

7 Diskussion der stochastischen Hochfeld-EPR

Im letzten Kapitel wurden die stochastischen Hochfeld-EPR-Experimente an stabilen Radikalen vorgestellt und bezüglich der Auswertung diskutiert. Jetzt folgt ein Vergleich der experimentell bestimmten Empfindlichkeit mit der theoretisch erwarteten Empfindlichkeit. Im Mittelpunkt steht die Frage, ob zusätzlich zu den abzuschätzenden experimentellen Einschränkungen wie dem begrenzten Duty Cycle des Digitaloszilloskops und dem reduzierten Konversionsfaktor des Bimodalresonators weitere experimentelle Probleme die Empfindlichkeit begrenzen. Nach Klärung dieses Punktes wird die Anwendung der stochastischen EPR auf instabile transiente Radikalpaarzustände diskutiert und die real zu erwartende Empfindlichkeit abgeschätzt. Die Diskussion schließt mit einer Abschätzung der Möglichkeit 2D-stochastischer EPR am Radikalpaarzustand des Photosystem I.

7.1 Empfindlichkeit der stochastischen EPR

Es ist üblich, die Empfindlichkeit eines Spektrometers für cw-Messungen mit dem Parameter N_{min} anzugeben [132, 133]. N_{min} gibt die minimale Zahl der Spins an, die eine Linienbreite von $\Delta B = 1$ mT haben und mit 1 Hz Detektorbandbreite mit einem $S/N = 1$ gerade noch detektiert werden können:

$$N_{min} = \frac{N}{S/N \Delta B n} \quad (7.1)$$

n ist der Anteil der untersuchten HFS Linie an dem gesamten EPR Spektrum der Probe mit N Spins. Spektrale Breite und Auflösung gehen nicht in diesen Parameter ein, sondern bestimmen abhängig von der Detektorbandbreite die Meßzeit. Der Parameter ist also nicht auf gleiche Meßzeit, sondern auf gleiche Detektorbandbreite normiert. Für einen Vergleich mit der Empfindlichkeit der FT-EPR muß diese auf die cw-Meßzeit umgerechnet werden.

Die minimale cw-Meßzeit wird durch drei Parameter bestimmt: die gewünschte spektrale Auflösung $\Delta\nu$, die spektrale Breite ν und die Detektorbandbreite Δf_{cw} . Die maximale Magnetfeldsweepgeschwindigkeit $v_{sweep} = \nu/T$ ist

$$v_{sweep} = \Delta\nu \Delta f_{cw} \quad , \quad (7.2)$$

dabei ist die Auflösung der Abstand zweier Punkte im Spektrum, wie es in der Literatur zur stochastischen Magnetischen-Resonanz üblich ist. Zwei spektrale

Elemente sind dann als getrennt wahrnehmbar, wenn ihr Abstand mindestens $2\Delta\nu$ beträgt. Die minimale cw-Meßzeit ist dann

$$T_{cw}(\Delta\nu, \nu, \Delta f_{cw}) = \frac{\nu}{\Delta\nu \Delta f_{cw}} \quad . \quad (7.3)$$

Die S/N Zahlen der stochastischen Experimente müssen mit $\sqrt{T_{cw}/T_{exp}}$ normiert werden. Damit ergibt sich für die Bestimmung von N_{min} der stochastischen Messungen:

$$N_{min} = \frac{N}{(S/N)_{exp} \Delta B n} \sqrt{\frac{\Delta\nu \Delta f_{cw}}{\nu} T_{exp}} \quad (7.4)$$

Die Konstruktion des cw-Empfindlichkeitsparameters N_{min} für FT-EPR erscheint auf den ersten Blick verwirrend, da nicht mit konstanter Meßzeit sondern mit konstanter Detektorbandbreite gearbeitet wird, die bei FT Messungen so keinen Sinn macht. Andererseits ist die Umrechnung äquivalent und man erhält so einen Parameter, der direkt mit den in der Literatur gegebenen Spektrometerempfindlichkeiten vergleichbar ist.

In Tabelle 7.1 sind die Empfindlichkeitsparameter N_{min} für verschiedene stochastische- und cw-Messungen nebeneinander gestellt. Die stochastischen Messungen wurden mit einer Auflösung $\Delta\nu = 0.018$ mT gemessen. Bei dem Schieberegistertakt von $\tau = 4$ ns wurde für die Empfindlichkeitsbestimmung die spektrale Breite als $\nu = 14$ mT angenommen und das S/N Verhältnis wie oben dargelegt auf die für diese Parameter minimale cw-Meßzeit umgerechnet. Die Offset-Lamorfrequenz betrug ca. 50 MHz. Die cw-Spektren wurden unter optimalen Bedingungen mit der gleichen Auflösung und der gleichen spektralen Breite wie die stochastischen Spektren aufgenommen. Der relevante Parameter, der zur Bestimmung von N_{min} eine Rolle spielt ist jedoch wie oben diskutiert die Detektorbandbreite Δf_{cw} . Die Werte wurden für die Feldmodulation gleich der halben Linienbreite berechnet. Die rms Rauschamplitude wurde nach Ernst [111] als 1/5 des Peak-zu-Peak-Rauschens bestimmt.

Feher [132] gab einen theoretischen Ausdruck für die Spektrometerempfindlichkeit, die im besten Fall nur durch thermisches Rauschen im Detektor begrenzt ist. Für die cw-Messungen im Zylinderresonator ergibt sich bei einer Rauschzahl des Detektors von 11 dB, der Mikrowellenleistung von -6 dBm, dem Konversionsfaktor $c = 50 \mu\text{T}/\sqrt{\text{W}}$ und der Güte $Q = 2000$ die theoretisch mögliche Empfindlichkeit $N_{min} = 5.4 \cdot 10^8$ Spins/mT . Der Vergleich mit den Werten in der Tabelle zeigt, daß dieser Wert um eine Größenordnung verfehlt wird. Darauf soll nicht weiter eingegangen werden. Stattdessen sollen die Werte für die stochastischen Messungen diskutiert werden, die nochmal 4 Größenordnungen schlechter sind.

Messung	Abb.	Methode	Typ	N_{min} [Spins/mT]
BDPA	6.13	stoch.	Film auf Spiegel	$4 \cdot 10^{13}$
NITPY	6.18C	stoch.	Lösung in Kap.	$8 \cdot 10^{13}$
BDPA	–	cw	Film in Kap.	$5 \cdot 10^9$
NITPY	–	cw	Lösung in Kap.	$6 \cdot 10^9$

Tabelle 7.1: Vergleich der experimentell bestimmten Empfindlichkeitswerte für cw- und stochastische EPR an stabilen Radikalen. Die stochastischen Messungen im Fabry-Perot Bimodalresonator sind bei den angegebenen Abbildungen beschrieben. Die cw-Werte wurden aus Messungen im Zylinderresonator unter nahezu optimalen Bedingungen bestimmt. N_{min} ist nach Gl. 7.4 für eine cw-Detektorbandbreite von 1 Hz berechnet. Zur Bestimmung der Zahl der Spins, N , wurde Gl. 6.3 verwendet.

Bei gleicher Mikrowellenleistung ist die theoretisch erwartete Empfindlichkeit der stochastischen EPR gleich der der cw-EPR, solange wie bei den durchgeführten Experimenten keine Sättigungseffekte auftreten (s.u.). Bei der beschriebenen technischen Realisierung sind dann folgende Effekte zu betrachten, die das Verhältnis der cw-Messungen im Zylinderresonator zu den stochastischen Messungen im Bimodalresonator bestimmen:

- Der Duty Cycle der stochastischen Messungen wird durch das Digitaloszilloskop begrenzt. Bei der Aufnahme von Zeitreihen von $2.5 \mu\text{s}$ Länge mit 1 ns Zeitauflösung wird es nur alle 10 ms getriggert. Das macht einen Duty Cycle von ca. $2.5 \cdot 10^{-4}$.
- Die Güte muß bei den Stochastikmessungen wegen der erforderlichen Bandbreite auf 200 gegenüber dem Wert von 2000 für die cw-Messungen reduziert werden.
- Der Konversionsfaktor des Fabry-Perot Bimodalresonators ist um den Faktor 15 kleiner als der des Zylinderresonators.
- Die Mikrowellenleistung ist bei den stochastischen Messungen 8 dB höher als bei den cw-Messungen. Die Mikrowellenleistung wird bei den cw-Messungen auf -6 dBm begrenzt, da bei weiterer Erhöhung Quellrauschen auftritt und sich keine S/N Gewinn ergibt.

Aus der Güte und dem Konversionsfaktor läßt sich die B_1 -Feldstärke bei den stochastischen Messungen auf $B_1 = 0.0015$ mT im Zentrum des Bimodalresonators abschätzen. Für eine für organische Radikale übliche Spin-Gitter Relaxationszeit von $1 \mu\text{s}$ ist nach Gl. 5.33 die optimale B_1 Feldstärke dagegen 0.12 mT. Daran ist zu erkennen, daß bei den stochastischen Messungen das Spinsystem nicht gesättigt wird. In diesem Fall ist das S/N Verhältnis nach dem Ausdruck von Feher proportional zur Güte, zum Füllfaktor η und zur Wurzel der Mikrowellenleistung. Der

Füllfaktor η wird für kleine Proben mit dem Volumen V_s näherungsweise durch den Konversionsfaktor c ausgedrückt:

$$\eta = \frac{V_s c^2 \omega_0}{2 \mu_0} \quad (7.5)$$

Mit diesen Zusammenhängen ergibt sich ein rechnerischer Empfindlichkeitsnachteil der Stochastikmessungen im Bimodalresonator zu den cw-Messungen im Zylinderresonator von $1.7 \cdot 10^{-5}$. Berücksichtigt man diesen Faktor, ist die theoretisch mögliche Empfindlichkeit für die stochastischen Experimente $N_{min} = 3.3 \cdot 10^{13}$ Spins/mT. Im Rahmen der Genauigkeit der Abschätzung entspricht das den experimentell bestimmten Werten. Der Einfluß des Quell- und Vorverstärker-Rauschens, das je nach Anregungsleistung und Eingangsempfindlichkeit des Digitaloszilloskops auftritt (s. Seite 118), scheint sich nicht wesentlich auszuwirken und ist mit einem Faktor 2 unterhalb der Genauigkeit des durchgeführten Vergleichs.

Es ist also der Schluß zu ziehen, daß trotz der großen experimentellen Schwierigkeiten die Empfindlichkeit der stochastischen Hochfeld-EPR, so wie sie in dieser Arbeit realisiert wurde, nur durch den Duty Cycle, die Güte und den Konversionsfaktor begrenzt wird. Das Rauschen ist im wesentlichen das unvermeidbare thermische Rauschen im Detektor. Mit diesem Ergebnis kann im nächsten Abschnitt die Empfindlichkeit von Messungen mit stochastischer EPR an transienten Zuständen abgeschätzt werden.

Es ist interessant, die Abhängigkeit des durchgeführten Vergleichs von der spektralen Breite der durchgeführten Messung genauer zu betrachten. Auf der einen Seite steht der Multiplex-Effekt, wegen dem die Empfindlichkeit der Fouriertransformations-Methoden im Gegensatz zu der der cw-EPR bandbreitenunabhängig ist. Auf der anderen Seite steht, daß bei Vergrößerung der spektralen Breite der Anregung ohne gleichzeitiger Erhöhung der Mikrowellenleistung kein Multiplex-Effekt auftritt und daß, wenn in einem optimalen Experiment die Güte des Resonators der spektralen Breite angepaßt wird, zusätzlich Empfindlichkeit verloren geht. Daher fällt unter diesen Bedingungen der Vergleich der Empfindlichkeit umso schlechter für die stochastische EPR aus, je größer die spektrale Breite gewählt wird. Der oben beschriebene Vergleich wurde für die spektrale Breite von $\nu = 14$ mT durchgeführt, der für die Untersuchung der für unsere Arbeitsgruppe interessanten Proben notwendig ist.

In Kap. 5.3 wurde dargelegt, daß die stochastische EPR die gleiche Empfindlichkeit wie die gepulste EPR erreicht, dafür jedoch mit kleinerer B_1 -Feldstärke auskommt. Durch den notwendigen Umbau der Mikrowellenbrücke und des Mikrowellenresonators geht ein großer Teil dieses Vorteils der stochastischen EPR

verloren, da die Ausgangsleistung der Mikrowellenbrücke um 10 dBm und der Konversionsfaktor um den Faktor 15 sinken. Der theoretische Empfindlichkeitsvergleich wurde für die Messung des FIDs in einem Ein-Puls-Experiment durchgeführt. Mit einem Ein-Puls-Experiment können die FIDs der Systeme, die nach 100 ns zerfallen sind, wegen der Totzeit des Spektrometers und der Störungen im Detektionskanal nach einem Puls nur ungenügend gemessen werden. Mit gepulster EPR kann an diesen Systemen nur das Echo nach mindestens zwei Pulsen gemessen werden. Die Amplitude des Echos hängt jedoch nichtlinear von der Anregungsfeldstärke ab, so daß im realen Experiment bei nicht optimaler Anregungsfeldstärke die Empfindlichkeit der gepulsten EPR deutlich kleiner als die der stochastischer EPR ist.

7.2 Stochastische EPR an transienten Radikalpaarzuständen?

In diesem Abschnitt sollen drei Fragen diskutiert werden: (1) Die erwartete Empfindlichkeit bei Messungen an transienten Zuständen. (2) Die Auswirkungen der Tatsache, daß die transienten Zustände nicht im thermischen Gleichgewicht und nicht stationär sind. (3) Die Realisierbarkeit 2D-stochastischer COSY.

Bei den Messungen an den lichtangeregten transienten Systemen ist der maximale Duty-Cycle durch die Wiederholrate des Lasers und die Zerfallsrate der Zustände gegeben. Viele der Systeme zerfallen in wenigen Mikrosekunden. Der Duty-Cycle sowohl der cw- als auch der stochastischen Messungen ist damit ca. 10^{-5} . Im Gegensatz zu der im letzten Abschnitt diskutierten Empfindlichkeit der Messungen an den stabilen Radikalen wirkt sich der begrenzte Duty-Cycle also nicht mehr zum Nachteil der stochastischen EPR aus. Damit ist die stochastische EPR an transienten Zuständen bei dem durchgeführten Aufbau 2 Größenordnungen unempfindlicher als die cw-EPR. Diese 2 Größenordnungen kommen durch die Verwendung des Fabry-Perot Bimodalresonators an Stelle des Zylinderresonators für die cw-Messungen zustande. Unten wird diskutiert, wie mit einem anderen Resonator die Empfindlichkeit der stochastischen EPR verbessert werden kann.

Neben dem Empfindlichkeitsproblem besteht als weiteres Problem der stochastischen EPR an transienten Zuständen, daß die Systeme nicht im thermischen Gleichgewichtszustand sind. Schäublin et al. [134] haben gezeigt, daß in diesem Fall die Fourier-Beziehung in Gl. 5.6 zwischen dem FID und der Transferfunktion, wie sie mit cw-EPR gemessen wird, nicht in jedem Fall gilt und eine Abhängigkeit vom Kippwinkel der angewandten Pulse besteht. Bei Kippwinkeln bis zu 20° sind sie Abweichungen jedoch gering (s. auch [135]). Die B_1 -Feldstärke des aufgebauten

stochastischen Spektrometers entspricht einem Kippwinkel von 0.06° . Für ein System mit der Relaxationszeit von $1 \mu\text{s}$ beträgt der optimale Kippwinkel ca. 3° . Deshalb ist zu erwarten, daß auch in Systemen, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden, für stochastische Spektren die fragliche Fourier-Beziehung mit ausreichender Genauigkeit gilt. Die transienten Systeme sind nicht stationär. Die Integralkerne Kap. 5.1.1 und 5.1.2 werden also zeitabhängig. Bartholdi et al. [136] untersuchen das Problem für stochastische CIDNP (Chemically-Induced-Dynamic-Nuclear-Polarization) Messungen. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß, wenn die Spin-Relaxation für alle Kerne gleich ist, die stochastischen Messungen das gleiche Ergebnis wie die cw-Messungen ergeben. Wie sich dieser Punkt auf die stochastischen Messungen an den Radikalpaarzuständen, deren Dynamik wesentlich schneller als bei den betrachteten CIDNP Experimenten ist, im einzelnen auswirkt, muß noch geklärt werden. Es ist zu erwarten, daß die stochastische EPR gute Ergebnisse liefert, wenn die Zeitentwicklung des Systems langsam gegenüber der Zeit ist, über die die Kreuzkorrelationsfunktion aufgenommen wird. Ist die Zeitentwicklung schneller, führt das zu Artefakten im stochastischen Spektrum. Ein Problem ergibt sich daraus jedoch nur dann, wenn die Linienbreite der Spektren durch T_1 oder durch den Zerfall des Radikalpaares bestimmt wird. Wird, wie es normalerweise der Fall ist, die Linienbreite durch T_2 oder durch inhomogene Linienverbreiterung bestimmt, kann die Auflösung und damit die Länge des Zeitbereichs, über den die Kreuzkorrelation aufgenommen werden muß, soweit beschränkt werden, daß das System näherungsweise stationär ist.

Um diese Aussagen zu testen, wurden Simulationen stochastischer Messungen an einem Radikalpaarzustand durchgeführt. Sie sind in Abb. 7.1 gezeigt. Die Antwort des Spinsystems wurde durch Integration der Liouville-Gleichung unter Berücksichtigung von Relaxation, die für beide Spins als gleich angenommen wurde, und unter Vernachlässigung von Rekombination berechnet. Es zeigt sich, daß wie erwartet die Messung an dem stabileren System (A) weniger Artefakte ergibt als die Messung an dem System mit kürzerer T_1 -Relaxationszeit (B). Die unterschiedlichen Linienintensitäten kommen durch die Relaxation in das thermische Gleichgewicht zustande und entsprechen denen eines cw-Spektrums. Die Simulation C wurde für das gleiche System wie B durchgeführt, jedoch nicht mit einer Pseudostochastiksequenz, sondern mit 100 verschiedenen Sequenzen binären Rauschens, die, wie in Kap. 5.4 beschrieben, aus Teilstücken einer $R(39, 35)$ MLBS gewonnen wurden. Zur Auswertung wurde der Scharmittelwert in der Frequenzdomäne nach Gl. 5.25 gebildet. Es zeigt sich, daß in diesem Fall weniger Artefakte auftreten als in B. Das ist intuitiv verständlich, da durch die Messung mit verschiedenen Sequenzen die Artefakte teilweise herausgemittelt werden. Um einen

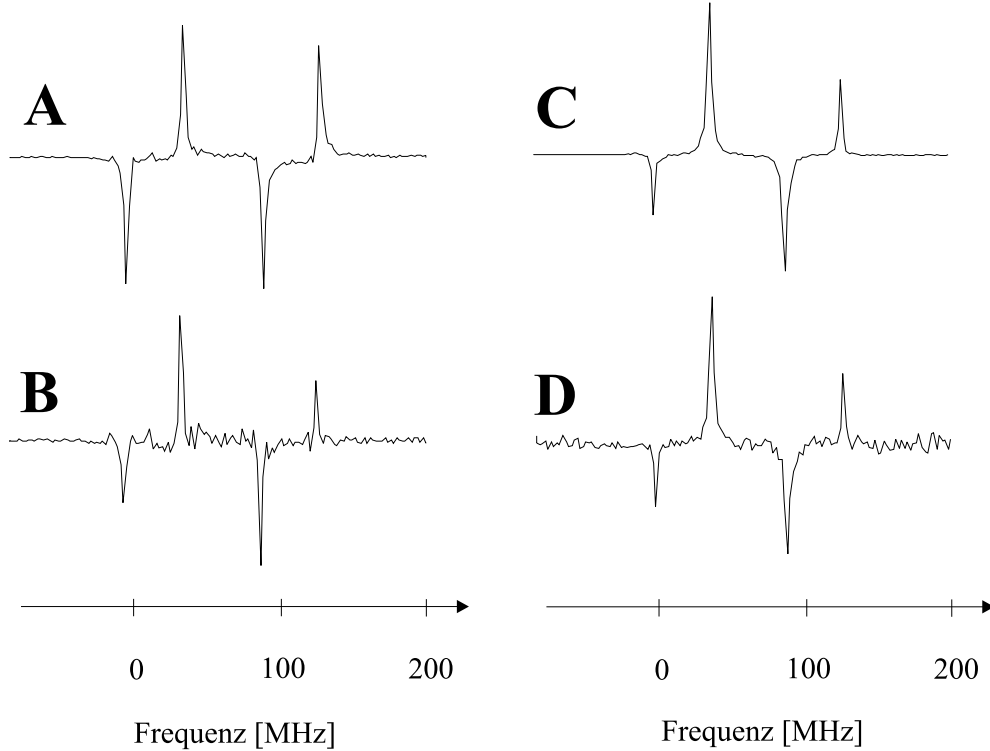


Abbildung 7.1: Simulationen stochastischer Messungen an einem gekoppelten Radikalpaar, das durch Singulett-Elektronentransfer nach Lichtanregung entsteht. **A** und **B** sind wie die in Kap. 6 beschriebenen Messungen mit periodischen MLBS berechnet und ausgewertet ($R(7, 4)$). Im ersten Fall mit einer T_1 -Relaxationszeit von $T_1 = 2.5 \mu\text{s}$, im zweiten Fall mit $T_1 = 0.6 \mu\text{s}$. Die Taktrate des Schieberegisters ist $\tau = 4 \text{ ns}$. **C** und **D** sind mit 100 verschiedenen Teilstücken aus der $R(39, 35)$ MLBS für eine Relaxationszeit von $T_1 = 0.6 \mu\text{s}$ berechnet. Die Auswertung erfolgte nach Gl. 5.25. In **D** wurde zusätzlich das thermische Rauschen im Mischer berücksichtigt, wie es auftritt, wenn jeweils 10 Akkumulationen durchgeführt werden. Alle Sequenzen mit 508 ns Länge wurden einmal angewandt, bevor die Antwort aufgenommen wurde. Sonstige Parameter: $T_2 = 100 \text{ ns}$, $g_1 = 2.0026$, $g_2 = 2.0045$, $D = 0.6 \text{ mT}$, $J_{ex} = 10^{-3} \text{ mT}$, $B_1 = 0.0015 \text{ mT}$.

Eindruck von der Empfindlichkeit zu geben, ist in D die Simulation C zusammen mit thermischem Rauschen gezeigt. Die absolute Signalamplitude wurde nach Fehers Ansatz [132] und dem Ausdruck von Teaney et al. [124] für die realistische Zahl von 10^{14} Spins im Resonator berechnet. Es wurde ein Singulett Elektronentransfer angenommen, wodurch die Besetzungszahldifferenz $60\times$ höher ist als im thermischen Gleichgewicht. Es wurde angenommen, daß jede Sequenz $10\times$ angewandt und die Antwort akkumuliert wurde. Insgesamt entspricht dem mit 1000 Akkumulationen eine Meßzeit von 100 s. Es zeigt sich, daß bei stochastischer EPR an Radikalpaarzuständen das thermische Rauschen ein größeres Problem darstellt als die Artefakte, die wegen der fehlenden Stationarität entstehen.

Um die Frage zu klären, ob es an einem System möglich ist, stochastische EPR

durchzuführen, muß auch untersucht werden, ob die die Bandbreite ausreicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einer Bandbreite gearbeitet, die durch die spektrale Dichte eines Pulses mit 4 ns gegeben ist. Das ist bei den erhältlichen Mikrowellenbauteilen die Grenze des technisch Machbaren. Bei ± 185 MHz (± 7 mT) fällt die Empfindlichkeit dadurch theoretisch auf 30% des Maximalwertes. Das Experiment hat gezeigt (Abb. 6.12, 6.14, 6.18), daß an den Rändern des spektralen Bereichs zwar noch Linien aufgenommen werden können, die experimentelle Bandbreite von der theoretischen aber leicht abweicht. Bei inhomogen verbreiterten Linien führt das zu Liniendeformationen, die durch vorherige Kalibrierung nur teilweise korrigiert werden können. Wenn durch Simulation der Linienform Strukturinformation gewonnen werden soll, wird die Genauigkeit dadurch erheblich beeinträchtigt. Eine weitere Schwierigkeit bei stark inhomogen verbreiterten, relativ strukturlosen Linien sind die Verzerrungen der ersten 5 ns des FIDs, die einer Art Totzeit entsprechen (Abb. 6.10B). Wenn der FID in diesem Zeitraum stark zerfällt, kann er durch Linear-Prediction nicht rekonstruiert werden und die Empfindlichkeit der stochastischen EPR sinkt erheblich. Die stochastische Methode ist deshalb besser für Systeme geeignet, bei denen einzelne Linien aufgelöst werden.

Es bleibt die Frage zu klären, ob 2D-stochastische COSY Experimente möglich sind. COSY-Spektren erhält man als den Schnitt $H_3(\omega_1, \omega_2, -\omega_2)$ durch den kubischen Integralkern H_3 [45, 109]. Das Sättigungsverhalten der linearen und der kubischen Integralkerne ist sehr ähnlich, das heißt, die optimale B_1 -Feldstärke wird in beiden Fällen durch Gl. 5.33 gegeben. Bei nahezu optimaler Anregung ist für das simulierte System in Abb. 7.1 das S/N Verhältnis des 1D-Spektrums ca. $5\times$ größer als das der Diagonalpeaks des COSY-Spektrums. Die Intensität der interessanten Außerdiagonalpeaks hängt von der Kopplung der beiden Spins und von der durchgeführten Filterung ab. Bei der durchgeführten Simulation betrug die Intensität der Außerdiagonalpeaks bis zu 1/4 der Intensität der Diagonalpeaks. Die nichtlineare Systemantwort, die mit COSY untersucht wird, nimmt jedoch bei nicht optimaler Anregung mit der dritten Potenz der Anregungsfeldstärke ab. Bei dem verwirklichten experimentellen Aufbau mit einer maximalen B_1 -Feldstärke von 0.0015 mT sinkt dadurch für die Systeme mit einer Relaxationszeit im Mikrosekundenbereich die COSY-Empfindlichkeit um einen Faktor 1000. Um für das simulierte System eine ausreichende Empfindlichkeit zu erreichen, benötigte man dann ca. 10^{18} Spins im Resonator. Beim PS I ist die Kopplung der beiden Spins kleiner, die Linien sind inhomogen verbreitert und es kommt teilweise zur Auslöschung der Beiträge verschiedener Orientierungen in den ungeordneten Pulverproben. Alle drei Punkte bewirken eine weitere Re-

duktion des EPR-Signals. Damit ist es mit dem beschriebenen experimentellen Aufbau nicht möglich, COSY-Spektren beispielsweise des PS I aufzunehmen.

Es sind jedoch apparative Verbesserungen denkbar, mit denen es in den Bereich des Möglichen rückt, stochastische COSY am sekundären Radikalpaarzustand des PS I durchzuführen. Es wurde gezeigt, daß PS I Filme hergestellt werden können, die in einem Fabry-Perot Resonator im W-Band bei Akkumulation über 30 min Signale mit einem $S/N \approx 10$ geben [39]. Nach den Erfahrungen mit dem aufgebauten Fabry-Perot Bimodalresonator ist es meines Ermessens trotz der kleinen Dimensionen auch im W-Band möglich, einen Bimodal-Zylinderresonator in der TE_{112} -Mode aufzubauen. Anders als bei den entsprechenden Resonatoren im X-Band [123, 124] sollte hier jedoch über die Stirnflächen eingekoppelt werden. Der Konversionsfaktor der Zylinderresonatoren ist $5 - 15 \times$ höher als der des verwendeten Fabry-Perot Resonators. Der Konversionsfaktor geht quadratisch in die Empfindlichkeit ein, die damit um zwei Größenordnungen steigt. Verwendet man zusätzlich einen rauscharmen Mikrowellenverstärker mit 10 dB Verstärkung, wird die für das PS I optimale Mikrowellenfeldstärke erreicht. Damit könnte es möglich sein, stochastische COSY-Spektren am PS I aufzunehmen. Um daraus zu Strukturaussagen zu gelangen, sind jedoch umfangreiche Simulationsrechnungen nötig, da sich die Korrelationspeaks der Beiträge der verschiedenen Orientierungen in nicht-intuitiver Weise überlagern. Es ist auch denkbar, daß sich die unterschiedlichen Beiträge im Rahmen der Genauigkeit der stochastischen Messungen, die prinzipiell Artefakte enthalten [45, 109], gegenseitig auslöschen, so daß man keine zusätzliche Information erhält. Die Bandbreite des Spektrometers reicht zwar prinzipiell aus, allerdings führen die Abweichungen im Experiment zu einer weiteren Ungenauigkeit. An diesem Punkt sind weitere Arbeiten nötig, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen.