,64 MHz unterhalb Pumpresonanz 23 975,2 MHz in der Reihenfolge der Teilbilder. Pumpleistung ca. 5 mW, Druck ca. 20 mTorr.

setzt). Wegen der ungleichmäßigen Pumpfeldstärke längs der Zelle wird freilich das Doppelresonanzdublett bzw. dessen evtl. vorhandene M-Struktur⁵ in der Registrierung noch stärker verwaschen erscheinen als es wegen der Abnahme des Pumpfeldes längs der Zelle durch Dämpfung ohnehin der Fall wäre. Kommt es jedoch (wie meistens) auf den bloßen Nachweis einer Doppelresonanzverbindung von Niveaus an, so kann selbst das von Vorteil sein, weil dann das registrierte Signal auf verhältnismäßig glatter, „ausgeglichener“ Grundlinie aufgesetzt erscheint. In Abb. 3 ist der Ansatz zu einer solchen Glättung erkennbar (obwohl dieser Übergang noch keine M-Struktur aufweist). Die beschriebene Überhöhung des Pumpfeldes in der Zelle

ließe sich vermutlich noch vergrößern, wenn die Zelle noch stärker für die jeweilige feste Pumpfrequenz resonant gemacht wird, was sich in Näherung sogar ohne Beeinträchtigung der Transmission für die durchgestimmte Signalfrequenz bewerkstelligen ließe. Jedenfalls sollte die hier nachgewiesene Tatsache, daß als Pumpquellen auch Oszillatoren geringer Leistung taugen, wie sie als Strahlungsquellen in der Rotationspektroskopie generell Verwendung finden, zur häufigeren Benutzung von Doppelresonanzexperimenten bei der spektroskopischen Zuordnung anregen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

⁵ G. W. FLYNN, J. Mol. Spectry, **28**, 1 [1968].