

6 Stochastische Hochfeld-EPR bei 95 GHz

Das letzte Kapitel schließt mit einem Überblick über die bisher veröffentlichten NMR- und EPR-Experimente mit stochastischer Anregung. Auch wenn das Prinzip der stochastischen Magnetischen-Resonanz in NMR und EPR bei verschiedenen Feldern gleich ist, ergeben sich bei 95 GHz in der Realisierung deutliche Unterschiede. Mit der höheren Trägerfrequenz steigen auch die erforderliche Bandbreite und Zeitauflösung. In der NMR liegt die Trägerfrequenz bei 280 MHz, die erreichten Bandbreiten bei 100 kHz. In dem stochastischen X-Band-EPR-Experiment ist die Trägerfrequenz 9.5 GHz und die Bandbreite bei 80 MHz. Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau stochastischer EPR bei im W-Band mit einer Bandbreite von 390 MHz (14 mT). Das ist ca. $4000\times$ größer als in der NMR, und das bei einer Trägerfrequenz von 95 GHz. Damit stellen sich vollkommen andere Anforderungen an die technische Realisierung und Durchführung des Experiments.

Deshalb wird das Experiment wie im X-Band mit kontinuierlicher Einstrahlung pseudostochastisch phasengeschalteter Mikrowelle durchgeführt und bei eingeschalteter Anregung detektiert. Die pseudostochastische Anregung wird durch periodische MLBS realisiert, die von einem Computer entsprechend einem rückgekoppelten Schieberegister erzeugt wird. Aus technischen Gründen ist es nicht möglich, die Taktperiode des Schieberegisters kürzer als $\tau = 4$ ns zu wählen. Das entspricht einer Frequenz von 250 MHz. Das Frequenzspektrum einer solchen Anregung wurde bereits in Abb. 5.4 (Seite 94) gezeigt. Wegen der gewünschten großen Bandbreite muß, anders als in den anderen Frequenzbändern, das gesamte Frequenzspektrum bis in die Flanken der Anregung ausgenutzt werden. Es wird deshalb nicht wie sonst üblich durch einen Tiefpaßfilter so gefiltert, daß in einem begrenzten Frequenzbereich die spektrale Dichte konstant ist. Anders als bei dem X-Band-Experiment werden bei dem W-Band-Experiment die Zeitreihen digitalisiert und über mehrere Perioden der MLBS akkumuliert.

Um mit einer Bandbreite von 390 MHz detektieren zu können, muß, anders als in allen vorhergehenden Experimenten, die Abtastperiode der Detektion mit maximal 2.5 ns kleiner als der Takt des Schieberegisters mit $\tau = 4$ ns sein. Deshalb in der Regel wird mit einer Rate von 1 ns detektiert. Das muß in der Systemanalyse berücksichtigt werden. Die Anregung ist farbig und die Autokorrelationsfunktion darf nicht durch eine δ -Funktion approximiert werden, sondern ist durch die Dreiecksfunktion in Abb. 6.1 gegeben. Statt mit der δ -Funktion ist die

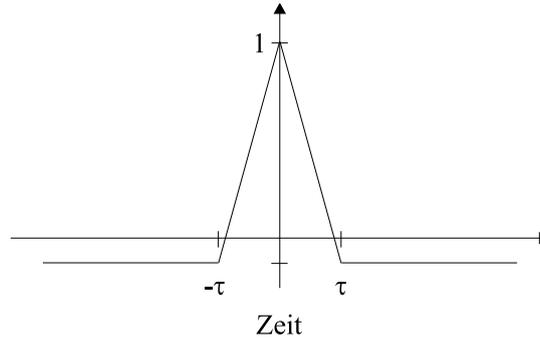


Abbildung 6.1: Kontinuierliche Autokorrelation einer MLBS. τ ist der Takt des Schieberegisters. Wird mit einer Abtastrate von 4 ns detektiert, ergibt sich eine diskrete δ -Funktion. Wird mit einer Abtastrate von 2 ns detektiert, ergibt sich eine diskrete Dreiecks-Funktion

durch Kreuzkorrelation gewonnene Impulsantwortfunktion $k(\sigma)$ in Gl. 5.9 mit dieser Dreiecksfunktion gefaltet. Das gleiche gilt für die der höherdimensionalen Antwortfunktionen in Kap. 5.1.2.

Die Auswertung wird in der Frequenzdomäne vorgenommen. Die Kreuzkorrelation entspricht dann einer Multiplikation

$$\Phi_{YX} = Y(\omega)X^*(\omega) \quad (6.1)$$

Die Faltung mit der dreiecksförmigen Autokorrelationsfunktion kann teilweise rückgängig gemacht werden. Die Entfaltung entspricht in der Frequenzdomäne der Normierung mit der spektralen Leistungsdichte $|X(\omega)|^2$ der Anregung

$$\frac{\Phi_{YX}}{|X(\omega)|^2} \quad , \quad (6.2)$$

da die spektralen Leistungsdichte gleich der Fouriertransformierten der Autokorrelationsfunktion ist. Da die spektrale Leistungsdichte aber Nullstellen bei ± 250 MHz hat, muß der Frequenzbereich begrenzt werden und die Entfaltung funktioniert nur näherungsweise.

Auch bezüglich des Aufbaus gibt es Unterschiede zwischen der EPR und der NMR. Die Detektion muß von der Anregung entkoppelt sein. In der NMR wird das durch die stochastisch gepulste Einstrahlung realisiert. Für das W-Band-EPR Experiment mußten dafür ein Bimodalresonator und eine Transmissionsmikrowellenbrücke entwickelt werden.

6.1 Experimenteller Aufbau

Das Spektrometer besteht aus drei größeren Einheiten: Dem supraleitenden Magneten mit Magnetfeldsteuerung (Cryomagnets), der Mikrowellenbrücke und dem

Mikrowellenresonator. Aufbau und Eigenschaften der neu entwickelten Komponenten werden im folgenden dargestellt.

6.1.1 Mikrowellenbrücke

Mit der in unserer Arbeitsgruppe aufgebauten Heterodyn-Mikrowellenbrücke für gepulste Messungen [81], die auch für die Messungen in Kap. 3 benutzt wurde, konnten die Stochastikexperimente nicht durchgeführt werden. Diese Brücke zeichnet sich durch ihre Einfachheit im Anregungskreis aus, der den Ausgang des Mikrowellenklystrons (95 GHz, Varian) direkt über leistungsstarke Pindioden und einen Zirkulator mit einem Reflexionsresonator verbindet. Im Referenzarm („local oscillator“, LO) wird die 95 GHz Trägerfrequenz auf 99 GHz hochgemischt, so daß der Detektionsmischer das 95 GHz-EPR-Signal mit den 99 GHz LO Frequenz auf die 4 GHz Zwischenfrequenz (ZF) heruntermischt. Die maximale Leistung am Resonator ist bei diesem Aufbau nur durch die Leistung der 95 GHz Mikrowellenquelle begrenzt und beträgt ca. 17 dBm (ca. 50 mW).

Die Mikrowellenbrücke für die stochastischen EPR-Experimente muß ein Schalten der Anregungsphase mit 1 ns Flankensteilheit erlauben. Für ein so schnelles Schalten waren bei 95 GHz keine Biphasenmodulatoren erhältlich. Deshalb mußte ein Aufbau gewählt werden, bei dem die Phasenschaltung bei der 4 GHz ZF vorgenommen werden kann. Dazu wird, wie in Abb. 6.2 gezeigt, als Hochfrequenzquelle ein 91 GHz Klystron verwendet, dessen Ausgangssignal in einem „upconverter“ mit der phasenmanipulierten 4 GHz ZF auf die 95 GHz hochgemischt wird. Die Anregungsmikrowelle wird über einen Zirkulator auf den Transmissionsresonator geleitet. Im Detektionsarm wird mit der 91 GHz LO-Frequenz auf die 4 GHz ZF heruntergemischt und in dem 4 GHz Quadraturmischer und dem ZF-Referenzarm (ZF-LO) phasenempfindlich gleichgerichtet. Die Signalphase kann an dem Phasenschieber im ZF-LO Arm eingestellt werden. Der Zirkulator im Anregungskreis ist notwendig, damit die Reflexion des Resonators mit einer Diode gemessen und die Resonanzfrequenz an die MW-Frequenz angepaßt werden kann. Die maximale Leistung am Resonator wird bei diesem Aufbau durch den upconverter auf 2 dBm (ca. 1.6 mW) begrenzt¹.

Die Pulse für den Biphasenmodulator werden mit einem Pulsgenerator (Tek-

¹Bei diesem Aufbau wird das Frequenzrauschen der 4 GHz Quelle der Anregung aufgeprägt und entsprechend der Kennlinie des Resonators in Amplitudenrauschen konvertiert. Das ist bei dem Aufbau für die gepulsten Anwendungen nicht der Fall. Dafür ist dort die Isolation des LO Mischereingangs von der 95 GHz Grundfrequenz ein Problem und führt zu zusätzlichem Rauschen. Die Abwägung der beiden Effekte ist schwierig und von der Resonatorgüte, dem Rauschen der 4 GHz Quelle und den zur Verfügung stehenden Filtern abhängig.

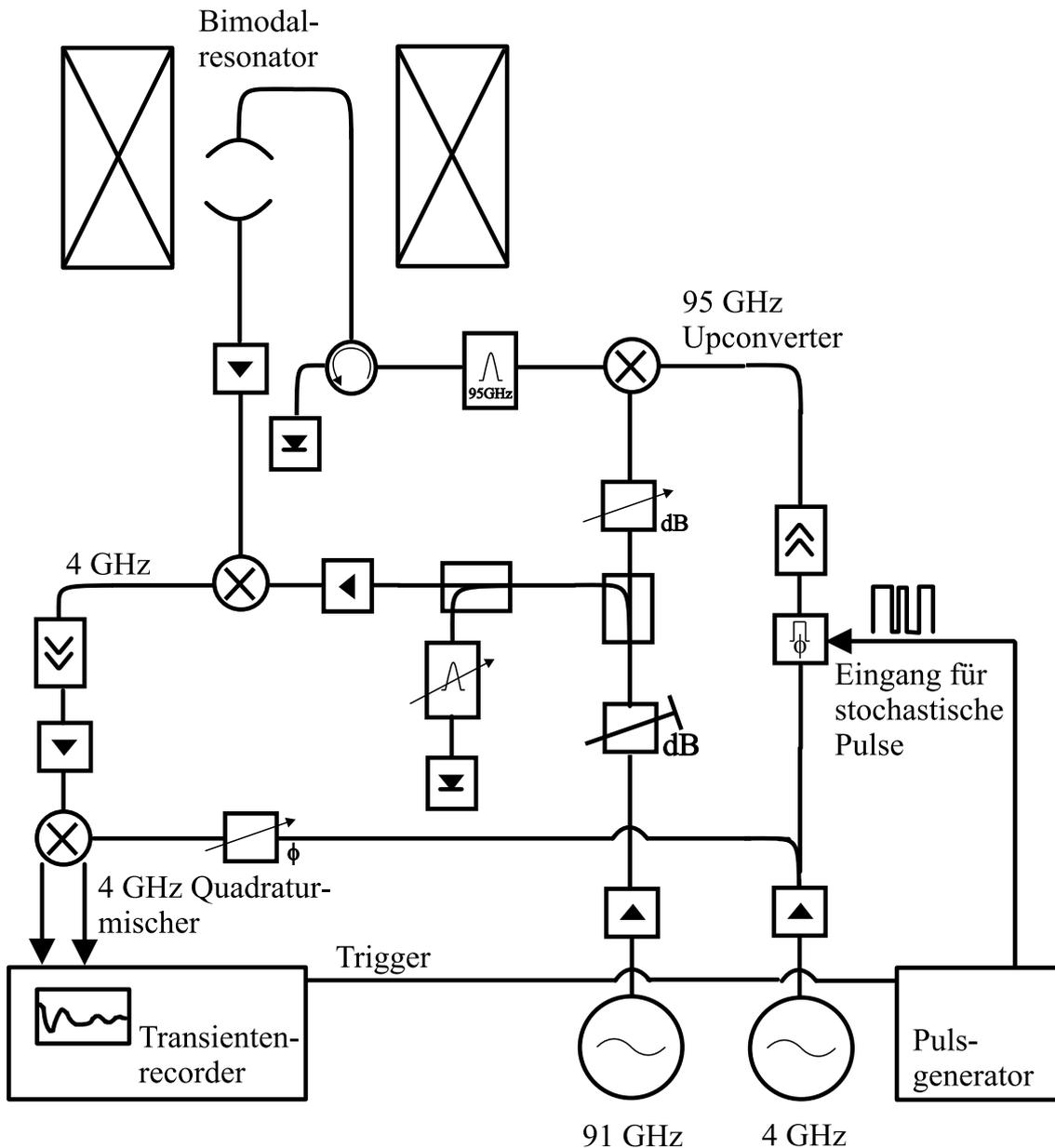


Abbildung 6.2: Blockschaltbild für Stochastikexperimente

tronix HFS503) erzeugt. Die Flankensteilheit beträgt 800 ps. Der Pulsgenerator wird mit einer in einem Computer generierten MLBS programmiert. Kleinste Fehlanpassungen der einzelnen Mikrowellenbauteile führen zu Reflexionen und begrenzen die Bandbreite. Durch Austauschen einzelner Komponenten, sehr kurze Verbindungen zwischen den einzelnen Komponenten und den Einsatz von Isolatoren wurde die Brücke optimiert. Die Geometrieoptimierung im 95 GHz-Kreis ist dabei ein langwieriger Prozeß, da die Hohlleiter absolut starr und die Längen vorgegeben sind. Die problematischsten Bauteile sind der 95 GHz Zirkulator und der 4 GHz Mischer. Ein Grund dafür ist sicherlich, daß sie am Rand ihrer Band-

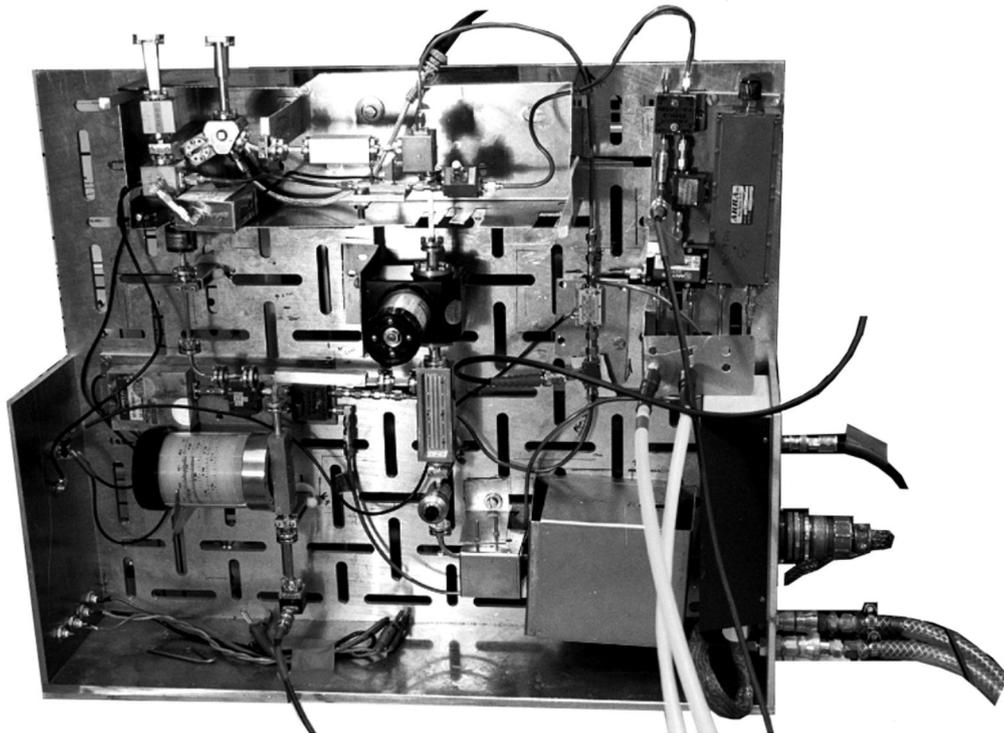


Abbildung 6.3: Foto der aufgebauten Mikrowellenbrücke

breite von ± 500 MHz betrieben werden. Zur Digitalisierung diente ein Digitaloszilloskop von Tektronix (TDS 744A) mit wahlweise 500 oder 250 MHz Bandbreite und einer Abtastrate von 2 GHz bei maximal 500 Punkten in 5 ms. Die Auflösung des A/D Wandlers beträgt 8 Bit. Das digitalisierte Signal kann akkumuliert und mit 16 Bit Auflösung an den Computer übertragen werden. Es wurde in der Regel mit 250 MHz Bandbreite gemessen, um Aliasing höherer Frequenzkomponenten in der Signalantwort zu unterdrücken.

Frequenzcharakteristik

Die Frequenzcharakteristik der Mikrowellenbrücke kann mit einer Pseudostochastiksequenz getestet werden. Der Resonator wird durch einen Hohlleiter ersetzt. Als Anregung wird die Sequenz aus Abb. 5.4 gewählt. Abb. 6.4A zeigt die Transmissionsantwort der Mikrowellenbrücke. Die Kreuzkorrelation in Abb. 6.4B ist gleich der Impulsantwort gefaltet mit der Dreieckfunktion aus Abb. 6.1. Nach 4 ns sollte die Kreuzkorrelation auf einen konstanten Wert abgefallen sein. In der experimentellen Zeitreihe sind die Fehlkorrelationen kleiner als 2.5% des Autokorrelationspeaks. Der Vergleich der Fouriertransformierten der Kreuzkorrelation $Y(\omega)X^*(\omega)$ mit der spektralen Leistungsdichte $|X(\omega)|^2$ der Anregung in Abb. 6.4C zeigt, daß die Bandbreite der Mikrowellenbrücke für das geplante Expe-

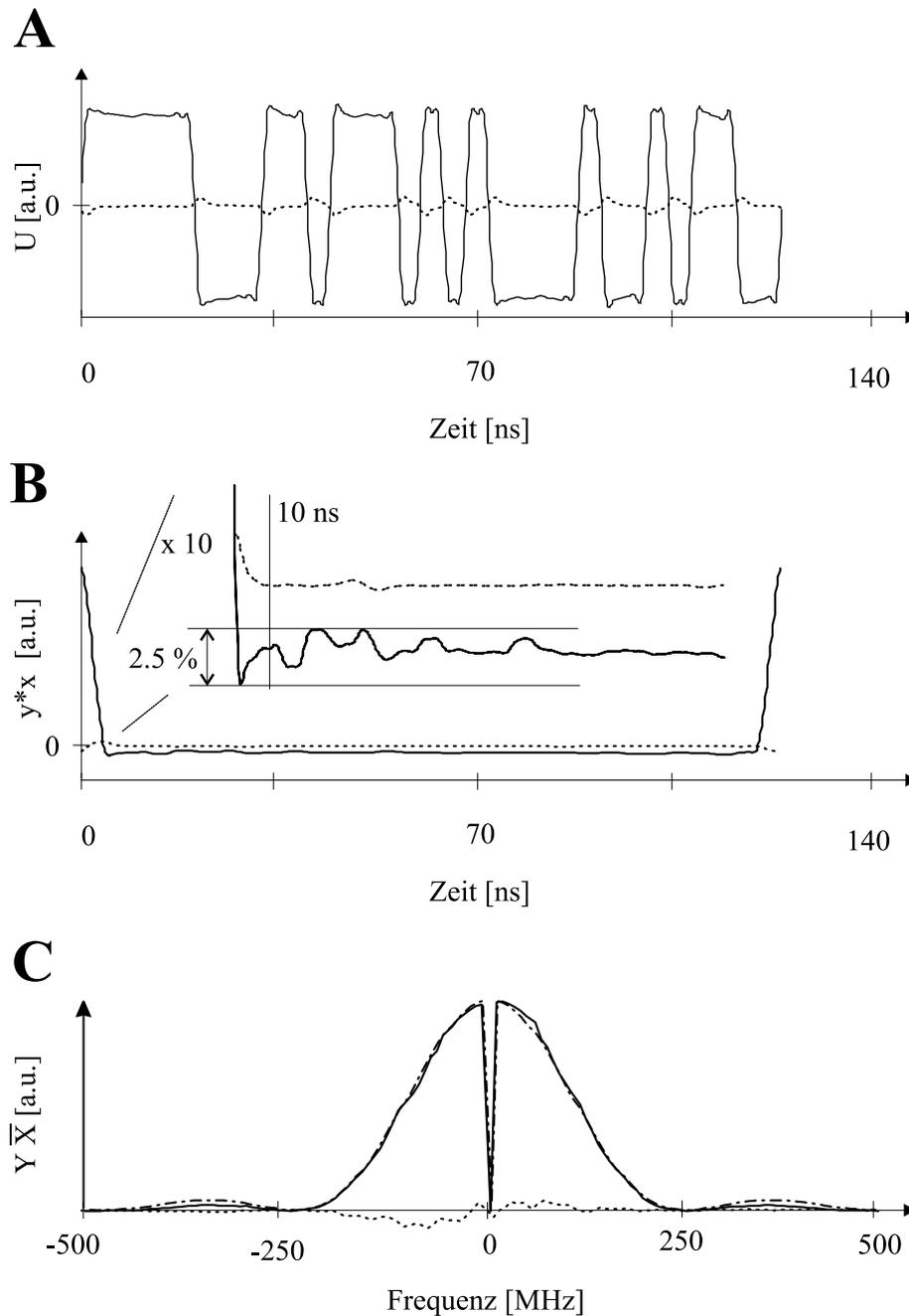


Abbildung 6.4: **A:** Antwortsignal der Mikrowellenbrücke auf eine $R(5, 3)$ MLBS (0° und 90° Kanal, d. h. Real- und Imaginärteil). **B:** Kreuzkorrelation der Signalantwort mit der Anregung. Das ist der nicht normierte Integralkern $K_1(t)$. **C:** Fouriertransformierte der Kreuzkorrelation im Vergleich mit der spektralen Leistungsdichte der Anregung.

riment ausreichend ist. Die geringe Amplitude an Imaginärteil kommt z.T. durch einen leicht verschobenen Zeitnullpunkt zustande. Bei einer Abtastperiode von 1 ns kann der Fehler, wenn das Signal nicht mathematisch interpoliert wird, bis zu 0.5 ns betragen.

Anders als in der gepulsten EPR werden die Mikrowellenbauteile wegen der

geringeren Anregungsleistung in der stochastischen EPR nicht gesättigt. Deshalb gibt es prinzipiell keine Totzeit.

Rauschzahl und Verstärkung

Zwei entscheidende Kennziffern für eine Mikrowellenbrücke sind Rauschzahl und Verstärkung. Die Rauschzahl wird im wesentlichen durch den Verlust (conversion loss) im 95 GHz Mischer und der Rauschzahl des nachgeschalteten Verstärkers bei 4 GHz bestimmt. Der conversion loss des Mixers ist mit 9 dB spezifiziert, die Rauschzahl des Verstärkers ist 1.2 dB. Daraus ergibt sich insgesamt eine Rauschzahl von ca. 11 dB. Die Verstärkung nach dem Mischer abzüglich der Verluste im Isolator, in einem MW Auskoppler und im 4 GHz Mischer beträgt ca. 20 dB. Ist die einzige Rauschquelle das thermische Rauschen im Mischer, wird am Ausgang eine Rauschspannung von ca. $\sqrt{100 \cdot 4 R k_B T \Delta f} = 0.2 \text{ mV}$ erwartet. Gemessen werden am Digitaloszilloskop ca. 0.5 mV.

6.1.2 Bimodalresonator

Das EPR-Signal der Probe wird auf dem Hintergrund der Transmission durch den Resonator beobachtet. Wegen der begrenzten Dynamik des Detektors muß deshalb die Transmission der Mikrowellenanregung so gut wie möglich gedämpft werden. Die Dynamik des Detektors wird durch das Digitaloszilloskop begrenzt.

Bimodalresonatoren arbeiten mit zwei entarteten, linear polarisierten orthogonalen Schwingungsmoden. Die in der einen Polarisationsrichtung eingestrahlte Leistung kann in der orthogonalen Richtung nicht nachgewiesen werden. Erst die Absorption durch ein Spinsystem im Resonator koppelt die beiden Moden. Anschaulich induziert die linear polarisierte Anregung entsprechend der Bloch-Gleichungen eine rotierende Magnetisierung des Spinsystems, die in jeder linear polarisierten Mode nachgewiesen werden kann.

Für das W-Band wurde der Aufbau mit einem Fabry-Perot Bimodalresonator entsprechend Abb. 6.5 gewählt. Fabry-Perot Resonatoren können wegen der relativ großen Abmessungen leichter realisiert werden als Zylinderresonatoren. Im Detektionsarm wird die Polarisationssebene senkrecht zur Anregung ausgekoppelt, indem der Hohlleiter um 90° gedreht ist. Um Transmissionsverluste zwischen dem Resonator und der Mikrowellenbrücke zu minimieren, wird die 50 cm lange Strecke mit überdimensionierten Ka-Band-Hohlleitern überbrückt. In dem einen Arm ist der Ka-Band-Hohlleiter unterbrochen und in einer Manschette geführt. Dadurch kann der eine Spiegel verschoben und die Frequenz des Resonators angepaßt werden. Der Schlitz darf nicht mehr als 0.1 mm betragen, da

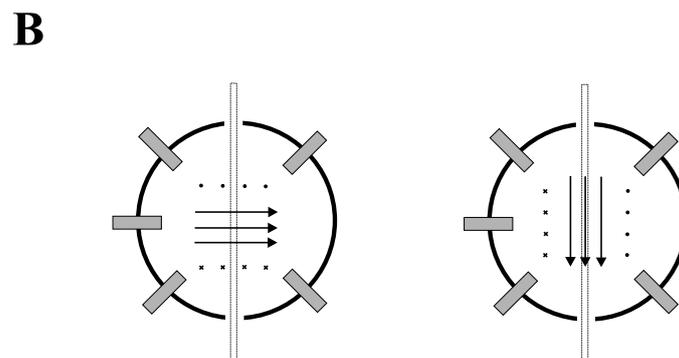
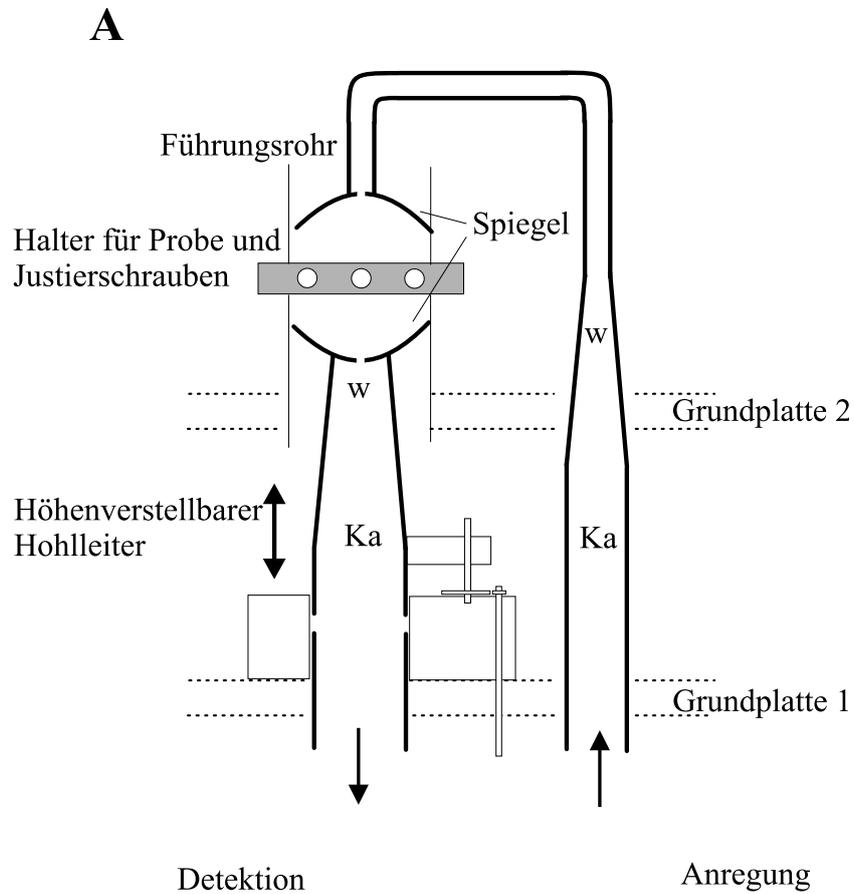


Abbildung 6.5: **A:** Schematischer Schnitt durch den Fabry-Perot Bimodalresonator. Die Spiegel sind in dem Messingrohr geführt. Das Messingrohr ist geschlitzt, um Kapillare und Justierschrauben einführen zu können, die mit einem aufgeschobenen Klemmring gehalten sind. **B:** Die magnetischen Feldlinien (durchgezogen) in der Mittelebene für Anregungs- und Detektionsmode.

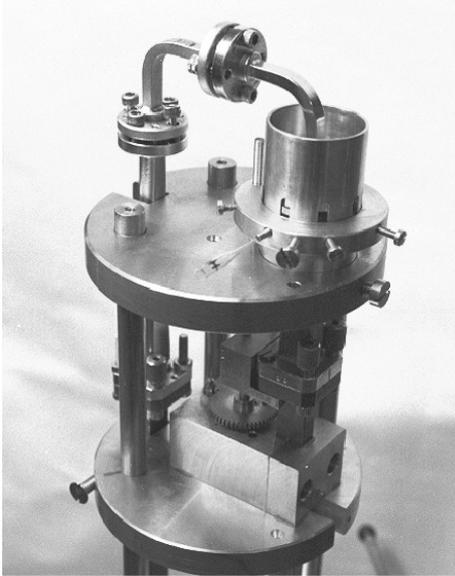


Abbildung 6.6: Foto des Fabry-Perot Bimodalresonators

sonst Reflexionen auftreten. Damit kann die Frequenz um ± 500 MHz verstimmt werden. Als Material wurde Messing verwendet .

Die vergoldeten Spiegel ($\varnothing = 19$ mm, Krümmungsradius $R = 15$ mm) werden in einem geschlitztem Rohr ($\varnothing = 23$ mm) geführt. Die Ankopplung kann durch Austausch der Spiegel mit verschiedenen Koppelbohrungen justiert werden. Durch starkes Überkoppeln des Resonators wird die Güte auf 200 reduziert. In diesem Bereich ist die Größe der Bohrung nicht sehr kritisch ($\varnothing \approx 1.3$ mm). Die Probe kann entweder als Film auf einen der Spiegel oder in einer Kapillare in die Mittelebene eingeführt werden.

Entkopplung der beiden Moden

Der Resonator arbeitet in der TEM_{008} -Mode. Wegen der Ungenauigkeiten in der Fertigung und im Zusammenbau ist die Entkopplung der beiden orthogonalen Moden in der Regel kleiner als 20 dB. Durch leichtes Drehen der Hohlleiter kann die Entkopplung vergrößert werden. Das geht wegen der Starrheit der Hohlleiter aber nur sehr begrenzt. Durch Einführen von Messingschrauben (M2) an wohldefinierten Positionen in der Mittelebene kann die Entkopplung auf über 60 dB erhöht werden. Bei dem Stochastikexperiment wird die Mikrowelle breitbandig eingestrahlt. Breitbandig konnte eine Entkopplung von ca. 40 dB erreicht werden. Es hat sich gezeigt, daß die Probe am besten entlang der Polarisationsrichtung einer der Mikrowellenmoden montiert wird. Bei diagonalem Einbau in der Art, daß die Probe symmetrisch zu beiden Moden ist, sinkt die Entkopplung drastisch. Die Probe wirkt in diesem Fall wie ein diagonal gestelltes Polarisationsfilter. Durch die Probe wird die Frequenz der beiden Moden gegeneinander verschoben, je nach

dem, wie sehr die Probe elektrische Feldlinien kurzschließt. Es muß darauf geachtet werden, daß diese Verschiebung klein gegenüber der Resonatorbandbreite von ca. ± 250 MHz ist.

Die gewählte Resonatormode ist ähnlich der TE_{1n8} -Mode eines Zylinderresonators. Ein zylindrischer Bimodalresonator in der TE_{111} -Mode ist von Portis et al. [123, 124] für das X-Band beschrieben worden. Es werden kapazitive und absorbierende Schrauben in die Mittelebene justiert, um die Entkopplung zu erhöhen. Sie können in Kapazitäten und Widerstände in einem elektronischen Ersatzschaltbild übersetzt werden. Die kapazitiven Schrauben bestehen aus Metall, die absorbierenden Schrauben sind aus einem Material, das stark absorbiert (im W-Band z.B. Duranglas). Sie wirken gezielt auf entweder das elektrische Feld oder das magnetische Feld. Im Unterschied zur TE_{111} -Mode ist es bei der bei der TEM_{008} -Mode nicht möglich, mit Schrauben getrennt das elektrische und das magnetische Feld zu beeinflussen. Deshalb ist es im Fabry-Perot Resonator im Unterschied zum Zylinderresonator nicht möglich, Frequenz und Güte einer Mode unabhängig von einander und unabhängig von der orthogonalen Mode zu justieren. Das wäre aber nötig, um eine hohe breitbandige Entkopplung (im X-Band höher als 80 dB) zu erreichen, da dafür beide Moden gleiche Güte und Mittenfrequenz haben müssen.

Einstellen des Resonators

Der Resonator kann anhand von Modenbildern, wie sie in Abb. 6.7 gezeigt sind, eingestellt werden. In Abb. 6.7B ist der Resonator in Reflexion gezeigt. Bei einer Güte von ca. 200 überlappt die Resonatormode mit resonanten Moden im Hohlleiter zwischen Resonatoriris und Zirkulator. Die Hohlleitermoden liegen umso enger, je länger der Abstand dazwischen ist. Deshalb wurde auf kurze Zuleitungen Wert gelegt. Bei einer Länge von $l = 50$ cm liegen diese Moden im Abstand von $\nu_n - \nu_{n-1} = c/4l \approx 150$ MHz. Die Energieabsorption dieser Moden hängt von den Reflexionen am Zirkulator ab. Wegen der Reflexionen am Isolator treten auch im Detektionsarm Hohlleitermoden auf. Die Transmission ist in Abb. 6.7C gezeigt. Sie zeigt eine konstante Leistung über den gesamten Frequenzsweep. Das bedeutet, daß die Isolation nicht konstant ist, da die Eingangsleistung wie in Abb. 6.7A nicht konstant ist. Die Isolation beträgt in dem gezeigten Fall ungefähr 40 ± 5 dB. In Abb. 6.7D ist ein erstaunlicher Effekt gezeigt. Bei Einführen des Resonator in die metallische Magnetbohrung von $\varnothing = 11$ cm verändert sich Bild C zu D. Dabei wirkt die Magnetbohrung wie ein großer Resonator, der über die Öffnungen im Resonatorrohr mit $\varnothing = 23$ mm an den Meßresonator koppelt. Die Isolation reagiert darauf sehr empfindlich. Da das EPR-Signal auf dem Trans-

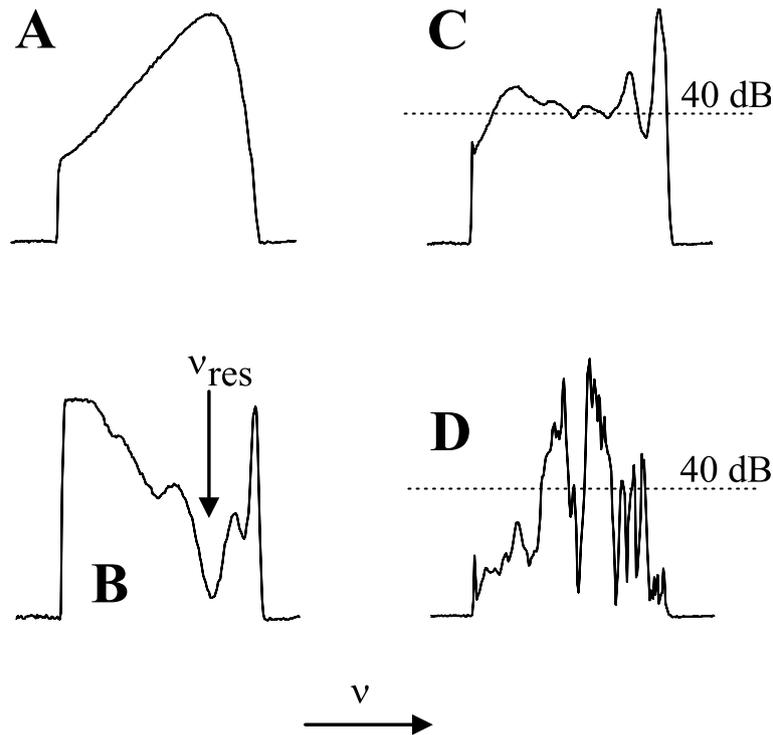


Abbildung 6.7: Experimentelle Modenbilder. Die Frequenzachse wird durch die Frequenzmodulation des Klystrons erzeugt. Sie erstreckt sich auf ca. ± 250 MHz und ist nichtlinear. Die Y-Achsen geben die Leistung an den jeweiligen Diolen an. Auch sie sind nichtlinear. **A:** Frequenzcharakteristik des Klystrons (Diode im 95 GHz LO Kreis). **B:** Der Resonator in Reflexion. Die resonante Absorption bei ν_{res} ist deutlich zu erkennen. **C:** Der Resonator in Transmission. Sie wurde mit einer Diode anstelle des 4 GHz Mischers aufgenommen. Die Y-Achse ist geeicht auf ca. (40 ± 5) dB Abschwächung. **D:** Wie C, allerdings mit dem Resonator eingeführt in die Magnetbohrung, s. Text.

missionssignal detektiert wird, ist diese Transmissionscharakteristik sehr störend. Durch Anbringen von Karton in der Magnetbohrung konnte der Effekt unterdrückt werden.

Transmissionscharakteristik

In Abb. 6.8 ist die Transmission durch den Resonator mit einer Pseudostochastiksequenz untersucht worden. Der Vergleich mit der Messung ohne Resonator in Abb. 6.4 zeigt, daß der Abfall des Korrelationssignals (B) durch den Resonator in den ersten 4 ns nicht verzögert wird. Danach sind allerdings Nachschwinger erkennbar, die in der vergrößerten Darstellung erst nach 10 ns auf das Niveau ohne Resonator abgeklungen sind. Die Bandbreite der Transmission entspricht demnach ungefähr der der Anregung. Für die Nachschwinger sind kleine Modulationen des Frequenzgangs verantwortlich, die asymmetrisch zur Trägerfrequenz sein können und dadurch auch Amplitude im 90° Kanal (gestrichelt) erzeugen.

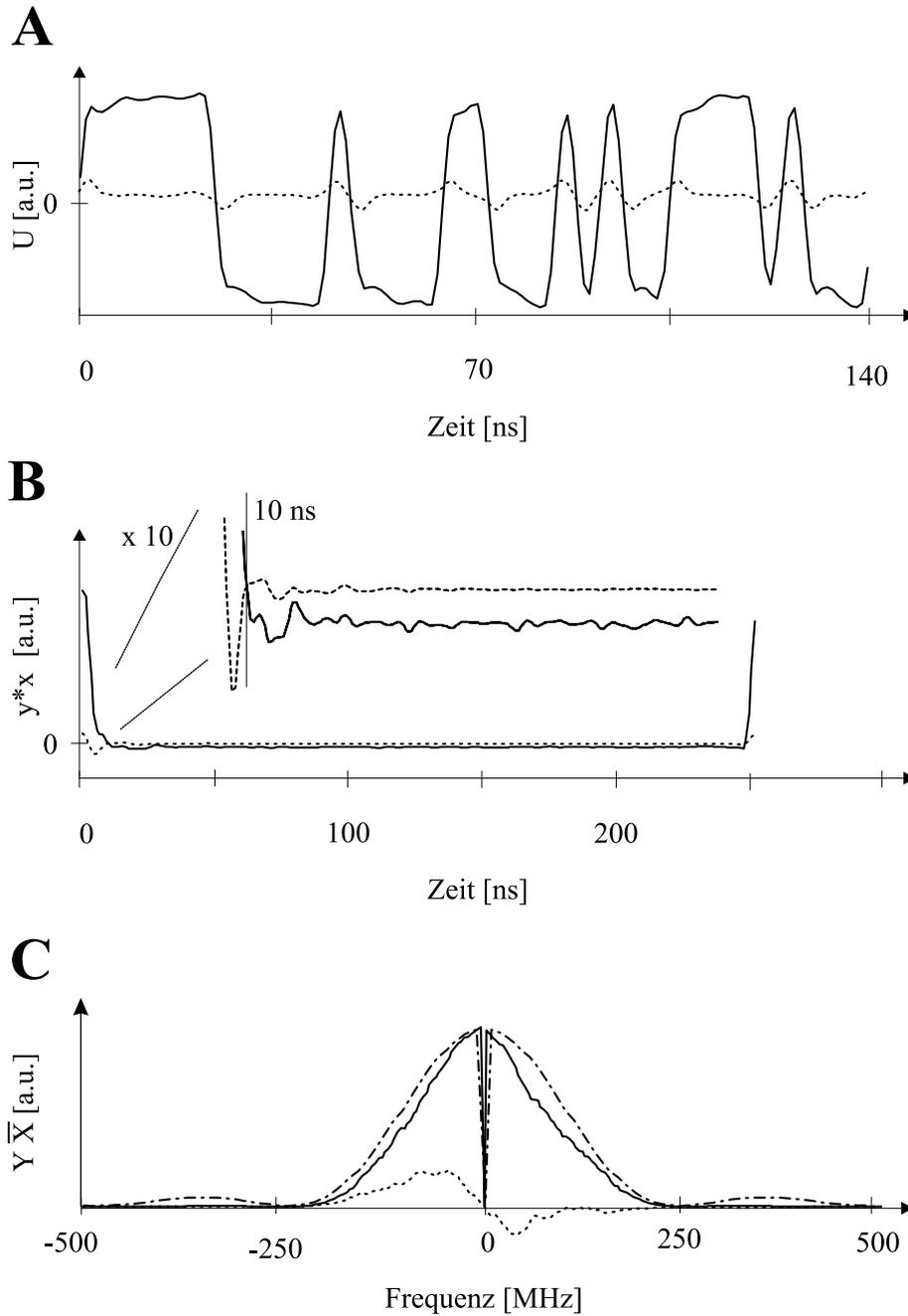


Abbildung 6.8: Transmissionscharakteristik des Resonators. Sie wurde mit einer $R(6,3)$ MLBS gemessen. Die einzelnen Bilder entsprechen denen in Abb. 6.4.

Das erzeugt auch im Transmissionsspektrum (C) den kleinen dispersiven Anteil. Der Abfall des Korrelationssignals kann bestimmend für die Totzeit sein, da das EPR-Signal auf dem Transmissionssignal detektiert wird. Selbst wenn es als Baseline subtrahiert wird, bleiben Störungen in den ersten 5 ns, die größer sind als das Signal. Das wird weiter unten diskutiert. Die Form der Pulse, des Korrelationssignals und die Bandbreite sind bei jeder Messung unterschiedlich und hängen

von den Resonatoreinstellungen ab.

Feldverteilung

Um die Empfindlichkeit in Kap. 7.1 unabhängig von der aktuellen Probengröße bestimmen zu können, wird die Zahl der im Resonator befindlichen Spins N der Probe mit der Spindichte $\rho(r)$ so bestimmt, daß

$$\int_{res} \rho(r) B_1(r) dV = N B_1(r = 0) \quad . \quad (6.3)$$

$B_1(r = 0)$ ist mit $B_1(r = 0) = c \sqrt{QP_{MW}}$ durch den Konversionsfaktor c gegeben, der von Burghaus [125] für einen Fabry-Perot Resonator in der gleichen Mode mit den gleichen Krümmungsradien wie der von mir gebaute Bimodalresonator zu $3.3 \mu\text{T}/\sqrt{\text{W}}$ bestimmt wurde.

Der radiale Durchmesser der Resonatormode, bei dem die Feldstärke auf $1/e$ abgefallen ist, kann nach den entsprechenden Ausdrücken von Kogelnik [126] berechnet werden. Burghaus hat die theoretischen Voraussagen an einem ähnlichen Resonator experimentell überprüft [125, 80]. In der Mittelebene ist der Durchmesser $\varnothing 5.6$ mm gleich dem doppelten Beamwaist, auf der Spiegelebene $\varnothing 6.6$ mm. Die radiale Feldstärke ist gaussverteilt. N kann dann aus der Probengeometrie berechnet werden. Für einen großen dünnen Film auf dem Spiegel ergibt sich, daß die Hälfte der effektiven Spins in einem Kreis mit dem Durchmesser $\varnothing 5.2$ mm liegen, also $N = 2(2.6 \text{ mm})^2 \pi \rho$.

Mit der maximalen Ausgangsleistung der Mikrowellenbrücke von 2 dBm ergibt sich eine Magnetfeldstärke im Maximum des Resonators von ca. $1.8 \mu\text{T}$.

6.1.3 Testproben

Perylen-Ionenkristall

Ein Perylen-Ionenkristall $((\text{Perylenyl})_2(\text{PF}_6)_{1.1} \times 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, ca. 1 mm x $\varnothing 0.5$ mm, wurde in einer Glaskapillare fixiert und in die Mittelebene des Resonators eingebracht. Sie dämpft den Resonator nur wenig. Der Perylen-Ionenkristall eignet sich gut als EPR-Testprobe, da er 0.06 mT schmale EPR-Resonanzlinien gibt. Präparation und Eigenschaften von Perylen-Ionenkristallen sind z.B. von Keller et al. [127] und Dobbert et al. [128] beschrieben worden.

BDPA

BDPA (α, γ - bisdiphenylene - β phenylallyl, Aldrich) besitzt ähnlich dem DPPH eine teilweise austauschverschmälerte EPR-Linie. Die Peak zu Peak Breite der

abgeleiteten Linie an der ungeordneten Probe der unten beschriebenen Filme ist 0.7 mT. Das cw-EPR-Spektrum im Zylinderresonator zeigte bereits ab -20 dBm Mikrowellenleistung ($B_1 \approx 0.5 \mu\text{T}$) deutliche Sättigungseffekte.

Das Pulver wurde in eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0.6 mm eingebracht, das entspricht $2.1 \cdot 10^{17}$ Spin/mm. Größere Verdünnungen können als Film in einer Polyesterolmatrix hergestellt werden. Dazu wurden 2.4 g BDPA in Toluol gelöst, mit 0.326 g Polyesterol gemischt, auf eine Glasplatte aufgestrichen und getrocknet. Die Homogenität ist an der Farbe der Filme erkennbar. Homogene Bereiche wurden ausgeschnitten und gewogen. Der mit stochastischer EPR gemessene Film hat $9 \cdot 10^{14}$ Spin/mm². Ein 12 mm großes Stück wurde auf den einen Spiegel des Fabry-Perot Resonators zentriert mit Vakuumfett aufgeklebt. Ein anderer Film wurde gerollt in eine Kapillare eingeführt, gewogen und im Zylinderresonator gemessen. Die Empfindlichkeitsbestimmung mit diesem BDPA Film ergab im Rahmen des Fehlers das gleiche Ergebnis wie mit der Manganoxid Standardprobe.

Nitronylnitroxidradikal

Das mit einem Nitronylnitroxidradikal substituierte Pyridin (3-pyridyl-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxy-3-oxide) (NITPY) wurde mit 1 mmol Konzentration zusammen mit MgTPP in Toluol gelöst, in eine Quarzkapillare (0.63 mm) gefüllt, am Pumpstand entgast und abgeschmolzen. Nach Lichtanregung des MgTPP bildet sich ein gekoppelter Zustand zwischen dem angeregten MgTPP Triplett Zustand und dem stabilen Nitronylnitroxidradikal ([129] und Referenzen darin). Bei den stochastischen Experimenten wurde ohne Lichtanregung gearbeitet und somit nur das stabile Nitronylnitroxidradikal detektiert. Die Probe enthält ca. $7.5 \cdot 10^{14}$ Spin/mm. Bei der Empfindlichkeitsbestimmung muß bedacht werden, daß bei der Probenherstellung am Pumpstand die Konzentration nur auf eine Größenordnung genau eingestellt werden kann, da erstens bei dem Abpumpen des Lösungsmittels Probe in die Zuleitung spritzt und zweitens die Menge des aufdestillierten Lösungsmittels nicht genau bestimmt werden kann (s. Kap. 3.2). Die Probe wurde in die Mittelebene des Resonators eingebracht.

6.2 Messungen und Diskussion

Messungen in der Zeitdomäne wie in der Puls-EPR und der stochastischen EPR sind problematisch, wenn das Zeitsignal schnell abfällt. Dem entspricht in der Frequenzdomäne eine spektrale Breite, die groß gegenüber der der Anregung ist. Deshalb fand sie erste Testmessung an dem einfachen, schmalen EPR-Signal des

Perylen-Ionenkristalls statt. Danach wurden mit dem BDPA und dem Nitronyl-nitroxidradikal sukzessive Proben mit immer breiteren EPR-Spektren untersucht. Bei der Darstellung der Messungen am Perylen-Ionenkristall wird auch die Auswertmethode beschrieben.

Perylen-Ionenkristall

In Abb. 6.9A ist die Antwort des Perylen-Ionenkristalls auf die mit einer MLBS ($R(9, 5)$, $\tau = 4$ ns) phasenmodulierte MW-Anregung (analog zu Abb. 5.4A) gezeigt. Sie ist mit der Transmission der MW-Anregung durch den Resonator, wie sie in Kap. 6.1.2 diskutiert wurde, überlagert. Die Signalphase wurde so eingestellt, daß die Anregungspulse im 0° Kanal des Quadraturmischers erscheinen. Die Transmission wurde zusätzlich bei einem Magnetfeld fernab des Resonanzmagnetfeldes aufgenommen und als Baseline subtrahiert. Die resultierende Zeitreihe ist in Abb. 6.9B gezeigt. Sie enthält nur noch die Antwort des Spinsystems $y(t)$.

Zwischen der Aufnahme des Signals und der Baseline liegen in der Regel mehrere Minuten. In dieser Zeit treten Schwankungen der Signalphase von bis zu $\pm 1^\circ$ auf, die vermutlich auf Frequenzschwankungen des Klystrons zurückzuführen sind. Da das eigentliche Signal nur eine kleine Amplitude im Vergleich zu dem Transmissionssignal und außerdem den zeitlichen Mittelwert Null hat, kann durch eine Anpassung der Phase der Baseline auf ein minimales Residuum nach der Baselinesubtraktion die verbleibende Baseline deutlich verkleinert werden. Je nach Phasenfehler wurde diese Methode benutzt.

Bilden der Kreuzkorrelation entsprechend Gl. 5.9 rekonstruiert die Phaseninformation und ergibt die Impulsantwortfunktion, den FID. Das ist in Abb. 6.10A über die gesamte Periode der verwendeten MLBS dargestellt. Der Zeitnullpunkt wurde zuerst auf das Autokorrelationssignal der Baseline gelegt und dann um einige Nanosekunden korrigiert, bis die Phase des Signals der eines absorptiven EPR-Signals entsprach. Die leichte Schwebung im Signalabfall entspricht Spezies mit leicht verschiedenen Larmorfrequenzen.

In der vergrößerten Darstellung für kurze Zeiten in Abb. 6.10B ist zu erkennen, daß während der ersten 5 ns die Impulsantwort nicht richtig rekonstruiert wird. Auch nach Entfalten der Kreuzkorrelation mit der Autokorrelationsfunktion gemäß Gl. 6.2 bleibt die Impulsantwort gestört. Der Grund ist der Fehler in der Korrektur der Baseline, der in den ersten Nanosekunden der Kreuzkorrelation größer als das Signal ist. Mit stochastischer EPR kann der FID des Perylen-Ionenkristall also mit einer Totzeit von 5ns bestimmt werden.

Das Signal während der Totzeit kann näherungsweise numerisch mit „Linear-Prediction“ rekonstruiert werden [130, 131]. Linear-Prediction ist exakt, wenn

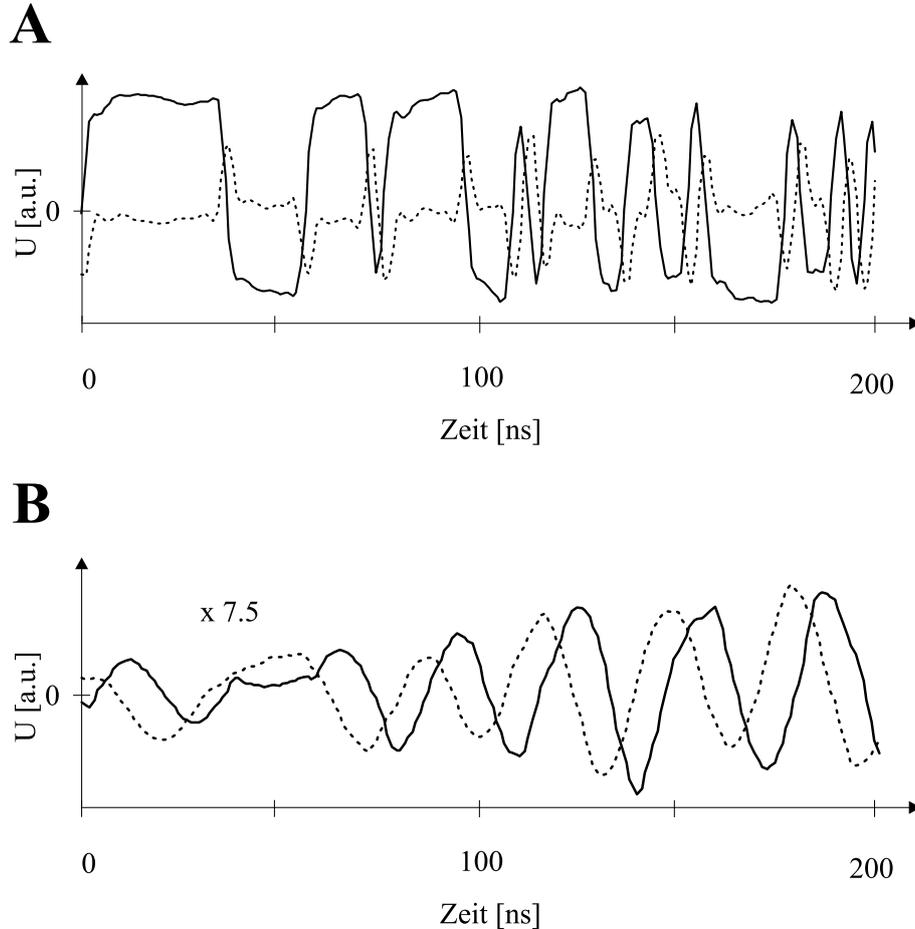


Abbildung 6.9: **A:** Ausschnitt aus der Antwort des Perylen-Ionenkristalls auf die Anregung mit einer $R(9,5)$ MLBS. Durchgezogene und gestrichelte Antwort geben die beiden Kanäle (0° , 90°) des Quadrurmischer wieder. $\tau = 4$ ns, Mikrowellenleistung 2 dBm, Detektionsbandbreite 250 MHz, Meßzeit 30 s, reine Akkumulationszeit 2 ms. **B:** A nach Subtraktion einer weit von der Resonanz aufgenommenen Baseline. Das ist die Systemantwort $y(t)$.

das Zeitsignal aus gedämpften Sinusschwingungen zusammengesetzt ist und kein Rauschen trägt². Für den langen FID des Perylen-Ionenkristall ist die Rekonstruktion kein Problem. Die Fouriertransformation des rekonstruierten FID ist in Abb. 6.11 gezeigt. Es besteht aus einer lorenzförmigen Absorptionslinie und

²Linear-Prediction rekonstruiert einen FID als Linearkombination von einer der Zeitlänge entsprechenden Anzahl exponentiell abfallender Cosinusfunktionen. Für rauschfreie FIDs ist das äquivalent zu der Maximum-Entropy-Methode (MEM) 1. Sie wählt aus den unendlich vielen Möglichkeiten zur Rekonstruktion diejenige aus, die am wenigsten zusätzliche Information benötigt. In diesem Zusammenhang kann eine Entropie definiert werden, die durch die Methode maximiert wird. Näheres dazu und zu alternativen Methoden (MEM2) steht in dem Artikel von de Beer und van Ormondt [130]. Dort findet sich auch der verwendete Linear-Prediction Algorithmus von Burg.

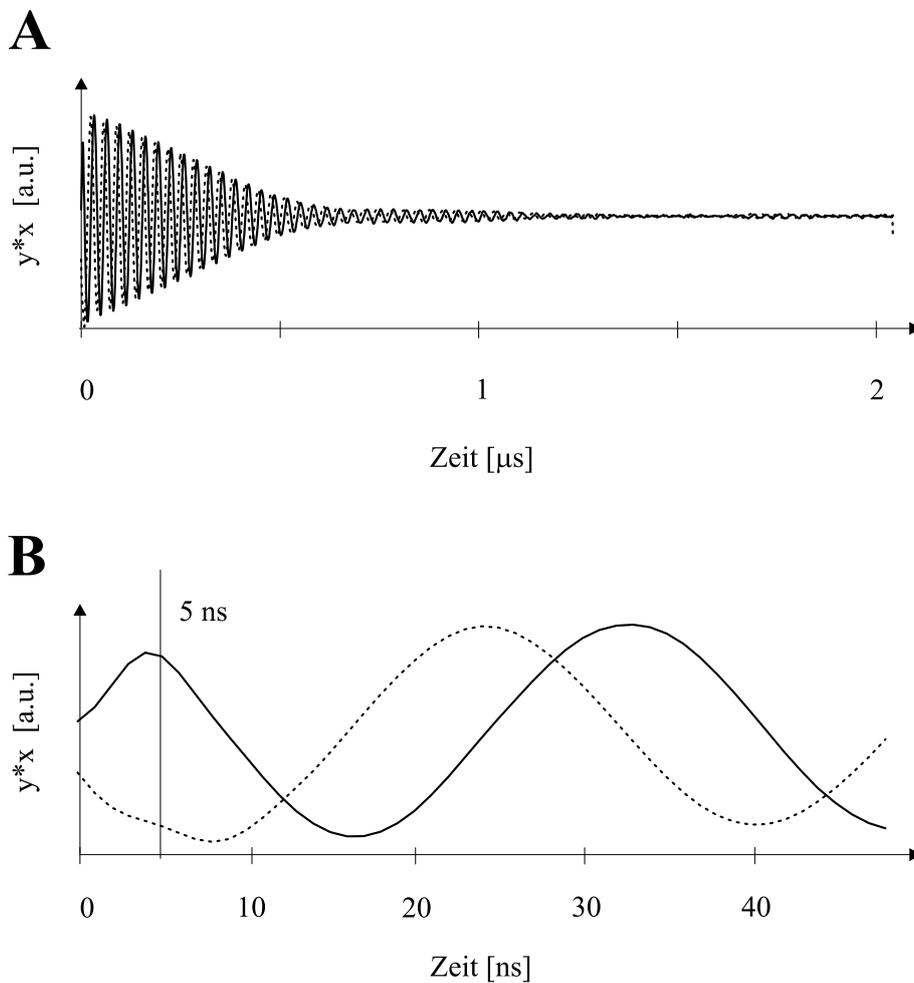


Abbildung 6.10: **A:** Kreuzkorrelation $Y(\omega)X^*(\omega)$ des baselienekorrigierten Signals aus Abb. 6.9 mit der computergenerierten MLBS. **B:** Vergrößerte Darstellung von B.

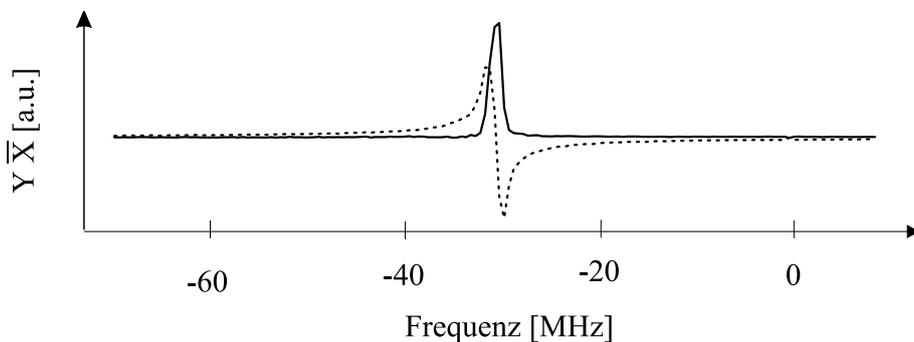


Abbildung 6.11: Fouriertransformation des FIDs in Abb. 6.10B nach Rekonstruktion der ersten 5ns mit Linear-Prediction.

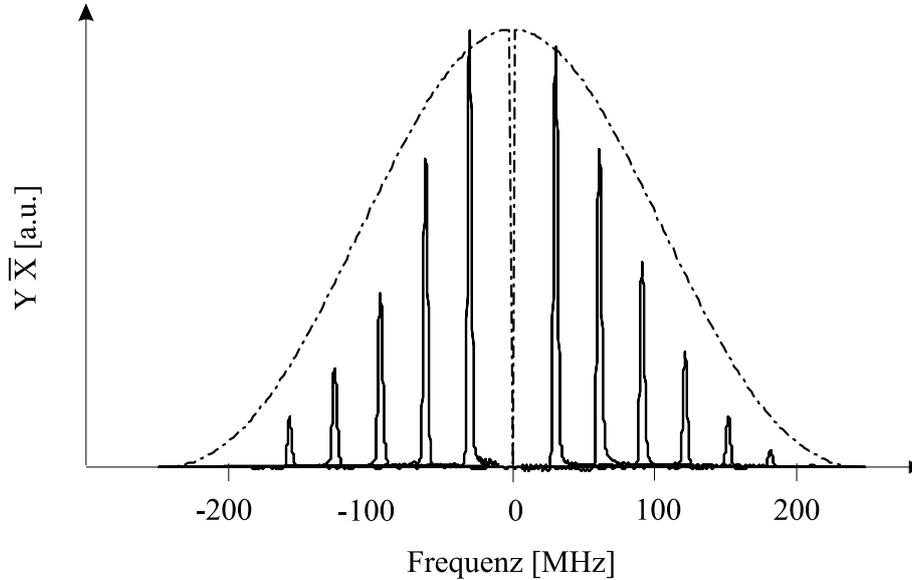


Abbildung 6.12: Stochastische EPR an dem Perylen-Ionenkristall bei verschiedenen Magnetfeldern. Die gestrichelte Kurve zeigt die spektrale Leistungsdichte der zur Anregung benutzten MLBS $|X(\omega)|^2$.

dem entsprechenden dispersiven Signal bei einer Larmorfrequenz von -31 MHz. Die spektrale Auflösung ist durch die Länge des FID bestimmt. Diese ist begrenzt durch die Periodizität der Anregung. In dem diskutierten Fall ist sie $2.044 \mu\text{s}$. Das entspricht einer Auflösung von 0.49 MHz (0.017 mT). Sie reicht nicht aus, um die Schwebung auf dem FID als getrennte Linien aufzulösen, die Abweichungen von einer reinen Lorenzkurve sind jedoch zu erkennen.

In Abb. 6.12 sind die mit stochastischer EPR gemessenen Absorptionsspektren bei verschiedenen Magnetfeldern gezeigt. Verschiedene Magnetfelder führen zu unterschiedlichen Larmorfrequenzen. Damit kann die Bandbreite von Anregung und Detektion untersucht werden. Die gestrichelte einhüllende zeigt die theoretische spektrale Leistungsdichte der Anregung $|X(\omega)|^2$. Die Amplituden der Fouriertransformierten der Kreuzkorrelation sollten dieser Kurve folgen. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die experimentelle Bandbreite schneller abfällt als die theoretische. Da dieser schnellere Abfall bei dem Test der Mikrowellenbrücke (Abb. 6.4C) nicht auftrat, muß die Bandbreitenbegrenzung auf den Resonator zurückgeführt werden: Die Bandbreite ist begrenzt durch den Überlapp von Anregungs- und Detektionsmode des Bimodalresonators, die wegen der dielektrischen Dämpfung durch die Probe gegeneinander verschoben werden.

BDPA

Der Perylen-Ionenkristall hat eine sehr schmale EPR-Absorptionslinie und deshalb einen langsam abfallenden FID. Um einen Test an realeren EPR-Proben, deren Absorptionslinien deutlich breiter sind, durchzuführen, wurde als nächster Schritt BDPA gewählt. In Abb. 6.13A ist das Kreuzkorrelationssignal des BDPA-Films abgebildet, das analog zu der Beschreibung im letzten Abschnitt gewonnen wurde. In diesem Fall ist es bereits nach 100 ns abgeklungen, so daß es mit einem 1-Puls-Experiment erstens wegen der Länge des 90° -Pulses (40 ns), aber auch unter Verwendung kürzerer Pulse wegen der Totzeit fast nicht detektierbar ist. Mit der stochastischen EPR ergibt sich wie im letzten Abschnitt eine Totzeit von 5 ns, während der das Signal mit Linear-Prediction rekonstruierbar ist.

In Abb. 6.13B ist die Fouriertransformation des mit Linear-Prediction rekon-

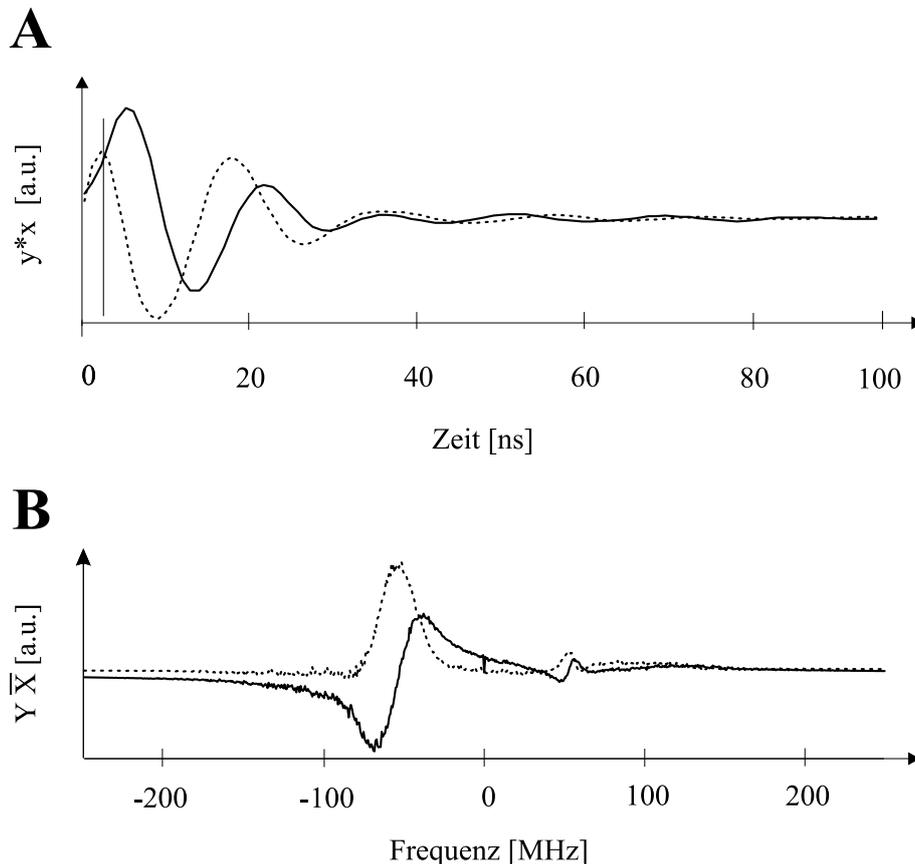


Abbildung 6.13: **A:** Die ersten 100 ns der Kreuzkorrelation $Y(\omega)X^*(\omega)$ eines BDPA Films, wie sie mit stochastischer EPR gemessen wurde. Exp. Parameter: $R(9, 5)$ MLBS, $\tau = 4$ ns, Mikrowellenleistung 2 dBm, Detektionsbandbreite 250 MHz, 1000 Akkumulationen mit jeweils $5 \mu\text{s}$ Länge, Kreuzkorrelation mit den ersten $2.044 \mu\text{s}$, Meßzeit 30 s, reine Akkumulationszeit 2 ms. **B:** Fouriertransformierte nach Rekonstruktion des FID während der Totzeit von 5ns. Das S/N ist ca. 30.

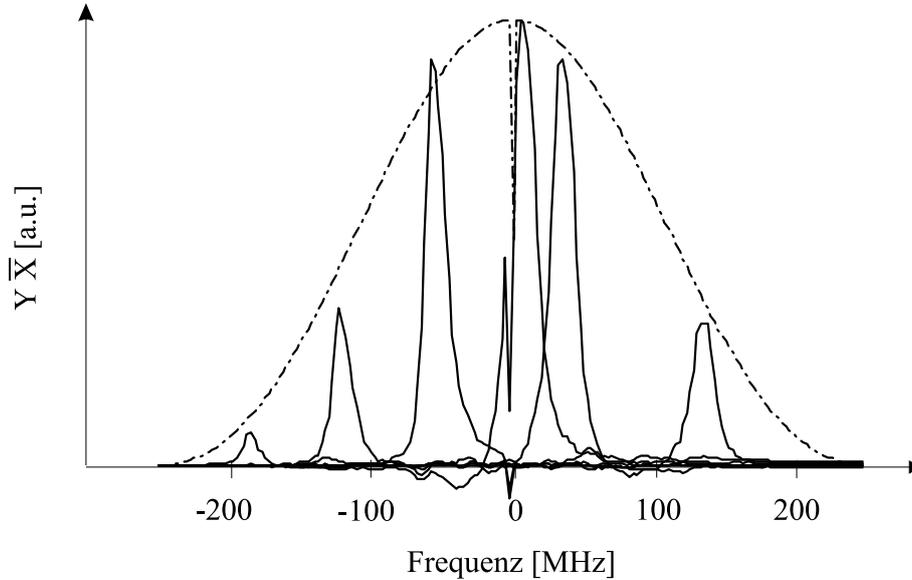


Abbildung 6.14: Stochastische EPR an BDPA Pulver bei verschiedenen Magnetfeldern. Die gestrichelte Kurve zeigt die theoretische Bandbreite der zur Anregung benutzten MLBS $|X(\omega)|^2$. Das S/N der Messung bei 55 MHz ist bei einer Auflösung von 0.018 mT ca. 140. Die Mikrowellenleistung ist -18 dBm.

struierten FID gezeigt. Es wurde das Kreuzkorrelationssignal über die gesamte Periode der MLBS verwendet, dadurch ist die Auflösung wieder 0.49 MHz. Die Resonanzlinie ist leicht asymmetrisch. Nach Normierung mit der spektralen Leistungsdichte der Anregung, $|X(\omega)|^2$, wird die Resonanzlinie symmetrisch. Das Spiegelbild bei positiver Larmorfrequenz hat als Ursache Phasenfehler im Quadraturmischer.

In Abb. 6.14 ist die Absorptionslinie dargestellt, wie sie bei verschiedenen Magnetfeldern an einer Pulverprobe gemessen wurde. Auch hier zeigt sich die Asymmetrie wegen der fehlenden Normierung mit der spektralen Leistungsdichte (Strichpunkte). Wie bei der Messung am Perylen-Ionenkristall ist auch hier ein etwas schnellerer Abfall der experimentellen Bandbreite gegenüber der theoretischen sichtbar.

Einfluß einzelner Parameter

Der Einfluß verschiedener Meßparameter bei der Messung am BDPA Film auf die Signal- und Rauschintensität ist in Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Die Bestimmung der Rauschamplitude ist ungenau und gibt die Qualität der Spektren nur näherungsweise wieder. Als Grundlage der Bestimmung dienten jeweils mehrere Messungen, die in der Regel ähnliche Ergebnisse lieferten.

Die erste Frage ist, wie die Empfindlichkeit von der verwendeten MLBS ab-

	Sequenz	spektr. Aufl.	P_{MW}	dig. Aufl.	S	S/N
A	$R(9,5)$	0.018 mT	0 dB	0.39 mV	1.5	18
B		0.18 mT				70
C	$R(6,5)$	0.18 mT	0 dB	0.39 mV	1.5	25
D				3.9 mV		6
E			-20 dB	0.039 mV	0.15	7

Tabelle 6.1: Messungen an dem BDPA Film mit verschiedenen Bedingungen. Es wurde jeweils 300x akkumuliert. Der Takt des Schieberegisters war $\tau = 4$ ns. In **A** wurde das Signal nicht gefiltert, in **B** wurde die Impulsantwort abgeschnitten. Bei den Messungen mit der 6 Bit Sequenz wurde ein kurzer Teil der Impulsantwort abgeschnitten, so daß die Auflösung gerade das 10fache der von A ist. Die Mikrowellenleistung ist relativ zur maximalen Ausgangsleistung. Die digitale Auflösung entspricht der des 8 Bit A/D Wandlers des Digitaloszilloskops und ergibt sich aus der Eingangsempfindlichkeit. Das Signal wird mit 16 Bit akkumuliert, bei 256 Akkumulationen hat man somit die maximale Auflösung. Die stochastischen Messungen wurden wie im Text beschrieben weiterverarbeitet und mit der spektralen Leistungsdichte der computergenerierten Sequenz gewichtet. Deshalb sind die Signalintensitäten nur relativ.

hängt. Der Zusammenhang zwischen spektraler Auflösung und der S/N Zahl bei Verwendung einer 9 Bit Sequenz in A und B entspricht dem theoretisch erwarteten für den entsprechenden Filterungsprozeß. Der Vergleich mit der 6 Bit Sequenz in C, die nur 1/10 der Länge der 9 Bit Sequenz hat, gibt ebenfalls den theoretisch erwarteten Zusammenhang für die unterschiedlichen Meßzeiten wieder. Man kann bei stochastischer EPR also ohne S/N Verluste mit großer spektraler Auflösung messen und sie erst bei der Verarbeitung begrenzen.

Welchen Einfluß haben die digitale Auflösung und die Eingangsempfindlichkeit des Digitaloszilloskops? Aus der Reduktion der Eingangsempfindlichkeit um den Faktor 10 in D im Vergleich zu C, wodurch sich gleichzeitig die digitale Auflösung um den gleichen Faktor verringert, resultiert eine 3 – 4× erhöhte Rauschamplitude. Die Signalintensität bleibt unverändert. Demnach ist die digitale Auflösung bei der Signalintensität des BDPA-Films kein begrenzender Faktor. Da das Rauschen stärker wird und das Signal gleich bleibt, tragen in D vermutlich die Vorverstärker des Digitaloszilloskops zum Rauschen bei. In C trägt kein Vorverstärkerrauschen bei, da sonst die Rauschamplitude um den Faktor 10 zunehmen müßte.

Ist das Experiment empfindlich auf Quellrauschen? In E wurde im Vergleich zu C die Mikrowellenleistung um 20 dB gedämpft. Der Meßbereich des Digitaloszilloskops wurde 10× verkleinert. Das EPR-Signal sinkt wie erwartet um den Faktor 10. Das Rauschen sinkt um den Faktor 2-3. Bestünde das Rauschen bei beiden

Messungen nur aus thermischem Rauschen im Mischer, müßte die Rauschamplitude gleich bleiben. Das bedeutet, daß neben dem thermischen Rauschen in C teilweise Quellrauschen beiträgt, das proportional zu der Anregungsleistung ist. In E sollte Quellrauschen keine Rolle mehr spielen, da ansonsten die Rauschamplitude $10\times$ kleiner statt nur $3\times$ kleiner sein müßte.

Nitronylnitroxidradikal

In Abb. 6.15 ist die Struktur des mit einem Nitronylnitroxidradikal substituierten Pyridins (NITPY) abgebildet. Es bestehen zwei mesomere Strukturen, so daß beide Stickstoffe Spindichte tragen. Das EPR-Spektrum besteht deshalb aus den fünf Hyperfeinstrukturlinien (HFS) der zwei identischen Stickstoffatome mit einer Breite von insgesamt ca. 100 MHz (s. Referenzen in [129]). Entsprechend den vorhergehenden Abschnitten sind das mit stochastischer EPR aufgenommene Kreuzkorrelationssignal und deren Fouriertransformierte in Abb. 6.16 dargestellt. Das Kreuzkorrelationssignal ist nach 100 ns fast vollständig abgeklungen und daher wie bei dem des BDPA mit herkömmlichen Pulsmethoden nicht zugänglich. Es wurden wieder die ersten 5 ns mit Linear-Prediction rekonstruiert.

Um viele Signalakkumulationen mit möglichst geringer Meßzeit durchzuführen, wurde das Digitaloszilloskop auf Zeitreihen von 15000 Punkten in insgesamt $15\ \mu\text{s}$ eingestellt und $10000\times$ akkumuliert. Von dieser Zeitreihe wurde wieder die entsprechend aufgenommene Baseline subtrahiert. Dabei zeigte sich, daß die Baselinekorrektur am Ende der Zeitreihe ein deutlich schlechteres Ergebnis liefert als am Beginn der Zeitreihe. Das äußert sich in zunehmenden Spikes an den Phasenschaltflanken. Die Ursache ist ein Jitter („Wackeln“) in der Zeitachse des Digitaloszilloskops, der sich für lange Zeiten nach dem Triggerpuls akkumuliert. Dadurch liegen die Phasenschaltflanken der Signalzeitreihe nicht mehr exakt an der gleichen Stelle wie die der Baselinezeitreihe. Die Sequenzlänge beträgt $2.044\ \mu\text{s}$, so daß sich insgesamt 70000 Akkumulationen ergeben. Wegen des Jitters ist der Gewinn im S/N aber nicht immer entsprechend.

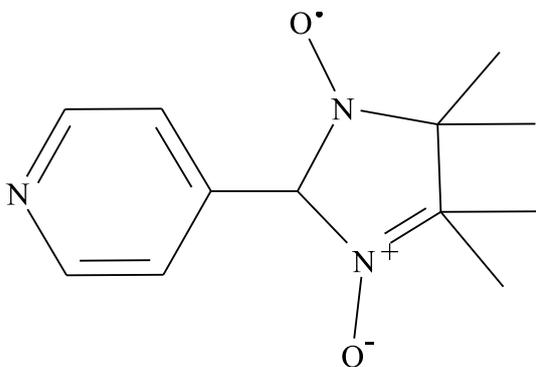


Abbildung 6.15: Struktur des mit einem Nitronylnitroxidradikal substituierten Pyridins (NITPY) (3-pyridyl-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxy-3-oxide).

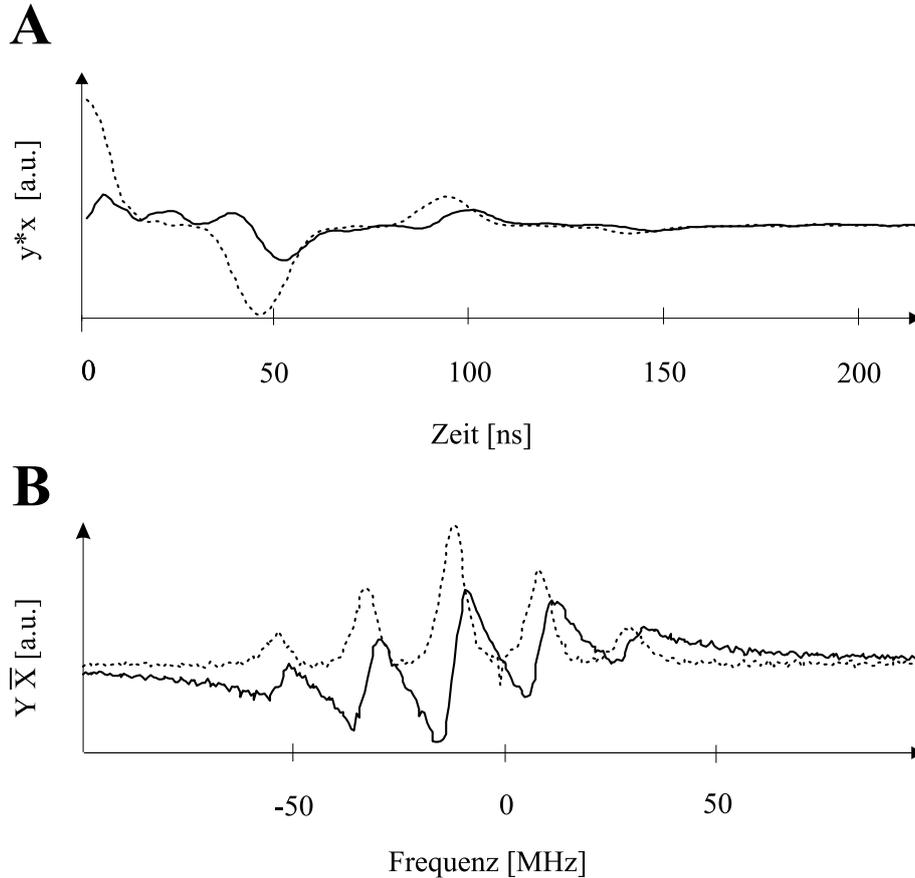


Abbildung 6.16: **A:** Die ersten 200 ns der Kreuzkorrelation $Y(\omega)X^*(\omega)$ der in Toluol gelösten Nitronylnitroxidradikal Probe, wie sie mit stochastischer EPR gemessen wurde. Die ersten 5 ns wurden mit Linear-Prediction rekonstruiert. Exp. Parameter: $R(9, 5)$ MLBS, $\tau = 4$ ns, Mikrowellenleistung 2 dBm, Detektionsbandbreite 250 MHz, 10000 Akkumulationen mit jeweils $15 \mu\text{s}$ Länge, Meßzeit 400 s, reine Akkumulationszeit 0.14 s. **B:** Fouriertransformierte von A

Das Spektrum in Abb. 6.16B ist nicht mit der Leistungsdichte der Anregung normiert. Deshalb stimmen die Intensitätsverhältnisse der fünf Linien nicht mit den erwarteten überein. In Abb. 6.17 ist das entsprechende Spektrum gewichtet dargestellt. Ein mit cw-EPR aufgenommenes Absorptionsspektrum ist gepunktet darübergerlegt. Es wurde mit Feldmodulation gemessen und hinterher integriert. In beiden Spektren ist die asymmetrische Linienverbreiterung, wie man sie vom Stickstoff-EPR-Spektrum kennt, in den unterschiedlichen Amplituden der Hoch- und Tieffeld HFS Linien erkennbar.

In Abb. 6.18 sind die stochastisch aufgenommenen Absorptionsspektren bei verschiedenen Magnetfeldern gezeigt. Wie in Abb. 6.17 sind die Spektren mit der spektralen Leistungsdichte gewichtet und sollten die richtigen Intensitätsverhältnisse aufweisen. Das ist für die Spektren A,B und D jedoch nicht der Fall, da die experimentelle Bandbreite wie in Abb. 6.12 und 6.14 kleiner als die theoretische

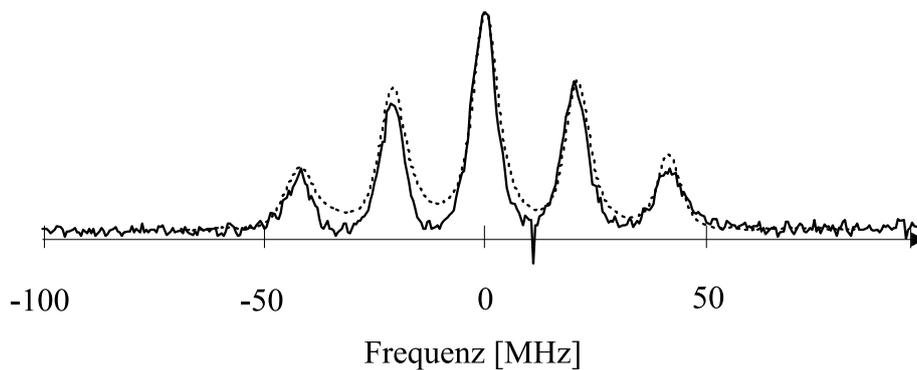


Abbildung 6.17: Absorptionsspektrum des Nitronylnitroxidradikals: Vergleich stochastische EPR (durchgezogen) mit cw-EPR (Punkte). Das stochastisch aufgenommene Spektrum ist das von Abb. 6.16 normiert mit der spektralen Leistungsdichte $|X(\omega)|^2$. Das cw-Spektrum der identischen Probe wurde mit 0.01 mT Feldmodulation im Zylinderresonator bei -28 dBm MW-Leistung aufgenommen. Die Zeitkonstante war 3 ms, die Magnetfeldsweep-Geschwindigkeit 0.02 mT/s. Die Meßzeit für einen 10 mT breiten Bereich wäre damit 500 s. Das S/N der mittleren Linie des abgeleiteten Spektrums ist 10.

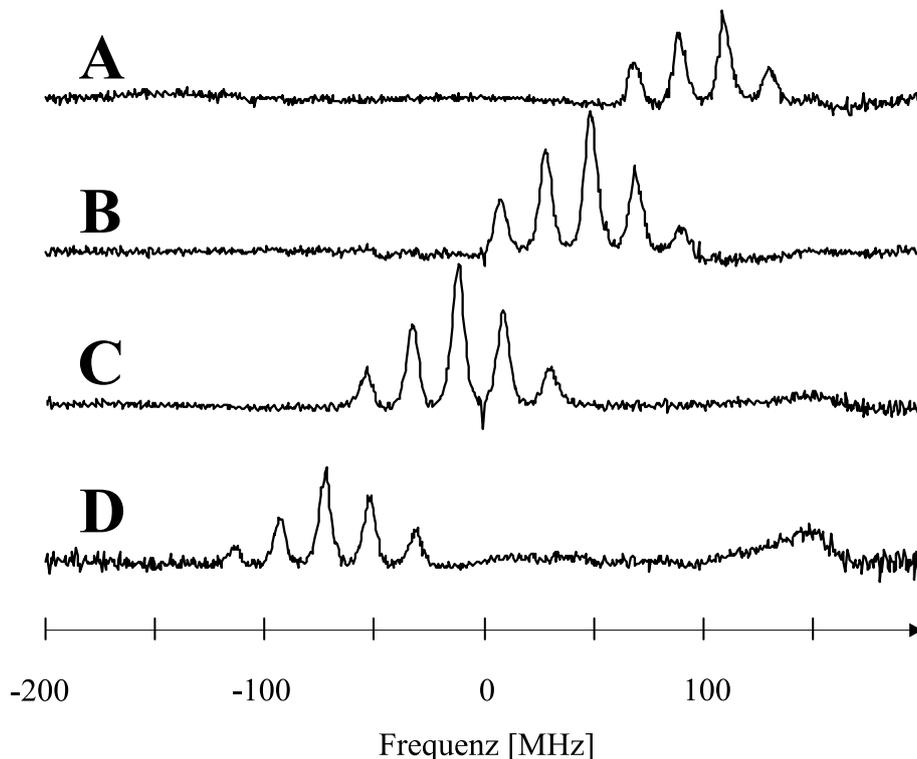


Abbildung 6.18: Stochastische EPR am Nitronylnitroxidradikal (Absorptionsspektren) bei verschiedenen Magnetfeldern. C ist das Spektrum aus Abb. 6.17, A und B haben gleiche Meßparameter, D ist mit $1/7$ der Akkumulationen berechnet.

tische ist. Die insbesondere in D sichtbaren niederfrequente Baseline kann durch eine schlechte Baselinekorrektur zustande kommen, wenn z.B. die Signalphase nicht konstant ist. Da in der Signalantwort $Y(\omega)$ das Rauschen homogen über den gesamten Frequenzbereich verteilt ist, ist die Rauschamplitude in dieser Darstellung umgekehrt proportional zur Wurzel der spektralen Leistungsdichte, d. h. an den Rändern ca. $4\times$ größer als im Zentrum. Das S/N Verhältnis wurde bei 50 MHz bestimmt. Für die mittlere Linie in C ist es 40, für A und B ca. 30, für das Spektrum D, das wegen zu großen Zeitjitters der Zeitachse nur mit den ersten $2\ \mu\text{s}$ der Zeitreihe berechnet ist, ca. 12. Die Auflösung der mit der $R(9, 5)$, $\tau = 4\ \text{ns}$ Sequenz aufgenommenen Spektren ist $0.018\ \text{mT}$. Die Linienbreite einer HFS Linie ist $0.25\ \text{mT}$. Durch Auflösungsbeschränkung kann das S/N deutlich verbessert werden.

Welche MW-Anregung spürt die Probe?

Die Kreuzkorrelation wurde mit der computergenerierten MLBS durchgeführt. Sie entspricht aber nicht der Anregung, wie sie tatsächlich im Resonator vorliegt, da sie durch Mikrowellenbrücke und Resonator gefiltert wird. Deshalb wurde der Versuch gemacht, die Transmission der Anregung durch den Resonator (s. z.B. Abb. 6.8) zur Kreuzkorrelation zu verwenden. Dabei zeigte sich, daß weder die Phase noch die Amplitude des Signals besser rekonstruiert werden konnten als mit der computergenerierten MLBS.

So stimmt nicht einmal die Phasenbeziehung der Transmission mit der des Signals für verschiedene Messungen überein. Der Zeitnullpunkt wurde zwar zuerst immer am Autokorrelationssignal des Transmissionssignals eingestellt, mußte aber immer um einige Nanosekunden korrigiert werden und bei den drei vorgestellten Messungen ist das Absorptionssignal beim Perylen-Ionenkristall im 0° Kanal, beim BDPAim 90° Kanal und bei der Nitronylnitroxidradikal-Probe bei -90° Kanal (geeicht auf das Transmissionssignal). Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen mit stochastischer X-Band-EPR, bei der das Absorptionssignal immer im 0° Kanal gemessen wurde. Die Transmissionsfunktion ist von Messung zu Messung verschieden und zeigt u. U. rauschähnliche hochfrequente Modulationen wie z.B. in Abb. 6.7D. Wäre die Bandbreite der Messungen durch diese Transmissionsfunktion bestimmt, müßte auch das Signal, solange es nicht mit eben dieser Transmission gewichtet ist, diese Modulationen tragen. Das ist nicht der Fall. Meines Erachtens wird die Bandbreite deshalb nur durch den Überlapp der beiden Resonatormoden bestimmt.

Die Transmission ist also nicht mit der tatsächlichen Anregung im Resonator gleichzusetzen. Das ist nicht verwunderlich, da die Transmission durch den

Bimodalresonator eine komplizierte Funktion von den Güten, Mittenfrequenzen und Symmetrien der beiden Moden ist und maßgeblich durch die Stellung der Justierschrauben bestimmt wird.

Die Anregung, die die Probe spürt ist also experimentell nicht zugänglich. Es stellt sich die Frage, was es für die Messung bedeutet, daß die eigentliche Anregung nicht bekannt ist. Bezeichnet X die Fouriertransformierte der computergenerierte MLBS, Y die Signalantwort und X_{int} die unbekannte MW-Anregung, so wird der Meßprozeß beschrieben durch

$$\frac{YX^*}{XX^*} = \frac{YX_{int}^*}{X_{int}X_{int}^*} \frac{X_{int}X^*}{XX^*} \quad .$$

Danach ergibt sich das gemessene Spektrum aus dem richtigen Ausdruck $YX_{int}^*/X_{int}X_{int}^*$ durch Gewichtung mit dem Term $X_{int}X^*/XX^*$. In der Zeitdomäne entspricht dem die Faltung mit der Impulsantwortfunktion der wirklichen Anregung im Resonator $x_{int}(t)$. Diese Faltung kann nicht korrigiert werden und trägt zur experimentell bestimmten Totzeit von 5ns bei.