

Das Laser-Seitenbandverfahren: IR-Spektroskopie mit Mikrowellengenauigkeit

W. A. Kreiner und H. Prinz

Abt. Physikalische Chemie, Universität Ulm

G. Magerl

Institut für Nachrichtentechnik und Hochfrequenztechnik der TU Wien

Z. Naturforsch. **44a**, 330–336 (1989); eingegangen am 6. Februar 1989

Diese Arbeit ist Herrn Professor Helmut Dreizler am Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel aus Anlaß seines sechzigsten Geburtstags gewidmet. Herr Dreizler hat mir als einer der ersten die Idee vermittelt, die ursprünglich so unterschiedlichen Methoden der Mikrowellen und des Infraroten spektroskopisch als Einheit zu sehen. Dafür möchte ich ihm danken. W. A. Kreiner

Infrared spectroscopy with laser sidebands at microwave modulation frequencies

Infrared spectroscopy with laser sidebands at microwave modulation frequencies (12–18 GHz) is described. After the basics of this technique several examples of saturation spectroscopy on gaseous molecules are given. As a result it is shown that, in the infrared between 900 and 1100 cm^{-1} , this broadband tunable laser source achieves resolution (3 parts in 10^9) as well as absolute accuracy in frequency measurement ($\pm 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) which are comparable to microwave spectroscopy.

Key words: Infrared beam modulator, laser spectroscopy, saturation dips, Stark effect, double resonance.

1. Einleitung

Die präzise Bestimmung der Struktur freier Moleküle ist einer der großen Beiträge der Rotationsspektroskopie zum Verständnis der Materie; die Messung magnetischer Eigenschaften, des elektrischen Dipolmoments, intramolekulare Tunnelung, Kernquadrupoleffekte – dies ist die Domäne der Mikrowelle mit ihrer hohen absoluten Meßgenauigkeit und ihrem Auflösungsvermögen [1]. Sie hat in der Radioastronomie ein weiteres Anwendungsgebiet, da die Atmosphäre für diesen Spektralbereich kein Hindernis darstellt.

Die Infrarotspektroskopie ist in der Chemie sehr populär geworden als zuverlässige und weithin einsetzbare analytische Methode zur Identifizierung charakteristischer Schwingungen und funktioneller Gruppen [2]. Es ist die Kenntnis des molekularen Kraftfeldes, die als eine der wesentlichen Informationen aus dem IR-Spektrum gewonnen wird.

Reprint requests to Prof. Dr. W. A. Kreiner, Abteilung Physikalische Chemie, Universität Ulm, Einsteinallee 11, D-7900 Ulm.

Die Genauigkeit der Mikrowelle beruht auf ihrer Kohärenz und der Möglichkeit einer Frequenzzählung. Die homogene Linienbreite ist bis zu sehr niedrigen Drücken auflösbar ($\approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$), und es gibt eine Reihe von Effekten, die über eine Linienaufspaltung gerade in dieser Größenordnung beobachtbar werden, z. B. der Stark-Effekt an schwach polaren Molekülen wie Methan.

In der konventionellen IR-Spektroskopie mit ihren etwa tausendmal höheren Frequenzen bestimmt die Doppler-Breite die Grenze der Auflösung. Sie liegt bei etwa 10^{-3} cm^{-1} , so daß viele Aufspaltungseffekte überdeckt werden. Außerdem liefern die Methoden mit breitbandiger Strahlungsquelle (Gitter oder Fourier-Transform) die Wellenlänge (Brechungsindex-abhängig) und nicht die Frequenz (unabhängig von n).

Laser brachten einen entscheidenden Fortschritt im Infraroten: In einigen Bereichen ist ihre spektrale Leistungsdichte so hoch, daß mit Hilfe der Sättigungsspektroskopie die Doppler-Breite als Auflösungsgrenze unterschritten werden kann. Die gilt für Farbzentrallaser im Bereich zwischen 1 und 3 μm [3]. Aber gerade

0932-0784 / 89 / 0400-0330 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

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.

This work has been digitalized 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.

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.

um $10\text{ }\mu\text{m}$ oder 1000 cm^{-1} , wo viele charakteristische Molekülschwingungen liegen (2), weist die von ihrer spektralen Reinheit her gut geeignete CO_2 -Laserstrahlung einen wesentlichen Mangel auf: Ihre Frequenz ist fast nicht durchstimmbare (nur etwa $\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$, Ref. [4]). Zwar gibt es mehrere hundert Laserlinien zwischen 900 und 1100 Wellenzahlen und auch Verfahren, bei denen die Molekülfrequenzen verschoben werden (Laser-Stark bzw. Zeeman-Spektroskopie), aber die direkte Beobachtung von Spektrallinien entlang der Frequenzachse über größere Bereiche ist nicht möglich.

In den letzten Jahren wurde nun ein Verfahren entwickelt, das wesentliche Merkmale der Infrarotlaser- und der Mikrowellenspektroskopie vereinigt [5]–[14]: Die Emissionslinie eines CO_2 -Lasers dient als feststehende Grundfrequenz, die in einem Kristall mit nichtlinearen optischen Eigenschaften (GaAs oder CdTe) durch Mikrowellenstrahlung moduliert wird; dabei entstehen Seitenbänder, also zusätzliche IR-Frequenzen, die durch Variation der Mikrowellenfrequenz kontinuierlich frequenzverschoben werden können. Die Merkmale der Laserstrahlung bleiben dabei erhalten, so z. B. die geringe Linienbreite. Trotz des verhältnismäßig kleinen Wirkungsgrads ist die spektrale Leistungsdichte zur Sättigungsspektroskopie an vielen Molekülen ausreichend. Außerdem handelt es sich um eine direkte und absolute Frequenzmessung, da die Laserlinien nach ihren Frequenzen bekannt sind und die Mikrowelle gezählt werden kann. Eine Eichung durch bereits bekannte Spektrallinien ist nicht notwendig.

2. Das Modulationsverfahren

Die Erzeugung von Seitenbandfrequenzen durch elektrooptische Modulation ist ein Dreiphotonenprozeß [13]. Er wird in einem Kristall durch den quadratischen Suszeptibilitätstensor $\chi^{(2)}(E)$ im Potenzreihenansatz für die Polarisation P induziert, der nur bei Fehlen eines Inversionszentrums von null verschieden ist. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes E (in diesem Fall das periodische Feld der Mikrowelle) wird der Brechungsindex proportional verändert. Für kubische Kristalle ist die günstigste Anordnung die, in der das elektrische Feld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lasers liegt und in bezug auf den Kristall in die $[110]$ -Richtung zeigt, während sich die IR-Welle in $[110]$ -Richtung ausbreitet (Abbildung 1).

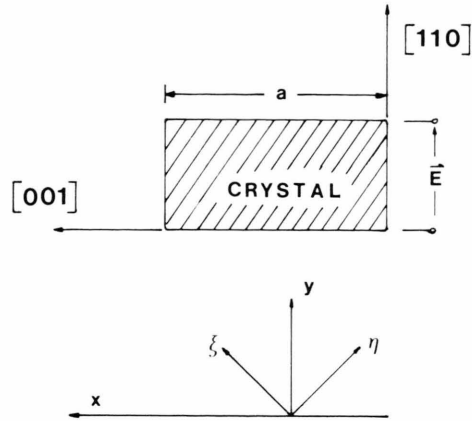


Abb. 1. Lage des elektrischen Feldes sowie der Polarisationsrichtung des Lasers relativ zu den induzierten Kristallachsen (ξ, η). Der Kristall (CdTe) hat die Abmessungen $2,5 \times 2,5 \times 50\text{ mm}^3$ und ist an den Enden AR-beschichtet für $10,6\text{ }\mu\text{m}$. Die maximale IR-Leistung beträgt 4 W, die der Mikrowelle 20 W.

Das Feld bewirkt, daß der Kristall doppelbrechend wird. Hat das elektrische Feld der Lichtwelle zwei gleich große Komponenten in den beiden induzierten Kristallachsen (ξ, η) des Kristalls, so wird durch Phasenverschiebung Γ aus einer linear polarisierten Welle eine elliptische. Bei paralleler Polarisationsrichtung der Lichtwelle und der MW-Feldstärke in $[110]$ -Richtung erhält man in der ursprünglichen Polarisationsrichtung des Lasers eine unmodulierte Trägerstrahlung und senkrecht dazu ein oberes und unteres Seitenband, deren Intensität proportional zur Leistung des Trägers und zum Quadrat des Phasenhubs Γ^2 ist. Dadurch wird die Trennung von Träger und Seitenband mit einem Polarisator ermöglicht. Das Erzielen einer möglichst großen Phasenverschiebung Γ bereitet jedoch Schwierigkeiten, wenn der Modulator breitbandig ausgelegt werden soll (z. B. $12\text{--}18\text{ GHz} \cong 0.2\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 2).

Dieser Dreiphotoneneffekt hat eine konstruktive Interferenz von Laser- und Mikrowelle zur Bedingung, d. h., deren Phasengeschwindigkeiten müssen gleich sein. Bringt man den Kristall in einen Hohlleiter ein, so läßt sich durch geeignete Dimensionierung der Seitenkante a die Phasengeschwindigkeit für die Mikrowelle geeignet verändern. Für die Dimension

$$a = \frac{c_0}{2f_0} \sqrt{\epsilon_r - n_0^2}$$

ist Anpassung gegeben, allerdings nur für eine bestimmte Frequenz f_0 . Die Breitbandigkeit kann ge-

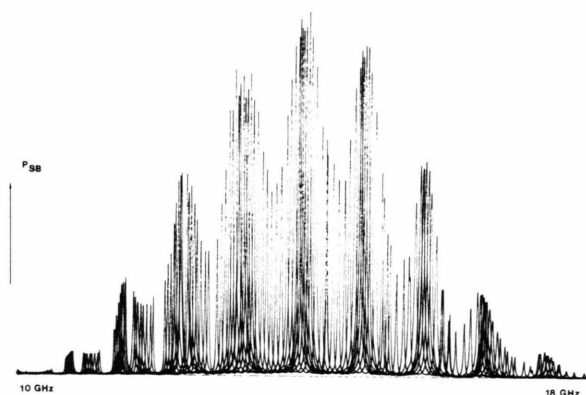


Abb. 2. Resonanzspitzen (generierte Seitenbandleistung) des Modulators in Resonatoranordnung im Bereich zwischen 10,0 und 18,0 GHz. Bei 15 GHz wurde eine belastete Güte von $Q_L = 820$ gemessen, entsprechend einer Halbwertsbreite von 14 MHz. Die Aufnahme entstand aus mehreren Aufnahmen mit veränderter Position des Kurzschlußschiebers.

steigert werden durch Verwendung eines Steghohlleiters [15, 16]; eine Verbesserung des Wirkungsgrads erzielt man durch Erhöhung der MW-Feldstärke in einem Resonator. Dazu wird der Hohlleiter mit einem Kurzschlußschieber versehen. Da die Bandbreite dann größenordnungsmäßig nur bei 10^{-3} cm^{-1} liegt, ist eine Anpassung der elektrischen Modulatorlänge während des Durchstimmens der Mikrowelle notwendig.

Der in Ulm eingesetzte Modulator ist für den Bereich von 12,4–18,0 GHz ausgelegt und zur Minimierung der Wandverluste aus Kupfer gefertigt. Der Kristall ($2,5 \times 2,5 \times 50 \text{ mm}^3$) nimmt nur den vom Laser durchstrahlten Mittelteil des Hohlleiterquerschnittes ein, während die Seiten von Al_2O_3 -Stäbchen ausgefüllt sind. Damit wurde eine belastete Güte von $Q_L = 820$ und (bei 15 GHz) eine Leistung von einigen mW pro Seitenband erzielt. Die Resonatoreigenschaften werden in Abb. 2 deutlich, wo die Einhüllende der Seitenbandleistungsspitzen bei unterschiedlichen Stellungen des Kurzschlußschiebers über der Frequenzachse gemessen wurde. Die Resonanzpeaks sind 14 MHz breit (FWHM), die Einhüllende der Seitenbandleistung folgt einer $(\sin x/x)^2$ -Funktion.

Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers, in dessen Mittelpunkt der Modulator steht. Zur Laserstrahlung ($\approx 3 \text{ Watt}$) treten senkrecht polarisierte Seitenbänder ($\approx 1 \text{ mW}$). Ein Synthesizer erzeugt die Mikrowelle, die in einer Wanderfeldröhre verstärkt wird ($\leq 20 \text{ W}$). Die IR-Strahlführung ist im

Hinblick auf Sättigungsspektroskopie ausgelegt, die Zelle (von 1 m Länge) entweder als Hohlleiter (mit Mittelelektrode) oder Parallelplattenzelle ausgeführt. Mit beiden Formen ist die Beobachtung des Starkeffekts möglich. Zur phasenempfindlichen Verstärkung des Absorptionssignals ist elektrische Feldmodulation (10–30 kHz) oder MW-Frequenzmodulation vorgesehen.

Die Frequenzmeßgenauigkeit wird durch die Stabilisierung des Lasers begrenzt. Diese erfolgt über die resonatorexterne CO_2 -Fluoreszenzemission (*Lamb dip*) und Modulation des Laserspiegels ($\approx 200 \text{ Hz}$). In der Version am Institut für Nachrichtentechnik und Hochfrequenztechnik (TU Wien) wird der Spiegel an der Fluoreszenzzelle mit 183 Hz in Strahlrichtung bewegt, so daß über den Dopplereffekt eine periodische Frequenzverschiebung (von $\pm 350 \text{ kHz}$) und damit ein Abtasten des Lamb dips erfolgt [17]. Das Korrektursignal wird integriert und als quasi-Gleichspannung an das Stellelement des Resonatorspiegels gelegt, ohne daß der Resonator und damit die Laserlinie störenden Modulationseffekten ausgesetzt ist.

3. Sättigungsspektroskopie und Doppelresonanz

Die erste Beobachtung eines Sättigungsdips (oder inversen Lamb dips) mit Seitenbändern durch Mikrowellenmodulation erfolgte 1982 am Ammoniak durch G. Magerl in Chicago mit einem an der Technischen Universität in Wien entwickelten Cadmiumtellurid-Modulator [18, 19].

Bei fast oder völlig unpolaren Molekülen bietet die IR-Sättigungsspektroskopie die Möglichkeit, die Informationslücke zu schließen, die durch die fehlende Einsatzmöglichkeit der Mikrowelle bedingt ist. Als Beispiel für einen mit der Apparatur in Ulm beobachteten Sättigungsdip zeigt Abb. 4 den Übergang P(27,2) in der ν_3 Grundschiwingung von Phosphorpentfluorid, PF_5 . Die Halbwertsbreite (FWHM) beträgt 756 kHz, die absolute Genauigkeit in der Frequenzmessung $\pm 200 \text{ kHz}$. Damit können Aussagen über das Rotationsniveausystem erhalten werden, die zumindest der Größenordnung nach in der Genauigkeit mit MW-Beobachtungen vergleichbar sind. Das PF_5 hat nach Elektronenbeugungsuntersuchungen unterschiedliche Bindungslängen für die axialen und die äquatorialen Fluoratome [20], während die Kernresonanz keinen Unterschied findet [21]. Erklärt wird dies durch eine Puckering-Bewegung, die seit längerer Zeit

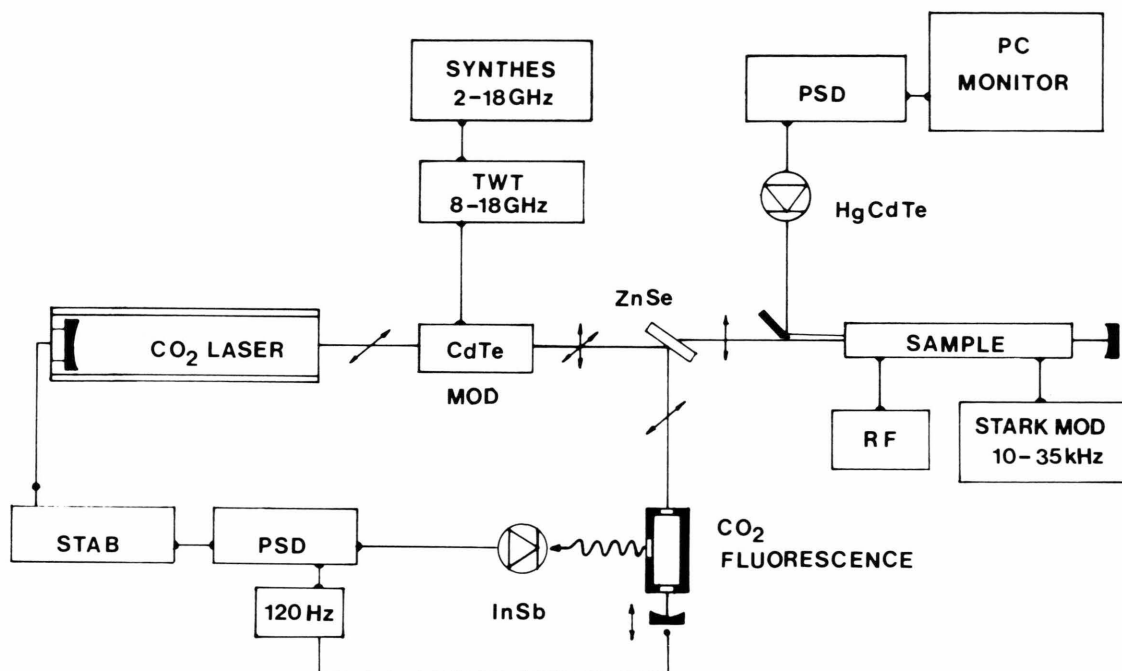


Abb. 3. Das Spektrometer im Blockschaltbild. Die Pfeile im Strahlengang deuten die Polarisationsrichtung von Laser- und Seitenband an. Die verbleibende Trägerstrahlung regt CO_2 -Fluoreszenzstrahlung an, deren Lamb dip zur Laserstabilisierung dient. Die Strahlführung erlaubt Sättigungsspektroskopie. Die Absorptionszelle enthält eine Elektrode, an die die Stark-Modulationsspannung gelegt werden kann. Die Radiofrequenz wird bei Doppelresonanzbeobachtungen eingesetzt. Frequenzmodulation des Synthesizers (30 kHz) ist ebenfalls möglich. Der Rechner steuert das Spektrometer und speichert die Aufnahmen.

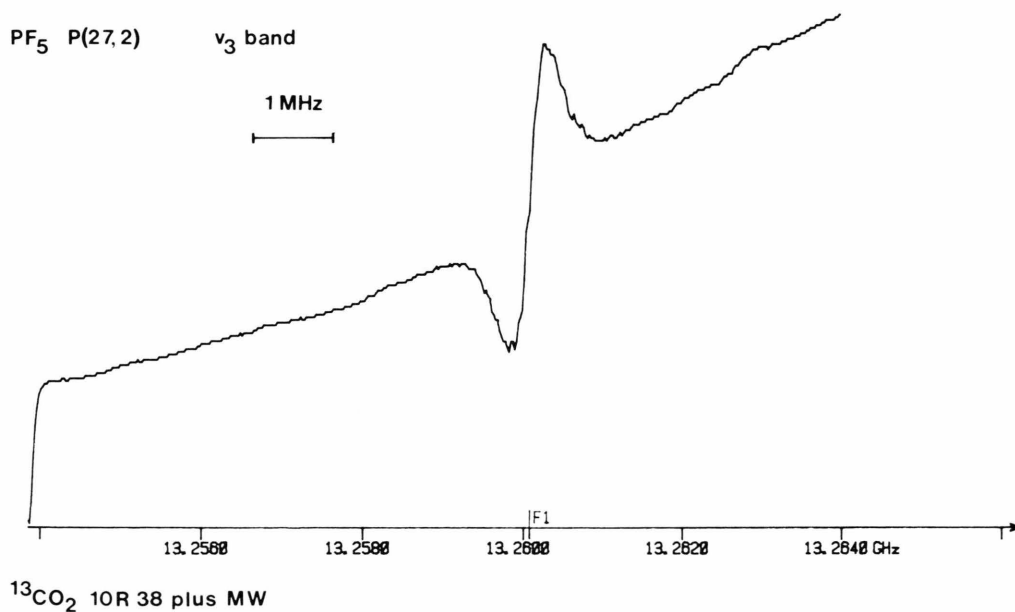


Abb. 4. Aufnahme eines Sättigungsdips der Linie P(27,2) der v_3 Grundschwingung von PF_5 mit dem oberen Seitenband der Linie 10 R 38 des $^{13}\text{CO}_2$ -Lasers und Frequenzmodulation. Die Neigung der Grundlinie ist auf die schmalbandige Modulatorcharakteristik (14 MHz Bandbreite) zurückzuführen.

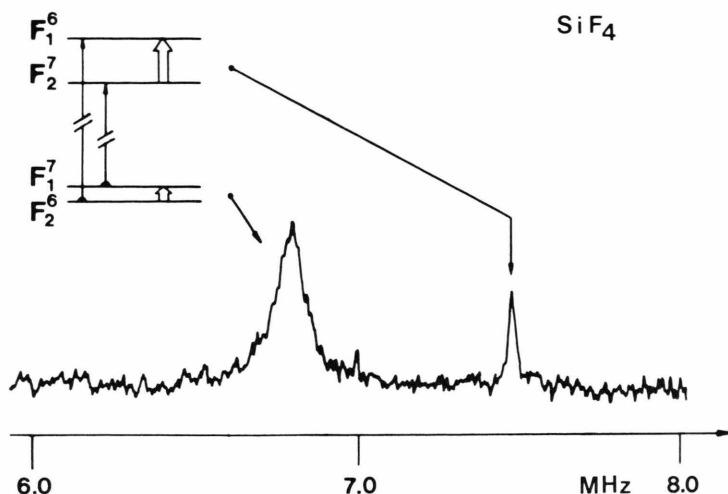


Abb. 5. Doppelresonanz am SiF_4 mit dem Seitenband als Signalfrequenz (Ref. [25]). Die Frequenzskala zeigt MHz. Die Beobachtung des Rotationsübergangs im Grundzustand ($J = 29 F_1^7 - F_2^6$ bei 6.789 (5) MHz) erfolgte mit 10 W RF-Leistung.

postuliert wird und sich in einer (noch nicht beobachteten) Linienaufspaltung bis zu einer Größenordnung von 100 kHz bemerkbar machen sollte [22].

In der Methode der IR-MW Doppelresonanz bewirkt die Infrarotstrahlung eine starke Änderung der Besetzungsdichte in einem der Rotationsniveaus, so daß auch extrem schwache Rotationsübergänge einer Beobachtung zugänglich werden. Meist übernimmt die IR-Strahlung auch noch die Funktion der Signalfrequenz, da sie aufgrund der höheren Quantenenergie besser nachgewiesen werden kann. Die Stabilität des Lasers spielt bei DR (im Gegensatz zur IR-Direktbeobachtung) keine so entscheidende Rolle. Dies ist eine Folge der Proportionalität zwischen Doppler-Effekt und Übergangsfrequenz: zwei Moleküle, deren IR-Frequenzen an extrem entfernten Positionen im Doppler-Profil eines Übergangs liegen, weisen im anschließenden Rotationsübergang so ähnliche Frequenzen auf, daß dieser Unterschied meist durch die homogene Linienbreite überdeckt wird.

Das SiF_4 , als ein im Vergleich zu den Hydriden schweres Molekül, besitzt im Grundzustand ein Zentrifugalverzerrungsmoment ($\theta_z^{xy} = 1.9(9) \times 10^{-6} \text{ D}$; Ref. [23]), das deutlich unter dem des Methans liegt ($2.41 \times 10^{-5} \text{ D}$, Ref. [24]). Das Dipolmoment steigt als Funktion von Zentrifugaleffekten mit der J -Quantenzahl an. Infolge der kleinen B -Konstanten (0.138 cm^{-1}) sind hohe J -Niveaus ($J \approx 40$) noch ausreichend besetzt ($Q^r = 8.6 \times 10^3$), so daß einige Rotationsübergänge mit DR beobachtet und die Aufspaltungskonstante D_1 bestimmt werden konnte (Abb. 5; aus Ref. [25]).

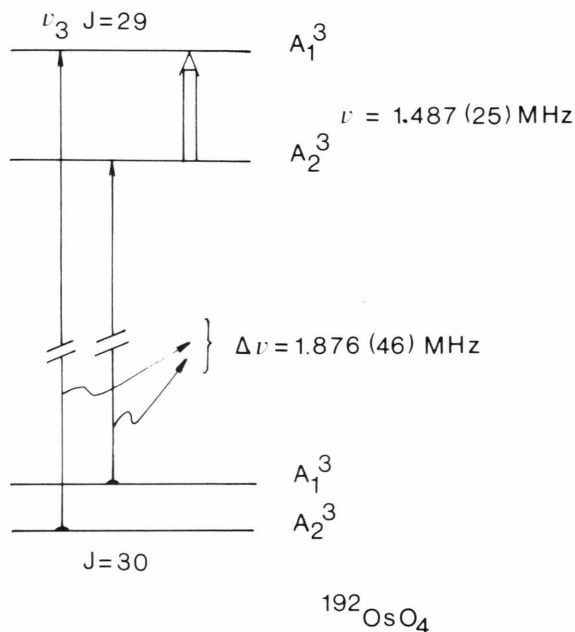


Abb. 6. Indirekte Bestimmung einer Aufspaltung im Grundzustand (zweier Rotationsniveaus durch Zentrifugaleffekt) durch Kombination von Doppelresonanz und Differenz zweier IR-Linien am $^{192}\text{OsO}_4$. Aus mehreren Beobachtungen dieser Art konnte die Konstante D_1 bestimmt werden (Ref [26]).

Die indirekte Beobachtung der Niveaufspaltung im Grundzustand von Osmiumtetroxid, $^{192}\text{OsO}_4$, ist ein Beispiel für eine Kombination zweier Einsatzmöglichkeiten des Seitenbandlasers (Abb. 6). Aus den beiden IR-Übergängen mit einem Abstand der Sätti-

gungsdips von $\approx 1,8$ MHz und der Doppelresonanzlinie bei $\approx 1,4$ MHz konnte die Aufspaltungskonstante $D_1 = 75(19)$ Hz ermittelt werden, obwohl eine direkte Beobachtung des Rotationsspektrums im Grundzustand nicht möglich war [26].

Beim Isotopomer $^{189}\text{OsO}_4$ besitzt das Zentralatom ein elektrisches Kernquadrupolmoment bei einem Kernspin von $I = 3/2$. Wegen der hohen Symmetrie der elektronischen Ladungsdichte erwartet man bei T_d -Molekülen vorerst keine Quadrupolhyperfeinstruktur. Schwingungen (E- bzw. F_2 -Symmetrie) induzieren jedoch eine Kopplung und damit eine Aufspaltung [27]. Mit dem Spektrometer in Chicago wurde der Versuch unternommen, die quadrupolhyperfein-

struktur aufzulösen [26, 28]. Während der Rotations-effekt unter der Beobachtungsgenauigkeit blieb, ist der Schwingungseffekt (in Abb. 7) gut beobachtbar. Zusätzlich zum elektrischen Quadrupolmoment erfährt auch das magnetische Moment eine Wechselwirkung mit Rotation und Schwingung. Diese Zusatzenergie macht sich im Spektrum bemerkbar, und zwar an den abwechselnd größeren und kleineren Abständen der Linien in den Dubletts.

Am $^{13}\text{CD}_4$ [29] und beim Silan, SiH_4 [30, 31], wird in der ν_4 -Schwingung ein Dipolmoment induziert. Im Gegensatz zum Zentrifugalmoment des Grundzustands war eine Messung des schwingungsinduzierten Dipolmoments über den Stark-Effekt (Abb. 8) lange Zeit nicht möglich. Einer der Gründe lag darin, daß zufällig kein IR-Übergang mit linearem Stark-Effekt (E-Typ) nahe genug an einer Festfrequenz-Laserlinie liegt (CO_2 oder N_2O), um durch Anwendung eines elektrischen Felds allein Koinzidenz mit den m-Komponenten zu erzielen. Außerdem waren die Stark-Koeffizienten für die Diade ν_2/ν_4 von Molekülen der Symmetrie T_d noch nicht berechnet worden. Nach einem ersten Versuch von J. Frye, der ein effektives Dipolmoment, gültig für die wenigen beobachteten Übergänge, erbrachte, konnte diese Frage in Zusammenarbeit mit Loëte [32] von der Université der Bourgogne in Dijon innerhalb der Meßgenauigkeit für E-Typ-Übergänge allgemein gelöst werden. Im Gegensatz zu polaren Molekülen mit einem einzigen Dipolmoment sind hier drei Dipolmomentparameter notwendig: einer entspricht dem in einer isolierten, dreifach entarteten Schwingung induzierten Dipolmoment [31], der zweite berücksichtigt die von Niveau zu Niveau unterschiedliche Wechselwirkung mit der

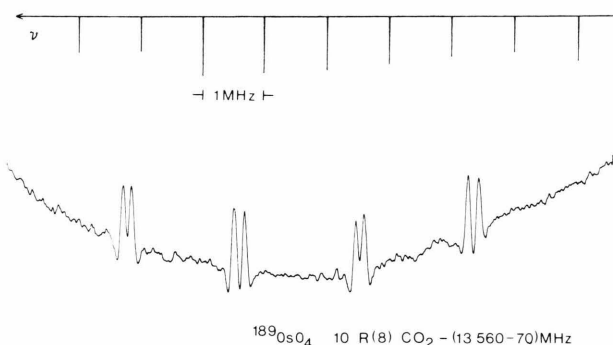


Abb. 7. Kernquadrupolhyperfeinstruktur am $^{189}\text{OsO}_4$ (Ref. [28]). Das Auftreten dieser Kopplung ist ein induzierter Effekt, bewirkt durch Symmetrieeinbrüche in der entarteten ν_3 -Schwingung ($\nu_3 = 961 \text{ cm}^{-1}$). Frequenzmodulation sowie 2f-Detektion wurden eingesetzt. Die abwechselnd kleineren und größeren Aufspaltungen der Dubletts entsprechen den Projektionen $1/2$ bzw. $3/2$ des Kernspins. Die Auflösung beträgt hier 100 kHz.

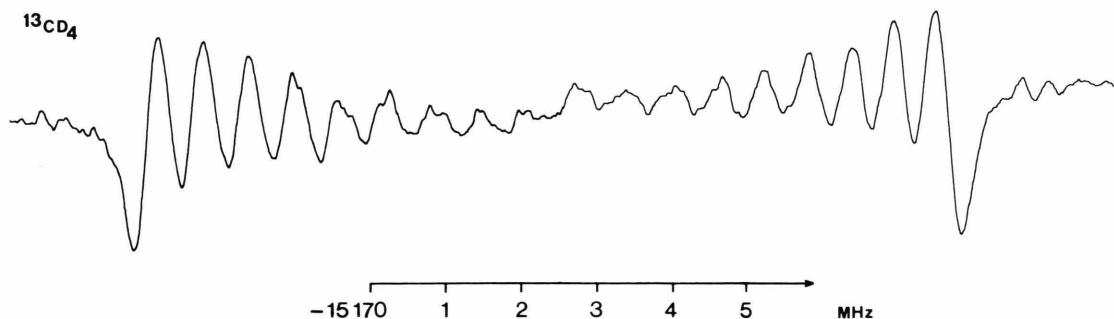


Abb. 8. Linearer Starkeffekt am vollständig isotopierten Methan, $^{13}\text{CD}_4$. Der Übergang ($R=10$, $J=9 \leftarrow J=10$, $E_2 \leftarrow E_2$) in der ν_4 -Bande wurde mit dem unteren Seitenband der 10 P 16 Linie von CO_2 bei einer absoluten Genauigkeit von $\leq \pm 50$ kHz aufgenommen (Ref. [29]). Der Frequenzbereich beträgt 15 MHz. Starkmodulation ($80 \text{ V}_{\text{pp}} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $1,918 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ DC) und 1f-Detektion. Die Aufspaltung ist vorwiegend durch das schwingungsinduzierte Dipolmoment bedingt ($E_{\text{Stark}} \perp E_{\text{IR}}$; $\Delta m = \pm 1$).

ν_2 -Schwingung, und ein weiterer trägt dem Zentrifugalverzerrungsmoment Rechnung, dessen Koeffizienten (als Funktion von J , R , κ) nicht identisch sind mit denen des Grundzustands [33].

Überblick

Das hier vorgestellte Verfahren erlaubt ein quasi-kontinuierliches Durchstimmen der IR-Quelle in Abschnitten von $0,2\text{ cm}^{-1}$ zu beiden Seiten einer CO_2 -Laserlinie. Da auch die Isotopomere $^{13}\text{CO}_2$ und C^{18}O_2 einsetzbar sind (und ebenso der Modulationsbereich von 18,0 bis 26,0 GHz), kann zwischen 870 cm^{-1} und 1110 cm^{-1} nahezu lückenlos spektroskopiert werden. Seitenbandspektroskopie mit dem CO-Laser wird ebenfalls bereits durchgeführt [34]. Die Grenzen dieser Methode liegen noch in der spektralen Leistungsdichte, die Sättigungsspektroskopie nur an

verhältnismäßig starken Absorbern zulässt. Technisch ist das Verfahren noch ziemlich aufwendig, wenn man es etwa mit dem Diodenlaser vergleicht, es benötigt aber andererseits nicht dessen tiefe Betriebstemperaturen. In der Genauigkeit ist es ein absolutes Frequenzmeßverfahren, das auf keinem weiteren, primären Standard beruht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung der Physikalischen Chemie in Ulm, ebenso dem Fonds zur Förderung der Wissenschaften für die finanzielle Betreuung des Projekts an der Technischen Universität Wien. Unser besonderer Dank gilt Herrn Professor Takeshi Oka (Department of Chemistry and Department of Astronomy and Astrophysics, University of Chicago), der in seinem Labor mit seiner spektroskopischen Erfahrung und seinem persönlichen Interesse an der Methode die Durchführung vieler wichtiger Experimente ermöglichte.

- [1] W. Gordy u. R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra; 3rd Edition, in: "Techniques of Chemistry", Vol. XVIII, A. Weissberger, Ed.; Wiley, New York 1984.
- [2] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, Thieme 1981.
- [3] A. Adams, R. Brüggemann, P. Dietrich, D. Kirsten, H. Solka, and W. Urban, JOSA B2, 815 (1985).
- [4] A. Van Lerberghe, S. Avriillier, and Ch. J. Bordé, IEEE J. Quantum Electron. **QE-14**, 481 (1978).
- [5] V. J. Corcoran et al. Appl. Phys. Lett. **22**, 517 (1973).
- [6] G. Magerl and E. Bonek, J. Appl. Phys. **47**, 4901 (1976).
- [7] G. Magerl, E. Bonek, and W. A. Kreiner, Chem. Phys. Lett. **52**, 473 (1977).
- [8] P. K. Cheo and M. Gilden, Opt. Lett. **1**, 38 (1977).
- [9] G. Magerl and E. Bonek, Appl. Phys. Lett. **34**, 452 (1979).
- [10] W. A. Kreiner, G. Magerl, B. Furch, and E. Bonek, J. Chem. Phys. **70**, 5015 (1979).
- [11] G. Magerl, W. Schupita, E. Bonek, and W. A. Kreiner, J. Chem. Phys. **72**, 395 (1980).
- [12] G. Magerl, W. Schupita, E. Bonek, and W. A. Kreiner, J. Mol. Spectrosc. **83**, 431 (1980).
- [13] G. Magerl, Habilitationsschrift, Technische Universität, Wien 1980.
- [14] G. Magerl, W. Schupita, and E. Bonek, IEEE J. Quantum Electronics, **QE-18**, 1214 (1982).
- [15] G. Magerl and P. W. Fröhling, IEEE Trans. Microwave Theory Techn., Vol. **MTT-30**, 220 (1982).
- [16] P. W. Fröhling, Dissertation, Technische Universität, Wien 1988.
- [17] W. Schupita, A. Ullrich, and G. Magerl, IEEE J. of Quantum Electronics (accepted).
- [18] G. Magerl, J. M. Frye, W. A. Kreiner, and T. Oka, Appl. Phys. Lett. **42**, 656 (1983).
- [19] G. Magerl, W. Schupita, J. M. Freye, W. A. Kreiner, and T. Oka, J. Mol. Spectrosc. **107**, 72 (1984).
- [20] H. Kurimura, S. Yamamoto, T. Egawa, and K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. **140**, 79 (1986).
- [21] L. S. Bernstein, S. Abramowitz, and I. W. Levin, J. Chem. Phys. **64**, 3228 (1976).
- [22] R. S. Berry, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).
- [23] L. Jörissen, H. Prinz, and W. A. Kreiner, J. Mol. Spectrosc. **124**, 236 (1987).
- [24] I. Ozier, Phys. Rev. Lett. **27**, 1329 (1981).
- [25] L. Jörissen, W. A. Kreiner, Y.-T. Chen, and T. Oka, J. Mol. Spectrosc. **120**, 233 (1986).
- [26] F. Scappini, W. A. Kreiner, J. M. Freye, and T. Oka, J. Mol. Spectrosc. **106**, 436 (1984).
- [27] J. T. Hougen and T. Oka, J. Chem. Phys. **74**, 1830 (1981).
- [28] F. Scappini, W. A. Kreiner, J. M. Freye, and T. Oka, J. Chem. Phys. **87**, 5644 (1987).
- [29] G. Magerl, W. Schupita, L. Jörissen, and W. A. Kreiner, J. Mol. Spectrosc., **131**, 201 (1988).
- [30] J. M. Frye, G. Magerl, W. A. Kreiner, and T. Oka, J. Chem. Phys. **88**, 730 (1988).
- [31] M. Mizushima and P. Venkateswarlu, J. Chem. Phys. **21**, 705 (1953).
- [32] M. Loëte, Can. J. Phys. **66**, 17 (1988).
- [33] A. J. Dorney and J. K. G. Watson, J. Mol. Spectrosc. **42**, 135 (1972).
- [34] S.-C. Hsu, R. H. Schwendeman, and G. Magerl, J. Quantum El., **QE-24**, 2294 (1988).