

# Ein Beitrag zur Radiofrequenz-Mikrowellen-Doppelresonanz-Methode

R. Schwarz, H. Dreizler und A. Guarnieri

Abt. Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **30 a**, 180–182 [1975]; eingegangen am 17. Dezember 1974)

*A Contribution to the Radiofrequency Microwave Double Resonance Method*

Experiments are reported which extend the useful Radiofrequency Microwave Double Resonance Method to higher Radiofrequencies. A special absorption cell was constructed for this purpose.

Seit der Arbeit von Wodarczyk und Wilson<sup>1</sup> hat die Radiofrequenz-Mikrowellen-Doppelresonanz-Methode<sup>2</sup> (RFMWDR) eine vielfältige Anwendung bei der Zuordnung von Mikrowellenspektren gefunden. In unserem Laboratorium wurde eine Zuordnung des Mikrowellenspektrums des Dimethylnitrosamins<sup>3</sup> erst durch die RFMWDR ermöglicht, die von Orthochlorpyridin<sup>4</sup> entscheidend erleichtert.

Mit dem von Wodarczyk und Wilson beschriebenen Aufbau oder bei der Verwendung gewöhnlicher Starkabsorptions-Zellen war es aber nur möglich, mit Radiofrequenzen von ca. 1 MHz bis zu einigen zehn MHz zu arbeiten. Dadurch wird die Anwendbarkeit der Methode eingeschränkt, da nicht alle Moleküle in diesem Frequenzbereich geeignete Übergänge besitzen. Wir haben bei einer Absorptionszelle vom inneren Querschnitt  $(10 \times 47) \text{ mm}^2$  mit einem Septum wie bei einer Starkabsorptionszelle durch eine besondere Konstruktion der Zuführungen an den beiden Enden des Septums erreicht, daß die Zelle

von einigen MHz bis zu 3.4 GHz \* für die Pumpstrahlung eine Transmission, allerdings nicht ohne eine gewisse Welligkeit zeigt.

Bei der Konstruktion der Zuführungen achteten wir außer auf Spannungsfestigkeit auf einen möglichst glatten Übergang des Wellenwiderstands vom Zuführungskabel bis zur Innenfläche des Hohlleiters, wie Abb. 1 zeigt. Von dort führt ein Draht zum Septum. Bei der gegebenen Stromdurchführung ließ sich ein Sprung des Wellenwiderstandes nicht völlig eliminieren.

Mit der zweiten Zuführung konnte die Absorptionszelle wie ein Kabel mit einem Widerstand von ca.  $13 \Omega$  abgeschlossen werden. Außerdem konnte die RF mit einem Oszilloskop oder Kristalldetektor überwacht werden.

Als Radiofrequenzsender wurden folgende Geräte verwendet: Signalgenerator Modell 191 der Firma Textronix (1–100 MHz; max.  $5V_{ss}$  Ausgangsspannung) mit nachgeschalteter Modulationsstufe. Die Modulationsstufe nach Abb. 2 moduliert die RF im

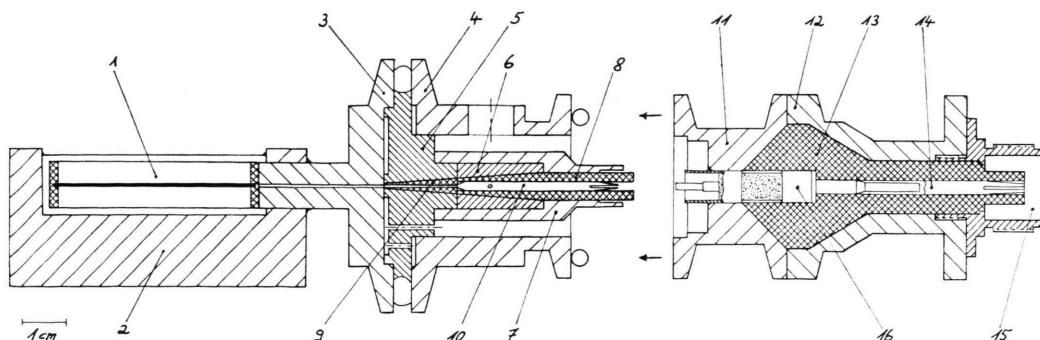


Abb. 1. Zuführung für die RF.

1 Absorptionszelle; 2 Halterung, Messing; 3 Spezialflansch (KF-NW 32), Messing; 4 Reduzierhülse (KF-NW 32 auf KF-NW 20), Messing; 5 Zentrierflansch, Messing; 6 Konus-hülse, Messing; 7 Mantelhülse, Messing; 8 Isolierkegel-hülse, Polyamid B (Nylon 6); 9 Isolierkegel, Polyamid B

(Nylon 6); 10 Kontaktstecker; 11 Stromdurchführungs-flansch (KF-NW 20), Messing; 12 Flanschbuchse, Messing; 13 Spezialisolierbuchse, Teflon; 14 Kontaktstecker; 15 Buchse Typ N; 16 keramisch isolierte Stromdurchführungs-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Dreizler, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, Abt. Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40–60.

\* Im Bereich von 1 GHz bis 2,3 GHz konnte eine Transmission nicht experimentell nachgewiesen werden, da ein geeigneter Sender noch fehlt.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Takt von 100 kHz ein – aus. Auf diese Frequenz ist der phasenempfindliche Empfang abgestimmt. Die Modulationsstufe läßt sich auch durch einen Ringmischer der Firma Industrial Electronics Modell ZAY 3 (Arbeitsbereich 0,07 – 200 MHz) ersetzen.

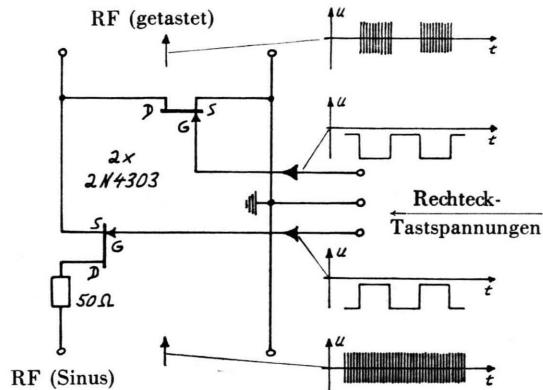


Abb. 2. Serien-Kurzschlußzerhacker mit Feldeffekttransistoren.

Bei manchen Frequenzen und Übergängen war ein zusätzlicher Verstärker der Firma ENI Modell 310 L mit 10 Watt Ausgangsleistung im Bereich von 1 – 110 MHz notwendig. Im Bereich von 10 – 500 MHz ließ sich auch der VHF-Oszillator 3200 B mit 25 mW Ausgangsleistung bei 500 MHz der Firma Hewlett-Packard verwenden, der sich extern ein – ausmodulieren läßt.

Für den Bereich von 2,3 – 7 GHz stand ein Meßsender SLRC von der Firma Rohde & Schwarz mit 3 W Ausgangsleistung bei 2,3 GHz zur Verfügung, der ebenfalls extern moduliert werden kann. Von 500 – 1000 MHz wurde mit dem Meßsender XUC von Rohde & Schwarz die Transmission der Zelle geprüft.

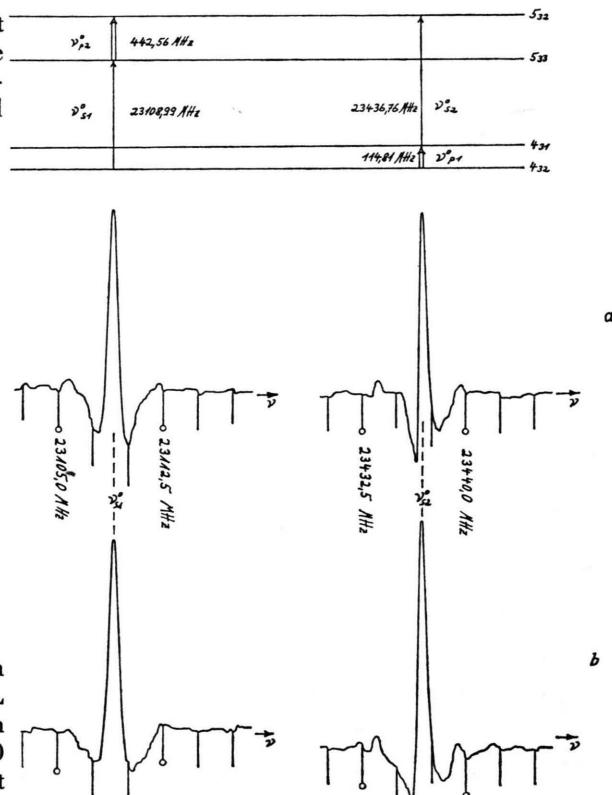


Abb. 4. RFMWDR-Absorptionslinien beim 2-Fluor-Pyridin.  
a) Die RF-Pumpfrequenz liegt bei  $\nu^0 p_2 = 442,56 \text{ MHz}$ .  
b) Die RF-Pumpfrequenz liegt bei  $\nu^0 p_1 = 114,81 \text{ MHz}$ .

Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers, Abb. 4 und 5 geben einige Doppelresonanzsignale des Fluorpyridins wieder.

Damit ist gezeigt, daß sich mit mäßigem experimentellem Aufwand die RFMWDR bis zu hohen Radiofrequenzen durchführen läßt. Ein Anschluß an

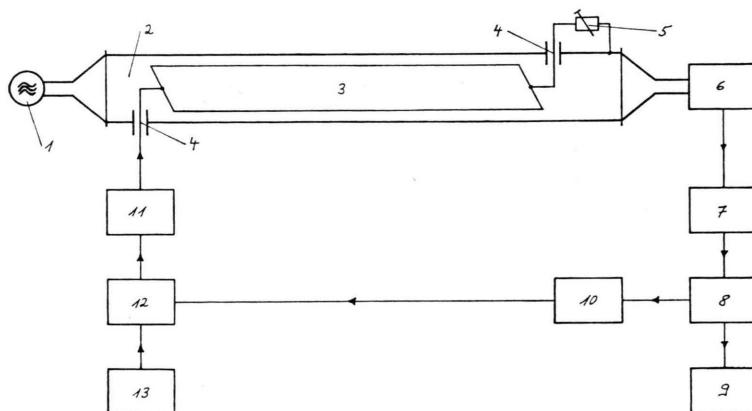


Abb. 3. RFMWDR-Spektrograph.  
1 Frequenzstabilisiertes BWO, 2 Absorptionszelle, 3 Septum, 4 spezielle RF-Zuführungen, 5 Abschlußwiderstand ( $10 \dots 20 \Omega$ ), 6 MW-Detektor diode, 7 Vorverstärker, 8 phasenempfindlicher Gleichrichter, 9 Schreiber, 10 Rechteckgenerator, 11 Breitbandverstärker, 12 Modulatorschaltung, 13 RF-Generator.

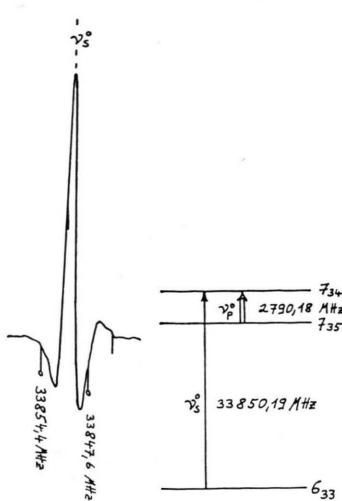


Abb. 5. RFMWDR-Absorptionslinie beim 2-Fluor-Pyridin.

die Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanz ist damit erreicht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Die feinmechanischen Arbeiten wurden in der Institutswerkstatt ausgeführt, wofür wir ebenfalls danken.

- <sup>1</sup> F. J. Wodarczyk and E. B. Wilson, jr., *J. Mol. Spectr.* **37**, 445 [1971].
- <sup>2</sup> S. H. Autler and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **100**, 703 [1955].
- <sup>3</sup> F. Scappini, A. Guarneri, H. Dreizler, and P. Rademacher, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 1329 [1972].
- <sup>4</sup> F. Scappini and A. Guarneri, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 1011 [1972].
- <sup>5</sup> R. Schwarz, Dissertation, Kiel 1974.